

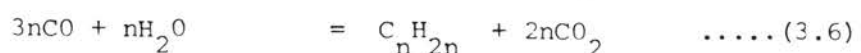
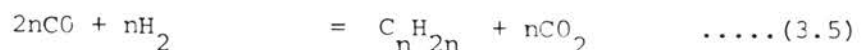
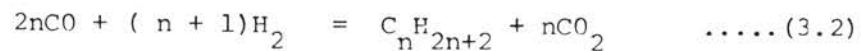
### บทที่ 3

#### การสังเคราะห์แบบฟิสเชอร์-โทรป

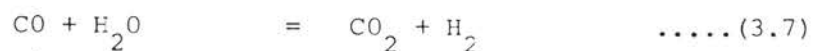
##### 3.1 เทอร์โมไดนามิกส์ของปฏิกิริยาฟิสเชอร์-โทรป

(Thermodynamics of Fischer-Tropsch Reactions)

ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ระบบฟิสเชอร์-โทรป ในการผลิตพาราฟินและโอเลฟิน สามารถเขียนแทนด้วยสมการ ดังต่อไปนี้ (38,75)



น้ำจะเป็นผลิตภัณฑ์แรกที่เกิด (primary product) หลังจากนั้นน้ำจะทำปฏิกิริยากับก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ โดยปฏิกิริยาวอเตอร์-แก๊สชิฟท์ (water-gas shift reaction) ดังสมการ



ปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟท์

สมการที่ 3.2 และ 3.3 จะเกิดจากการรวมสมการที่ 3.1 เข้ากับสมการที่ 3.7 และเช่นเดียวกันสมการที่ 3.5 และ 3.6 เกิดจากการรวมสมการที่ 3.4 เข้ากับสมการ 3.7

นอกจากนี้การปฏิบัติการที่อุณหภูมิสูงจะเกิดคาร์บอนอิสระขึ้นด้วย ตามปฏิกิริยาบัวดาร์ด์ (Boudouard reaction) ดังสมการ



ตารางที่ 3.1 แสดงค่าความร้อนจากปฏิกิริยา (heat of reaction) ลอการิทึมของค่าคงที่สมดุล (logarithms of equilibrium constants) และพลังงานเสรีที่สภาวะมาตรฐาน (standard-state free energy) ที่อุณหภูมิ 250 และ 320<sup>0</sup> ซ สำหรับผลิตภัณฑ์จากการสังเคราะห์ที่มีเลขคาร์บอน 1,6 และ 20 โดยแยกข้อมูลเป็นสองแบบ คือ แบบที่เกิดน้ำและแบบที่เกิดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ความแตกต่างของค่าความร้อนจากปฏิกิริยา ของทั้งสองแบบดังกล่าว มีค่าประมาณ 9 กิโลแคลอรีต่อกรัมอะตอมคาร์บอนของไฮโดรคาร์บอน ค่าดังกล่าวจะเท่ากับ ค่าความร้อนที่เกิดจากปฏิกิริยาอะโอดอร์-ก๊าซซิฟท์

จากข้อมูลในตารางที่ 3.1 ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ที่เกิดขึ้นจะให้ความร้อนออกมา มาก คือการสังเคราะห์พาราฟินแบบที่เกิดน้ำ จะให้ความร้อนประมาณ 33-42 กิโลแคลอรีต่ออะตอมคาร์บอน และแบบที่เกิดคาร์บอนไดออกไซด์ จะให้ความร้อนประมาณ 47-50 กิโลแคลอรีต่ออะตอมคาร์บอน ส่วนการสังเคราะห์โอเลฟินความร้อนที่ให้ออกมาจะน้อยกว่าพาราฟินเล็กน้อย โดยสรุปแล้วค่าความร้อนจากปฏิกิริยาจะมีค่าประมาณ 70 บีที่ต่อลูกบาศก์ฟุตของก๊าซสังเคราะห์ หรือ ประมาณ 7000 บีที่ต่อปอนด์ ของผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอน

ค่าคงที่สมดุล สามารถคำนวณได้จากค่าพลังงานเสรีที่สภาวะมาตรฐาน

ดังสมการ

$$-\Delta F = 2.303 RT \log_{10} k \quad \dots (3.9)$$

โดยที่

R	=	ค่าคงที่ของก๊าซ
T	=	อุณหภูมิสมบูรณ์ มีหน่วยเป็น เคลวิน (kelvin)
k	=	ค่าคงที่สมดุล

พลังงานเสรีที่สภาวะมาตรฐาน จะมีค่าเป็นลบน้อยลง เมื่อเพิ่มอุณหภูมิ แต่จะยังคงมีค่าลบมากขึ้น เมื่ออุณหภูมิถึง 350<sup>0</sup> ซ ค่าคงที่สมดุล ที่มีค่าสูงชี้ให้เห็นว่า ที่อุณหภูมิ 250-350<sup>0</sup> ซ เป็นช่วงปฏิบัติการที่ดี และที่อุณหภูมิ 380-420<sup>0</sup> ซ ค่าพลังงานเสรีมาตรฐานของไฮโดรคาร์บอนหลายตัว มีค่าเป็นศูนย์ ซึ่งชี้ให้เห็นถึงขีดจำกัดของช่วงอุณหภูมิที่จะให้สมดุล ที่ดี

### 3.2 เตาปฏิกรณ์เคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์แบบฟิสเซอร์-โทรป (5)

ปัญหาที่สำคัญในการเลือกใช้และออกแบบเตาปฏิกรณ์เคมีในการสังเคราะห์แบบฟิสเซอร์-โทรป คือ การกำจัดความร้อนที่เกิดขึ้นอย่างมาก ออกจากผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา เตาปฏิกรณ์

ตารางที่ 3.1 ข้อมูลทางเทอร์โมไดนามิกส์ที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาฟิสเซอร์-โทรป (75)

	$\Delta H$ , 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	250°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	-18.6	9.3	5.5	10.95	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	-9.4	-69.7	-31.1	17.5	3.3	29.1	10.9
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>40</sub> ).....	-731.5	-739.0	-920.8	-923.0	-142.6	-20.0	-236.0	-86.5	59.5	7.0	98.5	30.3

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

062

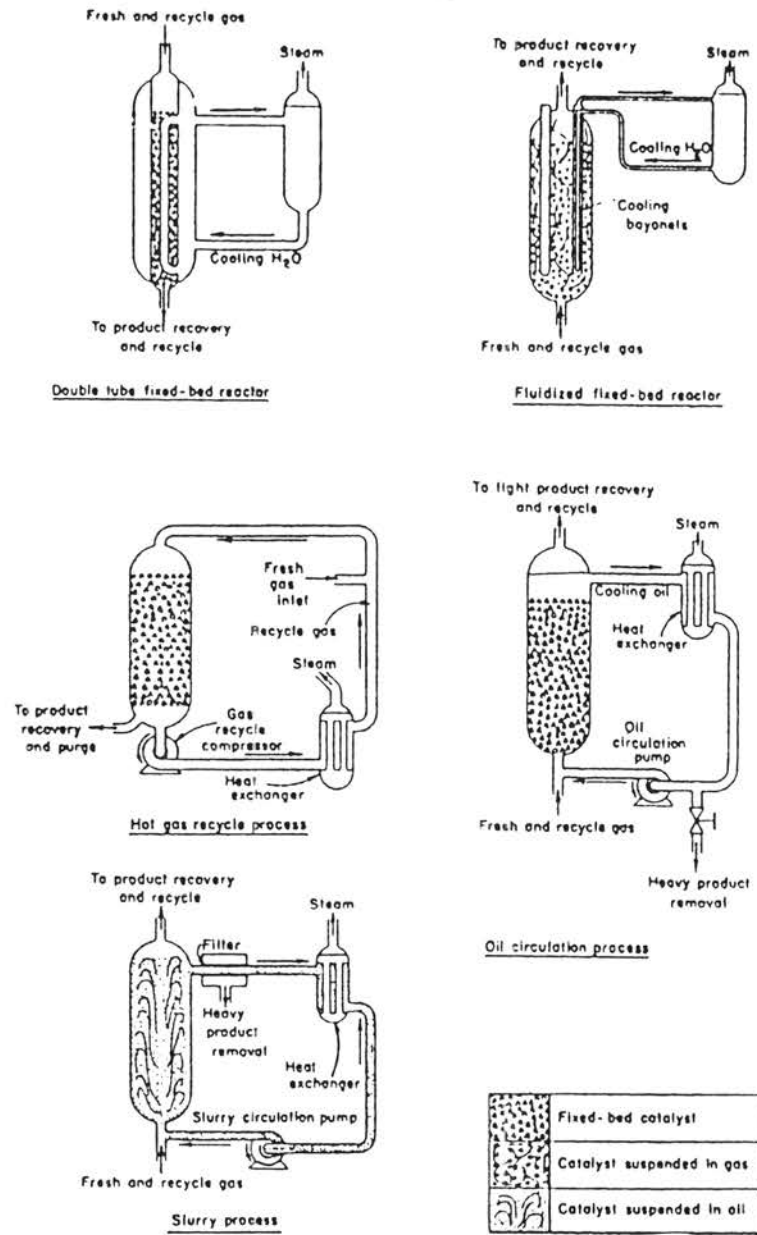
เคมีที่ได้ศึกษาและทดสอบแล้วในโรงงานต้นแบบ และโรงงานขนาดใหญ่ สามารถแบ่งประเภทได้ ดังนี้

- ก. การระบายความร้อนภายนอก (External cooling)
  - 1.) แบบ เบนนิ่ง (Fixed bed)
    - 1.1) ชนิด เพรท (plate type)
    - 1.2) ชนิด ท่อสองชั้น (double tube)
    - 1.3) ชนิด ท่อขนาดใหญ่ (large tubular reactors)
- ข. การระบายความร้อนภายใน (Internal cooling)
  - 1.) ใช้น้ำมันเป็นตัวกลางถ่ายเทความร้อน (Oil as heat transfer medium)
    - 1.1) แบบ เบนนิ่ง, ระบบน้ำมันไหลเวียน (oil-circulation process)
    - 1.2) แบบ เบนนิ่งที่ถูกกวน (Agitated-bed), ระบบน้ำมันไหลเวียน
    - 1.3) แบบ เบนนิ่งของไหล (Fluid bed), ระบบสลเลอรี่ (slurry process)
  - 2.) ใช้ก๊าซเป็นตัวกลางถ่ายเทความร้อน (Gas as heat transfer medium), ระบบการไหลเวียนก๊าซร้อน (hot-gas recycle process)

รูปที่ 3.1(5) แสดงภาพของเตาปฏิกรณ์เคมีที่ใช้ในกระบวนการฟิสเซอร์-โทรป รายละเอียดยกเกี่ยวกับเตาปฏิกรณ์เคมีแบบต่างๆ เหล่านี้ ได้มีการรวบรวมไว้โดย สโตช (Storch) (84), แอนเดอร์สัน (Anderson) (5) และ ชโรเคอร์ (Schroeder) (75) เป็นต้น

ตารางที่ 3.2(75) แสดงข้อเปรียบเทียบระหว่างการระบายความร้อนของเตาปฏิกรณ์เคมีแบบต่างๆ ในรูปของสัมประสิทธิ์การถ่ายเทความร้อน และค่าความแตกต่างของอุณหภูมิเฉลี่ยระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยา กับตัวกลางแลกเปลี่ยนความร้อนหรือผิวแลกเปลี่ยนความ





รูปที่ 3.1 เคายปฏิกรณ์เคมีแบบต่างๆที่ใช้ในการสังเคราะห์เมทิลซิสเซออร์-โพรป (5)

ตารางที่ 3.2 ลักษณะ เฉพาะของการถ่ายเทความร้อนของ เตายปฏิกรณ์เคมี (75)

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.

ร้อน จากตารางจะเห็นว่าเตาปฏิกรณ์เคมีแบบสเลอว์รีจะมีความแตกต่างของอุณหภูมิที่น้อยที่สุด หมายถึงการควบคุมอุณหภูมิต่ำ และไม่เกิดความร้อนมากเกินไป

### 3.3 ข้อดีของเตาปฏิกรณ์เคมีแบบสเลอว์รี ในการสังเคราะห์แบบพิสเซอร์-โทรป

การสังเคราะห์แบบพิสเซอร์-โทรป เป็นปฏิกิริยาที่คายความร้อนสูง ค่าความร้อนของปฏิกิริยาประมาณ 20 ถึง 25% ของการเผาไหม้ก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์รวมกัน(61) เตาปฏิกรณ์เคมีแบบสเลอว์รีจะเหมาะสำหรับการสังเคราะห์ที่มีการคายความร้อนสูงมากกว่าเตาปฏิกรณ์เคมีแบบเบดนิ่งและแบบฟลูอิดไคซ์เบด ในหลายด้านดังนี้ (14,23,35,38, 60,61,67)

3.3.1 สามารถควบคุมอุณหภูมิให้เท่ากันตลอดทั้งเตาปฏิกรณ์ได้ เนื่องจากของเหลวที่ใช้แขวนลอยตัวเร่งปฏิกิริยา จะเป็นตัวกลางถ่ายเทความร้อนที่ดี และยังมีความสำคัญมากในการป้องกันการเกิดการสะสมตัวของคาร์บอนอิสระบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยา อันเป็นเหตุให้เกิดความร้อนเฉพาะที่ (hot spot) มีผลให้มีอุณหภูมิสูงรบกวนการเกิดปฏิกิริยา

3.3.2 คุณสมบัติเลือกผลผลิตของเตาปฏิกรณ์เคมีแบบสเลอว์รี จะมากกว่าเตาปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งและแบบอื่นๆ ดังตารางที่ 3.3(61) โดยจะให้ผลิตภัณฑ์ที่มีคุณค่า เช่น ก๊าซโซลีนสูง มีก๊าซมีเทนน้อยลง ทั้งนี้เป็นผลมาจากการควบคุมอุณหภูมิได้ดี

3.3.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาไม่จำเป็นต้องมีความแข็งแรงเชิงกล (mechanical strength) สูง เมื่อเปรียบเทียบกับเตาปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งที่ต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทนการแตกหักได้สูง หรือเตาปฏิกรณ์เคมีแบบฟลูอิดไคซ์เบดที่ทนต่อการขัดสีได้ดี สตอร์ช (Storch) (5,84) ที่ได้รวบรวมข้อกำหนดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในเตาปฏิกรณ์เคมีแบบต่างๆ ดังตารางที่ 3.4 ซึ่งได้แสดงข้อดีดังที่กล่าวมาแล้ว ในแง่ของความดันลดในชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีมีความสำคัญสำหรับเตาปฏิกรณ์เคมีชนิดนี้ อีกทั้งยังมีความว่องไวสูงอีกด้วย

3.3.4 การถ่ายเปลี่ยนตัวเร่งปฏิกิริยาทำได้ง่าย ไม่รบกวนการทำงานของระบบ (7,35)

3.3.5 ค่าใช้จ่ายด้านตัวเร่งปฏิกิริยาน้อยกว่าเตาปฏิกรณ์เคมีแบบอื่นๆ มากดังตารางที่ 3.5(61)

ตารางที่ 3.3 ปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากเตาปฏิกรณ์เคมีแบบต่างๆ (61)

	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 3.4 ข้อกำหนดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในเตาปฏิกรณ์เคมีแบบต่างๆ (5)

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

ตารางที่ 3.5 ค่าใช้จ่ายด้านตัวเร่งปฏิกิริยาของเตาปฏิกรณ์เคมีแบบต่างๆ (61)

<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 3.6 เปรียบเทียบเงินลงทุนของเตาปฏิกรณ์เคมีแบบต่างๆ (61)

	<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

3.3.6 การเกิดซีฟิงที่ไม่ระเหย (nonvolatile waxy hydrocarbons) จะไม่มีผลกระทบต่อการทำงานของซีฟิง เป็นปัญหาสำคัญที่ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยารวมตัวกันในเตาปฏิกรณ์เคมีแบบฟลูอิดซ์ เบดและแบบ เอนเทรน เบด ส่วนเตาปฏิกรณ์เคมีแบบเบดนี้ การสะสมตัวของซีฟิงในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้เกิดการต้านทานการแพร่ของก๊าซ มีผลให้การเปลี่ยนรูปค่า และคุณสมบัติเลือกผลผลิตเปลี่ยนแปลงไป (35,67)

3.3.7 สามารถใช้กับก๊าซสังเคราะห์ที่มีอัตราส่วนของก๊าซไฮโดรเจนต่อก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ( $H_2:CO$ ) ค่าได้ (31,35,61,69,73,84) ปกติก๊าซสังเคราะห์ที่ผลิตได้จากกระบวนการก๊าซซิฟิเคชัน จะมีอัตราส่วน  $H_2:CO$  ค่า หากจะนำมาใช้กับเตาปฏิกรณ์แบบเบดนี้และแบบฟลูอิดซ์ เบด จะต้องมีการเพิ่มปริมาณก๊าซไฮโดรเจนในการสังเคราะห์ให้สูงขึ้น โดยผ่านก๊าซสังเคราะห์ในหน่วยเดิมไฮโดรเจนซึ่งจะเกิดปฏิกิริยาออกเดอไรซิงทั้งหมดนี้ เพื่อป้องกันการเกิดคาร์บอนอิสระจากปฏิกิริยาบิวต์คาร์โคได้ เคปเวอร์(23) กล่าวว่า เตาปฏิกรณ์เคมีแบบสเลอร์รีสามารถใช้ก๊าซสังเคราะห์ที่มีอัตราส่วนของ  $H_2:CO$  ได้ค่าถึง 0.6 โดยไม่เกิดการสะสมตัวของคาร์บอนอิสระบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา และ แซตเตอร์ฟีลด์และฮัฟ (Satterfield and Huff) (68) เสนอให้ใช้เตาปฏิกรณ์ยาวขึ้น เพื่อช่วยให้การผสมของก๊าซกับของเหลวดีขึ้น และใช้ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กซึ่งว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาออกเดอไรซิง

3.3.8 การเปลี่ยนรูปจะมีค่าสูงต่อการผ่านก๊าซสังเคราะห์เพียงครั้งเดียว (35, 67,73,54)

3.3.9 สามารถยอมรับการเกิดคาร์บอนอิสระได้มากกว่าเตาปฏิกรณ์เคมีแบบอื่น (29,31,67) แซตเตอร์ฟีลด์และผู้ร่วมงาน (1981a) (65) รายงานว่า ความหนืดของของเหลวในเตาปฏิกรณ์เคมีแบบสเลอร์รีคอลลัมน์พองก๊าซจะเพิ่มขึ้น ซึ่งมีสาเหตุมาจากการเกิดคาร์บอนอิสระมากกว่าเป็นเหตุมาจากการสะสมตัวของซีฟิง

3.3.10 การสร้างทำได้ง่ายไม่ยุ่งยากและค่าใช้จ่ายในการลงทุนต่ำ (7,35) ดังแสดงในตารางที่ 3.6(61)

3.3.11 การปฏิบัติงานทำได้ง่าย และค่าใช้จ่ายในการปฏิบัติงานต่ำ(79)

นอกจากนี้บัสซีเมียร์ (Büsemier) (14) ได้รวบรวมเปรียบเทียบข้อมูลลักษณะของเตาปฏิกรณ์เคมีแบบต่างๆ ที่ใช้ในการสังเคราะห์แบบฟิสเซอร์-โทรป ดังตารางที่ 3.7

ตารางที่ 3.7 ข้อมูลลักษณะของเตาปฏิกรณ์เคมีแบบต่างๆ ที่ใช้ในการสังเคราะห์แบบ

ฟิสเซอร์-โทรป (14)

Characteristic data	Phases	Gas/solid			Gas/solid/liquid
	Reactor type	Fixed bed	Entrained fluid bed	Fluidised 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

### 3.4 การศึกษาและพัฒนาการสังเคราะห์แบบฟิสเซอร์-โทรป โดยใช้เตาปฏิกรณ์เคมีแบบสเลอร์รี

ในปี ค.ศ. 1932 สถาบันไคเซอร์ วิลเฮมม์ (Kaiser Wilhelm Institute) (73,85) แห่งประเทศเยอรมัน ได้ศึกษาการเติมก๊าซไฮโดรเจนแก่ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ในเตาปฏิกรณ์เคมีแบบสเลอร์รีขึ้นเป็นครั้งแรก

ปี ค.ศ. 1935 รูเคมีและเกเวอ์ฮาร์ฟริคเตอร์ (Ruhrchemie and the Gewerkschaft Viktor) (84) ประเทศเยอรมัน ได้ทดสอบการสังเคราะห์แบบฟิสเซอร์-โทรป โดยการแขวนลอยตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ ในน้ำมัน

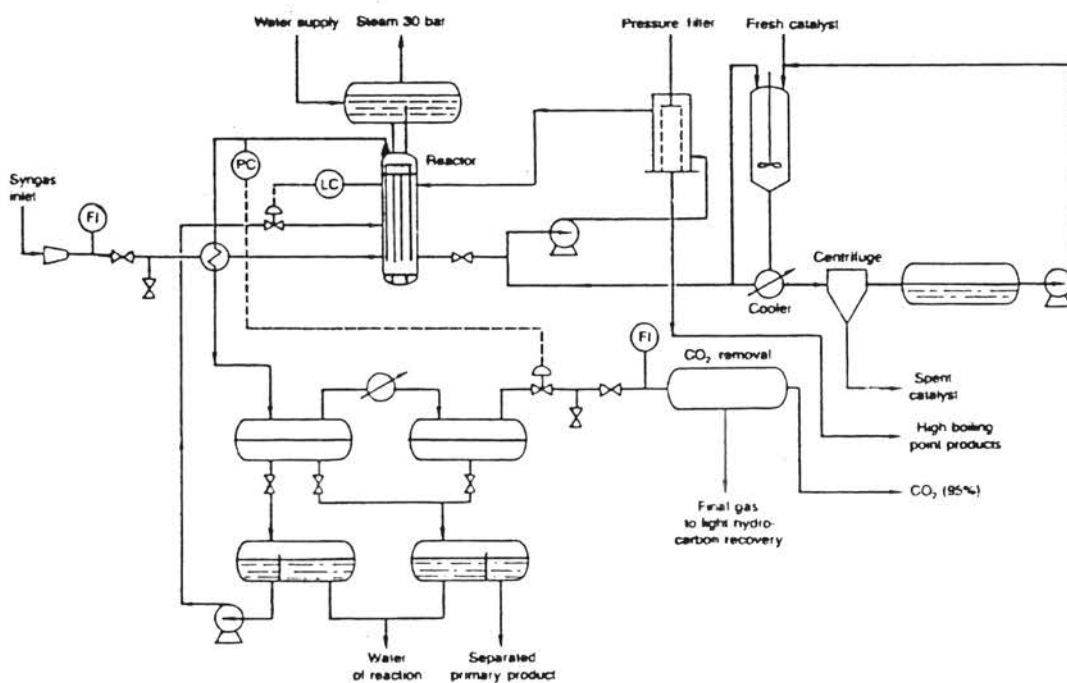
ในช่วงปี ค.ศ. 1935 ถึง 1944 ประเทศเยอรมัน ได้มีการทดลองการแขวนลอยตัวเร่งปฏิกิริยาในของเหลว ทั้งในห้องปฏิบัติการ และขนาดโรงงานต้นแบบที่ ไรน์พรอยเซน , รูเคมี และ ไอจีฟาเบน (Rheinpreussen, Ruhrchemie and I.G Farben) (84) สำหรับที่ไรน์พรอยเซนมีการทดลองเกี่ยวกับเรื่องนี้มากที่สุด เตาปฏิกรณ์ที่ใช้มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 5 ซม. สูง 350 ซม. ใช้จานเซรามิคพรุน (porous ceramic disc) เป็นตัวกระจายก๊าซของเหลวที่ใช้เป็นน้ำมันช่วงดีเซลที่ได้จากกระบวนการทางการค้าของรูเคมี 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 การทดลองทำที่ความดัน 10 บรรยากาศ พยายามปรับอุณหภูมิและอัตราการไหลของก๊าซ เพื่อให้คงอัตราการเปลี่ยนรูป (conversion) ของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ไม่ให้ต่ำกว่า 88% จะให้ผลผลิตของ  $\text{C}_5^+$  138 กรัม/ลบ.ม. ของก๊าซสังเคราะห์

ช่วงปี ค.ศ. 1945-1948 โคลเบล (Kolbel) ได้พัฒนาระบบสเลอร์รีที่ไรน์พรอยเซนต่อไป จากรายงานในปี 1948 การทดลองใช้เตาปฏิกรณ์ทรงกระบอก ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางภายใน 20 ซม. สูง 6 เมตร มีท่อหล่อเย็นขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 4.8 ซม. 4 อัน อยู่ภายใน มีแผนภาพการทดลองดังรูปที่ 3.2 (19,38) ผลการปฏิบัติงานเป็นเวลา 143 วัน ดังแสดงในตารางที่ 3.8 ที่ความดัน 10 บรรยากาศ  $\text{H}_2:\text{CO} = 0.64$  อัตราการไหลของก๊าซ 15 ลบ.ม./ชม. ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กในสเลอร์รี 10 กก./100 ลิตร และความสูงของสเลอร์รี 600 ซม. ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะมีไฮโดรเจน 6 เปอร์เซ็นต์ ปริมาณทั้งหมดของน้ำมันและไฮโดรคาร์บอนก๊าซ รวม 175 กรัมต่อ ลบ.ม. ของ  $\text{H}_2 + \text{CO}$  ที่เข้าทำปฏิกิริยา ปริมาณของ  $\text{C}_2$  ไม่ได้แสดงไว้ แต่มีประมาณ 4 กรัมต่อ ลบ.ม. ของ  $\text{H}_2 + \text{CO}$  ที่เข้าทำปฏิกิริยา และไม่มีข้อมูล



ตารางที่ 3.8 ผลการปฏิบัติงานเป็นเวลา 143 วันของโรงงานต้นแบบวิทยาศาสตร์เลอร์รี่ที่  
ไทรนพรอย เซน (84)

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 3.2 แผนภาพการสังเคราะห์แบบฟิสเซอร์-โทรปด้วย เคาปฏิกรณ์เคมีแบบสเลอร์รี่ที่ไทรนพรอย เซน (38)

เกี่ยวกับสารประกอบพวกออกซีจีเนตหรือพวกที่ละลายน้ำได้

ค.ศ. 1940 ที่รูเคมี ได้เริ่มทดลองระบบการแขวนลอยในตัวกลางของเหลว โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กตกตะกอนแขวนลอยในน้ำมันดีเซล โดยใช้ท่อเส้นผ่าศูนย์กลาง 10-15 ซม. สูง 6 เมตร ใช้แผ่นเซรามิคพรุนเป็นตัวกระจายก๊าซ มีการไหลเวียนสเลอร์หรืออกทางด้านข้างแล้วย้อนกลับเข้าทางด้านล่างของเตาปฏิกรณ์ เพื่อรักษาการแขวนลอยของตัวเร่งปฏิกิริยา ตารางที่ 3.9 แสดงผลการปฏิบัติงานของเตาปฏิกรณ์คู่ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาประมาณ 445 กรัมต่อลิตรของน้ำมัน ผลิตภัณฑ์ของ  $C_3^+$  ที่คำนวณจากการวิเคราะห์ก๊าซประมาณ 170 กรัมต่อ ลบ.ม. ของ  $H_2 + CO$  ที่เข้าทำปฏิกิริยาจากการทดลองเดิมใช้ค่า 750 กรัม ให้ละลายในสเลอร์รี่ จะเพิ่มผลผลิตไฮ และลดอัตราส่วนของ  $H_2 : CO$  ที่ใช้ลง และการเติมกรดไขมัน (fatty acid,  $C_{10}-C_{18}$ ) ลงไป 5 ลิตร จะเพิ่มอัตราส่วนของ  $H_2 : CO$  ที่ใช้ถึง 1.8 แต่จะลดลงอย่างรวดเร็วเหลือประมาณ 1.1 และมีก๊าซมีเทนเพิ่มขึ้นประมาณ 9%

ค.ศ. 1940 ที่ไอจีฟาเบน ได้ทดลองในระดับโรงงานต้นแบบ ใช้เตาปฏิกรณ์ขนาด 250 ลิตร เส้นผ่าศูนย์กลาง 20 ซม. สูง 380 ซม. ใช้ระบบใบพัดกวนโดยใช้มอเตอร์หมุนใบพัดในอัตราเร็ว 900 รอบต่อนาที อัตราการป้อนของก๊าซเข้า 100 ลบ.ม. ต่อ ชม. ของ  $H_2 : CO = 1$  เข้าทางด้านล่างในแนวตั้ง การกวนจะทำให้เกิดฟองก๊าซเล็กๆ กระจายทั่วสเลอร์รี่ จากการทดลองพบว่า มีความลำบากในการจัดก้านใบพัด และมีการเกาะรวมกันของตัวเร่งปฏิกิริยาเหนือระดับสเลอร์รี่ ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมและมีก๊าซมีเทนมากขึ้น

ช่วงปี ค.ศ. 1942-1943 ดร. ดับบรีมิเชล (Dr. W. Michael) แห่งไอจีฟาเบน ได้ทดลองเตาปฏิกรณ์เคมีแบบสเลอร์รี่ขนาด 1.5 ลบ.ม. ใช้แผ่นเซรามิคพรุนเป็นตัวกระจายก๊าซแทนใบพัดกวน ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กคาร์บอนิล (iron carbonyl) ก๊าซสังเคราะห์มีอัตราส่วน  $H_2 : CO$  ระหว่าง 0.8-0.75 มีก๊าซเฉื่อยไม่เกิน 1-2 เปอร์เซ็นต์ มีการไหลเวียนกลับของก๊าซขาออก อุณหภูมิที่ใช้ 250-275<sup>0</sup>ซ ความดัน 20 บรรยากาศ ผลการวิเคราะห์น้ำมัน แสดงในตารางที่ 3.10 ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากเตาปฏิกรณ์เคมีแบบสเลอร์รี่ ที่อุณหภูมิ 275-290<sup>0</sup>ซ จะให้น้ำมันก๊าซโซลีนที่เหมาะสมกับรถยนต์และที่อุณหภูมิ 240-260<sup>0</sup>ซ จะให้น้ำมันดีเซลคุณภาพดี น้ำมันดิบเมื่อนำมากลั่นจะให้ก๊าซโซลีนที่อุณหภูมิ 200<sup>0</sup>ซ มีค่าออกเทน (octane number) ในช่วง 68 และน้ำมันดีเซลที่มีจุดเดือดในช่วง 200-300<sup>0</sup>ซ จะมีค่าซีเทน (Cetane number) 60 มีจุดแข็งตัว (pour point) -10<sup>0</sup>ซ

ตารางที่ 3.9 ผลการปฏิบัติงานเตาปฏิกรณ์เคมีแบบสเลอว์ริ่ง ที่รูเคมี (84)

	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>2</sub> H <sub>4</sub>	1.6				1.8			.....				
CO	27.8				10.8			.....				
H <sub>2</sub>	30.0				12.6			.....				
CH <sub>4</sub>	2.1				3.6			.....				
N <sub>2</sub>	13.7				21.2			.....				
Contraction, per cent	30.2				33.5			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		73.0	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	62.1		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				.05			1.28				
Boiling range, °C	126				93			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	18.4	21.9	25.6	32.1	30.3	30.1	18.3	24.9	29.8	21.6	23.6	
Olefin + oxygenated compounds	To 200				To 200			To 200				
Volume per cent of fraction	63				78			65				
								17				

ตารางที่ 3.10 ผลการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์น้ำมันที่ไอจีฟาเบน ปฏิบัติงานที่อุณหภูมิ

250 ช ความดัน 20 บรรยากาศ และ H<sub>2</sub>:CO = 0.8

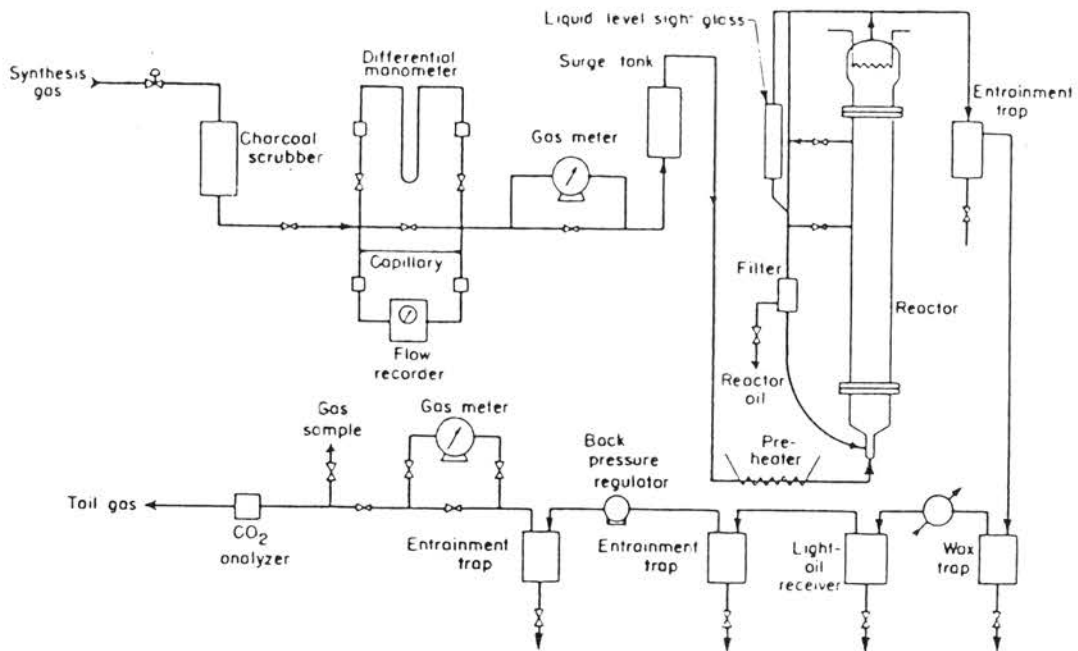
( หน่วย : เปอร์เซ็นต์น้ำหนัก ) (84)

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	16	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	..	..	..	..

ประเทศสหรัฐอเมริกา ได้เริ่มพัฒนาระบบสเลอรรี่ขึ้นในปี ค.ศ. 1946 โดยองค์การเหมืองแร่ของสหรัฐอเมริกา (US. Bureau of Mines) ได้ทำการวัดคุณสมบัติทางฟิสิกส์ต่างๆ ในห้องปฏิบัติการ เพื่อสำหรับพิจารณาความเร็วที่จำเป็นในการรักษาความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาให้คงที่ ต่อมามีการสร้างโรงงานต้นแบบขนาดเล็ก ใช้ท่อเส้นผ่าศูนย์กลางขนาด 3 นิ้ว สูง 10 ฟุต ดังรูปที่ 3.3 (73,74) ใช้แผ่นรูพรุน (porous plate) เป็นตัวกระจายก๊าซ ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กตกตะกอน มีองค์ประกอบ  $100 \text{ Fe}:5\text{Cu}:0.5 \text{ K}_2\text{O}$  แหวนลอยในน้ำมันดีเซล ที่มีจุดเดือด  $300-350^{\circ}\text{C}$  ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา 36.6% น้ำหนัก ปฏิบัติงานที่อุณหภูมิ  $240-275^{\circ}\text{C}$  ความดัน 250 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว  $\text{H}_2 : \text{CO} = 1$  ความเร็วเชิงสเปซ  $300 \text{ ชม.}^{-1}$  ปริมาตรของ  $\text{H}_2 + \text{CO}$  ต่อปริมาตรสเลอรรี่ต่อชั่วโมง ปริมาณของก๊าซซอล ( $\text{Gasol}, \text{C}_3 + \text{C}_4$ ) และน้ำมันหนัก 100-125 กรัมต่อลบ.ม. ของก๊าซซาเท้า ผลึกภัณฑ์ได้จะเป็น  $\text{C}_1 - \text{C}_4 = 13\%$ ,  $\text{C}_5^+ = 37\%$ ,  $\text{CO}_2 = 45\%$  และ ผลึกภัณฑ์ที่ละลายน้ำ 5% น้ำมัน

ค.ศ. 1951 ซเลซิงเจอร์และผู้ร่วมงาน (Sclesinger et.al.) (73) แห่งองค์การเหมืองแร่ของสหรัฐอเมริกา ได้พัฒนาใช้ท่อเล็กๆ เส้นผ่าศูนย์กลางภายใน 0.12 นิ้ว เป็นตัวกระจายก๊าซแทนแผ่นรูพรุน ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กตกตะกอนขนาดเล็กกว่า 61 ไมครอน ความเข้มข้น 25% น้ำหนัก หรือ 300 กรัมต่อลิตร ทำการทดลองที่อุณหภูมิ  $242-275^{\circ}\text{C}$  ความดัน 100-250 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว เกจ ความเร็วเชิงสเปซ  $130-300 \text{ ชม.}^{-1}$  ผลการทดลองสรุปได้ว่า เมื่อเพิ่มอุณหภูมิจะได้ไฮโดรคาร์บอนเบาเพิ่มขึ้นและการเปลี่ยนรูปของก๊าซสังเคราะห์จะเพิ่มขึ้นด้วย การเพิ่มความดัน ที่ความเร็วเชิงสเปซคงที่ ไม่มีผลต่อการผลิตไฮโดรคาร์บอนเบา แต่จะเพิ่มการเปลี่ยนรูปของก๊าซสังเคราะห์ ผลึกภัณฑ์ที่ได้มีดังนี้ ไฮโดรคาร์บอน  $\text{C}_1 + \text{C}_2$  5%, ไฮโดรคาร์บอนหนัก 43% (58% อยู่ในช่วงก๊าซโซลีน), ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ 42% และ อีก 10% เป็นสารพวกออกซิเจนที่ละลายในน้ำและน้ำมัน

ค.ศ. 1954 ซเลซิงเจอร์และผู้ร่วมงาน (74) ได้ศึกษาด้านตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการสเลอรรี่ โดยเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กหลอมและเหล็กตกตะกอนที่ทำให้อยู่ในรูปเหล็กไนไตรด์ โดยการผ่านก๊าซแอมโมเนียก่อนการรีดิวซ์ (Reduce) ผลการปฏิบัติงานดังแสดงในตารางที่ 3.11 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กไนไตรด์ทั้งสอง จะด้านการเกิดออกซิเดชันได้ดีระหว่างการทดลอง จะให้สารพวกออกซิเจนมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กธรรมดา และอายุการใช้งานยาวขึ้นถึง 4.5 เดือน เหมาะสำหรับการผลิตตัวทำละลายและสารตั้งต้น เช่น อัลกอฮอล์ เป็นต้น



รูปที่ 3.3 แผนภาพกระบวนการสังเคราะห์แบบฟิสเซอร์-โทรป โดยใช้เตาปฏิกรณ์เคมีแบบสเลอร์รีที่องค์การเหมืองแร่ของสหรัฐอเมริกา (73)

ตารางที่ 3.11 สภาวะการปฏิบัติงานและการกระจายผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กไนโคโรดในกระบวนการสเลอร์รี (74)

	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, <sup>a</sup> %	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>6</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.

ค.ศ. 1952 ฮอลล์, กอลล์ และสมิทซ์ (Hall, Gall and Smith) (35) ได้ศึกษาเปรียบเทียบการสังเคราะห์แบบฟิสเซอร์-โทรป ในเตาปฏิกรณ์แบบเบคหนึ่ง, ฟลูอิดซ์เบด และสเลอรรี่ โดยเตาปฏิกรณ์เคมีแบบสเลอรรี่มีเส้นผ่าศูนย์กลางภายใน 5 ซม. สูง 120 ซม. ให้อัตราเร่งปฏิกิริยาเหล็กหลอมที่ไร้ออกซิเจนในการสังเคราะห์แอมโมเนียมีความเข้มข้น 200-500 กรัมต่อลิตร จำนวน 500-1500 ลบ.ซม. ผลการทดลองแสดงในตารางที่ 3.12 สรุปได้ว่า เตาปฏิกรณ์เคมีแบบสเลอรรี่มีคุณสมบัติเลือกผลผลิตได้สูงสุด มีปริมาณมีเทนเกิดขึ้นน้อยที่สุด และมีความยืดหยุ่นในการปฏิบัติงานมากที่สุด

หลังจากปี ค.ศ. 1953 เมื่อมีการขุดพบน้ำมันปิโตรเลียมที่มีราคาถูก การทดสอบในโรงงานขนาดใหญ่ก็ต้องหยุดไป แต่ก็ยังคงมีการวิจัยต่อไปในระดับโรงงานต้นแบบขนาดเล็กที่ศูนย์วิจัยเทคโนโลยีด้านพลังงานที่พิทซ์เบิร์ก (Pittsburgh Energy Technology Center) (7) โดยเน้นหนักด้านการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาและการออกแบบเตาปฏิกรณ์เคมี

ประเทศอังกฤษ การทดลองการสังเคราะห์แบบฟิสเซอร์-โทรป โดยใช้เตาปฏิกรณ์เคมีแบบสเลอรรี่ เริ่มขึ้นในปี ค.ศ. 1953 ที่ห้องทดลองที่วอเรนสปริง (Warren Spring Laboratory) แต่ต่อมาในปี ค.ศ. 1959 กระทรวงพลังงาน (Ministry of Power) ของอังกฤษ ได้ศึกษาความเป็นไปได้ของกระบวนการนี้เปรียบเทียบกับราคาน้ำมันปิโตรเลียม สรุปว่าให้หยุดโครงการในปี ค.ศ. 1961 จนกว่าราคาน้ำมันจะสูงขึ้นมากพอ ดังรายงานของฟาร์ลีย์และเรย์ (Farley and Ray) (1964)(31) ได้แสดงการออกแบบเตาปฏิกรณ์ให้มีความดัน 70-100 แกลลอนต่อวัน สามารถทนความดันได้ 21 บรรยากาศและอุณหภูมิได้  $300^{\circ}\text{C}$  เตาปฏิกรณ์มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 9.75 นิ้ว สูง 30 ฟุต ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กตกตะกอน  $\text{H}_2 : \text{CO} = 0.7$  และความเร็วเชิงสเปซ  $200 \text{ ชม}^{-1}$  ผลการทดลองดังแสดงในตารางที่ 3.13 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.ของก๊าซเข้า ก๊าซไฮลอปที่วัดขณะทดลองจะลดลง เพราะการเพิ่มความหนืดของสเลอรรี่ เนื่องจากมีผงคาร์บอนอิสระเกิดขึ้น

นอกจากนี้ในปี ค.ศ. 1963 ที่วอเรนสปริง ยังมีการศึกษาด้านตัวเร่งปฏิกิริยาในเตาปฏิกรณ์เคมีแบบสเลอรรี่ กอลล์และดอร์ลิง (Gall and Dorling) (32) ได้ทดสอบผล

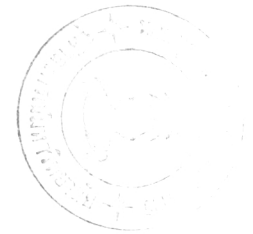
ตารางที่ 3.12 เปรียบเทียบค่าปฏิกิริยาเคมีแบบต่างๆที่ใช้ในการสังเคราะห์แบบฟิสเซอร์-โทรป โดยซอลล์ (35)

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. (25-36)	12/68 A.S. (72-170)	17/10 A.S.	12/54 A.S.	17/10A A.S.	19/17 A.S.	12/57 A.S.	12/63 A.S. (25-36)	12/68 A.S. (72-170)	17/13 A.S.	18/34 A.S.	19/17* A.S.
Experiment number	12/54	12/54	12/68	17/10	12/54	17/10A	19/17	12/57	12/63	12/68	17/13	18/34	19/17*
Catalyst	A.S.	A.S. (25-36)	A.S. (72-170)	A.S.	A.S.	A.S.	A.S.	A.S.	A.S. (25-36)	A.S. (72-170)	A.S.	A.S.	A.S.
Operating pressure, p.s.i.g.	300	300	300	300	300	300	300	600	600	600	600	600	600
Operating temperature, °C	265	265	265	265	300	300	305	305	305	305	305	305	305
Space velocity, litres synthesis gas/litre reaction space/hr	427	1235	1775	110	1087	196	2200	2110	7100	9700	516	1400	4400
CO conversion, per cent	94.3	93.5	95.6	94.2	95.3	94.1	95.3	94.0	95.3	98.7	96.2	99.5	95
CO + H <sub>2</sub> conversion, per cent	89.2	88.0	95.2	84.1	89.2	84.2	93.0	88.0	90.1	96.2	93.5	96.7	93
Activity, litres CO + H <sub>2</sub> converted/100 g catalyst/hr	17.2	50.4	70.8	19.0	44.7	70.6	192.0	86.2	288.0	421	110.0	210.0	384
Space-time yield, litres CO + H <sub>2</sub> converted/100 ml reaction space/hr	35.5	104.7	102.7	9.0	92.6	15.5	102.0	178.4	505.0	903	44.6	128.2	384
Selectivity	15.7	18.1	10.2	8.8	17.4	10.9	10.1	13.4	15.9	10.5	11.3	14.7	10
Methane formation, per cent of CO converted													

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

ตารางที่ 3.13 ผลการปฏิบัติงานของเตาปฏิกรณ์เคมีแบบสเลอรรี่ โดยฟารีย์และเรย์ (31)

Period	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Duration of period, hr	5	16	16	65	16	16	16	16	65	16	16	16	16	26.5
Total time on stream, hr	34	58	82	126	170	194	218	242	286	330	354	378	402	431
Temperature, °C	260	260	265	285	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	10-25	10-2	10-2	10-2	10-25	10-25
Rate, l/hr (NTP)	66.014	65.646	64.768	64.485	65.390	64.770	65.193	65.504	65.575	65.334	65.731	65.419	65.532	66.212
Slurry volume, l	335	331-3	335	335	316-6	324	316-6	287-3	302	309-3	327-7	320-2	314-2	309-5
Space velocity, litres (NTP) of inlet gas/litres of expanded slurry per hr	197	198	193	192	207	200	206	228	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	23-6	23-0	21-0	22-0	22-6	23-9	23-3	22-10	22-6
Catalyst loading, litres of inlet (CO + H <sub>2</sub> )/g Fe hr	5-242	5-478	5-590	5-538	5-663	5-622	5-670	5-690	5-662	5-715	5-795	5-780	5-785	5-802
Gas contraction, %	39-6	38-6	36-2	29-9	34-6	34-3	33-2	32-2	31-7	29-8	30-6	32-1	27-5	21-6
CO conversion, %	63-1	60-9	60-7	50-5	58-7	59-6	57-5	55-8	55-6	52-3	55-7	55-7	47-3	37-3
(CO + H <sub>2</sub> ) conversion, %	59-4	56-1	55-7	46-3	54-7	54-9	52-7	51-6	50-8	47-1	49-3	51-8	45-1	35-4
Rate constant	6-91	6-32	6-06	4-61	6-36	6-15	5-98	6-41	5-94	5-21	5-29	5-77	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	3-096	3-085	2-987	2-936	2-877	2-693	2-857	2-993	2-608	2-054
<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	10-2	8-8	8-8	9-1	8-1	8-6	9-5	9-3	7-7
C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> , g/m <sup>3</sup> inlet gas	10-9	11-4	14-4	16-1	22-6	29-6	16-8	20-2	31-7	22-3	25-8	29-0	20-7	30-4
C <sub>5</sub> +, g/m <sup>3</sup> inlet gas	112	95	99	75	85	82	86	73	65	68	72	68	52	29
CH <sub>4</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	8-6	10-4	12-2	16-6	19-6	24-3	15-0	19-8	30-0	22-7	24-2	27-2	25-2	45-3
C <sub>5</sub> +, % total hydrocarbons	87-9	86-2	83-3	77-3	73-6	67-3	77-1	71-6	61-4	60-1	67-7	63-9	63-6	43-2
<i>Observed</i>														
C <sub>5</sub> +, g/m <sup>3</sup> inlet gas	109	97	98	84	89	85	87	83	83	72	79	76	65	51
Water, g/m <sup>3</sup> inlet gas	8-2	8-2	8-6	6-4	6-5	4-8	4-2	5-1	5-7	4-4	6-6	5-4	5-3	2-4





ของโปรโมเตอร์ (promoter) และมลทิน (impurities) ต่างๆ ต่อตัวเร่งปฏิกิริยา เหล็กตกตะกอน โดยใช้เตาปฏิกรณ์ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 1.5 นิ้ว สูง 3 ฟุต และ คาร์ลเดอร์ แบนค์และผู้ร่วมงาน (Calderbank et.al.) (16) ได้ศึกษาอัตราการเกิดปฏิกิริยาของตัว เร่งปฏิกิริยาเหล็กตกตะกอน ในเตาปฏิกรณ์เคมีแบบสเลอร์รี ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 10 นิ้ว สูง 60 ฟุต และ ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 2 นิ้ว สูง 15 ฟุต ผลการทดลองพบว่า มีคาร์บอนอิสระ เกิดขึ้นมาก เมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิ ทำให้ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง

หลังจากเกิดวิกฤตการณ์น้ำมันโลก ในปี ค.ศ. 1973 การศึกษาการวิจัยการสังเคราะห์ แบบฟิสเซอร์-โทรป ได้กลับมามีบทบาทสำคัญอีกครั้งหนึ่ง โดยเฉพาะการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาและ การศึกษาการสังเคราะห์ในเตาปฏิกรณ์เคมีแบบสเลอร์รี

การศึกษาด้านตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการทดสอบในเตาปฏิกรณ์เคมีแบบสเลอร์รี มีดังนี้ ซาไกและคุนูกิ (Sakai and Kunugi) (63), โคลเบลและราเลค (Kolbel and Ralek) (49,50), โมฮัมเมด (Mohammed) (56,57), เดคเวอร์และผู้ร่วมงาน (23), แซตเตอร์ฟิลด์และสแต็นเจอร์ (Satterfield and Stenger) (70,71)

นอกจากนี้ยังมีการศึกษาด้านจลนพลศาสตร์ (Kinetics) , การถ่ายเทมวล, กลศาสตร์ของไหล (Hydrodynamics), การกระจายผลิตภัณฑ์, การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ และ โมเดล (Model) ต่างๆ ของเตาปฏิกรณ์เคมีแบบสเลอร์รี ดังต่อไปนี้ เดคเวอร์และผู้ร่วมงาน (20-24), แซตเตอร์ฟิลด์และผู้ร่วมงาน (64-72), ฮัฟฟ์และแซตเตอร์ฟิลด์ (Huff and Satterfield) (39,40,41,42), สเติร์นและผู้ร่วมงาน (Stern et.al) (82), บูเกอร์ (Bukur) (13), ดิกเตอร์และเบลล์ (Dictor and Bell) (26), อัลบอลล์และผู้ร่วมงาน (Albal et. al.) (2) และ โนวาคและมาเดน (Novak and Maden) (58)

ผลงานของผู้วิจัยการสังเคราะห์แบบฟิสเซอร์-โทรป ในเตาปฏิกรณ์เคมีแบบสเลอร์รี รวบรวมไว้ในตารางที่ 3.14 (20,21) และ แซตเตอร์ฟิลด์ ได้รวบรวมไว้ในตารางที่ 3.15 (64)

ตารางที่ 3.14 รวบรวมการศึกษาการสังเคราะห์แบบฟิสเซอร์-โทรป ในเตาปฏิกรณ์เคมีแบบสเลอร์รี

Authors	Reactor Diameter $d_R$ (cm)	Height L (cm)	Range of gas flow (cm/s)	Temperature T (°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 3.15 ตารางผู้ที่ศึกษาการสังเคราะห์แบบฟิสเซอร์-โทรป โดยที่เตาปฏิกรณ์เคมีแบบสเลอร์รี รวบรวมโดยแซตเตอร์ทิว (64)

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

### 3.5 อิทธิพลของตัวแปรต่อการสังเคราะห์ในเตาปฏิกรณ์เคมีแบบสเลอร์รี

#### 3.5.1 อุณหภูมิ

ชเลซิงเจอร์(73) ได้ทดลองเพิ่มอุณหภูมิ ขณะทำการสังเคราะห์ พบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ การเปลี่ยนรูปของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ จะเพิ่มขึ้น และมีไฮโดรคาร์บอนเบาเพิ่มขึ้น สันนิษฐานว่าเกิดจากการแตกหักของไฮโดรคาร์บอนโมเลกุลใหญ่ ซอลล์, กอลลล์และสมิคซ์ (35) ได้ศึกษาผลของอุณหภูมิที่มีต่อการสังเคราะห์ในเตาปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งและแบบสเลอร์รี ที่ความดัน 350 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว  $H_2 : CO = 2$  อัตราการไหลเวียนกลับของก๊าซ = 2.0-2.5 และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กหลอม ดังแสดงในตารางที่ 3.16 พบว่าในเตาปฏิกรณ์เคมีแบบสเลอร์รีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของผลิตภัณฑ์จะลดลง เมื่อเพิ่มอุณหภูมิ และปริมาณโอเลฟินที่ช่วงอุณหภูมิ 80-150<sup>0</sup>ซ จะเพิ่มขึ้น ซอลล์แนะนำว่าการสังเคราะห์ผลิตภัณฑ์ในช่วงอุณหภูมิที่สูงกว่า 300<sup>0</sup>ซ จะต้องระวังมาก เพราะผลิตภัณฑ์ที่ได้จะเป็นผลรวมของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์กับน้ำมันที่ใช้แขวนลอย ฟารีย์และเรย์(31) ได้ทดลองพบว่า เมื่อเพิ่มอุณหภูมิ ปริมาณที่ฝังจะลดลง ปริมาณผลิตภัณฑ์ก๊าซจะเพิ่มขึ้น และปริมาณน้ำจะลดลงด้วย

#### 3.5.2 ความดัน

ชเลซิงเจอร์(73) ได้ศึกษาอิทธิพลของความดันที่มีต่อการเปลี่ยนรูปของก๊าซสังเคราะห์ พบว่าเมื่อเพิ่มความดันจาก 100 ถึง 200 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว เกจ ที่ความเร็วเชิงสเปซ 240 ซม.<sup>-1</sup> การเปลี่ยนรูปของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ จะเพิ่มขึ้นจาก 56% เป็น 78% โดยให้ความเห็นว่า การเพิ่มความดันที่ความเร็วเชิงสเปซคงที่ จะทำให้ก๊าซไหลผ่านเตาปฏิกรณ์ช้าลง เป็นผลให้เพิ่มเวลาที่อยู่ในเตาปฏิกรณ์การเปลี่ยนรูปจึงเพิ่มขึ้น ซอลล์, กอลลล์ และสมิคซ์ (5,35) ได้ศึกษาผลของความดันที่ 21.4 และ 41.8 บรรยากาศ ที่มีต่อคุณสมบัติเลือกผลผลิตของเตาปฏิกรณ์เคมีแบบเบดนิ่งและแบบสเลอร์รี โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กหลอม และ  $H_2 : CO = 1.85$  ดังตารางที่ 3.17 พบว่าน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยจะเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มความดัน สำหรับเตาปฏิกรณ์เคมีแบบสเลอร์รี สัดส่วนของโอเลฟิน ที่ช่วงอุณหภูมิ 80-150<sup>0</sup>ซ จะลดลงและจะมีอัลกอฮอล์ เพิ่มขึ้น นอกจากนี้ยังได้ทำการทดลองที่ความดัน 50 บรรยากาศและสูงกว่า พบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้จะมีค่าเฉลี่ยน้ำหนักโมเลกุลต่ำ และมีสัดส่วนของสารออกซิจีเนตเพิ่มขึ้น ซอลล์และผู้ร่วมงานได้สรุปผลการทดลองของเขาไว้ดังนี้

ตารางที่ 3.16 อิทธิพลของอุณหภูมิต่อการสังเคราะห์ในเตาปฏิกรณ์เคมีแบบ  
เบดนิ่งและแบบสเลอว์รี (35)

Reactor Catalyst mesh size	Fixed bed 7-14		Slurry <200	
	265	300	265	300
Temperature, °C				
Space velocity, hr <sup>-1</sup>	427	1087	—	—
Liter per gram per hr	0.21	0.53	0.64	0.89
Synthesis gas consumed per cent	89.2	83.2	66.6	84.2
Usage ratio, H <sub>2</sub> /CO	1.86	1.81	1.40	1.72
Yield, g/m <sup>3</sup> (weight % of total)				
CH <sub>4</sub>	33.0	37.5	11.5	22.6
C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub>	48.1	56.9	48.6	63.3
C <sub>5</sub> +	80.3	75.0	71.0	78.8
Aqueous alcohol	3.2	2.1	8.0	9.5
Aqueous acids	1.3	1.9	1.6	1.6
Distillation of C <sub>5</sub> +, wt-%				
<200°C	65.8	73.2	44.6	73.7
200°-300°C	20.4	14.0	21.1	16.8
>300°C	13.8	12.8	34.3	9.5
Analysis of 80-150°C fraction				
Olefins, weight per cent	51.2	68.4	59.0	64.5
OH number, mg KOH/g	42.6	52.8	122.5	52.2
Acid number, mg KOH/g	4.1	7.6	8.4	5.3
Ester number, mg KOH/g	4.3	11.5	1.8	3.8

ตารางที่ 3.17 อิทธิพลของความดันต่อการสังเคราะห์ในเตาปฏิกรณ์เคมีแบบ  
เบดนิ่งและแบบสเลอว์รี (35)

Reactor	Fixed Bed		Slurry		
	250	250	265	265	265
Pressure, atm.	21.4	41.8	21.4 <sup>b</sup>	31.6	41.8
Temperature, °C	250	250	265	265	265
Space velocity, hr <sup>-1</sup>	427	821	—	—	—
Liter/g/hr	0.20	0.39	0.78	1.15	1.59
Recycle ratio	2.3	2.3	6.0	5.2	5.5
Synthesis gas consumed, %	82.1	84.8	75.9	74.7	69.6
Usage ratio, H <sub>2</sub> /CO	1.79	1.88	1.43 <sup>b</sup>	1.57	1.48
Yield, g/m <sup>3</sup>					
C <sub>1</sub>	29.0	24.5	18.2	14.9	12.7
C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub>	46.0	52.0	38.5	36.9	37.0
C <sub>5</sub> +	90.5	93.6	96.0	91.0	86.0
Aqueous alcohol	—	—	10.5	9.7	7.3
Aqueous acids	—	—	2.1	2.8	4.3
Distillation of C <sub>5</sub> +, wt-%					
<200°C	61.5	52.7	51.2	49.6	46.9
200-300°C	19.7	25.1	15.0	15.5	15.6
>300°C	18.8	22.2	33.8	34.9	37.5
Analysis of 80-150°C fraction					
Olefin content	43.7	42.1	72.0	62.8	50.6
Hydroxyl number, mg KOH/g	41.0	48.0	70.0	95.9	143.0
Acid number, mg KOH/g	3.9	3.9	7.7	14.1	23.0
Ester number, mg KOH/g	6.5	1.1	16.8	20.9	37.3

3.5.2.1 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของไฮโดรคาร์บอนจะเพิ่มขึ้น เมื่อเพิ่มความดันและจะให้ค่าสูงสุดในช่วงความดัน 10-40 บรรยากาศ ค่าสูงสุดนี้จะเปลี่ยนไปตามชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาและสภาพการปฏิบัติงาน

3.5.2.2 ปริมาณโอเลฟินในแต่ละช่วงอุณหภูมิ จะมีปริมาณค่อนข้างคงที่ และจะมีปริมาณสูงสุดในช่วงความดัน 10-40 บรรยากาศ เช่นกัน

3.5.2.3 ปริมาณของอัลกอกซอล และสารพวกออกซีจีเนตอื่นๆ ทั้งที่ละลายในน้ำมันและละลายในน้ำจะเพิ่มขึ้น ที่ความดัน 50 บรรยากาศและที่ความดันที่สูงกว่า

3.5.2.4 อัตราส่วนของ  $H_2 : CO$  ที่ถูกใช้ไปจะค่อนข้างคงที่หรือเพิ่มขึ้น น้อยมาก เมื่อเพิ่มความดัน

### 3.5.3 ความเร็วของก๊าซ

จากการทดลองที่รัฐเคมี ประเทศเยอรมัน (84) ในปี ค.ศ. 1940 โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กตกตะกอน ที่อุณหภูมิ  $250^{\circ}C$  ความดัน 15 บรรยากาศ  $H_2 : CO = 1.3$  และมีอัตราการไหลเวียนกลับของก๊าซ = 3 ดังตารางที่ 3.18 พบว่าเมื่อเพิ่มความเร็วของก๊าซ ที่ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาเดียวกัน การเปลี่ยนรูปของคาร์บอนมอนอกไซด์ จะลดลง , ชเลซิงเจอร์ (73) ได้ทดลองกับตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กหลอม พบว่าเมื่อเพิ่มความเร็วเชิงสเปซ จาก 240 เป็น 300  $cm^{-1}$  การเปลี่ยนรูปจะลดลง 10% , ชเลซิงเจอร์ (74) ได้ทดลองต่อไปกับตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กหลอมไนโคโร พบว่าเมื่อเพิ่มความเร็วเชิงสเปซจาก 200 เป็น 500  $cm^{-1}$  การเปลี่ยนรูปของ  $H_2 + CO$  จะลดลงจาก 62.0 เป็น 33.8% น้ำหนัก และจากการศึกษาของโคลเบล (50) เมื่อเพิ่มความเร็วของก๊าซเขาเข้าจาก 4 เป็น 8  $cm./วินาที$  การเปลี่ยนรูปจะลดลงจาก 0.97 เป็น 0.91

### 3.5.4 ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในเบด

จากการศึกษาที่รัฐเคมี (ตารางที่ 3.18) พบว่าเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาในสเลอรรี่ จาก 200 เป็น 445 กรัมตัวเร่งปฏิกิริยาต่อลิตรน้ำมัน ที่ความเร็วเชิงสเปซ 36  $cm^{-1}$  การเปลี่ยนรูปของ  $CO$  จะเพิ่มขึ้นจาก 48-52 เป็น 73-75 เปอร์เซ็นต์ ชเลซิงเจอร์ (73) ได้ทดลองหาความเข้มข้นที่เหมาะสมของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กตกตะกอนที่มีขนาดน้อยกว่า 61 ไมครอน พบว่า ที่ความเข้มข้น 450 กรัมต่อลิตร  $cm.$  ความเร็วก๊าซต่างๆ กัน

จะมีความ เป็นเนื้อเดียวกันมากกว่าที่ความเข้มข้น 200 กรัมต่อลิตร และที่ความเข้มข้นอื่นๆ การแขวนลอยจะ เกิดได้ดีถ้าความเร็วของก๊าซสูงกว่า 0.6 ฟุต/วินาที ซเลทิงเจอร์ ได้เลือกทำการทดลองที่ความเข้มข้นของตัว เร่งปฏิกิริยา 300 ถึง 370 กรัมต่อลิตร และใช้ความเร็วก๊าซที่ 0.9 ฟุตต่อวินาที เพื่อให้แน่ใจว่าเกิดการแขวนลอยแน่นอน และเคคเวอร์ (20) กล่าวว่า ความเข้มข้นของตัว เร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมไม่ควรเกิน 16% น้ำหนัก และขนาดของตัว เร่งปฏิกิริยาควร เล็กกว่า 50 ไมครอน เพราะสามารถจะนำลักษณะการไหลในเตาปฏิกรณ์เคมีคอลัมน์ฟองก๊าซสองวัฏภาค มาดัดแปลงให้กับการสังเคราะห์แบบฟิสเซอร์-โทรปได้

#### 3.5.5 ขนาดของตัว เร่งปฏิกิริยา

ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางของตัว เร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการสังเคราะห์แบบฟิสเซอร์-โทรป ในเตาปฏิกรณ์เคมีแบบสเลอรรี่ จะอยู่ระหว่าง 20-200 ไมครอน จากการเลียนแบบโดยใช้สมการโมเดลของเคคเวอร์ (24) ที่อุณหภูมิ, ความเร็วก๊าซ และขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางของเตาปฏิกรณ์ต่างๆ กัน (1-5 ม.) พบว่า ขนาดของตัว เร่งปฏิกิริยาไม่เป็นผลกระทบที่สำคัญต่อการเปลี่ยนแปลงและผลิตผลเชิงเวลาสเปซ ถ้าให้อุณหภูมิตัว เร่งปฏิกิริยาขนาด 50 ไมครอน การกระจายจะดีที่ปริมาณเตาปฏิกรณ์ที่ความเร็วก๊าซต่ำ และถ้าให้อุณหภูมิตัว เร่งปฏิกิริยาขนาด 200 ไมครอน จะต้องพิจารณาโปรไฟล์ (profile) ของความเข้มข้นของตัว เร่งปฏิกิริยาค้วย

#### 3.5.6 อัตราส่วนของ $H_2 : CO$ ในก๊าซสังเคราะห์

โคลเบล ได้ทำการทดลองที่ไรน์ทรอยเซน (84) ศึกษาผลของการเปลี่ยน  $H_2 : CO$  ในก๊าซสังเคราะห์ ดังตารางที่ 3.19 โดยเปลี่ยนอัตราส่วนของ  $H_2 : CO$  จาก 0.64 เป็น 1.95 ที่อุณหภูมิ 226 ถึง 252 °ซ พบว่าการเปลี่ยนรูปของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ค่อนข้างคงที่ ผลิตภัณฑ์ที่สูงกว่า  $C_1$  ของ  $H_2 : CO = 0.64$  จะมีค่าสูงสุด

ตารางที่ 3.18 ผลของความเร็วก๊าซและความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อการสังเคราะห์  
ในเตาปฏิกรณ์เคมีแบบสเลอร์รี (84)

Volume of Catalyst, liters	Grams of Catalyst per Liter of Oil	Fresh Gas Rate, per hour		Per Cent Conversion of CO
		Liters per Liter of Slurry	Liters per 10 g of Iron	
10	200	18	1.8	73-75
10	200	27	2.7	62-64
10	200	36	3.6	48-52
20	445	36	1.6	73-75
20	445	51	2.3	62-64
20	445	72	3.2	48-53
30	750	51	1.4	70-75

ตารางที่ 3.19 ผลของอัตราส่วนของ  $H_2 : CO$  ในก๊าซสังเคราะห์ต่อการสังเคราะห์ในเตา  
ปฏิกรณ์เคมีแบบสเลอร์รี (84)

	CO-Rich Gas	Water Gas		$H_2$ -Rich Gas
		a	b	
$H_2:CO$ ratio in fresh gas	0.64	1.2	1.2	1.95
Use ratio, $H_2:CO$	0.60	0.89	1.05	1.43
Temperature, $^{\circ}C$	252	238	230	226
Number of stages	1	2	1	1
End-gas to fresh-gas recycle ratio	0	0	2.5	1.5
Hourly space velocity <sup>a</sup>	150	105	245	240
Per cent CO conversion	94	93	95.5	95
Yield, g per cu m of $CO + H_2$				
a. Above $C_1$	172	157	168	163
b. Methane	6	0	0	0

a = Probably refers to total feed gas



### 3.6 ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก (Iron Catalysts)

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการสังเคราะห์แบบฟิสเชอร์-โทรป ได้แก่ ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์, เหล็ก, นิเกิล และรูทีเนียม (Ruthenium) (5,28,59,62,74,83) ตารางที่ 3.20(77) เปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ ที่ใช้กับปฏิกิริยาระหว่างก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ กับก๊าซไฮโดรเจน ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์มีความว่องไวในการทำปฏิกิริยามากที่สุด ตัวเร่งปฏิกิริยานิเกิลมักใช้ในการผลิตก๊าซมีเทน ตัวเร่งปฏิกิริยารูทีเนียมใช้ผลิตซีมีงและตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กมีช่วงคุณสมบัติเลือกผลตกไว้งและราคาถูก

ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก ที่มีคุณสมบัติในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะต้องมีองค์ประกอบส่วนใหญ่เป็น แมกเนไทต์ (Magnetite) ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) (74) ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กมีอยู่หลายชนิด (5,74,84) ได้แก่

1) ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กตกตะกอน (Precipitated iron catalysts) เตรียมได้จากการตกตะกอนของสารละลายเหล็ก บนตัวซัพพอร์ต (supporter) ที่เป็นกลางพวกซีเซลกูร์ (kieselguhr) หรือ โดโลไมท์ (dolomite) แล้วนำมาอิมเพร็กน (Impregnated) ด้วยโปรโมเตอร์ (promoters) ต่างๆ เช่น  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  เป็นต้น ตัวอย่างตัวเร่งปฏิกิริยาตกตะกอนได้แก่ Fe-kieselguhr- $\text{K}_2\text{CO}_3$ , Fe-Cu- $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{K}_2\text{CO}_3$  เป็นต้น ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้มีผู้นิยมศึกษาอย่างกว้างขวาง เนื่องจากมีวิธีการเตรียมที่ง่ายและสามารถเปลี่ยนชนิดโปรโมเตอร์หรือปริมาณของโปรโมเตอร์ได้ง่าย

2) ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กหลอม (Fused iron catalyst) เตรียมจากการหลอมของผสมระหว่างเหล็กแมกเนไทต์กับโปรโมเตอร์ต่างๆ เข้าด้วยกันในเตาหลอมไฟฟ้า ในทางอุตสาหกรรมตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้จะใช้มากในการสังเคราะห์แอมโมเนีย และสามารถนำมาใช้ได้ผลดีกับการสังเคราะห์แบบฟิสเชอร์-โทรป

3) ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กซินเตอร์ (Sintered iron catalysts) เตรียมจากการให้ความร้อนแก่ เหล็กแมกเนไทต์ ด้วยอุณหภูมิสูง จนเกิดการรวมกันเป็นเม็ด (coherent granule) โดยไม่ใช้สารช่วยการเกาะยึด (bonding agent)

4) ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กซีเมนต์ (Cemented iron catalysts) เตรียมได้จากการเติมสารเกาะยึด แก่เหล็กแมกเนไทต์ โดยอาจจะมีการให้ความร้อนหรือไม่ให้ความร้อนก็ได้

ตารางที่ 3.20 เปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ ที่ใช้กับปฏิกิริยาระหว่างก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ กับ  
ก๊าซไฮโดรเจน (77)

Table II. Products of Reaction Between Carbon Monoxide and Hydrogen (35)

	Catalysts	Promoters	Temp, °C	Pressure, atm	Product
A. Methane synthesis	Ru		250-500	1	Chiefly methane
	Ni	ThO <sub>2</sub> , MgO	250-500	1	Chiefly methane
B. Fischer-Tropsch synthesis	Fe, Co, Ni	ThO <sub>2</sub> , MgO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , K <sub>2</sub> O	150-350	1-30	Parafinic and olefinic hydrocarbons up to waxes, plus small to large quantities of oxygenated products
	Ru		150-250	100-1000	High molecular weight parafinic hydrocarbons
C. Methanol synthesis	ZnO, Cu, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MnO		200-400	100-1000	Methanol
D. Higher alcohol synthesis	Same as in C	Alkali	300-450	100-400	Methanol and higher alcohols
E. Isosynthesis	ThO <sub>2</sub> , ZnO + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	400-500	100-1000	Saturated branched hydrocarbons
F. Ozosynthesis <sup>a</sup>	CO, Fe		100-200	100-200	Oxygenated organic compounds

<sup>a</sup>This reaction involves hydrogen, carbon monoxide, and olefins.

- 5) ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กอิมเพอร์เนท (Impregnated iron catalysts) เตรียมจากการอิมเพอร์เนทโปรโมเตอร์บนเหล็กแมกเนไทต์ โดยไม่ให้ความร้อน
- 6) ไรร์แมกเนไทต์ (Magnetite ore) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา
- 7) ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กที่เตรียมจากการออกซิเดชันโลหะเหล็กด้วยไอน้ำ เช่น องค์การเหมืองแร่ของสหรัฐอเมริกา (74) ได้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้จากการผ่านไอน้ำไปบนเหล็กกล้าที่ถูกกลึงเป็นแผ่นบางๆ (steel lathe turning)
- 8) ไรร์ของเหลือทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรม (Residue industrial) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น สนิมเหล็ก (mill scale) จากโรงงานเหล็ก ซึ่งส่วนใหญ่ประกอบด้วยแมกเนไทต์ สามารถให้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดี

การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กในการสังเคราะห์แบบฟิสเซอร์-โทรป นั้นมีข้อดีหลายประการ เช่น สามารถเตรียมได้ง่าย ราคาถูก มีคุณสมบัติเลือกผลึกกว้าง และให้ผลิตภัณฑ์อยู่ในช่วงที่ต้องการมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแบบอื่นๆ ในการวิจัยนี้ได้เลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กหลอมที่ใช้ในการผลิตแอมโมเนียมาทำการทดลอง เนื่องจากมีการผลิตทางอุตสาหกรรมมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กชนิดอื่น

### 3.6.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กหลอม

ในปี 1937 ไอ จี ฟาเบนอินดัสทรี ประเทศเยอรมัน ได้นำตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กหลอมที่ใช้ในการสังเคราะห์แอมโมเนีย มาใช้ในการสังเคราะห์ไฮโดรคาร์บอนเป็นครั้งแรก (5) นับจากนั้นเป็นต้นมาก็มีการศึกษาเพิ่มเติมอย่างมาก ดังปรากฏอยู่ที่ทั่วไปตามลิตีอัครของประเทสอเมริกาและรายงานขององค์การเหมืองแร่ของสหรัฐอเมริกา

ในปี 1952 คณะวิจัยขององค์การเหมืองแร่ของสหรัฐอเมริกา ประกอบด้วย แอนเดอร์สันและผู้ร่วมงาน (4) ได้ศึกษาความสำคัญของตัวแปรต่างๆ ที่มีผลต่อการสังเคราะห์แบบฟิสเซอร์-โทรป โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กแบบต่างๆ ได้แก่ ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กตกตะกอน, ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กซินเตอร์, ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กซีเมนต์ และ ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กตกตะกอน (D-3001) การศึกษานี้ใช้ก๊าซสังเคราะห์ที่มี  $H_2:CO = 1:1$  ขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยา 6 ถึง 8 เมช (Mesh) ทดสอบในเตาปฏิกรณ์เคมีแบบเบดนิ่ง โดยทำการทดลองจะพยายามปรับอุณหภูมิจนกระทั่งได้การเปลี่ยนรูป 63 ถึง 65% และจะคงอุณหภูมินี้ไว้ตลอดการทดลอง มีผลพอสรูปได้ดังนี้

### 3.6.1.1 อิทธิพลของความดัน

การทดสอบกระทำที่ความดัน 100 และ 300 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว เกจ ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กหลอม ( $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MgO-K}_2\text{O}$ ) ที่ความดัน 300 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว เกจ จะมากกว่าที่ความดัน 100 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว เกจ 1.8 ถึง 3.3 เท่า ที่ความดัน 300 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว เกจ ความว่องไวจะคงที่ตลอดการทดสอบ 12 อาทิตย์ ส่วนที่ความดัน 100 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว เกจ ความว่องไวจะลดลงเรื่อยๆ ตลอดการทดลอง และเมื่อทดลองเปลี่ยนความดันจาก 50 ถึง 225 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว เกจ โดยทำการทดลองที่อุณหภูมิ  $237^{\circ}\text{C}$  และ  $249^{\circ}\text{C}$  พบว่า ความว่องไวในการทำปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้น เป็นสัดส่วนโดยตรงกับความดัน และความว่องไวในการทำปฏิกิริยาของทั้งสองอุณหภูมิมีค่าใกล้เคียงกัน

ผลของความดันที่มีต่อความว่องไวในการทำปฏิกิริยาและคุณสมบัติเลือกผลิจจะแสดงในตารางที่ 3.21 สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กหลอมทั้งชนิดรีดิวซ์ และรีดิวซ์ไนไตรด์ (reduced-nitrided) จะให้ผลิตภัณฑ์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยเพิ่มขึ้น เมื่อเพิ่มความดันปริมาณของผลิตภัณฑ์ออกซิเจน ของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กหลอมชนิดรีดิวซ์ไนไตรด์ จะมีค่าสูงทั้งสองความดันและชนิดรีดิวซ์สารออกซิเจนจะเพิ่มขึ้น เมื่อเพิ่มความดัน

ชานและเพอโรตต้า (Shah and Perrotta) (77) ได้สรุปว่า ในการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กในการสังเคราะห์ไฮโดรคาร์บอน ณ. ความดันบรรยากาศ ความว่องไวในการทำปฏิกิริยาจะลดลงและอายุการใช้งานสั้น ความว่องไวในการทำปฏิกิริยาและอายุของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กจะเพิ่มขึ้น เมื่อความดันเพิ่มขึ้นจนถึง 30 บรรยากาศ

### 3.6.1.2 อิทธิพลของอุณหภูมิ

การทดสอบกระทำที่อุณหภูมิ  $225^{\circ}\text{C}$  ถึง  $265^{\circ}\text{C}$  ความดัน 100 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว เกจ ดังรูปที่ 3.4 เมื่อเพิ่มอุณหภูมิ, น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของผลิตภัณฑ์และสัดส่วนของผลิตภัณฑ์ออกซิเจนจะลดลง สัดส่วนของโอเลฟินจะคงที่แต่ปริมาณพันธะคู่ภายในโอเลฟินจะเพิ่มขึ้น

สตอร์ช (Storch) (83) เสนอว่าอุณหภูมิที่เหมาะสมของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กในการสังเคราะห์ไฮโดรคาร์บอน ควรอยู่ระหว่าง  $240^{\circ}\text{C}$  ถึง  $320^{\circ}\text{C}$  และ ควรต่ำกว่า  $350^{\circ}\text{C}$

### 3.6.1.3 อิทธิพลของขนาดตัวเร่งปฏิกิริยา

การทดสอบได้มีการร่อนขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาให้อยู่ในทัง 4-6, 6-8, 14-18

ตารางที่ 3.21 อิทธิพลของความดันต่อความว่องไวในการทำปฏิกิริยา และ คุณสมบัติเลือกผลผลิตของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก (4)

Catalyst Composition Type Number	50% Hydrogen-50% Carbon Monoxide								
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CuO-K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> Precipitated <sup>a</sup> P-3003.24			Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> Sintered <sup>b</sup> A-2101 A-2106.05		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO-K <sub>2</sub> O Fused <sup>b</sup> D-3001			
	X101	X149	X204	X160	X228	X152	X200	X215	X225
Pretreatment									
Gas	1H <sub>2</sub> + 1CO	1H <sub>2</sub> + 1CO	1H <sub>2</sub> + 1CO	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub> <sup>c</sup>	NH <sub>3</sub> <sup>c</sup>
Space velocity <sup>d</sup>	135	98	135	1000	1000	600	2700	5900	1000
Hours	24	23	24	43	24	43	40	4	6
Temperature, ° C.	230	230	230	400	400	450	450	385	350
Testing data									
Pressure, p.s.i.g.	100	100	300	100	300	100	300	100	300
Temperature, ° C.	232	221	241	221	226	263	257	226	238
Average activity, A <sup>e</sup>	148	131	337	89.7	254	18.4	62.1	67.8	120.4
Usage ratio, H <sub>2</sub> /CO	0.59	0.57	0.68	0.61	0.74	0.73	0.72	0.74	0.79
Product composition									
Hydrocarbons <sup>f</sup> , weight % as:									
C <sub>1</sub>	4.7	4.2	5.0	4.8	6.7	13.2	11.3	16.0	16.4
C <sub>2</sub>	5.3	2.6	4.4	4.7	6.2	8.8	8.3	10.6	8.3
C <sub>3</sub> + C <sub>4</sub>	8.5	8.9	9.1	11.6	13.9	20.6	12.2	22.5	17.9
C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub>	18.5	15.7	18.5	21.1	26.8	42.6	31.8	49.1	42.6
Liquids plus solids	81.5	84.3	81.5	78.9	73.1	57.4	68.1	50.9	57.4
Acid number <sup>g</sup>		1.3	2.1	6.2	10.4	0.8	7.7	0.3	3.0
Distillation of liquids-solids, weight %:									
<185° C.	2.6	5.4	14.0	11.8	32.1	36.5	36.8	61.9	67.3
185-352° C.	19.6	18.8	27.0	25.9	33.8	36.5	29.8	34.5	25.0
352-464° C.	17.5	15.2	14.0	10.5	11.1	15.3	13.2	2.9	5.2
>464° C.	60.3	60.6	45.0	49.5	23.0	11.7	20.2	0.7	2.5
Infrared analysis, weight % of functional group									
<185° C.									
CO + COOH	1.6	3.0	2.8	3.7	4.0	0.6	1.7	1.5	1.4
COO	0.5	0.7	0.5	1.3	1.3	0.1	0.5	0.2	0.3
OH	3.1	8.1	7.9	4.5	7.5	0.2	3.4	13.5	11.7
α-olefins (C=C)	2.8	5.4	4.1	5.7	6.2	4.0	7.0	1.5	1.7
Other olefins (C=C)	1.0	0.0	0.3	0	0	5.1	0.9	0	0
Bromine number	25	36	29	38	41	66	53	10	12
185-352° C.									
CO + COOH	1.0	0.6	1.0	1.5	1.7	0.3	0.8	0.8	1.3
COO	0.0	0.6	1.2	2.0	2.8	0.1	0.9	0.6	1.0
OH	0.7	1.7	1.9	0.9	2.2	0	0.7	2.0	2.7
α-olefins (C=C)	1.9	3.4	1.8	3.8	4.2	1.1	4.0	0.4	0.6
Other olefins (C=C)	1.4	0.9	0.6	0.4	0.5	3.9	1.3	0.9	0.5
Bromine number	22	28	16	28	28	33	35	9	8

<sup>a</sup> 6- to 14-mesh granules.

<sup>b</sup> 6- to 8-mesh granules.

<sup>c</sup> Reduced in hydrogen at space velocity of 2500 and at 550° C. for 20 hours, and converted to ε-phase nitride by the ammonia treatment.

<sup>d</sup> Volumes of gas at standard temperature and pressure per volume of catalyst space per hour.

<sup>e</sup> Average activity of weeks 1 to 5.

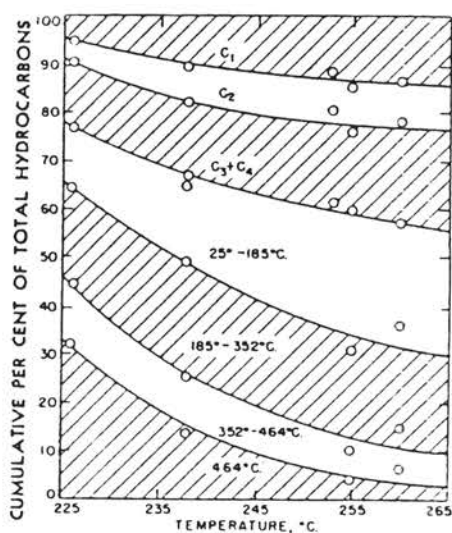
<sup>f</sup> Total hydrocarbons and liquids-solids include oxygenated compounds dissolved in hydrocarbon phases.

<sup>g</sup> Acid number of liquids-solids.

และ 40-60 เมท ทำการทดสอบที่ความดัน 100 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว เกจ ดังตารางที่ 3.22 พบว่าเมื่อลดขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาลง ความว่องไวในการทำปฏิกิริยาจะสูงขึ้น ซึ่งเห็นพ้องกับการทดลองของไรนซิงเจอร์ (Reisinger) (5) ได้ทดลองกับตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กหลอม ที่ความดันปานกลาง ขนาด 0.3-0.5 มม. ที่อุณหภูมิ 188<sup>0</sup>ซ เปรียบเทียบกับขนาด 1-2 มม. ที่อุณหภูมิ 198<sup>0</sup>ซ พบว่าความว่องไวในการทำปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้นเมื่อลดขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยา และ จากการทดลองของซอลล์และผู้ร่วมงาน (35) เมื่อลดขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กหลอมลง 3.5 เท่า อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้น 2.8 ถึง 3.4 เท่า

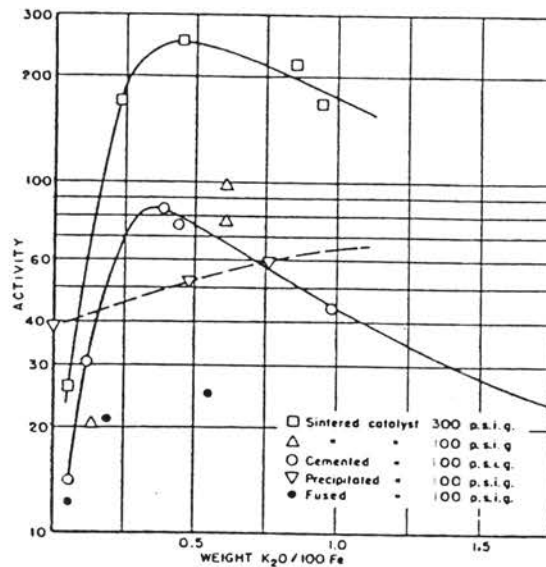
#### 3.6.1.4 อิทธิพลของปริมาณอัลคาไลน์

ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณอัลคาไลน์กับความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กชนิดต่างๆ ดังแสดงในรูปที่ 3.5 สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กหลอม, สีนเคอร์ และซีเมนต์ ความว่องไวในการทำปฏิกิริยา จะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว เมื่อเพิ่มปริมาณของโปแตสเซียมออกไซด์ และจะมีความว่องไวสูงสุด ที่ปริมาณโปแตสเซียมออกไซด์ ประมาณ 0.4 ส่วนต่อเหล็ก 100 ส่วนโดยน้ำหนัก



รูปที่ 3.4 อิทธิพลของอุณหภูมิต่อการกระจายผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กหลอม

(D-3001) (4)



รูปที่ 3.5 อิทธิพลของปริมาณอัลคาไลน์ของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กต่อความว่องไวในการทำปฏิกิริยา(4)

ตารางที่ 3.22 อิทธิพลของขนาดตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กหลอม (D-3001) ต่อความว่องไวในการทำปฏิกิริยา และคุณสมบัติเลือกผลิต (4)

50% Hydrogen-50% Carbon Monoxide at 100 Pounds per Square Inch Gage

Test number, X	201	118	121	105	152	212
Mesh size	40-60	14-18	14-18	6-8	6-8	4-6
<b>Testing data<sup>a</sup></b>						
Average temperature, ° C.	226	238	238	253	260	255
Space velocity <sup>b</sup>	99	99	97	100	97	98
Average activity, $AF_5$ <sup>c</sup>	61.8	38.5	39.7	20.6	16.9	19.3
Average usage ratio, $H_2/CO$	0.78	0.79	0.71	0.79	0.72	0.76
<b>Product composition</b>						
Hydrocarbons <sup>d</sup> , weight %						
$C_1$	5.0	10.2	10.2	11.2	13.2	14.6
$C_2$	4.5	7.4	7.7	8.0	8.8	9.7
$C_3 + C_4$	13.6	15.3	17.1	19.4	20.6	15.9
$C_1-C_4$	23.1	33.0	35.0	38.6	42.6	40.2
Liquids <sup>d</sup> -solids	76.9	67.0	65.0	61.4	57.4	59.8
Acid number <sup>e</sup>	2.1	1.1			0.8	0.4
Distillation of liquids-solids, weight %						
<185° C.	16.5	26.6			36.5	48.3
185-352° C.	25.3	35.5			36.5	34.4
352-464° C.	16.6	17.2			15.3	10.4
>464° C.	41.6	20.7			11.7	6.9
Infrared analyses, weight % of functional group						
<185° C.						
CO + COOH	1.1	0.7			0.6	0.5
COO	0.2	0.2			0.1	0.1
OH	2.1	0.5			0.2	0.2
$\alpha$ -olefins (C=C)	7.4	5.4			4.9	4.2
Other olefins (C=C)	1.6	3.5			5.1	5.6
Bromine number	60	59			66	65
185-352° C.						
CO + COOII	0.4	0.3			0.3	0.3
COO	0.3	0.1			0.1	0.1
OH	0.7	0			0	0
$\alpha$ -olefins (C=C)	3.4	0.21			1.1	1.1
Other olefins (C=C)	1.9	3.4			3.9	3.7
Bromine number	35	24			33	32

<sup>a</sup> Catalysts reduced in hydrogen at space velocity of 2500 and at 450° C. for 40 hours.

<sup>b</sup> Volumes of synthesis gas at standard temperature and pressure per volume of catalyst space per hour.

<sup>c</sup> Average activity of the first 5 weeks.

<sup>d</sup> Total hydrocarbons and liquids-solids include oxygenated compounds dissolved in hydrocarbon phases.

<sup>e</sup> Acid number of liquids-solids.



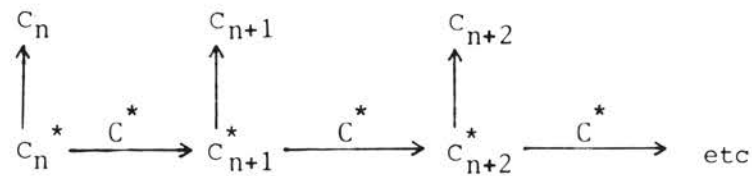
### 3.7 การกระจายผลิตภัณฑ์

#### 3.7.1 กลไกการเกิดปฏิกิริยา

รูปแบบของกลไกการเกิดปฏิกิริยาการสังเคราะห์แบบฟิสเซอร์-โทรป มีผู้เสนอไว้หลายกลุ่ม ได้แก่ กลุ่มแรกสันนิษฐานว่ารูปแบบการเกิดลูกโซ่ผลิตภัณฑ์ จะเกิดโดยปฏิกิริยาการกลั่นตัวบนผิวของตัวกลางปฏิกิริยา (surface condensation reaction of an intermediate) ได้แก่ ตัวกลางปฏิกิริยาพวก  $\text{CH}_2\text{O}$ -โลหะ กลุ่มที่สองสันนิษฐานว่ารูปแบบของการเกิดลูกโซ่ผลิตภัณฑ์ จะเกิดจากการแทรกสอดโดยตรง (direct insertion) โดยเริ่มต้นจะเกิดโลหะไฮไดรด์ (metal hydride) ก่อน จากนั้นก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ จะแทรกเข้าไปอยู่ระหว่างพันธะของโลหะ-ไฮโดรเจน (metal-H bond) ผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนหนักจะเกิดขึ้น โดยก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ แทรกตัวซ้ำๆ กันเข้าไปในพันธะคาร์บอน-โลหะ (11,41) กลุ่มที่สามเฮริงตัน (Herington) (11,37,67) ได้เสนอว่าการสังเคราะห์แบบฟิสเซอร์-โทรป จะเกี่ยวข้องกับการเติมหน่วยคาร์บอนเดี่ยว เป็นอนุกรมลูกโซ่ (sequential addition of single carbon units) แอนเดอร์สันและผู้ร่วมงาน (3,67) ยอมรับความคิดของเฮริงตัน และได้ขยายความคิดนี้ออกไปโดย อธิบายการเกิดไอโซเมอร์ (isomers) ว่ามีอิทธิพลมาจากกิ่งเมธิล (methyl-branching effect) เฮนริชิ-โอลิว และ โอลิว (Henrici-Olive and Olive) (36,67) ได้แสดงให้เห็นว่า ผลิตภัณฑ์ฟิสเซอร์-โทรป จะเป็นไปตามกฎการกระจายตัวโดยทั่วไปของการเกิดโพลีเมอร์ไรเซชันของซูลส์ (Schulz's general polymerization distribution) โดยเฉพาะกับจำนวนคาร์บอนตั้งแต่สามขึ้นไป โดยให้ข้อคิดเห็นว่าการที่ไฮโดรคาร์บอน  $\text{C}_1$  และ  $\text{C}_2$  ไม่สอดคล้องกับการกระจายของซูลส์ เนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาขั้นที่สอง (secondary reactions) และเกิดการสอดแทรกในลูกโซ่ผลิตภัณฑ์อีกครั้งหนึ่ง (reinsertion into growing chain) และ แซตเตอร์พิวและฮัฟ (67,68) ได้ให้ความเห็นเพิ่มเติมว่าความคิดของฟลอรี (Flory) (33) หรือ ความคิดเกี่ยวกับการกระจายของน้ำหนักโมเลกุลส่วนใหญ่ในกระบวนการโพลีเมอร์ไรเซชัน สามารถนำมาอธิบายการกระจายตัวของจำนวนคาร์บอนทั้งหมดที่เกิดจากตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กได้อย่างถูกต้อง โดยรวมผลิตภัณฑ์  $\text{C}_1$  และ  $\text{C}_2$  ที่เป็นผลิตภัณฑ์พวกออกซีจีเนต ซึ่งส่วนใหญ่ไม่สนใจ เข้ากับไฮโดรคาร์บอน การกระจายของฟลอรีสามารถแสดงให้เห็นอย่างง่ายสำหรับกระบวนการสังเคราะห์แบบฟิสเซอร์-โทรป ได้ดังนี้



เมื่อพิจารณาผิวตัวเร่งปฏิกิริยา เริ่มต้นคาร์บอนที่ว่องไว (active carbon) ชนิด  $C_1^*$  จะถูกดูดซับ (adsorbed) บนผิว มีจำนวน  $N_0$  คาร์บอนชนิดนี้จะสิ้นสุด (terminate) และกลายเป็นผลิตภัณฑ์พวกมีเทนหรือเมทานอล หรือมีการโพรพาเกต (propagation) เพิ่ม  $C^*$  อีกหนึ่งตัว กลายเป็น  $C_2^*$  ผลิตภัณฑ์ที่มีคาร์บอนสูงขึ้นก็จะมีลักษณะการเกิดเช่นเดียวกัน และสามารถเขียนรูปแบบการเกิดปฏิกิริยาได้ดังนี้



$n$  เป็นจำนวนอะตอมของคาร์บอนในลูกโซ่ผลิตภัณฑ์

จากการสมมุติของฟลอรี (33) ความเป็นไปได้ของการเกิดลูกโซ่ผลิตภัณฑ์ (probability of chain growth) ( $\alpha$ ) หรือความเป็นไปได้ของ  $C_n^*$  ชนิดใดก็ตามที่จะเพิ่มคาร์บอนที่ว่องไวอีกตัวหนึ่งกลายเป็น  $C_{n+1}^*$  จะมีค่าคงที่ตลอดช่วงการกระจายจำนวนคาร์บอนทั้งหมดและเขียนเป็นสมการได้ดังนี้

$$\alpha = \frac{r_p}{(r_p + r_t)} \dots\dots\dots (3.10)$$

$r_p$  เป็นอัตราเร็วในการเกิดโพรพาเกต

$r_t$  เป็นอัตราเร็วของการสิ้นสุด

จำนวนโมเลกุลของ  $C_1$  ที่เกิดขึ้น จะเป็น

$$N_1 = N_0 (1 - \alpha) \dots\dots\dots (3.11)$$

ทำนองเดียวกันจำนวนของคาร์บอน  $C_2$  ที่เกิดขึ้น จะเป็น

$$\begin{aligned}
 N_2 &= (N_0 - N_1) (1 - \alpha) \\
 &= N_0 \alpha (1 - \alpha) \dots\dots\dots (3.12)
 \end{aligned}$$

และสามารถเขียนเป็นสมการทั่วไปได้ว่า

$$N_n = N_o \alpha^{n-1} (1 - \alpha) \quad \dots\dots\dots(3.13)$$

เมื่อคิดเป็นอัตราส่วนโมล (mole fraction) ( $m_n$ ) สมการนี้จะมีลักษณะคล้ายกับสมการของฟลอรี (33) ที่พัฒนาสำหรับกระบวนการโพลีเมอร์ไรเซชันเชิงเส้น (linear polymerization process)

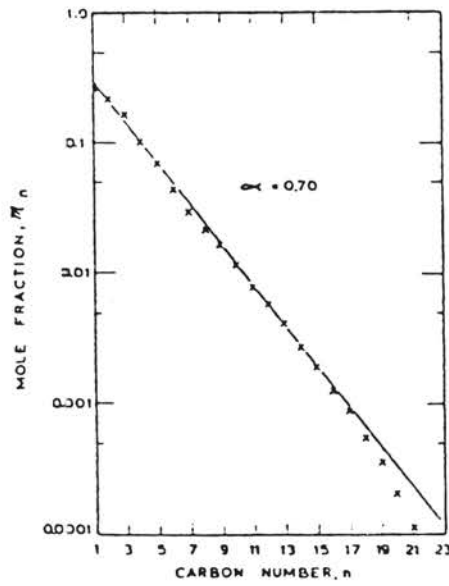
$$m_n = \frac{N_n}{N_o} = (1 - \alpha) \alpha^{n-1} \quad \dots\dots\dots(3.14)$$

สมการที่ 3.14 สามารถเขียนให้อยู่ในรูปของลอการิทึม เพื่อความสะดวกในการแสดงผลการทดลอง

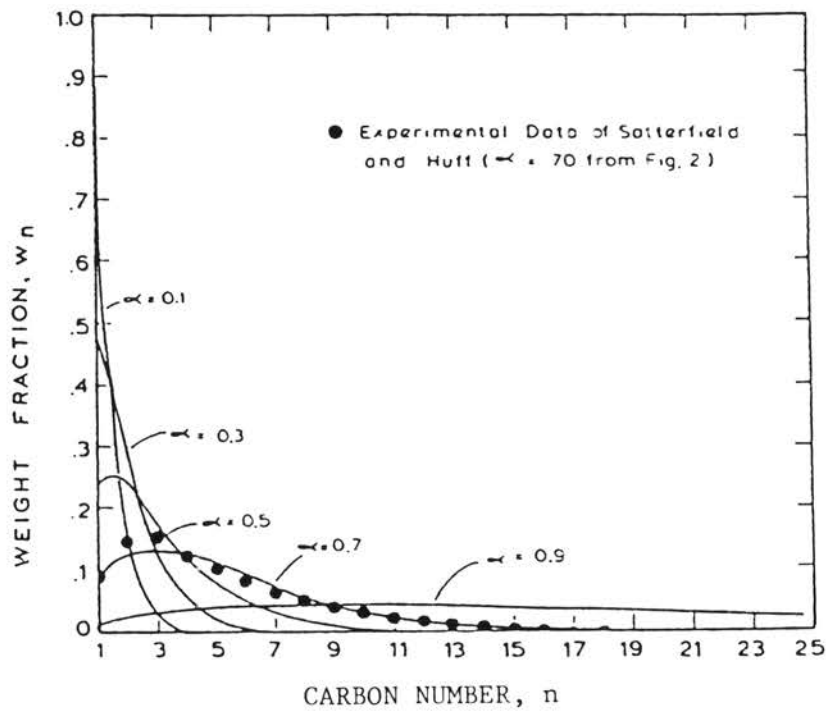
$$\ln(m_n) = n \ln \alpha + \ln \frac{1 - \alpha}{\alpha} \quad \dots\dots\dots(3.15)$$

เมื่อเขียนกราฟระหว่าง  $\ln(m_n)$  กับจำนวนคาร์บอน ( $n$ ) จะได้ความสัมพันธ์เป็นเส้นตรง ค่าความเป็นไปได้ของการเกิดลูกโซ่ผลิตภัณฑ์ ( $\alpha$ ) จะหาได้จากความชัน ( $\ln \alpha$ ) หรือค่าตัดแกน (intercept) และเปรียบเทียบค่าทั้งสองเพื่อหาความแน่นอนจากการทดลอง กราฟจะมีลักษณะดังรูปที่ 3.6 ซึ่งเป็นผลการทดลองของแซคเตอร์ฟิวและฮัฟ (68) ที่ได้จากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กทลอม ที่ความดัน 790 กิโลปาสกาล, อุณหภูมิ  $269^{\circ}\text{C}$  และความเร็วเชิงสเปซ  $209 \text{ ชม.}^{-1}$  ค่าอัตราส่วนโมลที่ได้จะรวมผลิตภัณฑ์อินทรีย์ที่เกิดขึ้นทั้งหมด ได้แก่ อัลเคน, อัลซีน, อัลกอฮอล์ เป็นต้น  $\alpha$  จะมีค่า 0.7 ข้อมูลที่ได้เป็นข้อมูลจากผลิตภัณฑ์ที่กลายเป็นไอออกจากเตาปฏิกรณ์เคมี การที่ผลิตภัณฑ์ที่มีจำนวนคาร์บอนสูง ( $n > 17$ ) ค่ากว่าเส้นกราฟทางทฤษฎี เป็นเพราะ ผลิตภัณฑ์พวกนี้มีความสามารถในการกลายเป็นไอน้อย และจะสะสมรวมอยู่ในตัวกลางของเหลว ในเตาปฏิกรณ์เคมีแบบสเลอร์รี

โดยปกติเรายังจะสนใจอัตราส่วนน้ำหนัก (weight fraction) มากกว่าอัตราส่วนโมล สมมุติว่าน้ำหนักโมเลกุลของแต่ละหน่วยคาร์บอนที่เติมเข้าไปคงที่ น้ำหนักทั้งหมดของโมเลกุลที่หลุดจากการดูดซับ ( $W_t$ ) แสดงได้ดังนี้



รูปที่ 3.6 การใช้การกระจายผลิตภัณฑ์ของซูลส์กับข้อมูลการสังเคราะห์แบบฟิสเซอร์-โทรป ของแซตเตอร์ฟีวและฮัฟ (68)



รูปที่ 3.7 การกระจายผลิตภัณฑ์ของการสังเคราะห์แบบฟิสเซอร์-โทรป ในรูปของอัตราส่วนน้ำหนัก (67)

$$\begin{aligned}
 W_t &= \sum_{n=1}^{\infty} nN_n \\
 &= N_0 \frac{(1-\alpha)}{\alpha} \sum_{n=1}^{\infty} n\alpha^n \quad \dots\dots\dots (3.16)
 \end{aligned}$$

ดังนั้น

$$\begin{aligned}
 W_n &= \frac{nN_n}{W_t} \\
 &= \frac{n\alpha^n}{\sum_{n=1}^{\infty} n\alpha^n} \quad \dots\dots\dots (3.17)
 \end{aligned}$$

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

$$\sum_{n=1}^{\infty} n\alpha^n = \frac{\alpha}{(1-\alpha)^2} \quad \dots\dots\dots (3.18)$$

อัตราส่วนน้ำหนักจะเป็น

$$W_n = n\alpha^{n-1} (1-\alpha)^2 \quad \dots\dots\dots (3.19)$$

สมการที่ 3.19 นี้คิดค้นโดยฟลอรี ในปี ค.ศ. 1935 และมีลักษณะคล้ายกับสมการที่ซูลส์คิดค้นก่อนปี ค.ศ. 1935 คือ ที่  $\alpha > 0.5$

$$W_n = (\ln^2 \alpha) n\alpha^n \quad \dots\dots\dots (3.20)$$

ดังนั้นจึงเรียกการกระจายผลิตภัณฑ์เหล่านี้ว่า การกระจายของซูลส์-ฟลอรี

(Schultz-Flory Distribution)

การกระจายผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาการสังเคราะห์แบบพิสเซอร์-โทรป ที่ความเป็นไปได้ของการเกิดลูกโซ่คาร์บอน ( $\alpha$ ) ต่างๆ จากที่คำนวณโดยสมการที่ 3.9 แสดงในรูปที่ 3.7 (67) เมื่อค่า  $\alpha$  เพิ่มขึ้น น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของผลิตภัณฑ์อินทรีย์จะเพิ่มขึ้นด้วย แต่แถบของผลิตภัณฑ์ยังคงกว้างอยู่ ข้อมูลการทดลองของแซดเตอร์ทิวและฮัฟ (68) ได้นำมาลงในกราฟที่  $\alpha = 0.7$  จะมีการเบี่ยงเบนเล็กน้อยที่เลขคาร์บอนต่ำ เนื่องจากการคำนวณโดยใช้สมการ

ที่ 3.17 ไม่รวมน้ำหนักของสารพวกออกซิเจนเข้าไปด้วย โดยเฉพาะที่  $C_2$  และ  $C_3$  อัล-กอลและอัลดีไฮด์จะมีประมาณ 37 และ 26 เปอร์เซ็นต์ตามลำดับ และเมื่อเลขคาร์บอนสูงขึ้นการเบี่ยงเบนจะมีค่าน้อยลง เพราะสารออกซิเจนจะน้อยลงเมื่อน้ำหนักโมเลกุลสูงขึ้น ส่วนใหญ่สารออกซิเจนจะมีเลขคาร์บอนสองและสาม คือมีประมาณ 70 เปอร์เซ็นต์โมลของ  $C_2$  และ  $C_3$  รวมกัน ส่วนผลิตภัณฑ์  $C_1$  จะพิดพอดีกับความลับที่แสดง เพราะ  $C_1$  ที่เป็นเมทานอลมีน้อยกว่า 3 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักเมื่อเทียบกับมีเทน

มาดอน (Madon) (54,67) กล่าวว่า เมื่อใช้การกระจายผลิตภัณฑ์ของฟลอรีน ค่าอัตราส่วนน้ำหนักสูงสุดของไฮโดรคาร์บอนที่เลขคาร์บอนต่างๆ ( $W_n, \max$ ) จะมีค่าคงที่ สามารถเขียนเป็นสมการที่  $n \geq 2$  ได้ดังนี้

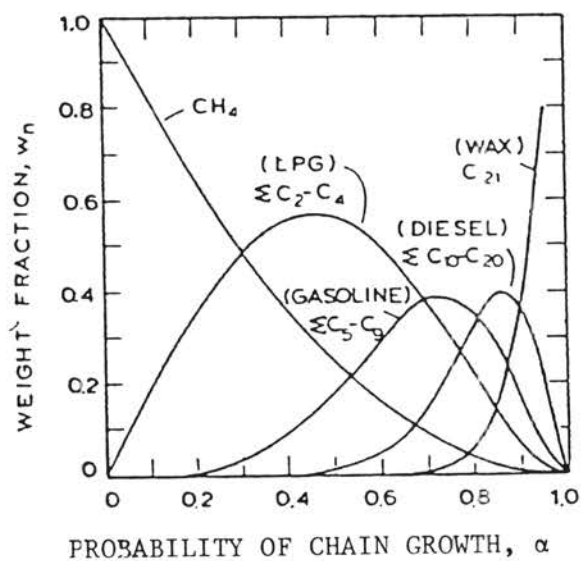
$$W_n, \max = \frac{4n(n-1)^{n-1}}{(n+1)^{n+1}} \dots\dots\dots (3.21)$$

เมื่อตัดช่วงอัตราส่วนน้ำหนักของผลิตภัณฑ์ แล้วนำมาเขียนกราฟกับความ เป็นไปได้ของการเกิดลูกโซ่คาร์บอน ได้ดังรูปที่ 3.8 เมื่อต้องการหาค่าสูงสุดของช่วงผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนในช่วงผลิตภัณฑ์อื่นๆ จะมีค่าคงที่ เช่น ถ้าต้องการหาปริมาณสูงสุดของน้ำมันดีเซลที่ค่า  $\alpha = 0.87$  น้ำมันดีเซลที่ได้จะมีค่า 40 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักของผลิตภัณฑ์ทั้งหมดที่เกิดขึ้นที่ค่า  $\alpha$  นี้ และสามารถนำมาใช้หาค่า  $\alpha$  ของกลุ่มข้อมูลจากการทดลองได้ ถ้ารู้อัตราส่วนน้ำหนักของแต่ละผลิตภัณฑ์หรือกลุ่มผลิตภัณฑ์ องศาของความคลาดเคลื่อนจะขึ้นอยู่กับปริมาณการเกิดสารออกซิเจน เนื่องจากรูปนี้ไม่รวมสารออกซิเจนเอาไว้ด้วย

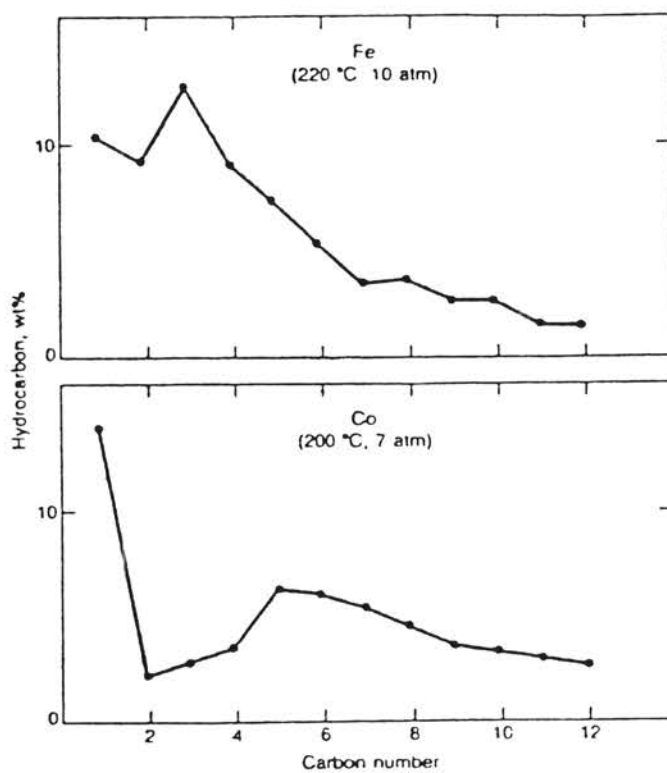
โคลเบลและราเลค (Kolbel and Ralek) (50) ได้เปรียบเทียบลักษณะการกระจายผลิตภัณฑ์ในรูปของเปอร์เซ็นต์น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ กับตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กที่เตรียมขึ้น โดยทดสอบในเตาปฏิกรณ์เคมีแบบสเลอร์รี ดังรูปที่ 3.9 พบว่าทั้งอุณหภูมิและความดันที่ใกล้เคียงกัน ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์จะผลิตก๊าซมีเทน ในปริมาณที่สูงมาก เมื่อเทียบกับไฮโดรคาร์บอนก๊าซ ( $C_2 - C_4$ ) ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กจะผลิตก๊าซไฮโดรคาร์บอน ( $C_1 - C_4$ ) ในปริมาณพอๆ กัน และจะให้เปอร์เซ็นต์ของก๊าซไฮโดรคาร์บอนต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์

### 3.7.2 การศึกษาการกระจายผลิตภัณฑ์ของการสังเคราะห์แบบฟิสเซอร์-โทรปในเตาปฏิกรณ์เคมีแบบสเลอร์รี

แซตเตอร์พิวและฮัท (67) ได้รวบรวมการศึกษากการกระจายผลิตภัณฑ์ของการสังเคราะห์แบบฟิสเซอร์-โทรปในเตาปฏิกรณ์เคมีแบบสเลอร์รีไว้ในตารางที่ 3.23 ค่า  $\alpha$  ของตัวเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 3.8 การคัดช่วงผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนที่ได้จากการสังเคราะห์แบบฟิสเซอร์-โทรป (54)



รูปที่ 3.9 เปรียบเทียบการกระจายผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์กับตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กในเคาปฏิกรณ์เคมีแบบสเลอร์รี่ ของโคเบลและราเลค (50)

เหล็ก ตามตารางที่ 3.23 จะมีค่าเปลี่ยนแปลงตั้งแต่ 0.55 ถึง 0.94

ชเลซิงเจอร์และผู้ร่วมงาน (73) ได้ทดลองเพิ่มความดันจาก 200 ถึง 250 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว เกจ ที่อุณหภูมิ  $255^{\circ}\text{C}$  การกระจายผลิตภัณฑ์ค่อนข้างคงที่ คือจะได้ทั้งก๊าซโซลีนและทังคีเซล รวมกันประมาณ 41 ถึง 44% เมื่อคงความดันไว้ที่ 250 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว เกจแล้วค่อยๆ เพิ่มอุณหภูมิขึ้นทีละน้อย รักษาให้การเปลี่ยนรูปของคาร์บอน มอนอกไซด์ คงที่ เมื่อเพิ่มอุณหภูมิจะได้ผลิตภัณฑ์ก๊าซและดีเซลเพิ่มมากขึ้น ส่วนปริมาณของก๊าซโซลีนค่อนข้างคงที่

ผลการทดลองของชเลซิงเจอร์และผู้ร่วมงาน (74) ปรากฏว่าค่า  $\alpha$  ที่ได้จะน้อยกว่านักวิจัยคนอื่นๆ เนื่องจากการวิจัยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กหลอมที่ทำการพรีทรีต (pretreated) ด้วยก๊าซแอมโมเนีย เพื่อให้เกิดเหล็กไนไตรด์ เทคนิคนี้จะทำให้ได้ผลิตภัณฑ์เบาจำนวนมากโดยเฉพาะสารพวกออกซีจีเนต จากการทดลองที่อุณหภูมิ  $250^{\circ}\text{C}$  ค่า  $\alpha$  จะไม่เปลี่ยนตามความเร็วเชิงสเปซที่ทดลอง แต่จะลดลงจาก 0.66 ถึง 0.55 เมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิจาก  $220^{\circ}\text{C}$  ถึง  $250^{\circ}\text{C}$

ฮอลล์และผู้ร่วมงาน (35) ทำการทดลองที่อุณหภูมิ  $265^{\circ}\text{C}$  เมื่อเพิ่มความดันจาก 2.2 ถึง 4.2 เมกะปาสคาล พบว่าค่า  $\alpha$  จะเพิ่มขึ้นเล็กน้อยจาก 0.67 เป็น 0.71 โดยปรับความเร็วเชิงสเปซให้คงที่ และพบว่าค่า  $\alpha$  จะลดลง เมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิ

โคลเบลและผู้ร่วมงาน (46) ได้แนะนำว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กสามารถพัฒนาให้มีคุณสมบัติเลือกผลิตไฮโดรคาร์บอนที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงได้ โดยการเปลี่ยนปริมาณอัลคาไลน์ในตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก ค่า  $\alpha$  ที่อยู่ในช่วง 0.84-0.85 จะให้ผลิตภัณฑ์ดีเซลมากที่สุด

โคลเบลและราเลค (51) รายงานการสังเคราะห์ในเตาปฏิกรณ์เคมีแบบสเลอร์รี่ว่า องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์จะเปลี่ยนไปเมื่อเปลี่ยนอุณหภูมิ, ชนิดและปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก รวมทั้งเมื่อเปลี่ยนปริมาณอัลคาไลน์ในตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก ส่วนความดัน, เวลาสัมผัส (contact time) และองค์ประกอบของก๊าซสังเคราะห์ จะมีผลต่อการกระจายผลิตภัณฑ์น้อยมาก

แซตเตอร์พิวและฮัฟ (68) รายงานว่าเมื่อเปลี่ยนเวลาสัมผัส และองค์ประกอบของก๊าซสังเคราะห์จะไม่มีผลต่อการกระจายผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กที่ทดลอง แต่ความสัมพันธ์ระหว่างอัลเคน, อัลคีน และสารออกซีจีเนตในแต่ละเลขคาร์บอนจะเปลี่ยนไปอย่างมาก ค่า  $\alpha$  ที่ศึกษาจะเปลี่ยนจาก 0.67 ถึง 0.71 เมื่อลดอุณหภูมิจาก 269 ถึง  $234^{\circ}\text{C}$  ตามลำดับและได้

ตารางที่ 3.23 การศึกษาการกระจายผลิตภัณฑ์ของการสังเคราะห์แบบฟิสเชอร์-โทรป ในเตาปฏิกรณ์เคมีแบบสเลอร์รี รวมรวมโดยแซดเดอร์ฟิว (67)

investigator	probability of chain growth, $\alpha$	basis for $\alpha$ estimation	reaction conditions <sup>b</sup>	catalyst
Kölbl et al. (1955)	0.84-0.85	$C_1 + C_2$	266-268 °C, 1.1-1.2 MPa and 220-270 v/v/h	unsupported, precipitated iron promoted with an unspecified amount of $K_2O$ and Cu
Hall et al. (1952)	0.64-0.71	$C_1$	265-320 °C, 2.2-4.2 MPa and 100-520 v/v/h	fused iron (normally used for $NH_3$ synthesis) promoted with 3% MgO and 0.7% $K_2O$
Farley and Ray (1964)	0.71-0.74	$C_1$	275 °C, 1.1 MPa and 210 v/v/h	unsupported, precipitated iron promoted with 1% $K_2O$ , 1% Cu and <0.5% each of MnO, $TiO_2$ , CaO, and MgO; 0.1% $SO_3$ also present
Schlesinger et al. (1951)	0.76 <sup>a</sup>	$C_1 + C_2$	260 °C, 1.8 MPa and 300 v/v/h	unsupported, precipitated iron promoted with 6% Cu and 0.5% $K_2O$
Schlesinger et al. (1954)	0.55-0.66 <sup>c</sup>	$C_1 + C_2$	220-258 °C, 2.2 MPa and 250-500 v/v/h	nitrided, fused iron promoted with 5% MgO, 0.6% $SiO_2$ , 0.8% $Cr_2O_3$ and 0.6% $K_2O$
	0.63-0.68 <sup>c</sup>	$C_1 + C_2$	250-259 °C, 2.2 MPa and 200-300 v/v/h	
Satterfield and Huff (1982b)	0.67-0.71	total mol % organic slate, plotted as per eq 12	234-269 °C, 0.79 MPa and 60-420 v/v/h	nitrided, precipitated iron promoted with 6% Cu and 0.4% $K_2O$
Kölbl and Ralek (1982)	0.64	$C_3 + C_4$	for low molecular weight products: 260-280 °C and 1.1 MPa	fused iron (normally used for $NH_3$ synthesis) promoted with 2-3% $Al_2O_3$ , 0.5-0.8% $K_2O$ , 0.7-1.2% CaO, and <0.4% $SiO_2$
	0.88	$C_3 + C_4$	for intermediate molecular weight products: about 260 °C and 1.1 MPa	
	0.94	$C_3 + C_4$	for high molecular weight products: 240-260 °C and 1.1 MPa	

<sup>a</sup> The aqueous phase was reported to contain 25 wt % oxygenates. We have taken ethanol to represent this. <sup>b</sup> Volume of synthesis gas (STP)/h per volume of carrier liquid. <sup>c</sup> The aqueous phase was assumed to contain 40 wt % ethanol.



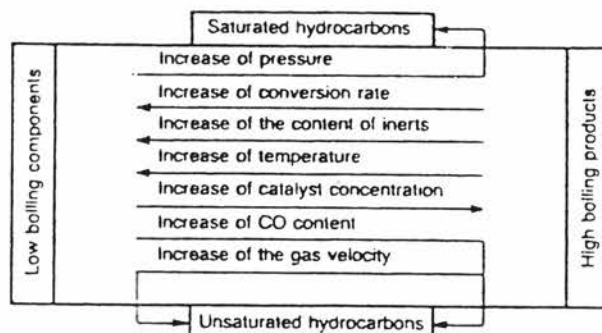
เสนอความคิดว่า ค่า  $\alpha$  จะเป็นค่าที่สำคัญในการกำหนดคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก หากองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาเปลี่ยนไป ค่า  $\alpha$  ก็เปลี่ยนไปด้วย

ครายและออสทุยเซ่น (Dry and Dosthuizen) (27) ได้เสนอความคิดเห็นพ้องกับแซตเตอร์ทิวว่า เมื่อเพิ่มปริมาณอัลคาไลน์ โดยเฉพาะโปแตสเซียมจะมีผลให้ปริมาณของไฮโดรคาร์บอนหนักสูงขึ้น

เคคเวอร์และผู้ร่วมงาน (23) ได้ทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาแมงกานีสเหล็ก ในเตาปฏิกรณ์เคมีแบบสเลอริรี โดยเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่โปรโมตด้วยโปแตสเซียม ปรากฏว่า จะให้ปริมาณของ  $C_2$  ถึง  $C_4$  โอเลฟินสูงกว่า และการกระจายผลิตภัณฑ์เป็นไปตามการกระจายของซูลส์-ฟลอริย์ และได้ทดสอบเปรียบเทียบในเตาปฏิกรณ์เคมีเบคหนึ่ง ที่สภาวะการทดลองเดียวกัน การกระจายผลิตภัณฑ์จะใกล้เคียงกันมาก โดยมีค่า  $\alpha = 0.675$  เคคเวอร์ได้เสนอว่า ถ้าหากการสังเคราะห์ถูกควบคุมโดยปฏิกิริยา (reaction controlled) การปฏิบัติงานที่แตกต่างกันจะให้การกระจายผลิตภัณฑ์ที่เหมือนกันหรืออย่างน้อยก็คล้ายกัน

แซตเตอร์ทิวและฮัท (70) ได้ทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาแมงกานีสเหล็ก ในเตาปฏิกรณ์เคมีแบบการกวนสเลอริรีที่สมบูรณ์ ที่ความดัน 1.24 เมกะปาสคาล อุณหภูมิ  $283^{\circ}\text{C}$   $\text{H}_2:\text{CO}=1.19$  การกระจายผลิตภัณฑ์ที่ได้จะแบ่งเป็นสองช่วง คือ ช่วงแรก  $C_1 - C_{10}$  จะมีค่า  $\alpha = 0.55$  และตั้งแต่  $C_{11}$  เป็นต้นไป จะมีค่า  $\alpha = 0.75$

บัสซีเมียร์และผู้ร่วมงาน (Bussemier et.al) (14) ได้สรุปอิทธิพลของตัวแปรต่างๆ ที่มีผลต่อการกระจายผลิตภัณฑ์ของขบวนการสังเคราะห์แบบฟิสเซอร์-โทรป ดังรูปที่ 3.10 เมื่อเพิ่มความดันจะได้ไฮโดรคาร์บอนอิมดัวมากขึ้น, เมื่อเพิ่มอัตราการเปลี่ยนรูป, ปริมาณของก๊าซเฉื่อย, อุณหภูมิ จะเพิ่มปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่มีจุดเดือดต่ำมากขึ้น เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา จะเพิ่มปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่มีจุดเดือดสูง และ ถ้าเพิ่มปริมาณของ CO ในก๊าซขาเข้าหรือเพิ่มความเร็วของก๊าซขาเข้า จะเพิ่มปริมาณของไฮโดรคาร์บอนอิมดัว



— Influence of the process parameters on the product distribution.

รูปที่ 3.10 อิทธิพลของตัวแปรต่างๆ ที่มีผลต่อการกระจายผลิตภัณฑ์ของขบวนการ  
สังเคราะห์แบบฟิสเซอร์-โทรป (14)

แซตเตอร์ทิวและฮัฟ (67) ได้เสนอความคิดเห็นเกี่ยวกับการเบี่ยงเบนของผลิตภัณฑ์  
ออกจากการกระจายของซูลส์-ฟลอริยี่ว่า อาจเกิดจากเหตุเหล่านี้

- 1) เกิดจากการที่ตัวเร่งปฏิกิริยามีผิวที่ว่องไวในการทำปฏิกิริยามากกว่าหนึ่งแบบ
- 2) เกิดจากสภาวะแวดล้อมของตัวเร่งปฏิกิริยาหรือของการเกิดปฏิกิริยา ทำให้การ  
สิ้นสุดของผลิตภัณฑ์ต่างกันไป
- 3) เกิดจากการที่ผลิตภัณฑ์ที่สิ้นสุดแล้ว เข้าทำปฏิกิริยาอีกครั้งในปฏิกิริยาขั้นที่สอง  
ทำให้ขนาดของผลิตภัณฑ์ใหญ่ขึ้น เป็นต้น
- 4) การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ไม่ได้กระทำทั้งหมดหรือไม่ได้พิจารณาผลิตภัณฑ์บางตัว  
โดยเฉพาะผลิตภัณฑ์พวกออกซีจีเนต
- 5) การให้เวลาเข้าสู่สมดุลย์ของระบบน้อยไป
- 6) มีผลิตภัณฑ์ที่เก็บจากจุดเก็บตัวอย่างหลายจุด หรือ หลายตัวอย่าง จึงเป็นการ  
ยากที่จะรวมผลิตภัณฑ์เหล่านี้เข้าด้วยกัน
- 7) ผลิตภัณฑ์บางส่วนเกิดการระเหยหายไปขณะเก็บตัวอย่าง โดยเฉพาะไฮโดรคาร์-  
บอนในช่วง  $C_5-C_{10}$  จากจุดเก็บตัวอย่างของเหลว มักจะระเหยไปบางส่วนทำให้การวิเคราะห์  
ผิดพลาด และการระเหยจากจุดเก็บตัวอย่างก๊าซจะทำให้ผลการวิเคราะห์น้อยลง

8) ผลิตภัณฑ์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง อาจวิเคราะห์หาคพลาตได้ เนื่องจากการกลั่นตัวภายในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา หรือ ค้างอยู่ในอุปกรณ์ที่ต่อออกจากเตาปฏิกรณ์เคมี เป็นต้น