ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 2

การศึกษาอัตราการเกิดปฏิกิริยาแบบพิสเซอร์-โทรปช์

ขั้นตอนแรกในการออกแบบเครื่องปฏิกรณ์เคมีแบบวิวิธพันธ์ (Heterogeneous reactor) ก็คือการหาอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่เป็นแท้จริง (Intrinsic rate reaction) ของตัวเร่งปฏิกิริยาเพราะเป็นสมบัติเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยานั้น ๆ อัตราการเกิดปฏิกิริยารวม (Global rate) จะแตกต่างกันไปตามสภาวะ ต่าง ๆ และตามลักษณะของการออกแบบเครื่องปฏิกรณ์ ดังนั้นถ้าเริ่มจากอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่เป็นแท้จริงแล้วก็สามารถคำนวณหาอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจริงในสภาวะและการออกแบบต่าง ๆ ได้

การสังเคราะห์แบบพิสเซอร์-โทรปช์บนตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กจะได้ผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่เป็นไฮโดรคาร์บอนชนิดนอร์แมลพาราฟินิค และแอลฟาโอลีฟินิค โดยมีชนิดที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบ เช่น นอร์แมลแอลกอฮอล์ เพียงเล็กน้อย ปฏิกิริยาโดยทั่วไปแทนได้โดย

$$CO + 2H_2 \longrightarrow (-CH_2-) + H_2O \qquad (2.1)$$

น้ำที่เกิดขึ้นซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ขั้นต้น จะถูกแปลงเป็นคาร์บอนไดออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก โดยปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟท์ (Water Gas Shift Reaction) ต่อเนื่องกันไปพร้อมกับปฏิกิริยาแรก

$$H_2O + CO \rightleftharpoons CO_2 + H_2 \qquad (2.2)$$

ตารางที่ 2.1 รวมการศึกษาทางจลนพลศาสตร์ของการสังเคราะห์

catalyst	reactor	range of conditions: temp, °C	pressure, MPa	$(H_2/CO)_{feed}$	intrinsic kinetics: rate expression	act. energy, kJ/mol	reference
iron	vapor-phase, fixed-bed	?	?	?	$R_{hydrocarbon} = aP_{H_2}{}^2P_{CO}$	88	Brötz (1949) as reported in Frohning et al. (1982)
reduced fused-iron promoted with K_2O and MgO	vapor-phase, fixed- and fluidized-beds and liquid-phase, slurry bed	250–320	2.2–4.2	2.0	$-R_{H_2+CO} = aP_{total}$	79 (est)	Hall et al. (1952)
reduced and nitrided iron	vapor-phase, fixed-bed	?	?	?	$-R_{H_2+CO} = aP_{H_2}$ for conversions to 60%; then $-R_{H_2+CO} = aP_{H_2}/(1 + bP_{H_2O}/P_{CO})$	84 for a	Anderson (1956)
reduced, nitrided fused-iron	vapor-phase, fixed-bed	225–240	2.2	0.25–2.0	$-R_{H_2+CO} = aP_{H_2}{}^{0.4}P_{CO}{}^{0.4} - bP_{H_2}{}^{0.6}P_{H_2+CO}{}^{0.0}$	84 for a and 79 for b	Anderson and Karn (1960)
fused-iron (NH_3 syn. cat.) and precipitated iron promoted with MgO, Cu, and K_2CO_3	vapor-phase, fixed-bed	200–280	10	CO to H_2O feed of 3:1	$-R_{CO} = aP_{H_2}{}^{1.8}P_{CO}{}^{0.3} + bP_{H_2O}{}^{0.2}P_{CO}{}^{0.6}$	105 for a and $a \gg b$ over range studied	Kölbel et al. (1960)
reduced and nitrided fused-iron promoted with Cr_2O_3, SiO_2 MgO, and K_2O	vapor-phase, fixed-bed	225–255	2.2	0.25–2.0	$-R_{H_2+CO} = aP_{H_2}{}^{0.64}P_{CO}{}^{0.36}$	71 to 100	Anderson et al. (1964)
reduced fused-iron promoted with K_2O, Al_2O_3, and SiO_2	vapor-phase, fixed-bed operated in a differential mode	225–265	1.0–1.8	1.2–7.2	$-R_{H_2+CO} = aP_{H_2}$	71	Dry et al. (1972)
15% Fe/Al_2O_3	vapor-phase fixed-bed operated in a differential mode	220–255	0.1	3.0	$R_{hydrocarbon} = aP_{H_2}{}^{1.1\pm0.1}P_{CO}{}^{-0.1\pm0.1}$	88 ± 4	Vannice (1976); conditions were such that methanation was only significant reaction
iron	vapor-phase, fixed-bed	?	?	?	$-R_{H_2+CO} = aP_{H_2}/(1 + bP_{H_2O}/P_{CO})$	63 for a	Dry (1976)
reduced, nitrided fused-iron promoted with K_2O, Al_2O_3, SiO_2	gradientless, fixed-bed	250–315	2.0	2.0	$-R_{H_2+CO} = aP_{H_2}/(1 + bP_{H_2O}/P_{CO})$	84 for a and −8 for b	Atwood and Bennett (1979)
plasma-sprayed iron onto flat plates	vapor-phase, recirculating reactor	250–300	0.77–3.1	1.5–3.9	$-R_{H_2+CO} = aP_{H_2}/(1 + bP_{H_2O}/P_{CO})$	37 for a and −6 for b	Thomson et al. (1980)
reduced, precipitated iron with Cu and K_2O	vapor-phase, fixed-bed	220–270	1.0–2.0	1.0–6.0	$-R_{H_2+CO} = aP_{H_2}/P_{CO}{}^{0.26}$	79 for C_2–C_4 hydrocarbons 92 for CH_4	Feimer et al. (1981)

014329

อัตราการเกิดปฏิกิริยาแบบฟิสเชอร์-โทรปช์ (สมการที่ 2.1), $-R_{H_2+CO}$ ในที่นี้คือจำนวนโมลของไฮโดรเจนกับคาร์บอนมอนนอกไซด์ ซึ่งแปลงรูปไปต่อเวลาต่อมวลของตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งยังไม่ถูกรีดิวซ์ ในการนี้เราตั้งสมมติฐานว่า อัตราการเปลี่ยนของคาร์บอนนอนนอกไซด์เป็นคาร์บอนโดยปฏิกิริยาบัวดาร์ด (Bondouard reaction) ไม่มีความสำคัญนัก ซึ่งก็เป็นเรื่องปกติในการสังเคราะห์ในเฟสสเลอร์รี (22)

$$2CO \longrightarrow C + CO_2 \qquad (2.3)$$

การศึกษาอัตราการเกิดปฏิกิริยาแบบฟิสเชอร์-โทรปช์

รายงานของสมการที่เป็นแท้จริง (Intrinsic Expresstion) ของอัตราการเกิดปฏิกิริยาแบบฟิสเชอร์-โทรปช์บนตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กมีหลายรูปแบบและได้แสดงอยู่ในตารางที่ 2.1

แอนเดอร์สันและคณะ (31) ได้เสนอว่าพฤติกรรมจลพลศาสตร์ของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กหลอมและเหล็กตกตะกอน ซึ่งถูกรีดิวซ์ด้วยไฮโดรเจน หรือถูกไนไทรด์ (Nitrided) ด้วยแอมโมเนียจะคล้ายกัน รายงาน 6 ชุดแรกในตารางที่ 2.1 เป็นการศึกษาในเครื่องปฏิกรณ์เคมีแบบเบดนิ่ง (Fixed-bed Reactor) ที่การแปลงรูปของที่แก๊สสังเคราะห์สูง

สมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่สำคัญคือ สมการที่เสนอโดยแอนเดอร์สัน(13) ซึ่งทำการศึกษาที่สำนักงานเหมืองแร่ของสหรัฐอเมริกา (U.S. Bureau of Mines)

$$-R_{H_2+CO} = aP_{H_2}P_{CO} / (P_{CO} + bP_{H_2O}) \qquad (2.4)$$

แอนเดอร์สันรายงานว่า สมการโดยประสบการณ์นี้ (Empirical Equation) จะใช้

ได้พอดีกับข้อมูลที่ได้จากการทดลองอันจำกัดของเขา โดยที่อุณหภูมิคงที่ ค่าคงที่ทั้ง 2 ในสมการจะมีแนวโน้มเปลี่ยนแปลงตามองค์ประกอบของแก๊สขาเข้า โดยทางทฤษฎีแล้วสมการ 2.4 แสดงเป็นนัยว่า น้ำเป็นตัวหน่วงอัตราการสังเคราะห์โดยแข่งกันกับคาร์บอนไดออกไซด์ แย่งคะตะไลทิคไซท์ (Catalytic Site) ที่ว่างอยู่ การศึกษาการดูดซับทางเคมีซึ่งได้เติมคาร์บอนไดออกไซด์ น้ำ และ ไฮโดรคาร์บอนชนิดเบา (เช่น มีเธนและอีเธน) ลงในแก๊สสายเข้าก็สนับสนุนทฤษฎีนี้ คาร์นและคณะ (33) และเรย์มอนด์และคณะ (34) รายงานว่ามีเพียงน้ำเท่านั้นที่เป็นตัวหน่วงขั้นตอนการสังเคราะห์ แต่อย่างไรก็ตามความว่องไวของการเกิดปฏิกิริยาก็กลับเหมือนเดิม หลังจากหยุดให้สัมผัสกับไอน้ำ ในการสังเคราะห์ที่การเปลี่ยนของแก๊สสังเคราะห์ต่ำกว่า 60% นั้น แอนเดอร์สัน (32) ได้ตั้งข้อสังเกตว่าสมการ 2.4 จะลดลงเหลือ

$$-R_{H_2+CO} = aP_{H_2} \qquad (2.5)$$

ข้อคิดเห็นบางประการในการศึกษาทางจลนพลศาสตร์ เมื่อไม่นานมานี้มีดังนี้ คือดรายและคณะ (Dry et al., 35) ได้ทดลองศึกษาอย่างระมัดระวังด้วยเครื่องปฏิกรณ์เคมีแบบเบดนิ่งที่การเปลี่ยนค่าต่ำ ๆ ในแบบดิฟเฟอเรนเชียลและด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กความดันย่อย (Partial Pressure) ของ CO และ H_2 ที่ได้เปลี่ยนแปรไปโดยไม่ขึ้นต่อกัน อัตราการแปลงรูปของแก๊สสังเคราะห์เป็นรูปแบบง่าย ๆ โดยเป็นอันดับที่หนึ่ง (First-order) กับความเข้มข้นของไฮโดรเจนและไม่ขึ้นกับความเข้มข้นของ CO (สมการ 2.5) และตั้งข้อสังเกตว่า ที่อัตราเป็นอันดับศูนย์กับความเข้มข้นของคาร์บอนมอนนอกไซด์นั้น แสดงเป็นนัยว่าคาร์บอนมอนนอกไซด์ปกคลุมอย่างอิ่มตัวบนคะตะไลติกไซท์ที่ว่องไวที่การแปลงรูปต่ำ ๆ ทฤษฎีนี้ตรงกันกับการพบจากครั้งก่อนของพวกเขาที่พบว่าไม่สามารถวัดปริมาณไฮโดรเจนที่ถูกดูดซับบนเหล็ก ซึ่งเสริมด้วยด่าง (Alkalized iron) ได้ เมื่อคาร์บอนมอนนอกไซด์ถูกดูดซับไว้ก่อน (36)

แวนไนซ์ (Vannice, 37) ได้รายงานว่าอัตราการเปลี่ยนที่ความดันต่ำและตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กเสริมด้วยด่างตามสมการ 2.5 นั้น จะใช้ได้กับข้อมูลทางจลน-

พลศาสตร์ที่การเปลี่ยนต่ำ ๆ แม้ว่าการแปลี่ยนเป็นมีเธน (Methanantion) เป็นเพียงปฏิกิริยาที่สำคัญเพียงอย่างเดียว

แอทวูดและเบนเนทท์ (Atwood and Bennett, 38) รายงานว่าสมการที่ 2.4 สามารถใช้ได้กับข้อมูลของพวกเขา ซึ่งได้จากการทดลองด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กหลอมเสริมด้วยด่างในเครื่องปฏิกรณ์เคมีแบบเฟสไอ ซึ่งไม่มีความแตกต่างของความเข้มข้น (Gradientless vapor-phase reactor) ที่อัตราส่วนของ H_2 ต่อ CO เท่ากับ 2 อุณหภูมิ 250, 282, 315 °ซ และความดัน 2.0 MPa. อย่างไรก็ตามไอน้ำจะเป็นตัวหน่วงมากที่อุณหภูมิ 315 °ซ ที่อุณหภูมิต่ำลงมา ผลการทดลองสามารถแทนได้ด้วยสมการ 2.5 โดยข้อมูลค่อนข้างกระจาย

ธอมสันและคณะ (Thomson et al., 39) ได้เสนอว่าสมการ 2.4 สามารถใช้กับข้อมูลของตนได้ดี แต่อย่างไรก็ตามผลการทดลองของพวกเขา แสดงว่ามีผลของการแพร่ผ่านของรูเล็ก ๆ (Pore diffusion) และยังไม่แน่ใจว่าจะมีผลอย่างไรต่อผลการทดลองของพวกเขา

พีเมอร์และคณะ (Feimer et al., 40) ได้แสดงความสัมพันธ์ของข้อมูลของพวกเขา ซึ่งได้จากการทดลองในเครื่องปฏิกรณ์เคมีแบบเบดนิ่ง ในเฟสแก๊สด้วยตัวแบบจำลองของอัตราแบบกฎยกกำลัง (Power-Law Rate Model) พวกเขาศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กตกตะกอนเสริมด้วยทองแดงและโพแทสเซียมที่ความดัน 1 ถึง 2 MPa. และ 220 ถึง 270 °ซ ความเข้มข้นของ H_2 และ CO ที่เปลี่ยนไปโดยไม่ขึ้นต่อกัน และทำการศึกษาผลของน้ำ โดยนำแก๊สขาเข้าให้อิ่มตัวด้วยไอน้ำ อัตราการเกิดปฏิกิริยาแทนได้ด้วยสมการ $-r = kP_{H_2} P_{CO}^{-0.35}$ ซึ่งแสดงถึงการที่คาร์บอนมอนนอกไซด์ถูกดูดซับบนผิวคะตะลิสต์ อัตราการเกิดมีเธนถูกหน่วงเล็กน้อยโดยน้ำ แต่ผลอันนี้ไม่ได้แสดงไว้ในสมการของอัตราการเกิดปฏิกิริยา

ฮัฟฟ์ และ แซทเทอร์ฟิลด์ (Huff and Satterfield, 45) ได้ทำการ

ทดลองหาแบบจำลองของอัตราการเกิดปฏิกิริยาแบบฟิสเชอร์-โทรปช์บนตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กหลอมซึ่งปกติใช้ในการสังเคราะห์แอมโมเนียในเฟสสเลอร์รี และเสนอแบบจำลองของอัตราการเกิดปฏิกิริยาดังนี้

$$-r_{CO+H_2} = \frac{k\, P_{CO}\, P_H}{P_{H_2O} + K\, P_{CO} P_{H_2}} \qquad 2.6$$

ซึ่งแสดงว่าน้ำเป็นตัวหน่วงอัตราการเกิดปฏิกิริยา อย่างไรก็ดี สมการ 2.6 ถ้า K มีค่าเป็นสัดส่วนผกผันกับ P_{H_2} ซึ่งข้อมูลบางส่วนจากการทดลองแสดงให้เห็น และ ลดรูปลงเป็นสมการ 2.5 เมื่อการเปลี่ยนของ CO และ H_2 ต่ำกว่า 0.6 ซึ่งตรงกับผลการทดลองของซัดฮีเมอร์และกอบ (Sudheimer and Gaube, 48)

เลดาโควิคซ์และคณะ (Ledakowicz etal., 46) ได้ทำการทดลองหาอัตราการเกิดปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กตกตะกอนเสริมด้วยโพแทสเซียมในเครื่องปฏิกรณ์เคมีแบบสเลอร์รี โดยใช้อัตราส่วนของ H_2 ต่อ CO น้อยกว่า 0.8 เพื่อให้น้ำที่เกิดถูกเปลี่ยนเป็น CO โดยปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟท์และพบว่าแม้ความเข้มข้นของน้ำจะมีค่าน้อยมากที่การแปลงรูปของแก๊สสังเคราะห์สูง ข้อมูลที่ได้ก็ไม่เป็นไปตามสมการ 2.5 จึงเสนอว่าคาร์บอนไดออกไซด์แข่งกันกับคาร์บอนมอนไซด์แย่งคะตะไลทิคไซท์ (catalytic site) เป็นผลให้เกิดการหน่วงอัตราการสังเคราะห์ และเสนอแบบจำลองของอัตราการแปลงรูปเป็น

$$-R_{CO+H_2} = \frac{b_1 C_{H_2}}{1 + b_2 C_{CO_2} / C_{CO}} \qquad 2.7$$

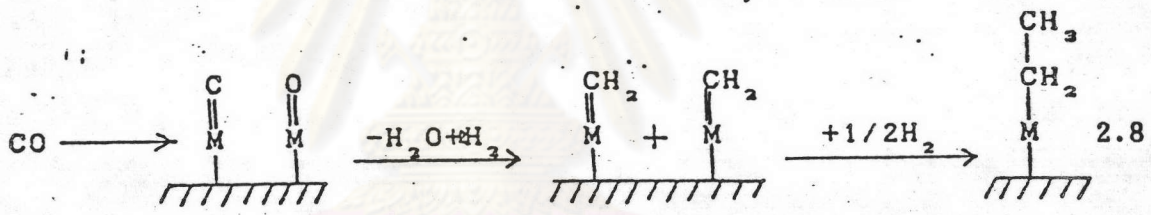
เดคเวอร์และคณะ (Deckwer et al, 49) ได้ทำการขยายการทดลองต่อจากเลดาโควิคซ์และคณะโดยใช้อัตราส่วนของ H_2 ต่อ CO ในแก๊สขาเข้าตั้งแต่ 0.5 ถึง 2 โดยในบางการทดลองได้ใส่ไอน้ำลงในแก๊สขาเข้าด้วยและเสนอว่าที่อัตราส่วนของ H_2 ต่อ CO ของแก๊สขาเข้าต่ำกว่าหรือเท่ากับ 0.8 อัตราการ

เกิดปฏิกิริยาจะถูกหน่วงโดย CO ดังสมการ 2.7 แต่ถ้าอัตราส่วนของ H_2 ต่อ CO สูงขึ้นหรือเมื่อใส่ไอน้ำลงในแก๊สซาเข้าแล้วอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะถูกหน่วงโดยน้ำดังสมการ 2.6

กลไกของการเกิดปฏิกิริยาแบบฟิสเชอร์-โทรปช์

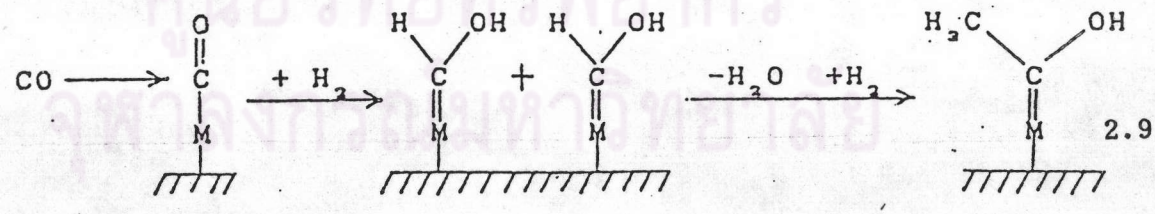
แบบจำลองของอัตราจลนพลศาสตร์โดยทั่วไปมีพื้นฐานมาจาก 3 ทฤษฎี คือ

1. ทฤษฎีคาร์ไบด์ CO แยกตัวออกและก่อรูปเป็นโลหะคาร์ไบด์บนพื้นผิวสารมัธยันตร์ (intermediate) ทำปฏิกิริยาก่อรูปเป็นสารกลุ่มเมธีลีน (Methylene) ซึ่งจะทำการโพลีเมอไรซ์เป็นสายไฮโดรคาร์บอน



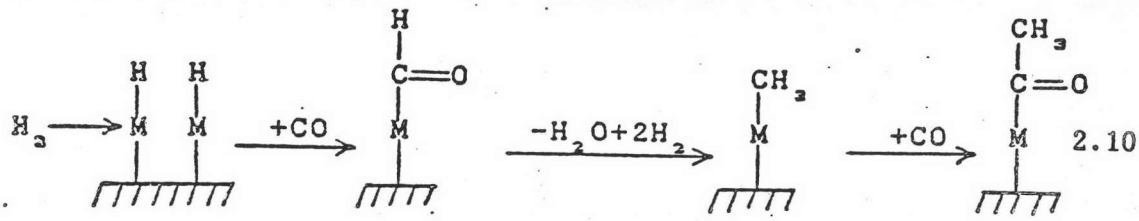
2.8

2. ทฤษฎีอีนอลิค (Enolic Theory) CO ซึ่งถูกดูดซับอยู่บนโลหะจะถูกเติมไฮโดรเจนเป็นสารชนิดที่มีหมู่ไฮดรอซิลเป็นองค์ประกอบ การเติบโตของสายสารประกอบเกิดขึ้นโดยการกำจัดน้ำออก



2.9

3. ทฤษฎีการสอดโดยตรง (Direct Insertion Theory) หลังจากการก่อเป็นรูปโลหะไฮไดรด์แล้ว CO จะประสารกับผิวโลหะและสอดระหว่างพันธะโลหะกับไฮโดรเจนเพื่อเป็นการริเริ่มปฏิกิริยา ผลิตภัณฑ์ชนิดที่หนักขึ้นเกิดขึ้นโดยการสอดโดยตรงซ้ำๆกันของ CO ลงบนพันธะโลหะคาร์บอน ทฤษฎีนี้ไม่ค่อยมีหลักพยานสนับสนุนและขั้นตอนเริ่มต้นก็เป็นที่แย้งกันอยู่(47)



2.10

เมื่อไม่นานมานี้ก็ได้มีการเสนอกลไกที่ซับซ้อนในการพยายามอธิบายการดูดซับทางเคมีและการศึกษาพื้นผิวซึ่งก็ยังขัดแย้งกันอยู่ รวมทั้งการทดลองหาอัตรา การเกิดปฏิกิริยาโดยใช้เทคนิคของเฟสสเลอร์รี

อัฟพ์ และ แซทเทอร์ฟิลด์ (4.5) ได้เสนอแบบจำลองซึ่งรวมกลไกของทฤษฎีอีนอลิคและคาร์ไบด์เข้าด้วยกัน

$$CO + M \underset{}{\overset{K_1}{\rightleftharpoons}} COM \qquad 2.11$$

$$COM + H_2 \overset{K_2}{\rightleftharpoons} COH_2M \qquad 2.12$$

$$H_2O + M \overset{K_3}{\rightleftharpoons} H_2OM \qquad 2.13$$

$$COH_2M + H_2 \xrightarrow{k} CH_2M + H_2O \qquad 2.14$$

ถ้า COH_2M และ H_2OM เป็นสารมัธยันตร์ (Intermediate) ที่มีจำนวนมากที่สุดและทำให้พื้นผิวอิ่มตัวแล้ว การคลุมลำดับส่วน (Fractional Coverage) , θ_{COH_2} จะเป็น

$$\theta_{COH_2} = \frac{K_2K_1C_{CO}C_{H_2}}{K_3C_{H_2O} + K_2K_1C_{CO}C_{H_2}} \qquad 2.15$$

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

และอัตราปฏิกิริยาจะเป็น

$$-R_{H_2+CO} = kP_{H_2}\theta_{COH_2} = \frac{(kK_1K_2/K_3)\,C_{CO}C_{H_2}^2}{C_{H_2O} + (K_1K_2/K_3)\,C_{CO}C_{H_2}} \qquad 2.16$$

เลดาโควิคซ์และคณะ ได้ขยายทฤษฎีอีนอลิคขึ้นโดยให้ CO และ CO_2 เกิดการดูดซับทางเคมีแข่งขันกันบนไซท์ที่ว่องไว (Active Site) ของตัวเร่งปฏิกิริยา

$$CO + M \underset{}{\overset{K'}{\rightleftharpoons}} M\text{-}CO \qquad 2.17$$

$$CO_2 + M \underset{}{\overset{K''}{\rightleftharpoons}} M\text{-}CO_2 \qquad 2.18$$

$$M\text{-}CO + H_2 \xrightarrow{k'} M\text{—}C\overset{H}{\underset{OH}{<}} \qquad 2.19$$

การคลุมลำดับส่วน (Fractional Coverage) ของ CO, θ_{CO} จะเป็น

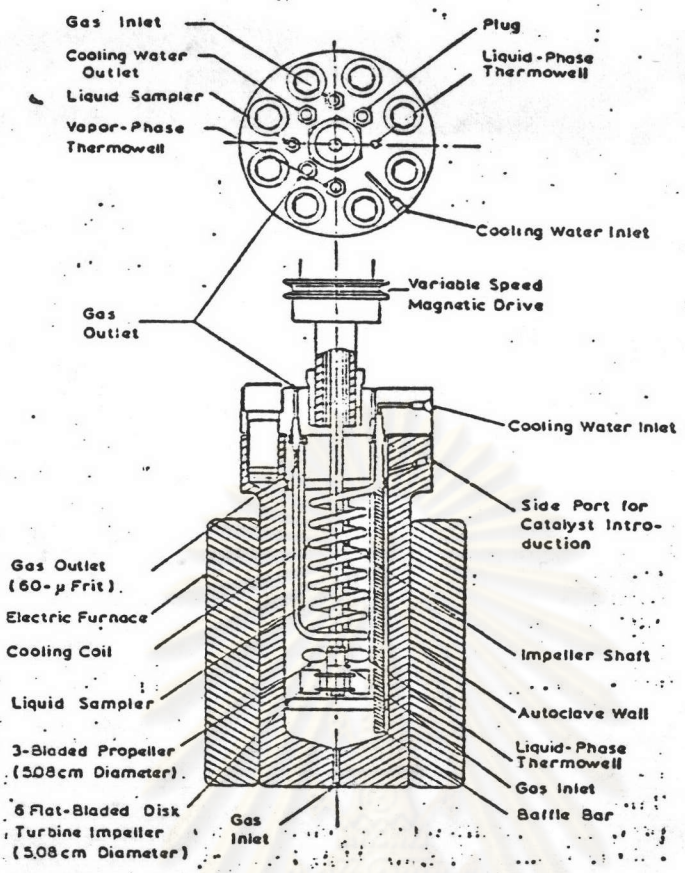
$$\theta_{CO} = \frac{K'C_{CO}}{1 + K'C_{CO} + K''C_{CO_2}} \qquad 2.20$$

เมื่อละ 1 ในตัวหารออกจะได้อัตราของการเกิดปฏิกิริยา

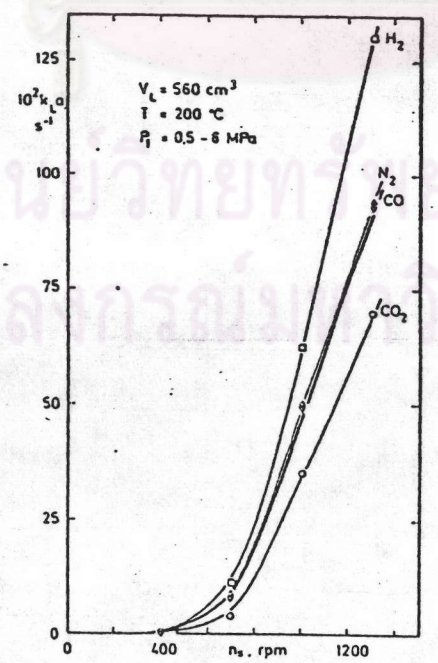
$$-r_{CO+H_2} = \frac{K'K'C_{H_2}C_{CO}}{K'C_{CO} + K''C_{CO_2}} \qquad 2.21$$

และถ้า CO, CO_2 และ H_2O เกิดการดูดซับทางเคมีแข่งขันกันแล้ว การคลุมลำดับส่วน (Fractional Coverage) ของ CO, θ_{CO} จะเป็น

$$\theta_{CO} = \frac{K' C_{CO}}{1 + K' C_{CO} + K'' C_{CO} + K_3 C_{H_2O}} \qquad 2.22$$



รูปที่ 2.1 เครื่องออโตเคลฟของอัฟพ์แชทเทอร์ฟิวด์



รูปที่ 2.2 ความสัมพันธ์ของสัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวลเชิงปริมาตร กับความเร็วของการปั่นกวน

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเป็น

$$-r_{co+H_2} = \frac{k' K' C_{H_2} C_{co}}{K' C_{co} + K'' C_{co_2} + K_3 C_{H_2}} \quad 2.23$$

การศึกษาอัตราการเกิดปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์เคมีแบบสเลอร์รี

ในทางอุตสาหกรรมเครื่องปฏิกรณ์เคมีแบบสเลอร์รีควรจะเป็นแบบคอลัมน์ฟอง-แก๊สหรือไม่ก็มีการออกแบบให้มีการสูบไหลวน ในการศึกษาในระดับห้องวิทยาศาสตร์หรือระดับโรงงานทดลอง (pilot plant) ส่วนใหญ่ก็ทำกันในคอลัมน์ฟองก๊าซซึ่งทำให้การตีความผลการทดลองยังมีความเคลือบคลุมเนื่องจากปรากฏการทางไฮโดรไดนามิคส์ที่ซับซ้อนจนไม่สามารถแยกผลทางกายภาพออกจากจลนพลศาสตร์ที่เป็นแท้จริง (Intrinsic kinetics)

ฮัฟฟ์และ แซทเทอร์ฟิวด์ (53) ได้เริ่มนำออโตเคลฟ (autoclave) ซึ่งมีการปั่นกวนด้วยเครื่องกลเพื่อทำให้เกิดพฤติกรรมของซีเอสทีอาร์ (C.S.T.R.) ในทุก ๆ เฟสมาใช้ในการศึกษาอัตราการเกิดปฏิกิริยาแบบฟิสเซอร์-โทรป ซึ่งสามารถทำให้การตีความผลการทดลองง่ายขึ้น

เครื่องออโตเคลฟที่ฮัฟฟ์ และ แซทเทอร์ฟิวด์ใช้ดังแสดงในรูป 2.1 เป็นเหล็กกล้าไร้สนิมขนาดจุ 1 ลิตร มีการปั่นกวนผ่านแม่เหล็ก (Magnedrive) มีบัฟเฟิล (Baffle) 2 อันอยู่ตรงข้ามกัน ใช้ใบพัดกวน 2 ชนิดอยู่บนแกนเดียวกันตัวบนเป็นแบบอิมเพลเลอร์ (Impeller) ชนิด 6 ใบกวนซึ่งจะพัดโบกให้สเลอร์รีออกไปทางด้านข้างตั้งฉากกับทิศทางการลอยขึ้นของแก๊สได้ด้วยความเร็วสูง เครื่องออโตเคลฟนี้จะถูกให้ความร้อนด้วยเตา (Furnace) ฮัฟฟ์ และ แซทเทอร์ฟิวด์ ได้พบว่าต้องใช้ความเร็วรอบในการปั่นกวนอย่างต่ำ 200 รอบต่อนาทีเพื่อให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กขนาด 50 ไมครอนที่ความเข้มข้น 15% โดยน้ำหนักแขวนลอยอยู่ได้ และการต้านทานต่อการ

ถ่ายเทมวลสารจะมีผลสำคัญเมื่อความเร็วรอบของการปั่นกวนต่ำกว่า 400 รอบต่อนาที

เลดาโควิคซ์ เนทเทลฮอฟฟ์และเดคเวอร์ได้ทำการทดลองหาค่าการถ่ายเทมวลสารระหว่างแก๊สและของเหลวในเครื่องปฏิกรณ์เคมีแบบออโตเคลฟ ซึ่งมีการปั่นกวนด้วยเครื่องกลขนาด 1 ลิตร และเส้นผ่าศูนย์กลาง 80 มิลลิเมตรและใบปั่นกวนเป็นแบบเทอร์ไบน์ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 48 มิลลิเมตร โดยทดลองด้วยระบบสเลอร์รีในปฏิกิริยาแบบพิสเซอร์-โทรปช์พบว่า ค่าสัมประสิทธิการถ่ายเทมวล(k_La)ของ H_2 N_2, CO_2 และ CO เป็นฟังค์ชันของอัตราเร็วของการปั่นกวน โดยเมื่ออัตราเร็วของการปั่นกวนสูง กว่า 700 รอบต่อนาที ค่า k_1a จะมีค่าเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วมากตามรูปที่ 2.2

การศึกษาผลของน้ำต่อการสังเคราะห์แบบพิสเซอร์-โทรปช์ บนตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก

เป็นที่ยอมรับกันทั่วไปว่าการสังเคราะห์แบบพิสเซอร์-โทรปช์ บนตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กเสริมด้วยโพแทสเซียมจะถูกหน่วงโดยน้ำซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ขั้นต้นของปฏิกิริยา ซึ่งน้ำนี้สามารถจะทำปฏิกิริยากับ CO เกิดเป็น CO_2 โดยปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟท์ แก๊สสังเคราะห์ซึ่งไม่มีความชื้นอยู่นั้นจะเป็นแก๊สรีดิวซิงก์ แต่เมื่อการสังเคราะห์ดำเนินต่อไประบบของการสังเคราะห์จะเปลี่ยนเป็นออกไซด์มากขึ้น

โวเกลอร์และคณะ (57) ได้ตั้งสมมุติฐานว่า ผิวของเหล็กออกไซด์น่าจะทำให้ความว่องไวของปฏิกิริยาและสมบัติเลือกผลิตของการสังเคราะห์แบบพิสเซอร์-โทรปแตกต่างไปจากผิวของเหล็กและเหล็กคาร์ไบด์ แต่การทดลองก็ยังไม่แจ่มชัดนักว่าความว่องไวของปฏิกิริยาที่เปลี่ยนไปนั้นเป็นผลมาจากการเปลี่ยนแปลงทางเคมีของพื้นผิวคะตะลิสต์หรือเป็นการเปลี่ยนแปลงของปริมาณพื้นผิวของคะตะลิสต์

เรย์มอนด์และคณะ (58) ได้ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กหลอมที่ความดัน 0.1 MPa อุณหภูมิ 250°C และใช้อัตราส่วนของ H_2/CO เท่ากับ 9 ต่อ 1 พบว่า

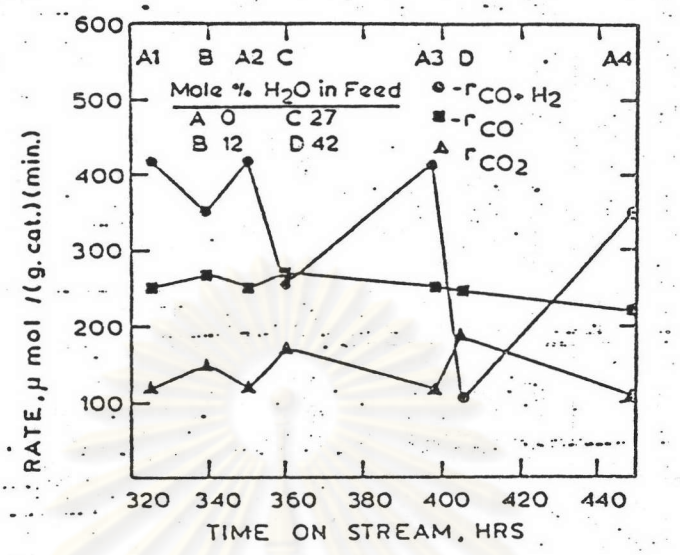
เมื่อปริมาณน้ำเพิ่มขึ้นการสังเคราะห์ไฮโดรคาร์บอนจะลดลงอย่างมากความว่องไวของปฏิกิริยาจะกลับมาบางส่วนเมื่อปริมาณน้ำลดลงและอัตราส่วนของ $CH_4/C_2H_6/C_3H_8$ ค่อนข้างคงที่ตั้งแต่เริ่มต้นจนกระทั่งหยุดการทดลอง

แซทเทอร์ฟิวด์และคณะ (56) ได้พยายามศึกษาหาความสัมพันธ์ของน้ำและการเปลี่ยนแปลงทางเคมีของพื้นผิวต่อความว่องไวของปฏิกิริยาและสมบัติเลือกผลิต โดยการเติมไอน้ำลงในแก๊สสังเคราะห์ การศึกษาทำในเครื่องปฏิกรณ์เคมีแบบสเลอร์รีซึ่งมีการปั่นกวนอย่างดีเพื่อทำให้ทั้งของแข็ง ของเหลวและแก๊สรวมเป็นเนื้อเดียวกันซึ่งทำให้การตีความ การทดลองออกมาได้ดีกว่าการทดลองแบบเครื่องปฏิกรณ์เคมีแบบเบดนิ่ง ซึ่งองค์ประกอบตัวเร่งปฏิกิริยาอาจแตกต่างกันออกไปจากทางเข้าถึงทางออก

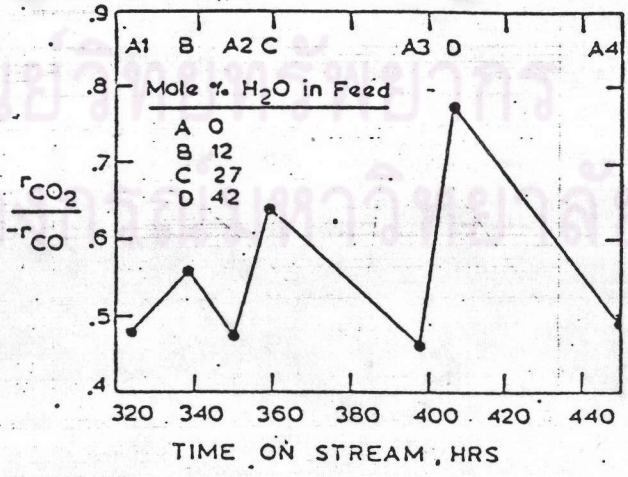
ผลของน้ำต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาของการสังเคราะห์ ต่ออัตราการหายไปของ CO และอัตราการเกิดของ CO_2 ได้แสดงไว้ตามรูป 2.3 จะเห็นได้ว่าน้ำไม่ก่อให้เกิดการหน่วงอย่างถาวรต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา เมื่อปริมาณน้ำเพิ่มขึ้นจะก่อให้เกิดการลดลงของอัตราการเกิดปฏิริยาของการสังเคราะห์อย่างสัมพันธ์กัน อัตราการเกิดของ CO_2 ก็ขึ้นโดยตรงกับปริมาณน้ำ แต่อัตราการหายไปของ CO ไม่ขึ้นกับน้ำมากนัก ซึ่งน่าจะเป็นไปได้มากที่อัตราการหายไปของ CO ในการสังเคราะห์แบบฟิสเชอร์-โทรปช์ลดลงจะประมาณได้เท่ากับอัตราการเพิ่มขึ้นของการหายไปของ CO ในปฏิกิริยาวอเตอร์-แก๊สชิฟท์ ตามรูปที่ 2.3 แสดงอัตราการเกิดของ CO_2 เพิ่มขึ้นเป็นสัดส่วนกับปริมาณน้ำในการเพิ่มน้ำครั้งสุดท้ายถึง 42 โมลเปอร์เซ็นต์และนำออก อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเป็น 85% ของอัตราการเกิดปฏิกิริยาเริ่มแรก

ความว่องไวต่อปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟท์จะเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณน้ำมากขึ้น สามารถดูได้จากรูปที่ 2.4 ซึ่งแสดงผลของน้ำต่อสัดส่วนของอัตราการเกิดขึ้นของ CO_2 ต่ออัตราการหายไปของ CO แต่ความว่องไวของปฏิกิริยานี้จะกลับสู่สภาพเดิมเมื่อนำเอาน้ำออกจากแก๊สสังเคราะห์ขาเข้า

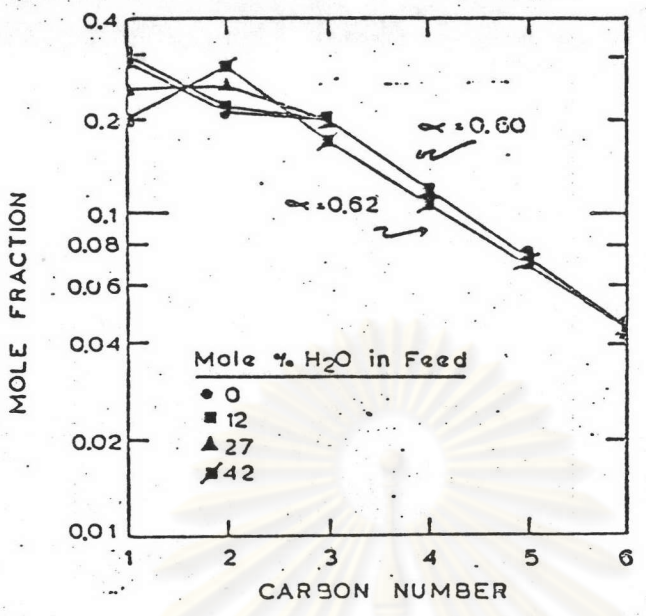
รูปที่ 2.3 ผลของน้ำต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา



จากรูปที่ 2.5 จะแสดงถึงว่าน้ำมีผลเพียงเล็กน้อยเท่านั้นต่อการกระจายของผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนจาก C_3 - C_6 ค่า จากการกระจายผลิตภัณฑ์แบบชูลส์-ฟลอรี มีค่าเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อยจาก 0.6 เมื่อไม่มีน้ำในแก๊สสังเคราะห์สายเข้าไปเป็น 0.62 เมื่อมีการเพิ่มปริมาณน้ำอย่างเต็มที่



รูปที่ 2.4 ผลของน้ำต่อปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟท์



รูปที่ 2.5 ผลของน้ำต่อการกระจายผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอน

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย