

การศึกษาการสังเคราะห์แบบฟิสเชอร์-โทรมโทยใช้เตาปฏิกรณ์เคมีแบบฟลูอิไดซ์เบด



นายฉิ่งฉาย พรหมชาติ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาคำหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พ.ศ. 2528

ISBN 974-564-091-3

008959

I16577620

A STUDY OF FISCHER-TROPSCH SYNTHESIS
BY USING A FLUIDIZED BED REACTOR

Mr. Phungphai Phanawadee

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Engineering
Department of Chemical Engineering

Graduate School
Chulalongkorn University

1985

ISBN 974-564-091-3

หัวข้อวิทยานิพนธ์

การศึกษาการสังเคราะห์แบบฟิสเซอร์-โทรมโกลิไซ์เอาปฏิกิริยาเคมี
แบบฟลูออไรด์เบก

ไทย

นายฝั่งฉาย พรรณนาค

ภาควิชา

วิศวกรรมเคมี

อาจารย์ที่ปรึกษา

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ปิยะสาร ประเสริฐธรรม



บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัยนี้เป็นส่วนหนึ่ง
ของการศึกษาค้นคว้าหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

[Signature]

คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

(รองศาสตราจารย์ ดร.สุประทีฐ บุนนาค)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

[Signature]

ประธานกรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ชัยฤทธิ์ สักยาประเสริฐ)

[Signature]

กรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ปิยะสาร ประเสริฐธรรม)

[Signature]

กรรมการ

(ดร.อรุณี ปานเจริญ)

[Signature]

กรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ สุวิธนา พวงเพิกศึกษ)

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

หัวข้อวิทยานิพนธ์ การศึกษาการสังเคราะห์แบบฟิสเซอร์-โทรมป์โดยใช้เตาปฏิกรณ์เคมี
แบบฟลูอิดไคซ์เบค

ชื่อนิสิต นายฝั่งผาย พรหมวาทิ

อาจารย์ที่ปรึกษา ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ปิยะसार ประเสริฐธรรม

ภาควิชา วิศวกรรมเคมี

ปีการศึกษา 2527



บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการทดลองสังเคราะห์น้ำมันดิบจากก๊าซคาร์บอนมอนนอกไซด์และก๊าซไฮโดรเจน โดยอาศัยการสังเคราะห์แบบฟิสเซอร์-โทรมป์ในเตาปฏิกรณ์เคมีแบบฟลูอิดไคซ์เบค ก๊าซปฏิริยาที่ใช้คือก๊าซปฏิริยาโคบอลท์ของบริษัทฮาร์ชอว์ จำกัด ก๊าซปฏิริยาถูกทำให้มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยเท่ากับ 7.05×10^{-3} ซม. ความเร็วเชิงสเปซสูงประมาณ 650 ชม.^{-1} โดยใช้ความดันหนึ่งบรรยากาศเพื่อหลีกเลี่ยงการเกิดผลิตภัณฑ์ซีมีง อุณหภูมิที่ใช้ประมาณ 240, 210 และ 180 °ซ อัตราส่วน H_2/CO (โดยปริมาตร) ประมาณ 3 และ 2 ผลของการทดลองปรากฏว่าการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิสูง และที่ H_2/CO มีค่าประมาณ 3 ให้การแปลงรูปของก๊าซสังเคราะห์มากกว่าการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่ำและที่ H_2/CO มีค่าประมาณ 2 สำหรับการกระจายของผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนปรากฏว่า ที่อุณหภูมิสูงและ H_2/CO มีค่าสูงให้ผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนชนิดเบาในปริมาณมาก และให้ผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนชนิดหนักในปริมาณน้อย สำหรับการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่ำและ H_2/CO มีค่าต่ำจะให้ผลในทางกลับกัน

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

D.

Thesis Title A Study of Fischer-Tropsch Synthesis by Using
 a Fluidized Bed Reactor

Name Mr. Phungphai Phanawadee

Thesis Advisor Assistant Professor Piyasarn Praserttham,
 Dr. Ing.

Department Chemical Engineering

Academic Year 1984

ABSTRACT

This thesis is to study the synthesis of crude oil from carbon monoxide and hydrogen via Fischer-Tropsch synthesis by using a fluidized bed reactor. Cobalt catalyst from the Harshaw Ltd. was ground to have mean diameter of 7.05×10^{-3} cm. before packing in the reactor. This study was conducted at atmospheric pressure to avoid production of wax, temperature at 240, 210 and 180°C with the volumetric ratios of H₂ to CO at 3 and 2, and space velocity at 650 hr.⁻¹. The result show that the conversion of synthesis gas is increased with increasing temperature, and 3H₂+1CO gas gives higher conversion than 2H₂+1CO gas. Higher temperature and higher H₂/CO ratio give large amounts of light hydrocarbon products and small amounts of heavy hydrocarbon products, and vice versa.

กิตติกรรมประกาศ

ข้าพเจ้าขอขอบคุณ ผศ.ดร.ปิยะสาร ประเสริฐธรรม ที่ได้ให้ความช่วยเหลือข้าพเจ้า
ทั้งแก่ทุนส่งเสริมงานวิจัย และ ดร.จรัญญา พิทักษ์กุล ที่ได้ให้คำแนะนำที่เป็นประโยชน์อย่าง
มากในด้านการสร้างเครื่องมือทดลอง ข้าพเจ้าขอขอบคุณ นายสุรพงษ์ ศุภจรรยา ที่ได้ช่วย-
เหลือในงานวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ และขอบคุณเพื่อนร่วมงานในห้องปฏิบัติการคากาไลซิส ที่ได้
ช่วยเหลือในการสร้างเครื่องมือทดลอง



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



8

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	จ
กิตติกรรมประกาศ	ฉ
สารบัญชาราง	ช
สารบัญชภาพ	ญ
คำอธิบายสัญลักษณ์	ฉ

บทที่

1. บทนำ	1
2. พลูอิโกเซชัน	7
3. การสังเคราะห์แบบฟิสเซอร์-โทรป	19
4. วิธีทดลองและผลการทดลอง	48
5. วิจารณ์และสรุป	85
เอกสารอ้างอิง	90
ภาคผนวก ก	92
ภาคผนวก ข	94
ประวัติ	97

สารบัญการวาง

การวางที่		หน้า
1.1	แสดงแหล่งพลังงานฟอสซิลของโลก	2
3.1	แสดงข้อมูลทางเทอร์โมไดนามิกส์ที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยา ฟิสเซอร์-โทรป	20
3.2	แสดงลักษณะเฉพาะของการส่งผ่านความร้อนของเตาปฏิกรณ์เคมี	28
3.3	แสดงผลของส่วนผสมและแบบของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา โคบอลต์ (1 ลิตร/กรัมของโคบอลต์/ชม.)	30
3.4	แสดงผลของการใช้ขอเปรียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์-คีเซลกูร์, โคบอลต์ : คีเซลกูร์ = 100 : 100 , 1 ลิตรของ $2H_2+1CO$ /ชม./ กรัมของโคบอลต์ที่ 1 บรรยากาศ	30
3.5	แสดงการกระจายของผลิตภัณฑ์เมื่อใช้ความดันต่างๆกันสำหรับ ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์	39
3.6	แสดงถึงผลของอัตราส่วน H_2/CO ต่อผลิตภัณฑ์สังเคราะห์	40
3.7	แสดงถึงผลของอุณหภูมิของการสังเคราะห์ต่อผลิตภัณฑ์ที่ได้	40
3.8	แสดงผลการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนเบนโทไนท์ ในเตาปฏิกรณ์เคมีแบบฟลูอิดไคซ์เบค	44
3.9	แสดงผลการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนเบนโทไนท์ ในเตาปฏิกรณ์เคมีแบบฟลูอิดไคซ์เบค	45
3.10	แสดงผลสรุปของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีเบนโทไนท์ (ซูปเปอร์- ฟิลโทรล) เป็นตัวพอก	46
4.1	แสดงการกระจายของขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยา	56
4.2	แสดงการหาขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยา	57
4.3	แสดงค่าต่างๆที่วัดได้ในการทดลองเพื่อตรวจสอบการเสื่อมของ ตัวเร่งปฏิกิริยา	58
4.4	แสดงผลของการทดลองเพื่อตรวจสอบการเสื่อมของตัวเร่งปฏิกิริยา	63
4.5	แสดงผลของการทดลองที่สภาวะของการปฏิบัติการต่างๆ	64

การวางที่	หน้า
4.6	แสดงผลของการวิเคราะห์ที่ก๊าซขาออก65
4.7	แสดงผลการทดลองที่สภาวะของการปฏิบัติการต่างๆ68
4.8	แสดงความหนักของก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซคาร์บอนมอนนอกไซด์70
4.9	แสดงความหนักของก๊าซสังเคราะห์ที่สภาวะของการปฏิบัติการต่างๆ70
4.10	แสดงสภาพฟลูอิดไอเซชันของการทดลอง72
4.11	แสดงการกระจายของไฮโดรคาร์บอนตั้งแต่ C ₁ ถึง C ₁₀ ในลักษณะ เปรียบเทียบ75
4.12	แสดงโมลเปรียบเทียบของการเกิดไฮโดรคาร์บอน76
4.13	แสดงค่า α สำหรับการทดลองแต่ละครั้ง83
4.14	แสดงการกระจายของผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนที่สภาวะของ การปฏิบัติการต่างๆ84
5.1	แสดงการกระจายของผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนที่สภาวะของการ- ปฏิบัติการต่างๆโดยรวมกลุ่ม C ₁ -C ₄ และ C ₅ -C ₁₀88
ผ.ช.1	แสดงผลการวิเคราะห์เปรียบเทียบการเกิดไฮโดรคาร์บอนของ ตัวอย่างก๊าซจุกแรก95
ผ.ช.2	แสดงผลการวิเคราะห์เปรียบเทียบการเกิดไฮโดรคาร์บอนของ ตัวอย่างก๊าซจุกที่สอง96

ศูนย์วิจัยทรัพยากร
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญรูป

รูปที่		หน้า
1.1	แสดงการใช้เชื้อเพลิงฟอสซิลของโลก	3
1.2	แสดงกระบวนการของการผลิตเชื้อเพลิงสังเคราะห์และเคมีภัณฑ์จาก ถ่านหินโดยวิธีการสังเคราะห์แบบฟิสเซอร์-โทรบอย่างคร่าวๆ	5
2.1	แสดงปรากฏการณ์ของฟลูอิโดเซชัน	8
2.2	แสดงความสัมพันธ์ของกลุ่มโรมิกเพื่อหาความเร็วสุดท้ายของอนุภาค	15
2.3	แสดงความสัมพันธ์เพื่อหาการขยายตัวของเบกของลูกกลมที่ทำด้วยแก้ว เมื่อของไหลเป็นอากาศ	18
3.1	แสดงชนิดของเตาปฏิกรณ์เคมี	22
3.2	แสดงผลการทดลองของแอนเทอร์สัน	32
3.3	แสดงการกระจายของไฮโดรคาร์บอนที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วย ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์	35
3.4	แสดงการกระจายของตัวเลขคาร์บอนของผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอน จากตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์	36
3.5	แสดงขีปนาวุธของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์-ซอเรีย-คีเซลกูร์ กับ อัตราการไหลของก๊าซ $2H_2+1CO$ ความดัน 10 บรรยากาศ ใน เตาปฏิกรณ์เคมีแบบสองชั้นตอน	37
4.1	แผนภาพของเครื่องมือที่ใช้ในงานวิจัย	49
4.2	เครื่องวัดอัตราการไหลแบบนาโนมิเตอร์	51
4.3	เตาอบและเตาปฏิกรณ์เคมี	52
4.4	ที่สำหรับเก็บตัวอย่างก๊าซขณะร้อน	54
4.5	เครื่องวัดอัตราการไหลแบบพองก๊าซ	54
4.6	แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการไหลของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ กับความแตกต่างของความสูงของปรอทในช่วงการทดลองตรวจสอบ การเลื่อนของตัวเร่งปฏิกิริยา	61

รูปที่	หน้า
4.7	แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการไหลของก๊าซไฮโดรเจน กับความแตกต่างของความสูงของปรอท ในช่วงการทดลอง ตรวจสอบการเลื่อนของตัวเร่งปฏิกิริยา 61
4.8	แผนภาพของเครื่องมือสำหรับการคาลิเบรต 62
4.9	แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการไหลของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ กับความแตกต่างของความสูงของปรอทในช่วงของการทดลอง 66
4.10	แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการไหลของก๊าซไฮโดรเจนกับ ความแตกต่างของความสูงของปรอทในช่วงของการทดลอง 69
4.11.ก	แสดงความสัมพันธ์ระหว่างตัวเลขคาร์บอนกับโมลของไฮโดรคาร์บอน การทดลองที่อุณหภูมิ 242 °ซ H ₂ /CO= 2.79 77
4.11.ข	แสดงความสัมพันธ์ระหว่างตัวเลขคาร์บอนกับโมลของไฮโดรคาร์บอน การทดลองที่อุณหภูมิ 211 °ซ H ₂ /CO= 2.87 78
4.11.ค	แสดงความสัมพันธ์ระหว่างตัวเลขคาร์บอนกับโมลของไฮโดรคาร์บอน การทดลองที่อุณหภูมิ 181 °ซ H ₂ /CO= 2.94 79
4.11.ง	แสดงความสัมพันธ์ระหว่างตัวเลขคาร์บอนกับโมลของไฮโดรคาร์บอน การทดลองที่อุณหภูมิ 241 °ซ H ₂ /CO= 1.84 80
4.11.จ	แสดงความสัมพันธ์ระหว่างตัวเลขคาร์บอนกับโมลของไฮโดรคาร์บอน การทดลองที่อุณหภูมิ 211 °ซ H ₂ /CO= 1.82 81
4.11.ฉ	แสดงความสัมพันธ์ระหว่างตัวเลขคาร์บอนกับโมลของไฮโดรคาร์บอน การทดลองที่อุณหภูมิ 179 °ซ H ₂ /CO= 1.84 82

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

คำอธิบายสัญลักษณ์

- d_p = เส้นผ่านศูนย์กลางของทรงกลมที่มีปริมาตร เท่ากับปริมาตรของอนุภาค
- G_c = 980 กรัม.ซม./ (กรัม-นน.) (วินาที)²
- k = ค่าคงที่สัมประสิทธิ์
- n = ตัวเลขคาร์บอน
- r_p = อัตราเร็วของการโพรเพเกท
- r_t = อัตราเร็วของการสิ้นสุด
- u_{mf} = ความเร็วที่จุดฟลูอิไดเซชันต่ำสุด
- u_o = ความเร็วรูปเปอร์ฟิเซียลของของไหล
- u_t = ความเร็วสุดท้ายของอนุภาค
- C_d = สัมประสิทธิ์แรงต้าน
- D_p = เส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาคมีหน่วยเป็นนิ้ว ใช้ในเรื่องการหาการขยายตัวของเบก
- $Fr_{mf} = \frac{u_{mf}^2}{d_p g} =$ พารามิเตอร์ที่จุดฟลูอิไดเซชันต่ำสุด
- $L =$ ความสูงของเบก
- $L_{max} =$ ความสูงสูงสุดของเบก
- $L_Q =$ ความสูงของเบกที่จุดฟลูอิไดเซชันต่ำสุด ใช้ในเรื่องการหาการขยายตัวของเบก
- $P =$ ความดัน
- $R =$ ค่าคงที่ของก๊าซ
- $Re_p = \frac{d_p \rho_g u_o}{\mu}$ เรโนลด์นัมเบอร์
- $Re_{p,mf} = \frac{d_p u_{mf} \rho_g}{\mu}$ เรโนลด์นัมเบอร์ที่จุดฟลูอิไดเซชันต่ำสุด
- $T =$ อุณหภูมิสัมบูรณ์, เคลวิน
- $V_o =$ ความเร็วรูปเปอร์ฟิเซียลของอากาศ (ฟุต/วินาที) ใช้ในเรื่องการหาการขยายตัวของเบก

v_Q = ความเร็วรูปเปอร์ฟิเซียมที่จุดพลูโกเซชันต่ำสุด (ฟุต/วินาที) ใช้ในเรื่อง
การหาการขยายตัวของเบก

ΔF = พลังงานเสรีที่สภาวะมาตรฐาน

ϵ_m = เศษส่วนของที่ว่าง

μ = ความหนืดของของไหล

ϕ_n = จำนวนโมลของตัวเลขคาร์บอน

ϕ_{n+1} = จำนวนโมลของตัวเลขคาร์บอน

ρ_s = $\frac{\text{พื้นที่ผิวของทรงกลมที่มีปริมาตร เท่ากับปริมาตร ของอนุภาค}}{\text{พื้นที่ผิวของอนุภาค}}$

ρ_g = ความหนาแน่นของของไหล

ρ_s = ความหนาแน่นของอนุภาค

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย