



การวิจัยและพัฒนาการสังเคราะห์น้ำมันสังเคราะห์  
ระยะที่ 3

โดย

รองศาสตราจารย์ ดร. ปิยะสาร ประเสริฐธรรม

วุฒิ ปร.บ. (จุฬาฯ), M.S. (P.L.N.Y.)

Dr. Ing (I.N.S.A.)

โครงการวิจัยเลขที่ 28G - CHEM - 2529

ทุนส่งเสริมการวิจัยงบประมาณแผ่นดินปี 2529

สถาบันวิจัยและพัฒนาของคณะวิศวกรรมศาสตร์

คณะวิศวกรรมศาสตร์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

กรุงเทพฯ ฯ

สิงหาคม 2533

665.7  
ป621ก  
ท.5ฉ.1



สถาบันวิจัยและพัฒนาของ คณะศึกษาศาสตร์ ไม่รับผิดชอบ  
ต่อผลเสียใด ๆ อันอาจเกิดจากการนำความคิดเห็นในเอกสาร  
ฉบับนี้ไปใช้ ความคิดเห็นที่ปรากฏในเอกสารเป็นความคิดเห็น  
ของผู้เขียนซึ่งไม่จำเป็นต้องเป็นความคิดเห็นของสถาบันฯ

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

๗๗  
๑๗-๓-๘

การวิจัยและพัฒนาการสังเคราะห์น้ำมันสังเคราะห์

ระยะที่ 3

โดย

รองศาสตราจารย์ ดร.ปิยะสาร ประเสริฐธรรม

วุฒิปริญญาตรี (จุฬาฯ), M.S. (P.I.N.Y.)

Dr. Ing (I.N.S.A)



โครงการวิจัยเลขที่ 28G-CHEM-2529

ทุนส่งเสริมการวิจัย งบประมาณแผ่นดินปี 2529

สถาบันวิจัยและพัฒนาของคณะวิศวกรรมศาสตร์

คณะวิศวกรรมศาสตร์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

กรุงเทพฯ

สิงหาคม 2533

ก



บทคัดย่อ

การผลิตน้ำมันสังเคราะห์จากสารชีวมวล ประกอบด้วยสามระบบ คือ ระบบเตาผลิตแก๊สสังเคราะห์ ระบบทำความสะอาดแก๊สสังเคราะห์ และระบบเครื่องปฏิกรณ์สำหรับผลิตน้ำมันสังเคราะห์จากแก๊สสังเคราะห์ การออกแบบเครื่องปฏิกรณ์ที่ผลิตน้ำมันสังเคราะห์ได้ 1/2 ลิตรต่อชั่วโมง ได้อาศัยข้อมูลของนายพารีย์และเรย์ ที่ได้ออกแบบและสร้างเครื่องปฏิกรณ์ขนาด 70 แกลลอน/วัน โดยกำหนดให้ยิลด์ของเครื่องปฏิกรณ์ทั้งสองเท่ากัน ผลการทดลองพบว่าได้ยิลด์เพียง 3.78%, สเปซทาม ยิลด์  $2.05 \times 10^{-5}$  ต่อชั่วโมง และการเลือกเกิดของไฮโดรคาร์บอน (คิดจาก CO) เพียง 7.14% สาเหตุใหญ่มาจากปริมาณของ  $N_2$  ในแก๊สสังเคราะห์มากเกินไป และระบบกำจัดความชื้นที่งานไม่มีประสิทธิภาพ

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



### Abstract

A production of syncrude from biomass consists of three systems ie Gasification system, Syngas purification system and reactor system for production syncrude from syngas. The design of 1/2 litre/h syncrude reactor bases on datas of Farley and Ray who designed and constructed 70 galloon/day reactor. And yield of both reactors are the same. Experimental results show that in our case, yield is only 3.78%, space time yield equals  $2.05 \times 10^{-5} \text{ hr}^{-1}$  and selectivity (base on CO) is only 7.14%. These due to large amount of  $\text{N}_2$  in syngas and unefficiency of dehydrator.

สถาบันวิทยบริการ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



### กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยใคร่ขอขอบคุณสถาบันวิจัย คณะศึกษาศาสตร์ ที่เห็นความสำคัญของโครงการนี้ และได้จัดสรรงบประมาณแผ่นดินเพื่อการวิจัยอย่างต่อเนื่อง เป็นเวลา 3 ปี นอกจากนี้ ผู้วิจัยใคร่ขอขอบคุณบริษัท ชีโนไทย จำกัด ที่ได้สร้างเครื่องปฏิกรณ์ที่สามารถทนความดันได้สูงถึง 20 บรรยากาศ และได้บริจาคให้แก่โครงการนี้ สุดท้าย ผู้วิจัยใคร่ขอขอบคุณคณะผู้ช่วยวิจัย อันประกอบด้วย นายสาธิต จิตต์จรงค์ นายพิศิษฐ์ ภูมิวัฒน์ นายพิเชษฐ์ ขุมทรัพย์ นายชัยทวี โตจิรกุล นายสงวน ศรีวราหกุล นายสุรพงษ์ ศุภจรรยา และบุคคลอื่น ๆ ที่ไม่อาจกล่าวชื่อนามได้ ณ ที่นี้ ที่ช่วยให้โครงการนี้สำเร็จด้วยดี

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อ	ก
Abstract	ข
กิตติกรรมประกาศ	ค
รายชื่อตาราง	ง
รายชื่อรูป	จ
1 บทนำ	1
2 การสังเคราะห์น้ำมันสังเคราะห์แบบพิสเซอร์-โทรป	10
3 การออกแบบและสร้างเครื่องปฏิกรณ์แบบสเลอร์รี่	35
4 การทดลองการทำงานของโรงงานต้นแบบผลิตน้ำมันสังเคราะห์	40
5 ปัญหาอุปสรรคและการแก้ไข	46
6 ผลการทดลอง	48
7 สรุปผลการทดลองและวิเคราะห์ผล	53
เอกสารอ้างอิง	56

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## รายชื่อตาราง

ตารางที่	ชื่อตาราง	หน้า
2.1	ข้อมูลทาง เทอร์โมไดนามิกส์ที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาฟิสเซอร์โทรบ	9
2.2	ลักษณะ เฉพาะของการถ่ายเทความร้อนของ เครื่องปฏิกรณ์เคมี	15
2.3	ปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากเครื่องปฏิกรณ์เคมีแบบต่าง ๆ	17
2.4	ข้อกำหนดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในเครื่องปฏิกรณ์เคมีแบบต่าง ๆ	17
2.5	ค่าใช้จ่ายด้านตัวเร่งปฏิกิริยาของ เครื่องปฏิกรณ์เคมีแบบต่าง ๆ	18
2.6	เปรียบเทียบเงินลงทุนของ เครื่องปฏิกรณ์เคมีแบบต่าง ๆ	18
2.7	ข้อมูลลักษณะ ของ เครื่องปฏิกรณ์เคมีแบบต่าง ๆ ที่ใช้ในการสังเคราะห์แบบฟิสเซอร์-โทรบ	20
2.8	ผลการปฏิบัติงานเป็นเวลา 143 วัน ของโรงงานต้นแบบวัฏภาคสเลอร์รี่ที่โรนัพรอยเซน	23
2.9	ผลการปฏิบัติงานเครื่องปฏิกรณ์เคมีแบบสเลอร์รี่คูล์รูเคมี	24
2.10	ผลการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์น้ำมันที่ไอจีฟาเบน	24
2.11	สภาวะการปฏิบัติงานและการกระจายผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กไนโตรด์ในกระบวนการสเลอร์รี่	27
2.12	เปรียบเทียบเครื่องปฏิกรณ์เคมีแบบต่าง ๆ ที่ใช้ในการสังเคราะห์แบบฟิสเซอร์-โทรบ โดยฮอลล์	29
2.13	ผลการปฏิบัติงานของ เครื่องปฏิกรณ์เคมีแบบสเลอร์รี่โดยพาร์รี่และ เรย์	30
2.14	รวบรวมการศึกษาการสังเคราะห์แบบฟิสเซอร์-โทรบ ในเครื่องปฏิกรณ์เคมีแบบสเลอร์รี่	33
2.15	ตารางผู้ที่ศึกษาการสังเคราะห์แบบฟิสเซอร์-โทรบ โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์เคมีแบบสเลอร์รี่ รวบรวมโดยแซตเตอร์พิวด์	34
6.1	แสดงผลวิเคราะห์แก๊สขาเข้าและออกจากเครื่องปฏิกรณ์ โดยใช้เครื่องแก๊สโครมาโตกราฟีแบบ TCD	49
6.2	ผลการวิเคราะห์แก๊สขาเข้าและออกจากเครื่องปฏิกรณ์โดยใช้เครื่องแก๊สโครมาโตกราฟีแบบ FID	50
6.3	อัตราส่วน H/C ของไฮโดรคาร์บอนช่วง C <sub>1</sub> ถึง C <sub>10</sub>	51



## รายชื่อรูป

รูปที่	ชื่อรูป	หน้า
1.1	กระบวนการทางแก๊สให้บริสุทธิ์	2
1.2	ภาคตัดภายในของ เตาผลิตแก๊สสังเคราะห์	8
2.1	เครื่องปฏิกรณ์เคมีแบบต่าง ๆ ที่ใช้ในการสังเคราะห์แบบฟิสเซอร์-โทรป	13
2.2	แผนภาพการสังเคราะห์แบบฟิสเซอร์-โทรป ด้วยเครื่องปฏิกรณ์เคมีแบบ สเลอร์รี่ที่โรนัพรอยเซน	23
2.3	แผนภาพกระบวนการสังเคราะห์แบบฟิสเซอร์-โทรป โดยยใช้เครื่องปฏิกรณ์ เคมีแบบสเลอร์รี่ที่องค์การเหมืองแร่ของสหรัฐอเมริกา	27
3.1	แสดงแบบของ เครื่องปฏิกรณ์ผลิตน้ำมันสังเคราะห์	39
4.1	แสดงแผนภาพของระบบเตาผลิตแก๊สสังเคราะห์และระบบทางแก๊สสังเคราะห์ ให้บริสุทธิ์	44
4.2	แสดงแผนภาพของระบบเครื่องปฏิกรณ์	45
7.1	แสดงส่วนของระบบที่ติดตั้งเพิ่มเติมเพื่อกำจัดน้ำและคาร์บอนไดออกไซด์	55

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



## บทที่ 1

### บทนำ

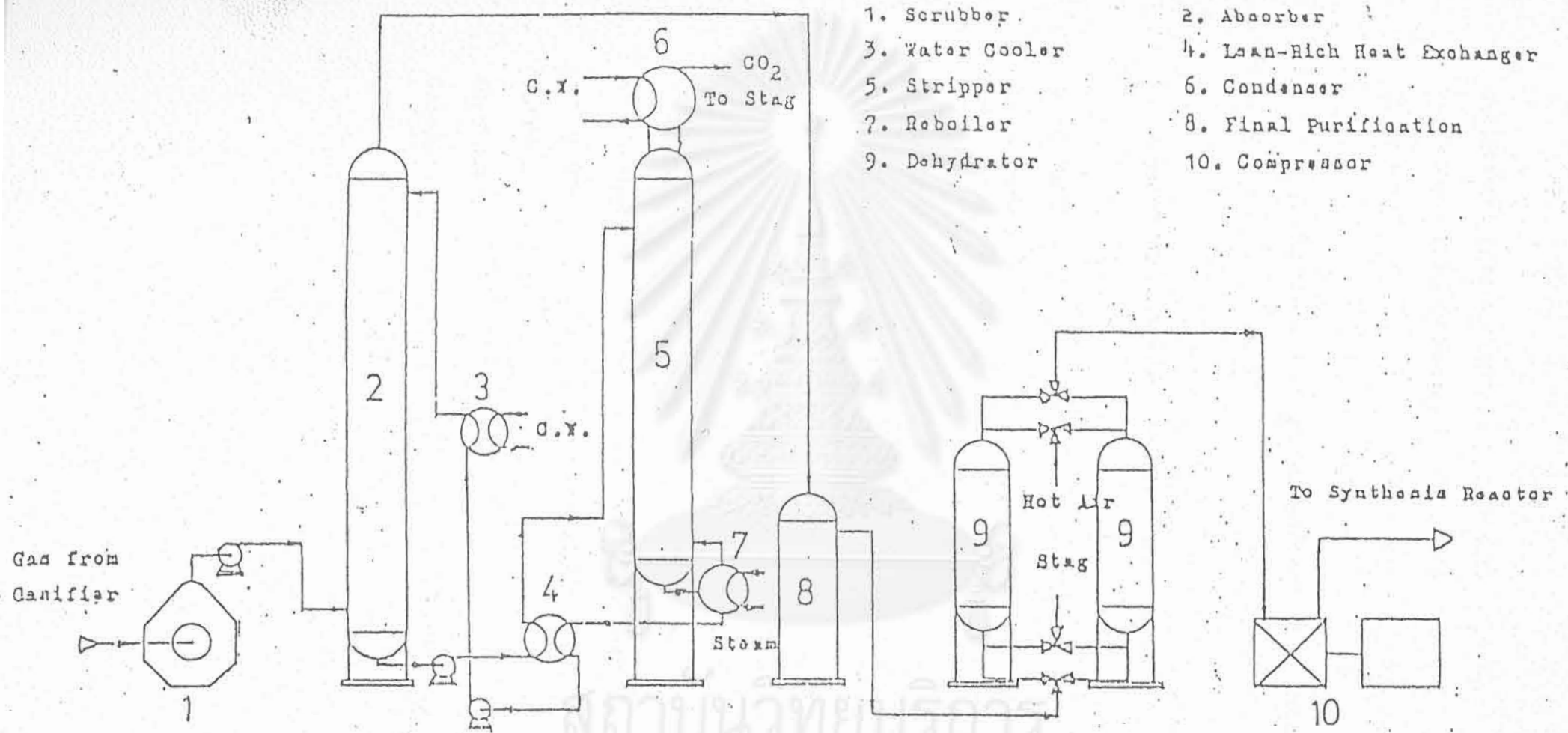
โครงการผลิตน้ำมันจากสารชีวมวลนี้ ได้แบ่งขั้นตอนออกเป็นสามระบบ ดังต่อไปนี้

- ก. ระบบทำความสะอาดแก๊สสังเคราะห์
- ข. ระบบเตาผลิตแก๊สสังเคราะห์
- ค. ระบบสังเคราะห์แก๊สให้เป็นน้ำมัน

1.1 โครงการช่วงแรกเป็นการออกแบบ และสร้างระบบทำความสะอาดแก๊สสังเคราะห์จากแก๊สซิฟิเออร์ ดังภาพ 1.1 ได้เสร็จสิ้นโครงการเมื่อวันที่ 5 กันยายน 2527 ผลงานที่ผ่านมาของระบบนี้คือ

1.1.1 การออกแบบและสร้างระบบขจัดเถ้า, ทาร์ จากสายแก๊สสังเคราะห์ ได้ทำการออกแบบระบบนี้ ซึ่งเรียกว่า สครับเบอร์ (Scrubber) แบบออร์ทิสมิรรายละเอียดดังต่อไปนี้

ปริมาณการไหลของแก๊ส	45	ลบ.ม./ชม.
พื้นที่หน้าตัดของรูออร์ทิสมิ	30.6	ตร.ชม.
ช่องเปิดออร์ทิสมิ 2 ช่อง ขนาด	15.24 x 1	ชม. x ชม.
ความเร็วของแก๊ส	4.11	เมตร/วินาที
วัสดุที่ใช้ทำ	ทองเหลือง	



รูปที่ 1.1 กระบวนการทำแอมโมเนีย (รูปแบบเดิมที่ออกแบบไว้ครั้งแรก)

ช่องเปิดขาเข้า (เส้นผ่านศูนย์กลาง)	6.35	ซม.
ช่องเปิดขาออก (เส้นผ่านศูนย์กลาง)	5.08	ซม.
ระดับของเหลว	15	ซม.

1.1.2 การออกแบบและสร้างระบบขจัดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์จากสายแก๊สระบบนี้ประกอบด้วย

ก. หอดูดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ 1 ชุด มีรายละเอียดดังต่อไปนี้

% CO <sub>2</sub> ในแก๊ส	33.3	%
อัตราการไหลของแก๊ส	45	ลบ.ม./ชม.
แบบของหอ	แพคคอลัมน์	
สารเคมีที่ใช้	MEA	
ความเข้มข้นสารเคมี (MEA)	18	% โดย นน.
อัตราการไหลของสารเคมี	726	กก./ชม.
อัตราการกำจัดคาร์บอนไดออกไซด์	642.31	โมล/ชม.
เส้นผ่าศูนย์กลางหอ	20.32	ซม.
จำนวนชั้นแพค	6	ชั้น
ความสูงของชั้นแพค	0.58	เมตร/ชั้น
แบบของแพคกิ้ง	Raschig Ring	
ขนาดของแพคกิ้ง	1/2 inch nominal	
ชนิดของแพคกิ้ง	อลูมิเนียม	
ความดันในการใช้งาน	1	บรรยากาศ
อุณหภูมิ	60	°ซ

ข. หอกลั่นแยกแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ 1 ชุด มีรายละเอียดดังต่อไปนี้

แบบ	หอก เป็นชั้น ๆ	
อัตราการไหลเข้าของของเหลว	754.25	กก. ชม.
เส้นผ่าศูนย์กลางของหอก	152.4	มม.
จำนวนเพลท	20	เพลท
ระยะระหว่างเพลท	229	มม.
พื้นที่ใช้งานต่อเพลท, An	145.5	ตร. ชม.
พื้นที่ของรูต่อเพลท	20.3	ตร. ชม.
พื้นที่ดาวนัคัมเมอร์	18.2	ตร. ชม.
พื้นที่รูต่อพื้นที่ใช้งาน	0.14	
พื้นที่ดาวนัคัมเมอร์ต่อพื้นที่เพลท	0.1	
เส้นผ่าศูนย์กลางรู	3.2	มม.
อัตราไหลของไอยอดหอ	14.4	ลบ.ม./ชม.
ความยาวของเวียร์	11.07	ชม.
ความสูงของเวียร์	1.9	ชม.
อัตราส่วนการป้อนเวียนรอบ	1.5	

ค. เครื่องแลกเปลี่ยนความร้อน 2 ชุด มีรายละเอียดดังนี้

แบบ	ท่อเกลียว	
เส้นผ่าศูนย์กลางวงนอก	355.6	มม.
เส้นผ่าศูนย์กลางวงใน	273	มม.
เส้นผ่าศูนย์กลางท่อทองแดง	19	มม.
ความหนาท่อทองแดง	1	มม.

อัตราการไหลของสารละลาย MEA ในท่อร้อน	345	กก./ชม.
อัตราการไหลของสารละลาย MEA ในท่อเย็น	333	กก./ชม.
อัตราการถ่ายเทความร้อน	9,960	กิโลแคลอรี/ชม.
จำนวนชุดท่อ	47	รอบ
ความสูง	1,371.6	มม.

ง. เครื่องควบแน่นไอน้ำ 1 ชุด มีรายละเอียดดังนี้

เส้นผ่าศูนย์กลางตัวถัง	254	มม.
เส้นผ่าศูนย์กลางท่อ	9.5	มม.
จำนวนท่อ	100	ท่อ
ระยะห่างของท่อ	15.88	มม.
ความยาวตัวถัง	1,024.5	มม.
อัตราการไหลน้ำหล่อเย็น	818.83	ลิตร/ชม.
อุณหภูมิน้ำเข้า	26.7	°ซ
อุณหภูมิน้ำออก	32.2	°ซ

จ. หม้อต้มซีของหอกลิ้นแยก 1 ชุด มีรายละเอียดดังนี้

ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางตัวถัง	325	มม.
ความยาว	1,250	มม.
ขนาดท่อ	12.7	มม.
จำนวนท่อ	52	ท่อ
อัตราการเผาไหม้แก๊สหุงต้ม	3.15	กก./ชม.

1.1.3 การออกแบบและสร้างระบบดูดความชื้นจากแก๊สสังเคราะห์โดย  
ใช้ซิลิกาเจล มีรายละเอียดดังต่อไปนี้

อัตราการไหลของแก๊ส	30	ลบ.ม./ชม.
ความชื้นสัมพัทธ์ขาเข้า	100	% ที่ 37.8 °ซ
ความชื้นสัมพัทธ์ขาออก	3	%
จำนวนหอ	2	หอ
เส้นผ่าศูนย์กลางหอ	355	มม.
ความสูงหอ	1.5	เมตร
ความสูงส่วนบรรจุซิลิกาเจล	1.06	เมตร
เวลาที่ใช้ในการดูดความชื้น	8	ชม.
เวลาที่ใช้ในการรีเจนเนอเรท	4	ชม.
เวลาที่ใช้ในการทำให้เย็น	2	ชม.
อุณหภูมิปฏิบัติการ	37.7	°ซ
อุณหภูมิในการรีเจนเนอเรท	150	°ซ
อัตราการไหลของอากาศร้อน	60	ลบ.ม./ชม.

1.2 โครงการช่วงที่สอง เป็นการออกแบบและสร้างระบบเตาผลิตแก๊สสังเคราะห์  
ดังภาพ 1.2 ได้เสร็จสิ้นโครงการเมื่อเดือนสิงหาคม 2530 ผลงานที่ผ่านมาของระบบ  
นี้คือ

1.2.1 การออกแบบและสร้างเตาผลิตแก๊สสังเคราะห์ โดยอาศัยข้อ  
กำหนดดังต่อไปนี้

อัตราไหลของแก๊สสังเคราะห์ขาออก	45	ลบ.ม./ชม.
ขนาดของเตาผลิตแก๊สสังเคราะห์	1.5	ลบ.ม.
เส้นผ่าศูนย์กลาง	1	เมตร
ความสูง	2	เมตร

อุณหภูมิอากาศ (°ซ)	1,100 - 1,200	
ขนาดที่เก็บขี้เลื่อย (Hopper)	2 x 0.25	ลบ.ม.
ขนาดที่เก็บถ่าน (Hopper)	0.25	ลบ.ม.

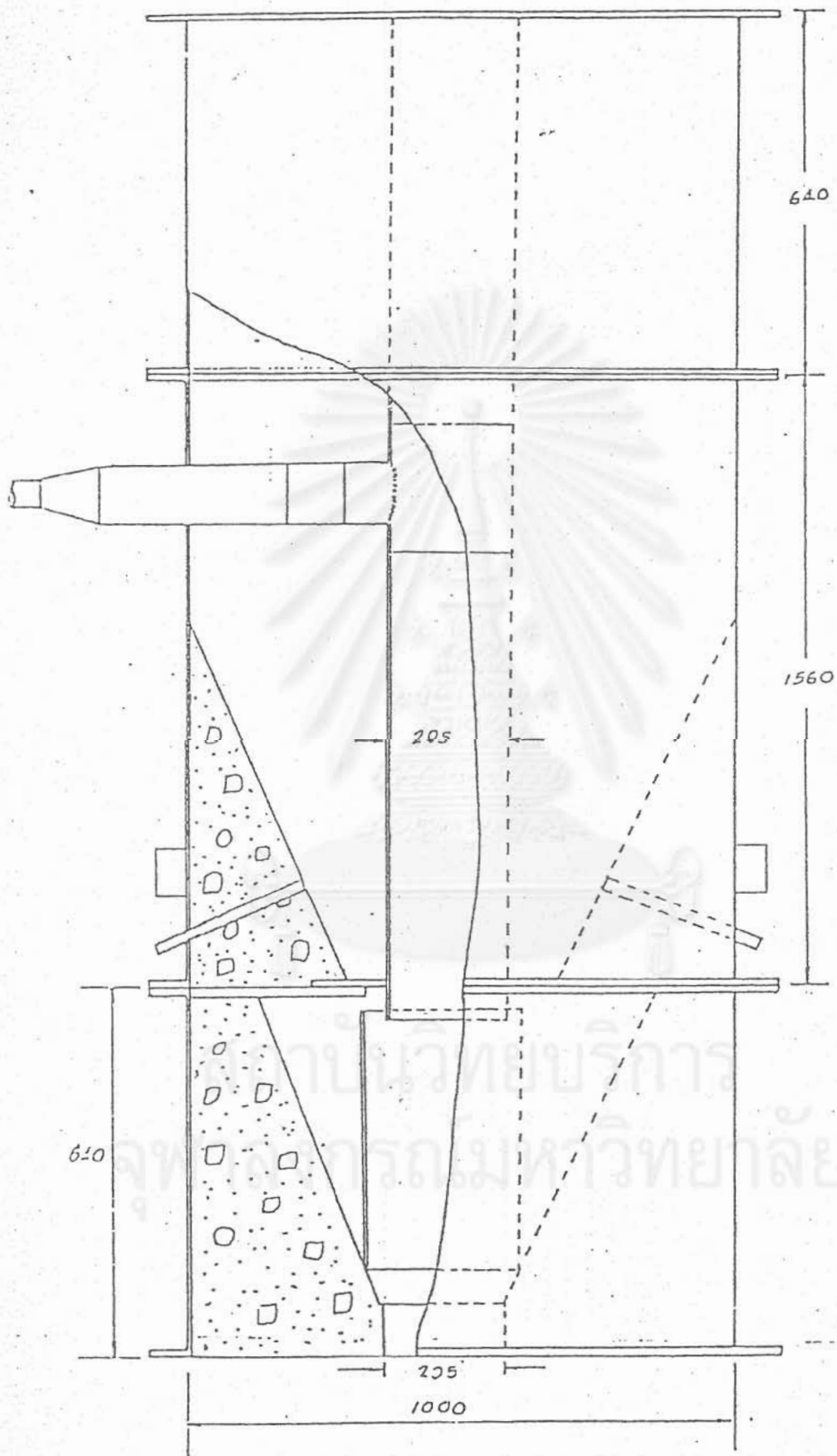
การควบคุมการไหลเลื่อนของ เชื้อเพลิงแข็งใช้แรงดึงดูดของโลก

ภายหลังจากการสร้างเตาผลิตแก๊สสังเคราะห์ขึ้นมาแล้ว ได้ทำการต่อเตาผลิตแก๊สสังเคราะห์เข้ากับระบบทำความสะอาดแก๊สสังเคราะห์ และได้ทำการทดสอบการทำงานของระบบทั้งสอง ผลปรากฏว่ามีปัญหาเกี่ยวกับขี้เถ้าที่ปลิวได้ (fly ash) และทาร์ (Tar) ที่ออกมาจากเตาผลิตแก๊สสังเคราะห์ จึงได้มีการสร้างไซโคลน (cyclone) ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 20 ซม. สูง 46 ซม. ขึ้นเพื่อใช้ในการจับขี้เถ้าที่ปลิวได้และผงถ่านที่ออกมาจากเตาผลิตแก๊สสังเคราะห์ ส่วนทาร์นั้น ได้สร้างระบบหอสเปรย์เพื่อจับทาร์โดยเฉพาะ โดยหอสเปรย์น้ำ ท้ายท่อเหล็กขนาด 152 มม. และมีรูกระจายน้ำขนาด 1 มม. 30 รู หอสเปรย์นอกจากจะช่วยกำจัดทาร์แล้วยังช่วยลดอุณหภูมิของแก๊สสังเคราะห์ลง จากประมาณ 300 °ซ เป็น 30 - 35°ซ



สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย





รูปที่ 1.2 ภาคตัดภายในของเตาผลิตแก๊สสังเคราะห์

ตารางที่ 2.1 ข้อมูลทางเทอร์โมไดนามิกส์ที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาฟิสเชอร์ซโตรป (2)

	$\Delta H$ , kcal/g mole				$\Delta F^\circ$ , kcal/g mole*				$\log_{10} k$			
	H <sub>2</sub> O formed		CO <sub>2</sub> formed		H <sub>2</sub> O formed		CO <sub>2</sub> formed		H <sub>2</sub> O formed		CO <sub>2</sub> formed	
	250°C	350°C	250°C	350°C	250°C	350°C	260°C	350°C	250°C	350°C	250°C	350°C
Methane.....	-51.47	-52.7	-60.93	-61.45	-22.3	-15.8	-26.2	-18.0	9.3	5.5	10.05	6.5
n-Hexane.....	-236.8	-239.35	-293.7	-294.7	-55.6	-19.1	-83.3	-40.5	23.2	6.7	34.8	14.2
1-Hexene.....	-206.0	-208.35	-262.75	-263.55	-41.9	-0.4	-69.7	-31.1	17.5	3.3	20.1	10.0
n-Eicosane (C <sub>20</sub> H <sub>42</sub> ).....	-762.0	-769.8	-951.6	-954.1	-154.5	-31.7	-254.0	-106.1	64.5	11.2	106.0	37.2
1-Eicosene (C <sub>20</sub> H <sub>38</sub> ).....	-731.5	-739.0	-920.8	-923.0	-142.0	-20.0	-236.0	-80.5	50.5	7.0	98.5	30.3

\*  $\Delta F^\circ$  is standard-state free energy.

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



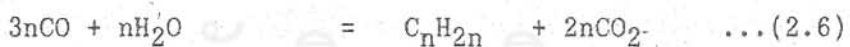
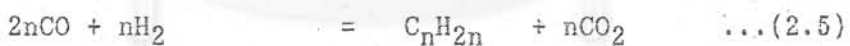
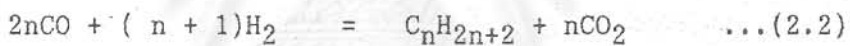
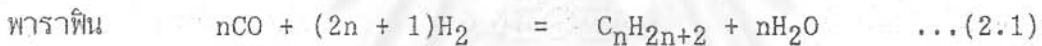
✓ บทที่ 2

การสังเคราะห์น้ำมันสังเคราะห์แบบฟิสเชอร์-โทรป

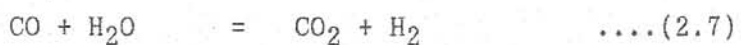
2.1 เทอร์โมไดนามิกส์ของปฏิกิริยาฟิสเชอร์-โทรป

(Thermodynamics of Fischer-Tropsch Reactions)

ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ระบบฟิสเชอร์-โทรป ในการผลิตน้ำมันสังเคราะห์ สามารถเขียนแทนด้วยสมการ ดังต่อไปนี้ (1, 2)



น้ำจะเป็นผลิตภัณฑ์แรกที่เกิด (primary product) หลังจากนั้นน้ำจะทำปฏิกิริยากับก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ โดยปฏิกิริยาอวตอร์-ก๊าซชิฟต์ (water-gas shift reaction) ดังสมการ



สมการที่ 2.2 และ 2.3 จะเกิดจากการรวมสมการที่ 2.1 เข้ากับสมการที่ 2.7 และเช่นเดียวกัน สมการที่ 2.5 และ 2.6 เกิดจากการรวมสมการที่ 2.4 เข้ากับสมการ 2.7

นอกจากนี้การปฏิบัติการที่อุณหภูมิสูงจะเกิดคาร์บอนอิสระขึ้นด้วย ตามปฏิกิริยา บัวดาร์ต (Boudouard reaction) ดังสมการ



ตารางที่ 2.1 แสดงค่าความร้อนจากปฏิกิริยา (heat of reaction) ลอการิทึมของค่าคงที่สมดุล (logarithms of equilibrium constants) และพลังงานเสรีที่สภาวะมาตรฐาน (standard-state free energy) ที่อุณหภูมิ 250 และ 320°ซ สำหรับผลิตภัณฑ์จากการสังเคราะห์ที่มีเลขคาร์บอน 1, 6 และ 20 โดยแยกข้อมูลเป็นสองแบบ คือ แบบที่เกิดน้ำและแบบที่เกิดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ความแตกต่างของค่าความร้อนจากปฏิกิริยาของทั้งสองแบบดังกล่าว มีค่าประมาณ 9 กิโลแคลอรีต่อกรัมอะตอมคาร์บอนของไฮโดรคาร์บอน ค่าดังกล่าวจะเท่ากับ ค่าความร้อนที่เกิดจากปฏิกิริยาอะเตอร์-ก๊าซซิฟท์

จากข้อมูลในตารางที่ 2.1 ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ที่เกิดขึ้นจะให้ความร้อนออกมามาก คือการสังเคราะห์พาราฟินแบบที่เกิดน้ำ จะให้ความร้อนประมาณ 33 - 42 กิโลแคลอรีต่อกรัมอะตอมคาร์บอน และแบบที่เกิดคาร์บอนไดออกไซด์ จะให้ความร้อนประมาณ 47-50 กิโลแคลอรีต่อกรัมอะตอมคาร์บอน ส่วนการสังเคราะห์โอเลฟินความร้อนที่นำออกมาจะน้อยกว่าพาราฟินเล็กน้อย โดยสรุปแล้วค่าความร้อนจากปฏิกิริยาจะมีค่าประมาณ 70 บีทียูต่อลูกบาศก์ฟุตของก๊าซสังเคราะห์ หรือประมาณ 7000 บีทียูต่อปอนด์ของผลิตภัณฑ์น้ำมันสังเคราะห์

ค่าคงที่สมดุลย์สามารถคำนวณได้จากค่าพลังงานเสรีที่สภาวะมาตรฐาน ดังสมการ

$$-\Delta F = 2.303 RT \log_{10} k \quad \dots(2.9)$$

โดยที่  $R$  = ค่าคงที่ของแก๊ส  
 $T$  = อุณหภูมิสมบูรณ์ มีหน่วยเป็น เคลวิน (kelvin)  
 $k$  = ค่าคงที่สมดุลย์

พลังงานเสรีที่สภาวะมาตรฐาน จะมีค่าเป็นลบน้อยลง เมื่อเพิ่มอุณหภูมิ แต่จะยังคงมีค่าติดลบ เมื่ออุณหภูมิถึง  $350^{\circ}\text{C}$  ค่าคงที่สมดุลย์ที่มีค่าสูงชี้ให้เห็นว่า ที่อุณหภูมิ  $250-350^{\circ}\text{C}$  เป็นช่วงปฏิบัติการที่ดี และที่อุณหภูมิ  $380-420^{\circ}\text{C}$  ค่าพลังงานเสรีมาตรฐานของไฮโดรคาร์บอนหลายตัว มีค่าเป็นศูนย์ ซึ่งชี้ให้เห็นถึงขีดจำกัดของช่วงอุณหภูมิที่จะให้สมดุลย์ที่ดี

### 3.2 เครื่องปฏิกรณ์เคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์แบบฟิสเซอร์-โทรป (3)

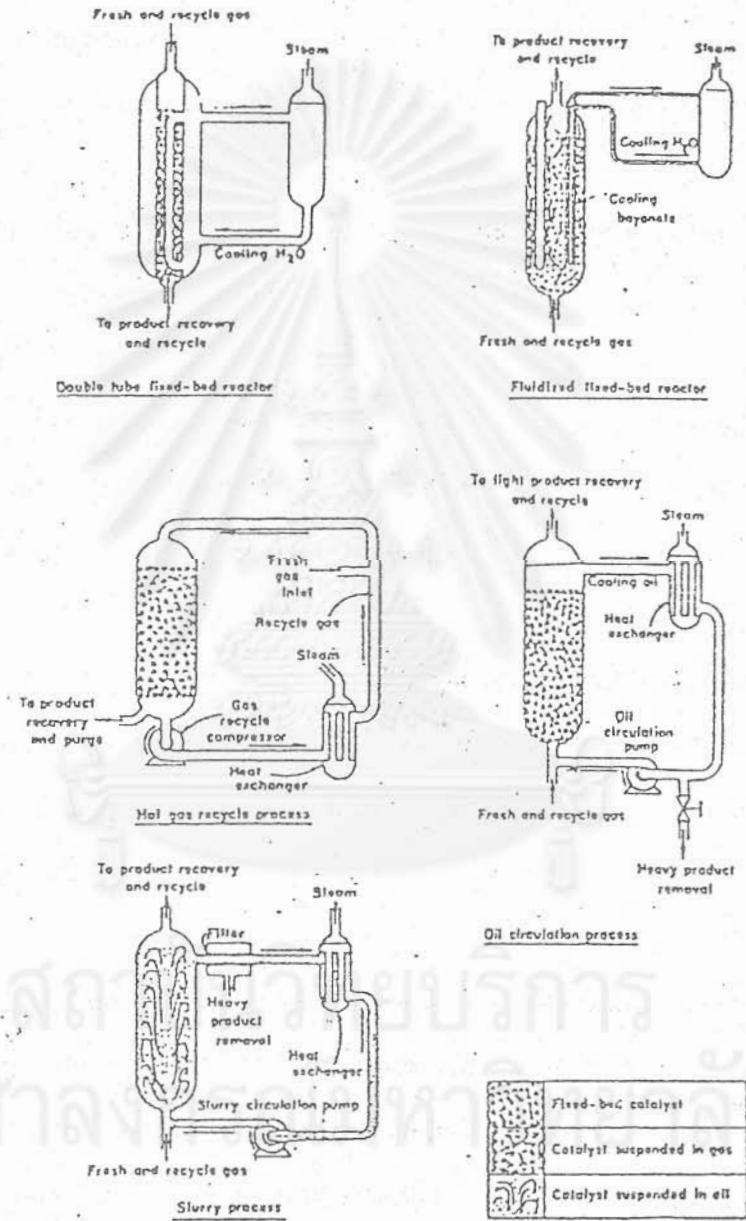
ปัญหาที่สำคัญในการเลือกใช้ และออกแบบเครื่องปฏิกรณ์เคมี ในการสังเคราะห์แบบฟิสเซอร์-โทรป คือ การกำจัดความร้อนที่เกิดขึ้นอย่างมาก ออกจากผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา เครื่องปฏิกรณ์เคมีที่ได้ศึกษาและทดสอบแล้วในโรงงานต้นแบบ และโรงงานขนาดใหญ่ สามารถแบ่งประเภทได้ดังนี้

#### ก. การระบายความร้อนภายนอก (External cooling)

##### 1) แบบเบดนิ่ง (Fixed bed)

##### 1.1) ชนิดเพลท (plate type)

##### 1.2) ชนิดท่อสองชั้น (double tube)



รูปที่ 2.1 เครื่องปฏิกรณ์เคมีแบบต่าง ๆ ที่ใช้ในการสังเคราะห์แอมโมเนียเฟสเซอร์-โทรป (3)

1.3) ชนิดท่อขนาดใหญ่ (large tubular reactors)

ข. การระบายความร้อนภายใน (Internal cooling)

1) ใช้น้ำมันเป็นตัวกลางถ่ายเทความร้อน (Oil as heat transfer medium)

1.1) แบบเบดนิ่ง : ระบบน้ำมันไหลเวียน (oil-circulation process)

1.2) แบบเบดที่ถูกวน (Agitated-bed) : ระบบน้ำมันไหลเวียน

1.3) แบบเบดของไหล (Fluid bed) : ระบบสเลอริ (slurry process)

2) ใช้ก๊าซเป็นตัวกลางถ่ายเทความร้อน (Gas as heat transfer medium) : ระบบการไหลเวียนก๊าซร้อน (hot-gas recycle process)

รูปที่ 2.1 แสดงภาพของเครื่องปฏิกรณ์เคมีที่ใช้ในกระบวนการฟิสเซอร์-โทรป รายละเอียดเกี่ยวกับเครื่องปฏิกรณ์เคมีแบบต่าง ๆ เหล่านี้ ได้มีการรวบรวมไว้โดย สตีอช (Storch) (4), แอนเดอร์สัน (Anderson) (3) และ ชโรเดอร์ (Schroeder) (2) เป็นต้น

ตารางที่ 2.2 แสดงข้อเปรียบเทียบระหว่างการระบายความร้อนของเครื่องปฏิกรณ์เคมีแบบต่าง ๆ ในรูปของสัมประสิทธิ์การถ่ายเทความร้อน และค่าความแตกต่างของอุณหภูมิเฉลี่ยระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยากับตัวกลางแลกเปลี่ยนความร้อนหรือผิวแลกเปลี่ยนความร้อน จากตารางจะเห็นว่าเครื่องปฏิกรณ์เคมีแบบสเลอริจะมีความแตกต่างของอุณหภูมิน้อยที่สุด หมายถึงการควบคุมอุณหภูมิดี และไม่เกิดความร้อนมากเกินไป

ตารางที่ 2.2 ลักษณะเฉพาะของการถ่ายเทความร้อนของเครื่องปฏิกรณ์เคมี (2)

Type of reactor	Hourly space velocity	Gas recycle ratio, recycle gas: fresh gas	Type of heat transfer	Estimated over-all heat transfer coefficient, Btu/(hr)(sq ft)(°F)	Calculated avg catalyst temperature gradient, °F
Fixed bed, catalyst in 0.5-in.-diam. tube.....	100	1:1	Indirect, conduction through bed to cooling surface	6	13.5
Modern fixed bed, catalyst in larger tube.....	300	3:1	Direct by convection and indirect as above	30	27
Direct oil-cooled, either oil circulation or slurry.....	600	1-2:1	Direct, convection through oil film	40	1.7
Hot-gas recycle.....	1,000	40-100:1	Direct, convection through gas film	50	4.8
Fluidized bed.....	1,000	2:1	Mainly indirect, transfer through bed to cooling surface	100	105†

\* Heat load based on 90 per cent conversion in all cases.

† Based on use of 6.02 sq ft of cooling surface per cubic foot of catalyst; this is the ratio of wall surface to volume in an 8-in.-diameter pipe with no internal coolers. Adequate temperature control is accomplished in a fluidized-bed pilot plant with this size of reactor.

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



## 2.3 ข้อดีของเตาปฏิกรณ์เคมีแบบสเลอร์รี่ ในการสังเคราะห์แบบพิสเซอร์-โทรป

การสังเคราะห์แบบพิสเซอร์-โทรป เป็นปฏิกิริยาที่คายความร้อนสูง ค่าความร้อนของปฏิกิริยาประมาณ 20 ถึง 25% ของการเผาไหม้ก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์รวมกัน (5) เตาปฏิกรณ์เคมีแบบสเลอร์รี่จะเหมาะสำหรับการสังเคราะห์ที่มีการคายความร้อนสูงมากกว่าเตาปฏิกรณ์เคมีแบบเบดนิ่งและแบบฟลูอิดซ์เบด ในหลายด้านดังนี้ (1,5,6,7,8,9,10)

2.3.1 สามารถควบคุมอุณหภูมิที่เท่ากันตลอดทั้งเครื่องปฏิกรณ์ได้ เนื่องจากของเหลวที่ใช้แขวนลอยตัวเร่งปฏิกิริยา จะเป็นตัวกลางถ่ายเทความร้อนที่ดี และยังมีความสำคัญมากในการป้องกันการเกิดการสะสมตัวของคาร์บอนอิสระบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยา อันเป็นเหตุให้เกิดความร้อนเฉพาะที่ (hot spot) มีผลให้มีอุณหภูมิสูงจนเกิดการเกิดปฏิกิริยา

2.3.2 คุณสมบัติเลือกผลผลิตของเครื่องปฏิกรณ์เคมีแบบสเลอร์รี่ จะมากกว่าเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งและแบบอื่น ๆ ดังตารางที่ 2.3 (5) โดยจะให้ผลิตภัณฑ์ที่มีคุณค่า เช่น น้ำมันเบนซินสูง มีก๊าซมีเทนน้อยลง ทั้งนี้เป็นผลมาจากการควบคุมอุณหภูมิได้ดี

2.3.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาไม่จำเป็นต้องมีความแข็งแรงเชิงกล (mechanical strength) สูง เมื่อเปรียบเทียบกับเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งที่ต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทนการแตกหักได้สูง หรือเครื่องปฏิกรณ์เคมีแบบฟลูอิดซ์เบดที่ทนต่อการขัดสีได้ดี สตีอช (storch) (3, 4) ได้รวบรวมข้อกำหนดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในเครื่องปฏิกรณ์เคมีแบบต่าง ๆ ดังตารางที่ 2.4 ซึ่งได้แสดงข้อดีดังที่กล่าวมาแล้ว ในแง่ของความดันลดในชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีความสำคัญสำหรับเครื่องปฏิกรณ์เคมีชนิดนี้ อีกทั้งยังมีความว่องไวสูงอีกด้วย

2.3.4 การถ่ายเปลี่ยนตัวเร่งปฏิกิริยาทำได้ง่าย ไม่รบกวนการทำงานของระบบ (7, 35)

2.3.5 ค่าใช้จ่ายด้านตัวเร่งปฏิกิริยาน้อยกว่าเครื่องปฏิกรณ์เคมีแบบอื่น ๆ มาก ดังตารางที่ 2.5 (5)

ตารางที่ 2.3 ปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากเครื่องปฏิกรณ์เคมีแบบต่าง ๆ (5)

	Entrained Bed, kg/h	Tube- Wall, kg/h	Slurry, kg/h
C <sub>1</sub>	20,000	19,300	3,500
C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub>	57,200	37,000	49,400
Gasoline (C <sub>5-11</sub> )	45,300	61,700	88,100
Diesel (C <sub>12-25</sub> )	14,900	23,700	11,400
Heavy (C <sub>26+</sub> )	5,500	4,700	1,000
Alcohols	12,700	6,000	2,600
Acids	2,000	2,400	-
Total	157,600	154,800	156,000

ตารางที่ 2.4 ข้อกำหนดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในเครื่องปฏิกรณ์เคมีแบบต่าง ๆ (3)

Type of Reactor	Activity	Desirable Characteristics of Catalysts		
		Mechanical Strength	Mechanical and Chemical Stability	Pressure Drop in Catalyst Bed
Externally cooled Fixed-bed	High	Moderate	High	Low
Fluidized-bed	Moderate	High	High	Unimportant
Internally cooled, oil phase				
Fixed-bed	High	Moderate	High	Low to moderate
Agitated-bed	High	High	High	Unimportant
Slurry	High	Unimportant	Unimportant	Unimportant
Internally cooled, gas phase				
Hot gas recycle	Moderate	High	High	Low

ตารางที่ 2.5 ค่าใช้จ่ายด้านวิศวกรรมปฏิบัติการของเครื่องปฏิกรณ์เคมีแบบต่าง ๆ (5)

<u>Reactor</u>	<u>En- trained Bed</u>	<u>Tube- Wall</u>	<u>Slurry</u>	<u>Ebul- lating Bed</u>
Catalyst Inventory, Mg(m <sup>2</sup> )	800	(410,000)	90	2,700
Catalyst Usage, Mg/yr (m <sup>2</sup> /yr)	7,600	(820,000)	860	16,400
Catalyst Cost, 10 <sup>3</sup> \$/yr	6,720	14,200	3,420	14,400

ตารางที่ 2.5 เปรียบเทียบเงินลงทุนของเครื่องปฏิกรณ์เคมีแบบต่าง ๆ (5)

	<u>Entrained Bed</u>	<u>Tube- Wall</u>	<u>Slurry</u>	<u>Ebullating Bed</u>
No. of Reactors	2	52	18	20
Reactors and Receivers	34	189	33	28
Other Vessels	30	-	<1	-
Heat Exchang- ers	32	15	10	21
Pumps	<u>4</u>	<u>4</u>	<u>2</u>	<u>16</u>
Total	100	208	45	65

2.3.6 การเกิดซีฟี่งที่ไม่ระเหย (nonvolatile waxy hydrocarbons) จะไม่มีผลกระทบต่อการทำงานของ ซีฟี่ง เป็นปัญหาสำคัญที่ททำให้ตัวเร่งปฏิกิริยารวมตัวกันบนเครื่องปฏิกรณ์เคมีแบบฟลูอิดซ์ เบดและแบบเอนเทรนเบด ส่วนเครื่องปฏิกรณ์เคมีแบบเบดนี้ การสะสมตัวของซีฟี่งในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา ททำให้เกิดการต้านทานการแพร่ของก๊าซ มีผลให้การเปลี่ยนรูปตัว และคุณสมบัติเลือกผลิตเปลี่ยนแปลงไป (10, 11)

2.3.7 สามารถใช้กับก๊าซสังเคราะห์ ที่มีอัตราส่วนของก๊าซไฮโดรเจนต่อก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ( $H_2:CO$ ) ต่ำได้ (4,5,10,12,13,14) ปกติก๊าซสังเคราะห์ที่ผลิตได้จากกระบวนการก๊าซซิฟด์ถ่านหิน จะมีอัตราส่วน  $H_2:CO$  ต่ำ หากจะนำมาใช้กับเตาปฏิกรณ์แบบเบดนี้และแบบฟลูอิดซ์เบด จะต้องมีการเพิ่มปริมาณก๊าซไฮโดรเจนในก๊าซสังเคราะห์ให้สูงขึ้น โดยผ่านก๊าซสังเคราะห์ในหน่วยเดิมไฮโดรเจน ซึ่งจะเกิดปฏิกิริยาออกเตอร์ก๊าซซิฟท์ ทั้งนี้เพื่อป้องกันการเกิดคาร์บอนอิสระจากปฏิกิริยาบัวคาร์คได้ เดคเวอร์ (9) กล่าวว่า เครื่องปฏิกรณ์เคมีแบบสเลอร์รีสามารถใช้ก๊าซสังเคราะห์ที่มีอัตราส่วนของ  $H_2:CO$  ได้ต่ำถึง 0.6 โดยไม่เกิดการสะสมตัวของคาร์บอนอิสระบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา และแซตเตอร์ฟีวด์และฮัฟ (Satterfield and Huff) (15) เสนอให้ใช้เครื่องปฏิกรณ์ยาวขึ้น เพื่อช่วยให้การผสมของก๊าซกับของเหลวดีขึ้น และใช้ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กซึ่งว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาออกเตอร์ก๊าซซิฟท์

2.3.8 การเปลี่ยนรูปจะมีค่าสูงต่อการผ่านก๊าซสังเคราะห์เพียงครั้งเดียว (10, 11, 14, 16)

2.3.9 สามารถยอมรับการเกิดคาร์บอนอิสระได้มากกว่าเตาปฏิกรณ์เคมีแบบอื่น (17, 12, 11) แซตเตอร์ฟีวด์และผู้ร่วมงาน (1981a) (18) รายงานว่า ความหนืดของของเหลวในเครื่องปฏิกรณ์เคมีแบบสเลอร์รีคอลัมน์พองก๊าซจะเพิ่มขึ้น ซึ่งมีสาเหตุมาจากการเกิดคาร์บอนอิสระมากกว่า เป็นเหตุมาจากการสะสมตัวของซีฟี่ง

2.3.10 การสร้างทาว์ได้ง่ายไม่ยุ่งยากและค่าใช้จ่ายในการลงทุนต่ำ (10, 19) ดังแสดงในตารางที่ 3.6

2.3.11 การปฏิบัติงานทาว์ได้ง่าย และค่าใช้จ่ายในการปฏิบัติงานต่ำ (20)



ตารางที่ 2.7 ข้อมูลลักษณะของเครื่องปฏิกรณ์เคมีแบบต่าง ๆ ที่ใช้ในการสังเคราะห์แบบฟิสเชอร์-โทรป (8)

Characteristic data	Phases	Gas/solid			Gas/solid/liquid
	Reactor type	Fixed bed	Entrained fluid bed	Fluidized bed	Bubble reactor
Heat transfer velocity or heat removal through transferring surfaces		Slow	Medium up to high	High	High
Actual heat conductivity within the system		Poor	Good	Good	Good
Max. reactor diameter as limited by heat removal		Approx. to 8 cm**	No limitation		
Pressure drop at high gas velocity		Small	Medium	High	Medium up to high
Residence time distribution of the gaseous phase		Narrow	Narrow	Broad	Narrow up to medium
Axial mixing of the gas		Small	Small	Large	Small up to medium
Axial mixing of the solid catalyst		None	Small	Large	Large
Catalyst concentration as volume portion of solid $(1 - \epsilon)^*$		0.55-0.7	0.01-0.1	0.3-0.6	Up to max. 0.6
Particle size range of the solids, mm		1-5	0.01-0.5	0.03-1	0.01-1
Mechanical stress of the solid by shock or friction		None	Great	Great	Small
Catalyst losses		None	2-4% per day due to abrasion	Not recoverable discharge due to abrasion	Small
Regenerability or exchangeability of the catalyst during synthesis		Interruption of synthesis necessary	Without interruption of synthesis by continuous purge and feed		

\*  $\epsilon$  = Relative, solid free particle interspace

\*\* A small increase seems to be possible if the heat transfer can be increased by higher gas velocities

นอกจากนี้บัสซีเมียร์ (Bussemier) (8) ได้รวบรวมเปรียบเทียบข้อมูลลักษณะของเครื่องปฏิกรณ์เคมีแบบต่าง ๆ ที่ใช้ในการสังเคราะห์แบบฟิสเซอร์-โทรป ดังตารางที่ 2.7

#### 2.4 การศึกษาและพัฒนาการสังเคราะห์แบบฟิสเซอร์-โทรป โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์เคมีแบบสเลอร์รี่

ในปี ค.ศ. 1932 สถาบันไคร์เซอร์ วิลเฮมม์ (Kaiser Willhelm Institute) (14,21) แห่งประเทศเยอรมัน ได้ศึกษาการเติมก๊าซไฮโดรเจนแก่ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ในเครื่องปฏิกรณ์เคมีแบบสเลอร์รี่ขึ้นเป็นครั้งแรก

ปี ค.ศ. 1935 รูเคมีและเกเวร์ฮาร์ฟวิคเตอร์ (Ruhrchemie and the Gewerkschaft Viktor) (4) ประเทศเยอรมัน ได้ทดสอบการสังเคราะห์แบบฟิสเซอร์-โทรป โดยการแขวนลอยตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ ในน้ำมัน

ในช่วงปี ค.ศ. 1935 ถึง 1944 ประเทศเยอรมัน ได้มีการทดลองการแขวนลอยตัวเร่งปฏิกิริยาของเหลว ทั้งในห้องปฏิบัติการ และขนาดโรงงานต้นแบบที่ไรน์พรอยเซน, รูเคมี และ ไอจี ฟาเบน (Rheinpreussen, Ruhrchemie and I.G Farben) (4) สำหรับที่ไรน์พรอยเซน มีการทดลองเกี่ยวกับเรื่องนี้มากที่สุด เครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 5 ซม. สูง 350 ซม. ใช้จานเซรามิคพรุน (porous ceramic disc) เป็นตัวกระจายก๊าซ ของเหลวที่ใช้เป็นน้ำมันช่วงดีเซลที่ได้จากกระบวนการทางการค้าของรูเคมี ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กตกตะกอน มีองค์ประกอบ  $100\text{Fe}:0.5\text{Cu}:0.7\text{K}_2\text{O}$  (อัตราส่วนน้ำหนัก) ขนาด 50 ไมครอน มีความเข้มข้น 12% โดยน้ำหนัก จำนวน 5 กิโลกรัม การทดลองที่ความดัน 10 บรรยากาศ

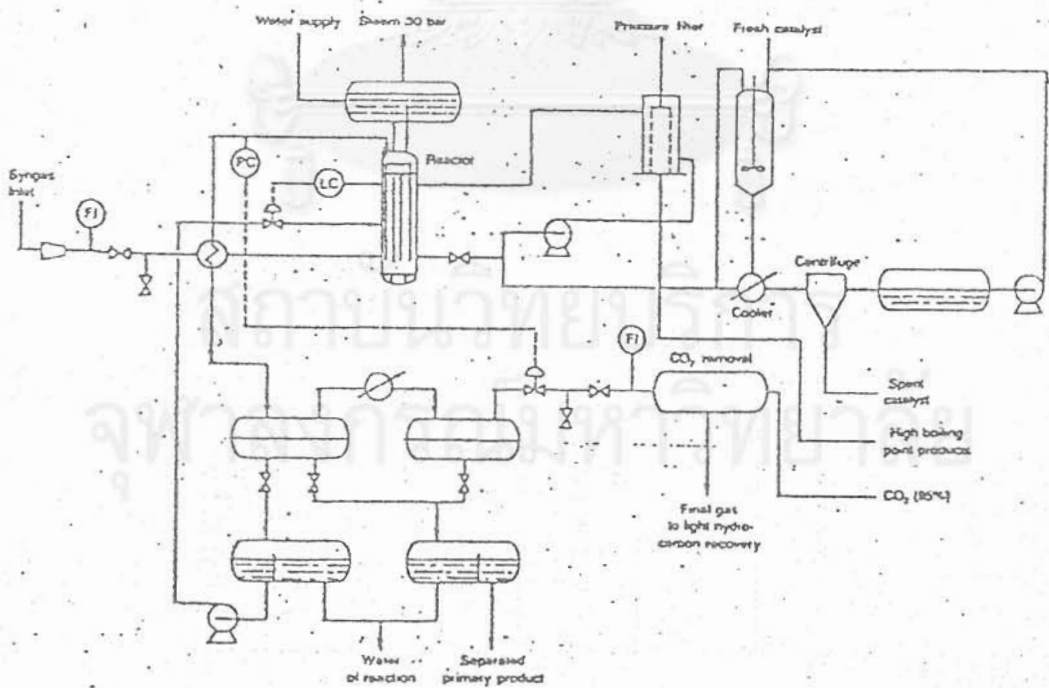
พยายามปรับอุณหภูมิและอัตราการไหลของก๊าซ เพื่อให้อัตราการเปลี่ยนรูป (conversion) ของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ไม่ต่ำกว่า 88% จะให้ผลผลิตของ  $C_5^+$  138 กรัม/ลบ.ม. ของก๊าซสังเคราะห์

ช่วงปี ค.ศ. 1945-1948 โคลเบล (Kolbel) ได้พัฒนาระบบสเลอรี่ที่ไร้นพรอยเช่นต่อไป จากรายงานในปี 1948 การทดลองใช้เครื่องปฏิกรณ์ทรงกระบอก ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง ภายใน 20 ซม. สูง 6 เมตร มีท่อหล่อเย็นขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 4.8 ซม. 4 อัน อยู่ภายใน มีแผนภาพการทดลอง ดังรูปที่ 2.2 (22,1) ผลการปฏิบัติงานเป็นเวลา 143 วัน ดังแสดงในตารางที่ 2.8 ที่ความดัน 10 บรรยากาศ  $H_2:CO = 0.64$  อัตราการไหลของก๊าซ 15 ลบ.ม./ชม. ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กในสเลอรี่ 10 กก./100 ลิตร และความสูงของสเลอรี่ 600 ซม. ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะมีไซประมาณ 6 เปอร์เซ็นต์ ปริมาณทั้งหมดของน้ำมันและไฮโดรคาร์บอนก๊าซรวม 175 กรัมต่อ ลบ.ม. ของ  $H_2 + CO$  ที่เข้าทำปฏิกิริยา ปริมาณของ  $C_2$  ไม่ได้แสดงไว้ แต่มีประมาณ 4 กรัมต่อ ลบ.ม. ของ  $H_2 + CO$  ที่เข้าทำปฏิกิริยา และไม่มีข้อมูลเกี่ยวกับการประกอบพวกออกซีจีเนต หรือพวกที่ละลายน้ำได้

ค.ศ. 1940 ที่รูเคมี ได้เริ่มทดลองระบบการแขวนลอยในตัวกลางของเหลว โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กตกตะกอนแขวนลอยในน้ำมันดีเซล โดยใช้ท่อเส้นผ่าศูนย์กลาง 10-15 ซม. สูง 6 เมตร ใช้แผ่นเซรามิคพรุนเป็นตัวกระจายก๊าซ มีการไหลเวียนสเลอรี่ออกจากด้านข้างแล้วย้อนกลับเข้าทางด้านล่างของเครื่องปฏิกรณ์ เพื่อรักษาการแขวนลอยของตัวเร่งปฏิกิริยา ตารางที่ 2.9 แสดงผลการปฏิบัติงานของเครื่องปฏิกรณ์คู่ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาประมาณ 445 กรัมต่อลิตรของน้ำมัน ผลิตภัณฑ์ของ  $C_3^+$  ที่คำนวณจากการวิเคราะห์ก๊าซประมาณ 170 กรัมต่อ ลบ.ม. ของ  $H_2 + CO$  ที่เข้าทำปฏิกิริยา จากการทดลองเติมโซดา 750 กรัม ให้ละลายในสเลอรี่ จะเพิ่มผลผลิตไซ และลดอัตราส่วนของ  $H_2 : CO$  ที่ใช้ลง และการเติมกรดไขมัน (fatty acid,  $C_{10}-C_{18}$ ) ลงไป 5 ลิตร จะเพิ่มอัตราส่วนของ  $H_2 : CO$

ตารางที่ 2.8 ผลการปฏิบัติงานเป็นเวลา 143 วัน ของโรงงานต้นแบบวิทยาศาสตร์  
ที่ไทรนรอยเซน (4)

Time, days	Synthesis Temperature, °C	Liters of Synthesis Gas per 10 g Fe! per hr	CO Conversion, percent	Product Distribution			
				Fraction	g per cu m of CO+H <sub>2</sub> Reacted	Weight Per Cent	Olefins, Per Cent
1	271	10	95	C <sub>1</sub>	6	3.4	
110	251	10	90	C <sub>3</sub> +C <sub>4</sub>	33	18.8	56
120	253	11	93	35 <sup>o</sup> -200 <sup>o</sup> C	91	52.0	45
130	254	15	95	200 <sup>o</sup> -320 <sup>o</sup> C	35	20.0	28
143	251	17	90	Above 320 <sup>o</sup> C	9	5.2	..



รูปที่ 2.2 แผนภาพการสังเคราะห์แบบฟิสเชอร์-โทรปด้วยเครื่องปฏิกรณ์เคมีแบบสเลอร์รี่ที่ไทรนรอยเซน (1)



ตารางที่ 2.9 ผลการปฏิบัติงานเครื่องปฏิกรณ์เคมีแบบสเลอรรู ที่รูเคมี (4)

	Stage 1			Stage 2			Total					
Time of operation, hr	833			732			.....					
Temperature, °C	250			252			.....					
Pressure, atm	15			15			.....					
Gas rate, cu m per hr	3.1			1.33			.....					
Recirculation ratio	2			3			.....					
Residual gas analyses, per cent												
CO <sub>2</sub>	24.7			48.3			.....					
C <sub>n</sub> H <sub>m</sub>	1.6			1.8			.....					
CO	27.8			10.8			.....					
H <sub>2</sub>	30.0			12.6			.....					
CH <sub>4</sub>	2.1			5.6			.....					
N <sub>2</sub>	13.7			21.2			.....					
Contraction, per cent	50.2			35.5			67.3					
Conversion of												
Volume per cent	CO	H <sub>2</sub>	CO + H <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	CO + H <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	CO + H <sub>2</sub>			
CO converted to	64.0	69.3	69.4	75.0	73.2	74.0	91.0	91.6	91.2			
Per cent of CO reacted	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>1+</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>1+</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>1+</sub>			
Use ratio, H <sub>2</sub> :CO	25.0	3.3	71.7	31.3	6.3	62.4	27.6	4.3	68.1			
Yield of C <sub>1+</sub> , g per cu m of H <sub>2</sub> + CO reacted	1.36			1.05			1.28					
Boiling range, °C	126			73			170					
Volume per cent of C <sub>1+</sub>	To 200	200-320	320-460	Above 460	To 200	200-320	Above 320	To 200	200-320	320-460	Above 460	
Boiling range, °C	To 200	200-320	320-460	Above 460	To 200	200-320	Above 320	To 200	200-320	320-460	Above 460	
Olefin + oxygenated compounds	63			21			78			5		
Volume per cent of fraction	63			21			78			5		

ตารางที่ 2.10 ผลการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์น้ำมันที่ไอจากเบน ปฏิบัติงานที่อุณหภูมิ 250 °C ความดัน 20 บรรยากาศ และ H<sub>2</sub>:CO = 0.8 (หน่วย : เปอร์เซ็นต์น้ำหนัก) (4)

Boiling Range, °C, of Fraction	Per Cent of Total Oil	Per Cent of Fraction			
		Alcohols	Olefins	Paraffins	Esters and Acids
To 50	4	0	85	12	3
50-100	20	5	83	7	5
100-150	10	15	67	11	7
150-200	10	12	62	20	6
200-250	12	12	63	17	8
250-300	10	10	54	25	11
300-350	8	5	45	38	12
Above 350	20	..	..	..	..

ที่ใช้นี้ถึง 1.8 แต่จะลดลงอย่างรวดเร็วเหลือประมาณ 1.1 และมีก๊าซมีเทนเพิ่มขึ้นประมาณ 9%

ค.ศ. 1940 ที่ไอจีฟาเบน ได้ทดลองในระดับโรงงานต้นแบบ ใช้นี้เครื่องปฏิกรณ์ขนาด 250 ลิตร เส้นผ่าศูนย์กลาง 20 ซม. สูง 380 ซม. ใช้นี้ระบบใบพัดกวน โดยใช้นี้มอเตอร์หมุนใบพัดในอัตราเร็ว 900 รอบต่อนาที อัตราการป้อนของก๊าซเข้า 100 ลบ.ม. ต่อ ชม. ของ  $H_2 : CO = 1$  เข้าทางด้านล่างในแนวตั้ง การกวนจะทำให้เกิดฟองก๊าซเล็ก ๆ กระจายทั่วสเลอรี่ จากการทดลองพบว่า มีความลำบากในการจัดก้านใบพัด และมีการเกาะรวมกันของตัวเร่งปฏิกิริยาเหนือระดับสเลอรี่ ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อม และมีก๊าซมีเทนมากขึ้น

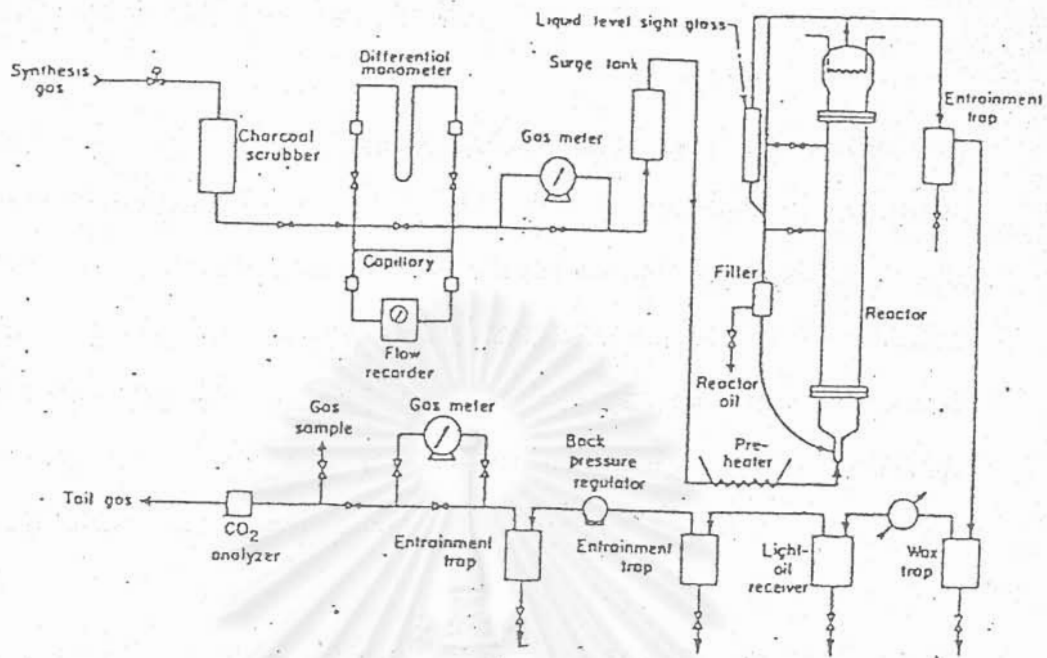
ช่วงปี ค.ศ. 1942-1943 ดร.ดับบริว มิเชล (Dr. W. Michael) แห่งไอจีฟาเบน ได้ทดลองเครื่องปฏิกรณ์เคมีแบบสเลอรี่ ขนาด 1.5 ลบ.ม. ใช้นี้แผ่นเซรามิคพรุนเป็นตัวกระจายก๊าซแทนใบพัดกวน ใช้นี้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กคาร์บอนิล (iron carbonyl) ก๊าซสังเคราะห์มีอัตราส่วน  $H_2 : CO$  ระหว่าง 0.8-0.75 มีก๊าซเฉื่อยไม่เกิน 1-2 เปอร์เซ็นต์ มีการไหลเวียนกลับของก๊าซขาออก อุณหภูมิที่ใช้นี้ 250-275°C ความดัน 20 บรรยากาศ ผลการวิเคราะห์น้ำมัน แสดงในตารางที่ 3.10 ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากเครื่องปฏิกรณ์เคมีแบบสเลอรี่ ที่อุณหภูมิ 275-290°C จะให้น้ำมันเบนซินที่เหมาะสมกับรถยนต์และที่อุณหภูมิ 240-260°C จะให้น้ำมันดีเซลคุณภาพดี น้ำมันดิบเมื่อนำมากลั่นจะให้น้ำมันเบนซินที่อุณหภูมิ 200°C มีค่าออกเทน (octane number) ในช่วง 68 และน้ำมันดีเซลที่มีจุดเดือดในช่วง 200-300°C จะมีค่าซีเทน (Cetane number) 60 มีจุดแข็งตัว (pour point) -10°C

ประเทศสหรัฐอเมริกา ได้เริ่มพัฒนาระบบสเลอรี่ขึ้นในปี ค.ศ. 1946 โดยองค์การเหมืองแร่ของสหรัฐอเมริกา (US. Bureau of Mines) ได้ทำการวัดคุณสมบัติทางฟิสิกส์ต่าง ๆ ในห้องปฏิบัติการเพื่อสำหรับพิจารณาความเร็วที่จำเป็นในการรักษาความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาให้คงที่ ต่อมา มีการสร้างโรงงานต้นแบบขนาดเล็ก

ใช้ท่อเส้นผ่าศูนย์กลางขนาด 3 นิ้ว สูง 10 ฟุต ดังรูปที่ 2.3 (14, 23) ใช้แผ่นรูพรุน (porous plate) เป็นตัวกระจายก๊าซ ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กตกตะกอน มีองค์ประกอบ 100 Fe:5Cu:0.5 K<sub>2</sub>O แขนงลอยในน้ำมันดีเซลที่มีจุดเดือด 300-350°C ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา 36.6% น้ำหนัก ปฏิบัติงานที่อุณหภูมิ 240-275°C ความดัน 250 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว H<sub>2</sub> : CO = 1 ความเร็วเชิงสเปซ 300 ซม.<sup>-1</sup> (ปริมาตรของ H<sub>2</sub> + CO ต่อปริมาตรสเลอรี่ต่อชั่วโมง) ปริมาณของก๊าซซอล (Gasol, C<sub>3</sub>+C<sub>4</sub>) และน้ำหนัก 100-125 กรัมต่อ ลบ.ม. ของก๊าซขาเข้า ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะเป็น C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> = 13%, C<sub>5</sub><sup>+</sup> = 37%, CO<sub>2</sub> = 45% และผลิตภัณฑ์ที่ละลายน้ำ 5% น้ำหนัก

ค.ศ. 1951 ชเลซิงเจอร์และผู้ร่วมงาน (Sclesinger et.al.) (14) แห่งองค์การเหมืองแร่ของสหรัฐอเมริกา ได้พัฒนาใช้ท่อเล็ก ๆ เส้นผ่าศูนย์กลางภายใน 0.12 นิ้ว เป็นตัวกระจายก๊าซแทนแผ่นรูพรุน ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กตกตะกอนขนาดเล็กกว่า 61 ไมครอน ความเข้มข้น 25% น้ำหนัก หรือ 300 กรัมต่อลิตร ทดลองที่อุณหภูมิ 242-275°C ความดัน 100-250 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว เกจ ความเร็วเชิงสเปซ 130-300 ซม.<sup>-1</sup> ผลการทดลองสรุปได้ว่า เมื่อเพิ่มอุณหภูมิจะได้ไฮโดรคาร์บอนเบาเพิ่มขึ้นและการเปลี่ยนรูปของก๊าซสังเคราะห์จะเพิ่มขึ้นด้วย การเพิ่มความดันที่ความเร็วเชิงสเปซคงที่ ไม่มีผลต่อการผลิตไฮโดรคาร์บอนเบา แต่จะเพิ่มการเปลี่ยนรูปของก๊าซสังเคราะห์ ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีดังนี้ ไฮโดรคาร์บอน C<sub>1</sub>+C<sub>2</sub> 5%, ไฮโดรคาร์บอนหนัก 43% (58% อยู่ในช่วงน้ำมันเบนซิน), ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ 42% และอีก 10% เป็นสารพวกออกซิเจนที่ละลายในน้ำมันและน้ำมัน

ค.ศ. 1954 ชเลซิงเจอร์และผู้ร่วมงาน (23) ได้ศึกษาด้านตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการสเลอรี่ โดยเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กหลอมและเหล็กตกตะกอนที่ทากให้อยู่ในรูปเหล็กไนไตรด์ โดยการผ่านก๊าซแอมโมเนียก่อนการรีดิวซ์ (Reduce) ผลการปฏิบัติงานดังแสดงในตารางที่ 2.11 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กไนไตรด์ทั้งสองจะดำเนินการเกิดออกซิเดชันได้ดีระหว่างที่ทดลอง จะให้สารพวกออกซิเจนมากกว่าตัว



รูปที่ 2.9 แผนภาพกระบวนการสังเคราะห์แบบฟิสเชอร์-โทรป โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์เคมีแบบสเลอร์รี่ที่องค์การเหมืองแร่ของสหรัฐอเมริกา (14)

ตารางที่ 2.11 สภาวะการปฏิบัติงานและการกระจายผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กไนโตรดในกระบวนการสเลอร์รี่ (23)

	fused catalyst age, h		precipitated catalyst age, h		
	761-905	1457-1553	248-368	392-824	848-920
temperature, °C	250	250	250	250	250
space velocity, h <sup>-1</sup>	200	300	300	200	200
H <sub>2</sub> + CO conversion, %	62.0	46.6	38.4	43.7	47.0
product distribution, wt %					
C <sub>1</sub> + C <sub>2</sub>	26.4	2.3	17.3	21.3	24.3
C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub> hydrocarbons	27.2	35.1	10.0	12.4	14.1
oil hydrocarbons <sup>b</sup>	11.9	12.7	23.6	21.9	18.0
H <sub>2</sub> O	11.0	17.1	18.7	11.1	5.1
oxygenates in H <sub>2</sub> O	14.6	16.7	5.3	4.8	12.8
oxygenates in oil	8.8	16.1	25.1	28.4	25.7

<sup>a</sup> Pressure = 300 psig. <sup>b</sup> Exclusive of oxygenates.

เร่งปฏิกิริยาเหล็กธรรมชาติ และอายุการใช้งานยาวขึ้นถึง 4.5 เดือน เหมาะสำหรับการผลิตตัวโลหะละลายและสารตั้งต้น เช่น อัลกอฮอล์ เป็นต้น

ค.ศ. 1952 ฮอลล์, กอลล์ และสมิทซ์ (Hall, Gall and Smith) (10) ได้ศึกษาเปรียบเทียบการสังเคราะห์แบบพิสเซอร์-โทรป ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง, ฟลูอิดไชเบต และสเลอร์รี่ โดยเครื่องปฏิกรณ์เคมีแบบสเลอร์รี่มีเส้นผ่าศูนย์กลางภายใน 5 ซม. สูง 120 ซม. ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กหลอมที่ใช้ในการสังเคราะห์แอมโมเนียมีความเข้มข้น 200-500 กรัมต่อลิตร จำนวน 500-1500 ลบ.ซม. ผลการทดลองแสดงในตารางที่ 2.12 สรุปได้ว่า เครื่องปฏิกรณ์เคมีแบบสเลอร์รี่มีคุณสมบัติเลือกผลิตได้สูงสุด มีปริมาณมีเทนเกิดขึ้นน้อยที่สุด และมีความยืดหยุ่นในการปฏิบัติงานมากที่สุด

หลังจากปี ค.ศ. 1953 เมื่อมีการขุดพบน้ำมันปิโตรเลียมที่มีราคาถูก การทดสอบในโรงงานขนาดใหญ่ก็ต้องหยุดไป แต่ก็ยังคงมีการวิจัยต่อไปในระดับโรงงานต้นแบบขนาดเล็กที่ศูนย์วิจัยเทคโนโลยีด้านพลังงานที่พิตสเบิร์ก (Pittsburgh Energy Technology Center) (19) โดยเน้นหนักด้านการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาและการออกแบบเครื่องปฏิกรณ์เคมี

ที่ประเทศอังกฤษ การทดลองการสังเคราะห์แบบพิสเซอร์-โทรป โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์เคมีแบบสเลอร์รี่ เริ่มขึ้นในปี ค.ศ. 1953 ที่ห้องทดลองที่วอร์เรนสปริง (Warren Spring Laboratory) แต่ต่อมาในปี ค.ศ. 1959 กระทรวงพลังงาน (Ministry of Power) ของอังกฤษ ได้ศึกษาความเป็นไปได้ของกระบวนการนี้เปรียบเทียบกับราคาน้ำมันปิโตรเลียม สรุปว่าให้หยุดโครงการในปี ค.ศ. 1961 จนกว่าราคาน้ำมันจะสูงขึ้นมากพอ ดังรายงานของฟาร์ลีย์และเรย์ (Farley and Ray) (1964) (12) ได้แสดงการออกแบบเครื่องปฏิกรณ์ให้มีกำลังผลิต 70-100 แกลลอนต่อวัน สามารถทนความดันได้ 21 บรรยากาศ และอุณหภูมิได้ 300°C เครื่องปฏิกรณ์มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 9.75 นิ้ว สูง 30 ฟุต ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กตกตะกอน

ตารางที่ 2.12 เปรียบเทียบเครื่องปฏิกรณ์เคมีแบบต่าง ๆ ที่ใช้ในการสังเคราะห์แอมโมเนีย-โทรป โดยซอลล์ (10)

Reaction system	Fixed bed			Liquid phase	Fixed bed	Liquid phase	Fluid bed	Fixed bed			Liquid phase	Fluid bed	
	12/54 A.S.	12/54 A.S. (75-88)	12/58 A.S. (72-170)	17/10 A.S.	12/54 A.S.	17/10A A.S.	19/17 A.S.	12/57 A.S.	12/58 A.S. (25-36)	12/58 A.S. (72-170)	17/13 A.S.	18/14 A.S.	19/17* A.S.
Operating pressure, p.s.i.g.	300	300	300	300	300	300	300	600	800	600	600	600	600
Operating temperature, °C	366	285	205	205	300	300	305	305	305	305	305	305	305
Space velocity, litres synthesis gas/litre reaction space/hr	427	1236	1775	110	1087	196	2200	2110	7100	9700	616	1400	4100
CO conversion, per cent	94.3	93.5	95.0	94.2	95.3	94.1	95.2	94.0	95.1	95.7	90.2	89.5	92
CO + H <sub>2</sub> conversion, per cent	89.2	88.0	98.2	84.1	89.2	84.2	93.0	88.0	90.1	96.2	92.6	90.7	93
Activity, litres CO + H <sub>2</sub> converted/100 g catalyst/hr	17.2	50.4	76.8	19.0	44.7	70.4	102.0	85.2	288.0	431	110.0	210.0	284
Space-time yield, litres CO + H <sub>2</sub> converted/100 ml reaction space/hr	35.6	104.7	102.7	8.0	93.4	16.6	102.0	178.4	505.0	902	44.0	128.2	281
Selectivity	16.7	18.1	10.2	8.8	17.4	10.8	18.1	11.4	13.8	14.5	11.2	14.7	16
Methane formation, per cent of CO converted													

\* Calculated from results obtained at 800 p.s.i.g.

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 2.13 ผลการปฏิบัติงานของเครื่องปฏิกรณ์เคมีแบบสเลอริ โดยพารีย์และเรย์ (12)

Period . . . . .	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Duration of period, hr . . . . .	8	16	16	83	16	16	16	16	65	16	16	16	16	16-3
Total time on stream, hr . . . . .	34	68	82	124	170	194	218	242	286	330	354	378	402	431
Temperature, °C . . . . .	260	260	265	265	275	275	275	275	275	275	275	280	280	280
Pressure, atm g . . . . .	10-15	10-2	10-25	10-25	10-2	10-25	10-2	10-2	10-15	10-2	10-2	10-2	10-25	10-25
Rate, l/hr (NTP) . . . . .	66,014	65,848	64,768	64,483	65,390	64,770	65,193	65,504	65,375	65,334	65,731	65,419	65,332	66,212
Slurry volume, l . . . . .	335	331-3	335	335	318-0	324	318-6	287-3	302	309-3	327-7	320-3	314-2	309-3
Space velocity, litres (NTP) of inlet gas/litres of expanded slurry per hr . . . . .	197	198	193	192	207	200	206	238	217	211	201	204	209	214
Linear velocity, ft/sec . . . . .	0-236	0-234	0-232	0-231	0-240	0-236	0-239	0-240	0-239	0-239	0-241	0-242	0-241	0-244
Slurry level, ft-in . . . . .	24-3	24-0	24-3	24-3	23-0	23-8	23-0	21-0	22-0	22-8	23-9	23-3	22-10	22-8
Catalyst loading, litres of inlet (CO + H <sub>2</sub> )/g Fe hr . . . . .	5-342	5-478	5-590	5-538	5-683	5-622	5-670	5-690	5-682	5-718	5-795	5-780	5-785	5-802
Gas contraction, % . . . . .	39-6	36-6	36-2	29-9	34-8	34-3	33-2	33-2	31-7	39-2	30-6	32-1	27-5	21-6
CO conversion, % . . . . .	63-1	60-9	60-7	50-5	58-7	39-8	37-5	35-8	35-6	32-3	33-7	35-7	47-3	37-3
(CO + H <sub>2</sub> ) conversion, % . . . . .	59-4	56-1	55-7	46-3	54-7	51-9	52-7	51-8	50-8	47-1	49-3	31-8	43-1	35-4
Rate constant . . . . .	6-91	6-32	6-08	4-81	6-36	6-15	6-98	6-41	5-94	5-21	3-22	3-77	4-84	3-61
Usage ratio, H <sub>2</sub> /CO . . . . .	0-565	0-559	0-534	0-532	0-565	0-519	0-528	0-567	0-554	0-556	0-530	0-575	0-646	0-616
Space-time conversion, converted litres of (CO + H <sub>2</sub> )/g Fe hr . . . . .	3-115	3-072	3-116	2-565	3-066	3-085	2-987	2-935	2-877	2-695	2-837	2-993	2-608	2-034
<i>Synthesis yields of hydrocarbons</i>														
<i>Calculated</i>														
CH <sub>4</sub> , g/m <sup>3</sup> inlet gas . . . . .	4-4	3-7	5-4	5-9	7-8	10-5	8-8	8-8	9-1	8-1	8-6	9-8	8-3	7-7
C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> , g/m <sup>3</sup> inlet gas . . . . .	10-9	11-4	14-4	18-1	22-6	29-6	18-8	30-3	31-7	32-3	23-8	39-0	20-7	30-4
O <sub>2</sub> , g/m <sup>3</sup> inlet gas . . . . .	112	95	99	75	85	82	86	73	65	68	72	68	52	29
OH <sub>2</sub> , % total hydrocarbons . . . . .	3-5	3-4	4-5	6-1	6-8	8-4	7-9	8-6	8-6	8-2	8-1	8-9	11-3	11-5
C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> , % total hydrocarbons . . . . .	8-8	10-4	12-2	16-6	19-8	24-3	15-0	19-8	30-0	22-7	24-2	27-2	25-2	43-3
O <sub>2</sub> , % total hydrocarbons . . . . .	87-9	80-2	83-3	77-3	73-6	67-3	77-1	71-6	61-4	69-1	67-7	63-9	65-5	43-2
<i>Observed</i>														
O <sub>2</sub> , g/m <sup>3</sup> inlet gas . . . . .	109	97	98	84	89	83	87	83	83	77	79	76	65	51
Water, g/m <sup>3</sup> inlet gas . . . . .	8-2	8-2	3-6	6-4	6-5	4-8	4-2	5-1	5-7	4-4	6-6	5-4	5-3	2-4

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

$H_2 : CO = 0.7$  และความเร็วเชิงสเปซ  $200 \text{ ซม}^{-1}$  ผลการทดลองตั้งแสดงในตารางที่ 2.13 เป็นการปฏิบัติการที่อุณหภูมิ  $260-280^{\circ}\text{C}$  และความดันประมาณ 10 บรรยากาศ พบว่าถ้าต้องการให้ได้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนรูป 40-50% จะต้องเพิ่มอุณหภูมิจาก 260 ไปจนถึง  $280^{\circ}\text{C}$  ซึ่งมีผลทำให้เพิ่มไฮโดรคาร์บอนจาก 15.1 เป็น 38.1 กรัม/ลบ.ม. ของก๊าซขาเข้า ก๊าซไฮลอปที่วัดขณะทดลองจะลดลง เพราะการเพิ่มความหนืดของสเลอรี่ เนื่องจากมีผงคาร์บอนอิสระเกิดขึ้น

นอกจากนี้ในปี ค.ศ. 1963 ที่วอเรนสปริง ยังมีการศึกษาด้านตัวเร่งปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์เคมีแบบสเลอรี่ กอลส์ และดอร์ลิง (Gall and Dorling) (24) ได้ทดสอบผลของโปรโมเตอร์ (promoter) และสารมลทิน (impurities) ต่าง ๆ ต่อตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กตกตะกอน โดยใช้เตาปฏิกรณ์ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 1.5 นิ้ว สูง 3 ฟุต และ คาร์ลเตอร์แบงค์และผู้ร่วมงาน (Calderbank et.al.) (25) ได้ศึกษาอัตราการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กตกตะกอน ในเครื่องปฏิกรณ์เคมีแบบสเลอรี่ ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 10 นิ้ว สูง 60 ฟุต และ ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 2 นิ้ว สูง 15 ฟุต ผลการทดลองพบว่า มีคาร์บอนอิสระเกิดขึ้นมาก เมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิ ทำให้ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง

หลังจากเกิดวิกฤตการณ์น้ำมันโลก ในปี ค.ศ. 1973 การศึกษาการวิจัยการสังเคราะห์แบบฟิสเซอร์-โทรป ได้กลับมามีบทบาทสำคัญอีกครั้งหนึ่ง โดยเฉพาะการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาและการศึกษาการสังเคราะห์ในเครื่องปฏิกรณ์เคมีแบบสเลอรี่ -

การศึกษาด้านตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการทดสอบในเครื่องปฏิกรณ์เคมีแบบสเลอรี่ มีดังนี้ ซาไกและคุนูกิ (Sakai and Kunugi)(7) โคลเบล และ ราเลค (Kolbel and Kalek)(26,27), โมฮัมเมด (Mohammed) (28,29), เดคเวอร์และผู้ร่วมงาน (9), แซตเตอร์ฟีลด์และสแต็นเจอร์ (Satterfield and Stenger) (30,31)



นอกจากนี้ยังมีการศึกษาด้านจลนพลศาสตร์ (Kinetics) การถ่ายเทมวล  
กลศาสตร์ของน้ำ (Hydrodynamics) การกระจายผลิตภัณฑ์ การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์  
และโมเดล (Model) ต่าง ๆ ของเครื่องปฏิกรณ์เคมีแบบสเลอร์รี ดังต่อไปนี้ เดคเวอ์  
และผู้ร่วมงาน (32,33), แซตเตอร์ฟีลด์และผู้ร่วมงาน (34,35), ฮัฟฟ์และแซตเตอร์  
ฟีลด์ (Huff and Satterfield) (36,37,38,39), สเตอ์นและผู้ร่วมงาน (Stern  
et.al) (40), บุกเกอร์ (Bukur) (41), ดิกเตอร์และเบลล์ (Dictor and Bell)  
(42), อัลบอลและผู้ร่วมงาน (Albal et. al.)(43) และ โนวาคและมาเดน  
(Novak and Maden) (44)

ผลงานของผู้วิจัยการสังเคราะห์แบบพิสเซอร์-โทรป ในเครื่องปฏิกรณ์เคมีแบบ  
สเลอร์รี รวบรวมไว้ในตารางที่ 2.14 (32,45) และ แซตเตอร์ฟีลด์ ได้รวบรวมไว้ใน  
ตารางที่ 2.15 (34)

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 2.14 รวบรวมการศึกษาการสังเคราะห์แอมโมเนีย-โทรป ในเครื่องปฏิกรณ์เคมีแบบสเลอรรี่

Authors	Reactor Diameter $d_R$ (cm)	Height L (cm)	Range of gas flow (cm/s)	Temperature T ( $^{\circ}$ C)	Pressure P (bar)	Catalyst
Schlesinger et.al(1951) (73)	7.5	300	2.7-5.5	220-280	8-21	ppt.Fe promoted with Cu and $K_2O$
Hall and co-worker(1952) (35)	5	120	0.78-1.59	250-305	21.4-41.8	fused Fe used for Ammonia Synthesis
Schlesinger et.al.(1954) (74)	7.5	300	3.6-5.5	220-258	20,4	fused and ppt. Fe promoted with Cu and $K_2O$
Kolbel and Ackermann(1956) (47)	5	300	3.5	266	11	ppt. Fe promoted with Cu and $K_2O$
Kolbel and Ralek(1977) (49)	150	600	9.5	268	12	ppt. Fe
Mitra and Roy(1963) (55)	5	120-300	0.9-2.2	240-260	6,8-10.2	ppt Fe (Fe/Cu/MgO (CaO)/ $K_2O$ /kieselguhr) : 100/10/4/3.5/50
Calderbank et.al. (1963) (16)	5	450	0.6-4.5	265	10	ppt,Fe promoted with Cu(1%) and $K_2O$ (1,25%) not S free
Farley and Ray(1964) (31)	24.8	900	7,1-7.3	260-280	11	ppt,Fe promoted with Cu(1%) and $K_2O$ (1.25%)
Kunugi et.al. (1968) (52)	5	550	4.0	260	10,3	ppt,Fe
Mohammed(1977) (56)	3.8	100	0.3-0,7	270-292	10	Red.mud
	3.8	100	0,3-3.0	249-356	5-20	ppt,Mn/Fe(activated in fixed bed)
Deckwer et.al (1982) (23)	3.8	70-90	0.3-1.1	282-303	12	ppt,Mn/Fe(activated in slurry)

ตารางที่ 2.15 ตารางผู้ศึกษาการสังเคราะห์แบบฟิสเชอร์-โทรป โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์เคมีแบบสเลอรั  
รวบรวมโดยเขตเตอร์ฟิวค (34)

Investigators	Temperature (°C)	Pressure MPa	Space Velocity, vol. gas (S.T.P.)/ (vol. slurry) (hr)	Catalyst loading, g cat./ l slurry	H <sub>2</sub> /CO feed	Reactor Volume, l
Farley and Ray (1964)	200-285	0.15-1.1	200-230	40-60	0.7	150-375
Calderbank and co-workers (1963)	265	1.1-2.2	75-300	10-30	0.7	3-9
Hall and co-workers (1952)	260-300	2.1-4.1	100-550	150-940	1.8-3.2	0.5-1.5
Sakai and Kunugi (1974)	200-290	1.1-1.4	?	?	0.7	1
Schlesinger and co-workers (1951 & 1954)	220-280	0.8-2.1	130-500	100-450	1.0	13.5
Mitra and Roy (1963)	240-265	0.8-1.1	80-220	100-150	1.4	4-6
Kolbel and co-workers (1947, 1949, 1951, 1955, 1956)	200-320	0.8-3.0	130-700	50-200	0.6-2.0	6 & 10,000

สถาบันวิจัยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

### บทที่ 3

#### การออกแบบและสร้าง เครื่องปฏิกรณ์แบบสเลอรี่

จากตาราง 2.14 ซึ่งรวบรวมขนาดและภาวะการทดลองของ เครื่องปฏิกรณ์ เคมีแบบสเลอรี่ ที่มีผู้สร้างและทดลอง และ เนื่องจากในตอนแรกไม่ทราบอัตราการเกิด ปฏิกิริยา จึงอาศัยข้อมูลของฟารีย์และ เรย์ ซึ่งมีรายละเอียดเพียงพอ ในการออกแบบ เครื่องปฏิกรณ์แบบสเลอรี่ที่ผลิตน้ำมันสังเคราะห์ 1/2 ลิตร/ชั่วโมง

โดยจะออกแบบและสร้าง เครื่องปฏิกรณ์ที่มีปริมาตรเท่ากับของฟารีย์และ เรย์ และใช้ปริมาณและชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับของฟารีย์และ เรย์ ดังนั้น ถ้าใช้แก๊สสังเคราะห์ที่มีอัตราส่วน  $H_2 : CO = 0.7$  และมีอัตราไหลเท่ากับของฟารีย์และ เรย์ นั้น คือค่าความเร็วเชิงสเปซเท่ากับกับของกรณีฟารีย์และ เรย์ และมีภาวะการทดลองที่อุณหภูมิ และความดันเท่ากัน ควรจะได้ผลิตภัณฑ์น้ำมันสังเคราะห์เท่ากันคือ 70 แกลลอน/วัน หรือ 11.04 ลิตร/ชั่วโมง ดังนั้น ถ้ากำหนดให้ yield ของเครื่องปฏิกรณ์ คงที่ ถ้าต้องการผลิตภัณฑ์น้ำมันสังเคราะห์เพียง 0.5 ลิตร/ชั่วโมง อัตราไหลของแก๊สสังเคราะห์ควรจะลดลงเป็นอัตราส่วน แต่เนื่องจากแก๊สสังเคราะห์ที่ใช้ในการทดลองมี ปริมาณของแก๊สไนโตรเจนอยู่เป็นจำนวนมากและไม่ทราบอัตราการเกิดปฏิกิริยา\*จึงกำหนด ผลิตภัณฑ์น้ำมันสังเคราะห์เกินเป็น 3 เท่า คือเท่ากับ 1.5 ลิตร/ชั่วโมง

---

\*โดยทั่วไป อัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารตั้งต้นและ ผลิตภัณฑ์ ถ้าความเข้มข้นของสารตั้งต้นลดลง อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะลดลงตามไปด้วย

ข้อมูลการทดลองของฟารีย์และ เรย์ (12)

เส้นผ่านศูนย์กลาง	=	24.8	ซม.
ความสูง	=	900	ซม.
อัตราไหลของแก๊สสังเคราะห์	=	7.1-7.3	ซม./วินาที
อุณหภูมิ	=	260-280	°ซ
ความดัน	=	10	บาร์
H <sub>2</sub> : CO	=	0.7	
ความเร็วเชิงสเปซ	=	200	ซม. <sup>-1</sup>
การเปลี่ยนรูป	=	40-50%	
กำลังผลิต	=	70-100	แกลลอน/วัน

ข้อกำหนดในการออกแบบเครื่องปฏิกรณ์

อัตราการไหลเข้าของแก๊สผสม	=	20	ลบ.ม./ชม.
แก๊สผสม ประกอบด้วย	:	CO <sub>2</sub> = 0.9 % , H <sub>2</sub> = 3.80 %	
		O <sub>2</sub> = 7.16% , N <sub>2</sub> = 75.76 %	
		CO : 4.91% , H <sub>2</sub> O = 7.46 %	
H <sub>2</sub> /CO	=	0.77	

Syngas/Gas mixture = 0.087

การคำนวณ

$$\text{อัตราไหลของแก๊สสังเคราะห์} = 20 \times 0.087 = 1.74 \text{ ลบ.ม./ชม.}$$

ถ้าใช้ขนาดของ เครื่องปฏิกรณ์เท่ากับของพารีย์และ เรย์ (นั่นคือเส้นผ่านศูนย์กลางเท่ากับ 24.8 ซม. ความสูงเท่ากับ 900 ซม. หรือคิดเป็นปริมาตรเท่ากับ 0.43 ลบ.ม.) และอัตราไหลของแก๊สสังเคราะห์ =  $0.073 \times \frac{\pi}{4} \times (0.248)^2 \times 3600$

$$= 12.69 \text{ ลบ.ม./ชม.}$$

$$\text{กำลังผลิตน้ำมันสังเคราะห์} = 70 \text{ แกลลอน/วัน หรือ } 11.04 \text{ ลิตร/ชม.}$$

ดังนั้น ถ้าอัตราไหลของแก๊สสังเคราะห์เหลือเพียง 1.74 ลบ.ม./ชม. กำลังผลิตน้ำมันสังเคราะห์จะเหลือเพียง  $\frac{1.74}{12.69} \times 11.04 = 1.51 \text{ ลิตร/ชม.}$  ซึ่งเป็นถึง 3 เท่า ของค่าที่ออกแบบไว้ นั่นคือ แพคเกจแห่งความปลอดภัย เท่ากับ 3.0 และเนื่องจากข้อจำกัดความสูงของห้องปฏิบัติการวิศวกรรมเคมี จึงเลือกความสูงของ เครื่องปฏิกรณ์เท่ากับ 5.7 ม.

เส้นผ่านศูนย์กลางของท่อ (ที่มีปริมาตรเท่ากับของพารีย์และ เรย์)

$$= \sqrt{\frac{0.43}{\frac{\pi}{4} \times 5.7}} = 0.310 \text{ เมตร}$$

เลือกท่อเหล็ก ขนาด 12 นิ้ว หรือ 0.3048 ม. ใช้ทำเครื่องปฏิกรณ์

ดังนั้น ขนาดของเครื่องปฏิกรณ์ที่ออกแบบขึ้นคือ สูง 5.7 ม. และเส้นผ่านศูนย์กลางเท่ากับ 0.3048 ม. (ดูรายละเอียดของเครื่องปฏิกรณ์ในรูป 3.1)

ปริมาณและชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ ใช้เท่ากับของพารีย์และ เรย์ นั่นคือ

$$\begin{aligned}
 \text{ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา} &= \frac{\text{อัตราไหลของแก๊สสังเคราะห์}}{\text{ความเร็วเชิงสเปซ}} \\
 &= \frac{12.69}{200} = 0.063 \text{ ลบ.ม.}
 \end{aligned}$$

หรือประมาณ 29.2 กิโลกรัม

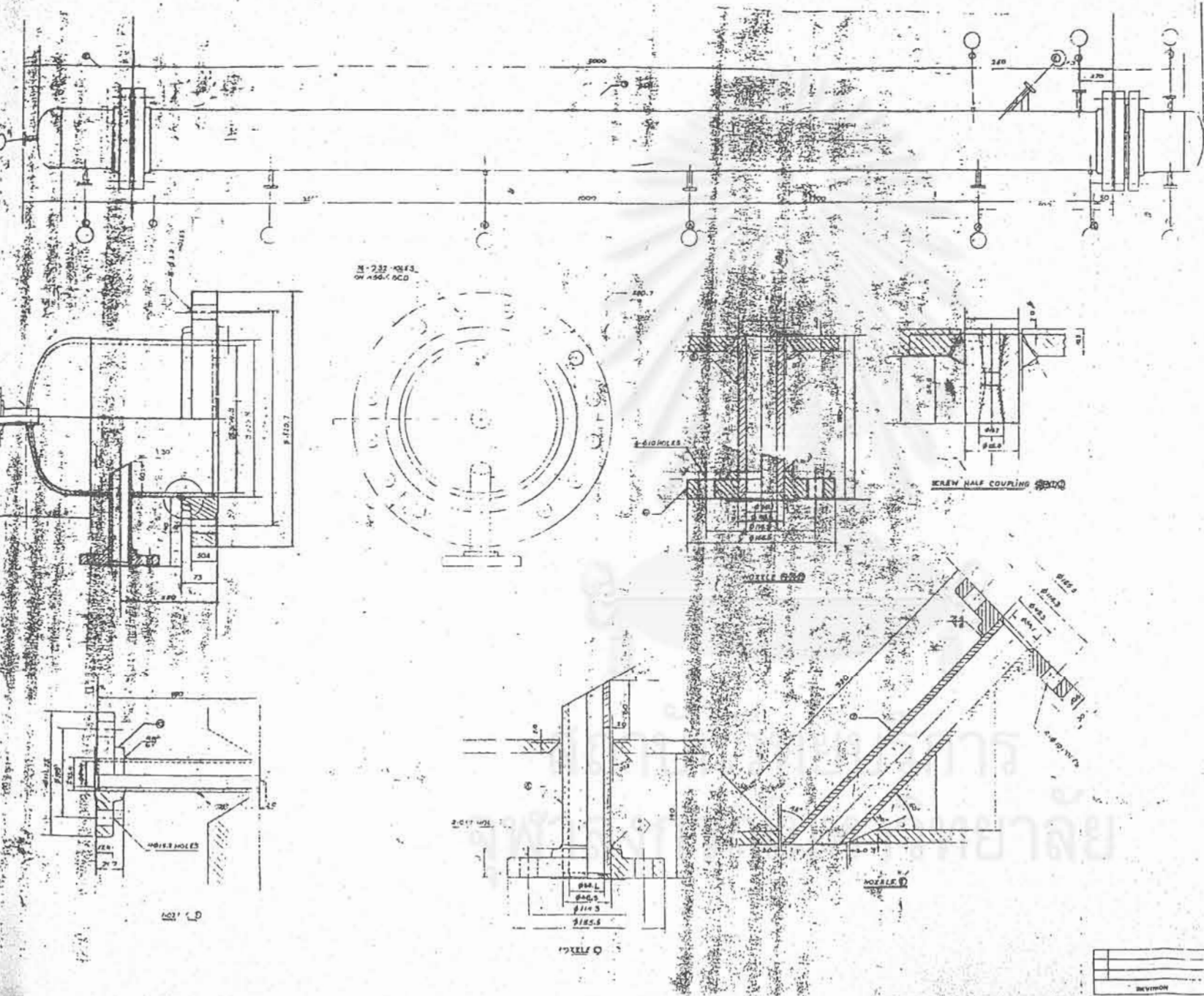
### การสร้างเครื่องปฏิกรณ์

เครื่องปฏิกรณ์ชุดนี้สร้างโดยบริษัทชินไทย จำกัด และได้บริจาคให้กับโครงการวิจัยนี้ ระยะเวลาการสร้างประมาณ 1 เดือน

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รูปที่ 3.1 แสดงแบบของเครื่องปฏิกรณ์ผลิตน้ำมันสังเคราะห์

(ออกแบบโดยบริษัทซิโนเพทเอ็นจิเนียริงแอนด์คอนสตรัคชั่น จำกัด)



**DESIGN/OPERATING DATA**

CODE	ISOM SECT III DIV 1
DESIGN PRESSURE	3.20 MEGAPA
DESIGN TEMPERATURE	370 °C
OPERATING PRESSURE	
OPERATING TEMPERATURE	350 °C
HYDROTEST PRESSURE	
WELD MATERIAL	
CORROSION ALLOWANCE	1.5 MM
INSULATION THICKNESS	30 MM
STRESS RELIEVING	
SPECIAL HEAT TREATMENT	
RADIO SHADOW	
JOINT EFFICIENCY	90% (EXHAUSTED)
WEAR FORCE	
MAX. MOMENT	
PAINT	DRUM PAINT
INSULATION	GLASS WOOL

QTY	SIZE	WELD	FINISH	SERVICE	NO. OF	REMARK
1	12"	300	RF		3	300
1	12"	300	RF		3	300
1	12"	300	RF		3	300
1	12"	300	RF		3	300
1	12"	300	RF		3	300
1	12"	300	RF		3	300
1	12"	300	RF		3	300

**MATERIAL LIST (PER SET)**

QTY	DESCRIPTION	UNIT	REMARK
1	CAP 12"		
1	FLANGE 12" X 300 SCH 80		
1	WELDED HALF COUPLING 12"		
1	NOZZLE NECK 12" X 300 SCH 80		
1	NOZZLE FLANGE 12" X 300 SCH 80		
1	NOZZLE NECK 12" X 300 SCH 80		
1	NOZZLE FLANGE 12" X 300 SCH 80		
1	NOZZLE NECK 12" X 300 SCH 80		
1	NOZZLE FLANGE 12" X 300 SCH 80		
1	NOZZLE NECK 12" X 300 SCH 80		
1	NOZZLE FLANGE 12" X 300 SCH 80		

**SENO-THAI ENGINEERING AND CONSTRUCTION CO., LTD.**  
39 SENO ROAD BANGKOK THAILAND TELEPHONE 234 2431

FOR \_\_\_\_\_

TITLE \_\_\_\_\_

DESIGNED	DATE	JOB NO.
DRAWN	SCALE	DWG. NO.
CHECKED	DATE	
APPROVED	DATE	



## บทที่ 4

### การทดลองการทำงานของโรงงานต้นแบบผลิตน้ำมันสังเคราะห์

#### 1. การเตรียมการและการตรวจสอบความพร้อมของอุปกรณ์ (ดูรูป 4.1 และ 4.2 ประกอบ)

1.1 ตรวจสอบเตาผลิตแก๊สสังเคราะห์ (R101) ว่ามีเชื้อเพลิงพร้อมที่จะทำการเดินเครื่อง ผ่าช่องเติมเชื้อเพลิงปิดสนิท ผ่าและวาล์วช่องขจัดเก๊า (CV101) ปิดสนิท ผ่าอากาศเข้าปิดอยู่ทุกจุด เชื้อเพลิงที่ใช้เป็นซีลี้อยผสมกับถ่าน ในอัตราส่วน ซีลี้อย : ถ่าน เท่ากับ 2 : 1 ส่วนช่องกลางของเตาผลิตแก๊สสังเคราะห์จะใส่ถ่านเพียงอย่างเดียว

1.2 ตรวจสอบโคลนดักฝุ่น (S201) และ (S202) ให้วาล์วดำบน (CV201) เปิด และตัวล่าง (CV202) ปิดอยู่

1.3 ตรวจสอบครีบบอร์ว่ามีน้ำในถังพัก (D201) เพียงพอ และน้ำไม่มีฝุ่นตะกอน

1.4 ตรวจสอบเครื่องสูบล้าง (P202) ตรวจสอบให้สายพานดึง มีน้ำมันอยู่ภายในเครื่องสูบล้าง ทดลองหมุนวงล้อเครื่องสูบล้างให้ไม่มีสิ่งติดขัด

1.5 เตรียมสารละลายโมโนเอทานอลามีน ความเข้มข้น 12.2% จำนวน 150 ลิตร ในถังโมโนเอทานอลามีน (D203) ซึ่งทำด้วยเหล็กกล้าไร้สนิม สารละลายโมโนเอทานอลามีนที่ใช้เป็นกรดทางการค้า ความเข้มข้นเท่ากับ 99.9% ในระหว่างการเตรียมต้องระวังไอของสารละลายโมโนเอทานอลามีน อย่าให้เข้าตาหรือสูดดมเข้าร่างกาย

1.6 ละลายไซ (โพสิเอธิลีน) จำนวน 272 กิโลกรัม พร้อมทั้งผสมตัวเร่งปฏิกิริยา คือ เหล็ก เป็นจำนวน 29.2 กิโลกรัม

1.7 ไซที่ละลายแล้วพร้อมตัวเร่งปฏิกิริยาจะเติมเข้าในหอบปฏิกรณ์เคมี (R301) ทางช่องป้อน F301 โดยขณะที่เติมจะเปิดเครื่องอัดลม (C301) ให้ลมผ่านเข้าด้านล่าง เครื่องปฏิกรณ์เคมี เพื่อพองให้ไซและตัวเร่งปฏิกิริยาไม่ตกผ่านตะแกรงลงมาถึงที่ก้น หอบปฏิกรณ์เคมี (ก่อนเปิดเครื่องอัดลม ต้องเปิดระบบน้ำหล่อเย็น (Cooling Tower) ก่อนเสมอ

1.8 สูบสารละลายโมโนเอทานอลามีน ที่เตรียมไว้จากถังเก็บ (D203) เข้าสู่ หอดูดซึม (T201) ทางถังพัก (D202) โดยใช้เครื่องสูบลม P204

1.9 สูบสารละลายโมโนเอทานอลามีนจากหอดูดซึม ไปยังหอกลั่นสารดูดแก๊ส คาร์บอนไดออกไซด์ (T202) โดยใช้เครื่องสูบลม (P205) และกลับไปยังหอดูดซึมโดย เครื่องสูบลม (P203) ดูระดับของสารละลายในหอทั้งสองจากหลอดแก้วข้างหอ

1.10 ปรับการไหลเวียนของสารละลายในหอทั้งสองให้เท่ากัน เพื่อไม่ให้สารละลายท่วมหอใดหอหนึ่ง โดยปรับที่วาล์ว CV210, CV209, CV208 และ CV207

1.11 เปิดลวดความร้อน (Heater) ที่อยู่ในหม้อต้มซ้ำ (E205) จำนวน 3 ตัว และที่อยู่ด้านล่าง (Bottom) ของหอกลั่นสารจำนวน 1 ตัว ควรเปิดที่ละตัว ห่างกัน ประมาณ 5 นาที สำหรับลวดความร้อนที่ด้านล่างของหอกลั่นสารต้องให้ระดับสารละลายท่วมลวดความร้อนอยู่ตลอดเวลา

1.12 จัดบันทึกอุณหภูมิในหม้อต้มซ้ำ ทุก ๆ 10 - 15 นาที

1.13 เดินเครื่องเป่าลม (B201) และปรับวาล์ว CV216, CV217 ให้ลมเข้า ด้านล่างของหอกำจัดน้ำหอขาว (T203) และออกทางด้านบนหอสู่ภายนอกที่วาล์ว CV215

1.14 เปิดลวดความร้อน H201

1.15 จัดบันทึกอุณหภูมิ TI225, TI218 ถึง TI224

1.16 เมื่ออุณหภูมิที่จุด TI224 สูงขึ้นถึงประมาณ 100°C ให้เปลี่ยนทิศทางของลมมาเข้าทางด้านล่างของหอ กำจัดน้ำหอซ้าย (T204) บ้าง โดยการปรับวาล์ว CV214, CV215, CV216 และ CV217

1.17 จัดบันทึกอุณหภูมิ TI225, TI226 ถึง TI232

1.18 เมื่ออุณหภูมิที่จุด TI232 สูงขึ้นถึงประมาณ 100°C จะปิดลวดความร้อน

H201

1.19 ปิดเครื่องเป่าลม B201 ปรับวาล์ว CV214, CV215, CV216 และ CV217 ให้แก๊สที่มาจากหอดูดซึมเข้าทางด้านบนของหอกำจัดน้ำตัวใดตัวหนึ่ง แล้วออกทางด้านล่างไปยัง เครื่องอัดลม C301 ในขณะที่ปฏิบัติการเมื่อใช้หอกำจัดน้ำครบ 8 ชั่วโมงแล้ว จะปรับวาล์ว CV214-CV217 ไปใช้อีกหอหนึ่ง แล้วเปิดเครื่องเป่าลมและลดความร้อน H201 เพื่อไล่ไอน้ำที่อยู่ในหอกำจัดน้ำที่ใช้แล้วออก

## 2. เริ่มการทดลอง

2.1 จุดเตาผลิตแก๊สสังเคราะห์ (R101) โดยใช้ไฟล่อจากหัวเชื่อมแก๊ส เมื่อพบว่าไฟติดดีแล้ว จึงเสียบแท่งวัดอุณหภูมิเข้าไปภายในเตา ขณะที่จุดเตาต้องเปิดเครื่องสูบลม (P201) และเปิดระบบสกรับเบอร์ด้วย

2.2 งานกรณีที่ไซนหอบปฏิกรณ์เคมี (R301) หลอมเหลวเป็นสเลอรี่อยู่แล้ว แก๊สที่ได้จากเตาผลิตแก๊สสังเคราะห์จะปล่อยผ่านหน่วยกำจัดฝุ่นออกจากกระแสแก๊ส หน่วยดูดซึมแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ โดยใช้สารละลายโมโนเอทานอลามีน และหน่วยกำจัดน้ำโดยซิลิกาเจล (T203 หรือ T204) แล้วเข้าเครื่องอัดลม (C301) เพื่ออัดแก๊สเข้าสู่หอบปฏิกรณ์เคมีทางด้านล่างของหอ ในช่วงนี้ ลดความร้อนที่ข้างล่างของหอ (H301, H302, H303, H304) ต้องเปิดทำงานเพื่อให้ไซหลอมเหลวอยู่เสมอ โดยควบคุมอุณหภูมิอยู่ประมาณ 100°C

2.3 ค่อยๆ เพิ่มอุณหภูมิของไซโดยการปรับตัวควบคุมลดความร้อนให้มีอุณหภูมิสูงขึ้นทีละนิด จนได้อุณหภูมิที่ใช้ในการรีดิซ์ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ 250°C เวลาที่ใช้ในการรีดิซ์ประมาณ 1 วัน

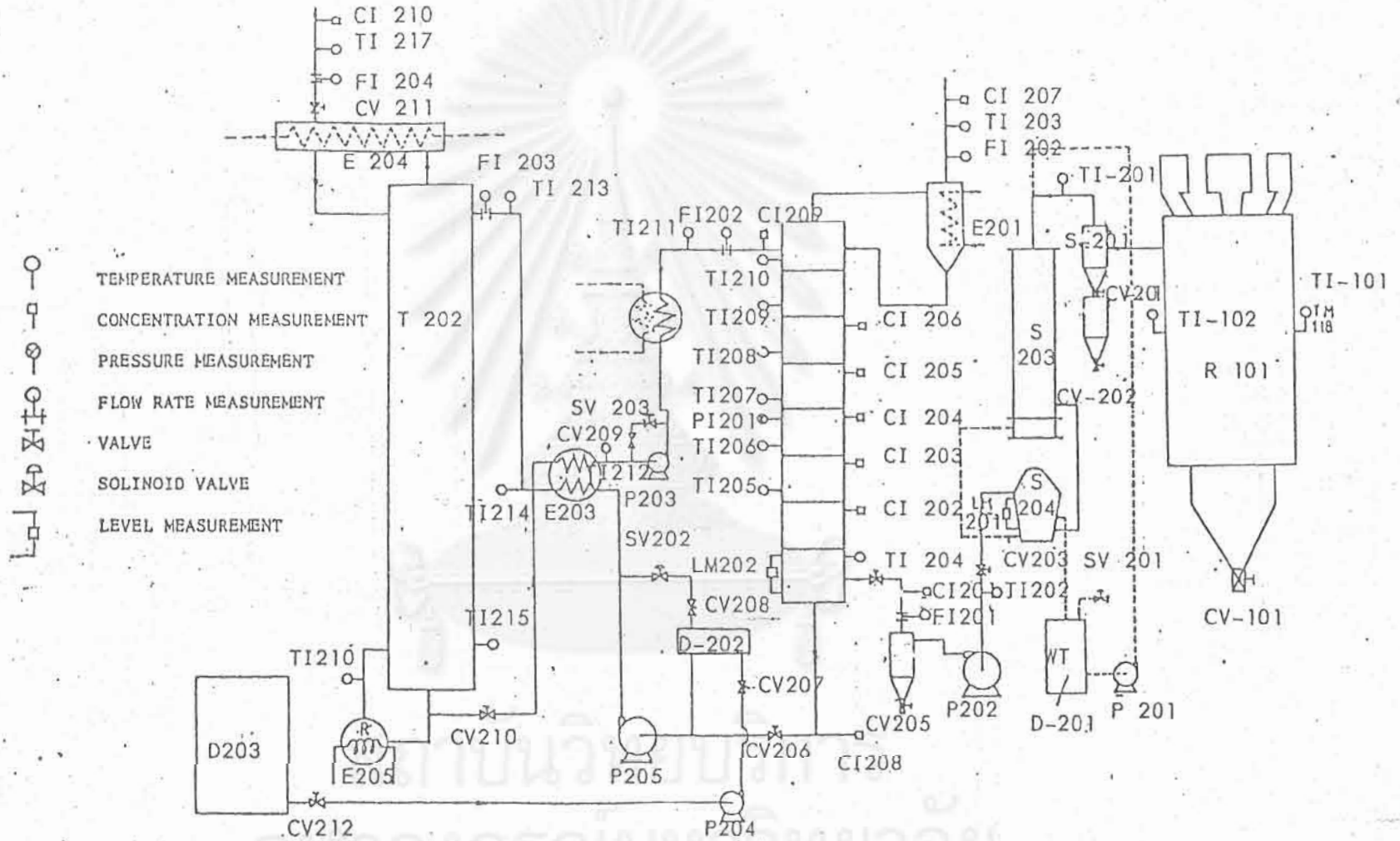
2.4 เพิ่มความดันภายในหอทีละน้อย โดยปิดวาล์วที่ทางออกด้านบนของเครื่องปฏิกรณ์เคมี ได้แก่ CV313, CV308, CV303 (ปิดอย่างช้า ๆ) และ CV302 และลดลดความร้อน H302 เนื่องจากลดความร้อนที่ตำแหน่งนี้มีโอกาสจะขาดได้ง่าย ความดันจะเพิ่มขึ้นจนถึง 10 บาร์ หลังจากนั้นแก๊สที่เกินจะถูกระบายออกทางวาล์ว CV311

2.5 เก็บตัวอย่างแก๊สขาเข้าเครื่องปฏิกรณ์เคมีที่ C1302 และขาออกเครื่องปฏิกรณ์เคมีที่ C1301 เพื่อนำไปวิเคราะห์โดยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี

2.6 วัดอัตราการไหลของแก๊สที่ทางออก (FI301) โดยใช้เวทเดตแก๊สมิเตอร์ และอัตราการไหลของแก๊สขาเข้าด้วยโรตاميเตอร์ เมื่ออัตราการไหลทั้งสองคงที่ถือว่าเข้าสู่ภาวะ steady state

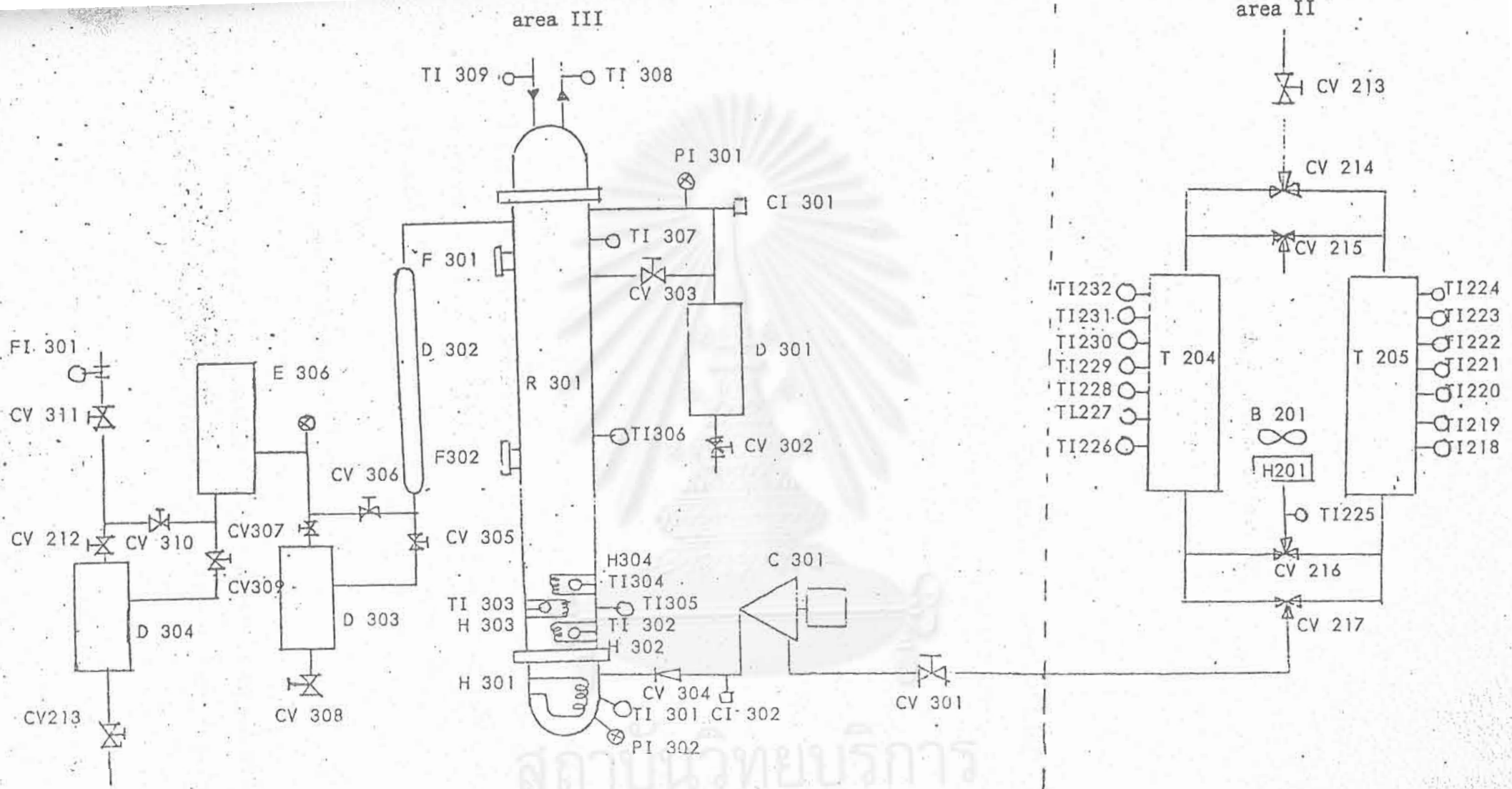


สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 4.1

แสดงแผนภาพของระบบเตาผลิตแก๊สสังเคราะห์และระบบทำแก๊สสังเคราะห์ใหม่บริสุทธิ์



รูป 4.2 แสดงแผนภาพของระบบเครื่องปฏิกรณ์

## ปัญหา อุปสรรค และการแก้ไข

5.1 ปัญหาการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยา

การรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาจะใช้แก๊สไฮโดรเจน ซึ่งจะต้องใช้เป็นปริมาณมาก ดังนั้นระบบจะต้องเป็นระบบปิด (closed-loop) เพื่อจะได้ใช้แก๊สไฮโดรเจนอย่างมีประสิทธิภาพ โดยได้ทดลองการรีดิวซ์ในฟลูอิดไคซ์เบด และในสเลอว์รี่เบด พบว่าการรีดิวซ์ในฟลูอิดไคซ์เบดตอนเริ่มต้น ลมจากเครื่องอัดอากาศจะทำให้เกิดปรากฏการณ์ฟลูอิดไคซ์ได้เป็นอย่างดี ทำให้การระบายความร้อนเป็นไปอย่างทั่วถึง ไม่ทำให้เกิดการสะสมความร้อนที่จุดใดจุดหนึ่ง แต่เมื่อเวลาผ่านไป เม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาจะเริ่มอุดตันที่ตะแกรงทางออกของแก๊ส ทางด้านบนของหอบปฏิกรณ์เคมี ทำให้การเดินของเบดแยกลง เกิดการสะสมตัวของความร้อนเป็นจุด ทำให้ลวดความร้อนขาด ส่วนในกรณีสเลอว์รี่เบดพบว่ามีปัญหาในเรื่องชนิดของไซที่ใช้ครั้งแรก เป็นแบบที่มีจุดหลอมเหลวต่ำ ไม่สามารถทนอุณหภูมิสูงได้ ไซจึงเสื่อมสภาพ นอกจากนี้ ไซที่กลายเป็นไอ ยังเข้าไปในเครื่องอัดอากาศ และแข็งตัวเกาะอยู่ภายในเครื่อง ซึ่งทำให้ต้องหยุดการทำงานเพื่อทำความสะอาดเครื่องอัดอากาศ การแก้ไขทำได้โดยเลือกไซไซที่มีจุดหลอมเหลวสูงขึ้น โดยใช้ไซพอลิเอธิลีน และได้เปลี่ยนจากระบบปิด เป็นระบบเปิด โดยไม่ใช้แก๊สไฮโดรเจนจากถัง แต่ใช้แก๊สไฮโดรเจนที่ได้จากเตาผลิตแก๊สสังเคราะห์ ซึ่งก็ทำให้การรีดิวซ์ใช้เวลานานมากขึ้น

5.2 ปัญหาการขาดของลวดความร้อน

เนื่องจากความร้อนที่ให้กับเบด เป็นความร้อนที่ได้จากลวดความร้อน ดังนั้นการระบายความร้อนออกจากผิวของลวดความร้อนจึงสำคัญมาก การแก้ปัญหานี้จึงได้เลือก

เบดเป็นแบบสเลอร์รีเบด นอกจากนี้ การควบคุมอุณหภูมิของสวดความร้อนแต่ละตัวก็มี ความสำคัญมาก การเพิ่มอุณหภูมิแต่ละ 5°C จะต้องรอให้อุณหภูมิภายในเบดเท่ากัน ทุกจุด จึงเพิ่มอุณหภูมิ เพื่อนำให้ความร้อนที่จุดใดจุดหนึ่งมากเกินไป

นอกจากนี้สวดความร้อนที่ใช้จะต้องทำด้วยเหล็กไร้สนิม (Stainless Steel) และมีการเชื่อมตีพอกที่จะรับความดันได้ 15 บาร์ขึ้นไป

### 5.3 ปัญหาการกัดกร่อนของหน่วยดูดซึมแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

หน่วยนี้ใช้สารละลายเอมีนเอานการดูดซึมแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ พบปัญหา การกัดกร่อน โดยจะมีการกัดกร่อนมากกับโลหะพวกทองแดง และทองเหลือง จึงทำการ แก้ไขโดยเปลี่ยนชิ้นส่วนต่าง ๆ ในระบบที่ทำด้วยทองแดงหรือทองเหลือง ให้เป็นเหล็กกล้า ไร้สนิม หรือเป็นอะลูมิเนียม (Aluminium) เช่น วาล์วทองเหลืองเปลี่ยนเป็นวาล์ว เหล็กกล้าไร้สนิม ท่อทองแดงที่ใช้เป็นปลอกหุ้มเทอร์โมคัปเปิล (Thermocouple) เปลี่ยนเป็นท่อเหล็กกล้าไร้สนิม, ขดท่อทองแดงในเครื่องแลกเปลี่ยนความร้อน (Heat Exchanger) เปลี่ยนเป็นอะลูมิเนียม ฯลฯ

### 5.4 ปัญหาพลังงานไฟฟ้าภายในดีกไม่พอ

พบว่าเมื่อเดินเครื่องปฏิกรณ์ พร้อมกับหน่วยดูดซึมแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ พร้อมกัน ภาพลังงานดีกไม่พอ จึงได้ใช้เซเดียมไฮดรอกไซด์เม็ด บรรจุานหอ (T205) ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 27 ซม. สูง 0.86 เมตร ในการจับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ แทนหน่วยดูดซึมแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์





บทที่ 6

ผลการทดลอง

เนื่องจากพบปัญหาและอุปสรรคมากในการเดินระบบเครื่องปฏิกรณ์ ดังนั้นในการวัดผลทดลอง จึงวัดเพียงค่าเดียว โดยจะรอกจนกระทั่งอัตราไหลของแก๊สเข้าและออกจากเครื่องปฏิกรณ์คงที่ที่ความดันบรรยากาศ แล้วจึงเพิ่มความดันของเครื่องปฏิกรณ์เป็น 10 บรรยากาศ จากนั้นจะรอกจนกระทั่งอัตราไหลเข้าออกเครื่องปฏิกรณ์คงที่อีกครั้ง แล้วจึงจับตัวอย่างแก๊สเข้าและออกเครื่องปฏิกรณ์มาวัดองค์ประกอบภายใน

6.1 เมื่อแก๊สไม่ผ่านหอ NaOH (T205)

อุณหภูมิ 250 °ซ

ความดัน 10 บรรยากาศ

อัตราไหล (ม <sup>3</sup> /ชม.) (กรัมโมล/ชม.)	แก๊สขาเข้า		แก๊สขาออก	
	14.62		14.68	
	652.87		655.36	
องค์ประกอบ	%	กรัมโมล/ชม	%	กรัมโมล/ชม
N <sub>2</sub>	58.54	382.14	58.83	385.55
O <sub>2</sub>	3.43	22.39	3.50	22.94
H <sub>2</sub>	3.08	20.11	2.97	19.46
CO <sub>2</sub>	12.08	78.86	12.57	82.38
CO	18.54	121.04	17.85	116.98
H <sub>2</sub> O	4.34	28.33	4.28	28.05

H<sub>2</sub> conversion = 3.23 % \*

CO conversion = 3.35 % \*

\*ค่า % conversion น้อยมาก เมื่อเทียบกับ error ที่เกิดจากการวัด

## 6.2 เมื่อแก๊สผ่านท่อ NaOH (T205)

อุณหภูมิ 250 °ซ

ความดัน 10 บรรยากาศ

ผลการวิเคราะห์แก๊สขาเข้าและออกจากเครื่องปฏิกรณ์ แสดงในตารางที่ 6.1 และ

### 6.2 ตามลำดับ

ตาราง 6.1 แสดงผลวิเคราะห์แก๊สขาเข้าและออกจากเครื่องปฏิกรณ์ โดยใช้เครื่องแก๊สโครมาโตกราฟพีแบบ TCD

อัตราไหล ( $\text{ม}^3/\text{ชม.}$ ) (กรัมโมล/ชม)	แก๊สขาเข้า			แก๊สขาออก		
	%	กรัมโมล/ ชม.	กรัม/ชม.	%	กรัมโมล/ ชม.	กรัม/ชม.
		1.60		1.50		
		71.40		66.96		
องค์ประกอบ	%	กรัมโมล/ ชม.	กรัม/ชม.	%	กรัมโมล/ ชม.	กรัม/ชม.
$\text{N}_2$	73.77	52.67	1,474.76	81.37	54.49	1,525.72
$\text{O}_2$	19.27	13.76	440.32	11.75	7.87	251.84
$\text{H}_2$	0.12	0.09	0.18	0.05	0.03	0.06
CO	0.78	0.56	15.68	0.06	0.04	1.12
$\text{CO}_2$	0.80	0.57	25.08	0.36	0.24	10.56
$\text{H}_2\text{O}$	5.25	3.75	67.5	6.39	4.28	77.04

$\text{H}_2$  converted = 0.06 กรัมโมล/ชม.

CO converted = 0.52 กรัมโมล/ชม.

จากตารางข้างบนพบว่า

$\text{H}_2$  conversion = 66.67 %

CO conversion = 92.86 %

ตาราง 6.2 ผลการวิเคราะห์แก๊สขาเข้าและออกจากเครื่องปฏิกรณ์ โดยใช้  
เครื่องแก๊สโครมาโตกราฟีแบบ FID

องค์ประกอบ	แก๊สขาเข้า (%)	แก๊สขาออก (%)
C <sub>1</sub> - C <sub>4</sub>	95.19	31.22
C <sub>5</sub>	0.33	19.16
C <sub>6</sub>	2.86	25.17
C <sub>7</sub>	0.33	3.69
C <sub>8</sub>	0.68	12.02
C <sub>9</sub>	0.31	6.21
C <sub>10</sub> <sup>+</sup>	0.31	2.54

จากตาราง 6.2 จะพบว่า ผลิตภัณฑ์จะเป็นไฮโดรคาร์บอนที่มีคาร์บอนอะตอมอยู่แ  
ช่วง 1 ถึง 10 เป็นส่วนใหญ่ ดังนั้น อัตราส่วน H/Cเฉลี่ยของผลิตภัณฑ์การอยู่แช่วง  
2.2 ถึง 4 ดังตารางที่ 6.3

ตาราง 6.3 อัตราส่วน H/C ของไฮโดรคาร์บอนช่วง C<sub>1</sub> ถึง C<sub>10</sub>

Hydrocarbon Name	Formula	H/C ratio
Methane	CH <sub>4</sub>	4
Ethane	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	3
Propane	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	2.67
Butane	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	2.5
Pentane	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	2.4
Hexane	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	2.33
Heptane	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	2.29
Octane	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	2.25
Nonane	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	2.22
Decane	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	2.20

ในกรณีที่ CO ในตาราง 6.1 (ซึ่งมีมากเกินพอ) ถูกเปลี่ยนเป็นไฮโดรคาร์บอนหมด ถ้าสมมุติว่า  $H/C \cong 3.0$  (นั่นคือเฉลี่ยเทียบเท่ากับ Ethane) และ H<sub>2</sub> ที่หายไปถูกเปลี่ยนไปเป็นไฮโดรคาร์บอนหมด (กรณีที่ดีที่สุด) CO ที่ถูกเปลี่ยนไปเป็นไฮโดรคาร์บอนจะเท่ากับ

$$(0.06) (2)/(3) = 0.04 \text{ กรัมโมล/ชั่วโมง}$$

แต่ CO หายไปทั้งหมด 0.52 กรัมโมล/ชั่วโมง ดังนั้น ที่เปลี่ยนไปเป็น Coke, ผลิตภัณฑ์ชนิดอื่น และ/หรือ ถูกดูดหายไป หรือสะสมในระบบ = 0.48 กรัมโมล/ชั่วโมง

ดังนั้น อัตราการเกิดไฮโดรคาร์บอนทั้งหมด

$$= 0.06 \times 2 + 0.04 \times 12$$

$$= 0.60 \text{ กรัม/ชั่วโมง}$$

$$\begin{aligned} \text{อัตราเข้าของ (CO + H}_2\text{)} &= 15.68 + 0.18 \quad \text{กรัม/ชั่วโมง} \\ &= 15.86 \quad \text{กรัม/ชั่วโมง} \end{aligned}$$

$$\% \text{ yield ของไฮโดรคาร์บอนโดยน้ำหนัก} = \frac{0.60}{15.86} \times 100 = 3.78 \%$$

$$\begin{aligned} \text{Space Time Yield (STY) โดยน้ำหนัก} &= \frac{0.60}{29.2} \times 1000 \\ &= 2.05 \times 10^{-5} \quad \text{ต่อชั่วโมง} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Selectivity ของไฮโดรคาร์บอน (คิดจาก CO)} &= \frac{0.04}{0.56} \times 100 \\ &= 7.14 \% \end{aligned}$$

สถาบันวิทยบริการ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



บทที่ 7

สรุปผลการทดลองและวิเคราะห์ผล

ผลการทดลอง เมื่อแก๊สขาเข้าไม่ได้ผ่านหอดูดซึมแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ เนื่อง จากกำลังไฟฟ้าไม่เพียงพอในการเดินเครื่องทั้งระบบ องค์ประกอบของแก๊สจะเป็นดังนี้

แก๊ส	%
N <sub>2</sub>	58.54
O <sub>2</sub>	3.43
H <sub>2</sub>	3.08
CO <sub>2</sub>	12.08
CO	18.54
H <sub>2</sub> O	4.34

% conversion ของ H<sub>2</sub> และ CO มีค่าค่อนข้างต่ำ อาจเนื่องมาจากองค์ ประกอบของแก๊สขาเข้ามีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในปริมาณสูง จึงได้สร้างหอบรรจุ NaOH ขึ้นเพื่อเป็นหอดูดจับ CO<sub>2</sub> (รูป 7.1) ได้องค์ประกอบของแก๊สเป็นดังนี้

แก๊ส	%
N <sub>2</sub>	73.77
O <sub>2</sub>	19.27
H <sub>2</sub>	0.12

แก๊ส	% (ต่อ)
CO <sub>2</sub>	0.80
CO	0.78
H <sub>2</sub> O	5.25

แต่จากการที่แก๊สต้องผ่านหอนี้ก่อน ทำให้อัตราไหลของแก๊สตกลงอย่างมาก เนื่องจาก NaOH ที่บรรจุเป็นลักษณะเม็ด เมล็ดก็สที่มีความชื้นผ่านเข้ามา ทำให้เม็ด NaOH เยี่ยมรวมตัวเป็นก้อน แก๊สจึงผ่านได้ยากขึ้น แต่ก็ทำให้ค่าการเปลี่ยน (conversion) ของแก๊สไฮโดรเจนกับคาร์บอนมอนอกไซด์มีค่าสูงมากขึ้น คือจาก 3.23 % เป็น 66.67% สำหรับ H<sub>2</sub> และ 3.35% เป็น 92.86% สำหรับ CO

อุปสรรคที่ไม่สามารถดำเนินการให้บรรลุวัตถุประสงค์ของโครงการที่ได้เสนอไว้คือ

### 1) ตัวให้ความร้อนแก่เครื่องปฏิกรณ์

ตัวให้ความร้อนภายในเครื่องปฏิกรณ์ ควรได้มาจาก ไอน้ำ (steam) แต่เนื่องจากไม่มีหม้อต้มไอน้ำ (boiler) จึงต้องใช้สวดความร้อน ซึ่งไม่เหมาะสมเท่าที่ควร การใช้สวดความร้อนมักจะมีปัญหาการขาดของสวดความร้อน เนื่องจากการระบายความร้อนที่ผิดพลาดไม่ดีพอ อาจเกิดความร้อนที่จุดใดจุดหนึ่งมากเกินไป (hot spot) ซึ่งนอกจากจะทำให้สวดความร้อนขาดแล้ว ยังทำให้ไซพอลีเอธิลีนแวกซ์ ซึ่งเป็นตัวกลางอยู่ในระบบ เกิดการลุกไหม้ กลายเป็นโค้ก ติดอยู่บนผิวของสวดตัวนำความร้อน

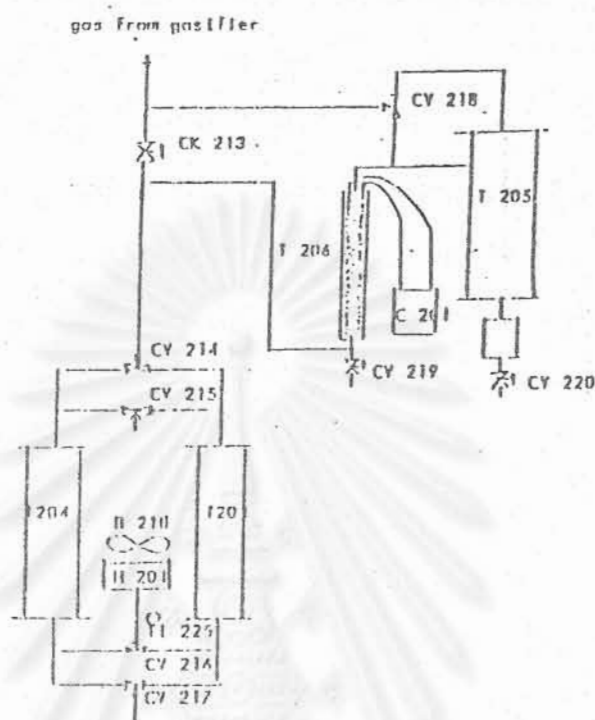
### 2) ปริมาณของ N<sub>2</sub> ในแก๊สสังเคราะห์

การใช้อากาศหรือกระแสแก๊สที่มี N<sub>2</sub> บ่อยมาก ทำให้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยน (% conversion) ต่ำลง จึงได้สองผสมแก๊ส O<sub>2</sub> เข้าไปมาก ๆ ทางเตาผลิตแก๊สสังเคราะห์ ปรากฏว่าผนังของเตาชั้นในเกิดการทะลุ ดังนั้นจึงควรมีการออกแบบใหม่ เพื่อให้ทนต่ออุณหภูมิสูง ในขณะที่ทำงานด้วย O<sub>2</sub> ปริมาณมาก ๆ

### 3) ระบบกำจัดความชื้น

เนื่องจากการขาดประสิทธิภาพในการออกแบบเครื่องมือที่ทำงานภายใต้ความดันสูง จึงวางตำแหน่งเครื่องดูดความชื้น (Dehydrator) ไว้ก่อนเครื่องอัด (compressor) ซึ่งไม่เหมาะสมนัก และควรให้ความดันภายในระบบเป็นบวกเสมอ (positive)

การติดตั้งเครื่องทำความเย็น (refrigerator) ดังแสดงในรูป 7.1  
 จะช่วยลดปริมาณความชื้นลงได้ แต่ไม่สามารถเดินเครื่องนาน ๆ ได้



C 201 = compressor of refrigerator

T 205 = NaOH Tower

T 206 = refrigerator

รูปที่ 7.1 แสดงส่วนของระบบที่ติดตั้งเพิ่มเติมเพื่อกักน้ำ  
 และการบำบัดออกไซด์

#### 4) การที่ระบบเข้าสู่ Steady State

การที่ระบบให้เข้าสู่ steady state ต้องใช้เวลานานมาก เนื่องจากระบบค่อนข้างใหญ่ และการควบคุมเงื่อนไขต่าง ๆ ทั้งที่ทางเข้า และภายในระบบให้อยู่เ็นเวลานานพอที่ระบบจะเข้าสู่ steady state นั้น ยังทำได้ลำบาก ผลก็คือ ผลการทดลองที่ได้มามีความไม่แน่นอนค่อนข้างมาก เพราะมีเพียงบางจุด และต้องการผลการวิเคราะห์ผลโดยใช้สมมติฐานว่าทั้งระบบเข้าสู่ steady state เรียบร้อยแล้ว



เอกสารอ้างอิง

1. Hu, Y.C. "Unconventional olefin process" Hydrocarbon Processes, May, (1983) : 88-96
2. Schroeder, W.C., Benson, H.E. and Field, J.H. in Unit Process in Organic Synthesis (Groggins, P.H. ed.), 5<sup>th</sup> ed, pp. 651-693, McGraw-Hill, Kogakusha, 1958
3. 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
4. Storch, H.H., Golumbic, N. and Anderson, R.B. in The Fischer-Tropsh and Related Synthesis John Wiley and Son. New York, 1951
5. Rickena, M.L., Vickns, A.G. Haunn, E.C. and Koltz, R.C., "A Comparison of Fischer-Tropsh Reactors" CEP April, (1982) : 86-90
6. Poutsma, M.L. "Assesment of Advanced Process Concepts for Liquefaction of Low H<sub>2</sub> : CO Ratio Synthesis Gas Based on the Kolbel Slurry Reactor and Molbil-Gasoline Process" in contract No. W-7405-eng-26 Oak Ridge National Laboratory Feb., 1984
7. Sakai, T. and Kunugi, T., Sekigu Gakkai Shi 17, (1974):863.
8. Bussemeier, B., Frohning, C.D. and Cornils, B., "Lower Olefin via Fischer-Tropsh" Hydrocarbon Processing, Nov., (1976):105-112

9. 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
10. Hall, c.c., Gall, D. and Smikth, S.L., "A Comparison of the Fixed-Bed, Liquid Phase ("Slurry"), and Fluidized-Bed Techniques in the Fischer-Tropsh Synthesis" J. Institute of Petroleum 38(1952):845-867
11. 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
12. 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
13. 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
14. Schlesinger, M.D., Crowell, J.H., Leva, M. and Storch, M.H., "Fischer-Tropsch Synthesis in slurry Phase" Ind. Eng. Chem. 43, (1951): 1474-1479
15. Satterfield, C.N. and Huff, G.A., Jr., "Carbon Number Distribution of Fischer-Tropsch Slurry Reactor" J. of Catalysts 73(1), (1982) : 187
16. Madon. R.J., J. of Catalysis, 57, (1979) : 183

17. Dry, M.E. "Prediction carbonation rate on iron catalyst" Hydrocarbon Processing Feb., (1980) : 92-94.
18. 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 Reactor" Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 20(4), (1981) : 666-670
19. Baird, M.J., Schehl, R.R., Haynes, W.P. and Cobb, J.T., Jr. "Fischer-Tropsch Processes Investigated at the Pittsburgh Energy Technology Center since 1944" Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 19, (1980) : 175-191.
20. Shah, Y.T., Kelkar, B.G., Godhole, S.P. and Deckwer, W.d., "Design Parameter Estimation for Bubble Column Reactors" AICHE J. 23(3), (1982) : 353-378
21. Tarhan, M.O. in Catalytic Reactor Design pp. 251-299, McGraw-Hill, New York, 1983
22. Deckwer, W.D. "FT process alternative hold promise" Oil & Gas J. 78(45), (1980):198-213
23. Schlesinger, M.D., Benson, H.E., Murphy, E.M. and Storch, H. H. "Chemicals from the Fischer-Tropsch Synthesis" Ind. Eng. Chem. 46(6), (1954):1322-1326
24. Fischer, F., Roelen, O. and Feisst, W., Brennst Chem. 13 (1932):461-468
25. Calderbank. P.H., Evans, F., Farley, E., Jepson, G. and Poll, A., "Rate Processes in the Catalyst-Slurry Fischer-Tropsch Reaction" CATALYSIS IN PRACTICE, Symposium Proceeding. Institution of Chemical Engineers, pp. 66-74, London, 1963.

26. Kolbel, H. and Ralek, M., "Fischer-Tropsch-Synthese" in *Chemicrohstoffeaus Kohle* (Jalbe, J. and verlag, G.T. eds.), Stuttgart, pp.257, 1977
27. Kolbel, H. and Ralek, M. "The Fischer-Tropsch Synthesis in the Liquid Phase" Catal. Rev-Sci. Eng. 27(2), (1980) : 225
28. Mohammed, M.S. Dr.-Ing Thesis, Technische Univeritat, Berlin, 1977.
29. Mohammed, M.S., Schmidt, B., Schmidt, D. and Ralek, M., Chem. - Ingr.-Tech. 51, (1979):739
30. Satterfield, C.N. and Stenger, H.G., "Fischer-Tropsch Synthesis on a Precipitated Mu/Fe Catalyst in a Well-Mixed Slurry Reactor" Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 23(1), (1984):26-29
31. Satterfield, C.N. and stenger, H.G., "Fischer-Tropsch Synthesis in a Slurry Reactor:Precipitated Iron-Copper-Potassium Catalyst" Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 23 (4), (1984):849-851
32. Deckwer, W.D., Louisi, Y., Zaidi, A. and Ralek, M., "Hydrodynamic Properties of the Fischer-Tropsch Slurry Process" Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. (ac4), (1980) : 699-708
33. Deckwer, W.D., Serpemen, Y., Ralek, M. and Schmidt, B., "Modeling the Fischer-Tropsch Synthesis in the slurry Phase" Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 21(2), (1982):231-241
34. Satterfield, C.N. and Huff, G.A., Jr., "Effects of Mass Transfer on Fischer-Tropsch Synthesis in Slurry Reactors" Chem. Eng. Sci. 35, (1980):195-202

35. Satterfield, C.N. and Stenger, H.G., "Effect of Liquid Composition on the Slurry Fischer-Tropsch Synthesis I. Rate of Reaction, 2 Product Selectivity" Ind. Eng. Chem. Process Res.Dev. 24(2), (1985):407-411, 411-415
36. Huff, G.A., Jr., and Satterfield, C.N., "Stirred Autoclave Apparatus for Study of the Fischer-Tropsch Synthesis in a Slurry Bed 1) Reactor and Trapping Procedures " Ind. Eng. Chem. Fundam. 22(2), (1983) : 258-263
37. Huff, G.A., Jr. and Satterfield, C.N., "Stirred Autoclave Apparatus for Study of the Fischer-Tropsch Synthesis in a Slurry Bed 2) Analytical Procedures " Ind. Eng. Chem. Fundam. 22(2), 1983:258-263.
38. 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
39. Huff, G.A., Jr. and Satterfield, C.N., "Same Kinetic Design Considerations in the Fischer-Tropsch Synthesis on a Reduced Fused-Magnetite Catalyst" Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev. 23(4), (1984):851-854
40. Stern, D., Bell, A.T. and Heinemann, H., "Effect of Mass Transfer on the Performance of Slurry Reactors Used for Fischer-Tropsch Synthesis" Chem. Eng. Sci. 38(4), (1983) : 579-605.
41. Buker, D.B. "Some Comments on Models for Fischer-Tropsch Reaction in Slurry Bubble Column Reactors" Chem. Eng. Sci. 38(3), (1983):441-446



42. Dictor, R.A. and Bell, A.T., "on line Analysis of Fischer-Tropsch Synthesis Products" Ind. Eng. Chem. Fundam. 23(2), (1984):252-256
43. Albal, R.S., Shah, Y.T., Carr, N.L. and Bell, A.T., "Mass Transfer Coefficients and Solubilities for Hydrogen and Carbonmonoxide under Fischer-Tropsch Conditions" Chem. Eng. Sci. 39(5), (1984) : 905-907
44. Novak. S. and Madon, R.J., "Model of Hydrocarbon Product Distribution in Fischer-Tropsch Synthesis 2. Model for Hydrocarbon Chain Growth and Cracking" Ind. Eng. Chem. Fundam. (1984):274-280
45. Deckwer, W.D., Serpemen, Y., Ralek, M., and Schmidt, B. "On the Relevance of Mass Transfer Limitations in the Fischer-Tropsch Slurry Process" Chem. Eng. Sci. 36, (1981) : 765-771.

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย