



## วารสารปริทัศน์

### 2.1 คอนเดนเสท (Katz และ Lee, 1990)

ก๊าซธรรมชาติจัดได้ว่าเป็นแหล่งกำเนิดพลังงานที่สำคัญแห่งหนึ่ง จะเห็นได้ว่าปริมาณการขุดเจาะก๊าซธรรมชาติมีปริมาณเพิ่มมากขึ้น และจากการขุดเจาะก๊าซธรรมชาตินี้เอง ก๊าซธรรมชาติที่ได้ ส่วนหนึ่งจะเปลี่ยนวิถึจากก๊าซเป็นของเหลวบริเวณปากหลุม สารไฮโดรคาร์บอนที่อยู่ในวิถึของเหลว เรียกว่า คอนเดนเสท ซึ่งจะประกอบด้วยสารไฮโดรคาร์บอนตั้งแต่คาร์บอน 3 อะตอม ถึง คาร์บอน 16 อะตอม โดยทั่วไปแล้วจะมีสีดำใส และจากปริมาณการขุดเจาะก๊าซธรรมชาติที่เพิ่มขึ้น ทำให้ปริมาณคอนเดนเสทเพิ่มขึ้นด้วยเช่นกัน ดังตารางที่ 2.1

ศูนย์วิทยพักร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 2.1 ปริมาณคอนเดนเสทจากหลุมก๊าซธรรมชาติในอ่าวไทย

ที่มา : กระทรวงวิทยาศาสตร์ เทคโนโลยี และการพลังงาน, 2532

(หน่วย : พันบาร์เรล)

ปี พ.ศ.	หลุมก๊าซธรรมชาติ				
	บึงพด	เอราวัณ	กระพวง	ปลาทอง	สุตัน
2524	-	469.8	-	-	-
2525	-	2026.3	-	-	-
2526	52.8	2378.3	-	-	-
2527	607.4	2400.9	-	-	-
2528	346.9	2601.9	-	1212.7	1054.6
2529	-	2436.9	-	1541.9	1228.1
2530	154.7	2322.2	-	1325.7	1740.9
2531	837.2	2289.8	-	1438.4	1989.6
2532	679.9	2673.6	235.8	1167.6	1974.2

คอนเดนเสท ถูกส่งออกไปยังต่างประเทศเป็นส่วนใหญ่ เพื่อนำไปผลิตเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีประโยชน์ต่อไป และส่วนที่เหลือจะขายให้แก่บริษัทในประเทศ

เนื่องจากคอนเดนเสทเป็นสารไฮโดรคาร์บอนตั้งแต่คาร์บอน 3 อะตอม ถึงประมาณคาร์บอน 16 อะตอม การนำคอนเดนเสทมาใช้ประโยชน์ในอุตสาหกรรมต่าง ๆ จึงเป็นเรื่องที่น่าจะเป็นไปได้อย่างมาก ปัจจุบันนี้คอนเดนเสทถูกนำมาใช้แทนวัตถุดิบบางชนิดเช่น น้ำมันเตาหรือใช้ทำเป็นผลิตภัณฑ์ เช่น ตัวทำละลายสำหรับอุตสาหกรรมสี หรือยาฆ่าแมลง นอกจากนี้แล้วคอนเดนเสทยังอาจนำไปใช้แทนนอร์มอลเพนเทนเพื่อใช้ในการเป่าโฟม สำหรับผลิตเบาะฮางหรือฟองน้ำวิทยาศาสตร์



## 2.2 กระบวนการคะตะไลติก รีฟอร์มมิง (ปราโมทย์ ไชยเวช, 2533)

กระบวนการคะตะไลติก รีฟอร์มมิง เป็นหนึ่งในกระบวนการผลิตเพื่อที่จะทำให้ปิโตรเลียมมีคุณสมบัติที่ดีขึ้น กระบวนการรีฟอร์มมิงจะเปลี่ยนโมเลกุลของสารที่อยู่ในช่วงของแก๊สโซลีน (Gasoline) ที่มีค่าออกเทนต่ำให้มีคุณสมบัติด้านที่ดีขึ้นสำหรับนำไปผสมเป็นน้ำมันเบนซินรถยนต์หรืออากาศยานได้ โดยจำนวนอะตอมของคาร์บอนไม่เปลี่ยนแปลง ในการนี้จะใช้อุณหภูมิและความดันสูง ซึ่งจะทำให้โมเลกุลของสารในแก๊สโซลีนเกิดปฏิกิริยาเคมีอันซับซ้อน จุดประสงค์หลักของกระบวนการนี้คือการทำให้เกิดสารอะโรมาติกและสารไฮโดรคาร์บอน ผลพลอยได้ที่ตามมาจากกระบวนการนี้ เช่น โพรเพน (Propane), บิวเทน (Butane), สารไฮโดรคาร์บอนเบา (Light hydrocarbon) และ ก๊าซไฮโดรเจน (Hydrogen) ในสมัยแรกของการใช้กระบวนการนี้ ความร้อนเป็นแหล่งพลังงานที่สำคัญ ซึ่งทำให้เกิดกระบวนการเทอร์มอลแครกกิง (Thermal Cracking) แต่ผลที่ได้ออกมาให้ผลิตภัณฑ์ค่อนข้างต่ำ และค่าออกเทนไม่ค่อยสูงนักนับจากนั้นมา ในปี พ.ศ. 2493 จึงได้เปลี่ยนมาใช้กระบวนการคะตะไลติก รีฟอร์มมิง ซึ่งให้เปอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์และค่าออกเทนสูงขึ้น

กระบวนการคะตะไลติก รีฟอร์มมิง ถูกคิดค้นมาเมื่อปี พ.ศ. 2478 โดยบริษัท Standard Oil of Indiana โดยใช้โครเมียมออกไซด์ (Chromium Oxide) บนอะลูมินา (Alumina) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งสามารถเปลี่ยนบิวเทนเป็นบิวทีน (Butene) และ เฮปเทนสายตรง (n-Heptane) เป็น โทลูอีน (Toluene) ได้ โดยเติมก๊าซไฮโดรเจนเข้าไปในกระบวนการเพื่อป้องกันการเกิดโค้ก (Coke) บนตัวเร่งปฏิกิริยา จากนั้นต่อมาได้หันมาใช้โมลิบดีนัมออกไซด์ (Molybdenum Oxide) บนอะลูมินาแทนตัวโครเมียม และใช้ก๊าซไฮโดรเจน แบบหมุนกลับ (Recycle) เพื่อปรับค่าความดันย่อยของก๊าซไฮโดรเจน

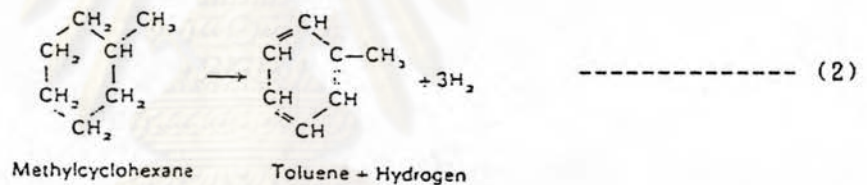
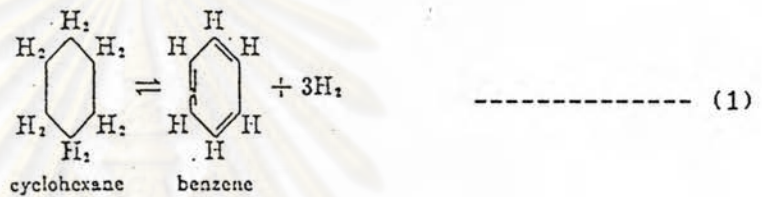
ในปี พ.ศ. 2492 บริษัท UOP ได้ประสบความสำเร็จในการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตัวแพลทตินัม (Platinum) ขึ้นมาใช้ในการนี้ครั้งแรก และทำการพัฒนากระบวนการแพลตฟอร์มมิง (Platforming) ขึ้น อันเป็นที่นิยมใช้กันอย่างกว้างขวาง ดังนั้น กระบวนการเทอร์มอลแครกกิงจึงค่อย ๆ หมดไป กระบวนการคะตะไลติก รีฟอร์มมิง นี้ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีแพลทตินัมเป็นองค์ประกอบที่สำคัญ เคลือบอยู่บนผิวของอะลูมินาเพื่อให้สภาพความเป็นกรดแก่ปฏิกิริยา

### 2.2.1 ปฏิริยาเคมีในกระบวนการคะตะไลติก รีฟอร์มมิง

(ปราโมทย์ ไชยเวช, 2533)

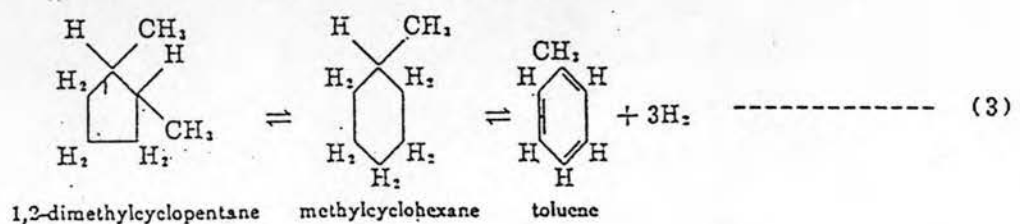
ปฏิริยาเคมีสำคัญหลาย ๆ ปฏิริยาที่เกิดขึ้นพร้อมกัน ในกระบวนการนี้ คือ

2.2.1.1 ดีไฮโดรจีเนชัน ของไซโคลเฮกเซนและอัลคิลไซโคลเฮกเซน เป็นสารอะโรมาติก (Dehydrogenation of cyclohexane and alkyl cyclohexane to aromatics)



ปฏิริยานี้เป็นปฏิริยาประเภทดูดความร้อน ประมาณ 50 กิโลแคลอรีต่อโมล โดยใช้ตัวเร่งปฏิริยาแพลตตินัม สมดุลของปฏิริยานี้ขึ้นกับความดันย่อยของก๊าซไฮโดรเจนและอุณหภูมิที่ใช้ เช่นที่ความดันย่อยของก๊าซไฮโดรเจน 220 ปอนด์ต่อตารางนิ้วและอุณหภูมิ 480-520 องศาเซลเซียส ปฏิริยาจะดำเนินไปทางด้านขวา หรือเกิดเบนซีน (Benzene) เป็นส่วนใหญ่ สภาวะที่เกิดปฏิริยานี้ ถ้าเพิ่มอุณหภูมิ ปฏิริยาจะดำเนินมาทางขวามากขึ้นหากทำการเพิ่มความดันปฏิริยาจะดำเนินกลับทางด้านซ้าย อัตราเร็วของปฏิริยานี้สูงมาก

2.2.1.2 ดีไฮโดรไอโซเมอไรเซชัน ของอัลคิลไซโคลเพนเทน (Dehydroisomerization of alkyl cyclopentanes)

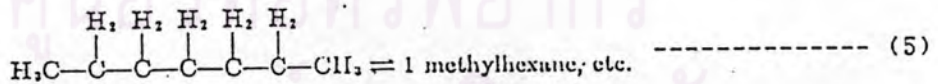
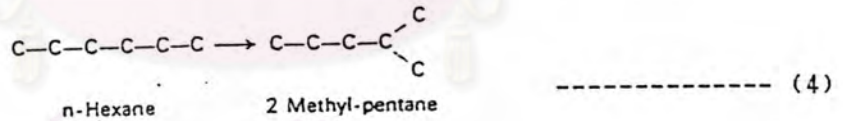




ปฏิกิริยานี้จะเกิดขึ้น 2 ชั้น คือ ไอโซเมอไรเซชันของสารแนพทีนที่โครงสร้างเป็นวงแหวน มีอะตอมของคาร์บอน 5 อะตอม จะถูกเปลี่ยนให้เป็นสารที่มีโครงสร้างเป็นวงแหวนอะตอมคาร์บอน 6 อะตอม ปฏิกิริยานี้จะเกิดขึ้นที่ศูนย์กลางกรด (Acid Center) ของตัวเร่งปฏิกิริยาและเป็นปฏิกิริยาประเภทคายความร้อนในปริมาณน้อยมาก จากนั้นจะเกิดไฮโดรจีเนชันของสารที่มีโครงสร้างวงแหวน 6 อะตอมคาร์บอน กลายไปเป็นสารอะโรมาติกทั้งนี้เพราะตัวแพลตตินัมและเป็นปฏิกิริยาคูดความร้อนอย่างมาก อิทธิพลของอุณหภูมิและความดันที่มีต่อปฏิกิริยานี้ น้อยมาก และอัตราเร็วของปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชันจะเป็นตัวควบคุมอัตราเร็วของปฏิกิริยา

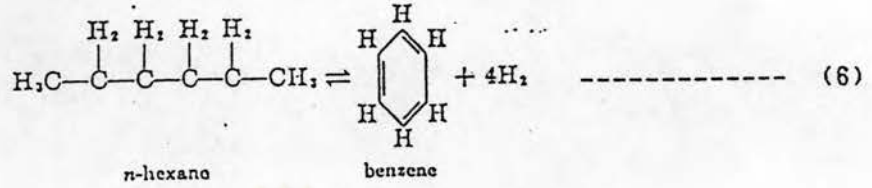
การเกิดไอโซเมอไรเซชันของสารพวกแนพทีนประเภทนี้ จะขึ้นถ้าอะตอมของคาร์บอนเพิ่มมากขึ้น เช่น เมทิลไซโคลเพนเทน (Methyl cyclopentane) สามารถไอโซเมอไรซ์ได้ 8 เปอร์เซนต์ ที่ 475 องศาเซลเซียส ขณะที่ไดเมทิลไซโคลเพนเทน (Dimethyl cyclopentane) และไตรเมทิลไซโคลเพนเทน (Tri-methylcyclopentane) จะไอโซเมอไรซ์ (Isomerise) ได้ 66 และ 90 เปอร์เซนต์ ที่อุณหภูมิ 475 องศาเซลเซียส ตามลำดับที่สภาวะเดียวกัน

2.2.1.3 ไอโซเมอไรเซชัน ของสารพาราฟิน (Paraffins)



ปฏิกิริยานี้ เหมาะสำหรับการเพิ่มค่าออกเทนของสารพาราฟิน ที่มีคาร์บอน 5 และ 6 อะตอมเท่านั้น ค่าออกเทนของสารผสม ๗ สมดุลของสารพาราฟินหนักจะลดลงอย่างรวดเร็ว ขณะที่จำนวนคาร์บอนเพิ่มมากขึ้น นอกจากนี้ อุณหภูมิสูงของกระบวนการรีฟอร์มมิง จะไม่มีผลทำให้ได้ไอโซเมอร์ (Isomer) แบบกึ่งมากขึ้นถึงที่สุด อัตราเร็วของปฏิกิริยานี้พอประมาณ ความร้อนของการเกิดปฏิกิริยาซึ่งเป็นประเภทคายความร้อนมีค่าน้อยมาก ผลที่ได้จะอยู่ในภาวะสมดุลซึ่งการเปลี่ยนโครงสร้างของสารจะไม่สมบูรณ์เลยทีเดียว

2.2.1.4 ดีไฮโดรไซคลิกเซชัน ของสารพาราฟิน (Dehydrocyclization of paraffins)



เป็นปฏิกิริยาที่ต้องการมากที่สุดในระบบการนี้ เพราะช่วยเพิ่มค่าออกเทนได้มาก ความร้อนที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยามีค่ามากกว่าปริมาณความร้อนจากปฏิกิริยาที่ 2.2.1.1 ซึ่งมีค่าประมาณ 60-65 กิโลแคลอรีต่อโมล ถ้าอุณหภูมิสูงขึ้น ปฏิกิริยาจะดำเนินไปทางด้านขวาและปฏิกิริยาจะดำเนินมาทางด้านซ้าย ถ้าความดันของระบบการเพิ่มขึ้น อัตราเร็วของปฏิกิริยาแตกต่างกันไปแล้วแต่จำนวนอะตอมของคาร์บอน แยกได้ดังนี้

ที่อุณหภูมิ 475 องศาเซลเซียส และความดันย่อยของก๊าซไฮโดรเจน 25 บรรยากาศ

จำนวนอะตอมของคาร์บอน	อัตราเร็วของปฏิกิริยา	เปอร์เซ็นต์ของสารที่เกิดขึ้น
6	ต่ำ	12
7-8	ปานกลาง	62
9-11	เร็ว	85

2.2.1.5 ไอโซเมอร์เซชัน ของสารอะโรมาติก

ค่าออกเทนของไอโซเมอร์ของสารอะโรมาติกที่แตกต่างกันเพียงเล็กน้อย ไม่มี ความสำคัญในการเพิ่มค่าออกเทนมาก ตัวอย่างเช่น ที่สภาวะสมดุลของสารอะโรมาติก อะตอมของคาร์บอน 8 อะตอม ที่อุณหภูมิ 475 องศาเซลเซียส จะประกอบด้วย



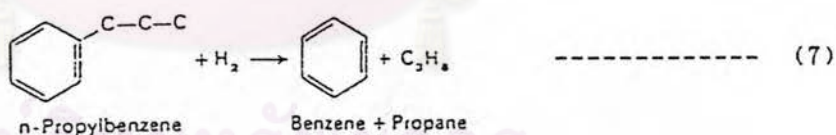
ออโทร์ไซลีน (O-xylene)	25%
เมทาไซลีน (m-xylene)	45%
พาราไซลีน (p-xylene)	22%
และ เอทิลเบนซีน (Ethyl Benzene)	10%

โดยที่ถือว่า ปฏิกริยาไม่มีการสูญเสียสารใด ๆ และไม่มีผลกระทบของอุณหภูมิ แต่อย่างไรก็ตามในอุตสาหกรรมเคมีการผลิตสารอะโรมาติกนับได้ว่าเป็นเรื่องที่สำคัญ

จากปฏิกริยาข้างต้นจำนวนอะตอมของคาร์บอนยังคงเท่าเดิมและปริมาณผลผลิตรวมทั้งหมดที่ได้จากปฏิกริยามีค่าประมาณ 94 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก (ปริมาณที่หายไปมาจากก๊าซไฮโดรเจนที่ได้จากดีไฮโดรจีเนชันเพียงอย่างเดียว ไม่มีผลมาจากไอโซเมอไรเซชัน)

#### 2.2.1.6 คี้อัลคิลเลชัน (Dealkylation)

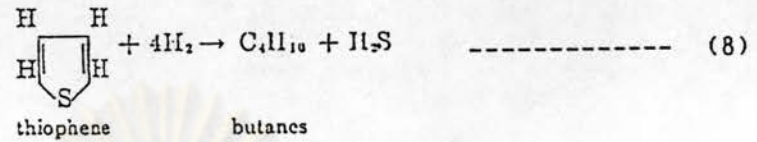
สารไฮโดรคาร์บอนประเภทวงแหวนที่มีสายโซ่ข้าง ถือได้ว่าเป็นอะโรมาติกสูง สามารถที่จะสูญเสียสายโซ่ข้างกลายเป็นสารที่มีความเป็นอะโรมาติกน้อยได้ เช่น



ปฏิกริยาไฮโดรแครกกิง (Hydrocracking) และคี้อัลคิลเลชัน ในเครื่องปฏิกรณ์เป็นสาเหตุที่ทำให้โมเลกุลเกิดการแตกตัวออกไป และเกิดการสูญเสียในส่วนของผลิตภัณฑ์ฟอร์มเมท (Reformate) ทั้งนี้เพราะปฏิกริยาเหล่านี้ ทำให้เกิดสารไฮโดรคาร์บอนที่มีจำนวนอะตอมตั้งแต่ 1 ถึง 4 เป็นแบบย่อย ๆ ที่จุดเดือดไม่ได้อยู่ในช่วงของแก๊สไซลีน สำหรับสารไฮโดรคาร์บอนที่มีจำนวนอะตอมตั้งแต่ 5 ขึ้นไป มีโอกาสที่จะเกิดปฏิกริยาไอโซเมอไรเซชันและดีไฮโดรไซคลิเซชัน

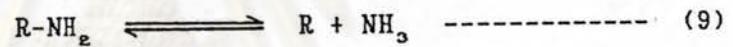
### 2.2.1.7 ปฏิกริยาอื่น ๆ

#### 2.2.1.7.1 ถ้ามีสารประกอบซัลเฟอร์



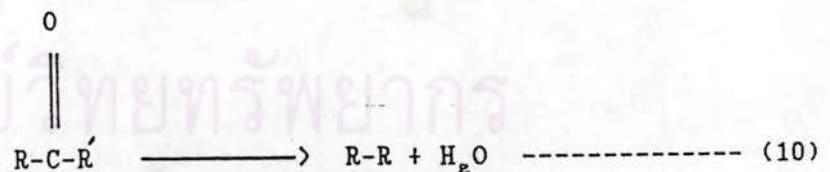
จะเกิดปฏิกริยาประมาณ 95 เปอร์เซ็นต์

#### 2.2.1.7.2 ถ้ามีสารประกอบไนโตรเจน



จะเกิดปฏิกริยาได้ห่อประมาณ

#### 2.2.1.7.3 ถ้ามีสารประกอบออกซิเจน



จะเกิดปฏิกริยาได้อย่างสมบูรณ์

โดยสรุปกระบวนการคะตะไลติก รีฟอร์มมิง มีปฏิกริยาเกิดขึ้นมากมายและค่อนข้างยุ่งยาก ซึ่งสมดุลจลนพลศาสตร์ (Kinetic equilibria) ของปฏิกริยาเหล่านี้มีผลต่อผลิตภัณฑ์ที่จะเกิดขึ้นและคุณภาพหรือค่าออกเทน นอกจากจะได้ผลิตภัณฑ์ที่มีค่าออกเทนสูงแล้ว ยังได้ก๊าซไฮโดรเจนเป็นผลิตภัณฑ์ร่วมที่สำคัญ



จากการศึกษาจะเห็นได้ว่า การเลือกสภาวะการดำเนินการของกระบวนการต้อง พิจารณาระหว่างอัตราการเปลี่ยนเป็นสารอะโรมาติกให้ได้มาก ๆ ซึ่งควรจะทำที่ความดันย่อย ของก๊าซไฮโดรเจนต่ำ ๆ ในขณะที่เดียวกัน ก็เพื่อป้องกันการเกิดโล้กบนตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งเหมาะ จะทำที่ความดันย่อยของก๊าซไฮโดรเจนสูง ๆ นอกจากนี้ สารตั้งต้นก็เป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่จะส่งผลต่อ ปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่ได้ ดังจะกล่าวต่อไป

### 2.2.2 สารตั้งต้น (McPherson และ Olive, 1986)

สารตั้งต้นของกระบวนการคะตะไลติก รีฟอร์มมิงประกอบด้วย สารพาราฟินแบบ ไซตรงเป็นหลัก จุดเดือดอยู่ในช่วง 75-190 องศาเซลเซียส ในขณะที่สารพาราฟินแบบกิ่ง, สารแนพทีน, สารโอลีนฟิน และสารอะโรมาติกมีเป็นจำนวนน้อย ดังตารางที่ 2.2 (สัดส่วน ของของสารที่มีจุดเดือดต่ำ เช่น สารที่มีคาร์บอน 5 อะตอม (C<sub>5</sub>) เหมาะสำหรับกระบวนการ ไฮโดรเมทาเซชัน เพื่อทำการปรับปรุงคุณภาพมากกว่า)

ตารางที่ 2.2 ปริมาณของสารไฮโดรคาร์บอนชนิดต่าง ๆ จากแหล่งน้ำมันดิบต่างกัน

ที่มา : McPherson และ Olive, 1986

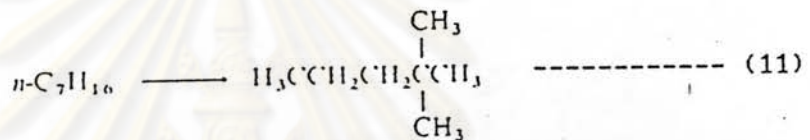
Composition of 95-175°C Naphthas (% wt)

Crude	P	N	A
Kuwait	64.6	20.7	14.7
Iranian Light	51.8	31.2	17.0
Forties	42.6	41.1	16.3
Nigerian Forcados	28.5	54.0	17.5

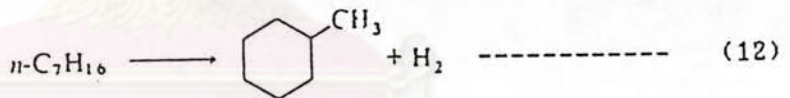
ปฏิกิริยาต่าง ๆ ที่เกิดขึ้นแล้วมีส่วนช่วยเพิ่มปริมาณสารอะโรมาติกแยกตามสารตั้ง  
ต้น (Gates, Katzer และ Schuit, 1979) มีดังนี้

### 2.2.2.1 สารพาราฟิน

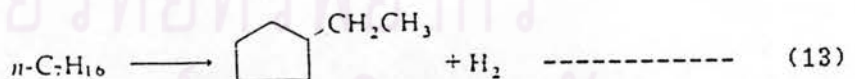
โดยปกติแล้ว 15-75 เปอร์เซ็นต์ของสารพาราฟินแบบโซ่ตรงของสารเนฟทา  
และสารที่ผ่านการปรับคุณภาพมาแล้ว จะมีค่าออกเทนน้อยกว่า 50 สารพาราฟินที่สามารถที่จะถูก  
ไอโซเมอไรซ์ให้มีโครงสร้างแบบกิ่งได้



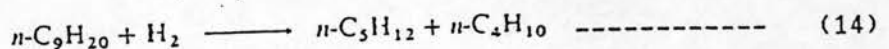
หรือเกิดไฮโดรไซคลิกเซชัน กลายเป็น สารจำพวกไซโคลพาราฟิน



หรือ



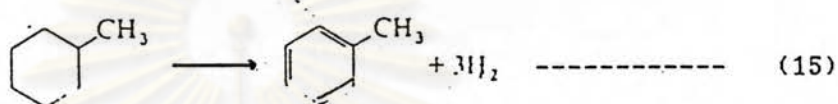
นอกจากนี้สารพาราฟินยังอาจเกิดไฮโดรแครกกิง



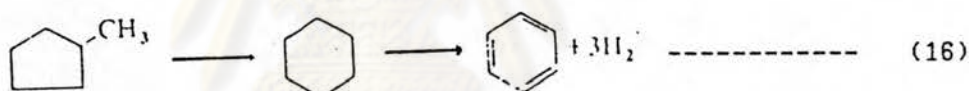
## 2.2.2.2 สารแนพทีน

ประมาณ 18-50 เปอร์เซ็นต์ของสารแนพทีนในสารตั้งต้นที่ป้อนเป็นสารจำพวกไซโคลเพนเทน และไซโคลเฮกเซน และบ่อยครั้งที่จะมีสารไซโคลเพนเทน ในปริมาณที่มากกว่าสารไซโคลเฮกเซน

สารไซโคลเฮกเซน สามารถถูกดีไฮโดรจีเนทได้เป็นสารอะโรมาติก

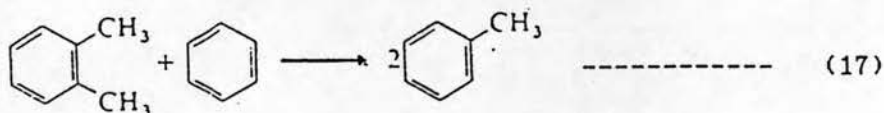


สารไซโคลเพนเทนถูกไฮโดรไอโซเมอไรซ์ได้สารไซโคลเฮกเซน และตามด้วยดีไฮโดรจีเนทกลายเป็นสารอะโรมาติก

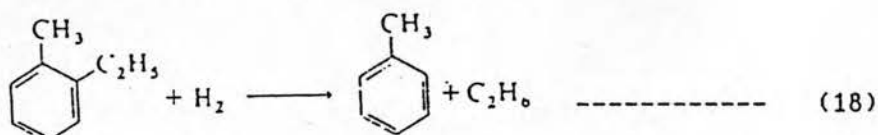


## 2.2.2.3 สารไฮโดรคาร์บอนแบบวงแหวนประเภทไม่อิ่มตัว (Unsaturated cyclichydrocarbon)

ส่วนใหญ่สารเหล่านี้จะปนมาอยู่ในสารตั้งต้น บางตัวของสารเกิดจากปฏิกิริยาภายในเครื่องปฏิกรณ์



ในขณะเดียวกันสารอะโรมาติกยังคงเกิดไฮโดรดีอัลคิลเลชัน





### 2.2.3 สมบัติทางเทอร์โมไดนามิกส์ของกระบวนการคะตะไลติก รีฟอร์มมิง

(Gates et al., 1979)

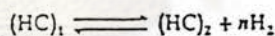
ข้อมูลทางด้านเทอร์โมไดนามิกส์ของกระบวนการรีฟอร์มมิง ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส แสดงไว้ดังตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 สมบัติทางด้านเทอร์โมไดนามิกส์

ที่มา : Gates, Katzer และ Schuit, 1979

Reaction	$K_p^*$ at 500°C, $P_1$ in atm	$\Delta H_r$ , kcal/mol of hydrocarbon
Cyclohexane $\rightleftharpoons$ benzene + 3H <sub>2</sub>	$6 \times 10^5$	52.8
Methylcyclopentane $\rightleftharpoons$ cyclohexane	0.036	-3.8
n-Hexane $\rightleftharpoons$ benzene + 4H <sub>2</sub>	$0.78 \times 10^5$	63.6
n-Hexane $\rightleftharpoons$ 2-methylpentane	1.1	-1.4
n-Hexane $\rightleftharpoons$ 1-hexene + H <sub>2</sub>	0.037	31.0

\* For the reaction



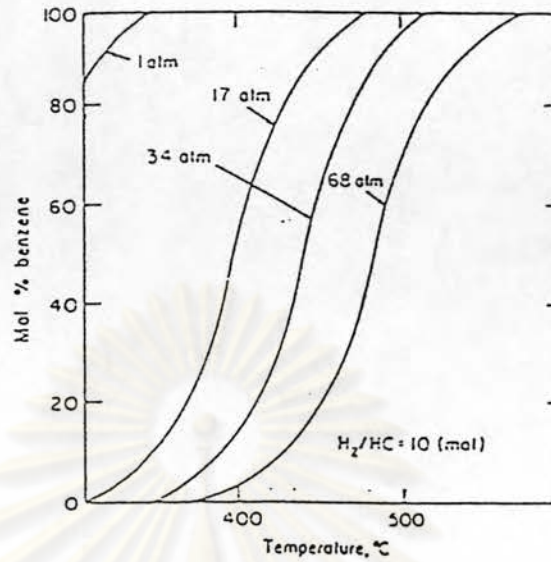
the equilibrium constant is defined as

$$K_p = \frac{P_{(HC)_2} P_{H_2}^n}{P_{(HC)_1}}$$

Source: Reprinted with permission from *Advances in Chemical Engineering*. Copyright by Academic Press.

ที่สภาวะสมดุล สารไฮโดรคาร์บอนจะถูกเปลี่ยนให้เป็นสารอะโรมาติกที่ความดันต่ำของก๊าซไฮโดรเจนต่ำ ๆ ในขณะที่สารไฮโดรคาร์บอนจะถูกเปลี่ยนให้กลายเป็นสารไฮโดรคาร์บอน จะมีเพียงจำนวนเล็กน้อยของสารโอเลฟินเท่านั้นที่จะเปลี่ยนไปเป็นสารพาราฟินได้ ปฏิกริยาหลัก ๆ ของกระบวนการรีฟอร์มมิงเป็นปฏิกริยาประเภทลดความร้อน

สมดุลระหว่างสารไฮโดรคาร์บอน, เบนซีน และก๊าซไฮโดรเจน จะเป็นอย่างไรขึ้นอยู่กับอุณหภูมิและความดัน ดังรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 ผลของอุณหภูมิและความดันที่มีต่อเบนซีน

เนื่องจากสภาวะที่ปฏิบัติการ อุณหภูมิมีค่าอยู่ระหว่าง 455-510 องศาเซลเซียส ความดัน 100-740 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว จะทำให้ได้สารอะโรมาติกเพียงส่วนหนึ่งเท่านั้น ดังนั้น ในปัจจุบันจึงปฏิบัติการที่อุณหภูมิประมาณ 510 องศาเซลเซียส และความดันต่ำ ๆ ประมาณ 150 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว สภาวะต่าง ๆ เหล่านี้ จะทำให้สารแนพทีนเปลี่ยนไปเป็นสารอะโรมาติกได้อย่างเกือบทั้งหมด

#### 2.2.4 สมบัติทางจลนพลศาสตร์ของกระบวนการคะตะไลติก รีฟอร์มมิง

(Gates et al., 1979)

สมบัติทางจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น และอิทธิพลของความร้อนที่มีผลกระทบต่อปฏิกิริยาในกระบวนการรีฟอร์มมิง แสดงดังตารางที่ 2.4 ซึ่งจะมีส่วนช่วยให้สามารถเข้าใจถึงลักษณะที่เกิดขึ้นในกระบวนการรีฟอร์มมิง และการออกแบบเครื่องปฏิกรณ์ได้อย่างมาก

ตารางที่ 2.4 พฤติกรรมอัตราของปฏิกิริยาที่สำคัญกับผลกระทบของความร้อน  
ที่มา : Gates, Katzer และ Schuit, 1979

Reaction type	Relative rate <sup>a</sup>	Effect of increase in total pressure	Heat effect
Hydrocracking	Slowest	Increases rate	Quite exothermic
Dehydrocyclization	Slow	None to small decrease in rate	Endothermic
Isomerization of paraffins	Rapid	Decreases rate	Mildly exothermic
Naphthene isomerization	Rapid	Decreases rate	Mildly exothermic
Paraffin dehydrogenation	Quite rapid	Decreases conversion	Endothermic
Naphthene dehydrogenation	Very rapid	Decreases conversion	Very endothermic

<sup>a</sup> Partly from Krane et al. [6].

<sup>b</sup> Relative rates are for a modern bifunctional catalyst.

รายละเอียดเหล่านี้มีส่วนช่วยในการตัดสินใจว่าอะไรที่เป็นที่ต้องการสำหรับการออกแบบเครื่องปฏิกรณ์ได้เป็นอย่างมาก ปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันที่เกิดขึ้นกับสารจำพวกแนฟทีนและสารพาราฟินรวดเร็วมากขนาดที่สารทั้ง 2 อยู่ในสมดุลและอัตราเร็วแทบจะไม่ต้องกล่าวถึงในทางคล้าย ๆ กัน ภาวะสมดุลระหว่างสารพาราฟินแบบโซ่ตรงและแบบกิ่ง มีค่าใกล้เคียงกันในทางตรงกันข้าม อัตราเร็วของปฏิกิริยาไซคลิเซชัน (Cyclization) และไฮโดรแครกกิงจะต่ำ และต้องพิจารณากันอย่างมา ความดันย่อยของก๊าซไฮโดรเจนเป็นตัวแปรที่สำคัญ ทั้งนี้เพราะมันมีผลต่อการเกิดสารอะโรมาติก และอัตราเร็วของไฮโดรแครกกิงเป็นอย่างมาก เนื่องจากปฏิกิริยาฟีฟอร์มมิงจะได้ไฮโดรเจน โดยเฉพาะจากปฏิกิริยาการเกิดสารอะโรมาติกมากกว่าที่จะใช้ก๊าซไฮโดรเจน กระบวนการนี้อาจจะถือได้ว่าเป็นกระบวนการที่ผลิตก๊าซไฮโดรเจน

### 2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยา (Fogler, 1992)

ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นสารชนิดหนึ่งที่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี โดยไม่มีผลกระทบต่อปฏิกิริยาของกระบวนการใด ๆ ที่ภาวะสมดุล อาศัยการเร่งกลไกของปฏิกิริยาทางเคมีเพียงอย่างเดียว การพัฒนาและการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานับได้ว่าเป็นส่วนสำคัญที่ใช้ในการศึกษาแนวทางใหม่ ๆ เพื่อที่จะช่วยเพิ่มปริมาณของผลิตภัณฑ์และให้ได้กลไกที่เหมาะสม ประเภทของตัวเร่งปฏิกิริยาแบ่งได้เป็น 2 ประเภทหลัก ๆ ดังนี้



1. ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโฮโมจีเนียส (Homogeneous catalyst) เกี่ยวข้องกับกระบวนการที่ตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในสารละลาย กับสารตั้งต้นอย่างน้อย 1 ชนิด

2. ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเฮเทอโรจีเนียส (Heterogeneous catalyst) เกี่ยวกับวิภาคที่มากกว่า 1 วิภาค โดยปกติแล้ว ตัวเร่งปฏิกิริยาจะอยู่ในวิภาคของแข็ง ในขณะที่สารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์จะอยู่ในสภาพของเหลวหรือก๊าซ ตัวอย่างเช่น การผลิตเบนซีนจากปฏิกิริยาดีไฮโดรจีเนชันของไซโคลเฮกเซน ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทตินัมบนอะลูมินา

### 2.3.1 คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา (Fogler, 1992)

เนื่องจากปฏิกิริยาจะคะละติดเป็นการสัมผัสกันระหว่างอนุภาคในวิภาคของไหลกับของแข็ง (Fluid-solid interface) การมีพื้นที่ผิวมาก ๆ จะสามารถช่วยให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเป็นไปได้อย่างสมบูรณ์ พื้นที่เหล่านี้เกิดจากโครงสร้างที่เป็นรูพรุนเรียกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแบบมีรูพรุน (Porous catalyst) ตัวอย่างเช่น ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทตินัมบนอะลูมินาที่ใช้ในกระบวนการรีฟอร์มมิงของสารแนพทาเพื่อเพิ่มค่าออกเทน บางครั้งรูพรุนก็มีขนาดเล็กจนโมเลกุลขนาดใหญ่ไม่สามารถเข้าไปภายในรูพรุนนั้นได้ซึ่งจะเรียกตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทนี้ว่า โมเลกุลาร์ซีฟ (Molecular sieve) ทำจากสารธรรมชาติเช่นดินเหนียว ซีโอไลต์ (Zeolite) หรือสารสังเคราะห์ประเภทผลึกของอะลูมิโนซิลิเกต (Aluminosilicates) สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีรูพรุนเรียกว่า โมโนลิธิค (Monolithic catalyst) ในบางครั้งตัวเร่งปฏิกิริยาอาจจะประกอบด้วยอนุภาคเล็ก ๆ ที่อยู่ในสถานะกระตุ้น (Active) กระจายอยู่บนสารที่มีความกระตุนน้อยกว่าอนุภาคที่อยู่ในสถานะกระตุ้นจะเป็นพวกโลหะบริสุทธิ์ หรืออัลลอย รวมเรียกว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบมีตัวรองรับ (Supported catalyst) จะมีความแตกต่างอย่างชัดเจนจากตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไม่มีตัวรองรับ (Unsupported catalyst) ซึ่งจะประกอบด้วยสารหลายชนิดที่จะช่วยเพิ่มความว่องไว (Activity) ตัวอย่าง ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบมีตัวรองรับ เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทตินัมบนอะลูมินาในกระบวนการรีฟอร์มมิง และในทางตรงกันข้าม ตัวเร่งปฏิกิริยาซิลิกา-อะลูมินาที่ใช้สำหรับปฏิกิริยาดีไฮโดรจีเนชันที่ใช้ในการผลิตบิวทาไดเอน (Butadiene) จัดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไม่มีตัวรองรับ

ตัวเร่งปฏิกิริยาส่วนมากจะไม่สามารถรักษาความว่องไวในการทำปฏิกิริยาไว้เหมือนเดิมได้ตลอดเวลา ทั้งนี้อาจเกิดเนื่องมาจากการที่มีสารแปลกปลอมเข้ามาเกาะบริเวณกระตุ้นของพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา และการเสื่อมสภาพจากความเป็นพิษ ซึ่งอาจจะเร็วมาก เช่น ในกระบวนการคะตะไลติกแครกกิงของสารแนพทา ซึ่งจะทำให้เกิดโค้กได้

ปฏิกิริยาต่าง ๆ ที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวของแข็ง เป็นประเภทการดูดซับ (Adsorption) แบ่งเป็น 2 กระบวนการคือ การดูดซับทางกายภาพ (Physical adsorption) และการดูดซับทางเคมี (Chemisorption) การดูดซับทางกายภาพเป็นกระบวนการคายความร้อน ปริมาณความร้อนน้อยมาก แรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลของก๊าซและพื้นผิวของแข็งน้อย การดูดซับจะลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น

สำหรับการดูดซับที่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีเรียกว่า การดูดซับทางเคมี โมเลกุลจะถูกยึดไว้บริเวณพื้นผิว และเป็นกระบวนการคายความร้อนเช่นเดียวกับกับการดูดซับทางกายภาพ

ตัวเร่งปฏิกิริยา (ปราโมทย์ ไชยเวช, 2533) ได้มีการพัฒนาขึ้นตลอดเวลาทั้งนี้เพื่อที่จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม (Selectivity) และเสถียรภาพ (Stability) ที่ดีขึ้น ตัวอย่างเช่น ถ้าใช้แพลตตินัมเพียงอย่างเดียว คุณสมบัติจะดีเท่ากับการเพิ่มโลหะอีกหนึ่งตัวเข้าไปในแพลตตินัมด้วยไม่ได้ จึงมีการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาที่ประกอบด้วยโลหะสองชนิด (Bimetallic catalyst) ขึ้นเมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาดีขึ้น ก็ต้องการสารตั้งต้นที่เข้มข้น โดยเฉพาะอย่างยิ่งเรื่องกำมะถันและน้ำ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ประกอบด้วยโลหะสองชนิดต้องการสารตั้งต้นที่มีปริมาณ กำมะถันน้อยกว่า 1 พีพีเอ็ม (ppm) หากปริมาณกำมะถันลดลงเหลือเพียง 0.5 พีพีเอ็ม ซึ่งถือว่าสารตั้งต้นเข้มข้น ขณะเดียวกันน้ำที่ติดอยู่ก็ต้องการให้มีปริมาณต่ำมาก ๆ เช่นกัน มิเช่นนั้น คุณสมบัติพิเศษของตัวเร่งปฏิกิริยาจะหายไป

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ประกอบด้วยโลหะสองชนิดจะมีอายุการใช้งานได้นานในรอบหนึ่ง (Cycle) เป็นสองเท่าของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโลหะเพียงชนิดเดียว (Monometallic catalyst) และได้ผลผลิตที่ดีกว่า ใช้อุณหภูมิที่ต่ำกว่า

แพลตตินัมในตัวเร่งปฏิกิริยาจะกระจายอยู่ที่ผิวของอะลูมินาในรูปของอะตอมเล็ก ๆ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต้องการ เมื่อใช้งานไป โลหะก็ยังคงติดอยู่บนอะลูมินา แต่อาจเสื่อมสภาพลง





โดยสาเหตุสามประการคือ

ประการแรก เพราะมีโคลมาเกาะในบริเวณนั้นมากขึ้น อันเนื่องมาจากปฏิกิริยาทำให้แพลกตินัมไม่สามารถทำงานได้เต็มที่ ในกรณีเช่นนี้ ถ้าเผาไล่โคลออกไปเสีย จะทำให้แพลกตินัมบนตัวเร่งปฏิกิริยาทำงานได้เหมือนเดิม

ประการที่สอง เพราะถูกพิษจากสารที่ติดเข้าไปกับสารตั้งต้น ตัวสำคัญที่สุดคือ กำมะถันที่พบอยู่เสมอ กำมะถันจะไปเกาะติดกับแพลกตินัม ทำให้มันไม่สามารถทำปฏิกิริยาได้อีกต่อไป รีเจนเนอเรชัน (Regeneration) ไล่กำมะถันออก ก็พอทำได้ แต่วิธียุ่งยากและได้ไม่สมบูรณ์ จึงจำเป็นต้องระวังไม่ให้กำมะถันในสารตั้งต้นมากเกินไปเกินกำหนด อันจะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีอายุสั้น นอกจากนั้น สารแปลกปลอมอื่น ๆ ก็จะทำลายฤทธิ์ของแพลกตินัมได้โดยเฉพาะพวก โลหะ เช่น สารประกอบของตะกั่วของสารหนูและโลหะหนักอื่น ๆ เป็นต้น ถ้ามีสารดังกล่าวติดเข้ามาด้วยแล้ว จะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสียเลย ไม่สามารถทำอะไรได้

ประการที่สาม แพลกตินัมจะเสื่อมได้ ถ้าใช้อุณหภูมิสูง ๆ และมีน้ำปนเข้ามาในเครื่องปฏิกรณ์ ชนิดที่เรียกว่า วอเตอร์ อัปเซต (Water Upset) ในกรณีเช่นนี้ แพลกตินัมที่แผ่ตัวกระจายออกไป จะรวมกันเข้าเป็นเม็ดใหญ่ ๆ ทำให้ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง ผิวหน้าที่จะช่วยให้เกิดปฏิกิริยาลดลงมากซึ่งจำเป็นต้องมาทำให้มันกระจายออกใหม่ ในการรีเจนเนอเรท จะเห็นว่าความสะอาดของสารตั้งต้นเป็นเรื่องสำคัญมาก

ความสำเร็จของกระบวนการนี้ จึงขึ้นอยู่กับว่าสามารถทำไฮโดรทรีเมนต์ (Hydrotreatment) ให้สารตั้งต้นสะอาดได้เพียงใด ในกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ประกอบด้วยโลหะสองชนิดได้จำกัดไว้ว่า กำมะถันจะต้องไม่เกิน 0.5-1.0 พีพีเอ็มโดยน้ำหนัก และน้ำที่มีอยู่ในระบบต้องอยู่ในช่วง 20-30 พีพีเอ็มโดยปริมาตร ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโลหะเพียงชนิดเดียวจะมีข้อจำกัดน้อยกว่า กล่าวคือ มีกำมะถันได้ไม่เกิน 5-10 พีพีเอ็ม และน้ำมีได้ไม่เกิน 30-50 พีพีเอ็มโดยปริมาตร

ส่วนความเป็นกรด (Acid Function) ซึ่งจะได้จากอะลูมินาเอง ประกอบกับคลอไรด์ที่ใส่บนตัวเร่งปฏิกิริยานั้น จำเป็นต้องให้อยู่ในปริมาณที่เหมาะสม เพื่อให้ปฏิกิริยาดำเนินได้ตามต้องการ คลอไรด์ไม่สามารถติดแน่นอยู่บนตัวเร่งปฏิกิริยาแบบพวกโลหะ แต่จะอยู่บนตัวเร่งปฏิกิริยาแบบหลวม ๆ โดยมีสภาพสมดุลอยู่กับปริมาณของน้ำที่มีอยู่ เพราะคลอไรด์จะถูกไล่



ออกจากตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยน้ำกลายเป็นกรดไฮโดรคลอริกติดอยู่ในก๊าซ ถ้ามีน้ำมากจะมีคลอไรด์เหลืออยู่บนตัวเร่งปฏิกิริยาน้อย ไม่พอทำให้เกิดปฏิกิริยา ดังนั้น จึงต้องมีการเติมคลอรีนเข้าไปในรูปของสารคลอไรด์อินทรีย์ (Organic chloride) ตลอดเวลาเพื่อรักษาระดับของคลอไรด์ในตัวเร่งปฏิกิริยา สมดุลระหว่างคลอไรด์บนตัวเร่งปฏิกิริยากับอัตราส่วนของน้ำและกรดไฮโดรคลอริกที่มีอยู่ในก๊าซ เนื้อตัวจะสะสมขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ ดังนั้นการปรับคลอไรด์จึงต้องมีการวัดค่าของน้ำที่มีอยู่ในก๊าซย้อนกลับ (Recycle gas) และในสารตั้งต้น จึงจะมากำหนดได้ว่าควรเติมสารคลอไรด์ลงไปเท่าใด สารคลอไรด์นี้ ต้องเติมในสารตั้งต้นตลอดเวลา เรียกว่า ตัวตัดแปรปฏิกิริยา (Reaction modifier) จะเห็นว่า การควบคุมให้ตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในสภาวะที่กำหนดต้องอาศัยความรู้หลายอย่างและจำต้องทำด้วยความระมัดระวัง สิ่งที่บอกได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในสภาวะที่ดีก็คืออุณหภูมิลด (Temperature drop) ค่าออกเทน และผลผลิตที่ได้ว่าเป็นตามที่ควรหรือเปล่า

### 2.3.2 ความเป็นพิษของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst Poisons)

ดังที่ได้กล่าวมาแล้วว่า การที่จะให้ตัวเร่งปฏิกิริยาทำงานได้ดี จำต้องปรับสมดุลระหว่างความเป็นโลหะและกรดให้พอเหมาะ ถ้ามีสารพิษแปลกปลอมเข้ามาอาจทำให้การทำงานของความเป็นกรดหรือโลหะหรือทั้ง 2 อย่างของตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมไปได้ สารพิษบางอย่าง เช่น กำมะถัน, น้ำ และคลอรีน จัดเป็นสารพิษชั่วคราว (Temporary poison) กล่าวคือ ถ้าเอาสารพิษออกไปเสียแล้ว อาจปรับปรุงให้คุณภาพของตัวเร่งปฏิกิริยากลับคืนดังเดิมได้ แต่ทั้งนี้หมายความว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาจะต้องไม่ถูกกับสารพิษเหล่านี้นานเกินไปนักสารพิษบางอย่างเป็นสารพิษถาวร (Permanent poison) ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสียเลย ไม่อาจทำให้ดีขึ้นดังเดิมได้

### 2.3.2.1 ความเป็นพิษกับแพลตตินัม (Platinum poisons)

โดยทั่วไป สารพิษที่ทำลายการทำงานของแพลตตินัม จะทำให้ประสิทธิภาพในการไฮโดรจีเนตหรือดีไฮโดรจีเนตเสื่อมไป อุณหภูมิลดในเครื่องปฏิกรณ์แรกจะลดลงทันที มีสารอะโรมาติกเกิดขึ้นน้อย ค่าออกเทนจะต่ำลง และปริมาณของก๊าซไฮโดรเจนที่ได้ลดลงด้วย นอกจากนี้ ความเป็นพิษกับแพลตตินัมยังทำให้เกิดการแตกหักของสารแนฟทีน ก่อให้เกิดโค้กและลดประสิทธิภาพของปฏิกิริยาการเกิดสารอะโรมาติก สารพิษสำหรับแพลตตินัม ได้แก่ ตะกั่ว, อาร์เซนิก, กำมะถัน และก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์

#### 2.3.2.1.1 ตะกั่วและอาร์เซนิก

ตะกั่วมักเกิดขึ้นจากการกลั่นน้ำมันดิบที่มีพวกตะกั่วอินทรีย์ (Organic lead) ปนอยู่ ส่วนอาร์เซนิกหรือสารหนู อาจติดมาจากบ่อน้ำมันในกระบวนการบางอย่างได้ ทั้งตะกั่วและอาร์เซนิกเป็นสารพิษถาวร ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพ แต่โดยที่มันมักเกาะอยู่ในเครื่องปฏิกรณ์แรก เมื่อพบก็ต้องเปลี่ยนตัวเร่งในเครื่องปฏิกรณ์ตัวนั้นเสีย อย่างไรก็ตาม ตะกั่วและอาร์เซนิกสามารถป้องกันได้โดยการใช้ไฮโดรทรีเมนด์ กล่าวคือให้สารตั้งต้นผ่านเข้าเครื่องไฮโดรทรีเตอร์ (Hydrotreater) เสียก่อน ตะกั่วและอาร์เซนิกจะถูกดูดไปบนตัวเร่งปฏิกิริยาในเครื่องไฮโดรทรีเตอร์ โดยไม่ทำอันตรายต่อตัวเร่งปฏิกิริยาตัวนั้น แต่การดูดได้ก็มีได้จำกัด

#### 2.3.2.1.2 กำมะถัน

กำมะถันเป็นสารพิษชั่วคราว ถ้ามีปริมาณน้อย จะทำให้ปฏิกิริยาจำพวกไฮคลิเซชันอันเกิดจากความเปราะบางของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงมาก ถ้ามีปริมาณมากขึ้นก็จะทำให้ปฏิกิริยาอื่น ๆ ที่เกิดจากความเปราะบางนั้นหยุดหายไปด้วย เพราะจะเกิดสารแพลตตินัมซัลไฟด์ (Platinum sulphide) ขึ้น อันเป็นปฏิกิริยาผันกลับ หมายความว่า ถ้ากำมะถันในสารตั้งต้น



ที่ป้อนลดลงเมื่อไร กำมะถันในตัวเร่งปฏิกิริยาก็จะถูกกำจัดออกมาได้ ในกรณีที่ถูกพิษนี้ จะทำให้  
อุณหภูมิลงในเครื่องปฏิกรณ์แรกลดลง ผลผลิตของรีฟอร์มเมทและก๊าซไฮโดรเจนก็หายไป มีก๊าซ  
เบา (Light gas) เพิ่มขึ้น

#### 2.3.2.1.3 ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์

ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์อาจติดมากับก๊าซไฮโดรเจน ที่นำมาจากก่อนใน  
การเริ่มต้นปฏิบัติการ ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เป็นสารพิษถาวร เพราะสามารถรวมกับแพลทตินัม  
ได้

#### 2.3.2.1.4 ซิลเลน (Silane)

ซิลเลนถึงมีปริมาณน้อยก็เป็นพิษมาก และเป็นสารพิษถาวรต่อแพลทตินัม

#### 2.3.2.2 ความเป็นพิษของความเป็นกรด (Acid function poison)

ความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดขึ้นจากการเติมคลอไรด์ ในปริมาณที่พอ  
เหมาะลงบนอะลูมินา (Alumina carrier) ถ้าค่าความเป็นกรดนี้ลดลง จะทำให้ปฏิกิริยาดีไฮ  
โดรไอโซเมอไรเซชัน, ดีไฮโดรไซคลิกเซชันลดลงไป ทำให้ค่าออกเทนลดลงทันที แต่ถ้าค่าความ  
เป็นกรดสูงเกินไป จะทำให้เกิดไฮโดรแครกกิงขึ้นมา ค่าออกเทนจะสูงขึ้น ผลผลิตจะต่ำและเกิด  
โค้กทำให้อายุตัวเร่งปฏิกิริยาล้นลงคลอไรด์อินทรีย์ที่ใช้จึงต้องให้พอเหมาะได้สมดุลกับปริมาณ  
ของน้ำที่เข้าไป เพื่อรักษาระดับความเป็นกรดไว้ สารพิษต่อความเป็นกรดได้แก่

### 2.3.2.2.1 แอลคาไล (Alkali)

สารที่มีพวกแอลคาไลประกอบอยู่ แม้จะไม่ค่อยพบนักในสารตั้งต้นของ แพลทฟอร์มเมอร์ (Platformer feed) แต่ถ้ามีมันจะทำปฏิกิริยากับคลอไรด์นอกจากนี้ยังอาจ ติดเข้ากับอะลูมิเนียมออกไซด์ (Aluminium oxide) กลายเป็นสารพิษถาวรได้ แอลคาไลอาจกำจัดได้โดยการกลั่นอย่างดี และโดยไฮโดรทรีเมนต์

### 2.3.2.2.2 ไนโตรเจน

ไนโตรเจนเป็นสารพิษชั่วคราวเพราะไนโตรเจนจะเปลี่ยนเป็นแอมโมเนีย (Ammonia) ไปทำปฏิกิริยากับคลอไรด์เป็นแอมโมเนียมคลอไรด์ (Ammonium chloride) ลดค่าความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้ แอมโมเนียมคลอไรด์ยังไปติดที่เครื่องเพิ่มความดัน (Compressor) และที่เครื่องส่วนอื่น ๆ ทำให้เกิดการอุดตันต่าง ๆ ได้

### 2.3.2.2.3 ฟลูออไรด์ (Fluoride) และคลอไรด์อินทรีย์อื่น ๆ

สารประเภทนี้อาจติดมากับสารตั้งต้น จะทำให้ค่าความเป็นกรดเพิ่มขึ้น ซึ่งจัดเป็นสารพิษชั่วคราว

### 2.3.2.3 สารพิษทั่วไป (General poison)

2.3.2.3.1 สารไฮโดรคาร์บอนหนัก (Heavy end in naphtha fraction)

ถ้ามีสารไฮโดรคาร์บอนประเภทนี้ ( $C_{12}^+$ ) ติดมาด้วยกับสารตั้งต้น เพราะกลั่นไม่ดี จะทำให้เกิดโค้กขึ้นเร็ว และอายุตัวเร่งปฏิกิริยาจะสั้นลง รวมทั้งความสามารถ



ในการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาก็เสื่อมลง ดังนั้น การแยกแหว่งสารจำพวกแฉกกับคีโรซีน (Kerosine) จึงมีความสำคัญไม่ควรให้มีการคาบเกี่ยวระหว่าง จุดเดือดสุดท้ายของแฉกกับ จุดเดือดแรกของคีโรซีน โดยทั่วไปมักจำกัด จุดเดือดสุดท้ายสำหรับสารตั้งต้นแพลทฟอร์มเมอร์ไว้ที่ อุณหภูมิสูงสุด 185 องศาเซลเซียส

#### 2.3.2.3.2 - เหล็กซัลไฟด์ (Iron sulphide)

ถ้ามัน ถ้าติดเข้าไปกับสารตั้งต้น เมื่อถูกเปลี่ยนเป็น  $H_2S$  และสารไฮโดรคาร์บอนแล้ว  $H_2S$  ส่วนหนึ่งจะทำปฏิกิริยากับเหล็กโลหะที่อุณหภูมิสูงกว่า 260 องศาเซลเซียส เป็นเหล็กซัลไฟด์ขึ้น ทำให้ความแข็งแรงของเครื่องเสื่อมลง นอกจากนั้น มันยังติดอยู่ตามส่วนต่าง ๆ ของเครื่อง ถ้ามีมากเกินไป ทำให้การรีเจนเนอเรตตัวเร่งปฏิกิริยาไม่สำเร็จผล เพราะเมื่อมีการเผา  $H_2S$  จะเปลี่ยนไปเป็น  $SO_2$  เกาะบนตัวเร่งปฏิกิริยา ค่อนข้างถาวรเอาออกยาก  $FeS$  อาจหลุดออกจากผิวโลหะเดินทางเป็นสเกล (Scale) มาติดอยู่บนตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้เกิดความดันตกสูงได้ ซึ่งต้องร้อนออกไปภายหลัง

#### 2.3.2.3.3 สารพิษโลหะอื่น ๆ (Other metal poisons)

สารพิษอื่น ๆ อีกหลายพวก เช่น ซิงค์ (Zinc) คอปเปอร์ (Copper) ฟอสฟอรัส (Phosphorous) สารพวกนี้เอาออกได้โดยไฮโดรทรีเมนต์

#### 2.3.2.3.4 ซิล ออยล์ (Seal oil)

เครื่องเพิ่มความดันมักใช้ซิลออยล์ ซึ่งถ้ารั่วเข้าไปในเครื่องปฏิกรณ์ จะเกิดโค้กขึ้นมากขึ้น และถ้ามีสารเติมแต่งอนินทรีย์ (Inorganic additive) อยู่ ก็จะทำให้เกาะตัวลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย

### 2.3.3 สมบัติจลนพลศาสตร์ของตัวเร่งปฏิกิริยา

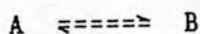
(Froment และ Bischoff, 1979)

กลไกหรือขั้นตอนของการเกิดปฏิกิริยาต่าง ๆ ในกระบวนการเฮเตอโรจีเนียส คະຕະໂລຕິค สามารถแบ่งได้เป็นขั้นตอนต่าง ๆ 7 ขั้นตอน คือ

1. การถ่ายเทมวลสารผ่านชั้นฟิล์มของสารตั้งต้นไปยังพื้นผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา
2. การแพร่ของโมเลกุลเข้าไปภายในของตัวเร่งปฏิกิริยา
3. การดูดซับของสารตั้งต้นบนผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา
4. การเกิดปฏิกิริยาระหว่างโมเลกุลของสาร
5. การปลดปล่อยโมเลกุลของผลิตภัณฑ์จากผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา
6. การแพร่ของโมเลกุลผลิตภัณฑ์จากผิวหน้าชั้นในของตัวเร่งปฏิกิริยามายังผิวหน้าชั้นนอก
7. การถ่ายเทมวลสารโดยการแพร่ผ่านชั้นฟิล์มของผลิตภัณฑ์จากผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา

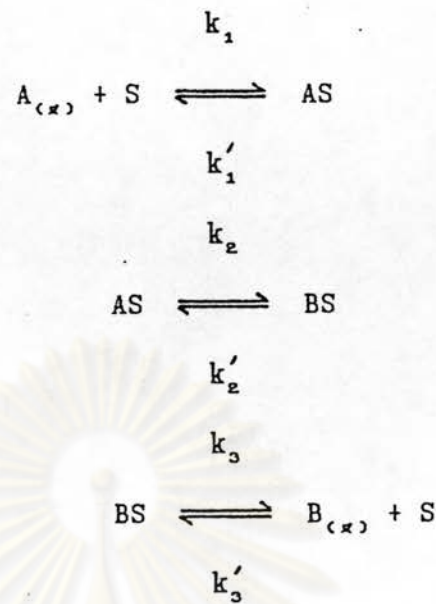
จากขั้นตอนทั้ง 7 ขั้นตอนหลัก ๆ จะประกอบด้วย การดูดซับสาร การเกิดปฏิกิริยาที่พื้นผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา และการปลดปล่อยสาร สมการอัตราของทั้ง 3 ขั้นตอน พอจะแบ่งเป็นกรณีต่าง ๆ ได้ดังนี้

2.3.3.1 ปฏิกิริยาที่ผิวหน้าของโมเลกุลเดี่ยว (Monomolecular surface reaction)



กลไกทางเคมีที่เกิดขึ้นเป็นดังนี้





เมื่อ S เป็นบริเวณกระตุ้น (Active sites)

AS เป็นโมเลกุล A ที่ถูกดูดซับ

BS เป็นโมเลกุล B ที่ถูกดูดซับ

ให้  $\theta$  เป็นสัดส่วนของบริเวณกระตุ้นที่โมเลกุลถูกดูดซับต่อบริเวณกระตุ้นทั้งหมด  
ดังนั้น

$$(r_1)_{\text{forward}} = k_1 p_A (1 - \theta_A - \theta_B)$$

$$(r_1)_{\text{reverse}} = k'_1 \theta_A$$

$$r_1 = k_1 p_A (1 - \theta_A - \theta_B) - k'_1 \theta_A$$

ในทำนองเดียวกัน

$$r_2 = k_2 \theta_A - k'_2 \theta_B$$

$$r_3 = k_3 \theta_B - k'_3 p_B (1 - \theta_A - \theta_B)$$

ดังนั้น สมการอัตราเป็นดังนี้

$$r = \frac{k_1 p_A - f_1 (k'_1 p_B / K_3)}{1 - (k_1 p_A / k'_2) + f_1 f_2}$$

$$\text{เมื่อ } f_1 = \frac{1 + K_1 p_A (1 + K_2)}{K_2 (1 + p_B / K_3) + p_B / K_3}, \quad f_2 = k'_1 / k_3 + (1 + p_B / K_3) (k'_1 / k'_2)$$

ดังนั้น

$$r = \frac{k(p_A - p_B/K)}{A_0 + B_0 p_A + C_0 p_B}$$

โดยที่  $A_0 = K_2 + k'_1/k_3 + k'_1/k'_2$

$$B_0 = k_1/k_3 (1 + K_2 + k_3/k'_2)$$

$$C_0 = 1/K_3 (1 + K_2 + k'_1/k'_2)$$

$$k = k_1 K_2$$

$$K = K_1 K_2 K_3$$

ให้  $\theta_A = C_{AS}/C_T$  ,  $\theta_B = C_{BS}/C_T$

โดยที่  $C_T$  = จำนวนโมลทั้งหมดของพื้นผิวต่อหนึ่งหน่วยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา

$C_{AS}$  = จำนวนโมลของสาร A ที่ถูกดูดซับต่อหนึ่งหน่วยน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา

$C_{BS}$  = จำนวนโมลของสาร B ที่ถูกดูดซับต่อหนึ่งหน่วยน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา

ดังนั้นจะได้ว่า

$$r_1 = k_1 p_A C_S - k'_1 C_{AS}$$

$$r_2 = k_2 C_{AS} - k'_2 C_{BS}$$

$$r_3 = k_3 C_{BS} - k'_3 p_B C_S$$

เมื่อ  $C_S = C_T - C_{AS} - C_{BS}$

ถ้าสมมติให้สมการควบคุมอัตรา (Rate controlling step) เป็น  $r_1$

$$C_{AS} = C_{BS}/K_2$$

$$C_{BS} = p_B C_S / K_3$$

$$C_{AS} = p_B C_S / K_2 K_3$$

ดังนั้น

$$C_S = C_T / (1 + (p_B / K_2 K_3) + p_B / K_3)$$

$$r = k_1 C_S (p_A - p_B / K_1 K_2 K_3)$$

$$= \frac{C_T k_1 (p_A - p_B / K)}{1 + (p_B / K_2 K_3) + p_B / K_3}$$

ในทำนองเดียวกัน ถ้า  $r_2$  เป็นสมการควบคุมอัตรา

$$C_S = C_T / (1 + K_1 p_A + p_B / K_3)$$



$$r = \frac{C_T K_1 k_2 (p_A - p_B/K)}{1 + K_1 p_A + p_B/K_3}$$

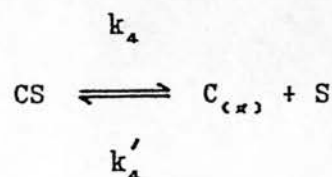
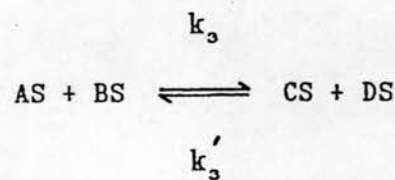
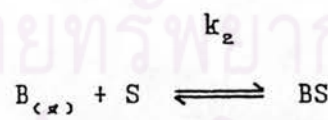
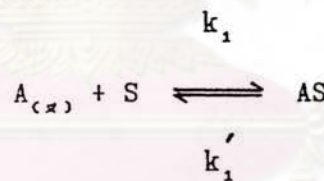
และถ้า  $r_3$  เป็นสมการควบคุมอัตรา

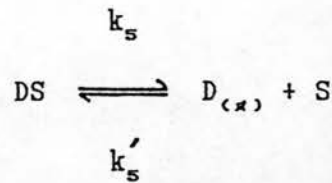
$$r = \frac{C_T k_3 K_1 K_2 (p_A - p_B/K)}{1 + K_1 (1 + K_2) p_A}$$

2.3.3.2 ปฏิกริยาที่ผิวหน้าของสองโมเลกุล (Bimolecular surface reaction)



ปฏิกริยาโดยทั่วไปแล้วเป็นปฏิกริยาอันดับสอง และหนึ่งของกลไกที่สามารถเป็นไปได้เป็นดังนี้





ในกรณีที่ปฏิกิริยาที่ผิวหน้าเป็นสมการควบคุมอัตรา

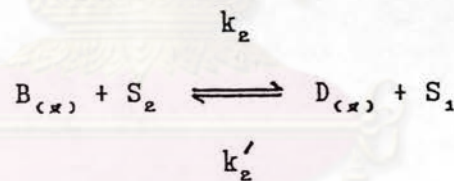
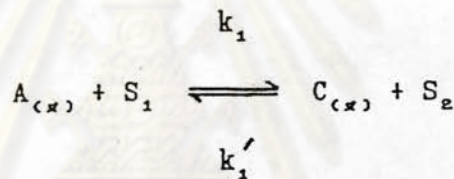
$$r = \frac{K' k_3 [p_A p_B - (p_C p_D / K)]}{[1 + K_1 p_A + K_2 p_B + (p_C / K_4) + (p_D / K_5)]^2}$$

โดยที่

$$K' = K_1 K_2 C_T^2$$

$$K = K_1 K_2 K_3 K_4 K_5$$

อีกหนึ่งกลไกของปฏิกิริยาที่อาจเป็นไปได้ เป็นดังนี้



$$r_A = k_1 p_A C_{S1} - k'_1 p_C C_{S2}$$

ที่สภาวะคงที่

$$r_{S2} = -r_{S1} \sim 0$$

$$= k_1 p_A C_{S1} - k'_1 p_C C_{S2} - k_2 p_B C_{S2} + k'_2 p_D C_{S1}$$

ได้ว่า

$$C_{S2} = C_{S1} [(k_1 p_A + k'_2 p_D) / (k_2 p_B + k'_1 p_C)]$$

ดังนั้น

$$r_A = \frac{C_T k_1 k_2 (p_A p_B - p_C p_D / K)}{k_1 p_A + k_2 p_B + k'_1 p_C + k'_2 p_D}$$

โดยที่

$$K = K_1 K_2$$



## 2.4 ตัวแปรที่สำคัญของกระบวนการคละตะไคติก รีฟอร์มมิง

(McPherson และ Olive, 1986)

### 2.4.1 อุณหภูมิ

โดยปกติ อุณหภูมิภายในเครื่องปฏิกรณ์จะอยู่ระหว่าง 470-540 องศาเซลเซียส ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 470 องศาเซลเซียส อัตราเร็วของปฏิกิริยาจะช้ามาก และถ้าอุณหภูมิสูงกว่า 540 องศาเซลเซียส อัตราการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรแครกกิงจะสูงมาก ซึ่งส่งผลให้เกิดการสูญเสียผลผลิตรีฟอร์มเมท และ ณ อุณหภูมินี้จะเกิดเทอร์มอลแครกกิง ทำให้เกิดโค้กที่ตัวเร่งปฏิกิริยา การเพิ่มอุณหภูมิของปฏิกิริยาจะทำให้ค่าออกเทนของรีฟอร์มเมทเพิ่มขึ้น เพราะการเพิ่มขึ้นของอัตราปฏิกิริยา ขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการเสื่อมสภาพลงอย่างช้า ๆ ภายใต้สภาวะกระบวนการปกติ อุณหภูมิภายในเครื่องปฏิกรณ์จะต้องเพิ่มขึ้น เพื่อรักษาให้ค่าออกเทนของรีฟอร์มเมทให้ได้ตามที่ต้องการ

### 2.4.2 อัตราการป้อน

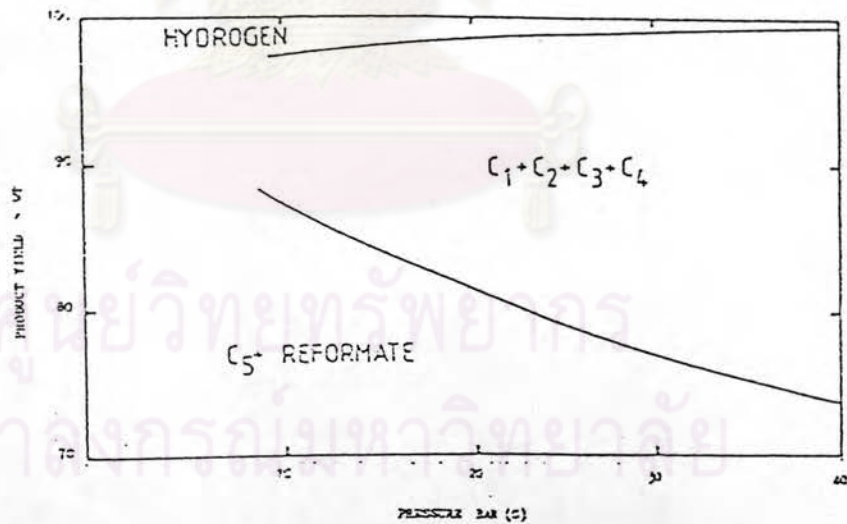
อัตราการป้อนสารตั้งต้น หมายถึงปริมาณของน้ำมันที่ผ่านเข้ากระบวนการต่อชั่วโมง ต่อปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งขึ้นอยู่กับชนิดของสารไฮโดรคาร์บอนในสารตั้งต้นและค่าออกเทนที่ต้องการ ถ้าในสารตั้งต้นมีสารแนฟทีนสูง อัตราการป้อนสารควรจะสูงทั้งนี้เพราะปฏิกิริยาคีไฮโดรจีเนชันของสารแนฟทีนจะเกิดเร็วมาก อย่างไรก็ตาม ถ้าสารตั้งต้นมีสารพาราฟินเป็นหลัก อัตราการป้อนก็จะช้าลงเพื่อให้ได้ค่าออกเทนตามที่ต้องการ ซึ่งขึ้นอยู่กับปฏิกิริยาคีไฮโดรไฮคลิเซชันที่ช้ามาก ๆ การเพิ่มอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์ส่งผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาทั้งหมดเพิ่มขึ้นอย่างแน่นอน ดังนั้น การที่จะได้ผลิตภัณฑ์ที่มีค่าออกเทนตามที่ต้องการจึงเป็นการเชื่อมถึงผลกระทบของทั้งอุณหภูมิและอัตราการป้อน

### 2.4.3 ความดัน

ความดันมีผลกระทบต่อปฏิกิริยาดีไฮโดรจีเนชันและไฮโดรแครกกิง การเพิ่มความดันในเครื่องปฏิกรณ์ หมายถึงการเพิ่มอัตราการเกิดไฮโดรแครกกิง แต่ในทางตรงกันข้ามจะเป็นการลดปริมาณการเกิดสารอะโรมาติก จะเห็นได้ว่าความดันต่ำ ๆ จะมีผลต่อการผลิตสารอะโรมาติกในทางที่ตรงกัน ค่าความดันที่สูงขึ้น จะไปลดการเกาะตัวของคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยาและลดการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาได้

ก่อนหน้าที่จะมีการทำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ประกอบด้วยโลหะสองชนิด ความดันของปฏิกิริยาอยู่ในช่วง 410-620 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว ในขณะที่ค่าความดันในเครื่องปฏิกรณ์ สามารถทำได้ในช่วง 140-310 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว

จากที่กล่าวมาข้างต้น การลดค่าความดันในตัวปฏิกรณ์จะเพิ่มผลผลิตของ  $C_5^+$  รีฟอร์มเมทและก๊าซไฮโดรเจน และจะไปลดการผลิตก๊าซไฮโดรคาร์บอนเบา ๆ ดังรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 ความสัมพันธ์ระหว่างความดันกับเปอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์



#### 2.4.4 อัตราส่วนระหว่างก๊าซไฮโดรเจนและสารไฮโดรคาร์บอน

อัตราส่วนของก๊าซไฮโดรเจนต่อสารไฮโดรคาร์บอน (โมลของ  $H_2$  ในก๊าซย้อนกลับต่อโมลของสารตั้งต้นในกระบวนการ) มีผลต่อเวลาการเกิดปฏิกิริยา (Resident time) ของสารตั้งต้นและความดันย่อยของก๊าซไฮโดรเจนในเครื่องปฏิกรณ์ ที่ค่าอัตราส่วนน้อย ๆ สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะชนิดเดียว เช่น แพลทตินัม ค่านี้จะอยู่ในช่วง 5-10:1 จะเป็นอย่างไรขึ้นอยู่กับสภาวะที่ใช้ ในกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ประกอบด้วยโลหะสองชนิด ค่านี้จะอยู่ในช่วง 3.5-7.0:1 ซึ่งถือว่าเป็นค่าที่น้อย

#### 2.4.5 ปริมาณน้ำ

น้ำที่ผ่านเข้ามาในกระบวนการรีฟอร์มมิง โดยปนเข้ามาพร้อมกับสารตั้งต้นจะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในเครื่องปฏิกรณ์เสื่อมสภาพไป และจะอยู่ในสภาวะสมดุลระหว่างหน่วยก๊าซ และผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวในเครื่องแยก ปริมาณของน้ำที่ผ่านยังตัวเร่งปฏิกิริยามาจากสารตั้งต้น และในส่วนของก๊าซย้อนกลับ

ผลกระทบที่เกิดขึ้นจากการที่ปริมาณของน้ำเพิ่มขึ้นทันทีในเครื่องปฏิกรณ์คือ การเพิ่มขึ้นของปฏิกิริยาไฮโดรแครกกิง ถ้าปล่อยให้เป็นเช่นนี้ต่อไปจะทำให้เกิดการสูญเสียรีฟอร์มเมทและได้ก๊าซไฮโดรเจนลดลง มันยังอาจส่งผลไปถึงการลดความเข้มข้นของก๊าซไฮโดรเจนในก๊าซย้อนกลับ อันเนื่องมาจากการผลิตสารไฮโดรคาร์บอนที่มีจำนวนคาร์บอนอะตอมตั้งแต่ 1 ถึง 4 มากขึ้น อายุของตัวเร่งปฏิกิริยาจะสั้นลงถ้าอัตราก๊าซไหลเวียนไม่ได้เพิ่มขึ้น เพื่อรักษาความดันย่อยของก๊าซไฮโดรเจนและจากการที่เกิดโค้กมากขึ้น จะมีปริมาณน้ำเพียงเล็กน้อยเท่านั้นที่จะใช้กับตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น ปฏิกิริยาดีเมทิลเลชัน (Demethylation) ปริมาณน้ำในสารตั้งต้นต้องน้อยกว่า 10 พีพีเอ็ม

เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยามีคลอไรด์เป็นตัวที่ช่วยให้ความเป็นกรด ปริมาณน้ำที่มากเกินไปจะไปดึงคลอไรด์ออกจากตัวเร่งปฏิกิริยา ผลกระทบระยะยาวของการที่มีน้ำมาก คือ การลดสมรรถภาพของปฏิกิริยาไฮโดรแครกกิง ซึ่งจะตรงกันข้ามกับการที่มีปริมาณน้ำเพิ่มขึ้นในช่วง



ขณะ ดังนั้นการรักษาความสมดุลระหว่างโลหะกับความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาจึงเป็นสิ่งจำเป็น ปริมาณของคลอไรด์จะอยู่ในระดับที่ต้องการได้เมื่อปริมาณน้ำอยู่ในช่วง 10-30 พีพีเอ็มโดยโมลในก๊าซย้อนกลับ และเพิ่มปริมาณคลอไรด์เพียงเล็กน้อย เช่น โพรพิลีนไดคลอไรด์ (Propylene dichloride) เพื่อไปสัดเซสคลอไรด์ในส่วนที่หายไป ระดับของคลอไรด์ในสารตั้งต้น โดยปกติจะอยู่ในช่วง 0.5-2.0 พีพีเอ็มโดยน้ำหนัก ขึ้นอยู่กับปริมาณน้ำในก๊าซย้อนกลับ สารตั้งต้นที่มีคลอไรด์มากเกินไป จะทำให้เกิดปฏิกิริยาไฮโดรแครกกิงเพิ่มมากขึ้น ถ้าเป็นในกรณีเช่นนี้ ควรที่จะลดปริมาณของคลอไรด์และเพิ่มปริมาณน้ำให้มากขึ้นเพื่อดึงคลอไรด์ส่วนที่เกินออกจากตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิของปฏิกิริยาควรลดลงขณะที่ทำการปฏิบัติการ

## 2.5 กระบวนการรีฟอร์มมิงทางพหิมัช (Little, 1985)

กระบวนการรีฟอร์มมิงที่พบเห็นในปัจจุบันส่วนมาก สามารถจัดแบ่งออกได้หลายแบบด้วยกัน แบบหลัก ๆ ของกระบวนการนี้อาจเป็นแบบเคมีรีเจนเนอเรท (Regenerative form) หรือแบบหมุนเวียน (Cyclic form) หรือแบบต่อเนื่อง (Continuous form) ดังตารางที่ 2.5 และ 2.6 คุณลักษณะของแต่ละกระบวนการเป็นดังนี้

### 2.5.1 ไอเอฟพี คัดะไลติก รีฟอร์มมิง (IFP Catalytic Reforming)

กระบวนการนี้เป็นกระบวนการแรกที่ได้รับการพัฒนาให้เป็นแบบเคมีรีเจนเนอเรท โดย Institute Francais du Petrol หลังจากนั้น 2 ปี ได้มีการพัฒนาให้เป็นแบบต่อเนื่องกระบวนการแบบใหม่นี้ ดังรูปที่ 2.3 อาศัยการหมุนเวียนแบบต่อเนื่องของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยระบบเบดเคลื่อนที่ การรีเจนเนอเรทตัวเร่งปฏิกิริยาจะกระทำภายในตัวรีเจนเนอเรทแบบเบดนิ่ง กระบวนการต่าง ๆ ยังคงกระทำเหมือนกระบวนการแบบเคมีรีเจนเนอเรท

กระบวนการแบบเคมีรีเจนเนอเรท ดังรูปที่ 2.4 ความดันเฉลี่ยของเครื่องปฏิกรณ์ประมาณ 210 ปอนด์ต่อตารางนิ้วเป็นค่าความดันที่เหมาะสมสำหรับสารตั้งต้นส่วนมาก สำหรับกระบวนการแบบรีเจนเนอเรท ความดันนี้สามารถลดลงได้เหลือประมาณ 120 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว

Process	Developed by	Date Process Announced	Date of First Commercial Use	Type of Process
Fixed-bed Hydroforming	Standard Oil Development Co., M. W. Kellogg Co., and Standard Oil Co. (Indiana)	1939	March 1940	Cyclic
Platforming	Universal Oil Products Co., Atlantic Refining Co., Houdry Process Corp., Socny-Vacuum Oil Co. Inc., Standard Oil Development Co. and M. W. Kellogg Co.	March 1949 February 1951 May 1951 May 1951	October 1949 August 1952 November 1953 March 1955	Semiregenerative Semiregenerative Semiregenerative Fluid-bed Moving-bed
Hydroforming	Union Oil Co. of California M. W. Kellogg Co. Standard Oil Co. (Indiana)	February 1952 July 1953 November 1953	May 1955 April 1955 May 1954	Fluid-bed Semiregenerative Semiregenerative
Orthoforming	Standard Oil Co. (Indiana)	November 1953	November 1954	Semiregenerative
Ultraforming	Socny-Vacuum Oil Co.	January 1954	November 1954	Semiregenerative
Sovaforming	ESSO Research and Engineering	March 1956	1956	Cyclic or Semiregenerative
Powerforming	Engelhard and Atlantic Richfield Co.	1965	May 1967	Semiregenerative
Magnaforming <sup>1)</sup>	Institut Français du Pétrole Chevron Research Co. UOP Process Div. of UOP Inc.	1960 1967 1971	1961 January 1970 January 1971	Semiregenerative Semiregenerative Moving-bed

Notes: Phillips Petroleum Co.'s petco cyclization process was on stream in 1940, raising octane number of straight-run naphtha primarily by desulfurization. By 1944 the process, using hawthornite as catalyst, was expanded to a cyclic unit, raising octane number by combined desulfurization and reforming. The above list does not include combination processes, that is, catalytic reforming plus aromatic extraction. This tabulation does not include announcements of better catalysts. For example, the RD-150 catalyst of Baker and Co. with Sinclair Refining Co. (1954), or the new bimetallic catalysts announced from 1970 to 1980.

<sup>1)</sup> Process developers are identified by company name at time of the process's announcement or its going into commercial service. Some companies have since changed names or merged with others. Companies offering processes for license in 1984 (Appendix V) are reviewed in chapter 7; their addresses are listed in Appendix VI.  
<sup>2)</sup> IFF continuously regenerative process was announced in 1968. The first unit was licensed in July in 1968.



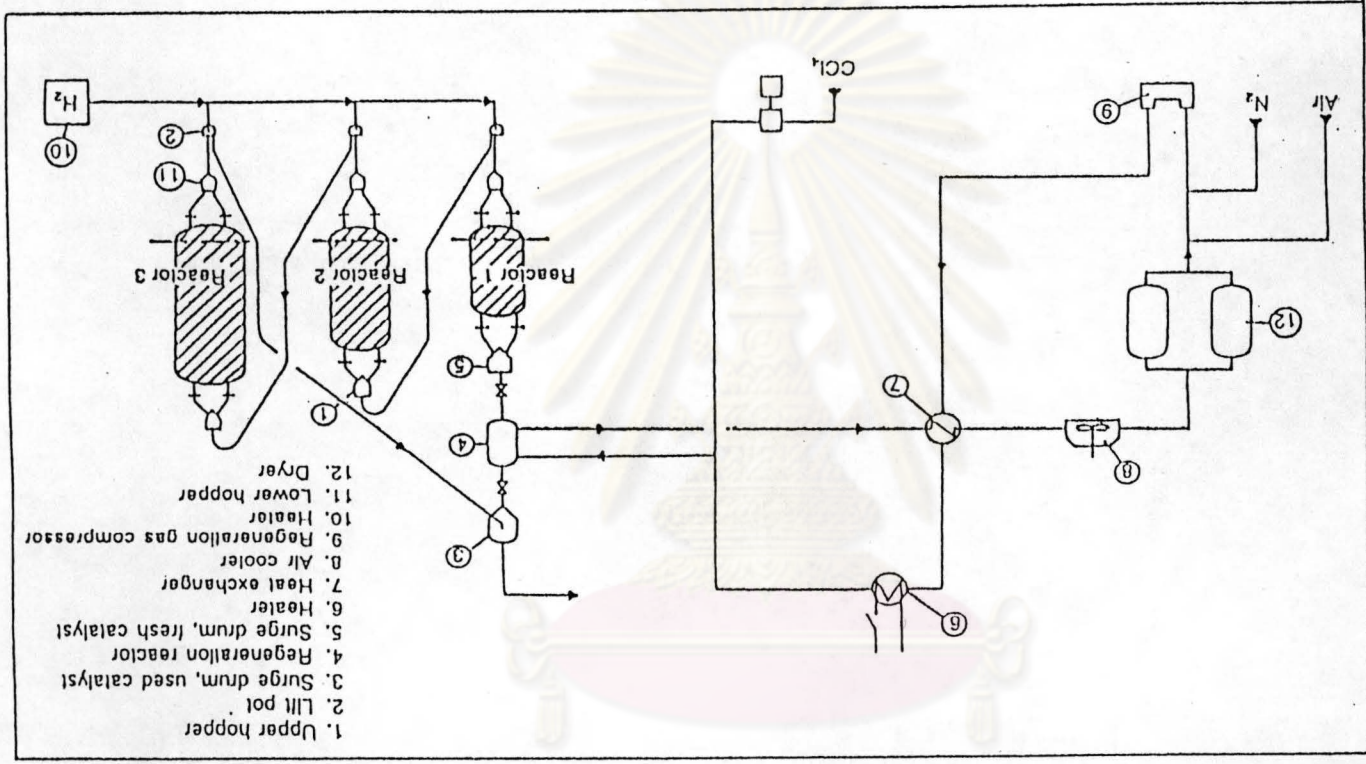
วิทยาลัยเกษตรศาสตร์  
 วิทยาลัยสัตวแพทยศาสตร์  
 มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

ตารางที่ 2.6 กระบวนการและขั้นตอนในห้องปฏิบัติการ  
 ที่มา : Little, 1985

Process Name	Licensor	Process Type
1-P Catalytic Reforming	Institut Francais du Petrole Engelhard Industries Div. of Engelhard Corp.	Semiregenerative, moving bed
Magnafforming	UOP Process Div. of UOP Inc.	Semiregenerative, continuous catalytic regeneration
Platforming	Exxon Research and Engineering Co.	Cyclic, semiregenerative, semicyclic
Puwerforming	Chevron Research Co.	Semiregenerative
Hydroforming	Standard Oil Co. (Indiana)	Cyclic, semiregenerative, semicyclic
Amoco Research and Development Dept.		Cyclic, semiregenerative, semicyclic

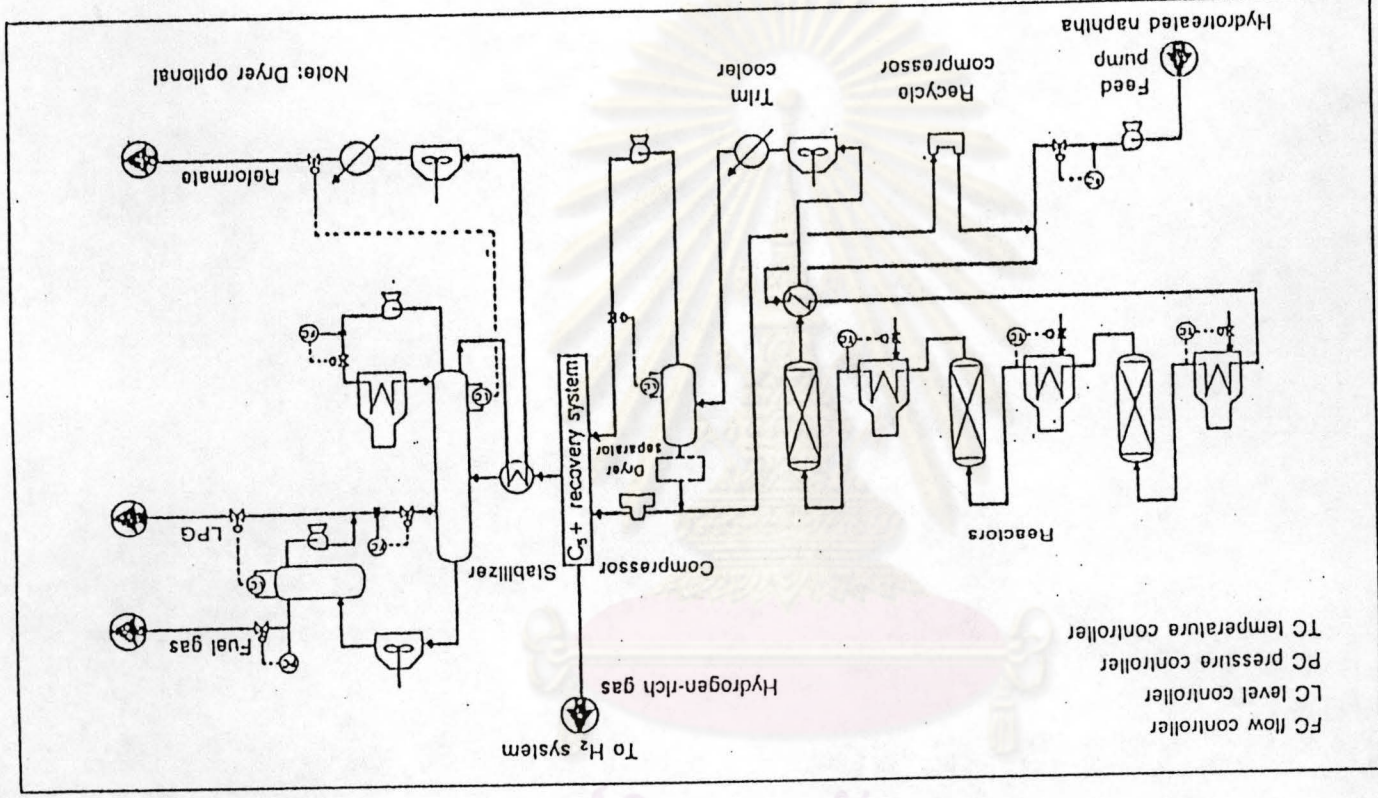


รูปที่ 2.3 ระบบรีเจนเนอเรชันของตัวดูดซับ



ศูนย์วิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รูป 2.4 วัฏจักรการผลิตไฮโดรเจนเหลว



ศูนย์ทรัพยากร  
ศาลากลางมหาวิทยาลัย



ซึ่งจะทำให้ได้ปริมาณของผลิตภัณฑ์ขึ้น



### 2.5.2 แมกนาฟอร์มมิง (Magnaforming)

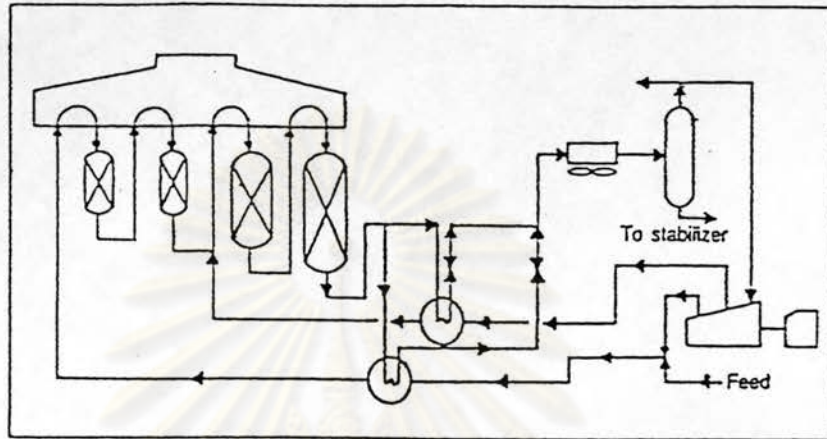
กระบวนการแมกนาฟอร์มมิงถูกพัฒนาโดย Engelhard Industries, Div. of Engelhard Corp. การออกแบบกระบวนการนี้ตั้งอยู่บนข้อสมมติในเรื่องของการกระจายตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม อุณหภูมิเข้าเครื่องปฏิกรณ์ อัตราส่วนก๊าซหมุนเวียน และความดัน พื้นฐานการออกแบบกระบวนการแมกนาฟอร์มมิงเป็นดังรูปที่ 2.5 ขนาดของเครื่องปฏิกรณ์จะมีขนาดใหญ่ขึ้นตามลำดับ ซึ่งจะบ่งบอกถึงการกระจายของตัวเร่งปฏิกิริยา

### 2.5.3 แพลทฟอร์มมิง (Platforming)

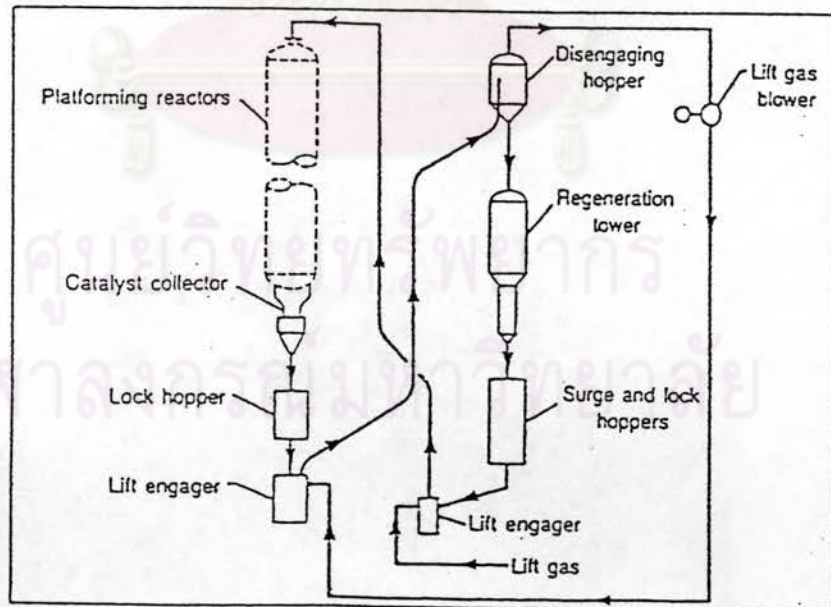
กระบวนการแพลทฟอร์มมิงได้รับการพัฒนาโดย The UOP Process Div. of UOP Inc. และเป็นกระบวนการทางพาณิชย์ครั้งแรกที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทตินัม กระบวนการนี้ได้รับการพัฒนาเป็นลำดับ กระบวนการแรก ๆ เป็นแบบไม่มีการรีเจนเนอเรท หรือเคมีรีเจนเนอเรท ต่อมาในปี 2514 UOP ได้เสนอกระบวนการแพลทฟอร์มมิงแบบรีเจนเนอเรทตัวเร่งปฏิกิริยาแบบต่อเนื่อง

แผนภาพรวมของกระบวนการนี้เป็นดังรูปที่ 2.6 หน่วยที่ทำการรีเจนเนอเรทตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงดังรูปที่ 2.7 สำหรับกระบวนการแบบต่อเนื่อง ตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกเอาออกจากเครื่องปฏิกรณ์ตัวสุดท้าย ตัวเร่งปฏิกิริยาถูกนำไปรีเจนเนอเรทอย่างต่อเนื่องดังรูปที่ 2.6 และกลับเข้าไปยังเครื่องปฏิกรณ์ตัวที่ 1 ดังรูปที่ 2.7



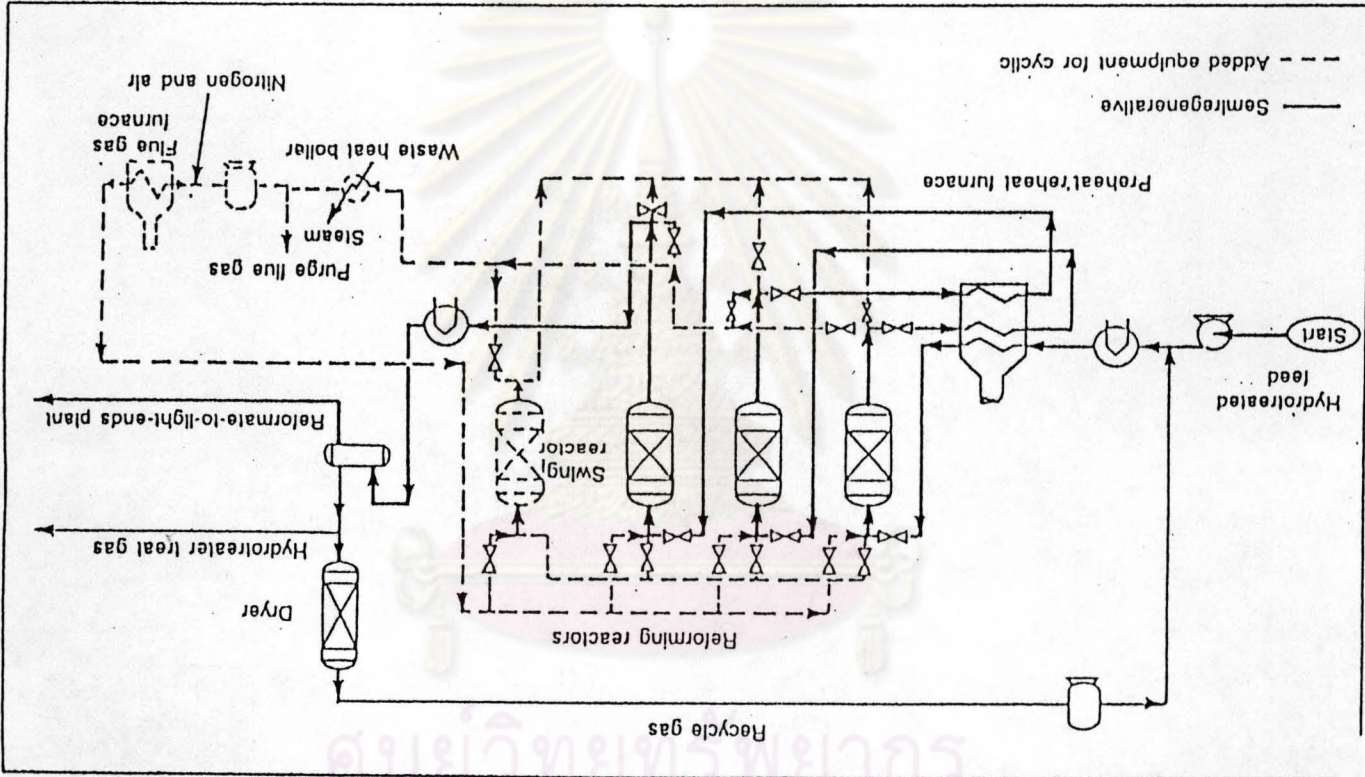


รูปที่ 2.5 แผนภาพการไหลเวียนของกระบวนการเมกนาฟอร์มิ่ง



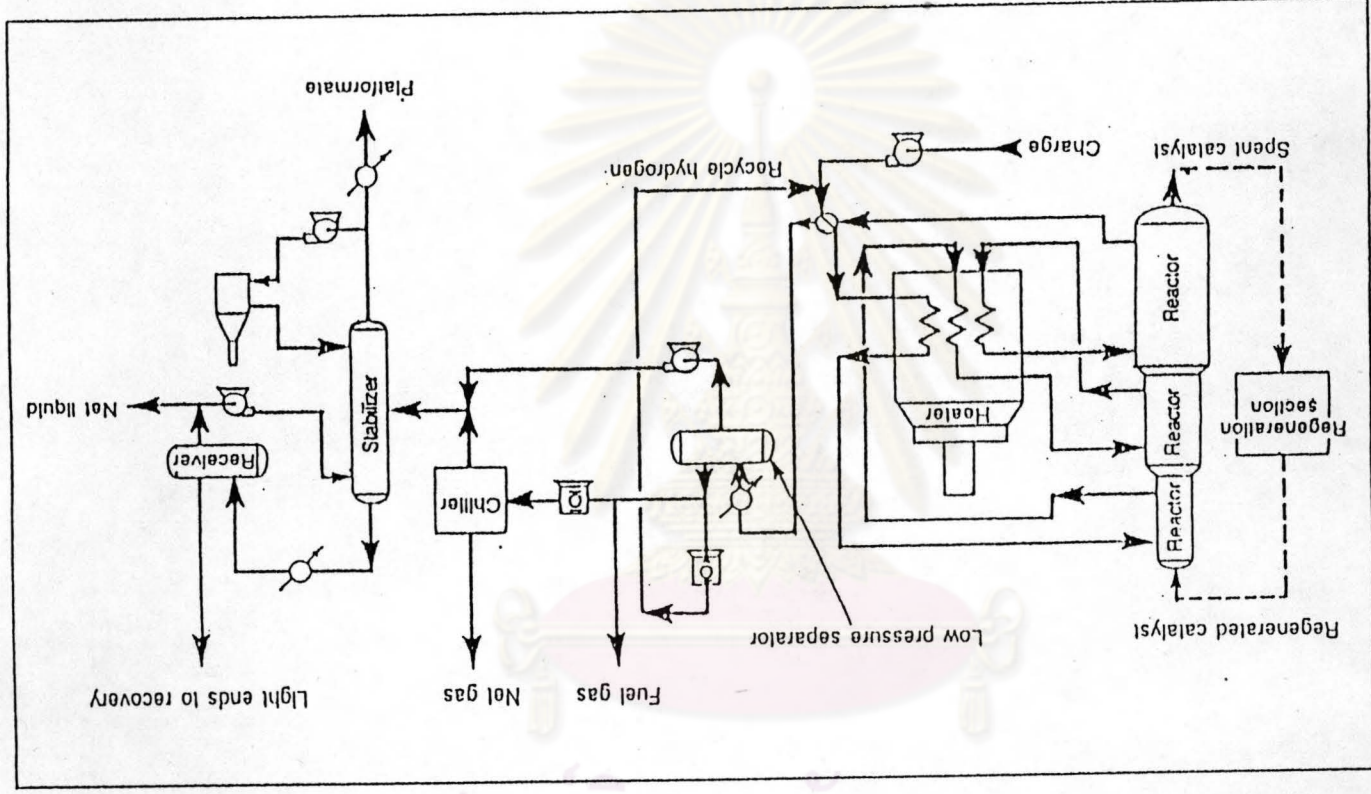
รูปที่ 2.6 หน่วยรีเจนเนอเรตตัวเร่งปฏิกิริยาของกระบวนการรีเจนเนอเรต  
ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบต่อเนื่องของ ฮิวโอฟี

รูปที่ 2.8 กระบวนการรีไซเคิลแก๊ส



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
ศูนย์วิจัยปิโตรเลียม

รูป 2.7 กระบวนการพลาสมาที่โรงงานน้ำตาล



ศูนย์ทรัพยากร  
ศาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



#### 2.5.4 เพาเวอร์ฟอร์ミング (Powerforming)

กระบวนการเพาเวอร์ฟอร์ミングถูกพัฒนาขึ้นโดย Exxon Research and Engineering กระบวนการนี้เป็นไปได้ทั้งแบบเคมีรีเจนเนอเรท หรือแบบหมุนเวียน รูปที่ 2.8 เป็นแผนภาพกระบวนการแบบเคมีรีเจนเนอเรท และอุปกรณ์เพิ่มเติมที่เป็นที่ต้องการสำหรับกระบวนการแบบหมุนเวียน โดยทั่วไป กระบวนการแบบเคมีรีเจนเนอเรทเป็นที่ต้องการมากกว่าทั้งนี้ เนื่องจากต้นทุนต่ำ ในขณะที่เคียวกันหากต้องการผลิตภัณฑ์ที่มีค่าออกเทนสูง หรือมีปริมาณสารอะโรมาติกสูง กระบวนการเพาเวอร์ฟอร์ミングแบบหมุนเวียนจะเป็นที่เหมาะสมมากกว่า

#### 2.5.5 เรนิฟอร์มมิง (Rheniforming)

กระบวนการเรนิฟอร์มมิงเป็นกระบวนการคะตะไลติก รีฟอร์มมิงแบบหนึ่ง อาศัยตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทตินัม-เรเนียม ดังรูปที่ 2.9 ได้รับการพัฒนาโดย Chevron Research Co. กระบวนการนี้เป็นแบบเคมีรีเจนเนอเรท ความดันของเครื่องปฏิกรณ์ต่ำ และเป็นแบบเบดนิ่ง Chevron Research Co. ได้แนะนำกระบวนการนี้ให้อุตสาหกรรมทางด้านน้ำมันเมื่อปี 2510 การปรับปรุงกระบวนการเรนิฟอร์มมิง เน้นเรื่องตัวเร่งปฏิกิริยา การออกแบบกระบวนการ ขั้นตอนการปฏิบัติการ และปรับปรุงขั้นตอนการรีเจนเนอเรท

#### 2.5.6 อัลตราฟอร์มมิง (Ultraforming)

กระบวนการอัลตราฟอร์มมิงพัฒนาโดย Standard Oil Co. (Indiana) กระบวนการเป็นที่รู้จักในอุตสาหกรรมในปี 2497 อาศัยตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทตินัมบนอะลูมินา ต่อมาระหว่างปี 2503-2512 บริษัท Amoco ซึ่งเป็นบริษัทร่วมทุนกับ Standard Oil Co. หันมาใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทตินัม-เรเนียม นอกจากนี้ Amoco ยังได้พัฒนาการรีเจนเนอเรท รวมไปถึงการใช้ประโยชน์จากตัวเร่งปฏิกิริยาอีกด้วย





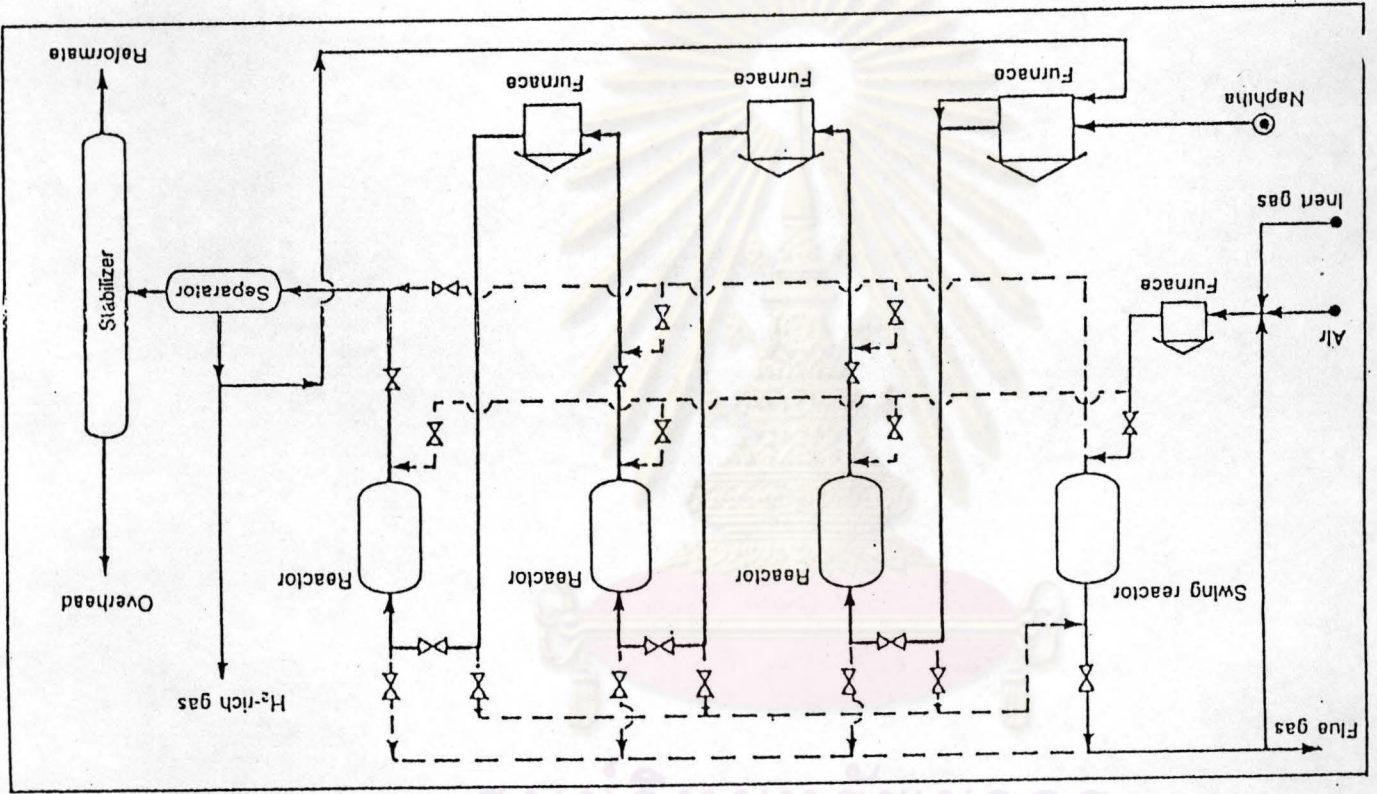
กระบวนการอัดตราฟอร์มมิง ดังรูปที่ 2.10 แบบรีเจนเนอเรท สามารถให้ผลิตภัณฑ์ที่มีค่าออกเทนสูง หรือให้ปริมาณสารอะโรมาติกมาก สำหรับกระบวนการนี้แบบเคมีรีเจนเนอเรทนั้น รีฟอร์มเมทที่ได้จะมีค่าออกเทนที่ต่ำลง

## 2.6 งานวิจัยที่ผ่านมา

Meerbott, William K. , Cherry, Alan H. , Chernoff, Benjamin, Crocoll, James , Heldman, Julius D. และ Kaemmerlen, Cyril J. (1954) ศึกษาผลของซิลเฟอร์ที่มีต่อการผลิตสารไฮโดรคาร์บอนจำพวกอะโรมาติกจากกระบวนการแพลทฟอร์มมิง โดยใช้ไฮโดรคาร์บอน  $C_6$  ถึง  $C_7$  (สัดส่วน 60 ถึง 109 องศาเซลเซียส) เป็นสารตั้งต้น พบว่าการเพิ่มขึ้นของความเข้มข้นของซิลเฟอร์ในสารป้อนจะทำให้ได้ปริมาณสารอะโรมาติกลดลง นอกจากนี้ความสามารถของการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงเช่นกัน ทั้งนี้เนื่องจากซิลเฟอร์ ทำให้เกิดการสูญเสียความว่องไวของปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชัน ซึ่งการสูญเสียความว่องไวของปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับสภาวะที่ทำปฏิกิริยาและความดันย่อยของก๊าซไฮโดรเจน ปริมาณซิลเฟอร์ในสารป้อนลดลงได้โดยการเพิ่มปริมาณก๊าซไฮโดรเจนหรือการดีซิลเฟอร์ไรซ์

Beyler, Dudley , Stevenson, D. H. และ Shuman, F. R. (1955) ศึกษากระบวนการผลิตสารอะโรมาติกจากปฏิกิริยาเฮดริฟอร์มมิง (Houdriforming) ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทตินัม โดยทำการเปรียบเทียบปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากโรงงานระดับอุตสาหกรรม (Commercial plant) และแบบจำลอง (Pilot plant) พบว่าปริมาณของสารอะโรมาติกจากทั้งสองมีค่าใกล้เคียงกัน ที่ภาวะสมดุล ได้ปริมาณเบนซีนและโทลูอีน 86-87 เปอร์เซ็นต์ ในขณะที่ปริมาณไฮลีนมากกว่า 100 เปอร์เซ็นต์ ดังตารางที่ 2.7 ข้อแตกต่างที่ได้จากทั้งสองคือ อายุการใช้งานของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งในโรงงานระดับอุตสาหกรรม อายุการใช้งานของตัวเร่งปฏิกิริยาจะยาวนานกว่าโรงงานแบบจำลอง ทั้งนี้อาจเนื่องมาจาก สิ่งเจือปนในสารป้อนของโรงงานแบบจำลอง





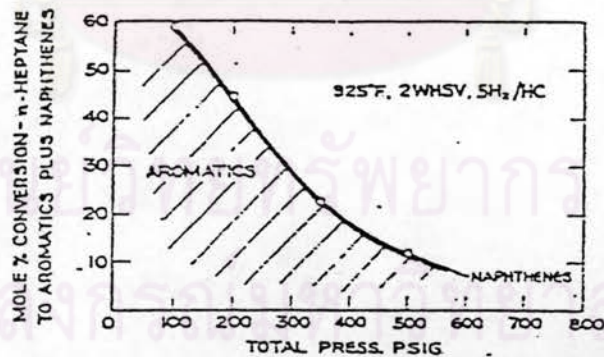
รูปที่ 2.10 กระบวนการรีฟอร์มมิง

ตารางที่ 2.7 การเปรียบเทียบผลของผลิตภัณฑ์ระหว่างโรงงานจำลองและโรงงานพาณิชย์

ที่มา : Beyler, Stevenson และ Shuman, 1955

	Benzene-Toluene		Xylene	
	Pilot plant	Sun Oil commercial plant <sup>a</sup>	Pilot plant	Sun Oil commercial plant <sup>b</sup>
Charge stock composition, vol. %				
Paraffins	50	49	51	52
Naphthenes	45	44	38	40
Aromatics	5	7	11	8
Operating temperature, reactor inlets, ° F.	950	936	955	935
Plant charge rate, bbl./day	0.25	12,500	0.21	10,000
Plant yields				
Unstabilized product, vol. %				
Stabilized product, vol. %	92.5	90.8	91.1	87.0
High pressure (H <sub>2</sub> rich) gas, stand. cu. ft./bin.	1270	1120	1050	1140
Product composition <sup>c</sup> , vol. %				
Paraffins	53	53	51	52
Olefins	1	0	1	0
Naphthenes	6	4	0	0
Aromatics	40	43	48	48
Hydrogen purity of high pressure gas, vol. %	98	97	91.9	95.5
Plant performance				
Net aromatics yield, vol. % of charge	32.0	32.0	32.7	33.8
Net aromatics, % of theoretical from naphthenes	86	87	102	101

<sup>a</sup> Survey taken after 3 months on stream.  
<sup>b</sup> Survey taken after 4.5 months on stream.  
<sup>c</sup> Pilot plant products are unstabilized, and commercial plant products are stabilized.



รูปที่ 2.11 ผลของความดันที่มีต่ออัตราการเกิดสารอะโรมาติกและสารแนพทีน



Hettinger, W. P. , Keith, C. D. , Gring, J. L. และ Teter, J. W. (1955) ศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรฟอร์มมิง (Hydroforming reactions) โดยอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยาแพลตตินัมบนอะลูมินา และใช้นอร์มอลเฮปเทน (n-Heptane) เป็นสารตั้งต้น Hettinger และคณะ พบว่า ที่อุณหภูมิเดียวกันนั้น เมื่อความดันเพิ่มสูงขึ้น ปริมาณของสารเบนซีน โทลูอีน และไซลีน มีค่าลดลง ความแตกต่างในเชิงปริมาณค่อนข้างน้อย ทั้งนี้เนื่องจากเปอร์เซ็นต์การเกิดปฏิกิริยาไฮโดรแครกกิงที่เพิ่มขึ้น ในขณะที่ปฏิกิริยาไฮโดรไซคลิเซชันลดน้อยลง สำหรับที่ความดันเดียวกัน เมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้น ปริมาณของสารทั้งสามมีแนวโน้มที่เพิ่มสูงตามด้วยเช่นกัน เพราะเปอร์เซ็นต์การเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไซคลิเซชันเพิ่มขึ้น แม้ว่าปฏิกิริยาไฮโดรแครกกิงจะเพิ่มขึ้นด้วยก็ตาม ดังตารางที่ 2.8 และรูปที่ 2.11 และ 2.12 นอกจากนี้ Hettinger และคณะ ได้ศึกษาถึงผลของอัตราการป้อนสารตั้งต้นพบว่า หากปรับให้อัตราการป้อนสารตั้งต้นเพิ่มสูง ปริมาณของโทลูอีนมีปริมาณลดลง อันเนื่องมาจากปฏิกิริยาไฮโดรไซคลิเซชันที่ลดลง ถึงแม้ว่าปฏิกิริยาไฮโดรแครกกิงจะลดลงด้วย ในขณะที่เดียวกันอัตราส่วนของไฮโดรเจนต่อไฮโดรคาร์บอนลดลงจะมีผลทำให้ปริมาณของโทลูอีนเพิ่มมากขึ้น

Schmikovs, George E. (1961) การศึกษาเกี่ยวข้องกับ การปรับปรุงสมรรถภาพ (Reactivation) ของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลตตินัม หลังจากเสื่อมสภาพและเกิดคาร์บอนในเซชัน (Carbonization) จากไฮโดรฟอร์มมิง (Hydroforming) ของสารไฮโดรคาร์บอน ข้อเสียของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลตตินัมขึ้นกับผลิตภัณฑ์, ความสามารถในการเลือกของตัวเร่งปฏิกิริยา และแนวโน้มของการเกิดคาร์บอนในช่วงของความดัน ที่ความดันสูงประมาณ 510-760 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว ตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีอายุการใช้งานได้ยาวนาน ถ้าสารตั้งต้นถูกคัดเลือกให้ได้ตามคุณลักษณะตามที่ต้องการ และที่ความดันประมาณ 210 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลตตินัมจะมีอายุการใช้งานสั้นขึ้น จึงเป็นเหตุให้กระบวนการรีเจนเนอเรทถูกนำมาใช้ การรีเจนเนอเรทตัวเร่งปฏิกิริยาแพลตตินัมอาจกระทำโดยออกซิเดชัน (Oxidation) ของคาร์บอนที่อุณหภูมิไม่สูงเกิน 650 องศาเซลเซียส นอกจากนี้ อาจใช้ออกซิเจนเจือจางที่อุณหภูมิ 480-510 องศาเซลเซียส สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีคาร์บอนเกิน 0.1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก การปรับปรุงสมรรถภาพตัวเร่งปฏิกิริยาทำโดยออกซิเดชันที่อุณหภูมิสูงกว่า 400 องศาเซลเซียส แต่ไม่สูงเกิน

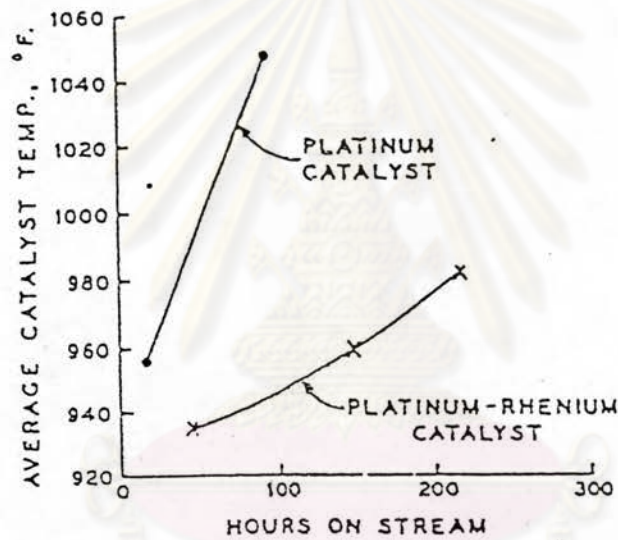
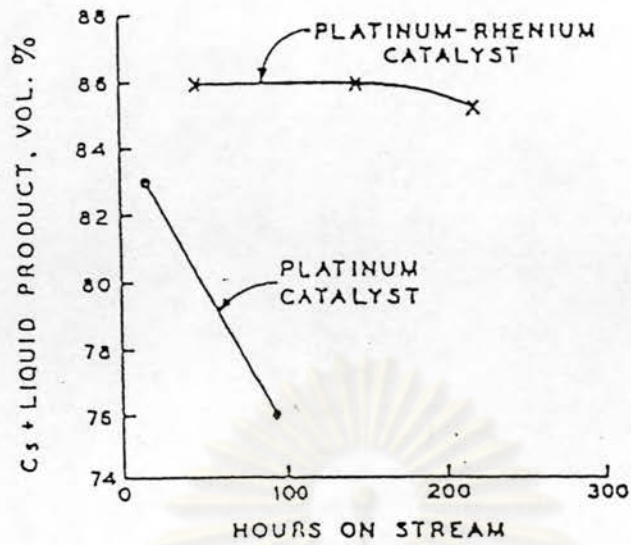


ตารางที่ 2.8 ปริมาณของผลิตภัณฑ์ในหน่วยปริมาตรที่อุณหภูมิและดัน

ที่ : Hettlinger, Keith, Gring และ Teler, 1955

Catalyst: 0.6% on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> H<sub>2</sub>/HC: 4.7-5.1 (mole)

Temperature, °F	Pressure, psig	WHSV, g/g/hr	Yield, wt. % of charge	Hydrogen	Methane	Ethane	Propane	Isobutane	n-Butane	Isopentane	n-Pentane	C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> olefins	Hexanes	n-Heptane	Isheptanes	Cycloalkanes	Benzene	Toluene	Higher aromatics	Olefins, total	n-Heptane remaining, mole %	Isomerization, mole %	Hydrocracking, mole %	Conv. to olefins, mole %	Dehydrocyclization, mole %																												
875	200	10.2	0.6	1.2	0.7	1.4	1.2	1.9	1.6	2.9	4.4	2.9	3.4	2.7	3.6	2.1	5.7	5.9	5.6	3.5	7.6	9.7	4.0	3.1	5.2	5.3	1.3	2.3	1.4	4.1	4.0	4.1	6.5	6.5	0.4	0.5	7.8	6.6	1.9	31.8	70.0	20.2	23.8	29.7	15.3	1.9	15.3	86.2	0.6	0.9	16.1	18.2	11.2
875	200	5.0	1.2	1.2	0.7	1.4	1.2	1.9	1.6	2.9	4.4	2.9	3.4	2.7	3.6	2.1	5.7	5.9	5.6	3.5	7.6	9.7	4.0	3.1	5.2	5.3	1.3	2.3	1.4	4.1	4.0	4.1	6.5	6.5	0.4	0.5	7.8	6.6	1.9	31.8	70.0	20.2	23.8	29.7	15.3	1.9	15.3	86.2	0.6	0.9	16.1	18.2	11.2
875	200	19.7	1.2	1.2	0.7	1.4	1.2	1.9	1.6	2.9	4.4	2.9	3.4	2.7	3.6	2.1	5.7	5.9	5.6	3.5	7.6	9.7	4.0	3.1	5.2	5.3	1.3	2.3	1.4	4.1	4.0	4.1	6.5	6.5	0.4	0.5	7.8	6.6	1.9	31.8	70.0	20.2	23.8	29.7	15.3	1.9	15.3	86.2	0.6	0.9	16.1	18.2	11.2
875	200	5.0	1.2	1.2	0.7	1.4	1.2	1.9	1.6	2.9	4.4	2.9	3.4	2.7	3.6	2.1	5.7	5.9	5.6	3.5	7.6	9.7	4.0	3.1	5.2	5.3	1.3	2.3	1.4	4.1	4.0	4.1	6.5	6.5	0.4	0.5	7.8	6.6	1.9	31.8	70.0	20.2	23.8	29.7	15.3	1.9	15.3	86.2	0.6	0.9	16.1	18.2	11.2
875	200	5.0	1.2	1.2	0.7	1.4	1.2	1.9	1.6	2.9	4.4	2.9	3.4	2.7	3.6	2.1	5.7	5.9	5.6	3.5	7.6	9.7	4.0	3.1	5.2	5.3	1.3	2.3	1.4	4.1	4.0	4.1	6.5	6.5	0.4	0.5	7.8	6.6	1.9	31.8	70.0	20.2	23.8	29.7	15.3	1.9	15.3	86.2	0.6	0.9	16.1	18.2	11.2
875	200	5.0	1.2	1.2	0.7	1.4	1.2	1.9	1.6	2.9	4.4	2.9	3.4	2.7	3.6	2.1	5.7	5.9	5.6	3.5	7.6	9.7	4.0	3.1	5.2	5.3	1.3	2.3	1.4	4.1	4.0	4.1	6.5	6.5	0.4	0.5	7.8	6.6	1.9	31.8	70.0	20.2	23.8	29.7	15.3	1.9	15.3	86.2	0.6	0.9	16.1	18.2	11.2
875	200	5.0	1.2	1.2	0.7	1.4	1.2	1.9	1.6	2.9	4.4	2.9	3.4	2.7	3.6	2.1	5.7	5.9	5.6	3.5	7.6	9.7	4.0	3.1	5.2	5.3	1.3	2.3	1.4	4.1	4.0	4.1	6.5	6.5	0.4	0.5	7.8	6.6	1.9	31.8	70.0	20.2	23.8	29.7	15.3	1.9	15.3	86.2	0.6	0.9	16.1	18.2	11.2
875	200	5.0	1.2	1.2	0.7	1.4	1.2	1.9	1.6	2.9	4.4	2.9	3.4	2.7	3.6	2.1	5.7	5.9	5.6	3.5	7.6	9.7	4.0	3.1	5.2	5.3	1.3	2.3	1.4	4.1	4.0	4.1	6.5	6.5	0.4	0.5	7.8	6.6	1.9	31.8	70.0	20.2	23.8	29.7	15.3	1.9	15.3	86.2	0.6	0.9	16.1	18.2	11.2
875	200	5.0	1.2	1.2	0.7	1.4	1.2	1.9	1.6	2.9	4.4	2.9	3.4	2.7	3.6	2.1	5.7	5.9	5.6	3.5	7.6	9.7	4.0	3.1	5.2	5.3	1.3	2.3	1.4	4.1	4.0	4.1	6.5	6.5	0.4	0.5	7.8	6.6	1.9	31.8	70.0	20.2	23.8	29.7	15.3	1.9	15.3	86.2	0.6	0.9	16.1	18.2	11.2
875	200	5.0	1.2	1.2	0.7	1.4	1.2	1.9	1.6	2.9	4.4	2.9	3.4	2.7	3.6	2.1	5.7	5.9	5.6	3.5	7.6	9.7	4.0	3.1	5.2	5.3	1.3	2.3	1.4	4.1	4.0	4.1	6.5	6.5	0.4	0.5	7.8	6.6	1.9	31.8	70.0	20.2	23.8	29.7	15.3	1.9	15.3	86.2	0.6	0.9	16.1	18.2	11.2
875	200	5.0	1.2	1.2	0.7	1.4	1.2	1.9	1.6	2.9	4.4	2.9	3.4	2.7	3.6	2.1	5.7	5.9	5.6	3.5	7.6	9.7	4.0	3.1	5.2	5.3	1.3	2.3	1.4	4.1	4.0	4.1	6.5	6.5	0.4	0.5	7.8	6.6	1.9	31.8	70.0	20.2	23.8	29.7	15.3	1.9	15.3	86.2	0.6	0.9	16.1	18.2	11.2
875	200	5.0	1.2	1.2	0.7	1.4	1.2	1.9	1.6	2.9	4.4	2.9	3.4	2.7	3.6	2.1	5.7	5.9	5.6	3.5	7.6	9.7	4.0	3.1	5.2	5.3	1.3	2.3	1.4	4.1	4.0	4.1	6.5	6.5	0.4	0.5	7.8	6.6	1.9	31.8	70.0	20.2	23.8	29.7	15.3	1.9	15.3	86.2	0.6	0.9	16.1	18.2	11.2
875	200	5.0	1.2	1.2	0.7	1.4	1.2	1.9	1.6	2.9	4.4	2.9	3.4	2.7	3.6	2.1	5.7	5.9	5.6	3.5	7.6	9.7	4.0	3.1	5.2	5.3	1.3	2.3	1.4	4.1	4.0	4.1	6.5	6.5	0.4	0.5	7.8	6.6	1.9	31.8	70.0	20.2	23.8	29.7	15.3	1.9	15.3	86.2	0.6	0.9	16.1	18.2	11.2
875	200	5.0	1.2	1.2	0.7	1.4	1.2	1.9	1.6	2.9	4.4	2.9	3.4	2.7	3.6	2.1	5.7	5.9	5.6	3.5	7.6	9.7	4.0	3.1	5.2	5.3	1.3	2.3	1.4	4.1	4.0	4.1	6.5	6.5	0.4	0.5	7.8	6.6	1.9	31.8	70.0	20.2	23.8	29.7	15.3	1.9	15.3	86.2	0.6	0.9	16.1	18.2	11.2
875	200	5.0	1.2	1.2	0.7	1.4	1.2	1.9	1.6	2.9	4.4	2.9	3.4	2.7	3.6	2.1	5.7	5.9	5.6	3.5	7.6	9.7	4.0	3.1	5.2	5.3	1.3	2.3	1.4	4.1	4.0	4.1	6.5	6.5	0.4	0.5	7.8	6.6	1.9	31.8	70.0	20.2	23.8	29.7	15.3	1.9	15.3	86.2	0.6	0.9	16.1	18.2	11.2
875	200	5.0	1.2	1.2	0.7	1.4	1.2	1.9	1.6	2.9	4.4	2.9	3.4	2.7	3.6	2.1	5.7	5.9	5.6	3.5	7.6	9.7	4.0	3.1	5.2	5.3	1.3	2.3	1.4	4.1	4.0	4.1	6.5	6.5	0.4	0.5	7.8	6.6	1.9	31.8	70.0	20.2	23.8	29.7	15.3	1.9	15.3	86.2	0.6	0.9	16.1	18.2	11.2
875	200	5.0	1.2	1.2	0.7	1.4	1.2	1.9	1.6	2.9	4.4	2.9	3.4	2.7	3.6	2.1	5.7	5.9	5.6	3.5	7.6	9.7	4.0	3.1	5.2	5.3	1.3	2.3	1.4	4.1	4.0	4.1	6.5	6.5	0.4	0.5	7.8	6.6	1.9	31.8	70.0	20.2	23.8	29.7	15.3	1.9	15.3	86.2	0.6	0.9	16.1	18.2	11.2
875	200	5.0	1.2	1.2	0.7	1.4	1.2	1.9	1.6	2.9	4.4	2.9	3.4	2.7	3.6	2.1	5.7	5.9	5.6	3.5	7.6	9.7	4.0	3.1	5.2	5.3	1.3	2.3	1.4	4.1	4.0	4.1	6.5	6.5	0.4	0.5	7.8	6.6	1.9	31.8	70.0	20.2	23.8	29.7	15.3	1.9	15.3	86.2	0.6	0.9	16.1	18.2	11.2
875	200	5.0	1.2	1.2	0.7	1.4	1.2	1.9	1.6	2.9	4.4	2.9	3.4	2.7	3.6	2.1	5.7	5.9	5.6	3.5	7.6	9.7	4.0	3.1	5.2	5.3	1.3	2.3	1.4	4.1	4.0	4.1	6.5	6.5	0.4	0.5	7.8	6.6	1.9	31.8	70.0	20.2	23.8	29.7	15.3	1.9	15.3	86.2	0.6	0.9	16.1	18.2	11.2
875	200	5.0	1.2	1.2	0.7	1.4	1.2	1.9	1.6	2.9	4.4	2.9	3.4	2.7	3.6	2.1	5.7	5.9	5.6	3.5	7.6	9.7	4.0	3.1	5.2	5.3	1.3	2.3	1.4	4.1	4.0	4.1	6.5	6.5	0.4	0.5	7.8	6.6	1.9	31.8	70.0	20.2	23.8	29.7	15.3	1.9	15.3	86.2	0.6	0.9	16.1	18.2	11.2
875	200	5.0	1.2	1.2	0.7	1.4	1.2	1.9	1.6	2.9	4.4	2.9	3.4	2.7	3.6	2.1	5.7	5.9	5.6	3.5	7.6	9.7	4.0	3.1	5.2	5.3	1.3	2.3	1.4	4.1	4.0	4.1	6.5	6.5	0.4	0.5	7.8	6.6	1.9	31.8	70.0	20.2	23.8	29.7	15.3	1.9	15.3	86.2	0.6	0.9	16.1	18.2	11.2
875	200	5.0	1.2	1.2	0.7	1.4	1.2	1.9	1.6	2.9	4.4	2.9	3.4	2.7	3.6	2.1	5.7	5.9	5.6	3.5	7.6	9.7	4.0	3.1	5.2	5.3	1.3	2.3	1.4	4.1	4.0	4.1	6.5	6.5	0.4	0.5	7.8	6.6	1.9	31.8	70.0	20.2	23.8	29.7	15.3	1.9	15.3	86.2	0.6	0.9	16.1	18.2	11.2
875	200	5.0	1.2	1.2	0.7	1.4	1.2	1.9	1.6	2.9	4.4	2.9	3.4	2.7	3.6	2.1	5.7	5.9	5.6	3.5	7.6	9.7	4.0	3.1	5.2	5.3	1.3	2.3	1.4	4.1	4.0	4.1	6.5	6.5	0.4	0.5	7.8	6.6	1.9	31.8	70.0	20.2	23.8	29.7	15.3	1.9	15.3	86.2	0.6	0.9	16.1	18.2	11.2
875	200	5.0	1.2	1.2	0.7	1.4	1.2	1.9	1.6	2.9	4.4	2.9	3.4	2.7	3.6	2.1	5.7	5.9	5.6	3.5	7.6	9.7	4.0	3.1	5.2	5.3	1.3	2.3																									



รูปที่ 2.12 ความแตกต่างของผลิตภัณฑ์และอุณหภูมิเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทตินัม และแพลทตินัม-เรเนียม บนอะลูมินา

ตารางที่ 2.9 ผลของซัลเฟอร์ที่มีต่อค่าออกเทนของผลิตภัณฑ์  
ที่มา : Kluksdahl และ Rafael, 1968

Sulfur in Feed p.p.m.	Average catalyst temperature °F	Product F-1 clear octane number
0	920	97
50	929	91
500	935	86





460 องศาเซลเซียส เพราะที่อุณหภูมิสูง ๆ สมรรถภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาจะลดลง

Baldwin, Douglas (1965) ศึกษาการหลีกเลี่ยงการเกิดความร้อนสะสมในตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสำหรับรีฟอร์มมิ่ง และการกำจัดซัลไฟด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาในรีฟอร์มมิ่ง ก่อนที่สารไฮโดรคาร์บอนจะสัมผัสกับตัวเร่งปฏิกิริยาในรีฟอร์มมิ่ง ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการรีเจเนเนอเรทสารประกอบซัลเฟอร์ก่อนที่สารไฮโดรคาร์บอนเข้าเครื่องปฏิกรณ์ จะมีประสิทธิภาพในการควบคุมการเกิดไฮโดรแครกกิงที่มากเกินไปที่อุณหภูมิของรีฟอร์มมิ่ง ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ประกอบด้วย 0.75 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักแพลทตินัม และ 0.75 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักสารฮาโลเจน (Halogen) พบว่า 0.124 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักซัลเฟอร์ เพียงพอที่จะเปลี่ยนแพลทตินัมไปเป็นแพลทตินัมซัลไฟด์ และเพียง 0.01-0.03 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักซัลเฟอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทตินัมก็เพียงพอที่จะป้องกันการเกิดไฮโดรแครกกิงที่มากเกินไป ถ้าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดถูกสัมผัสอย่างทั่วถึง โดยการใช้ความเข้มข้นของซัลเฟอร์ต่ำๆ ในก๊าซซัลไฟด์ (Sulfiding gas) และผลกระทบการสัมผัสที่ความเร็วของก๊าซเชิงเส้นสูง ๆ

Kluksdahl, Harris E. และ Rafael, San (1968) ศึกษารีฟอร์มมิ่งของสารไฮโดรคาร์บอนและองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทตินัม-เรเนียม ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทตินัม-เรเนียม จะมีอายุการใช้งานนานกว่าและให้ปริมาณผลิตภัณฑ์มากกว่าเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทตินัมเพียงอย่างเดียว ดังรูปที่ 2.13 อัตราส่วนอะตอมของเรเนียมต่อแพลทตินัมที่เหมาะสมประมาณ 0.2 ถึง 2.0 โดยปกติมักจะไม่เกิน 1 ในกรณีที่ปริมาณซัลเฟอร์ในสารตั้งต้นมีค่าไม่ต่ำมากสารตั้งต้นควรจะผ่านไฮโดรจีเนชันเสียก่อน ดังตารางที่ 2.9 โดยที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมกับไฮโดรดีซัลเฟอร์เซชัน (Hydrodesulfurization) เช่น อะลูมินา หรือโมลิบดีนัมออกไซด์, โคบอลต์ออกไซด์ อุณหภูมิของรีฟอร์มมิ่งโดยปกติจะอยู่ในช่วง 315-590 องศาเซลเซียส แต่โดยมากนิยมที่ 370-565 องศาเซลเซียส ความดันของรีฟอร์มมิ่งอาจจะสูงกว่าหรือเท่ากับความดันบรรยากาศ อย่างไรก็ตาม โดยปกติความดันมักอยู่ในช่วง 40-1010 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว แต่ที่นิยมจะมีค่าประมาณ 70-760 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว ปริมาณก๊าซไฮโดรเจนในเครื่องปฏิกรณ์จะอยู่ในช่วง 0.5-2.0 โมลของก๊าซไฮโดรเจนต่อโมลของสารตั้งต้น



Jacobson, Robert L. และ Rafael, San (1969) ศึกษาอัตราการเกิดของสารไฮโดรคาร์บอนที่ความดันต่ำ เพื่อผลิตแก๊สโซลีนออกเทนสูง รีฟอร์มมิงส่วนมากทำที่ความดันสูง เช่นที่มากกว่า 370 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว โดยเฉพาะอย่างยิ่งประมาณ 410-510 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว ความดันสูงมีความจำเป็นเพื่อที่จะควบคุมการเกิดโค้กและการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ในทางตรงกันข้ามรีฟอร์มมิงที่ความดันต่ำ ๆ น้อยกว่า 260 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว แก๊สโซลีนที่ได้จะมีคุณภาพดีและมีค่าออกเทนอย่างน้อย 98 หากแต่ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาจะเสื่อมสภาพอย่างรวดเร็ว จากการศึกษาพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทตินัม-เรเนียมที่ประกอบด้วยแพลทตินัมและเรเนียม 0.01-1 และ 0.01-2 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เหมาะสมที่จะใช้กับรีฟอร์มมิงความดันต่ำ ๆ โดยที่สัดส่วนของก๊าซไฮโดรเจนต่อสารไฮโดรคาร์บอนพิจารณาจากสมการ 19

$$\log H_2/HC = 0.0062 (T) - k \dots\dots\dots (19)$$

T เป็นอุณหภูมิที่ 95 เปอร์เซ็นต์ของแนวพลาทกกลั่นออกมาได้

k ขึ้นกับค่าออกเทนที่ต้องการผลิต โดยค่า k พิจารณาจากสมการ 20

$$k = -0.038(O.N.) + 5.10 \dots\dots\dots (20)$$

Trimont, P.A. Van และ Marin, G.R. (1986) ศึกษาจลนพลศาสตร์ของรีฟอร์มมิงด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทตินัม-เรเนียมอุณหภูมิระหว่าง 350-505 องศาเซลเซียส ความดันระหว่าง 70-250 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว พบว่าสมการอัตราของเฮาเกน-วัตสัน (Hougen-Watson rate equations) ดังตารางที่ 2.10 เหมาะสมกับปฏิกิริยาในรีฟอร์มมิงมากที่สุด และยังสามารถใช้กับปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทตินัม

ตารางที่ 2.10 สมการอัตราสำหรับรีฟอร์มมิงของสารไฮโดรคาร์บอน

โดยตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทตินัม-เรเนียมบนอะลูมินา

ที่มา : Trimont และ Marin, 1986

<u>Isomerization :</u>		
	$r = A_0 e^{-E/RT} (P_A - P_B / K_{A \rightarrow B}) / (P_H^2)$	
	$A_0$ (kmole/kg cat. h)	$E$ (kJ/mole)
$nC_7 \rightleftharpoons SBP_7$	$3.95 \cdot 10^{14}$ (22)	201.1 (61)
$SBP_7 \rightleftharpoons MBP_7$	$1.51 \cdot 10^{14}$ (14)	201.1 (52)
<u>Hydrocracking :</u>		
	$r = A_0 e^{-E/RT} P_A / (P_H^2)$	
	$A_0$ (kmole/kg cat. h)	$E$ (kJ/mole)
$iP_7 + H_2 \rightarrow 2 C_6-$	$1.46 \cdot 10^{17}$ (14)	241.0 (20)
<u>Ring closure :</u>		
	$r = A_0 e^{-E/RT} (P_A - P_B / K_{A \rightarrow B}) / (P_H^2)$	
	$A_0$ (kmole/kg cat. h)	$E$ (kJ/mole)
$nC_7 \rightleftharpoons SN_7 + H_2$	$1.77 \cdot 10^{31}$ (5.7)	454.1 (11)
<u>Ring expansion :</u>		
	$r = A_0 e^{-E/RT} (P_A - P_B / K_{A \rightarrow B}) / (P_H^2)$	
	$A_0$ (kmole/kg cat. h)	$E$ (kJ/mole)
$SN_7 \rightleftharpoons MCH$	$1.05 \cdot 10^{24}$ (14)	332.6 (35)
<u>Dehydrogenation of methylenecyclohexane :</u>		
	$r = A_0 e^{-E/RT} (P_{MCH} - P_{Tol} P_{H_2}^3 / K_{MCH-Tol}) / \theta$	
	$A_0$ (kmole/kg cat.h.bar)	$E$ (kJ/mole)
$MCH \rightleftharpoons Tol + 3 H_2$	$2.69 \cdot 10^{11}$ (30)	154.6 (47)
<u>Adsorption term for the acid function :</u>		
	$\Gamma = (P_H + K_{C_6-} P_{C_6-} + K_{P_7} P_{P_7} + K_{Tol} P_{Tol}) / P_H$	
	$K_{C_6-} = 90.1$ (11); $K_{P_7} = 9.0$ (6.4); $K_{Tol} = 7.5 \text{ bar}^{-1}$ (12)	
<u>Adsorption term for the metal function :</u>		
	$\theta = 1 + K_{nP_7} P_{nP_7} + K_{MCH} P_{MCH} + K_{Tol} P_{Tol}$	
	$K_{nP_7} = 1.54 \text{ bar}^{-1}$ ; $K_{MCH} = 2.23 \text{ bar}^{-1}$ (12); $K_{Tol} = 12.7 \text{ bar}^{-1}$ (22)	