



บทที่ 2

เตาปฏิกรณ์เคมีแบบสเลอรรี่ (Slurry reactor)

2.1 เตาปฏิกรณ์เคมีแบบสเลอรรี่

เตาปฏิกรณ์เคมีแบบสเลอรรี่ จะประกอบด้วยสามวัฏภาค (Three phases) คือ วัฏภาคของแข็ง ได้แก่ ผงละเอียดของตัวเร่งปฏิกิริยา, วัฏภาคของเหลว ได้แก่ ของเหลวที่ใช้แขวนลอยตัวเร่งปฏิกิริยา และวัฏภาคก๊าซ ซึ่งได้แก่ก๊าซที่เป็นสารตั้งต้นในการเกิดปฏิกิริยา (73)

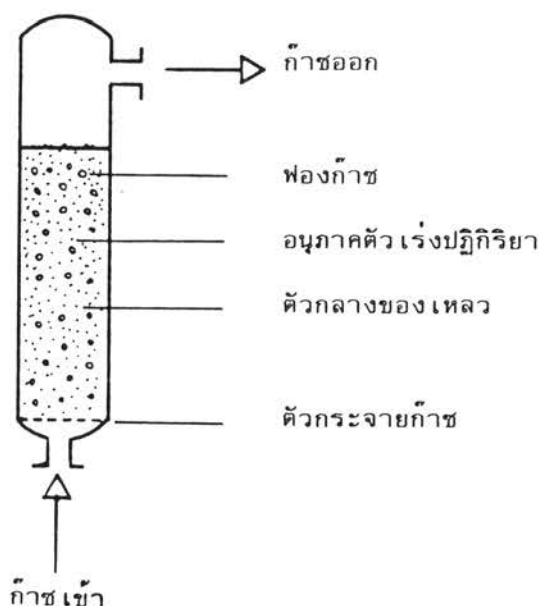
ทาร์ฮาน (Tarhan) (85) ได้จัดประเภทเตาปฏิกรณ์เคมีที่อนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาแขวนลอยอยู่ในของเหลว ว่าเป็นประเภทเตาปฏิกรณ์แบบซัสเพนด์เบด (Suspended bed reactor) ซึ่งแบ่งได้เป็น 4 ชนิด คือ

- 1) ถ้าตัวเร่งปฏิกิริยาแขวนลอยในเตาปฏิกรณ์ที่มีใบพัดกวน เรียกว่า เตาปฏิกรณ์เคมีแบบถังกวนต่อเนื่อง (Continuous stirred-tank reactor)
- 2) ถ้าตัวเร่งปฏิกิริยาแขวนลอยอยู่ในของเหลวโดยมีฟองก๊าซไหลขึ้น เรียกว่า เตาปฏิกรณ์เคมีแบบฟองก๊าซ (Bubble reactor) หรือ เตาปฏิกรณ์เคมีแบบสเลอรรี่ (Slurry reactor)
- 3) ถ้าตัวเร่งปฏิกิริยาแขวนลอยอยู่ในของเหลวที่ไหลขึ้น เรียกว่า เตาปฏิกรณ์เคมีแบบอีบูลเลตต์เบด (Ebullated bed reactor)
- 4) ถ้าตัวเร่งปฏิกิริยาแขวนลอยอยู่ในสายการไหลของก๊าซและของเหลว ที่มีความแรงพอที่จะทำให้อนุภาคเหล่านี้ไหลวนเวียนอยู่ในเตาปฏิกรณ์ เรียกว่า เตาปฏิกรณ์เคมีแบบทรีเฟสทรานสปอร์ต (Three-phase transport reactor)

ทาร์ฮานได้ให้ความเห็นว่า คำว่า "เตาปฏิกรณ์เคมีแบบสเลอรรี่" ไม่ได้บรรยายลักษณะชัดเจนของเตาปฏิกรณ์ชนิดนี้ เพราะสเลอรรี่คือการที่ของแข็งแขวนลอยอยู่ในของเหลว และคำว่า "เตาปฏิกรณ์เคมีแบบฟองก๊าซ" ก็อธิบายลักษณะของเตาปฏิกรณ์นี้ได้บางส่วนเท่านั้น คืออธิบายเฉพาะฟองก๊าซไม่ได้อธิบายถึงส่วนอื่นๆ แฟร์ (Fair) (30) ได้เสนอให้ใช้คำว่า "เตาปฏิกรณ์เคมีแบบ

ก๊าซสปาร์ก” (Gas-sparged reactor) ซึ่งเป็นคำที่เหมาะสมสำหรับฟองก๊าซที่เกิดจากตัวสปาร์กเกอร์ (Sparger) อย่างไรก็ตามก็เป็นที่เข้าใจโดยทั่วไปว่า เตาปฏิกรณ์เคมีแบบสเลอรรี่ คือ เตาปฏิกรณ์ที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาแขวนลอยในของเหลวที่มีก๊าซไหลผ่านขึ้นไป จะเป็นท่อที่มีฟองก๊าซไหลผ่านสเลอรรี่ ที่เรียก “เตาปฏิกรณ์เคมีแบบคอลัมน์ฟองก๊าซ” (Bubble-column reactor) หรือ “เตาปฏิกรณ์เคมีแบบสเลอรรี่คอลัมน์ฟองก๊าซ” (Slurry bubble-column reactor) หรือ เป็นถังกวนที่มีฟองก๊าซไหลขึ้น ที่เรียกว่า “เตาปฏิกรณ์เคมีแบบการกวนสเลอรรี่ที่สมบูรณ์” (Well-Mixed slurry reactor) โดยใช้ถังกวนอัตโนมัติ (Stirred autoclave) (39,70) ก็ได้

ในที่นี้การศึกษากาการสังเคราะห์แบบพิสเซอร์-โทรป จะใช้เตาปฏิกรณ์เคมีแบบสเลอรรี่คอลัมน์ฟองก๊าซ ดังรูปที่ 2.1 เนื่องจากเป็นเตาปฏิกรณ์ที่สร้างง่าย การปฏิบัติงานไม่ยุ่งยาก และมีการศึกษาเป็นจำนวนมากในอดีตและปัจจุบัน



รูปที่ 2.1 เตาปฏิกรณ์เคมีแบบสเลอรรี่คอลัมน์ฟองก๊าซ

2.2 ข้อดีของ เตาปฏิกรณ์เคมีแบบสเลอว์รีคอลัมน์ฟองก๊าซ (78, 79, 85)

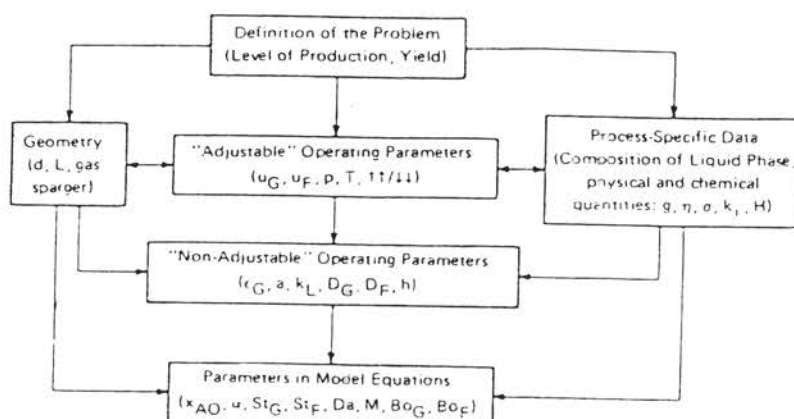
ข้อดีของ เตาปฏิกรณ์เคมีแบบสเลอว์รีคอลัมน์ฟองก๊าซ เมื่อเทียบกับ เตาปฏิกรณ์เคมีหลายวัฏภาค แบบอื่นๆ คือ

- 1) มีค่าความจุความร้อนสูง (high heat capacity) และ อัตราการถ่ายเทความร้อนต่อปริมาตร เตาปฏิกรณ์มีค่าสูง ทำให้ควบคุมอุณหภูมิได้ดี
 - 2) ใช้พื้นที่ในการติดตั้งน้อย และเสียค่าใช้จ่ายในการสร้างน้อยกว่า
 - 3) เสียค่าบำรุงรักษาน้อย เนื่องจากไม่จำเป็นต้องถอดหรือ เปลี่ยนชิ้นส่วนใดๆ
 - 4) การปฏิบัติงานทำได้ง่าย และเสียค่าใช้จ่ายในการปฏิบัติการน้อย
 - 5) การถ่ายออก หรือการแทนที่ตัวเร่งปฏิกิริยาทำได้ง่าย ในกรณีที่เกิดการเสื่อมของตัวเร่งปฏิกิริยา การเข้าสู่สภาวะสมดุลทำได้ง่าย ถึงแม้จะใช้กับระบบที่มีการเสื่อมของตัวเร่งปฏิกิริยาเร็ว
 - 6) อุณหภูมิของตัวเร่งปฏิกิริยาจะคงอยู่ในเตาปฏิกรณ์เคมี โดยปราศจากการกัดกร่อน (erosion) และปัญหาการอุดตัน
 - 7) อัตราการเกิดปฏิกิริยาต่อหนึ่งหน่วยปริมาตรของ เตาปฏิกรณ์สูง หรืออัตราการเกิดปฏิกิริยาต่อน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาสูง ถ้าตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวสูง
 - 8) สามารถใช้กับปฏิกิริยาที่เกิดช้าได้ โดยของเหลวจะช่วยให้ก๊าซมีเวลาอยู่ในเตาปฏิกรณ์นานขึ้น
 - 9) ให้ค่าพื้นที่เอฟเฟคตีฟอินเตอร์เฟเชียล (effective interfacial area) และค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวลทั้งหมด (overall mass transfer coefficient) สูง
- ทาร์ฮาน ได้แสดงตาราง เปรียบเทียบข้อดีของ เตาปฏิกรณ์ซีสเพนด์ เบดแบบต่างๆ ทั้ง 4 แบบ ในตารางที่ 2.1 โดยจะเห็นว่าข้อดีของ เตาปฏิกรณ์เคมีแบบสเลอว์รีโกล์ เคียงกันกับ เตาปฏิกรณ์เคมีแบบถังกวนต่อเนื่อง แต่จะต่างกันตรง เตาปฏิกรณ์เคมีแบบสเลอว์รีไม่จำเป็นต้องมีใบพัดกวนทำให้การปฏิบัติงานง่ายและประหยัดกว่ามาก

ตารางที่ 2.1 เปรียบเทียบข้อดีของเตาปฏิกรณ์สี่เฟสแบบ 4 แบบ (85)

	CSTR	Slurry	Ebullated bed	3 ϕ TR
Diffusion of reactant through, bulk liquid is minimized by intensive agitation	x			x
Intraphase diffusion is minimized by using finely divided catalysts	x	x		
Catalyst stays in reactor, no catalyst-product separation step necessary			x	
Catalyst can be constantly withdrawn, regenerated, and made up without shutting down reactor	x	x	x	x
Removal of exothermic heat is easy, high h	x	x	x	x
Isothermality favors aiming at a given selectivity	x	x	x	x
Pelleting cost for the catalyst can be avoided	x	x		
Higher rates of reaction per unit weight of catalyst	x	x		
Catalyst must be added to fresh liquid flow and removed from liquid product.				
Handling of slurries requires special techniques	x	x		
High conversion requires several reactors in series	x	x	x	x
Design data generally not available	x	x	x	x

ถึงแม้ว่าเราปฏิกรณ์เคมีแบบสเลอรีคอลัมน์ฟองก๊าซจะสร้างและปฏิบัติงานได้ง่าย แต่ก็เป็นการยากที่จะออกแบบ (designs) , กำหนดมิติ (dimensioning) และขยายขนาด (scale-up) ทั้งนี้เป็นเพราะความซับซ้อนของลักษณะการไหล และมีพฤติกรรมที่ไม่สามารถทราบได้หลายประการ เมื่อมีการเปลี่ยนกลุ่มของพารามิเตอร์ที่กำหนดได้ (set of design parameters) เช่น เส้นผ่าศูนย์กลางท่อ และความสูง เป็นต้น เราปฏิกรณ์เคมีแบบสเลอรีคอลัมน์ฟองก๊าซที่สร้างในระดับอุตสาหกรรม มักจะออกแบบโดยอาศัยพื้นฐานจากการศึกษาทดลองคอลัมน์ฟองก๊าซในขนาดเล็กที่กระทำในห้องทดลอง ผลที่ได้เหล่านั้นจะนำมาขยายขนาดอย่างเอมไพริคัล (empirical) ซึ่งจำเป็นต้องมีการทดลองอย่างมาก และ การหาค่ารวมทั้งการแปลค่า (interpretation) ข้อมูลที่ได้จากการทดลองขนาดเล็ก มักจะให้ค่าที่ไม่แน่นอน เนื่องจากเป็นข้อมูลที่เกิดจากความสัมพันธ์ที่ซับซ้อนทางกลศาสตร์ของไหลและการพิจารณาการถ่ายเทมวลระหว่างวัฏภาคต้องการพารามิเตอร์จำนวนมาก และเป็นการยากมากที่จะนำพารามิเตอร์เหล่านี้มาสัมพันธ์กัน (17,78) เดคเวอร์ (Deckwer) (1978)(17) ได้แสดงแผนผังขั้นตอนการหาพารามิเตอร์ต่างๆ ในการสร้างสมการโมเดลสำหรับเราปฏิกรณ์เคมีแบบคอลัมน์ฟองก๊าซ ดังรูปที่ 2.2 ซึ่งขั้นตอนที่เห็นค่อนข้างจะซับซ้อนพอสมควร



รูปที่ 2.2 แผนผังขั้นตอนการหาพารามิเตอร์ต่างๆ ในการสร้างสมการโมเดล (17)

จากเหตุผลข้างต้น การออกแบบ, การกำหนดมิติและการขยายขนาด ของการสังเคราะห์แบบฟิสเซอร์-โทรป ในเตาปฏิกรณ์เคมีแบบสเลอร์รี จึงจำเป็นต้องมีการศึกษาพารามิเตอร์ต่างๆ เป็นจำนวนมาก การศึกษาในอดีตส่วนใหญ่มักเป็นการศึกษาผลของอุณหภูมิ, ความดัน, ความเร็วเชิงสเปซ, อัตราส่วนของ $H_2:CO$, และการแปลงรูป เป็นต้น ซึ่งจะกล่าวถึงในบทที่ 3 ส่วนการศึกษาพารามิเตอร์ด้านสัดส่วนก๊าซโฮลอัป (fractional gas holdup) และสัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวลระหว่างก๊าซกับของเหลว (gas-liquid mass transfer coefficient) เป็นต้น มีผู้ศึกษาน้อยมาก เมื่อเทียบกับข้างต้น จึงขอนำมากล่าวเป็นสังเขป ดังต่อไปนี้

2.3 การศึกษาพารามิเตอร์ที่เกี่ยวข้องกับการสังเคราะห์แบบฟิสเซอร์-โทรป ในเตาปฏิกรณ์เคมีแบบสเลอร์รี

เคคเวอร์ (1980)(20) ได้ทำการวัดค่าก๊าซโฮลอัป และการถ่ายเทมวลและความร้อน ในเตาปฏิกรณ์เคมีแบบสเลอร์รีคอลัมน์ฟองก๊าซ ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 4.1 ซม. (BC I) และ 10 ซม. (BC II) มีชั้นสเลอร์รีสูงระหว่าง 60 ถึง 100 ซม. ตัวกระจายก๊าซใช้แผ่นโลหะหลอม (metal sintered plate) ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางรูพรุน 75 ไมครอน การศึกษานี้กระทำภายใต้ภาวะการทดลองการสังเคราะห์แบบฟิสเซอร์-โทรป ด้วยเตาปฏิกรณ์เคมีแบบสเลอร์รี ของกระบวนการไรน์พรอยเซน-คอปเปอร์ (Rheinpreussen-Koppers process)

2.3.1 การวัดค่าก๊าซโฮลอัป (Gas holdup measurements) (ϵ_G)

การวัดค่าก๊าซโฮลอัป จะใช้พาราฟินหลอมเหลว (molten paraffin) ที่มีจุดหลอมเหลวระหว่าง 80 ถึง 100^oซ เป็นตัวกลางของเหลว ใช้ผงอะลูมิเนียมออกไซด์ (Al_2O_3) ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง (d_s) น้อยกว่า 5 ไมครอน ความเข้มข้นน้อยกว่า 16% น้ำหนัก และใช้ก๊าซไนโตรเจนไหลผ่าน ทำการทดลองที่อุณหภูมิ 143 และ 270^oซ และความดัน 400 และ 1,000 กิโลปาสกาล

สัดส่วนของก๊าซโฮลอัป จะคำนวณจากการวัด ความสูงของระบบก๊าซ-ของเหลว-ของแข็ง ที่ขยายตัวขึ้น (H_{gls}) และความสูงของสเลอร์รีเมื่อไม่มีก๊าซผ่าน (H_{ls}) ดังสมการ

$$\epsilon_G = \frac{H_{gls} - H_{ls}}{H_{gls}} \quad \dots\dots\dots (2-1)$$

รูปที่ 2.3 แสดงผลการวัดก๊าซโซลอปใน BC I ที่ความเร็วเชิงสเปซ 3 ค่า โดยจะเป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิ ϵ_G จะลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจาก 180 ถึง 240⁰ซ และที่อุณหภูมิสูงกว่านี้จะค่อนข้างคงที่

รูปที่ 2.4 แสดงผลการวัดก๊าซโซลอปใน BC II ที่มีขนาดใหญ่ขึ้น ที่อุณหภูมิระหว่าง 143 ถึง 285⁰ซ และความเข้มข้นของอนุภาคของแข็งคงที่ จะเป็นฟังก์ชันกับความเร็วซูเปอร์ฟิเชิลของก๊าซขาเข้า (U_{GO}) จากรูปก๊าซโซลอปจะเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มความเร็วซูเปอร์ฟิเชิลของก๊าซขาเข้าและจะไม่เห็นความแตกต่างของ ϵ_G เมื่อเปลี่ยนอุณหภูมิ จากรูปทั้งสองพบว่า ก๊าซโซลอปในคอลัมน์ที่เล็กกว่าจะมีค่ามากกว่า เดคเวอร์เชื่อว่ามีผลมาจากผนังท่อ (wall effect) แต่ก็ยังไม่เข้าใจแน่ชัด โดยที่ทั้งสองคอลัมน์มี $d_R/d_B > 40$

d_R = เส้นผ่าศูนย์กลางกลางของคอลัมน์, ซม.

d_B = เส้นผ่าศูนย์กลางกลางของฟองก๊าซ, ซม.

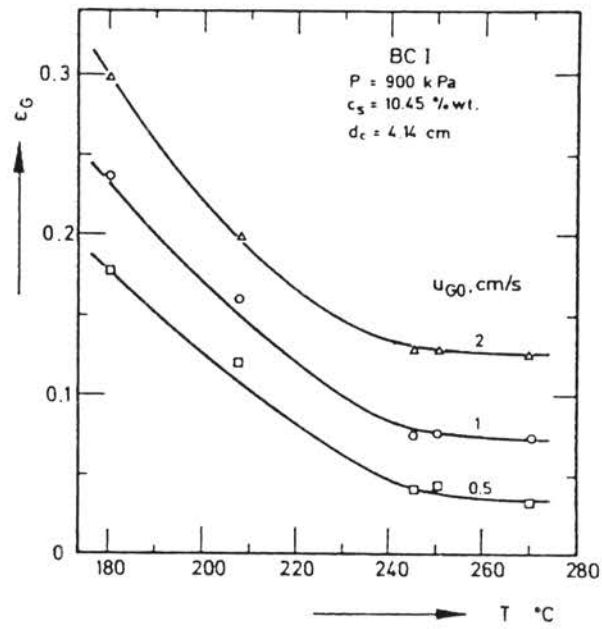
รูปที่ 2.5 แสดงผลกระทบของปริมาณอนุภาคของแข็งต่อก๊าซโซลอปใน BC II การเพิ่มปริมาณอนุภาคของแข็ง จาก 5.5 ถึง 16% น้ำหนัก จะทำให้ก๊าซโซลอปลดลงเล็กน้อย โดยมี $\Delta\epsilon_G$ ประมาณ 0.01 ถึง 0.02 ส่วนใหญ่จะให้ก๊าซโซลอปเท่ากัน

รูปที่ 2.6 แสดงผลของความดันต่อก๊าซโซลอปใน BC II โดยการเพิ่มความดันจาก 400 ถึง 1100 กิโลปาสคาลที่ความเร็วซูเปอร์ฟิเชิลของก๊าซขาเข้า 0-3 ซม./วินาที ผลที่ได้จะเห็นพ้องกับโคลเบลและผู้ร่วมงาน (Kolbel et al, 1961) (48)ที่ว่าไม่พบผลกระทบใดๆ เมื่อเพิ่มความดัน

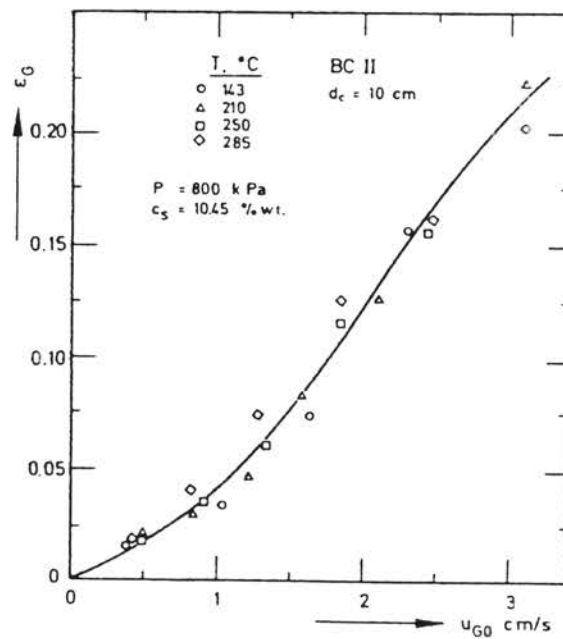
จากข้อมูลของระบบอะลูมิเนียมออกไซด์/พาราฟิน/ก๊าซไนโตรเจน สามารถสรุปได้ว่า ที่ความเร็วก๊าซน้อยกว่า 4 ซม./วินาที อุณหภูมิ, ความดัน และปริมาณอนุภาคของแข็ง จะไม่มีผลต่อก๊าซโซลอป ซึ่งจะใช้ได้ที่อุณหภูมิสูงกว่า 250⁰ซ และความเข้มข้นของอนุภาคของแข็งมากกว่า 5 และน้อยกว่า 16% น้ำหนัก ซึ่งเป็นช่วงความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ศึกษาในการสังเคราะห์แบบฟิสเซอร์-โทรป เป็นส่วนใหญ่

เดคเวอร์ (20) ได้เสนอสมการเอมไพริคัลของก๊าซโซลอปในคอลัมน์ฟองก๊าซว่า

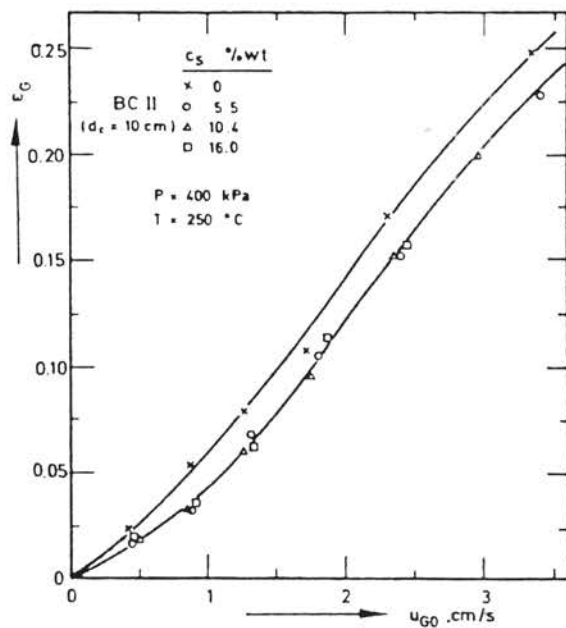
$$\epsilon_G = 0.053 U_{GO}^{1.1} \pm 0.015 \quad \dots\dots\dots (2.2)$$



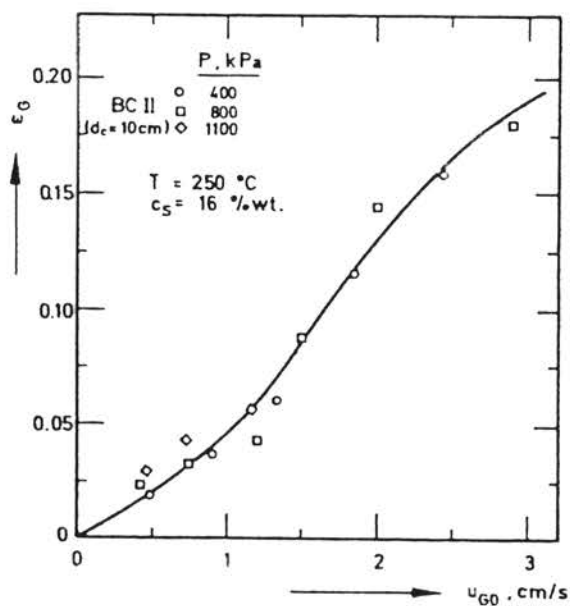
รูปที่ 2.3 ก๊าซโฮลอัปใน BC I เป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิ (20)



รูปที่ 2.4 ก๊าซโฮลอัปใน BC II ที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นฟังก์ชันกับความเร็ว
 ก๊าซขาเข้า (20)



รูปที่ 2.5 อิทธิพลของปริมาณอนุภาคของแข็งต่อก๊าซไหลอัด (20)



รูปที่ 2.6 อิทธิพลของความดันต่อก๊าซไหลอัด (20)

จากการศึกษาการสังเคราะห์แบบฟิสเซอร์-โทรป ในเตาปฏิกรณ์เคมีแบบสเลอร์รี ค่า ϵ_G ของคาร์ล เคอร์แม็งค์และผู้ร่วมงาน (Calderbank et al.) (1963)(16) เมื่อใช้ขี้ผึ้ง (wax) ในคอลัมน์เส้นผ่าศูนย์กลาง 5 ซม. และอุณหภูมิ 265°C จะมีค่าต่ำกว่าที่คำนวณได้ เคคเวออร์เชื่อว่ามีผลมาจากการให้ตัวกระจายก๊าซที่ต่างกัน ฟารีย์และเรย์ (Farley and Ray) (1964)(31) ทำการทดลองในคอลัมน์เส้นผ่าศูนย์กลาง 24.4 ซม. ให้ตัวกระจายก๊าซเหมือน เคคเวออร์(20) ก๊าซไฮลอปที่วัดที่ความเร็ว 7 ซม./วินาที มีค่า 0.45 ซึ่งตรงกับที่คำนวณได้จาก สมการที่ 2.2 ถึงแม้จะมีการรายงานเพียงค่าเดียวก็พอสรุปได้ว่า สมการที่ 2.2 สามารถใช้ได้กับคอลัมน์ที่มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางที่ใหญ่กว่าของ เคคเวออร์ และใช้ได้กับความเร็วของก๊าซที่สูงถึง 7 ซม./วินาที และบางทีอาจใช้ได้กับค่าที่สูงกว่านี้

2.3.2 พื้นที่อินเตอร์เฟเชียลระหว่างก๊าซกับของเหลว

(Gas/Liquid Interfacial Area)

พื้นที่อินเตอร์เฟเชียลระหว่างก๊าซกับของเหลว (a) คำนวณได้จากสมการ

$$a = \frac{6\epsilon_G}{d_s^*} \quad \dots\dots\dots (2.3)$$

d_s^* = เส้นผ่าศูนย์กลางเฉลี่ย เซาเตอร์ของฟองก๊าซ, ซม.

(Sauter mean bubble diameter)

โคลเบล (1982)(48) ได้ทดสอบค่า d_s^* ด้วยการถ่ายภาพ จะมีค่าเฉลี่ย 0.7 มม. และจะเป็นอิสระจากความเร็วก๊าซ อุณหภูมิและความดัน เมื่อแทนค่า d_s^* ในสมการที่ 2.3 จะได้

$$a = 4.5 U_G^{1.1} \quad \dots\dots\dots (2.4)$$

a มีหน่วย cm^{-1} และ U_G = ความเร็วซูเปอร์ฟิเชียลของก๊าซ, ซม./วินาที

จากการทดลองของคาร์ล เคอร์แม็งค์ (16) ค่าพื้นที่อินเตอร์เฟเชียลระหว่างก๊าซกับของเหลวในขี้ผึ้งที่ 265°C ที่วัดโดยวิธีส่งผ่านลำแสง (light-transmission) จะให้ค่าประมาณหนึ่งในสามของค่าที่คำนวณได้จากสมการที่ 2.4 อย่างไรก็ตาม เคคเวออร์ยืนยันว่า วิธีการถ่ายภาพจะมีข้อผิดพลาดน้อยกว่า 30% และเชื่อว่าผลที่ต่างกัน เกิดจากคาร์ เคอร์แม็งค์ใช้บอลล์และโคน (ball and cone) เป็นตัวกระจายก๊าซ ส่วน เคคเวออร์ใช้แผ่นโลหะกลมเป็นตัวกระจายก๊าซ

2.3.3 สัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวลในของเหลว (k_L)

(Liquid Side Mass Transfer Coefficients)

คาร์ลเคอร์แบ็งค์และมูยั้ง (Calderbank and Moo-Young) (15) ได้เสนอความสัมพันธ์เอมไพริกัล สำหรับฟองก๊าซที่มีเส้นผ่านศูนย์กลาง (d_B) น้อยกว่า 2.5 มม. ดังนี้

$$k_L S_C^{2/3} = 0.31 \left(\frac{\mu \Delta \rho L g}{\rho_L^2} \right)^{1/3} \dots\dots\dots (2.5)$$

$$S_C = \text{ชมิคินัมเบอร์ (Schmidt number)} = \frac{\mu}{\rho D}$$

$$\rho_L = \text{ความหนาแน่นของของเหลว, กรัม/ซม.}^3$$

$$g = \text{ความเร่ง (gravitational acceleration), ซม./วินาที}^2$$

$$\mu = \text{ความหนืด, ปาสคาล.วินาที}$$

$$D = \text{อัตราการแพร่ (Diffusivity), ซม.}^2/\text{วินาที}$$

ค่าอัตราการแพร่ (D) หาได้จากความสัมพันธ์ของโซโววา (Sovava) (1976) (51)

$$D = \frac{3.374 \times 10^{-4}}{\mu_L^{0.5} V_G^{0.6}} \dots\dots\dots (2.6)$$

$$\mu_L = \text{ความหนืดของของเหลว, เซนติพอยต์}$$

$$V_G = \text{ปริมาตรโมลของก๊าซ (molar volume of the gas), ซม.}^3/\text{โมล}$$

รูปที่ 2.7 แสดงการเปรียบเทียบค่า k_L ที่ได้จากการทดลองกับค่า k_L ที่คำนวณได้จากสมการที่ 2.5 ค่า k_L ที่ได้จากการทดลองจะต่ำกว่าการคำนวณ ซึ่งเคคเวอร์ให้ความเห็นว่าความผิดพลาดนี้เกี่ยวข้องกับการประมาณค่าอัตราการแพร่

2.3.4 การถ่ายเทความร้อน (Heat transfer)

การทดลองหาสัมประสิทธิ์การถ่ายเทความร้อน (heat transfer coefficient)

(h) ทำโดยการจุ่มแท่ง ความร้อนลงในไฮโดรคาร์บอนเหลวต่างๆ ได้แก่ ไซลีน (xylene), โคกาซิน (kogasine), เดคาลิน (decalin) และ พาราฟิน (paraffin) ที่มีก๊าซกระจาย

อยู่ที่อุณหภูมิ 143°C นำมาเขียนกราฟเป็นฟังก์ชันกับ U_G ดังรูปที่ 2.8 ค่าความชันที่ได้จะอยู่ระหว่าง 0.2 ถึง 0.27 ความสัมพันธ์ของ h จะเป็นไปตามความสัมพันธ์

$$\left(\frac{h}{\rho C_p U_G}\right)_{\infty} \left(\frac{U_G^3}{g\nu}\right)^{-1/4} \left(\frac{\mu C_p}{k}\right)^{-1/2} \dots\dots\dots (2.7)$$

เมื่อจัดให้อยู่ในรูปค่าไร้มิติ (dimensionless number) จะได้

$$St = \beta (Re Fr Pr)^{-1/4} \dots\dots\dots (2.8)$$

β = ค่าคงที่

St = สแตนตันนัมเบอร์ (Stanton number) = $\frac{h}{\rho C_p U_{G0}}$

Re = เรโนลด์นัมเบอร์ (Reynold number) = $\frac{U_{G0} d_s \rho}{\mu}$

Fr = ฟลูด์นัมเบอร์ (Froude number) = $\frac{U_{G0}^2}{gd_s}$

Pr = แพรนด์นัมเบอร์ (Prandtl number) = $\frac{\mu C_p}{k}$

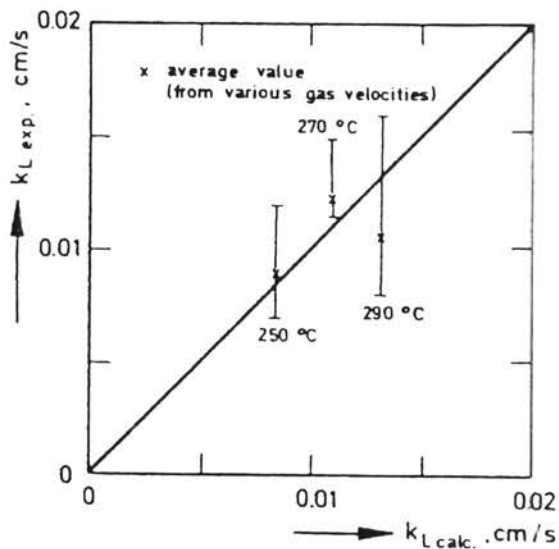
h = สัมประสิทธิ์การถ่ายเทความร้อน, จูล/(m^2 .วินาที.เคลวิน)

k = ค่าการนำความร้อน (heat conductivity) จูล/(m .วินาที.เคลวิน)

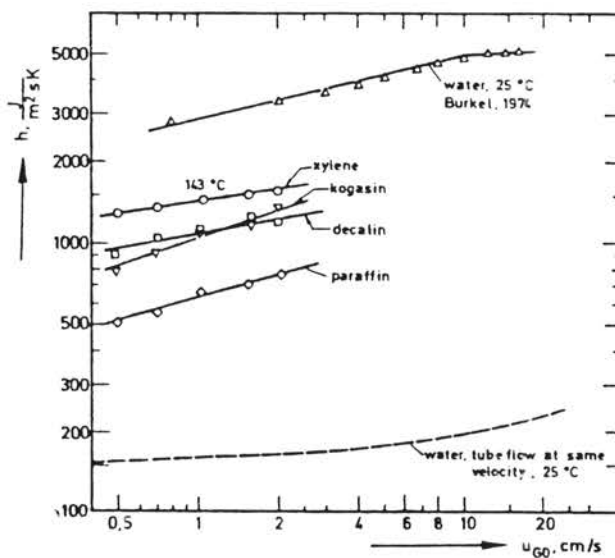
C_p = ค่าความจุความร้อนจำเพาะ (Specific heat capacity), จูล/(กรัม.เคลวิน)

d_s = เส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของอนุภาคของแข็ง, ซม.

ν = ความหนืดคิเนมาติก (kinematic viscosity), $\text{cm}^2/\text{วินาที}$



รูปที่ 2.7 เปรียบเทียบค่า k_L จากการทดลองของเดคเวอ์ กับค่า k_L ที่ คำนวณจากความสัมพันธ์ของคาร์ล เดอร์เบงค์และนุ้ยง (20)

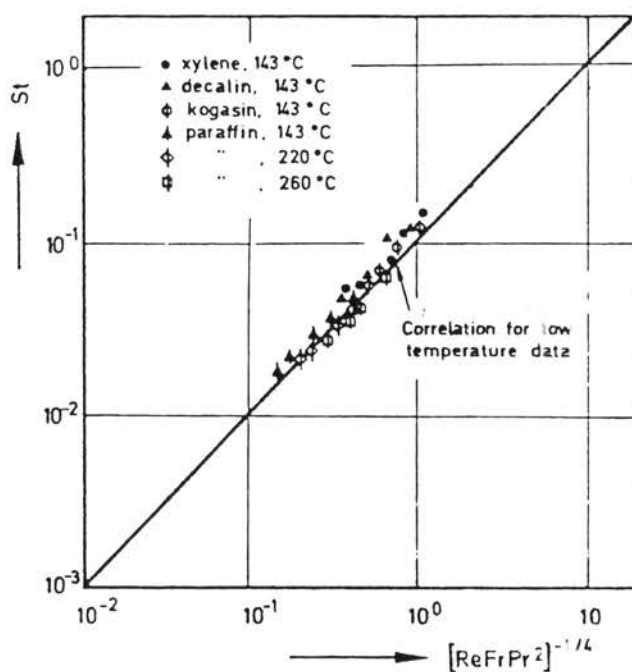


รูปที่ 2.8 สัมประสิทธิ์การถ่ายเทความร้อนของไฮโดรคาร์บอนเหลว เป็นฟังก์ชัน กับความเร็วของก๊าซขาเข้า ที่อุณหภูมิ 143 °ซ (20)

ข้อมูลทางฟิสิกส์เคมีของไฮโดรคาร์บอนเหลวต่างๆ รวบรวมไว้ในตารางที่ 2.2 นำมาคำนวณค่าตัวเลขไร้มิติต่างๆ แล้วนำมาเขียนกราฟโดยใช้สมการที่ 2.8 ดังรูปที่ 2.9

ตารางที่ 2.2 คุณสมบัติทางฟิสิกส์เคมีของไฮโดรคาร์บอนเหลวที่ใช้ในการวัดการถ่ายเทความร้อน(20)

Liquid media	T, °C	ρ , g/cm ³	μ , mPa s	k J/m s K	C _p , J/kg K	σ , dyn/cm
xylene	143	(0.75)	0.21	0.116	2218	(19)
Kogasin	143	0.68	0.41	0.144	2135	18.0
decalin	143	0.78	0.49	0.101	2092	22.0
paraffin	143	0.73	13.0	0.169	2927	29.1
	220	0.69	4.0	0.165	2927	24.0
	260	0.67	2.0	0.162	2927	21.2



รูปที่ 2.9 ความสัมพันธ์ของตัวเลขไร้มิติของไฮโดรคาร์บอนเหลวตามสมการที่ 2.8(20)

ผลของข้อมูลจากการทดลอง และการคำนวณด้วยสมการที่ 2.8 จะมีความสัมพันธ์กันดี มาก จะให้ค่าความชัน (β) = 0.1 ที่ให้เห็นว่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทความร้อนที่ได้จากการทดลอง จะขึ้นกับความแตกต่างของอุณหภูมิระหว่างผิวของแหล่งความร้อนกับของเหลวทั้งหมดค่อนข้างมาก เคคเวอร์สรุปว่าการถ่ายเทความร้อนของชั้นสเลอรี่ในคอลัมน์ฟองก๊าซ ที่อนุภาคของแข็งมีขนาด น้อยกว่า 100 ไมครอน จะสามารถแทนได้ด้วยสมการที่ 2.8 โดยให้ $\beta = 0.1$

2.3.5 การถ่ายเทมวลระหว่างของเหลวกับของแข็ง

(Liquid-Solid Mass Transfer)

การวัดการถ่ายเทความร้อน ที่ให้เห็นว่า อนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในกระบวนการฟิสเซอร์-โทรปสเลอรี่ สามารถทำให้วัฏภาคของเหลว มีลักษณะเป็นเนื้อเดียวกัน (homogeneously) ได้ ดังนั้นพอสรุปโดยประมาณได้ว่า อนุภาคไม่สามารถเคลื่อนที่ได้โดยอิสระ ภายใต้สภาวะนี้ สัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวลระหว่างของเหลวกับของแข็ง สามารถหาได้จากสมการ

$$Sh = \frac{k_s d_s}{D} = 2 \quad \dots \dots \dots (2.9)$$

Sh = เซอร์วูดนัมเบอร์ (Sherwood number)

k_s = สัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวลระหว่างของเหลวกับของแข็ง, ซม./วินาที

ความสัมพันธ์ที่ได้นี้จะอยู่ในช่วงจำกัดขั้นต่ำของ k_s หากใช้ร่วมกับ พื้นที่ผิวจำเพาะของของเหลวและก๊าซ (specific liquid-solid surface area, a_s) จะสามารถประมาณค่าความต้านทานการถ่ายเทมวลระหว่างของเหลวกับของแข็งได้ (liquid-solid mass transfer resistance) ($1/k_s a_s$) โดยที่ a_s มีหน่วย ซม.²/ซม.³ ของชั้นแขวนลอยของก๊าซ-ของเหลว-ของแข็ง หาได้จากสมการ

$$a_s = \frac{6(1 - \epsilon_G)}{d_s} \rho_{LS} c_s \quad \dots \dots \dots (2.10)$$

ρ_{LS} = ความหนาแน่นของของเหลวและของแข็ง, กรัม/ซม.³

c_s = ความเข้มข้นของของแข็ง, % น้ำหนัก $\left(\frac{100 \times \text{น้ำหนักของของแข็ง}}{\text{น้ำหนักสเลอรี่}} \right)$

ค่าความต้านทานการถ่ายเทมวลระหว่างของเหลวกับของแข็งมักใช้เปรียบเทียบกับสัมพัทธ์กับความสำคัญของความต้านทานการขนส่ง (transport resistance) ในเตาปฏิกรณ์เคมีแบบสเลอรรี่ การที่มีพื้นที่ผิวของอนุภาคของแข็งที่แขวนลอยมาก ความต้านทานที่ผิวระหว่างของเหลวกับของแข็งสามารถตัดทิ้งไปได้ เฉพาะช่วงจำกัดขั้นต่ำของ k_s

2.3.6 ช่วงการไหลและผลการดัดแปลงใช้กับเตาปฏิกรณ์เคมีแบบสเลอรรี่คอลัมน์ฟองก๊าซ (Flow Regimes and Effective Application of Slurry Column Reactors)

ข้อมูลส่วนใหญ่ของระบบอะลูมิเนียมออกไซด์/พาราฟิน/ก๊าซไนโตรเจน ที่ศึกษาโดยเดคเวอร์ (20) ที่ให้เห็นว่าเตาปฏิกรณ์เคมีแบบสเลอรรี่คอลัมน์ฟองก๊าซสามารถทำให้เป็นคอลัมน์ฟองก๊าซสองวัฏภาคได้ โดยการใช้อนุภาคของแข็งที่มีขนาดน้อยกว่า 50 ไมครอน และความเข้มข้นของอนุภาคของแข็งไม่เกิน 16% น้ำหนัก ดังนั้นช่วงการไหลที่ศึกษาในเตาปฏิกรณ์เคมีคอลัมน์ฟองก๊าซสองวัฏภาคสามารถนำมาดัดแปลงใช้กับระบบสเลอรรี่ของฟิสเซอร์-โทรปได้

ลักษณะการไหลขึ้นของฟองก๊าซสามารถแบ่งได้เป็นสามช่วงการไหล แต่ละช่วงการไหลจะเกิดขึ้นเมื่อมีการเพิ่มอัตราการไหลของก๊าซ (20, 79) ดังรูปที่ 2.10

1) ช่วงการไหลบับหรือช่วงการไหลเอกพันธ์ (Bubbly flow or homogeneous flow)

ลักษณะการไหลชนิดนี้จะเกิดที่ความเร็วของก๊าซช้า ขนาดของฟองก๊าซจะมีขนาดเดียวกันหมดและเท่ากับรูของตัวกระจายก๊าซ ฟองก๊าซที่ไหลขึ้นจะไม่ถูกรบกวนจากคอลัมน์และไม่มี การชนกันระหว่างฟองก๊าซ

2) ช่วงการไหล เชน เทอร์นบูลแลนต์หรือช่วงการไหลวิวิธพันธุ์ (Churn-turbulent or heterogeneous regime)

ช่วงการไหลนี้จะเกิดเมื่อความเร็วของก๊าซเพิ่มขึ้น ($U_G > 5$ ซม./วินาที) และเตาปฏิกรณ์มีความสูงมากพอ (มากกว่า 1 เมตร) การรวมกันของฟองก๊าซจะเกิดขึ้น จะมีฟองก๊าซใหญ่ปรากฏในชั้นแขวนลอย อย่างไรก็ตามฟองก๊าซจะไม่โตขึ้นจนมีที่สิ้นสุด ฟองก๊าซจะมีสมดุลระหว่างการรวมกันและการแตกออก

3) ช่วงการไหลสลัค

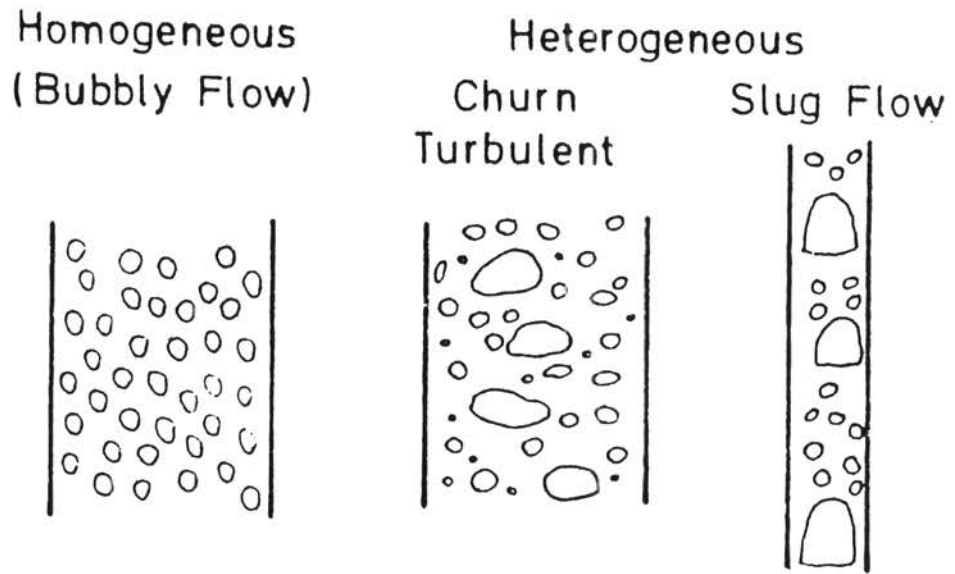
(Slug flow)

ลักษณะการไหลแบบนี้จะเกิดในคอลัมน์ที่มีขนาดเล็ก และที่อัตราการไหลของก๊าซสูง ลักษณะการไหลคล้ายกับช่วงการไหลวิวพันธุ์ มีฟองก๊าซใหญ่เกิดขึ้นไม่มากนัก แต่จะมีขนาดใหญ่เท่าเส้นผ่าศูนย์กลางของท่อ ขนาดของฟองก๊าซจะถูกรักษาไว้โดยผนังท่อและมีการเกิดสลัค ช่วงการไหลนี้ จะพบได้ในท่อที่มีเส้นผ่าศูนย์กลางเล็กจนถึง 0.15 เมตร

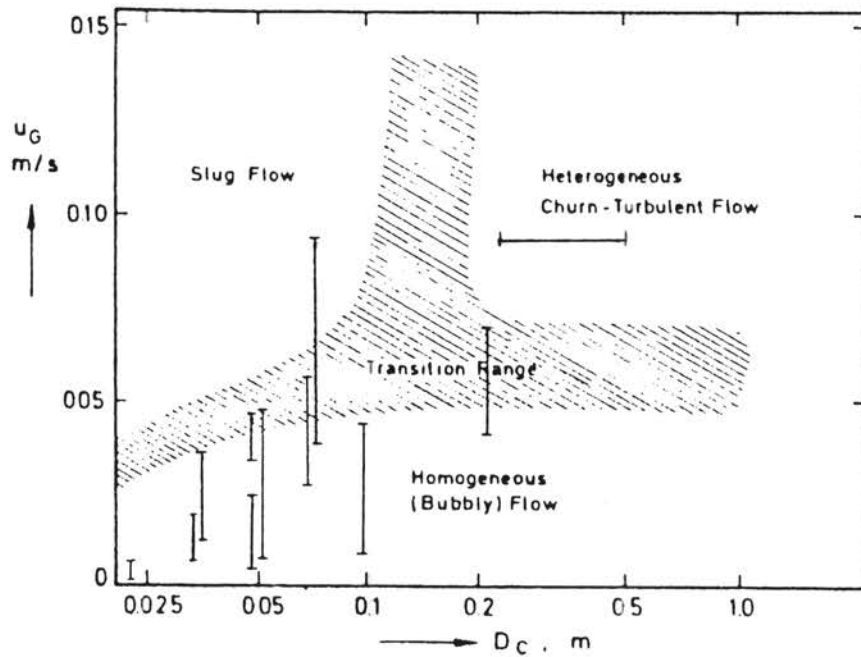
ลักษณะช่วงการไหลต่างๆ ของระบบสองวัฏภาคในเตาปฏิกรณ์เคมีแบบสเลอว์รีคอลัมน์ ฟองก๊าซ จะเป็นฟังก์ชันกับความเร็วของก๊าซและขนาด เส้นผ่าศูนย์กลางของเตาปฏิกรณ์เคมี (รูปที่ 2.11) ซึ่งทั้งสองเป็นตัวที่มีอิทธิพลสำคัญ ช่วงทรานซิชันระหว่างช่วงการไหลต่างๆ จะไม่ชัดเจนนักมีข้อจำกัดขึ้นกับความสูงของชั้นแขวนลอย, ชนิดของตัวกระจายก๊าซ, ความเร็วของของเหลว และคุณสมบัติทางฟิสิกส์เคมีของตัวกลางของเหลว

ชอมป์และผู้ร่วมงาน (Schumpe et.al.) (1979) (76) ได้ศึกษาสมรรถนะของเตาปฏิกรณ์เคมีคอลัมน์ฟองก๊าซในช่วงการไหลต่างๆ และให้ความเห็นว่า ปฏิกริยาที่เกิดช้าควรให้ช่วงการไหลเอกพันธ์ ซึ่งจะให้ผลผลิตเชิงเวลาสเปซ (space-time-yield) สูงที่การเปลี่ยนรูปที่ต้องการ และแนะนำการเลือกเส้นผ่าศูนย์กลางของเตาปฏิกรณ์ว่า ถ้า d_R น้อยกว่า 10 ซม. ควรปฏิบัติงานในช่วงการไหลเอกพันธ์ สำหรับเตาปฏิกรณ์ที่เส้นผ่าศูนย์กลางใหญ่ขึ้น ไม่ควรใช้ความเร็วของก๊าซมากกว่า 10 ซม./วินาที ทั้งนี้เพื่อป้องกันการเกิดช่วงการไหลสลัค และหลีกเลี่ยงค่าพื้นที่อินเตอร์เฟสเซียลมีค่าน้อย อันเป็นผลให้มีการแปลงรูปน้อยลง

จากรูปที่ 2.11 แสดงเส้นทึดต่างๆ ที่มีผู้ศึกษาการสังเคราะห์แบบฟิสเซอร์-โทรป ในเตาปฏิกรณ์เคมีแบบสเลอว์รีคอลัมน์ฟองก๊าซในอดีตและปัจจุบัน จะเห็นว่ามีการศึกษาทุกช่วงการไหล แต่ส่วนใหญ่อยู่ในช่วงการไหลเอกพันธ์



รูปที่ 2.10 ช่วงการไหลในคอลัมน์พองก๊าซ (79)



รูปที่ 2.11 ช่วงการไหลเป็นฟังก์ชันกับความเร็วของก๊าซและ เส้นผ่าศูนย์กลางของ เตาปฏิกรณ์เคมี (79)