อัตราการเกิดปฏิกิริยาของการสังเคราะห์แบบพิสเซอร์-โทรปช์ ในสเลอร์รีเฟส บนตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กเสริมด้วยโพแทสเซียม

นายพิสิฐ ภูมิวัฒน์

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
ภาควิชาวิศวกรรมเคมี
บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
พ.ศ. 2531

ISBN 974-569-310-3

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

014329

I10300661

RATE OF REACTION OF THE FISCHER-TROPCH SYNTHESIS IN THE SLURRY PHASE ON A POTASSIUM-PROMOTED IRON CATALYST

Mr. Pisit Bhumiwat

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

For The Degree of Master of Engineering

Department of Chemical Engineering

Graduate School

Chulalongkorn University

1988

ISBN 974-569-310-3

หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

หัวข้อวิทยานิพนธ์	อัตราการเกิดปฏิกิริยาของการสังเคราะห์แบบฟิสเชอร์-โทรปช์ในสเลอร์รีเฟสบนตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กเสริมด้วยโพแทสเซียม
โดย	นายพิสิฐ ภูมิวัฒน์
ภาควิชา	วิศวกรรมเคมี
อาจารย์ที่ปรึกษา	รองศาสตราจารย์ ดร. ปิยะสาร ประเสริฐธรรม

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้นับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญามหาบัณฑิต

..... คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย
(ศาสตราจารย์ ดร. ถาวร วัชราภัย)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร. เกริกชัย สุกาญจนัจที)

..... อาจารย์ที่ปรึกษา
(รองศาสตราจารย์ ดร. ปิยะสาร ประเสริฐธรรม)

..... กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ สุวัฒนา พวงเพิกศึก)

..... กรรมการ
(อาจารย์ ผึ่งผาย พรรณวดี)

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พิสิฐ ภูมิวัฒน์ : อัตราการเกิดปฏิกิริยาของการสังเคราะห์แบบฟิสเชอร์-โทรปช์ ในสเลอร์รีเฟส บนตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กเสริมด้วยโพแทสเซียม (RATE OF REACTION OF THE FISCHER-TROPCH SYNTHESIS IN THE SLURRY PHASE ON A POTASSIUM-PROMOTED IRON CATALYST)
อ.ที่ปรึกษา : รศ.ดร.บิยะสาร ประเสริฐธรรม , 68 หน้า

การทดลองนี้ได้ศึกษาในเครื่องออโตเครฟ ซึ่งมีใบพัดปั่นกวนที่ความดัน 10 บรรยากาศ และ อุณหภูมิ 225 - 265°ซ. ด้วยแก๊สสังเคราะห์ซึ่งมีอัตราส่วนของไฮโดร-เจนต่อคาร์บอนมอนอคไซด์เท่ากับ 1:1 บนตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กหลอมเสริมด้วยโพแทส-เซียม ในขั้นต้นได้ทำการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาในวัฏภาคสเลอร์รีด้วยแก๊สไฮโดรเจนแต่ไม่พบว่ามีปฏิกิริยารีดักชันเกิดขึ้น จากนั้นจึงได้ทำการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์เคมีแบบเบดนิ่งด้วยแก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 400°ซ แล้วจึงถ่ายลงในโพลีเอธิลีนหลอมเหลวเพื่อทำการสังเคราะห์ในเครื่องออโต-เคลฟชนิดมีใบปั่นกวน จากข้อมูลที่ได้ปรากฏว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ มีความว่องไวสูงต่อปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟท์ แต่อัตราการเกิดปฏิกิริยาของการสังเคราะห์ก็ไม่เป็นไปตามหลักจลนพลศาสตร์อันดับหนึ่งของแก๊สไฮโดรเจน ข้อมูลจากการทดลองสามารถอธิบายได้โดยสมมุติฐานของการหน่วง โดยการแข่งขันกันดูดซับลงบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยาของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ อัตราการเปลี่ยนของแก๊สสัง-เคราะห์สามารถแทนได้โดยสมการซึ่งแสดงการหน่วงในรูปของคาร์บอนไดออกไซด์

$$-r_{CO+H_2} = b_1 C_{H_2} / (1+b_2 (C_{CO_2}/C_{CO}))$$

โดยที่ค่า b2 นั้นขึ้นกับอุณหภูมิ

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา วิศวกรรมเคมี ลายมือชื่อนิสิต .....

สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี

ปีการศึกษา ๒๕๓๐ ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา .....

SYNTHESIS IN THE SLURRY PHASE ON A POTASSIUM-PROMOTED IRON CATALYST. THESIS ADVISOR ; ASSO.PROF.PIYASARN PRASERTDHAM

The experiment was studied in a stirred autoclave at 10 ATM. and 225-265°C with synthesis gas of 1:1 ratio of H_2: CO on a fused iron promoted with potassium. At first, the catalyst reduction was done in slurry phase with hydrogen at 265°C but only small extent of reduction was observed. The reduction was further conducted in packed-bed reactor with hydrogen at 400°C and transfered into melted polyethylene wax in a stirred autoclave for synthesis. From the data obtained, the catalyst was really active in water gas shift reaction. The rate data did not follow first-order kinetics in H_2. The experimental data can be described by assuming an inhibition by competitive adsorption of CO_2 and water. The syngas conversion rates can be described fairly well by a rate expression in term of carbondioxide.

$$-r_{CO+H_2} = \frac{b_1 C_{H_2}}{(1 + b_2 (C_{CO_2} / C_{CO}))}$$

except that b_2 depends on temperature.

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา ...วิศวกรรมเคมี.....
สาขาวิชา ...วิศวกรรมเคมี.....
ปีการศึกษา ...2530.....

ลายมือชื่อนิสิต .....
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา .....

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลงโดยได้รับความช่วยเหลืออย่างดียิ่ง จาก รองศาสตราจารย์ ดร.บิยะสาร ประเสริฐธรรม ที่ได้ให้ความช่วยเหลือทั้งทางด้านคำแนะนำและกำลังใจ ขอขอบคุณนายกอบบุญ หล่อทองคำ นายสุรพล ดาวพิเศษ นายชูชาติ อ่อนละมุล ที่ได้ช่วยเหลือทำงานวิจัยอย่างต่อเนื่องเป็นเวลาหลายวันหลายคืน ขอขอบคุณนายสุรพงษ์ ศุภจรรยา นายลงบ ชัยรัตน์อุทัย สำหรับคำแนะนำในการวิเคราะห์แก๊ส ขอขอบคุณเพื่อนร่วมห้องปฏิบัติการวิจัยคะตะไลซิสทุกท่านที่ได้ให้ความช่วยเหลือด้วยดีมาโดยตลอด ขอขอบคุณ นายสาธิต จิตต์จงรัก ที่ให้ความเอื้อเฟื้อให้ใช้เครื่องคอมพิวเตอร์ในการพิมพ์วิทยานิพนธ์ฉบับนี้ ขอขอบคุณภรรยาผู้วิจัยที่สละเวลาช่วยเหลือในทุกๆด้านด้วยความอดทนเสมอมา

ท้ายนี้ ผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณ คุณพ่อ คุณแม่ ซึ่งสนับสนุนในด้านการเงินและกำลังใจตลอดมา ขอขอบพระคุณท่านอาจารย์ทุกท่านที่ให้คำแนะนำและสละเวลามาเป็นกรรมการสอบ

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย..... ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ..... ข
กิตติกรรมประกาศ..... ค
สารบัญตาราง..... ฉ
สารบัญภาพ..... ช

บทที่ หน้า

1. บทนำ
   - การแปลงรูปถ่านหินให้เป็นน้ำมัน..... 1
   - เครื่องปฏิกรณ์เคมีแบบสเลอร์รี่..... 5
   - ข้อดีของเครื่องปฏิกรณ์เคมีแบบสเลอร์รี่ในการลังเคราะห์แบบฟิสเชอร์-โทรปช์ 5
   - ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก..... 8
   - อิทธิพลของปริมาณอัลคาไลน์..... 11
   - การกระจายผลิตภัณฑ์ของการลังเคราะห์แบบฟิสเชอร์-โทรปช์... 12
2. การศึกษาอัตราการเกิดปฏิกิริยาแบบฟิสเชอร์-โทรปช์ 14
   - การศึกษาอัตราการเกิดปฏิกิริยา..... 16
   - กลไกของการเกิดปฏิกิริยาแบบฟิสเชอร์-โทรปช์ 20
   - การศึกษาอัตราการเกิดปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์เคมีแบบสเลอร์รี่ 24
   - การศึกษาผลของน้ำต่อการลังเคราะห์แบบฟิสเชอร์-โทรปช์ บนตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก..... 25
3. วิธีการทดลอง..... 29
   - เครื่องมือการทดลอง..... 29
   - เครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ในการรีดิวส์ตัวเร่งปฏิกิริยา..... 29
   - เครื่องวัดอัตราการไหลแบบฟองแก๊ส..... 32
   - เครื่องวัดอัตราการไหลแบบมาโนมิเตอร์..... 32

บทที่ หน้า

- เครื่องปฏิกรณ์เคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์..... 35
- เครื่องแลกเปลี่ยนความร้อน..... 35
- จุดเก็บตัวอย่างแก๊ส..... 35
- ตัวเร่งปฏิกิริยา..... 36
- ตัวกลางของเหลว..... 37
- การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์..... 38
- ลำดับขั้นตอนในการทดลอง..... 40
  - การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา..... 40
  - การคาลิเบรทเครื่องวัดอัตราการไหลแบบมาโนมิเตอร์... 40
  - การรีดิวส์ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กหลอม..... 40
- การดำเนินการทดลอง..... 43

4. ผลการทดลองและสรุปผลการทดลอง..... 44

เอกสารอ้างอิง 52

ภาคผนวก ก. 59

ภาคผนวก ข. 64

ประวัติผู้เขียน 68

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
1.1	ข้อกำหนดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในเตาปฏิกรณ์เคมีแบบต่างๆ...	7
1.2	ข้อมูลลักษณะของเตาปฏิกรณ์เคมีแบบต่างๆ ที่ใช้ในการลังเคราะห์แบบพิลเซอร์-โทรป.....	9
1.3	เปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ ที่ใช้กับปฏิกิริยาระหว่างแก๊สคาร์บอนมอนนอกไซด์กับแก๊สไฮโดรเจน.....	10
1.4	รวบรวมการทำวิจัยเกี่ยวกับเครื่องปฏิกรณ์เคมีแบบสเลอร์รี่.....	13
2.1	รวมการศึกษาทางจลนพลศาสตร์ของการลังเคราะห์แบบพิลเซอร์-โทรป บนตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก.....	15
3.1	สภาวะการวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟฟี.....	39
4.1	ผลการทดลอง.....	45

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญรูป

รูปที่		หน้า
1.1	แนวทางการเปลี่ยนรูปถ่านหินให้เป็นน้ำมัน	2
1.2	แผนผังการผลิตน้ำมันและเคมีภัณฑ์ของโรงงานชาซอล	4
1.3	อิทธิพลของปริมาณอัลคาไลน์ของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กต่อความว่องไวในการทำปฏิกิริยา	11
1.4	ผลของอุณหภูมิต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟท์	12
2.1	เครื่องออโตเคลฟของอัฟฟ์-แชทเทอร์ฟิวด์	23
2.2	ความสัมพันธ์ของสัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวลเชิงปริมาตรกับความเร็วของการปั่นกวน	23
2.3	ผลของน้ำต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา	26
2.4	ผลของน้ำต่อปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟท์	27
2.5	ผลของน้ำต่อการกระจายผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอน	27
3.1	ภาพลักษณะภายในเตาอบและเครื่องปฏิกรณ์เคมีแบบแพคเบดที่ใช้ในการรีดิวซ์	29
3.2	เครื่องปฏิกรณ์เคมีที่ใช้ในการลังเคราะห์	30
3.3	ภาพส่วนประกอบของเครื่องปฏิกรณ์เคมี	32
3.4	เครื่องปรับความเร็วรอบ	33
3.5	เครื่องทำน้ำเย็น	33
3.6	เครื่องแก๊สโครมาโตกราฟีแบบ FID	37
3.7	เครื่องแก๊สโครมาโตกราฟีแบบ TCD	37
3.8	แผนภาพของเครื่องมือในการทำการคาลิเบรทอัตราการไหล ...	40
3.9	แผนภาพแสดงเครื่องมือในการทดลอง	41
4.1	อัตราเร็วของแก๊สลังเคราะห์ขาเข้ากับการเปลี่ยนรูปของแก๊สลังเคราะห์	45
4.2	อัตราเร็วของแก๊สลังเคราะห์ขาเข้ากับอัตราการเกิดปฏิกิริยาของการลังเคราะห์	46
4.3	อัตราเร็วของแก๊สลังเคราะห์ขาเข้ากับสัดส่วนโมลของแก๊สขาออก	46

รูปที่ หน้า
4.4 กราฟของการทดลองตามสมการที่ 4.4 47
4.5 กราฟแบบอาเรเนียส 47
4.6 กราฟแสดงค่า b_2 กับอุณหภูมิ 49

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย