



1. สุรพงษ์ คุญจรรยา , " การสังเคราะห์แบบฟิชเชอร์-โทรป โดยใช้เตาปฏิกรณ์เคมีแบบบลเลอร์รี ," วิทยานิพนธ์ปริญญาโทบัณฑิต ภาควิชา-วิศวกรรมเคมี บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย , 2528
2. Biloen, p. and Sachtler, M.W.H. (eds.) "Mechanism of Hydrocarbon Synthesis over Fischer-Tropsch Catalysts" in Advances in Catalysis Vol. 30 pp. 165-214, Academic Press, New York, 1980
3. Berkowitz, N. "Coal liquefaction - a case for the flexibility of coal" Engineering J., June, (1980): 7-11
4. Bussemier, B., Frohning, C.D. and Cornils, B., " Lower Olefin via Fischer-Tropsch " Hydrocarbon Processing, Nov., (1976) : 105-112.
5. Simbeck, D.R., Dickenson, R.L. and Moll, J.A., " Coal Liquefaction : direct versus indirect - making a choice " Oil & Gas J. May 4., (1981) 254-268
6. Schlesinger, M.D., Crowell, J.H., Leva, M. and Storch, H.H., "Fischer-Tropsch Synthesis in Slurry Phase " Ind. Eng. Chem. 43, (1951) : 1474-1479
7. Riekema, M.L., Vickers, A.G., Haunn, E.C. and Koltz, R.C. "A Compariron of Fischer-Tropsch Reactors" CEP April, (1982) : 86-90
8. Deckwer, W.D., Serpemen, Y., Ralek, M. and Schmidt, B., "Fischer-Tropsch Synthesis in the Slurry Phase

- on Mn/Fe Catalyst" Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 21(2), (1982) : 222-231
9. Hall, C.C, Gall, D. and Smith, S.L., " A Comparison of the Fixed-Bed, Liquid Phase("Slurry"),and Fluidised -Bed Techniques in the Fischer-Tropsch Synthesis " J. Institute of Petroleum 38(1952) : 845-867
10. Hu,Y.C. " Unconventional Olefin Processes " Hydrocarbon Processes, May , (1983) : 88-96.
11. Poutsma, M.L. " Assesment of Advanced Process Concepts for Liquefaction of Low H : CO Ratio Synthesis Gas Based on the Kolbel Slurry Reactor and Mobil-Gasoline Process " in Contract No W-7405-eng-26 Oak Ridge National Laboratory, Feb., 1980
12. Satterfield, C.N., Huff, G.A., Jr. and Longwell,J.P., " Product Distribution from Iron Catalysts in Fischer- Tropsch Slurry Reactor " Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 21(3), (1982) : 465-469
13. Anderson, R.B. in Catalysis Vol. 4 : Hydrocarbon Synthesis, Hydrogenation and Cyclization, (Emmett, P.H. ed.) , Chap. 1-3 pp. 1-372, Reinhold, New York, 1956.
14. Storch, H.H., Golumbic, . and Anderson, R.B. in The Fischer-Tropsch and Related Synthesis John

Wiley and Son, New York, 1951.

15. Baird, M.J., Schehl, R.R., Haynes, W.P. and Cobb, J.T., Jr., "Fischer-Tropsch Processes Investigated at the Pittsburg Energy Technology Center since 1944 " Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 19, (1980) : 175-191
16. Farley, R. and Ray, D.J. " The Design and Operation of a Pilot-Scale Plant for Hydrocarbon Synthesis in the Slurry Phase " J. Institute of Petroleum 50(482), (1964) : 27-44
17. Satterfield, C.N. and Huff, G.A., Jr., "Usefulness of a Slurry-Type Fischer-Tropsch Reactor for Processing Synthesis Gas of Low Hydrogen-Carbonmonoxide Ratio" Can. J. of Chem. Eng. 60, (1982) : 159-162.
18. Henrici-Olive, G. and Olive, S.A., Chem Int. Ed. Engl. 15,(1976) : 136
19. Satterfield, C.N. and Huff, G.A., Jr., "Carbon Number Distribution Fischer-Tropsch Slurry Reactor " J. of Catalysts 73(1), (1982) : 187
20. Madon, R.J. , J. of Catalysis 57, (1979) : 183
21. Dry, M.E. "Prediction carbonation rate on iron catalyst" Hydrocarbon Processing Feb., (1980) : 92-94.
22. Satterfield, C.N., Huff, G.A., Jr. and Stenger, H.G., "Effect of Carbon Formation on Liquid Viscosity and Performance of Fischer-Tropsch Bubble

- Column Reactors" Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 20(4), (1981) : 666-670.
23. Shah, Y.T., Kelkar, B.G., Godbole, S.P. and Deckwer, W.D., "Design Parameter Estimation for Bubble Column Reactors" AIChE J. 23(3), (1982) : 353-378.
24. Dry, M.E. "Advance in Fischer-Tropsch Chemistry" Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 15(4), (1976) : 282-286.
25. Perry, R.H. and Green, D. in Chemical Engineers' Handbook, 6th ed., Chap. 3,5, McGraw-Hill Kogakusha, 1984.
26. Riesz, C.H., Lister, F., Smith, L.G. and Komarewsky, V.I. "Catalysts for Hydrocarbon Synthesis" Ind. Eng. Chem. 40(4), (1948) : 718-722.
27. Schlesinger, M.D., Benson, H.E., Murphy, E.M. and Storch, H., "Chemicals from the Fischer-Tropsch Synthesis" Ind. Eng. Chem. 46(6), (1954): 1322-1326.
28. Storch, H.H., "Catalysis in Synthetic Liquid-fuel Processes" Ind. Eng. Chem. 37(4) (1945) : 340-351.
29. Shah, Y.T. and Perrotta, A.J., "Catalysts for Fischer-Tropsch and Isosynthesis" Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 15(2), (1976) : 123-130.
30. Anderson, R.B., Seligman, B. Shultz, J.F., Kelly, R. and Elliott, M.A., "Fischer-Tropsch Synthesis : Some Important Variables of the Synthesis on Iron Catalysts" Ind. Eng. Chem. 44(2), (1952) : 391-397.

31. Anderson, R.B., Karn, F.S., Schultz, J.F., U.S. Bur. Mines Bull., 614, 1964.
32. Arakawa, H., Bell, A.T., Ind. Eng. Chem. Process Res. Dev. 22, 97, 1983.
33. Karn, F.S., Schultz, J.F., Anderson, R.B. Actes Congr. Int. Catal. 2nd, 2, 2439, 1960.
34. Reymond, J.P., Meriaudeau, P, Pommier, B., Bennett, C.O., J. Catal, 64, 163, 1980
35. Dry, M.E., Shingles, T., Boshoff, L.J., J. Catal., 25, 99, 1972
36. Dry, M.E., Shingles, T., Boshoff, L.J., Oosthuizer, G.J., . Catal. 15, 190, 1969.
37. Vanice, M.A., Catal. Rev, Sci. Eng., 14, 159, 1976
38. Atwood, H.E., Bennett, C.O., Ind. Eng. Chem. Process Res. Dev., 18, 163, 1979
39. Thomson, W.J., Arndt, J.M., Wright, K.L., Prepr. Fuel Chem. Div. Am. Chem. Soc., 25, 101, 1980
40. Frimer, J.L., Silveston, P.L., Hudgin, R.R., Ind. Chem. Prod. Res. Dev., 20, 609, 1981
41. Frohning, C.D., Kobel, H., Ralek, M., Rotting, W., Schnur, F., Schultz, H., Chemical Feedstocks from Coal, (Falbe, J., ed.), Wiley, New York, 1982
42. Ponec, V., Van Barneveld, W.A., "The Role of Chemisorption in Fisher-Tropsch Synthesis," Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 18(4), 268-271, 1979.

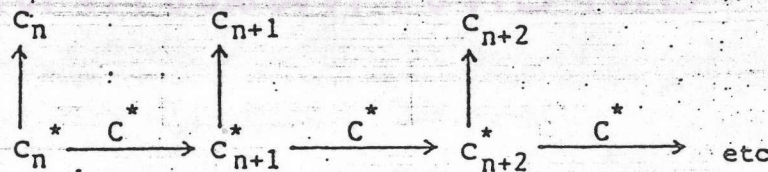
43. Anderson, R.B., Karn, F.S., J.Phys.Chem., 64, 805, 1960
44. Kobel, H., Engelhardt, F., Hammer, H., Gaube, J., Actes Congr. Inst. Catal., 2, 953, 1960
45. Huff, G. A., Jr. and Satterfield, C.N., "Intrinsic Kinetics of the Fischer-Tropsch Synthesis on a Reduced Fused- Magnetite Catalyst" Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev. 23(4), (1984) : 696-705.
46. Ledakowicz, S., Nettelhoff, H., Kokunn, R., Deckwer, W. D., "Kinetics of the Fischer-Tropsch Synthesis in the Slurry Phase on a Potassium-Promoted Iron Catalyst," Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 24, 1043, 1985
47. Denny, P.J., Whan, D.A., Specialist Periodical Report: Catalysis Vol.2, (Kemball, C., Dowden, D.A., ed.), Chemical Society, London, 1987
48. Sudheimer, G., Gaube, J., Chem.-Ing.-Tech., 55, 664, 1983
49. Dechwer, W.D., Kokuun, R., Sauders, E., Ledakowicz, S., "Kinetic Studies of Fischer-Tropsch Synthesis on Suspended Fe/K Catalyst-Rate Inhibition by CO and HO," Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 25, 643-649, 1986
50. Huff, G.A., Jr. and Satterfield, C.N., "Some Kinetic Design Considerations in the Fischer Tropsch Synthesis on a Reduced Fused Magnetite Catalyst" Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev. 23(4),

- (1984) : 851854.
51. Satterfield, C.N. and Huff, G.A., Jr., "Effects of Mass Transfer on Fischer Tropsch Synthesis in Slurry Reactors " Chem. Eng. Sci. 35, (1980): 195202.
 52. Flory, P.J. in Principle of Polymer Chemistry PP.317323 Cornell University Press, New York, 1953.
 53. Huff, .A., Jr. and Satterfield, C.N., "Stirred Autoclave Apparatus for Study of the FischerTropsch Synthesis in a Slurry Bed 1) Reactor and Trapping Procedures" Ind. Eng. Chem. Fundam. 21(3), (1982): 479483.
 54. Huff, G.A., Jr and Satterfield, C.N., " Stirred Autoclave A Slurry Bed 2) Analytical Procedures" Ind. Eng. Chem. Fundam. 22(2), (1983):258263.
 55. Ledakowicz, S., Nettlelholff, H., Deckwer, W.D., " GasLiquid Mass Transfer Data in a Stirred Autoclave Reactor," Ind. Eng. Chem. Fund., 23, 510512, 1984
 56. Satterfield, C.N., Hanloh, R.T., Tung, S.E., Z, Z.M., and Papaefthymiou, G.C. " Effect of Water on the IronCatalyzed FischerTropsch synthesis" Ind. Eng Chem. Prod. Res. Dev. 25, 407-414, 1986
 57. Vogler, G.L.; Jiang, X.Z.; Dumesic, J.A.; Madon, R.J.J. Catal. 1984, 89, 116.
 58. Reymond, J.P.; Meriaudeau, P.; Pinnuern B.; Bennett, C.O. J. Catal. 1980, 64, 163.

ภาคผนวก ก.

เฮนริช-โอริฟ และ โอริฟ (Henrici-Olive and Olive) (12,18) ได้แสดงให้เห็นว่า ผลิตกัณฑ์ฟิลเซอร์-โทรปซ์ จะเป็นไปตามกฎการกระจายตัวโดยทั่วไปของการเกิดโพลีเมอร์ไรเซชันของซูลส์ (Schulz's general polymerization distribution) โดยเฉพาะกับจำนวนคาร์บอนตั้งแต่สามขึ้นไป โดยให้ข้อคิดเห็นว่าการที่ไฮโดรคาร์บอน C_1 และ C_2 ไม่สอดคล้องกับการกระจายของซูลส์ เนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาขึ้นที่สอง (secondary reactions) และเกิดการสอดแทรกในลูกโซ่ผลิตกัณฑ์อีกครั้งหนึ่ง (reinsertion into growing chain) และแซทเทอร์ฟีวด์และฮัฟฟ์ (12) ได้ให้ความเห็นเพิ่มเติมว่าความคิดของฟลอรี (Flory) (52) หรือ ความคิดเกี่ยวกับการกระจายของน้ำหนักโมเลกุลส่วนใหญ่ในกระบวนการโพลีเมอร์ไรเซชัน สามารถนำมาอธิบายการกระจายตัวของจำนวนคาร์บอนทั้งหมดที่เกิดจากตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กได้อย่างถูกต้องโดยรวมผลิตกัณฑ์ C_1 และ C_2 ที่เป็นผลิตกัณฑ์พวกออกซีจีเนต ซึ่งส่วนใหญ่ไม่สนใจเข้ากับไฮโดรคาร์บอน การกระจายของฟลอรีสามารถแสดงให้เห็นอย่างง่ายสำหรับกระบวนการสังเคราะห์แบบฟิลเซอร์-โทรปซ์

เมื่อพิจารณาผิวตัวเร่งปฏิกิริยา เริ่มต้นคาร์บอนที่ว่องไว (active carbon) ชนิด C_n^* จะถูกดูดซับ (absorbed) บนผิว มีจำนวน N_0 คาร์บอนชนิดนี้จะสิ้นสุด (terminate) และกลายเป็นผลิตกัณฑ์พวกมีเทนหรือเมทานอล หรือมีการโพรพาเกต (propagation) เพิ่ม C^* อีกตัว กลายเป็น C_{n+1}^* ผลิตกัณฑ์ที่มีคาร์บอนสูงขึ้นไปก็จะมีลักษณะการเกิดเช่นเดียวกัน และสามารถเขียนรูปแบบการเกิดปฏิกิริยาได้ดังนี้



n เป็นจำนวนอะตอมของคาร์บอนในลูกโซ่ผลิตกัณฑ์

จากการสมมติของฟลอรี (52) ความเป็นไปได้ของการเกิดลูกโซ่ผลิตกัณฑ์ (probability of chain growth) หรือความเป็นไปได้ของ C_n^*

ชนิดใดก็ตามที่จะเพิ่มคาร์บอนที่ว่องไวอีกตัวหนึ่งกลายเป็น C^{n+1} จะมีค่าคงที่ตลอดช่วงการกระจายจำนวนคาร์บอนทั้งหมดและเขียนเป็นสมการได้ดังนี้

$$\alpha = \frac{r_p}{(r_p + r_t)} \quad \text{ก.1}$$

r_t เป็นอัตราเร็วในการเกิดโพรพาเกต
 r_p เป็นอัตราเร็วของการสิ้นสุด
 จำนวนโมเลกุลของ C ที่เกิดขึ้น จะเป็น

$$N_1 = N_0 (1 - \alpha) \quad \text{ก.2}$$

ทำนองเดียวกันจำนวนของคาร์บอน C ที่เกิดขึ้น จะเป็น

$$\begin{aligned} N_2 &= (N_0 - N_1) (1 - \alpha) \\ &= N_0 \alpha (1 - \alpha) \end{aligned} \quad \text{ก.3}$$

และเขียนสมการเป็นสมการทั่วไปได้ว่า

$$N_n = N_0 \alpha^{n-1} (1 - \alpha) \quad \text{ก.4}$$

เมื่อคิดเป็นอัตราส่วนโมล (mole fraction) สมการนี้จะมีลักษณะคล้ายกับสมการของฟลอรี (52) ที่พัฒนาสำหรับกระบวนการโพลีเมอร์ไรเซชันเชิงเส้น (linear polymerization process)

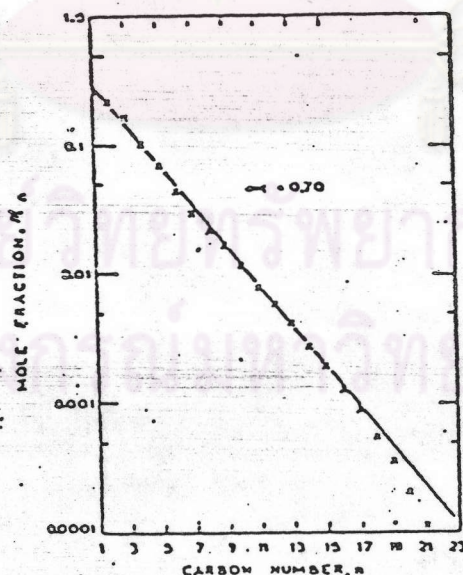
$$m_n = \frac{N_n}{N_0} = (1 - \alpha) \alpha^{n-1} \quad \text{ก.5}$$

สมการที่ ก-5 สามารถเขียนให้อยู่ในรูปของลอการิทึมเพื่อความสะดวกในการแสดงผลการทดลอง

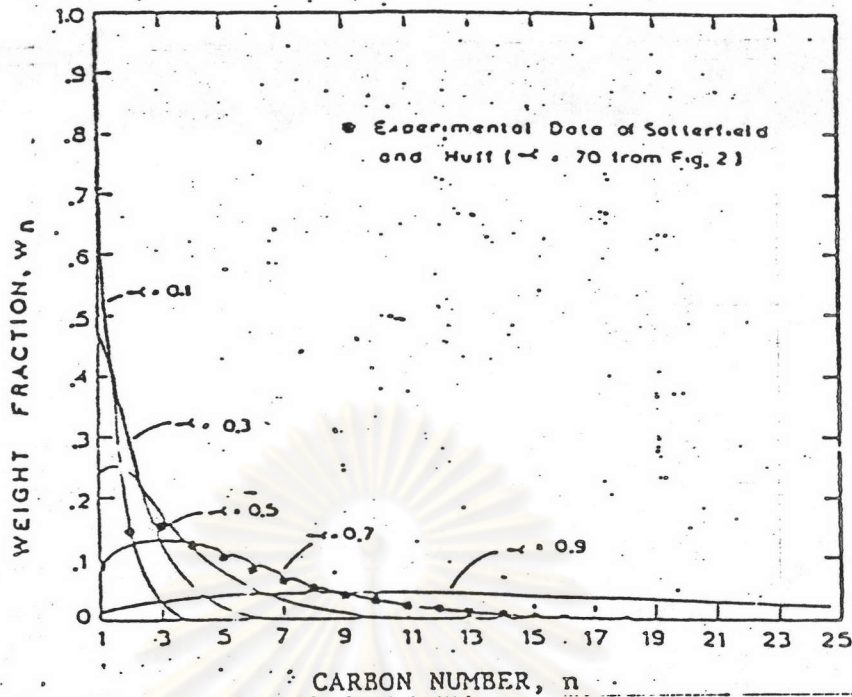
$$\ln(m_n) = n \ln \alpha + \ln \frac{1 - \alpha}{\alpha} \quad \text{ก.6}$$

เมื่อเขียนกราฟระหว่าง $\ln(m_n)$ กับจำนวนคาร์บอน (n) จะได้ความสัมพันธ์เป็นเส้นตรง ค่าความเป็นไปได้ของการเกิดลูกโซ่ผลิตภัณฑ์ (α) จะหาได้จากความชันหรือค่าตัดแกน (intercept) และเปรียบเทียบค่าทั้งสองเพื่อหาความแน่นอนจากการทดลอง กราฟจะมีลักษณะดังรูปที่ ก-1 ซึ่งเป็นผลการทดลองของแซทเทอร์พิวด์และฮัฟฟ์ ที่ได้จากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กหลอม ที่ความดัน 790 กิโลปาสคาล อุณหภูมิ 269°C และความเร็วเชิงสเปซ 209 ซม. ค่าอัตราส่วนโมลที่ได้จะรวมผลิตภัณฑ์อินทรีย์ที่เกิดขึ้นทั้งหมด ได้แก่ อัลเคน อัลคีน อัลกอฮอล์ เป็นต้น จะมีค่า 0.7 ข้อมูลที่ได้เป็นข้อมูลจากผลิตภัณฑ์ที่กลายเป็นไอออกจากเครื่องปฏิกรณ์เคมี การที่ผลิตภัณฑ์ที่มีจำนวนคาร์บอนสูง ($N > 17$) ต่ำกว่าเส้นกราฟทางทฤษฎี เป็นเพราะ ผลิตภัณฑ์พวกนี้มีความสามารถในการกลายเป็นไอน้อยและจะสะสมรวมอยู่ในตัวกลางของเหลว ในเครื่องปฏิกรณ์เคมีแบบสเลอร์รี่

โดยปกติเรามักจะสนใจอัตราส่วนน้ำหนัก (weight fraction) มากกว่าอัตราส่วนโมล สมมติว่าน้ำหนักโมเลกุลของแต่ละหน่วยคาร์บอนที่เติมเข้าไปคงที่ น้ำหนักทั้งหมดของโมเลกุลที่หลุดจากการตัดซ้ำ (W_t) แสดงได้ดังนี้



รูป ก-1 การใช้การกระจายผลิตภัณฑ์ของซูลส์กับข้อมูลการสังเคราะห์แบบฟิลเซอร์-โทรปซ์ ของแซทเทอร์พิวด์และฮัฟฟ์ (19)



รูปที่ ก-2 การกระจายผลิตภัณฑ์ที่ขอบการสังเคราะห์แบบฟิสเชอร์-โทรปในของอัตราส่วนน้ำหนัก (12)

$$w_t = \sum_{n=1}^{\infty} nN_n$$

$$= N_0 \frac{(1 - \alpha)}{\alpha} \sum_{n=1}^{\infty} n\alpha^n \quad \text{ก.7}$$

ดังนั้น

$$w_n = \frac{nN_n}{w_t}$$

$$= \frac{n\alpha^n}{\sum_{n=1}^{\infty} n\alpha^n} \quad \text{ก.8}$$

อนุกรม

$\sum_{n=1}^{\infty} n\alpha^n$ สามารถเปลี่ยนเป็น

$$\sum_{n=1}^{\infty} n\alpha^n = \frac{\alpha}{(1 - \alpha)^2} \quad \text{ก.9}$$

อัตราส่วนน้ำหนักจะเป็น

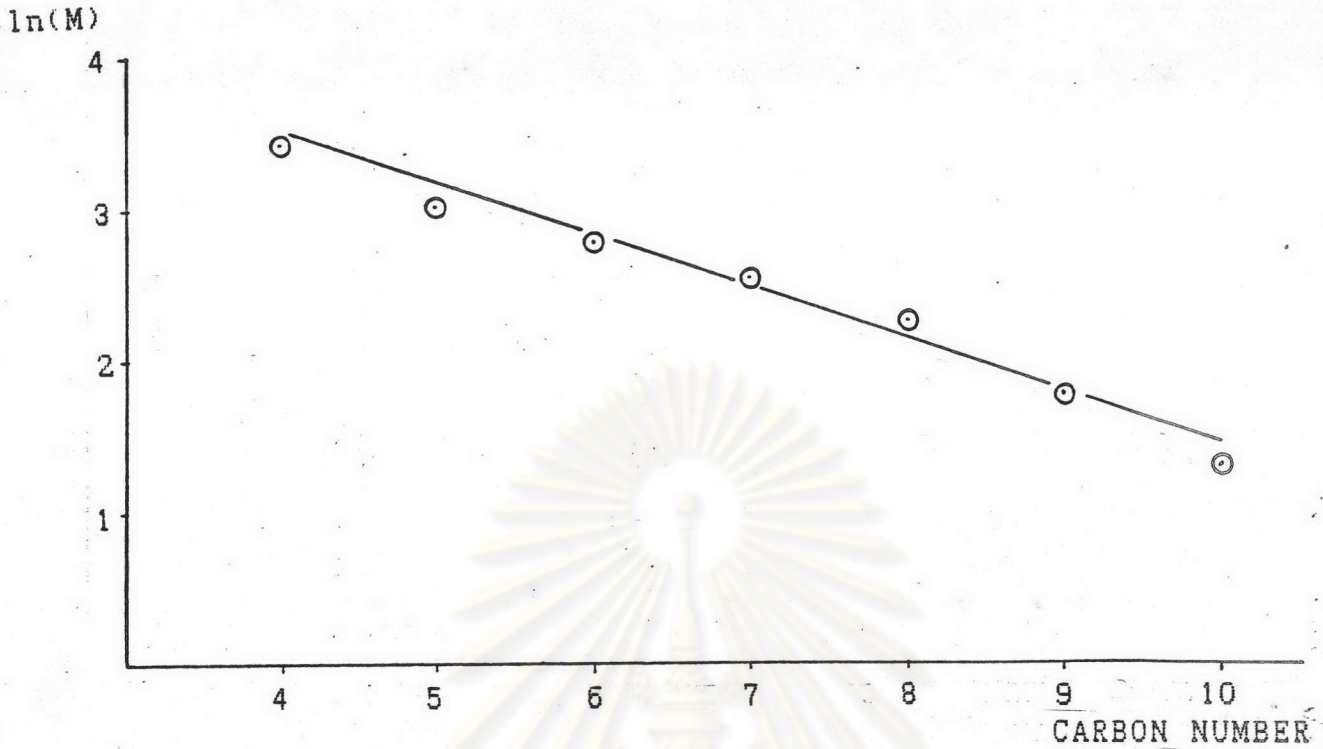
$$w_n = n\alpha^{n-1}(1-\alpha)^2 \quad \text{ก.10}$$

สมการที่ ก-10 นี้คิดขึ้นโดยฟลอรี ในปี ค.ศ. 1935 และมีลักษณะคล้ายกับสมการที่ซูลส์คิดขึ้นก่อนปี ค.ศ. 1935 คือ ที่ $\alpha > 0.5$

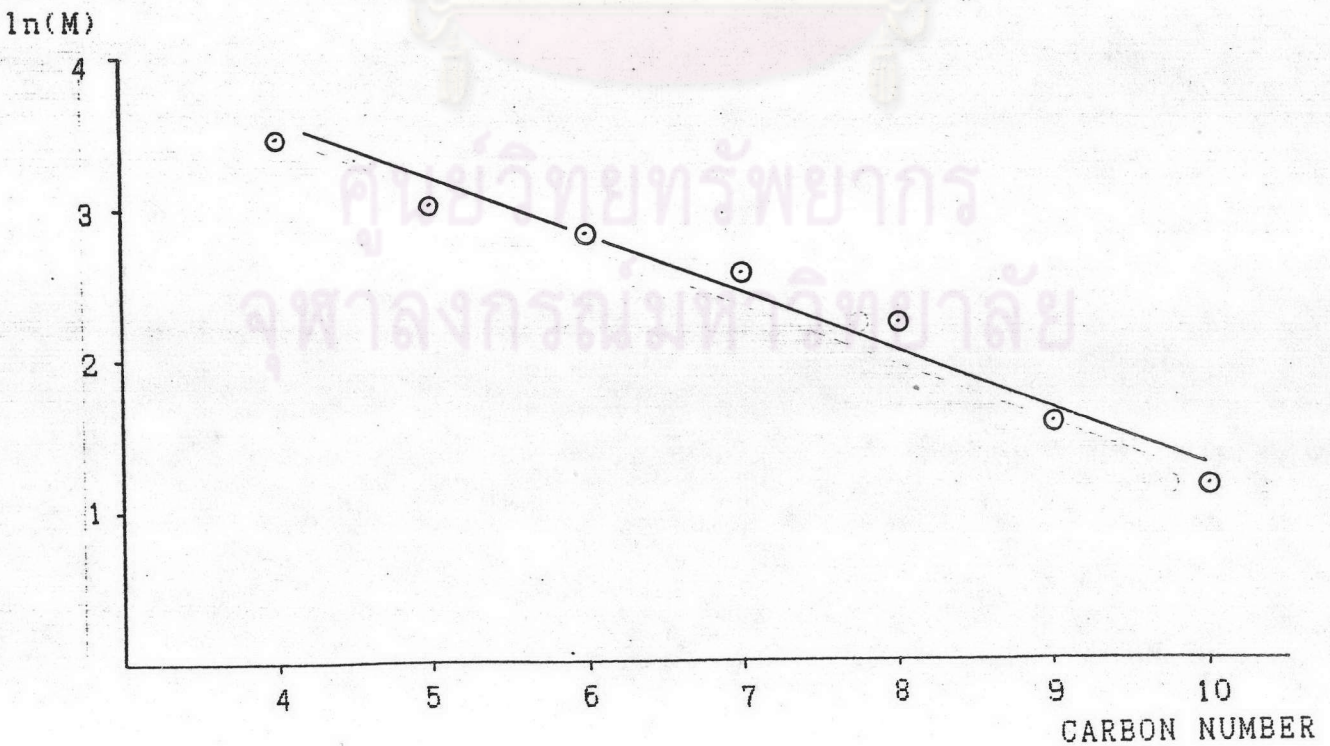
$$w_n = (\ln^2 \alpha) n \alpha^n \quad \text{ก.11}$$

ดังนั้นจึงเรียกรายการกระจายผลิตภัณฑ์เหล่านี้ว่า การกระจายของซูลส์ - ฟลอรี (Schultz-Flory Distribution)

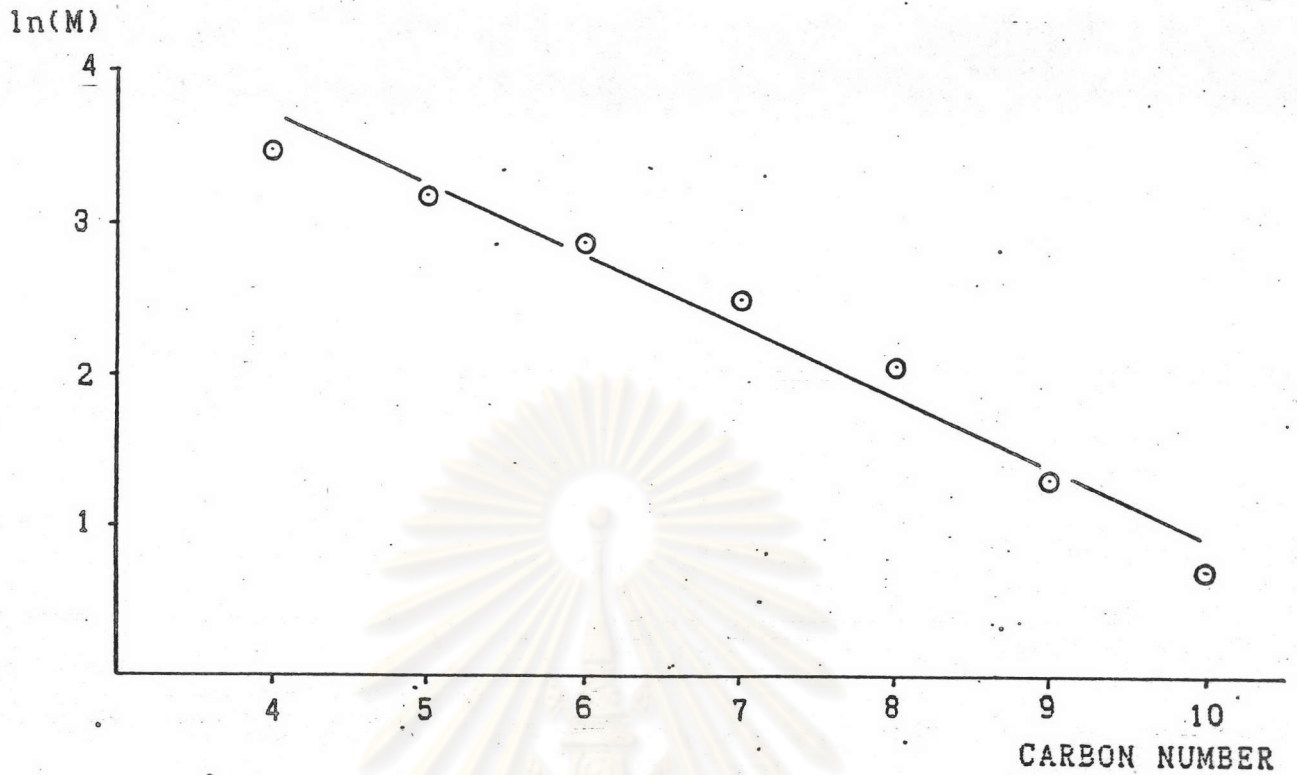
การกระจายผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาการสังเคราะห์แบบฟิลเลอร์-โทรปซ์ ที่ความเป็นไปได้ของการเกิดลูกโซ่คาร์บอน (α) ต่าง ๆ จากที่คำนวณโดยสมการที่ ก-10 แสดงในรูปที่ ก-2 (12) เมื่อมีค่า α เพิ่มขึ้น น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของผลิตภัณฑ์อื่นที่เพิ่มขึ้นด้วย แต่แถบของผลิตภัณฑ์ที่คงกว้างอยู่ ข้อมูลการทดลองของแซทเทอร์พิวด์และฮัฟฟ์ (19) ได้นำมาลงในกราฟที่ $\alpha = 0.7$ จะมีการเบี่ยงเบนเล็กน้อยที่เลขคาร์บอนต่ำ เนื่องจากการคำนวณโดยใช้สมการที่ ก-8 ไม่รวมน้ำหนักของสารพวกออกซีจีเนตเข้าไปด้วย โดยเฉพาะที่ C_2 และ C_3 อัลกอฮอล์และอัลคีไฮนจะมีประมาณ 37 และ 26 เปอร์เซ็นต์ตามลำดับ และเมื่อเลขคาร์บอนสูงขึ้นการเบี่ยงเบนจะมีค่าน้อยลง เพราะสารออกซีจีเนตจะน้อยลงเมื่อน้ำหนักโมเลกุลสูงขึ้น ส่วนใหญ่สารออกซีจีเนตจะมีเลขคาร์บอนสองและสาม คือมีประมาณ 70 เปอร์เซ็นต์โมลของ C_2 และ C_3 รวมกัน ส่วนผลิตภัณฑ์ C_1 จะพิตพอดีกับความสัมพันธ์ที่แสดง เพราะ C_1 ที่เป็นเมทานอลมีน้อยกว่า 3 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักเมื่อเทียบกับมีเทน



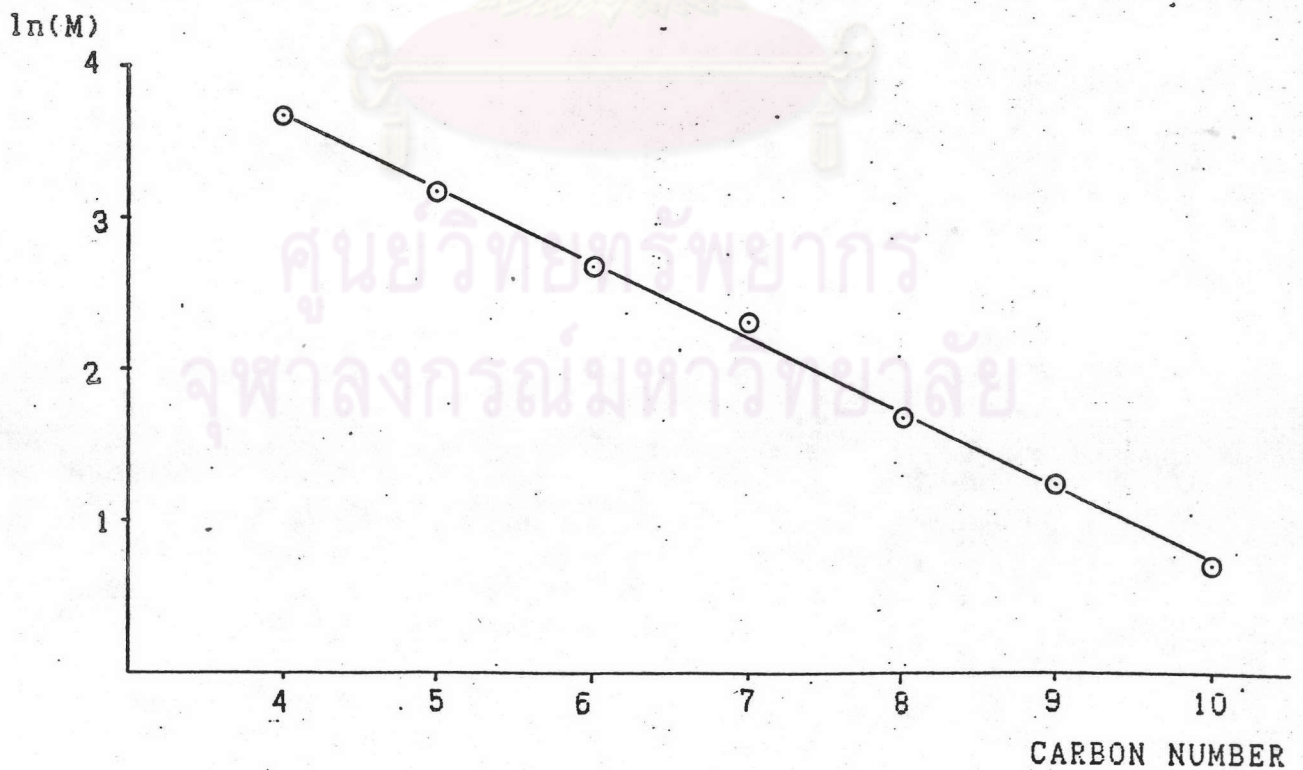
รูปที่ ข.1 กราฟระหว่างคาร์บอนนัมเบอร์ และ ln(โมล %) ที่อุณหภูมิ 225 °ซ



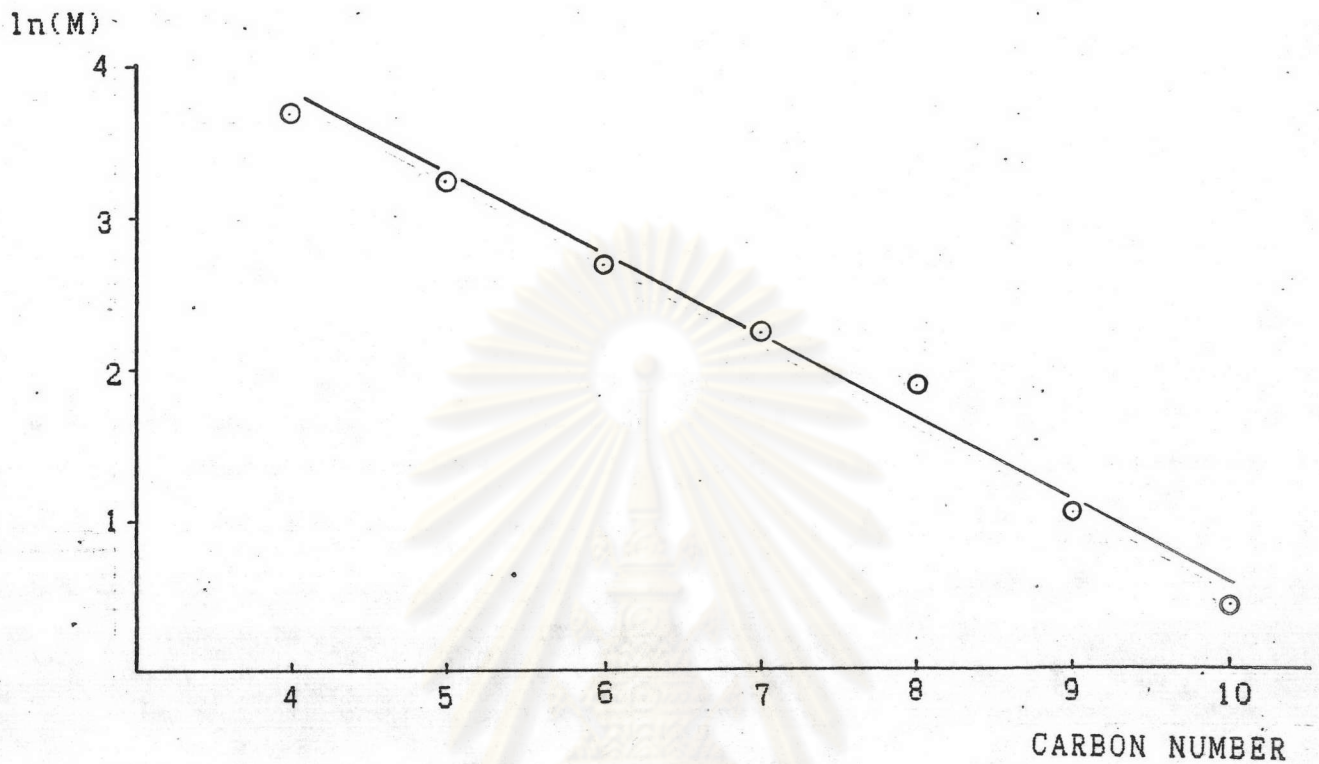
รูปที่ ข.2 กราฟระหว่างคาร์บอนนัมเบอร์ และ ln(โมล %) ที่อุณหภูมิ 235 °ซ



รูปที่ ข.3 กราฟระหว่างคาร์บอนนัมเบอร์ และ $\ln(\text{โมล \%})$ ที่อุณหภูมิ 245°ซ



รูปที่ ข.4 กราฟระหว่างคาร์บอนนัมเบอร์ และ $\ln(\text{โมล \%})$ ที่อุณหภูมิ 255°ซ



รูปที่ ข. 5 กราฟระหว่างคาร์บอนนัมเบอร์ และ $\ln(\text{โมล } \%)$ ที่อุณหภูมิ 265°C

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



ประวัติผู้เขียน

นายนิลฐ ภูมิวัฒน์ สำเร็จการศึกษาปริญญาวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิศวกรรมเคมี จากคณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อปี พ.ศ. 2525 และปริญญาศิลปศาสตรบัณฑิต (รัฐศาสตร์) จากคณะรัฐศาสตร์ มหาวิทยาลัยรามคำแหง เมื่อปี พ.ศ. 2530

ปัจจุบันทำงานในตำแหน่ง Facility Manager บริษัท ซีเกท เทคโนโลยี (ประเทศไทย) จำกัด

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย