



ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมซิลิเกต

ในบทที่แล้วได้กล่าวถึงกระบวนการสังเคราะห์แบบซิสเซอร์ - โทโรปซ์ ซึ่งเป็นการผลิตน้ำมันเชื้อเพลิงจากก๊าซสังเคราะห์ (ก๊าซสังเคราะห์นี้ได้จากถ่านหิน) แทนน้ำมันเชื้อเพลิงที่ได้ประกอบด้วยสารประกอบไฮโดรคาร์บอนในช่วงที่กว้าง มีค่าออกเทนต่ำและโคสารประกอบออกซีเจเนตด้วย จึงต้องมีการแยกผลิตภัณฑ์ที่ได้ และทำให้คุณภาพของผลิตภัณฑ์แยกออกมาดีขึ้น ซึ่งเสียค่าใช้จ่ายสูง

เมธานอลเป็นพลังงานเชื้อเพลิงทดแทนสำหรับเครื่องยนต์อย่างหนึ่งที่สามารถสังเคราะห์ได้จากก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (๒๓) และได้รับความนิยมจากประเทศต่างๆเป็นอย่างมาก จากการค้นคว้าทดลองพบว่า การใช้เมธานอลเป็นเชื้อเพลิงสำหรับเครื่องยนต์โดยผสมกับก๊าซโซลีน ซึ่งรวมเรียกว่า ก๊าซโซฮอล (gasohol) (๒) มีข้อเสียหลายประการคือ (๒๔)

- ๑. เมธานอลมีคุณสมบัติในการเข้าร่วมตัวกับน้ำได้ดี ทำให้เกิดปัญหาการกัดกร่อนอันเนื่องมาจากตัวเมธานอลและน้ำที่อชื้นส่วนต่างๆของเครื่องยนต์สูง
- ๒. ความเป็นพิษ (toxicity) ของเมธานอล
- ๓. ในปริมาตรที่เท่ากันเมธานอลให้คุณค่าของพลังงานเพียงครึ่งหนึ่งของก๊าซโซลีน กล่าวคือต้องใช้เมธานอล ๒ แกลลอน จึงจะให้พลังงานเท่ากับก๊าซโซลีน ๑ แกลลอน

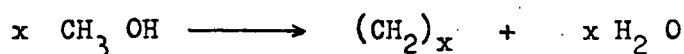
๑. แกลลอน
ด้วยเหตุนี้การใช้เมธานอลเป็นเชื้อเพลิงสำหรับเครื่องยนต์ ต้องมีการสร้างชิ้นส่วนต่างๆของเครื่องยนต์ให้มีคุณภาพทนการกัดกร่อนสูง ระบบการขนส่งและภาชนะบรรจุที่ใช้ก็ต้องมีขนาดใหญ่กว่า การใช้ก๊าซโซลีนถึง ๒ เท่า จึงทำให้ค่าใช้จ่ายสูง

มากขึ้น ดังนั้นการเปลี่ยนเมธานอลเป็นก๊าซโซลีน น่าจะเป็นรูปแบบของตัวจ่ายพลังงานที่เหมาะสมกว่า

๓.๑ การเปลี่ยนเมธานอลเป็นก๊าซโซลีน (๒๘)

บริษัทน้ำมันโมบิล (Mobil Oil Company) ได้พัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการแตกหักโมเลกุล (cracking catalyst) เพื่อใช้ในวงการอุตสาหกรรมมาตั้งแต่ปี ค.ศ. ๑๙๕๐ ตัวเร่งปฏิกิริยานี้เป็นสารประกอบอลูมิเนียมซิลิเกต (aluminosilicate) ที่มีโครงสร้างผลึก ซึ่งมีชื่อเรียกทางธรณีเคมีว่า ซีโอไลต์ (zeolite) (๒๘) และมากกว่า ๘๕% ของวงการอุตสาหกรรมการกลั่นน้ำมัน ในประเทศสหรัฐอเมริกาใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ (๓๐) ทำให้มีการค้นคว้าและทดลองเพื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาอลูมิเนียมซิลิเกต มาใช้ในวงการอุตสาหกรรมเพิ่มขึ้น (๓๑) การวิจัยจำนวนมากสนใจในการทำตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความคงทนต่อสภาพแวดล้อมในเครื่องปฏิกรณ์เคมีหรือกล่าวอีกนัยหนึ่งคือ มีความคงทนต่อสภาพการปฏิบัติการ (๒๘) นอกจากนี้ยังมีการวิจัยในเรื่องการแลกเปลี่ยนประจุ (๒๘) คุณสมบัติอันเนื่องมาจากการเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา (๓๒), การหาวิธีการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบใหม่ (๓๓), การหาโครงสร้างผลึกและคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ขึ้น (๓๔) รวมทั้งการหาคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาในการเปลี่ยนรูปสารประกอบอื่น ๆ (๓๑)

ในที่สุดในปี ค.ศ. ๑๙๗๒ บริษัทน้ำมันโมบิลได้ค้นพบตัวเร่งปฏิกิริยาตัวใหม่ที่ใช้ในการเปลี่ยนเมธานอลเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอน และน้ำ ดังสมการ (๒๘)



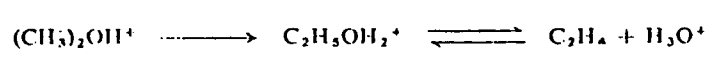
สารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่ได้มีจุดเดือดในช่วงของก๊าซโซลีนคือ มีคาร์บอนอะตอมในโมเลกุลไม่เกิน ๑๑ ตัว และค่าการเปลี่ยนรูปของเมธานอลเป็นก๊าซโซลีน มีค่าสูงกว่า ๘๘ เปอร์เซ็นต์ ก๊าซโซลีนที่ได้ก็มีค่าออกเทนสูง (ประมาณ ๘๐-๑๐๐) ดังนั้น

ตัวเร่งปฏิกิริยานี้สามารถใช้ในขั้นตอนสุดท้ายของการเปลี่ยนถ่านหินหรือก๊าซธรรมชาติ เป็นก๊าซโซลีน (รูปที่ 3.1) การที่สามารถเปลี่ยนเมทานอลเป็นก๊าซโซลีนได้ เกือบ ๑๐๐ เปอร์เซ็นต์ เป็นผลเนื่องมาจากขนาดรูในโครงสร้างรูปผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีคุณสมบัติในการเลือกผลิตคือ ตัวเร่งปฏิกิริยาตัวใหม่มีชื่อว่าตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM - 5 (Zeolite Socolony of Mobil Oil Co - 5)

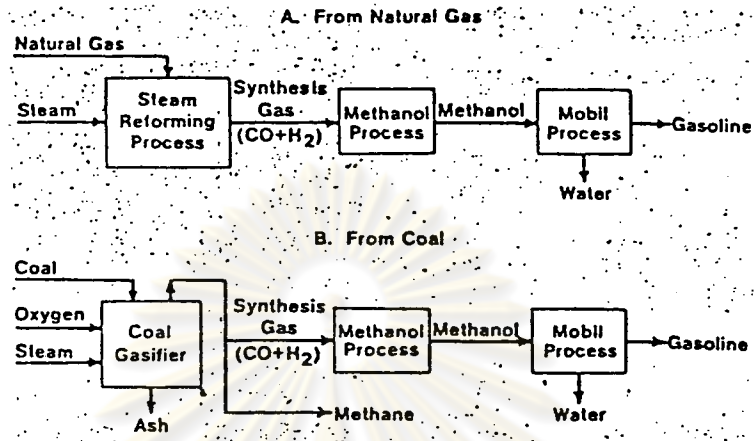
ตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 เป็นสารประกอบอลูมิเนียมซิลิเคท เกิดจากการเชื่อมต่อกันของโครงสร้างตาข่าย ๓ มิติ แบบเตตระฮีดร่า (tetrahedra) ของ SiO₄ และ AlO₄ การเชื่อมต่อนี้เกิดจากการใช้อะตอมของออกซิเจนร่วมกัน ทำให้อัตราส่วนโดยอะตอมของอลูมิเนียม และซิลิกอนต่อออกซิเจนมีค่าเท่ากับ ๑ : ๒ การค้นพบตัวเร่งปฏิกิริยานี้ทำให้เกิดคำ ๆ ใหม่ในการออกแบบตัวเร่งปฏิกิริยา คือ วิศวกรรมเชิงโมเลกุล (molecular engineering) (๒๐) ทั้งนี้เพราะขนาดของรูในโครงสร้างผลึกมีค่าสม่ำเสมอ ขนาดของรู ในตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM -5 มีค่าประมาณ ๕ อังสตรอม (angstrom) (๒๔) ปฏิกิริยาต่าง ๆ จะเกิดขึ้นภายในรูเหล่านี้ ดังนั้นผลิตภัณฑ์ที่ได้จะมีขนาดของโมเลกุลใกล้เคียงกับขนาดของรู โมเลกุลที่สามารถแทรกผ่านรูของตัวเร่งปฏิกิริยานี้ แสดงดังรูปที่ ๓.๒ ขั้นตอนของปฏิกิริยาการเปลี่ยนเมทานอลเป็นก๊าซโซลีนสามารถเขียนได้ง่าย ๆ ดังนี้ (๓๕, ๓๖, ๓๗, ๓๘)



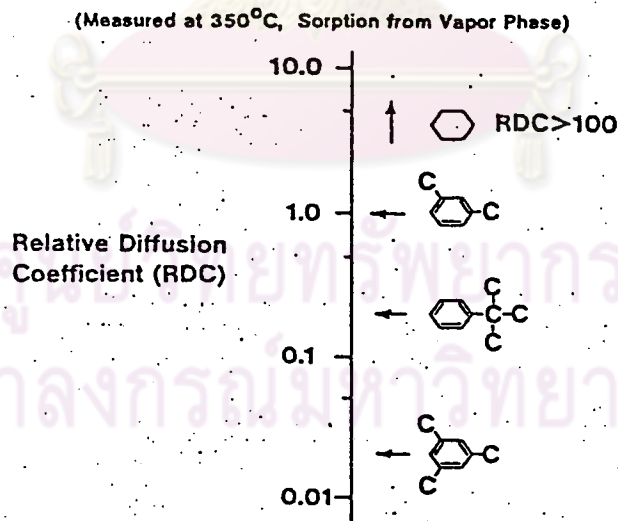
ในขั้นตอนแรกเมทานอลทำปฏิกิริยากันเองได้ไดเมทิลอีเทอร์ (dimethylether) และไดน้ำเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียง ไดเมทิลอีเทอร์จะทำปฏิกิริยาต่อ โดยอาศัยความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา ไดโอลิฟิน ดังสมการ



โอลิฟินที่ได้จะทำปฏิกิริยาต่อไปได้สารประกอบพาราฟิน อโรมาติก ไฮโดรคาร์บอนและโอลิฟินที่มีคาร์บอนอะตอมมากกว่า ๖ ตัว



รูปที่ ๓.๑ แสดงกระบวนการเปลี่ยนถ่านหินและก๊าซธรรมชาติเป็นก๊าซโซลีน (๒๘)



รูปที่ ๓.๒ แสดงค่าสัมประสิทธิ์ของการแพร่ของ โมเลกุลต่างๆผ่านรูในโครงสร้างรูปลีกของตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM - 5 (๒๘)

การกระจายของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาการ เปลี่ยนเมธานอลเป็นก๊าซโซลีน และการเปลี่ยนรูปของเมธานอลขึ้นกับตัวแปรหลายตัว ได้แก่

๓.๑.๑ อิทธิพลของอุณหภูมิ (๓๘)

เนื่องจากผลิตภัณฑ์ที่ได้มีการเปลี่ยนแปลงตามระยะเวลาของการทำปฏิกิริยา ดังนั้นในการศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิที่มีผลต่อการเปลี่ยนเมธานอลเป็นก๊าซโซลีน จะทำเมื่อเวลาของการทำปฏิกิริยาผ่านไป ๑ ชั่วโมง ผลการทดลองแสดงดังตารางที่ ๓.๑ ภายในเวลา ๑ ชั่วโมง การเปลี่ยนรูปเกิดสมบูรณ์ ๑๐๐ เปอร์เซ็นต์เมื่ออุณหภูมิของการปฏิบัติการมากกว่า ๒๕๐ °ซ ในช่วงอุณหภูมิระหว่าง ๒๖๐-๓๕๐ °ซ มีการเปลี่ยนแปลงในการเปลี่ยนรูปเมธานอลเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนอย่างมาก รวมทั้งการกระจายของผลิตภัณฑ์สารประกอบไฮโดรคาร์บอนด้วย ที่อุณหภูมิสูง อีthin (ethene) และสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีคาร์บอนอะตอมมากกว่า ๕ ตัว ซึ่งไม่รวมสารประกอบอะโรมาติก (C₅+ nonaromatic) จะลดลง แต่โพรเพน, บิวเทน และอโรมาติกกลับเพิ่มขึ้น อีthinมีค่ามากขึ้นเมื่ออุณหภูมิต่ำกว่า ๒๖๐ °ซ ลงมา แสดงให้เห็นว่า อีthinมีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาต่อไปบนตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM -5 ต่ำกว่าโพรพีนและบิวทีน การเพิ่มของโพรเพน บิวเทน และอโรมาติกที่อุณหภูมิสูง แสดงให้เห็นถึงการเกิดปฏิกิริยาไซคลิเซชัน (cyclization) ของโอลิโกเมอร์ (oligomers) ของโอลิฟิน ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ และการเกิดถ่ายเทของไฮโดรเจน

เมื่อเวลาผ่านไป ๓ ชั่วโมง การเปลี่ยนรูปเมธานอลเป็นสารประกอบไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ ๒๖๐ °ซ มีค่าเกือบ ๑๐๐ เปอร์เซ็นต์ ในขณะที่อุณหภูมิ ๒๕๐ °ซ ให้การเปลี่ยนรูปไม่เกิน ๕.๒ เปอร์เซ็นต์ แม้ว่าเวลาจะผ่านไป ๑๐ ชั่วโมงก็ตาม การเปลี่ยนรูปของเมธานอล เริ่มที่อุณหภูมิ ๒๒๑ °ซ และจะได้ผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอน ๕๐ เปอร์เซ็นต์ เมื่อเวลาผ่านไป ๑๕ ชั่วโมง ภายใต้การปฏิบัติการที่มีการนำก๊าซที่ออกจากเครื่องปฏิกรณ์กลับมาใช้ใหม่ (gas - recirculation operation)

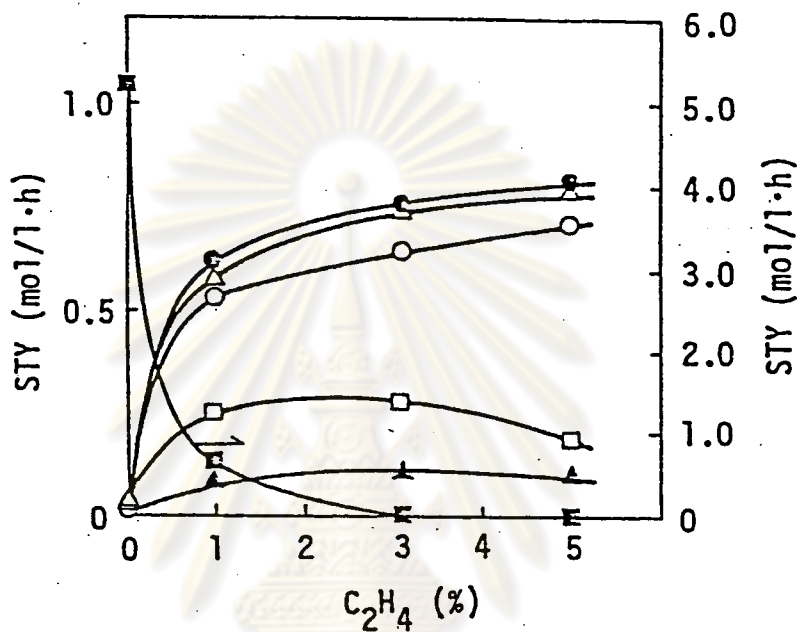
3.1.2 อิทธิพลของการเติมโอลิฟิน (๓๘)

การศึกษาทำที่อุณหภูมิ ๒๖๐ °ซ และความเร็วเชิงสเปซเท่ากับ ๕๒๐ ต่อชั่วโมง ซึ่งมากกว่า ๒ เท่าของค่าความเร็วเชิงสเปซในตารางที่ ๓.๑ ในรูปที่ ๓.๓

ตารางที่ ๓.๑ แสดงอิทธิพลของอุณหภูมิต่อการเปลี่ยนแปลงของตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM - 5 (๓๔)

Temperature (°C)	240	260	280	300	360
Conversion (%)	87.0	86.4	100	100	100
Selectivity (C-mol%)					
Hydrocarbons	2.3	14.4	100	100	100
MeOMe	97.7	85.6	0	0	0
Hydrocarbon distribution (C-mol%)					
Methane + Ethane	4.4	2.8	0.7	0.6	0.8
Ethene	21.9	14.4	3.3	2.9	2.7
Propane	5.9	5.4	14.5	15.3	18.5
Propene	4.5	3.3	1.5	2.0	3.5
Isobutane	13.1	14.9	19.1	18.8	18.9
Butane	2.5	2.0	6.0	5.9	5.8
Butenes	0	0.4	1.6	2.0	2.5
C ₅ ⁺ Nonaromatics	46.4	54.8	33.1	25.9	18.0
Aromatics					
A ₆ ⁺ - A ₁₀ ⁺	1.3	2.0	19.7	25.8	28.5
A ₁₁ ⁺	0	0	0.5	0.8	0.8
Total C ₅ ⁺	47.7	56.8	53.3	52.5	47.3
Durene in HC	0.6	0.5	3.3	3.6	1.6

P = 1 atm (P_{MeOH} = 0.15 atm, P_{N₂} = 0.85 atm), GHSV = 400 h⁻¹.



Δ ; C₃+ C₄, \square ; C₃= C₄, \circ ; C₅⁺ Aliphatics,
 \blacktriangle ; Aromatics, \odot ; Gasoline, \blacksquare ; MeOMe,

$P_{MeOH} = 0.15 \text{ atm (N}_2 \text{ balance)}$, $T = 260^\circ\text{C}$,
 $GHSV = 920 \text{ h}^{-1}$, 110 min time on stream.

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รูปที่ ๓.๓ แสดงอิทธิพลของอัตราส่วนการเปลี่ยนเมทานอลเป็นก๊าซโซลีน (๓๕)

การเติมอินซินเข้าไปในเมธานอลเพียง ๑ เปอร์เซ็นต์ก็สามารถเพิ่มผลิตภัณฑ์ในช่วงก๊าซโซลีน และลดการเกิดโคเมซิลอีเทอร์ เมื่อความเข้มข้นของอินซินสูงขึ้น การเปลี่ยนรูปของเมธานอลก็มีค่าเพิ่มขึ้นด้วย และมีค่าคงที่ที่ ๘๘ เปอร์เซ็นต์ ขณะที่ก๊าซโซลีนเพิ่มขึ้นจาก ๘๖.๒ เปอร์เซ็นต์ เป็น ๕๐ เปอร์เซ็นต์ และเมื่อเติมโพพีน แทนอินซิน ก็ให้ผลเช่นเดียวกับเติมอินซิน (รูปที่ ๓.๔)

๓.๑.๓ อิทธิพลของความดัน (๓b)

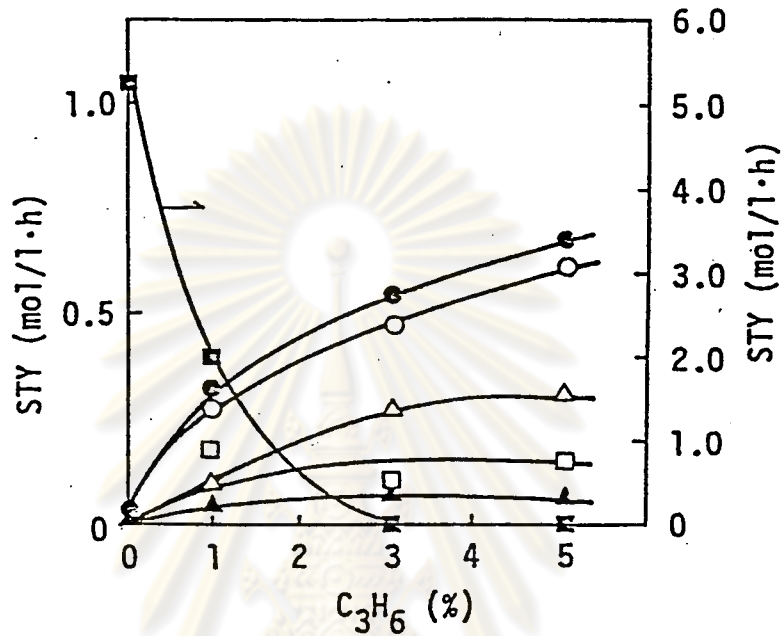
ตารางที่ ๓.๒ แสดงอิทธิพลของความดันในช่วง ๐-๗๒๐ ปอนด์ต่อตารางนิ้ว เมื่อความดันเพิ่มขึ้น ผลิตภัณฑ์ซึ่งเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอน พวกอโรมาติก ซึ่งมีน้ำหนักโมเลกุลสูงจะไ้มากขึ้นด้วย กูรีน (durene หรือ ๑, ๒, ๔, ๕ tetramethylbenzene) เป็นผลิตภัณฑ์หนึ่งซึ่งได้จากการสังเคราะห์และทำให้เครื่องยนต์ที่ใช้น้ำมันก๊าซโซลีนเกิดการน็อค (knock) เกิดมากขึ้น เมื่อความดันสูงขึ้น ดังนั้นเพื่อหลีกเลี่ยงการเกิดสารประกอบตัวนี้จึงปฏิบัติการที่ความดันต่ำ

ตารางที่ ๓.๒ แสดงอิทธิพลของความดันต่อการเปลี่ยนเมธานอลเป็นก๊าซโซลีน (๓b)

Pressure, psig (a) WHSV, hr ⁻¹ (b) Conversion, %	Fixed bed				
	0	59	169	353	720
	1.0	1.5	1.5	1.5	1.5
	99	98	97	97	99
Hydrocarbon distribution, wt%					
Methane + ethane	1.0	1.0	1.3	1.6	1.6
Propane	8.7	8.0	8.8	9.6	5.8
n-Butane	4.6	5.0	4.9	2.5	1.4
Isobutane	17.3	13.9	13.6	13.8	9.0
C ₂ - C ₄ olefins	1.7	0.6	0.7	2.7	2.5
C _n + nonaromatics	30.5	35.8	32.8	24.3	44.9
Aromatics					
A ₆ - A ₁₀	35.7	35.6	37.6	44.9	34.8
A ₁₁ + b	0.5	0.1	0.3	0.6	
Total C ₅ +	66.7	71.5	70.7	69.8	79.7
C/R	0.375	0.415	0.450	0.463	0.561
% Durene in HC	3.2	4.4	9.4	9.5	20.5

(a) WHSV = Weight Hourly Space Velocity

(b) Defined as $100 \times (1 - ((\text{mol of unconverted methanol} + 2 (\text{mol of dimethyl ether}))/\text{mol of methanol feed}))$ ^b Includes naphthalene (C in aromatic side chains)/(C in aromatic rings).



Δ; C₄, ◻; C₄⁻, ○; C₅⁺ Aliphatics,

▲; Aromatics, ⊙; Gasoline, ◻; MeOMe,

$P_{\text{MeOH}} = 0.15 \text{ atm}$ (N₂ balance), $T = 260^\circ\text{C}$,

$\text{GHSV} = 920 \text{ h}^{-1}$, 110 min time on stream.

รูปที่ ๓.๔ แสดงอิทธิพลของ โพรพิลีนต่อการเปลี่ยนเมธานอลเป็นก๊าซโซลีน (๓๘)

๓.๑.๔ อิทธิพลของเวลาสัมผัส (contact time) (๓๖)

รูปที่ ๓.๕ แสดงอิทธิพลของเวลาสัมผัสต่อการกระจายของ

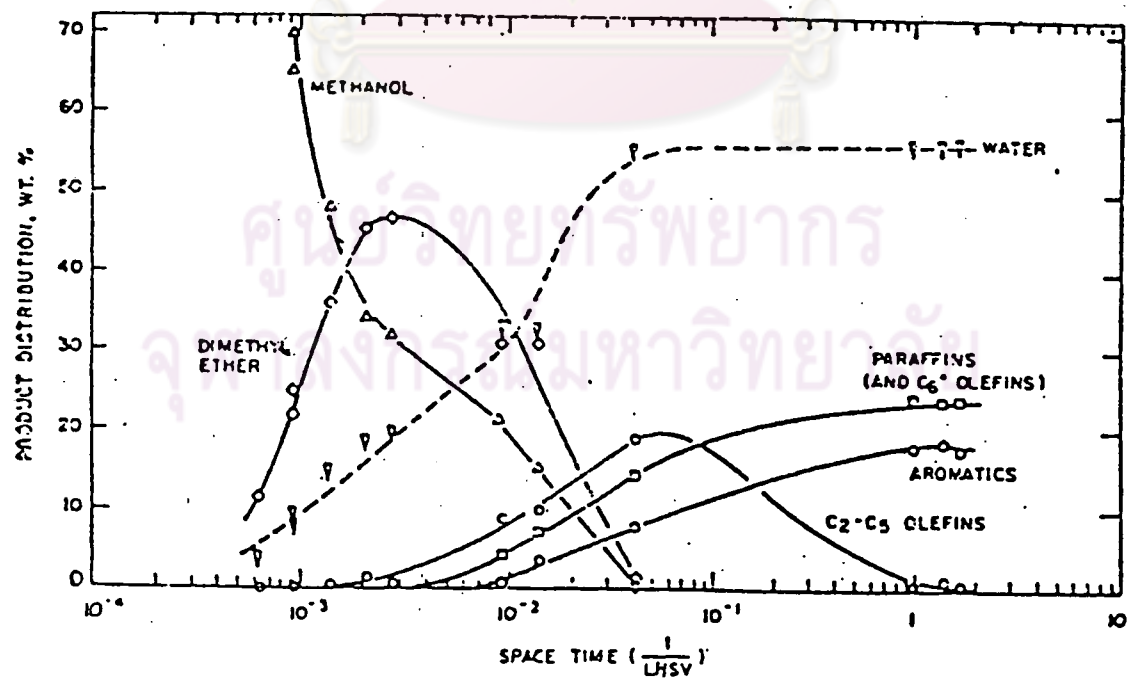
ผลิตภัณฑ์

๓.๑.๕ อิทธิพลของอัตราส่วนของซิลิกาต่ออลูมินา (SiO₂/Al₂O₃) (๓๖)

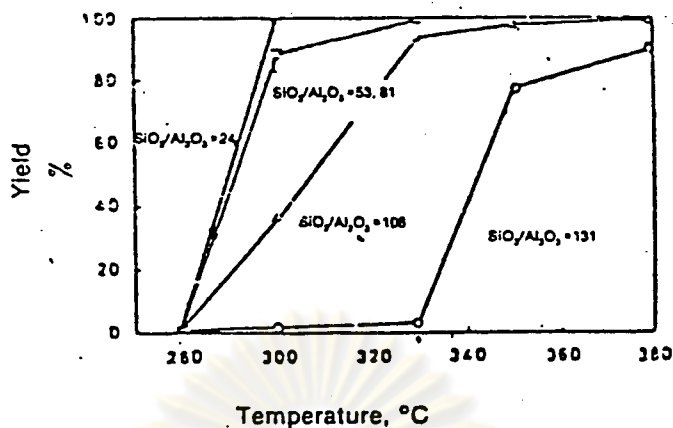
ความสามารถในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM - 5 ขึ้นกับอัตราส่วนของซิลิกาต่ออลูมินา รูปที่ ๓.๖ แสดงอิทธิพลของอัตราส่วนของซิลิกาต่ออลูมินาที่อุณหภูมิต่าง ๆ ต่อการเกิดผลิตภัณฑ์สารประกอบไฮโดรคาร์บอน เมื่อปริมาณอลูมินาในตัวเร่งปฏิกิริยาสูง การเกิดสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่อุณหภูมิต่ำก็สูงขึ้นด้วย

๓.๑.๖ อิทธิพลของการเติมอัลลิลแอลกอฮอล์ (allyl alcohol) (๓๘)

การศึกษาทำที่อุณหภูมิ ๓๕๐ °ซ และความเร็วเชิงสเปซ ๒,๐๐๐ ต่อชั่วโมง ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ ๓.๗ เมื่อความเข้มข้นของอัลลิลแอลกอฮอล์เพิ่มขึ้น อโรมาติกจะเพิ่มขึ้น รวมทั้งโอลิฟิน ที่มีคาร์บอนอะตอมในโมเลกุล ๓ และ ๔ ตัว ส่วนสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีคาร์บอนอะตอมมากกว่า ๕ ตัวและไม่ใช่อโรมาติกจะมีค่าลดลง



รูปที่ ๓.๕ แสดงอิทธิพลของเวลาสัมผัสต่อการกระจายของผลิตภัณฑ์ (๓๖)



รูปที่ 3.6 แสดงอิทธิพลของอัตราส่วนซิลิกาต่ออลูมินาที่อุณหภูมิต่างๆต่อการเกิดผลิตภัณฑ์ (๓๖)

๓.๑.๓ อิทธิพลของการแทนที่อลูมินัมด้วยวานาเดียม (vanadium) (๓๖)

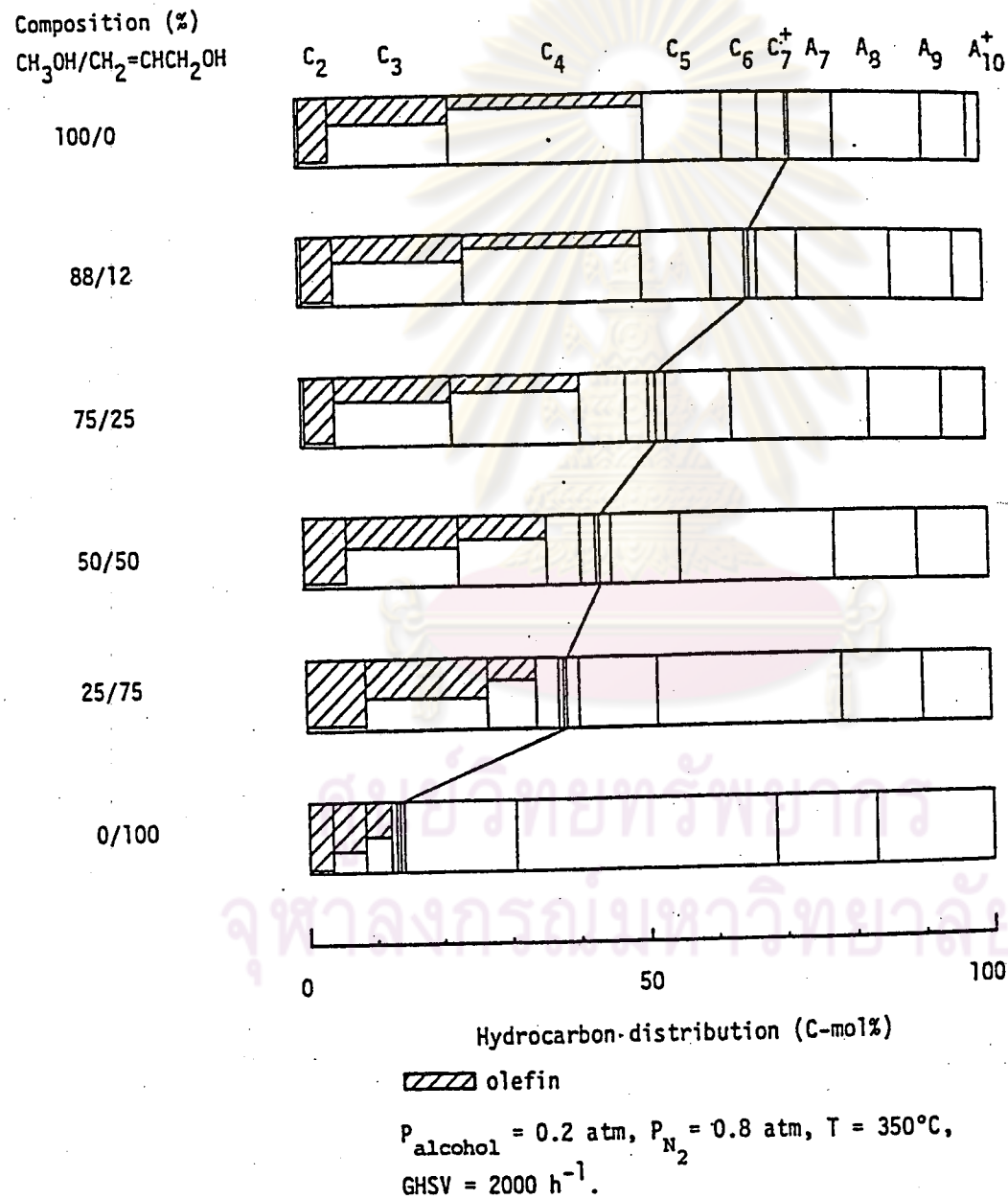
๓.๑.๓.๑ อิทธิพลของอัตราส่วนของซิลิกอนต่อวานาเดียม (Si / V)

การศึกษาทำที่อุณหภูมิ ๓๐๐ °ซ และความเร็วเชิงสเปซ ๒,๐๐๐ ต่อชั่วโมง และ Si / V มีค่า ∞, ๓,๒๐๐, ๑,๖๐๐, ๘๐๐, ๒๐๐, ๘๐ และ ๘๐ การเปลี่ยนรูปของเมฆานอลเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนเกิดสมบูรณ์เมื่อ Si / V อยู่ในช่วง ∞ ถึง ๒๐๐ ที่ Si / V น้อยกว่า ๒๐๐ คือ ที่ ๘๐ และ ๘๐ การเปลี่ยนรูปของเมฆานอลลดลงเหลือ ๘๘.๐ และ ๓๓.๖ เปอร์เซ็นต์ตามลำดับ ส่วนผลิตภัณฑ์สารประกอบไฮโดรคาร์บอนก็ลดลงจาก ๑๐๐ เปอร์เซ็นต์เหลือ ๙๘.๓ และ ๖๘.๙ เปอร์เซ็นต์ตามลำดับ (ตารางที่ ๓.๓) การกระจายของผลิตภัณฑ์มีค่าเกือบคงที่เมื่อ Si / V มากกว่า ๘๐๐ สำหรับ Si / V ที่น้อยกว่า ๘๐๐ ก๊าซโซลีนที่ได้จะลดลงในขณะที่สัดส่วนของก๊าซมีค่าสูงขึ้น (รูปที่ ๓.๘)

๓.๑.๓.๒ อิทธิพลของความเร็วเชิงสเปซ การศึกษาทำที่อุณหภูมิ

๓๐๐ °ซ และตัวเร่งปฏิกิริยามี Si / V เท่ากับ ๒๐๐, ๘๐๐ และ ∞ ผลการทดลองแสดงดังตารางที่ ๓.๔ การเปลี่ยนรูปของเมฆานอลเกิดสมบูรณ์ในช่วงความเร็วเชิงสเปซ ๘๐๐ ถึง ๒,๐๐๐ ต่อชั่วโมง และเมื่อความเร็วเชิงสเปซมีค่าสูงกวานี้ การเปลี่ยนรูปจะมีค่าลดลง ผลิตภัณฑ์ที่ได้ก็มีสารประกอบไฮโดรคาร์บอนลดลง เมื่อพิจารณาถึงการกระจายของผลิตภัณฑ์ (รูปที่ ๓.๘) พบว่าโพลีฟินที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อความเร็วเชิง

ตารางที่ ๓.๔ แสดงอิทธิพลของความเร็วเชิงสเปซต่อการเปลี่ยนรูป และคุณสมบัติเลือกผลิตภัณฑ์ (๔๐)

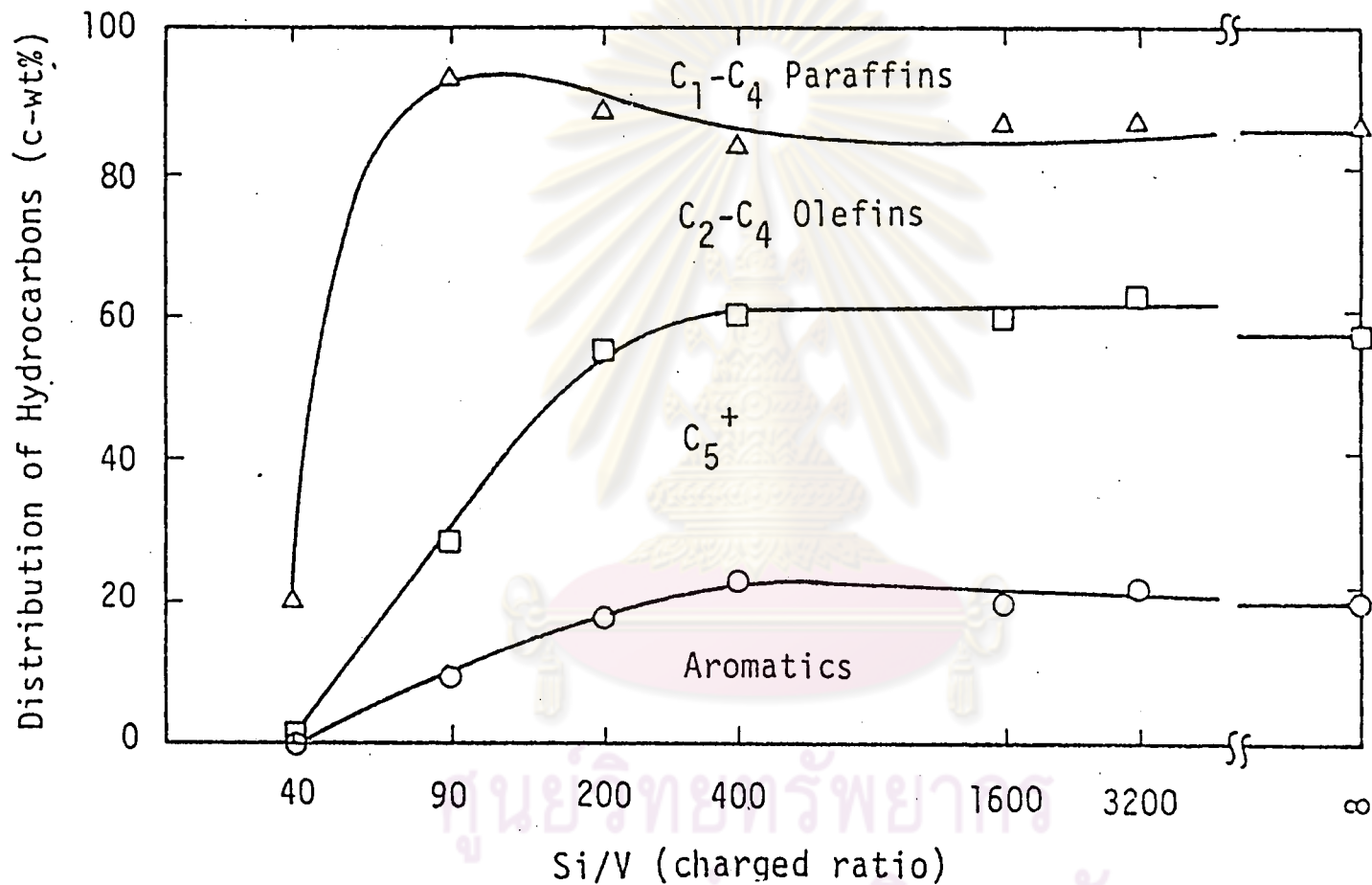


รูปที่ ๓.๗ แสดงอิทธิพลของอัตราส่วนแอลกอฮอล์ต่อการเปลี่ยนเมทานอลเป็นก๊าซโซลีน (๓๕)

ตารางที่ ๓.๓ แสดงอิทธิพลของอัตราส่วนของซิลิกอนต่อวานาเดียมต่อการเปลี่ยนรูป และคุณสมบัติผลิตภัณฑ์ (๘๐)

Si/V (charged ratio) :	∞	3200	1600	400	200	90	40
MeOH conv. (%) :	99.2	100.0	100.0	100.0	100.0	84.0	33.6
Conv. to H.C (%) :	99.9	100.0	100.0	100.0	100.0	74.3	68.7
c-wt% C ₂ -C ₄ (olefins) :	29.8	24.7	27.1	23.8	33.0	65.7	19.3
C ₅ ⁺ :	39.5	39.7	39.8	36.2	37.0	18.2	0.3
Aromatics :	17.6	21.9	19.8	23.1	17.8	9.4	-

(Reaction condition: SV = 2000 h⁻¹, T = 300 °C, 80% N₂, 20% MeOH, 1 h on stream)



(Reaction condition: SV = 2000 h⁻¹, T = 300 °C, 80% N₂, 20% MeOH)

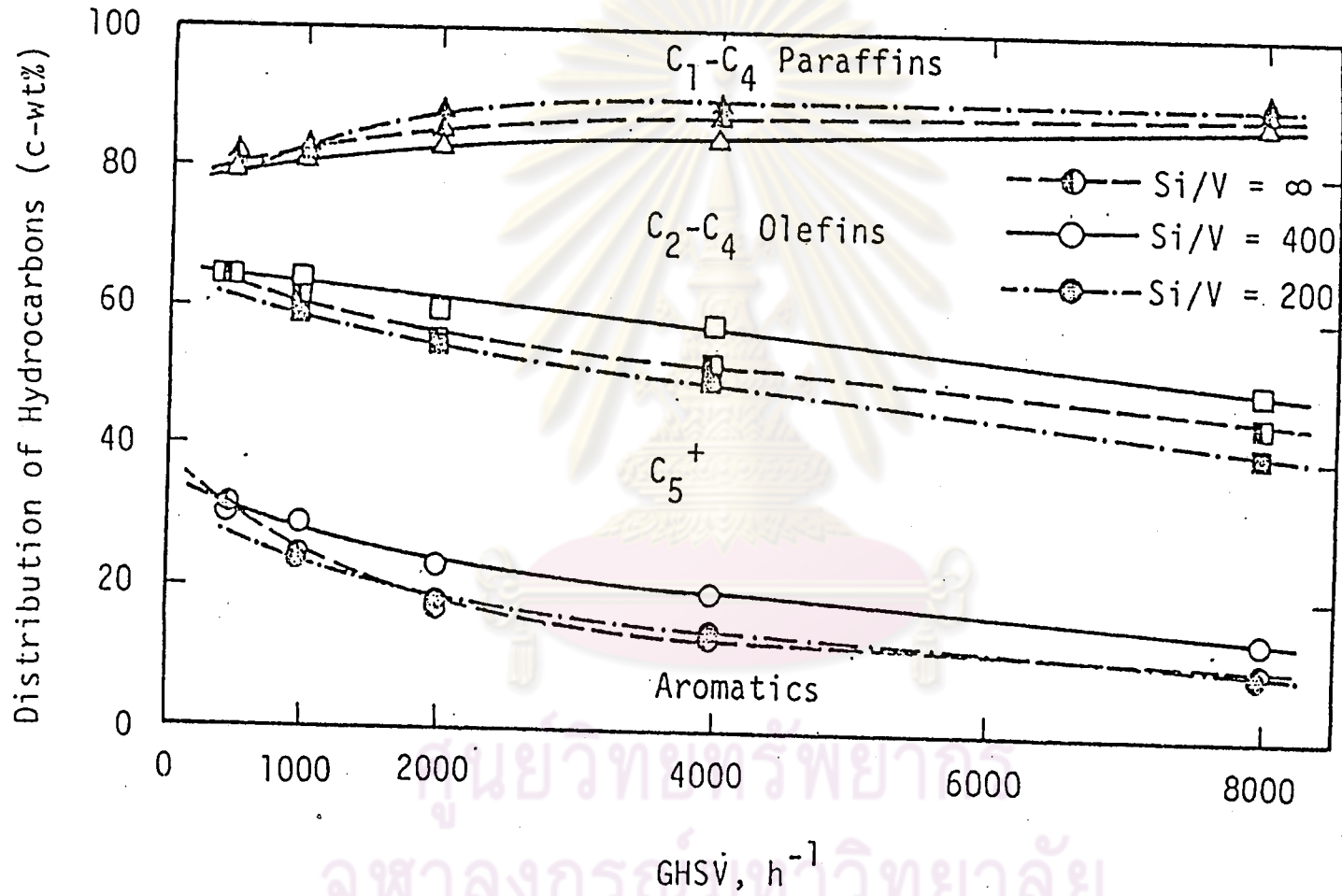
รูปที่ ๓.๘ แสดงอิทธิพลของอัตราส่วนของซิลิกอนต่อวานาเดียมต่อการกระจายของผลิตภัณฑ์สารประกอบไฮโดรคาร์บอน (๘๐)

ตารางที่ ๓.๔ แสดงอิทธิพลของความเร็วเชิงสเปซต่อการเปลี่ยนรูป และคุณสมบัติผลิตภัณฑ์ (๔๐)

SV, hr ⁻¹	500		1000			2000			4000			8000		
Si/V (charged ratio)	∞	400	∞	400	200	∞	400	200	∞	400	200	∞	400	200
MeOH conv. (%)	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	99.2	100.0	100.0	98.5	99.7	97.6	90.3	94.7	90.2
Conv. to H.C (%)	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	99.9	100.0	100.0	99.9	100.0	99.4	92.9	96.6	91.7
c-wt% C ₂ -C ₄ (o)	20.6	15.0	18.8	16.1	24.3	29.8	23.8	33.0	34.9	27.4	36.8	45.0	35.8	49.8
C ₅ ⁺	32.3	32.7	37.0	36.1	34.6	39.5	36.2	37.0	40.6	36.5	37.7	33.3	35.4	30.0
Aromatics	30.7	30.4	24.8	28.9	24.3	17.6	23.1	17.8	13.6	19.6	14.6	11.2	15.6	10.8

(Reaction condition: T = 300 °C, 80% N₂, 20% MeOH, 1 h on stream)

ศูนย์วิจัยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



(Reaction condition: T = 300 °C, 80% N₂, 20% MeOH, 1 h on stream)

รูปที่ ๓.๘ แสดงอิทธิพลของความเร็วเชิงสเปซต่อการกระจายของผลิตภัณฑ์สารประกอบไฮโดรคาร์บอน (๘)

สเปซมีค่าเพิ่มขึ้น ในขณะที่ก๊าซโซลีนมีค่าลดลง การที่เป็นเช่นนี้เพราะเวลาที่ใช้ในการสัมผัส
ตัวเร่งปฏิกิริยาหรือเวลาสัมผัสมีค่าลดลง

๓.๑.๗.๓ อิทธิพลของอุณหภูมิ

การศึกษาทำที่ความเร็วเชิงสเปซ ๒,๐๐๐ คิวซ์โมง ของตัวเร่ง
ปฏิกิริยามีค่า Si/V เท่ากับ ๑,๖๐๐ จากตารางที่ ๓.๕ พบว่า ที่อุณหภูมิ ๒๖๐° ซ
การเปลี่ยนรูปของเมธานอลมีค่า ๓๖.๗ เปอร์เซ็นต์ และผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่เป็นโคเมธิลอีเทอร์
เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นเป็น ๒๘๐° ซ การเปลี่ยนรูปมีค่าสูงขึ้นและโคเมธิลอีเทอร์ที่ได้มีค่าลดลง
เหลือเพียงเปอร์เซ็นต์เดียว การเปลี่ยนรูปเกิดสมบูรณ์เมื่ออุณหภูมิมีค่ามากกว่า ๓๐๐° ซ
ก๊าซโซลีนมีค่าลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจาก ๓๐๐ เป็น ๓๗๐° ซ แคอโรมาติกในก๊าซ
โซลีนนั้นมีคงที่ (รูปที่ ๓.๑๐)

๓.๑.๗.๔ อิทธิพลของความเข้มข้นของเมธานอล

ในการศึกษาอิทธิพลของการแทนที่อลูมิเนียมด้วยวานาเดียมในตัวเร่ง
ปฏิกิริยา ZSM - 5 ที่กล่าวมาใช้ความเข้มข้นของเมธานอล ๒๐ เปอร์เซ็นต์ เมื่อเปลี่ยน
ความเข้มข้นของเมธานอลจาก ๕ ถึง ๔๐ เปอร์เซ็นต์ แล้วปฏิบัติการที่อุณหภูมิ ๓๐๐° ซ
และความเร็วเชิงสเปซ ๒,๐๐๐ คิวซ์โมง พบว่าการเปลี่ยนรูปของเมธานอลเกิดเกือบสมบูรณ์
แต่เมื่อใช้เมธานอลบริสุทธิ์ การเปลี่ยนรูปจะลดลงและสารประกอบไฮโดรคาร์บอนใน
ผลิตภัณฑ์ก็ลดลงด้วย (ตารางที่ ๓.๖) ส่วนการกระจายของผลิตภัณฑ์แสดงดังรูปที่ ๓.๑๑

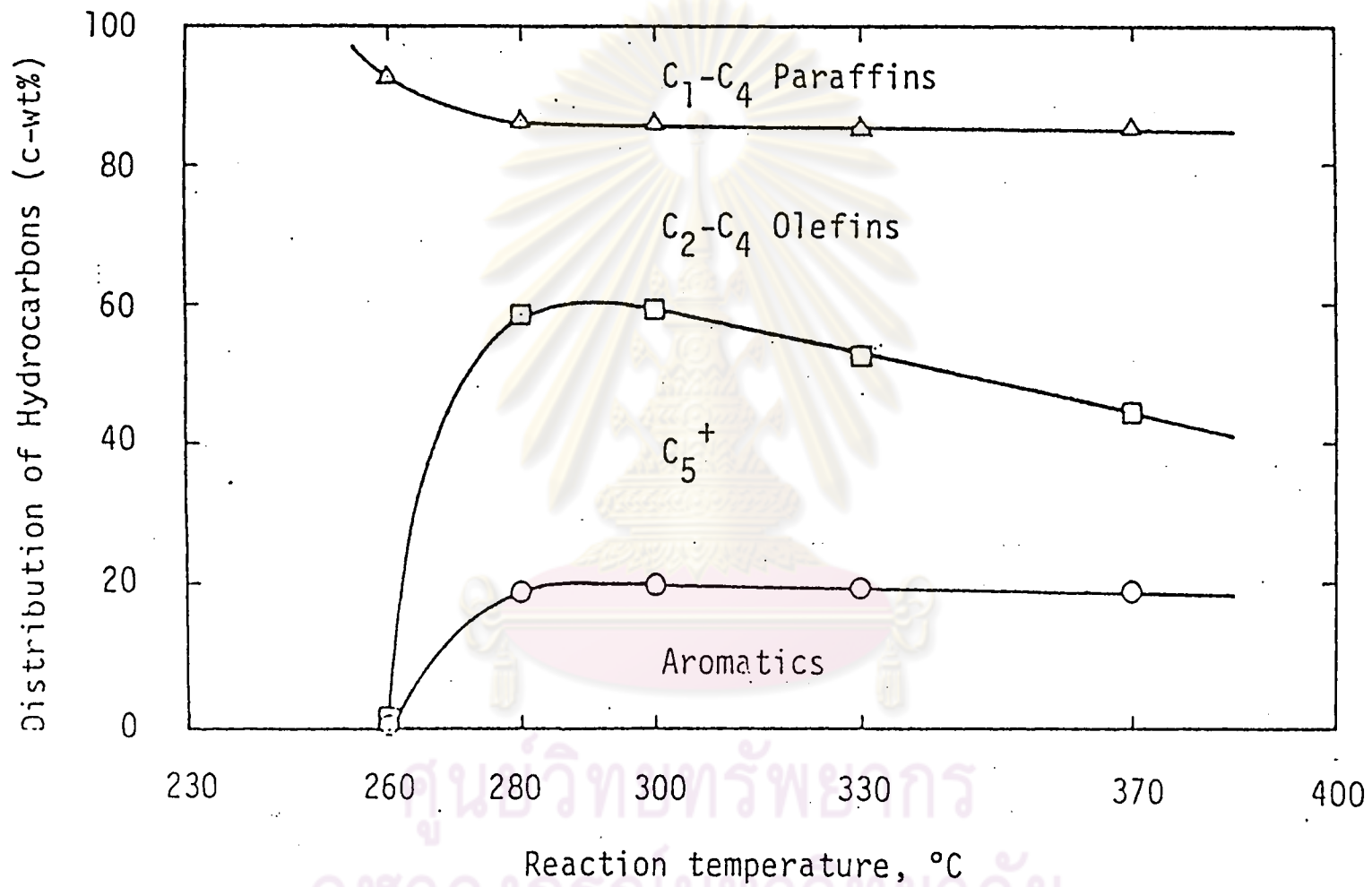
การเปลี่ยนเมธานอลเป็นก๊าซโซลีนสามารถปฏิบัติการได้ในทั้งเครื่องปฏิกรณ์
เคมีแบบเบคหนึ่ง และเบคของไหล (๓) ในการปฏิบัติการทั้ง ๒ แบบ บิวทีน
และโพรพิลีนจากการสังเคราะห์จะถูกอัลคิเลท (alkylate) ด้วยไอโซมิวเทน ซึ่งได้
จากการสังเคราะห์เช่นเดียวกัน เพื่อให้ได้ก๊าซโซลีนเพิ่มขึ้น (๓) ผลิตภัณฑ์ที่ได้จาก
การสังเคราะห์ก๊าซโซลีนในเครื่องปฏิกรณ์เคมีแบบเบคหนึ่งและเบคของไหล แสดงดัง
ตารางที่ ๓.๗ จะเห็นว่าก๊าซโซลีนที่ได้จากการสังเคราะห์ในเบคหนึ่งมีค่า ๓๕ เปอร์เซ็นต์
และมีค่าออกเทนเท่ากับ ๕๓ ส่วนการปฏิบัติการในแบบเบคของไหลได้เปรียบว่าแบบ
เบคหนึ่งในแง่ของการกระจายความร้อนและคุณสมบัติเลือกผลผลิต คือในเครื่องปฏิกรณ์
เคมีขนาด ๔ บารเรลต่อวัน ให้ก๊าซโซลีนสูงถึง ๔๔ เปอร์เซ็นต์ และมีค่าออกเทนเท่ากับ

ตารางที่ ๓.๕ แสดงอิทธิพลของอุณหภูมิต่อการเปลี่ยนรูป และคุณสมบัติเลือกผลิตภัณฑ์ (๔๐)

Temp., °C	:	260	280	300	330	370
MeOH conv. (%)	:	86.7	98.0	100.0	100.0	100.0
Conv. to H.C (%)	:	25.8	99.2	100.0	100.0	100.0
c-wt% C ₂ -C ₄ (o)	:	92.5	28.0	27.1	32.9	41.1
C ₅ ⁺	:	0.2	39.6	39.2	33.2	25.3
Aromatics	:	0.2	18.9	19.8	19.1	18.9

(Reaction condition: SV = 2000 h⁻¹, 80% N₂, 20% MeOH)

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

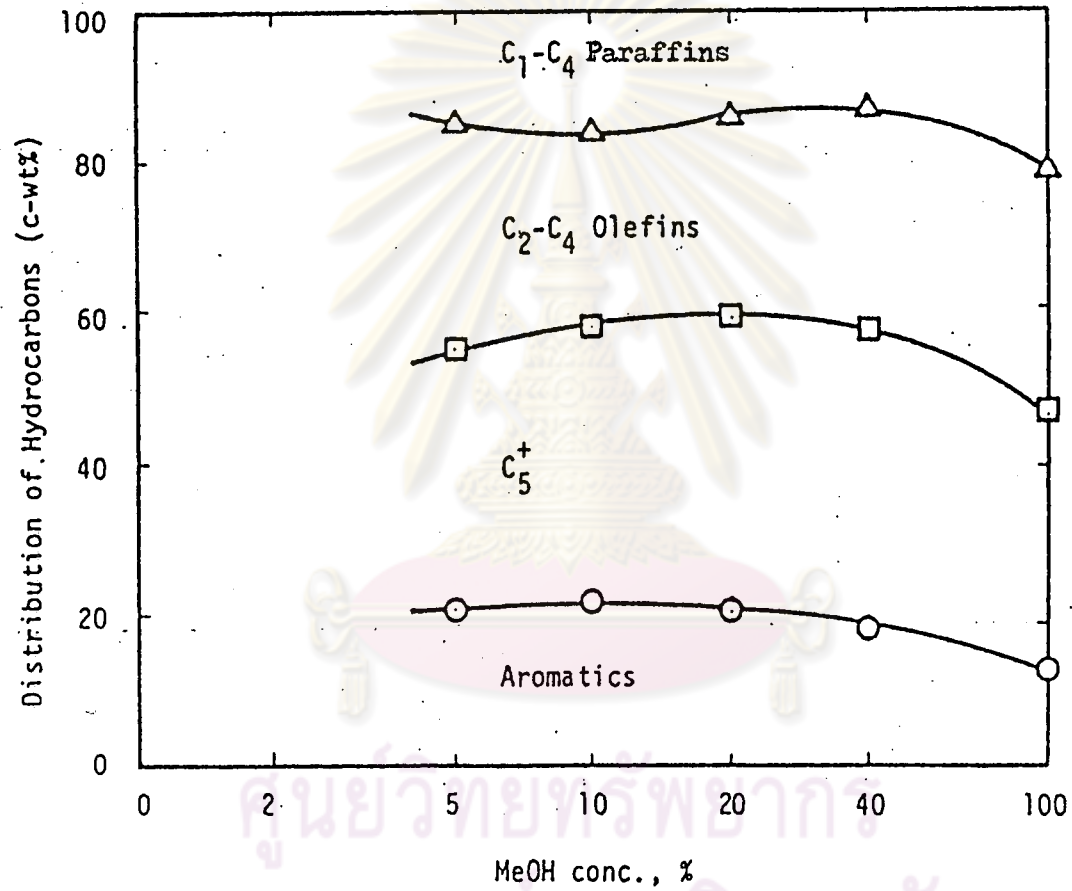


รูปที่ ๓.๑๐ แสดงอิทธิพลอุณหภูมิต่อการกระจายของผลิตภัณฑ์สารประกอบไฮโดรคาร์บอน (๕๐)

ตารางที่ ๓.๖ แสดงอิทธิพลของความเข้มข้นของ เมธานอลต่อการเปลี่ยนรูป และคุณสมบัติเลือกผลิตภัณฑ์ (๔๐)

MeOH conc., % :	5	10	20	40	100
MeOH conv. (%) :	100.0	100.0	100.0	96.4	96.9
Conv. to H.C (%) :	100.0	100.0	100.0	99.3	90.9
c-wt% C ₂ -C ₄ (o) :	30.6	26.2	27.1	29.1	32.5
C ₅ ⁺ :	33.7	35.9	39.2	39.0	33.2
Aromatics :	20.8	21.8	19.8	18.6	12.8

(Reaction condition: SV = 2000 h⁻¹, T = 300 °C, 80% N₂, 20% MeOH)



(Reaction condition: SV = 2000 h⁻¹, T = 300 °C)

รูปที่ ๓.๑๑ แสดงอิทธิพลของความเข้มข้นของ เมทานอลต่อการกระจายของผลิตภัณฑ์สารประกอบไฮโดรคาร์บอน (๔๐)

๓๖.๘ คุณสมบัติของก๊าซโซลีนจากการปฏิบัติการในเครื่องปฏิกรณ์เคมีแบบเบดของไหล แสดงดังตารางที่ ๓.๘

ตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM - 5 นั้นนอกจากเปลี่ยนเมธานอลเป็นก๊าซโซลีนแล้วยังสามารถเปลี่ยนอัลกอฮอล์ตัวอื่น ๆ เช่น เอทานอล โพรพานอล และบิวทานอล เป็นคั่น ให้เป็นก๊าซโซลีน (รูปที่ ๓.๑๒) รวมทั้งสารประกอบออกซิเจนแก๊ว (๔๑, ๔๒, ๔๓, ๔๔, ๔๕, ๔๖) ตารางที่ ๓.๘ แสดงผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ ที่ได้จากการสังเคราะห์ก๊าซโซลีนจากเมธานอลเปรียบเทียบกับจากเอทานอล ส่วนตารางที่ ๓.๑๐ ก็แสดงการกระจายของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์ (๔๗)

ตารางที่ ๓.๗ แสดงผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการเปลี่ยนเมธานอลเป็นก๊าซโซลีน (๗)

	Typical fixed-bed	4 bpd pilot fluid-bed
Inlet temp., °F	680	—
Outlet temp., °F	780	—
Avg. bed temp., °F	—	775
Pressure, psi	315	40
Recycle ratio (mole)	9.0	—
Space velocity, WHSV	2.0	1.0
Yield, wt % of methanol charge		
Methanol + ether	0.0	0.2
Hydrocarbons	43.4	43.5
Water	56.0	56.0
CO + CO ₂	0.4	0.1
Coke + other	0.2	0.2
Total	100.0	100.0
Hydrocarbon distribution, wt %		
Light gas	1.4	5.6
Propane	5.5	5.9
Propylene	0.2	5.0
i-Butane	8.6	14.5
n-Butane	3.3	1.7
Butenes	1.1	7.3
C ₅ + gasoline	79.9	60.0
Total	100.0	100.0
Product distribution, wt %		
Gasoline incl. alky	85.0	88.0
LPG	13.6	6.4
Fuel gas	1.4	5.6
Total	100.0	100.0

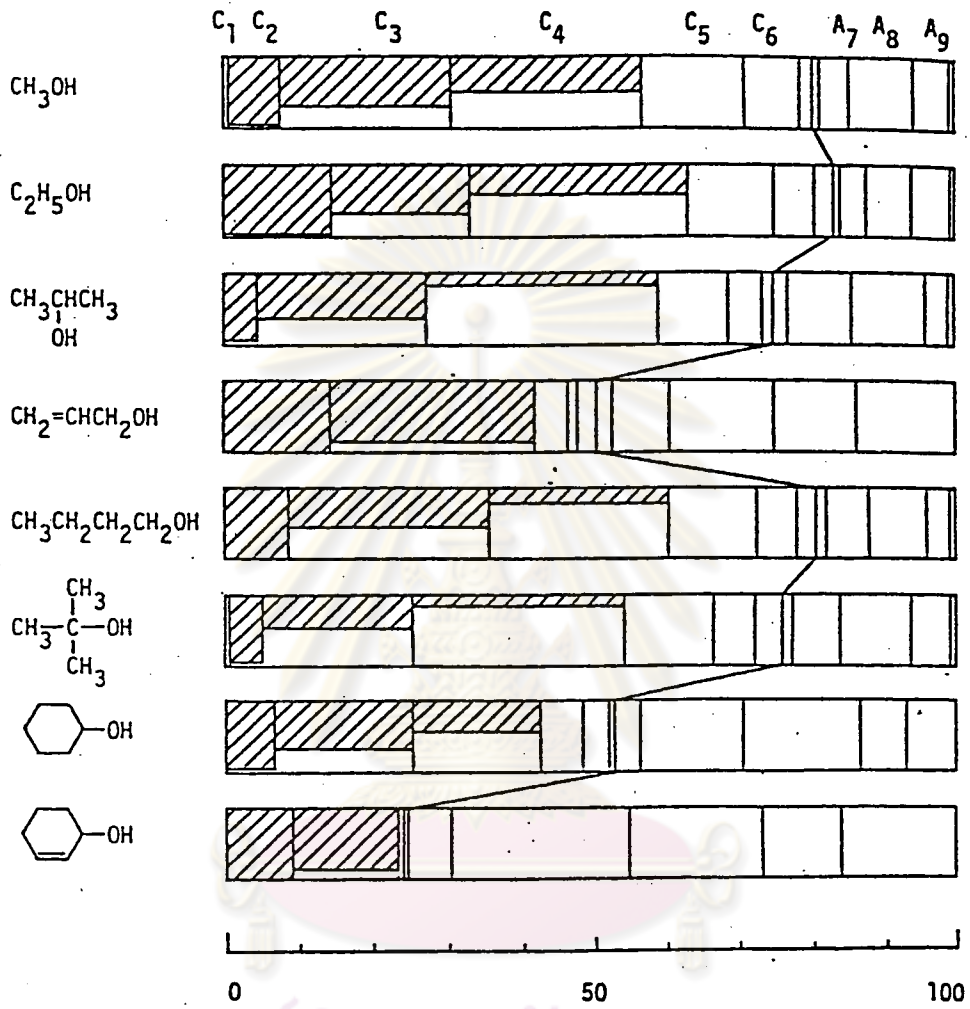
ตารางที่ ๓.๘ แสดงคุณสมบัติของก๊าซโซลีนจากการปฏิบัติการในเครื่องปฏิกรณ์
แบบเบกของไหล (๓)

Components wt %	
Butanes	3.2
Alkylates	28.6
C ₃ ⁺ Gasoline	68.2
Total	100.0
Composition, Wt %	
Paraffins	56
Olefins	7
Naphthenes	4
Aromatics	33
Total	100
Research octane	
Clear	96.8
With 3 cc TEL/US gal.	102.6
Motor octane	
Clear	87.4
With 3 cc TEL/US gal.	95.8
Reid vapor pressure	
psi	9
kPa	62
Specific gravity	0.730
Sulfur, wt.%	nil
Nitrogen, wt.%	nil
Durene, wt.%	3.8
Corrosion, copper strip	1A



ตารางที่ ๓.๙ แสดงผลิตภัณฑ์และส่วนประกอบของก๊าซโซลีนจากการเปลี่ยนเมธานอล
และเอธานอลเป็นก๊าซโซลีน (๔๗)

Product, wt % alcohol charged	Methanol	Ethanol
Hydrocarbons (HC)	43.4	60.0
H ₂ O	56.0	39.8
CO, CO ₂	0.4	<0.1
Coke, others	0.2	0.2
Total	100.0	100.0
C ₄ ⁺ gasoline		
Yield, wt % HC	92.4	85.6
Aromatics, wt % HC		
C ₆	0.2	0.9
C ₇	2.2	7.0
C ₈	9.5	11.6
C ₉	9.8	8.3
C ₁₀	5.7	4.0
C ₁₁	0.6	1.7
Total	28.0	33.5



Hydrocarbon distribution (C-mol%)

olefin

$P_{alcohol} = 0.2 \text{ atm}$, $P_{N_2} = 0.8 \text{ atm}$, $T = 350^\circ\text{C}$,
 $GHSV = 2000 \text{ h}^{-1}$.

รูปที่ ๓.๑๒ แสดงผลเปรียบเทียบการเปลี่ยนอัลกอฮอล์ต่างๆเป็นก๊าซโซลีน (๓)

ตารางที่ ๓.๑๐ แสดงการกระจายของผลิตภัณฑ์สารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่ได้
จากการเปลี่ยนเมทานอลและเอทานอลเป็นก๊าซโซลีน (๔๓)

Feedstock	Methanol	Ethanol
Methane	1.14	0.28
Ethane	0.50	1.78
Ethene	0.03	0.01
Propane	5.70	12.17
Propene	0.22	0.15
<i>n</i> -Butane	3.24	7.75
<i>i</i> -Butane	8.69	10.25
Butenes	1.08	0.68
<i>n</i> -Pentane	1.63	3.77
<i>i</i> -Pentane	11.13	9.39
Pentenes	2.09	0.77
Cyclopentane	0.33	0.35
Methylcyclopentane	1.57	1.09
<i>n</i> -Hexane	0.83	1.15
Methylhexanes	4.61	1.77
<i>i</i> -Hexanes	11.72	5.62
Hexenes	1.49	0.38
<i>n</i> -Heptane	0.21	0.22
<i>i</i> -Heptanes	10.50	0.45
C7-Olefins	1.91	0.45
Dimethyl-N5	1.82	1.14
<i>n</i> -Octane	0.04	0.00
<i>i</i> -C8-P + O + N5 + N6	6.73	3.01
<i>n</i> -Nonane	0.14	0.07
<i>i</i> -C9-P + O + N5 + N6	2.43	0.86
<i>n</i> -Decane	0.00	0.00
<i>i</i> -C10-P + O + N5 + N6	0.77	0.17
Unknowns (hydrocarbon aromatics)	0.11	0.30
Benzene	0.23	0.93
Toluene	2.22	6.95
Ethylbenzene	0.64	2.00
(<i>p</i> + <i>m</i>)-Xylenes	6.95	7.44
<i>o</i> -Xylene	1.90	2.12
Trimethylbenzenes	6.86	3.70
Methyl-ethyl-benzenes	2.74	4.37
C3-Benzenes	0.15	0.24
1,2,4,5-Tetramethylbenzene	3.71	0.16
1,2,3,5-Tetramethylbenzene	0.24	0.11
1,2,3,4-Tetramethylbenzene	0.11	0.29
Other C10-benzenes	1.65	3.27
C11-Alkylbenzenes	0.54	1.53
Naphthalenes	0.07	0.35
Unknowns (all other)	1.33	2.52
(Total C4 + gasoline)	92.41	85.61

* wt % of hydrocarbons.

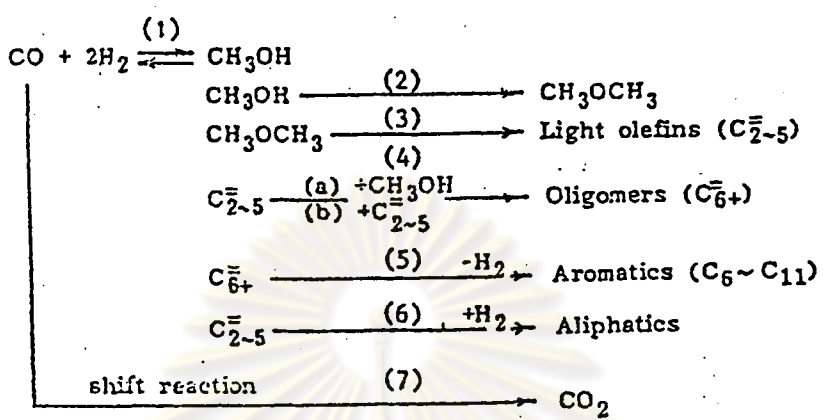
๓.๒ การเปลี่ยนก๊าซสังเคราะห์เป็นก๊าซโซลีน

หลังจากประสบความสำเร็จในการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM - 5 ในห้องทดลอง ในปี ค.ศ. ๑๙๗๕ รัฐบาลของประเทศนิวซีแลนด์ก็ได้ประกาศสร้างโรงงานผลิตก๊าซโซลีนจากเมธานอลที่มีกำลังการผลิต ๑๒,๒๕๐ บาเรลต่อวันโดยใช้เครื่องปฏิกรณ์เคมีแบบเบกนิง (๒๑) ส่วนเมธานอลที่ใช้เป็นสารตั้งต้นผลิตมาจากก๊าซธรรมชาตินอกชายฝั่งทะเล ชั้นคอนของกระบวนการแสดงมาแล้วในรูปที่ ๓.๑ จะเห็นชั้นคอนที่สำคัญมี ๒ ชั้นคอน คือการเปลี่ยนก๊าซสังเคราะห์เป็นเมธานอล และการเปลี่ยนเมธานอลเป็นก๊าซโซลีน ปฏิกิริยาของการสังเคราะห์เมธานอลสามารถเขียนได้ดังสมการ (๒๓)

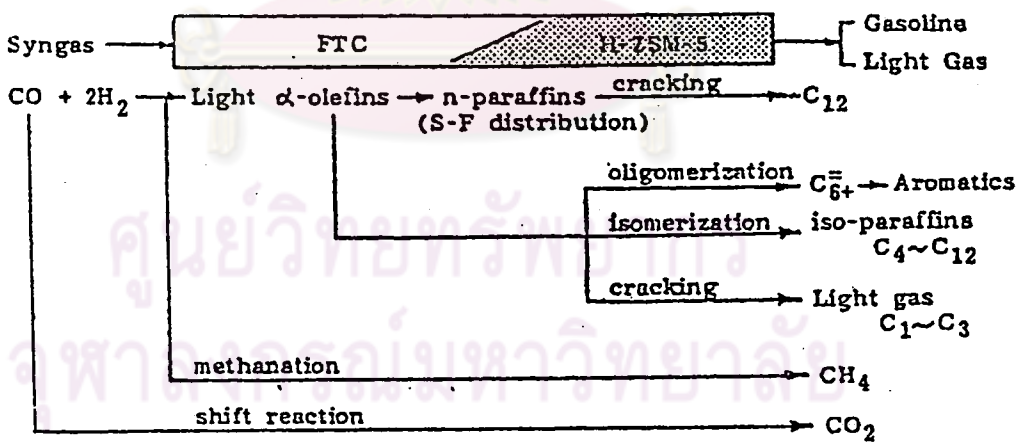


ปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาผันกลับได้และมีค่าสมมูลของปฏิกิริยาค่อนข้างต่ำ (๒๓) ทำให้มีผู้สนใจนำตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์เมธานอลมาผสมกับตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM - 5 (๒๔, ๓๔, ๓๕) เพื่อให้เมธานอลที่เกิดขึ้นเปลี่ยนไปเป็นก๊าซโซลีนทันที ไม่คงเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับไปเป็นก๊าซสังเคราะห์ ทำให้ปฏิกิริยาค่าเงินไปทางขวามือมากขึ้น นอกจากนี้ยังเป็นการประหยัดเครื่องปฏิกรณ์เคมีอีกด้วย จากเคมี ๒ ตัว คือ ไซสังเคราะห์เมธานอลตัวหนึ่ง และไซเปลี่ยนเมธานอลไปเป็นก๊าซโซลีนอีกตัวหนึ่ง เหลือเพียงตัวเดียว อินุอิ (Inui) เสนอกลไกของปฏิกิริยาของการเปลี่ยนก๊าซสังเคราะห์เป็นก๊าซโซลีนในชั้นคอนเดียวแบบนี้ ดังแสดงในรูปที่ ๓.๑๓

ปฏิกิริยาแรกที่เกิดขึ้นคือตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไซในการสังเคราะห์เมธานอลจะไปเปลี่ยนก๊าซสังเคราะห์เป็นเมธานอล เมธานอลที่เกิดขึ้นจะทำปฏิกิริยากันเองได้ ไคเมซิลอีเทอร์ และโดยผ่านตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM - 5 ไคเมซิลอีเทอร์จะทำปฏิกิริยาก่อไปจะได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนในวงของก๊าซโซลีน ผลิตภัณฑ์ข้างเคียงที่เกิดขึ้นมาด้วย คือก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาวอเทอร์ - ก๊าซซิฟท์ ผลการทดลองเปรียบเทียบการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์เมธานอลอย่างเดียวกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานี้ผสมกับตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM - 5 แสดงดังตารางที่ ๓.๑๑ จะเห็นว่า การเปลี่ยนรูปของก๊าซสังเคราะห์ เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ๒ ตัวผสมกันมีค่าสูง



รูปที่ ๓.๑๓ แสดงขั้นตอนของปฏิกิริยาการเปลี่ยนก๊าซสังเคราะห์เป็นก๊าซโซลีนบนตัวเร่งปฏิกิริยาสมระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์เมทานอลกับตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM - 5 (๓๘)



รูปที่ ๓.๑๔ แสดงขั้นตอนของปฏิกิริยาการเปลี่ยนก๊าซสังเคราะห์เป็นก๊าซโซลีนบนตัวเร่งปฏิกิริยาสมระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์แบบฟิสเชอร์ - โทรปซ์ และตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM - 5 (๓๘)

ตารางที่ ๓.๑๑ แสดงผลการเปลี่ยนก๊าซสังเคราะห์เป็นก๊าซโซลีน (๓๔)

Example number	3A	3B
Catalyst		
Metal component	Zn-Cr	Zn-Cr
Zeolite	None	ZSM-5 class
Component particle size (mesh)	-60	60/80
Reaction conditions		
T(°C)	427	427
P(atm)	83	83
GHSV(h ⁻¹)	1740	1780
Total effluent (wt%)		
H ₂	5.51	4.35
CO	73.91	43.09
CO ₂	13.59	39.43
H ₂ O	0.40	1.53
Oxygenates	2.47	—
Hydrocarbons	4.12	11.60
[H ₂ + CO] conversion (mole%)	18.9	44.1
Product distribution (wt%)		
C ₁	42.2	3.9
C ₂	9.8	13.1
C ₃	3.8	22.9
C ₄	1.8	15.5
C ₅ ⁺	4.9	44.6
Oxygenates	37.5	< 0.1
Percentage olefins in product	2.8	0.6
Percentage aromatics in C ₅ ⁺	0	75.6
Aromatics distribution (wt%)		
A ₆ - A ₁₀	—	89.3
A ₁₁	—	10.7

กว่าเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาตัวเดียว นอกจากนี้ผลิตภัณฑ์ที่ไคยังไม่มีสารประกอบออกซีเจเนต สารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่ไคก็มีจำนวนมากกว่า และก๊าซโซลีนที่ไคมีโรมาติกสูงถึง ๓๕.๖ เปอร์เซ็นต์ เนื่องจากในการปฏิบัติการนี้ใช้ความดันและอุณหภูมิสูง จึงมีผู้นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการสังเคราะห์แบบฟิสเชอร์ - โทรปซ์ มาผสมกับตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM - 5 แทนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการสังเคราะห์เมธานอล (๔๘, ๔๘, ๕๐, ๕๑, ๕๑, ๕๑) เพราะสามารถปฏิบัติการไคที่อุณหภูมิและความดันต่ำกว่าอินุอิ (Inui) เสนอกลไกของปฏิกิริยาคังแสดงในรูปที่ ๓.๑๔ ปฏิกิริยาแรกที่เกิดขึ้นคือตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการสังเคราะห์แบบฟิสเชอร์ - โทรปซ์ จะไปเปลี่ยนก๊าซสังเคราะห์เป็นผลิตภัณฑ์สารประกอบไฮโดรคาร์บอนต่างๆ ซึ่งเป็นไปตามการกระจายของซูลส์ - ฟลอรี่ และโดยผ่านตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM - 5 ผลิตภัณฑ์ซึ่งมีคาร์บอนอะตอมในโมเลกุลสูงจะเกิดการแตกหัก (cracking) และผลิตภัณฑ์ซึ่งมีคาร์บอนอะตอมในโมเลกุลต่ำจะเกิดการรวมตัว (oligomerization) จะได้ผลิตภัณฑ์สารประกอบไฮโดรคาร์บอนในช่วงของก๊าซโซลีน ปฏิกิริยาข้างเคียงที่เกิดขึ้นคือปฏิกิริยาการเกิดก๊าซมีเทน (methanation) และปฏิกิริยา วอเตอร์ - ก๊าซซิฟท์ ไคก๊าซมีเทนและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียง ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้การสังเคราะห์แบบฟิสเชอร์ - โทรปซ์ ที่นำมาใช้ผสมได้แก่ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลท์ และตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก ตารางที่ ๓.๑๒ แสดงผลการทดลองโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลท์ผสมกับตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM - 5 โดยวิธีอิมพเรก (impregnate) โคบอลท์ในเทรท (Co (NO₃)₂ 6 H₂O) บนตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM - 5 (๔๑) ตัวอย่างที่ ๒ และ ๔ มีปริมาณโคบอลท์ใกล้เคียงกัน คือ ๕.๕ และ ๕.๕ เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนัก แต่ต่างกันที่กรรมวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ส่วนตัวอย่างที่ ๕ เป็นการนำตัวเร่งปฏิกิริยาในตัวอย่างที่ ๒ มาผสมกับตัวโปรโมเตอร์ คือธอเรีย (thoria) ๑.๑ เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก การปฏิบัติการทำที่ความดัน ๒๐๐ ปอนด์ต่อตารางนิ้ว เกจ อัคราส่วนของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อก๊าซไฮโดรเจนเท่ากับ ๑:๑ และคัลไซน์ (calcine) ก่อนปฏิบัติการจริงด้วยบรรยากาศของก๊าซไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ ๕๕๐° ฟ เป็นเวลา ๑๔ ชั่วโมง จากการทดลองสรุปได้ว่าก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์สามารถเปลี่ยนรูปไปเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนเกือบ ๑๐๐ เปอร์เซ็นต์ และผลิตภัณฑ์ที่ไคส่วนใหญ่

ตารางที่ ๓.๑๒ แสดงผลการเปลี่ยนก๊าซสังเคราะห์เป็นก๊าซโพลีนบนตัวเร่งปฏิกิริยา

โคบอลท์ผสมกับตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM - 5 (๕๘)

EXAMPLE	2	4	5
Run Time, Hours	18	18	18
GHSV	815	971	939
WHSV	1.38	1.43	1.32
Temp., °F., Average	505	505	500
Hot Spot	516	515	520
CO Conversion, wt %	36.8	31.2	24.1
H ₂ Conversion, wt %	74.3	52.5	46.6
% wt C Converted to:			
Hydrocarbon	99.5	99.6	99.9
Product Yield, wt %			
HC	17.0	14.2	10.4
H ₂ O	22.0	18.0	14.0
H ₂	1.9	3.2	4.0
CO	58.6	64.2	71.4
CO ₂	0.5	0.4	0.1
Hydrocarbon Composition, wt %			
C ₁	15.3	18.2	13.4
C ₂	2.0	2.3	1.6
C ₃	3.2	3.4	4.3
C ₄	8.4	8.3	10.6
C ₅	13.1	12.2	15.5
C ₆ ⁺	58.0	55.7	54.6
Olefins, wt % by C No.			
C ₂ =	18.8	17.0	38.5
C ₃ =	54.8	53.0	65.4
C ₄ =	72.2	68.0	76.3
C ₅ =	77.7	74.8	86.1
C ₃ Olefin Distribution, wt %			
C ₃ =1	2.6	1.9	1.8
2MIC ₄ =	12.6	15.6	12.8
3MIC ₄ =	1.2	1.2	1.1
T2C ₃ =	17.4	12.9	14.8
C ₂ C ₃ =	8.1	6.2	6.7
2M2C ₄ =	58.1	62.2	62.9
C ₄ + Aromatics, wt %	0.4	0.6	0.5
Liq. Prod. 90% Pt., °F. (D-2887)	399	377	378

ตารางที่ ๓.๑๓ แสดงผลการเปลี่ยนก๊าซสังเคราะห์เป็นก๊าซโพลีนบนตัวเร่งปฏิกิริยา

เหล็กผสมกับตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM - 5 (๖๐)

ZSM-5-type Catalyst Component Description	Example				
	1 65% SiO ₂ - Al ₂ O ₃ est.	2 K(0.95%)- SiO ₂ -Al ₂ O ₃ est.	3 65% SiO ₂ est.	4 65% SiO ₂ est.	5 Pure SiO ₂ crystalline zeolite
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ ratio in ZSM-5-type component	70	70	300	1600	1600
Run Time (Hrs.)	24	23	24	23.5	22.1
Accum. Time (Days)	2.0	1.8	1.8	1.8	1.7
GHSV	3420	3215	3280	3375	3580
WHSV	1.62	1.54	1.50	1.53	1.89
Temp. (°F.), Ave.	618	620	619	621	626
Hot Spot	628	628	624	629	636
CO Conv. (wt. %)	95	97	96	97	94
H ₂ Conv. (wt. %)	54	59	53	54	45
Hydrocarbon Composition (wt. %)					
C ₁	17	17	20	17	18
C ₂	4	6	7	6	8
C ₃	8	4	5	4	6
C ₄	18	11	12	12	14
C ₅	11	10	12	12	13
C ₆ ⁺	42	52	44	49	41
Olefins (wt. % by C no.)					
C ₂	6	26	33	32	40
C ₃	7	45	28	46	53
C ₄	4	53	54	56	68
C ₅	3	57	57	63	74
C ₃ Olefin Dist. (wt. %)					
1-C ₃ =	—	3	3	2	3
T + C ₂ C ₃ =	6	18	20	18	19
MC ₄ =	94	79	77	78	78
C ₆ + Aromatics (wt. %)	50	13	21	14	13
Liq. Prod. 90% B.P. (°F.)	402	350	358	360	356
C ₃ + O.N. (R + O)	92.1	92.0	92.1	91.7	92.6

เป็นโอลิฟิน การกระจายของผลิตภัณฑ์มีค่าใกล้เคียงกันแม้ว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาจะต่างกัน (ตัวอย่างที่ ๒ และ ๔) การเติมตัวโปรโมเตอร์คือขอเรียงลงไปทำให้ปริมาณโอลิฟินเพิ่มขึ้น แต่การเปลี่ยนรูปลดลงคือ จาก ๓๖.๔ เปอร์เซ็นต์เหลือ ๒๔.๑ เปอร์เซ็นต์ (ตัวอย่างที่ ๒ และ ๕)

เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กผสมกับตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM - 5 ในอัตราส่วน ๑ : ๔ โดยปริมาตร (๐.๔ ลูกบาศก์เซนติเมตรของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กต่อ ๑.๖ ลูกบาศก์เซนติเมตรของตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM - 5) แล้วปฏิบัติการที่อุณหภูมิ ๖๐๐° F ความดัน ๒๐๐ ปอนด์ต่อตารางนิ้วเกจ และความเร็วเชิงสเปซประมาณ ๓,๔๐๐ ต่อชั่วโมง (๕๓, ๕๔) ผลการทดลองแสดงดังตารางที่ ๓.๑๓ สรุปได้ว่า เมื่อใช้ตัวโปรโมเตอร์คือโปตัสเซียม ๐.๕๕ เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จะทำให้ปริมาณโอลิฟินเพิ่มขึ้น แต่อโรมาติกลดลง (ตัวอย่างที่ ๑ และ ๒) และเมื่ออัตราส่วนของซิลิกาอะลูมินา ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) เพิ่มขึ้น ปริมาณของอโรมาติกจะลดลง ความสัมพันธ์นี้ ในรูปเซมิลอค (semilog) ของปริมาณอโรมาติกกับอัตราส่วนดังกล่าวเป็นเส้นตรง (ตัวอย่างที่ ๑, ๓ และ ๔) ในตัวอย่างที่ ๕ ตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM - 5 ที่ใช้ประกอบด้วยซิลิกาในโครงสร้างรูปผลึกอย่างเดี่ยว

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย