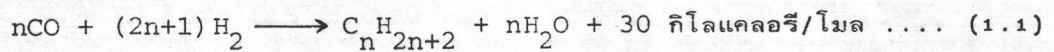


บทที่ 1

บทนำ

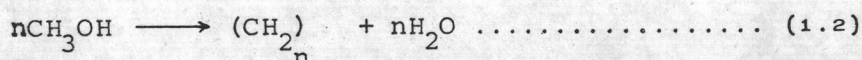


จากวิกฤตการณ์พลังงานที่ผ่านมา ทำให้เกิดการตื่นตัวที่จะหาวิธีสังเคราะห์น้ำมันขึ้น
ทดแทนน้ำมัน เชื้อเพลิงจากน้ำมันดิบตามธรรมชาติ กระบวนการสังเคราะห์แบบฟิสเชอร์-โทรปช์
(Fischer-Tropsch) เป็นกระบวนการหนึ่งซึ่งได้รับความสนใจมาก เป็นการสังเคราะห์โดยใช้
ตัวเร่งปฏิกิริยาดังสมการที่ 1.1 (1)



อย่างไรก็ตามสำหรับกระบวนการ ฟิสเชอร์-โทรปช์ นี้มีข้อเสียคือ

1. ผลิตภัณฑ์ประกอบด้วยสารไฮโดรคาร์บอนชนิดต่าง ๆ ซึ่งเป็นสารอโรมาติก
(aromatic) ที่มีคุณภาพต่ำ
2. ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีค่าออกเทน (octane number) ต่ำ สำหรับใช้เป็นน้ำมันก๊าซโซลีน
ต่อมา Chang และ Silvestri (2) จากบริษัทโมบิล จำกัด ได้วิจัยกระบวนการ
ใหม่แบบง่าย ๆ ในการเปลี่ยนเมทานอลและสารอินทรีย์ที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบ (oxygen-
containing compounds) เป็นสารไฮโดรคาร์บอนและสำหรับ เมทานอลสามารถเขียนสมการ
ที่ 1.2



โดยเรียกกระบวนการนี้ว่า "กระบวนการโมบิล" (Mobil Process) ซึ่งให้ผลิตภัณฑ์ที่มีค่า
ออกเทนสูงประมาณ 95 ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นซีโอไลต์สังเคราะห์ (synthetic zeolite)
ชนิดใหม่ที่อยู่ในรูปของกรด (acid form) เรียกว่า ZSM-5 มีส่วนประกอบหลักคือ ซิลิกาและ
อลูมินา หลังจากนั้นได้มีการวิจัยโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโครงสร้าง ส่วนประกอบและกระบวน
การเชิงวิศวกรรม (engineering process) ที่แตกต่างกันในการเปลี่ยนเมทานอลเป็นสาร
ไฮโดรคาร์บอนดังตารางที่ 1.1 ซึ่งยังเป็นการทดลองในระดับห้องปฏิบัติการหรือขนาดโรงงาน
ต้นแบบ (pilot plant) เท่านั้น (3)

จากการศึกษาพบว่า การเปลี่ยนแปลงผลได้ (yield) ของผลิตภัณฑ์ที่ได้นั้นสามารถ
ทำได้โดยการเปลี่ยนสภาวะของการผลิต ชนิดของสารตั้งต้น และคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา
ในการควบคุมคุณสมบัติของการเลือกผลิตภัณฑ์ (product selectivity) จากคุณสมบัติของ
ตัวเร่งปฏิกิริยานั้นสามารถทำได้โดยการเปลี่ยนรูปทรงเรขาคณิตของโพรง (cavity) และมีติ

ของช่อง (channel dimensions) (4)

ตารางที่ 1.1 การเปรียบเทียบงานวิจัยเกี่ยวกับการเปลี่ยนเมทานอลเป็นสารไฮโดรคาร์บอน (3)

ref	reactor	catalyst	temp, °C	LHSV (MWSHV), h ⁻¹	convn, %	productivity, kg/(kg-h) (kg/(L-h))	hydrocarbons distribution, ^a wt %			
							C ₂ + C ₂ '	C ₃ + C ₃ '	C ₄ + C ₄ '	aromati
Chang and Silvestri (1977)	fixed bed	zeolite	371	108	47.5	20 ^b (12)	0.1 + 12.4	2.5 + 26.7	7.8 + 15.8	6.6
Liederman et al. (1978)	fluid bed	zeolite	371	0.77 ^b (1)	98.18	0.432 (0.25) ^b	0.1 + 6.54	2.37 + 7.9	11.7 + 6.24	26.91
Derouane et al. (1978)	fixed bed	HZSM-5	350	2.48	100	1.41 ^b (0.85)	3.4 ^c	16.4 ^c	24.3 ^c	29.2 ^c
Chang et al. (1978)	fixed bed, 353 psig	ZSM-5	371	0.9 ^b (1.5)	97	0.5 (0.3) ^b		30.2		45.5
Lee et al. (1978)	fluidized bed, 25 psig	ZSM-5	420	(1.0)	99.8	0.435 (0.25) ^b	5.6	5.9 + 5.0	16.2 + 7.3	20.0
Anderson et al. (1979)	fixed bed	ZSM-5	400		100		2.9 + 0.0 ^c	10.3 + 0 ^c	8.4 + 0.0 ^c	78.4 ^c
Chang et al. (1979)	fixed bed, 50 atm	ZSM-5	370	1.2	90	0.61 ^b (0.37)	0.8	6.0	12.4	34.8
Dejaifve et al. (1980)	fixed bed	HZSM-5	372	7.9 ^b (10.27)	81.2 ^c	3.9 (2.34) ^b	18.1 ^c	32.1 ^c	27.4 ^c	9.5 ^c
Anthony and Singh (1980)	Berty autoclave	chabazite	418	0.33	50	0.12 ^b (0.07)	5 + 8	8 + 5		
Kaeding and Butter (1980)	fixed bed	ZSM-5	500	0.77 ^b (1)	100	0.44 (0.26) ^b	1.2 + 6.8	14.9 + 7.3	19.3 + 6.4	24.5
Kasai et al. (1981)	fixed bed	pyrazinium salts H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	285		23.1	0.001 (0.0006) ^b	0.4 + 61 ^c	1.4 + 13.1 ^c	1.9 + 3.5 ^c	
Dettmeier et al. (1982)	fixed bed	H-chabazite	350-430	0.65-5.2 ^b (0.5-4)	70	0.25 (0.15) ^b	10 + 40 ^d	0 + 38	0 + 6	
Fox (1982)	fixed bed (2 stages)	ZSM-5	400-420		100		1.09	7.65	15.19	39.68
Liu et al. (1983)	fluid bed	modified AW 500	430	0.3 ^b (0.4)	100	0.16 (0.1)	2.4 + 30.2	17.6 + 32.5	4.05 + 6.3	
Mihail et al. (1983)	fixed bed	modified zeolite	340-410	1.3	97	0.68 (0.40)	0.46 + 16.1	6.9 + 11.96	10.3 + 5.98	20.2

^aC_n, C_n' : paraffins and olefins, respectively, with n carbon atoms. ^bThe catalyst was supposed to have the density 0.6 g/cm³. ^cIn carbon atom ^dC₁-C₄ paraffins. ^emol % composition.

เมื่อไม่นานมานี้ Professor T. Inui (5) พบว่าองค์ประกอบสำคัญที่สุดของตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อให้ได้คุณสมบัติการเลือกผลิตภัณฑ์ก๊าซโซลีนสูงจะขึ้นกับความว่างในการเกิดปฏิกิริยาการสังเคราะห์เลือก (selective synthesis activity) สำหรับสารโอลิฟินโมเลกุลต่ำ (lower olefin) และสารโอลิโกเมอร์ (oligomer) ของจำนวนคาร์บอนที่เหมาะสมของสารโอลิฟินนั้น โดยได้ทดลองแทนที่อลูมิเนียมในตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ด้วยโลหะต่าง ๆ รวมทั้งวานาเดียม (vanadium) ซึ่งโลหะแต่ละชนิดจะเปลี่ยนรูปทรงเรขาคณิตของช่องว่างและมีมิติของช่อง และให้การกระจายของผลิตภัณฑ์ต่างกัน

ตารางที่ 1.2 การเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติการเลือกผลิตภัณฑ์ของเมทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาเมทัลโลซีลิกเนตหลาย ๆ ชนิด (5)

(C-wt %)

Catal	Si/Ca	Si/V	Si/Cr	Si/Sc	Si/Mn	Si/Ce	Si/La	Si/Al	Si/Ti	Si/Zr	Si/Ni	Si/Fe	Si/Pt	Si/Co
C ₁	0.3	0.3	0.3	0.4	0.4	0.3	0.4	0.4	0.4	1.1	0.4	0.3	0.4	0.3
C ₂₋₄	12.4	12.8	13.7	14.6	12.6	14.5	13.9	15.0	12.4	12.5	15.1	12.4	12.0	13.3
C ₂₋₄ ⁻	24.1	25.4	24.6	28.1	30.1	28.9	31.4	31.8	36.1	36.0	34.4	38.9	41.8	41.1
C ₅ ⁺	42.9	40.8	39.7	37.7	38.0	36.6	33.1	34.5	35.1	32.3	31.5	33.9	29.7	29.6
Aroma	20.3	20.7	21.7	20.2	18.9	19.7	21.2	18.3	16.0	18.1	18.6	14.5	16.1	15.7
C ₅ ⁺ + A	63.2	61.5	61.4	57.9	56.9	56.3	54.3	52.8	51.1	50.4	50.1	48.4	45.8	45.3

Reaction condition : Feed gas composition, 20 % MeOH + 80 % N₂; GHSV = 2,000 h⁻¹, 300 °c ; Methanol conversion, 100 % in every case.

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาวานาโดซิลิเกต (Vanadosilicate) นั้นจากการทดลองที่ผ่านมาพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาวานาโดซิลิเกตที่มีอัตราส่วนของซิลิกาต่อวานาเดียมหรือ Si/V (Silica/Vanadium) เท่ากับ 90 เมื่อมีเงื่อนไขการทำปฏิกิริยาที่เหมาะสมจะได้ผลิตภัณฑ์ที่มีปริมาณสารโอลิฟินโมเลกุลต่ำสูง หรือมีคุณสมบัติการเลือกผลิตภัณฑ์สารโอลิฟินที่มีโมเลกุลต่ำสูง ซึ่งสารต่าง ๆ เหล่านี้เป็นวัตถุดิบสำคัญสำหรับอุตสาหกรรมปิโตรเคมีทั่วไป ดังนั้นการศึกษาเบื้องต้นจึงเป็นสิ่งที่น่าสนใจซึ่งในปัจจุบันได้มีการทดสอบทางด้านปฏิกิริยาทางวิศวกรรม (reaction engineering test) สำหรับทางด้านจลนพลศาสตร์ก็เป็นข้อมูลในการออกแบบเครื่องปฏิกรณ์ (reactor) ซึ่งยังไม่มีการเริ่มทำวิจัย

ในงานวิจัยนี้จะทำการศึกษาเกี่ยวกับแบบจำลองทางจลนพลศาสตร์ของกลไกปฏิกิริยาในขั้นเริ่มต้น (initial stage) ของปฏิกิริยาการเกิดสารไฮโดรคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยาวานาโดซิลิเกตที่ Si/V เท่ากับ 90 ที่อุณหภูมิ 280, 320 และ 360 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บรรยากาศ และหาค่าพลังงานกระตุ้นที่ปรากฏ (apparent activation energy) ของปฏิกิริยาการเกิดสารไฮโดรคาร์บอนขั้นเริ่มต้นในช่วงอุณหภูมิดังกล่าว