

การศึกษาการเกิดโค้กบนตัวเร่งปฏิกิริยาการแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยา
ในสภาพฟลูอิดไครซ์ของนอร์มัลเฮกซะเดเคน
A Study of Coke Formation on Fluid Catalytic Cracking (FCC)
Catalysts of n-Hexadecane



เอกวิทย์ เพียรอนุรักษ์
Ekkawit Pianhanuruk

๑

เลขที่	QD501 012 2544 ๑.๑
Bib Key	211237
	26 ส.ย. 2544

วิทยานิพนธ์วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี
มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์
Master of Engineering Thesis in Chemical Engineering
Prince of Songkla University
2544

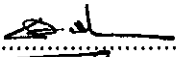
ชื่อวิทยานิพนธ์ การศึกษาการเกิดไค้กบนตัวเร่งปฏิกิริยาการแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยาใน
สภาพฟลูอิดซ์ของนอร์มัลเฮกซะเดเคน

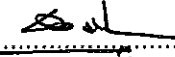
ผู้เขียน นายเอกวิทย์ เพ็ชรอรุณรักษ์
สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี

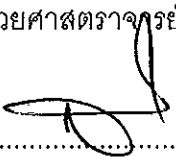


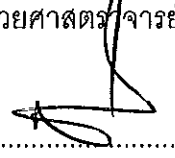
คณะกรรมการที่ปรึกษา

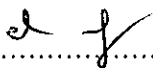
คณะกรรมการสอบ

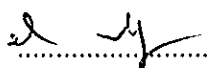
.....ประธานกรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ชาคริต ทองอุไร)


.....ประธานกรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ชาคริต ทองอุไร)

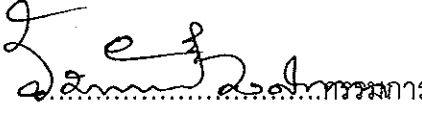
.....กรรมการ
(ดร.สุธรรม สุขมณี)

.....กรรมการ
(ดร.สุธรรม สุขมณี)


.....กรรมการ
(ศาสตราจารย์ ดร.ปิยะสาร ประเสริฐธรรม)

.....กรรมการ
(ศาสตราจารย์ ดร.ปิยะสาร ประเสริฐธรรม)

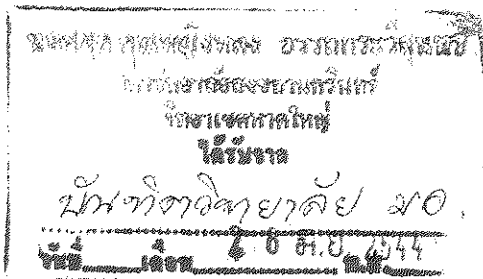
.....กรรมการ
(ดร.จรัญ นุญกาญจน์)

.....กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.สัมพันธ์ วงศ์นาวา)

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ อนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัยนี้เป็นส่วน
หนึ่งของการศึกษา ตามหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี

.....
(รองศาสตราจารย์ ดร.ปิติ ทฤษฎีคุณ)

คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย



Thesis Title A Study of Coke Formation on Fluid Catalytic Cracking (FCC)
 Catalysts of n-Hexadecane
Author Mr. Ekkawit Pianhanuruk
Major Program Chemical Engineering
Academic Year 2000

Abstract

The cracking of n-hexadecane ($n\text{-C}_{16}\text{H}_{34}$) using the Microactivity Test Unit and catalyst from Thai Oil company was conducted. The temperature range was 420-500 °C, the cat/oil ratio was 2.40-4.80 and the WHSV was between 11.28-22.56 hr^{-1} . From the study, an increase in temperature led to an increase in percent conversion and in the amount of coke formation on the catalysts. However, it also led to a decrease in coke selectivity. Increasing the cat/oil ratio led to an increase in percent conversion, coke formation, and coke selectivity. On the other hand, an increase in WHSV led to a decrease percent conversion and a possible increase in coke selectivity. It also resulted in less coke formation on the catalysts. The rate of coke formation was high during the first part of the process which led to a decrease in catalyst activity. Furthermore, the regeneration of catalysts had little effect on the activity of the catalysts. Different catalysts had different activities, and catalysts with high activities had higher rates of coke formation.

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดีโดยความกรุณาให้คำปรึกษา เสนอแนวทางในการวิจัยและการตรวจแก้วิทยานิพนธ์ ตลอดจนชี้แนะแนวทางในการแก้ไขปัญหาที่พบในการทำวิจัยจากผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ชาคริต ทองอุไร ประธานกรรมการที่ปรึกษา ดร.สุธรรม สุขมณี กรรมการที่ปรึกษาร่วม ศาสตราจารย์ ดร.ปิยะสาร ประเสริฐธรรม กรรมการที่ปรึกษาร่วม ดร.จรัญ บุญกาญจน์ กรรมการ และ รองศาสตราจารย์ ดร.สัมพันธ์ วงศ์นาวา กรรมการจากบัณฑิตวิทยาลัย ที่ได้ช่วยแก้ไขวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ให้มีความถูกต้องสมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ขอขอบพระคุณบุคคลากรในภาควิชาวิศวกรรมเคมีทุกๆท่านที่ให้ความช่วยเหลือในด้านต่างๆ ทำให้การวิจัยดำเนินไปได้ด้วยดี และขอขอบพระคุณบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ที่จัดสรรเงินทุนการศึกษาเพื่อสนับสนุนการทำวิจัยในครั้งนี้

ขอกราบขอบพระคุณ คุณพ่อ คุณแม่ และสมาชิกในครอบครัวด้วยความเคารพรักที่ให้การสนับสนุนและเป็นกำลังใจในการศึกษามาโดยตลอด ขอขอบพระคุณเพื่อนๆ พี่ๆ และน้องๆทุกคนสำหรับกำลังใจและความช่วยเหลือต่างๆ ตลอดจนทุกๆท่านที่ได้กล่าวนามมา ณ ที่นี้ ที่มีส่วนช่วยให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จสมบูรณ์ขึ้นได้

เอกวิทย์ เพ็ชรอนุรักษ์

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อ	(3)
Abstract	(4)
กิตติกรรมประกาศ	(5)
สารบัญ	(6)
รายการตาราง	(8)
รายการภาพประกอบ	(10)
คำสำคัญที่ใช้ในงานวิจัย	(13)
บทที่	
1 บทนำ	1
บทนำต้นเรื่อง	1
ตรวจเอกสาร	2
วัตถุประสงค์ของงานวิจัย	22
ประโยชน์ที่ได้รับจากการวิจัย	22
2 วิธีการวิจัย	23
เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการศึกษา	23
วัสดุ	23
ขั้นตอนดำเนินการศึกษา	24
3 ผลและวิจารณ์ผล	26
อิทธิพลของปริมาณไค้กบนตัวเร่งปฏิกิริยา	26
อิทธิพลของอุณหภูมิและอัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสารป้อน	31
อิทธิพลของการฟื้นฟูสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา	40
อิทธิพลของความเร็วปฏิกิริยา	44
อิทธิพลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา	48
4 บทสรุป	52
บทสรุป	52
บรรณานุกรม	53

	หน้า
ภาคผนวก	56
ภาคผนวก ก. สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา	57
ภาคผนวก ข. การลดความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่อง CLY-1 Hydrothermal Aging Unit	58
ภาคผนวก ค. การทดสอบจุลสัมมันตภาพด้วยเครื่อง WFS-1D Microactivity Test Unit	60
ภาคผนวก ง. การวิเคราะห์หาปริมาณโคิกบนตัวเร่งปฏิกิริยา	67
ประวัติผู้เขียน	69

รายการตาราง

ตาราง		หน้า
1	ปฏิริยาสำคัญที่เกิดขึ้นในกระบวนการแตกตัวเชิงเร่งปฏิริยาในสภาพฟลูอิดซ์	12
2	อิทธิพลของความยาวสายโซ่โมเลกุลต่อพลังงานก่อกัมมันต์สำหรับปฏิริยาการแตกตัว	14
3	อิทธิพลของความยาวสายโซ่โมเลกุลต่อเปอร์เซ็นต์การแตกตัว	14
4	ผลของจำนวนครั้งที่ผ่านการทำปฏิริยาของตัวเร่งปฏิริยาต่อเปอร์เซ็นต์การแตกตัวที่อุณหภูมิ 460 องศาเซลเซียส ความเร็วปฏิริยา 16.11 ชั่วโมง ⁻¹ โดยใช้ตัวเร่งปฏิริยา A	26
5	ผลของจำนวนครั้งที่ผ่านการทำปฏิริยาของตัวเร่งปฏิริยาต่อเปอร์เซ็นต์โค้กและการเลือกเกิดโค้กที่อุณหภูมิ 460 องศาเซลเซียส ความเร็วปฏิริยา 16.11 ชั่วโมง ⁻¹ โดยใช้ตัวเร่งปฏิริยา A	28
6	ผลของอัตราส่วนของตัวเร่งปฏิริยาต่อสารป้อน ต่อเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนที่อุณหภูมิ 420,460 และ 500 องศาเซลเซียส , ความเร็วปฏิริยา 15 ชั่วโมง ⁻¹ โดยใช้ตัวเร่งปฏิริยา A	31
7	ผลของอัตราส่วนตัวเร่งปฏิริยาต่อสารป้อนต่อเปอร์เซ็นต์โค้ก (บนพื้นฐานของสารป้อน) และ การเลือกเกิดโค้ก ที่อุณหภูมิ 420,460 และ 500 องศาเซลเซียส ความเร็วปฏิริยา 15 ชั่วโมง ⁻¹ โดยใช้ตัวเร่งปฏิริยา A	35
8	ผลของอัตราส่วนตัวเร่งปฏิริยาต่อสารป้อนต่อ พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิริยา(BET) ที่อุณหภูมิ 420 ,460 และ 500 องศาเซลเซียส ความเร็วปฏิริยา 15 ชั่วโมง ⁻¹ โดยใช้ตัวเร่งปฏิริยา A	39
9	ผลของจำนวนครั้งที่ผ่านการฟื้นฟูสภาพของตัวเร่งปฏิริยาต่อเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนของนอร์มัลเฮกซะเดเคนที่อุณหภูมิ 460 องศาเซลเซียส ความเร็วปฏิริยา 16.11 ชั่วโมง ⁻¹ และอัตราส่วนตัวเร่งปฏิริยาต่อสารป้อน 3.19 โดยใช้ตัวเร่งปฏิริยา A	40

ตาราง	หน้า
10 ผลของจำนวนครั้งที่ผ่านการฟื้นฟูสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ต่อ เปอร์เซนต์ได้ก (บนพื้นฐานของสารป้อน) และ การเลือกเกิดได้ก	42
11 ผลของความเร็วปฏิกิริยาต่อค่าเปอร์เซนต์การเปลี่ยน ที่อุณหภูมิ 460 องศาเซลเซียส อัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสารป้อน 3.19 โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา A	44
12 ผลของความเร็วปฏิกิริยาต่อ เปอร์เซนต์ได้ก (บนพื้นฐานของสารป้อน) และการเลือกเกิดได้ก ที่อุณหภูมิ 460 องศาเซลเซียส โดย ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา A	46
13 ผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา ต่อ เปอร์เซนต์การเปลี่ยน ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ความเร็วปฏิกิริยา 15 ชั่วโมง ⁻¹ และ อัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสารป้อน 4.0	48
14 ผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา ต่อเปอร์เซนต์ได้ก (บนพื้นฐานของสารป้อน) และการเลือกเกิดได้ก ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ความเร็วปฏิกิริยา 15 ชั่วโมง ⁻¹ และ อัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา ต่อสารป้อน 4.0	49
15 สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา	57

รายการภาพประกอบ

ภาพประกอบ	หน้า
1 หน่วยการแตกตัวเชิงแรงปฏิบัติการในสภาพฟลูอิดส์ (FCC unit)	4
2 รูปแบบการเกิดไค้กสำหรับปฏิบัติการการแตกตัว	15
3 อัตราการเกิดไค้กกับเวลาในการทำปฏิกิริยา	20
4 ปริมาณไค้กที่เกิดบนตัวเร่งปฏิกิริยากับเวลาในการทำปฏิกิริยา	21
5 สภาพการเลือกของแก๊สโซลีนกับเวลาในการทำปฏิกิริยา	21
6 ผลของจำนวนครั้งที่ผ่านการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยน ที่ 460 องศาเซลเซียส	26
7 ผลของจำนวนครั้งที่ผ่านการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราส่วนของผลผลิตที่เป็นของเหลวต่อผลผลิตที่เป็นแก๊ส ที่ 460 องศาเซลเซียส	27
8 ผลของจำนวนครั้งที่ผ่านการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อเปอร์เซ็นต์ไค้ก (บนพื้นฐานของตัวเร่งปฏิกิริยา) ที่ 460 องศาเซลเซียส	29
9 ผลของจำนวนครั้งที่ผ่านการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อเปอร์เซ็นต์ไค้ก (บนพื้นฐานของสารป้อน) ที่ 460 องศาเซลเซียส	29
10 ผลของจำนวนครั้งที่ผ่านการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการเลือกเกิดไค้ก ที่ 460 องศาเซลเซียส	30
11 ผลของอัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสารป้อน ต่อเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนของนอร์มัลเฮกซะเดเคน ที่อุณหภูมิ 420, 460 และ 500 องศาเซลเซียส	31
12 ผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาต่อเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนที่อุณหภูมิ 420 , 460 และ 500 องศาเซลเซียส	32
13 ผลของอัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสารป้อน ต่อเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนของนอร์มัลเฮกซะเดเคน ที่อุณหภูมิ 420 องศาเซลเซียส	32
14 ผลของอัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสารป้อน ต่อเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนของนอร์มัลเฮกซะเดเคน ที่อุณหภูมิ 460 องศาเซลเซียส	33

ภาพประกอบ	หน้า
15 ผลของอัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสารป้อน ต่อเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยน ของนอร์มัลเฮกซะเดเคน ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส	33
16 ผลของอัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสารป้อนต่อ เปอร์เซ็นต์ได้ก (บนพื้นฐานของสารป้อน) ที่อุณหภูมิ 420 ,460 และ500 องศาเซลเซียส	36
17 ผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาต่อเปอร์เซ็นต์ได้ก (บนพื้นฐานของสารป้อน) ที่อุณหภูมิ 420 , 460 และ 500 องศาเซลเซียส	36
18 ผลของเมื่ออัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสารป้อน ต่อ การเลือกเกิดได้ก ที่อุณหภูมิ 420 ,460 และ500 องศาเซลเซียส	37
19 ผลของอัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสารป้อนต่อ พื้นที่ผิวของตัวเร่ง ปฏิกิริยา (BET) ที่อุณหภูมิ 420 ,460 และ500 องศาเซลเซียส	39
20 ผลของจำนวนครั้งที่ผ่านการฟื้นฟูสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ต่อ เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยน ที่อุณหภูมิ 460 องศาเซลเซียส	41
21 ผลของจำนวนครั้งที่ผ่านการฟื้นฟูสภาพของของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อ เปอร์เซ็นต์ได้ก (บนพื้นฐานของสารป้อน) ที่อุณหภูมิ 460 องศาเซลเซียส	42
22 ผลของจำนวนครั้งที่ผ่านการฟื้นฟูสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ต่อ การเลือกเกิดได้ก ที่อุณหภูมิ 460 องศาเซลเซียส	43
23 ผลของความเร็วปฏิกิริมาต่อ เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยน ที่อุณหภูมิ 460 องศาเซลเซียส	44
24 ผลของอัตราส่วนของน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาต่อความเร็วในการป้อน สารป้อน ต่อ เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยน ที่อุณหภูมิ 460 องศาเซลเซียส	45
25 ผลของเวลาในการป้อนสารป้อน ต่อ เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยน ที่อุณหภูมิ 460 องศาเซลเซียส	45
26 ผลของความเร็วปฏิกิริมาต่อเปอร์เซ็นต์ได้ก (บนพื้นฐานของสารป้อน) ที่อุณหภูมิ 460 องศาเซลเซียส	47
27 ผลของความเร็วปฏิกิริมาต่อ การเลือกเกิดได้ก ที่อุณหภูมิ 460 องศาเซลเซียส	47
28 ผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา ต่อ เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยน ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส	49

ภาพประกอบ	หน้า
29 ผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาต่อเปอร์เซ็นต์โค้ก (บนพื้นฐานของสารป้อน) ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส	50
30 ผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา ต่อการเลือกเกิดโค้ก ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส	50
31 process diagram ของเครื่อง MAT Unit	62
32 กราฟที่ได้จากการวิเคราะห์ผลผลิตที่เป็นของเหลวด้วยเครื่อง GC	66
33 กราฟที่ได้จากการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่อง TGA	67

คำสำคัญที่ใช้ในงานวิจัย

ความว่องไว (activity) หมายถึง ระดับความสามารถในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา

เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยน (% conversion) หมายถึง ร้อยละสารตั้งต้นที่ทำปฏิกิริยาไปต่อปริมาณสารตั้งต้นที่ป้อนเข้าไป

สภาพการเลือก (selectivity) หมายถึง อัตราส่วนของน้ำหนักผลผลิตที่สนใจต่อน้ำหนักผลผลิตทั้งหมด

โค้ก (coke) หมายถึง ไฮโดรคาร์บอนที่ประกอบด้วยคาร์บอนและไฮโดรเจนเป็นหลักจะอยู่ในรูปฟอรัมวงแหวนอะโรแมติกที่หลอมรวมกัน โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโค้กปกคลุมจะทำให้ความว่องไวต่อปฏิกิริยาลดลง

เปอร์เซ็นต์โค้ก (บนพื้นฐานของตัวเร่งปฏิกิริยา) หมายถึง เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของโค้กบนตัวเร่งปฏิกิริยาเทียบกับน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา

เปอร์เซ็นต์โค้ก (บนพื้นฐานของสารป้อน) หมายถึง เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของโค้กบนตัวเร่งปฏิกิริยาเทียบกับน้ำหนักของสารตั้งต้นที่ป้อนเข้าไป

การเลือกเกิดโค้ก (coke selectivity) หมายถึง ปริมาณของโค้กที่เกิดเทียบกับปริมาณของสารป้อนที่ทำปฏิกิริยาไป

ความเร็วปฏิกิริยา (WHSV) หมายถึง อัตราส่วนของสารป้อนในหน่วยมวลต่อเวลาหารด้วยน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาในหน่วยมวล

อัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสารป้อน (cat/oil ratio) หมายถึง น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการทดสอบหารด้วยน้ำหนักของสารป้อนที่ป้อนเข้าไปในเครื่องปฏิกรณ์

บทที่ 1

บทนำ

บทนำต้นเรื่อง

หน่วยการแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยาในสภาพฟลูอิดไคซ์ (fluid catalytic cracking : FCC) เป็นกระบวนการหลักในอุตสาหกรรมปิโตรเลียมในปัจจุบัน ซึ่งมีหน้าที่หลักในการเปลี่ยนน้ำมันหนัก (heavy oil) ไปเป็นแก๊สโซลีนและผลผลิตที่เบากว่าที่มีคุณค่าเพิ่มขึ้นมากกว่า 1 ล้านตันวัน (Gray et al.,1994) เนื่องจากหน่วยการแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยาในสภาพฟลูอิดไคซ์ (FCC) ของแต่ละโรงกลั่นจะมีลักษณะที่แตกต่างกันทั้ง ขนาด, รูปร่าง, การดำเนินการ และสมบัติของวัสดุป้อน (feedstock) และนอกจากนี้แม้แต่โรงกลั่นแห่งเดียวกันอาจมีการเปลี่ยนแปลงการผลิตเพื่อตอบสนองต่อความต้องการของตลาด เช่น เปลี่ยนจากการดำเนินการจากเพื่อให้ได้แก๊สโซลีนที่มีค่าออกเทนสูงสุดเป็นการดำเนินการเพื่อให้ได้ปริมาณแก๊สโซลีนสูงสุดหรือมีการเปลี่ยนสารป้อนจากแก๊สออยล์เบาเป็นแก๊สออยล์ที่หนักขึ้น แต่เนื่องจากโรงกลั่นเหล่านี้ถูกจำกัดในเรื่องตัวแปรดำเนินการ ซึ่งได้แก่การหมุนเวียนของตัวเร่งปฏิกิริยา ความทนทานจากการชนระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยากับอุปกรณ์ สภาพการเลือกแก๊สหรือสภาพการเลือกไค้ก ดังนั้นการทดสอบการแตกตัวในห้องปฏิบัติการเพื่อให้ได้สภาวะการดำเนินการที่เหมาะสมกับแต่ละโรงกลั่นจึงเป็นเรื่องที่สำคัญ วิธีการทดสอบที่ใช้โดยทั่วไปสำหรับการดำเนินการของตัวเร่งปฏิกิริยาในห้องปฏิบัติการ คือการทดสอบจุลกัมมันตภาพ (microactivity test : MAT) ซึ่งดำเนินการใน fixed-bed reactor (ASTM D-3907) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการทำปฏิกิริยา (spent catalyst) จะมีความว่องไวต่อปฏิกิริยาลดลง (deactivation) การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดจากหลายสาเหตุได้แก่ การเกิดไค้ก (coke) ปกคลุมตำแหน่งที่ว่องไว, การปนเปื้อนโลหะ และการสูญเสียความเป็นผลึก (Oudar et al.,1985) แต่สาเหตุหลักของการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา คือ การเกิดขึ้นของไค้ก (coke) ซึ่งมีผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาสูญเสียตำแหน่งที่ว่องไว (active site) หรือเกิดการขัดขวางทางเข้าสู่พอร์ (pore) ของตัวเร่งปฏิกิริยา

ในการวิจัยนี้ใช้นอร์มัลเฮกซะเดเคน (n-hexadecane : n-C₁₆H₃₄) ซึ่งเป็นสารบริสุทธิ์ เป็นสารป้อนในการศึกษาการแตกตัวด้วยเครื่อง MAT Unit เพื่อที่จะสามารถศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาได้ง่าย โดยทำการศึกษาถึงอิทธิพลของอัตราส่วนระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสารป้อน (cat/oil ratio), อุณหภูมิ, ความเร็วปฏิกิริยา (WHSV), จำนวนครั้งที่ผ่านการเผาเอาไค้กออก

(regeneration), ปริมาณไค้กบนตัวเร่งปฏิกิริยา และชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีผลต่อปฏิกิริยา การแตกตัวของนอร์มัลเฮกซะเดเคน

ตรวจเอกสาร

1. กระบวนการแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยาในสภาพฟลูอิดซ์ (Meyers, 1986 ; Chaivate , 1990)

กระบวนการแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยาในสภาพฟลูอิดซ์ ได้ถูกพัฒนามากว่า 50 ปีแล้ว และได้มีการพัฒนาอย่างต่อเนื่องจนถึงปัจจุบัน ผลจากการพัฒนานี้ทำให้กระบวนการแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยาในสภาพฟลูอิดซ์เป็นกระบวนการแตกตัวหลักที่ใช้ในโรงกลั่น สำหรับการเปลี่ยนโมเลกุลไฮโดรคาร์บอนที่มีสายโซ่ยาวไปเป็นโมเลกุลที่มีสายโซ่สั้นลงเช่นเป็นแก๊สโซลีนที่มีค่าออกเทนสูง กระบวนการนี้ใช้อุณหภูมิสูงและตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อกระตุ้นปฏิกิริยาการแตกตัวของไฮโดรคาร์บอน หน่วยการแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยาในสภาพฟลูอิดซ์ประกอบด้วยสองส่วนหลักคือ ส่วนเชิงเร่งปฏิกิริยา (catalytic unit) ซึ่งประกอบด้วยหน่วยเครื่องปฏิกรณ์ (reactor) และหน่วยฟื้นฟูสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา (regenerator) และส่วนกลั่นแยกผลผลิต (fractionator)

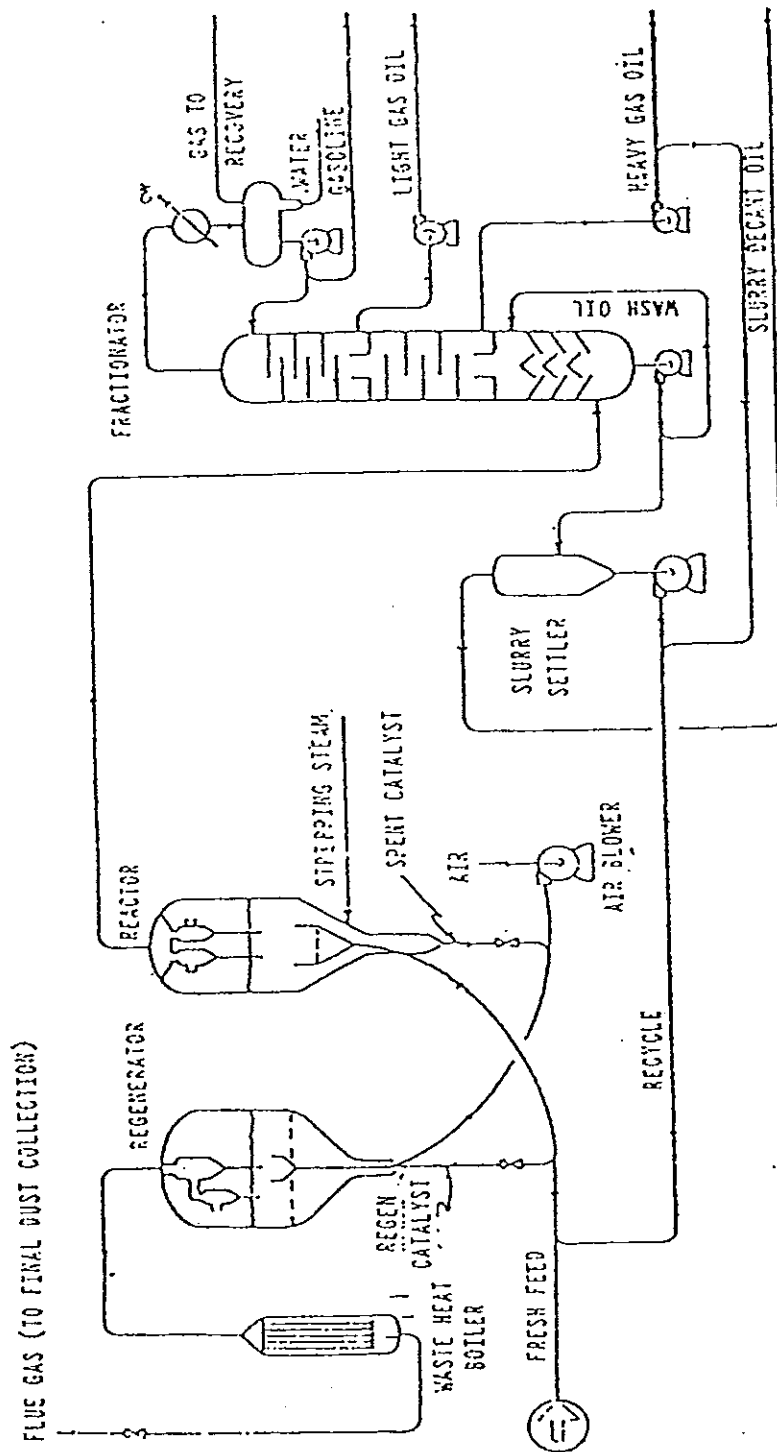
1.1 ส่วนเชิงเร่งปฏิกิริยา (catalytic unit)

ในกระบวนการของหน่วยการแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยาในสภาพฟลูอิดซ์ (FCC Unit) สารป้อนใหม่สดและน้ำมันที่นำกลับมาใช้ใหม่ (recycle) จะถูกป้อนมายังท่อที่เรียกว่า riser ผ่านไปยังเครื่องปฏิกรณ์ที่มีอุณหภูมิประมาณ 500 องศาเซลเซียส ร่วมกับการควบคุมปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการฟื้นฟูสภาพ (regenerate) โดยก่อนจะมีการป้อนอาจมีการให้ความร้อนก่อน ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ร้อนจะทำให้สารป้อนกลายเป็นไอ และไอที่เกิดขึ้นจะเป็นตัวพาตัวเร่งปฏิกิริยาไปตาม riser โดยมีการผสมย้อนกลับน้อยที่สุด ที่ส่วนบนสุดของ riser จะต้องมีการแตกตัวของสารป้อนที่บริบูรณ์ และทำการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากไอของไฮโดรคาร์บอนอย่างรวดเร็ว เพื่อให้ปฏิกิริยาที่จะเกิดตามมา (secondary reaction) เกิดขึ้นน้อยที่สุด สารผสมระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาและไฮโดรคาร์บอนจาก riser จะถูกส่งไปยังเครื่องปฏิกรณ์ เพื่อให้เกิดการแยกออกจากกันจากการใช้ระบบไซโคลอน ผลที่ได้จากการแยกที่เครื่องปฏิกรณ์ในส่วนของไฮโดรคาร์บอนจะถูกส่งไปยังส่วนกลั่นแยกผลผลิต (fractionator) เพื่อแยกออกเป็นโอเลฟินซึ่งเป็นแก๊สเบา ,แก๊สโซลีน และสารที่จะนำกลับไปเป็นสารป้อนใหม่ (recycle) ในส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการทำปฏิกิริยาแล้ว (spent catalyst) จะถูกส่งไปผ่านไอน้ำเพื่อกำจัดไอของ

ไฮโดรคาร์บอนที่ถูกดูดซับบนตัวเร่งปฏิกิริยาออกไป จากนั้นจะถูกส่งต่อไปยังหน่วยฟื้นฟูสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา (regenerator) ซึ่งมีอุณหภูมิประมาณ 600 องศาเซลเซียส โดยในระหว่างการเกิดปฏิกิริยาการแตกตัวจะมีคาร์บอนที่เป็นผลผลิตที่ไม่ต้องการเกิดขึ้นและเกาะอยู่บนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไหลเวียนอยู่ในระบบ ซึ่งรู้จักกันโดยทั่วไปในชื่อที่เรียกว่า "โค้ก" มีผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวลดลง ซึ่งจำเป็นต้องมีการเผาเอาโค้กออกไปจากตัวเร่งปฏิกิริยาอย่างต่อเนื่องที่หน่วยฟื้นฟูสภาพ วัตถุประสงค์หลักของหน่วยฟื้นฟูสภาพ คือทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวต่อปฏิกิริยากลับมาอีกครั้ง เพื่อให้ตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในสภาวะที่เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยาการแตกตัวเมื่อถูกส่งกลับไปยังเครื่องปฏิกรณ์อีกครั้งหนึ่ง ความร้อนที่ได้จากการเผาเอาโค้กออกจะติดไปกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอุณหภูมิสูง เพื่อนำไปชดเชยกับพลังงานความร้อนที่ต้องใช้ไปในปฏิกิริยาการแตกตัวของไฮโดรคาร์บอน ซึ่งเป็นปฏิกิริยาดูดกลืนความร้อน (endothermic) เครื่องปฏิกรณ์ (reactor) และหน่วยฟื้นฟูสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา (regenerator) ในหน่วยการแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยาในสภาพฟลูอิดไคซ์จะทำงานร่วมกันในระบบต่อเนื่องด้วยความสัมพันธ์อย่างใกล้ชิด เนื่องจากหน่วยนี้เป็นระบบดูล (ดูลความร้อน, ดูลความดัน และดูลโค้ก)

1.2 ส่วนกลั่นแยกผลผลิต (fractionator)

ผลผลิตไฮโดรคาร์บอนที่ถูกแยกออกจากตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยไซโคลอนในเครื่องปฏิกรณ์ จะไหลผ่านออกทางด้านบนของเครื่องปฏิกรณ์และถูกส่งเข้าไปยังด้านล่างของหน่วยกลั่นแยกหลักซึ่งทำหน้าที่แยกแก๊สโซลีนและผลผลิตที่เป็นแก๊สเบาออกทางด้านบนแล้วส่งต่อไปยังหน่วยที่ทำหน้าที่เพิ่มความเข้มข้นของแก๊ส (gas-concentration unit) สำหรับน้ำมัน light-cycle oil (LCO) จะถูกแยกออกทางด้านข้างของหอกกลั่นและส่งไปเก็บต่อไป ในขณะที่ทางด้านล่างของหน่วยกลั่นแยกจะเป็นทางออกของน้ำมันหนัก ซึ่งสามารถนำไปผลิตเป็นคาร์บอนดำ (carbon black) หรือนำกลับไปเป็นสารป้อนใหม่ (recycle) เพื่อป้อนเข้าหน่วยการแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยา (FCC) อีกครั้งหนึ่ง หน่วยการแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยาในสภาพฟลูอิดไคซ์ (FCCU) แสดงดังภาพประกอบ 1



ภาพประกอบ 1 หน่วยการแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยาในสภาพฟลูอิดซ์ (FCC Unit)

ที่มา : Gray et al. (1994)

2. ตัวเร่งปฏิกิริยาการแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยาในสภาพฟลูอิด (FCC catalyst)

(Sadaghibigi ,1995)

ตัวเร่งปฏิกิริยาการแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยาในสภาพฟลูอิดประกอบด้วยอนุภาคขนาดเล็กที่มีความเป็นรูพรุนของออกไซด์ของซิลิกอนและอะลูมินัม โดยอะลูมินัมจะมีความสัมพันธ์กับตำแหน่งที่เป็นกรดบรอนสเตด (Bronsted) หรือลิวอิส (Lewis) ซึ่งตำแหน่งที่เป็นกรดเหล่านี้ เป็นองค์ประกอบสำคัญที่ก่อให้เกิดปฏิกิริยาคาร์โบแคชัน (carbocation) ซึ่งเป็นสาเหตุของการแตกตัวของโมเลกุลน้ำมันที่หน่วยการแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยาในสภาพฟลูอิด เมื่ออนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาถูกพาไปกับไอของสารป้อน อนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีสมบัติคล้ายของไหล (fluidize) ทำให้สามารถไหลเวียนระหว่างเครื่องปฏิกรณ์และหน่วยฟื้นฟูสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ ดังนั้นจึงมีชื่อเรียกว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาการแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยาในสภาพฟลูอิด

ตัวเร่งปฏิกิริยาการแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยาในสภาพฟลูอิดถูกพัฒนาขึ้นอย่างรวดเร็วเมื่อมีการค้นพบตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ ในประมาณปี 1960 ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาการแตกตัวซีโอไลต์ มีข้อดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้อยู่แต่เดิมดังนี้

- มีความว่องไวต่อการเป็นพิษจากโลหะน้อยกว่า
- มีความเสถียรมากกว่า
- สามารถใช้งานได้ดีที่อุณหภูมิสูงกว่า
- โครงสร้างผลึกมีรูปแบบที่แน่นอน ดังนั้นสามารถผลิตให้ได้สมบัติตรงตามปฏิกิริยาเฉพาะที่ต้องการ
- มีความว่องไวสูงกว่า
- เวลาสัมผัสในการแตกตัวสั้นมาก

ตัวเร่งปฏิกิริยาการแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยาในสภาพฟลูอิด (FCC catalyst) เป็นอนุภาคของแข็งขนาดเล็ก โดยมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยอยู่ในช่วง 75 ไมครอน ตัวเร่งปฏิกิริยาการแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยาสมัยใหม่มีองค์ประกอบหลักสี่ส่วนคือ ซีโอไลต์ ,เมทริกซ์ ,ตัวประสาน และสารเติม

2.1 ซีโอไลต์ (zeolite)

ซีโอไลต์ หรือ ไฟจาไซต์ (faujasite) เป็นส่วนผสมสำคัญของตัวเร่งปฏิกิริยาการแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยา มีหน้าที่ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวเชิงเร่งปฏิกิริยาสูง และให้สภาพการเลือกของผลผลิตตามที่ต้องการ การดำเนินการของตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นกับธรรมชาติและคุณ

ภาพของซีโอไลต์เป็นอย่างยิ่ง การเข้าใจโครงสร้าง, ชนิดและสมบัติของซีโอไลต์ทำให้สามารถตัดสินใจเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาได้ถูกต้อง เพื่อให้ได้ผลผลิตตามที่ต้องการ

2.1.1 โครงสร้างซีโอไลต์ (zeolite structure)

ซีโอไลต์ หรือบางครั้งเรียกว่า ตะแกรงเชิงโมเลกุล (molecular sieve) ซึ่งมีโครงสร้างแบบผลึก (lattice) ที่มีหน่วยย่อยเป็นทรงสี่หน้า (tetrahedron) ของซิลิกาและอะลูมินา โดยแต่ละหน่วยย่อยจะประกอบด้วยอะตอมของซิลิกอนและอะลูมิเนียมอยู่ตรงกลาง โดยมีอะตอมของออกซิเจนอยู่ที่มุม แต่ละหน่วยย่อยจะต่อเชื่อมติดกันได้โดยการใช้ออกซิเจนร่วมกัน ผลึกซีโอไลต์ (zeolite lattice) ประกอบด้วยโครงสร้างของพอร์ขนาดเล็กมาก มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของพอร์ประมาณ 8.0 \AA ช่องเปิดขนาดเล็กเหล่านี้จะมีพื้นที่ผิวภายในประมาณ 600 ตารางเมตรต่อกรัม โดยไม่ยอมให้โมเลกุลขนาดโตกว่า 8.0 \AA ถึง 10 \AA ผ่านเข้าไปได้ หน่วยที่สร้างจากสมาชิกของผลึกซีโอไลต์จะถูกเรียกว่า unit cell size (UCS) สำหรับซีโอไลต์ชนิดวาย ในหนึ่งหน่วยเซลล์จะประกอบด้วย 192 อะตอม คืออะลูมิเนียม 55 อะตอม และซิลิกอน 137 อะตอม ซึ่งสอดคล้องกับอัตราส่วนโดยโมลของซิลิกา (SiO_2) ต่ออะลูมินา (Al_2O_3) เท่ากับ 5 ค่า UCS เป็นตัวแปรที่สำคัญที่กำหนดคุณลักษณะของโครงสร้างซีโอไลต์

2.1.2 เคมีของซีโอไลต์ (zeolite chemistry)

ซีโอไลต์ประกอบด้วยอะตอมของซิลิกอนและอะลูมิเนียมที่เป็นทรงสี่หน้า (tetrahedron) ที่ต่อด้วยอะตอมของออกซิเจนสี่อะตอม ซิลิกอนมีเลขออกซิเดชัน +4 ทำให้หน่วยย่อยที่ประกอบจากซิลิกอนมีประจุเป็นกลาง ในขณะที่อะลูมิเนียมมีเลขออกซิเดชัน +3 ทำให้หน่วยย่อยที่ประกอบด้วยอะลูมิเนียมจะมีประจุรวม -1 ซึ่งจำเป็นต้องมีประจุบวกมาดุลประจุ โดยทั่วไปสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์จะถูกใช้ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ โซเดียมจึงเป็นตัวให้อิออนบวกเพื่อไปดุลประจุลบของแต่ละหน่วยย่อยที่ประกอบด้วยอะลูมิเนียม เรียกซีโอไลต์ชนิดนี้ว่าโซเดียมวายซีโอไลต์ ซึ่งไม่เสถียรต่อไอน้ำที่มีอุณหภูมิสูงเนื่องจากมีปริมาณโซเดียมสูง แอมโมเนียมไอออน (NH_4^+) จะถูกใช้แทนที่ไอออนของโซเดียม เมื่อซีโอไลต์ถูกทำให้แห้งแอมโมเนีย (NH_3) จะกลายเป็นไอทำให้ได้ตำแหน่งกรดทั้งชนิดบรอนสเตด (Bronsted) และลิวอิส (Lewis) ตำแหน่งกรดบรอนสเตดสามารถแลกเปลี่ยนไอออนกับแรร์เอิร์ท (rare earth) เช่น ซีเรียม และแลนทานัม เพื่อเพิ่มความแข็งแรงและความว่องไว (activity) ของซีโอไลต์

2.1.3 ชนิดของซีโอไลต์ (zeolite type)

ซีโอไลต์ที่ประยุกต์ใช้กับการแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยาในสภาพฟลูอิดเป็นชนิดเอ็กซ์, วาย และ ZSM-5 ซีโอไลต์ชนิดเอ็กซ์และวาย โดยพื้นฐานแล้วมีโครงสร้างผลึกเหมือนกัน โดยมี

ความแตกต่างที่สำคัญคือ ซีโอไลต์เอกซ์มีอัตราส่วนซิลิกาต่ออะลูมินาต่ำกว่าซีโอไลต์วาย ดังนั้น ซีโอไลต์เอกซ์จึงมีความเสถียรต่อความร้อนและไอน้ำอุณหภูมิสูงต่ำกว่าซีโอไลต์วาย ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์สำหรับการแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยาในสภาพฟลีโดบางส่วนของซีโอไลต์เอกซ์อย่างไรก็ตามในทุกวันนี้เกือบทั้งหมดของตัวเร่งปฏิกิริยาประกอบด้วยซีโอไลต์วาย

ในประมาณปี 1970 ซีโอไลต์ส่วนใหญ่จะถูกแลกเปลี่ยนไอออนด้วยแอมโมเนียมและแอมโมเนียมไอออน (NH_4^+) เป็นซีโอไลต์ที่แลกเปลี่ยนสมบูรณ์ (REY) หรือซีโอไลต์ที่แลกเปลี่ยนบางส่วน (REHY) องค์ประกอบแร่เอิร์ทเช่น แลนทานัม และซีเรียม จะถูกใช้แทนที่อะตอมไฮโดรเจนในโครงสร้างผลึก ธาตุ แร่เอิร์ท มีประจุบวกสามซึ่งก่อให้เกิดสะพานระหว่างตำแหน่งกรดในโครงสร้างซีโอไลต์ ซึ่งทำหน้าที่ป้องกันตำแหน่งกรดและเพิ่มความเสถียรในโครงสร้างซีโอไลต์ ทำให้ซีโอไลต์มีความว่องไวและมีเสถียรภาพต่อความร้อนและไอน้ำที่อุณหภูมิสูงเพิ่มขึ้น

2.2 เมทริกซ์ (matrix)

คำว่าเมทริกซ์ สำหรับแต่ละบุคคลอาจให้ความหมายที่แตกต่างกันออกไป บางคนหมายถึงส่วนประกอบอื่นของตัวเร่งปฏิกิริยานอกเหนือจากซีโอไลต์ แต่สำหรับบางคน เมทริกซ์หมายถึง ส่วนประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความว่องไวเชิงเร่งปฏิกิริยาที่นอกเหนือจากซีโอไลต์ ในขณะที่บางคนความหมายของเมทริกซ์คือ ตัวประสาน (binder) ในตัวเร่งปฏิกิริยา ในรายงานนี้ เมทริกซ์จะหมายถึงส่วนประกอบอื่นนอกเหนือจากซีโอไลต์ และคำว่าเมทริกซ์ที่ว่องไว (active matrix) จะหมายถึงส่วนประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ใช่ซีโอไลต์ที่มีความว่องไวเชิงเร่งปฏิกิริยาเช่นอะลูมินาเป็นแหล่งของเมทริกซ์ที่ว่องไว

เมทริกซ์ที่ว่องไวเป็นส่วนประกอบที่สำคัญที่ช่วยสนับสนุนการดำเนินการของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งพอร์ของซีโอไลต์จะมีขนาดเล็กและไม่สามารถทำการแตกตัวไฮโดรคาร์บอนที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่ ซึ่งมีจุดเดือดสูงกว่า 900 องศาฟาเรนไฮต์ เนื่องจากพอร์เหล่านี้มีขนาดเล็กเกินไปที่จะยอมให้โมเลกุลขนาดใหญ่แพร่ผ่านไปยังตำแหน่งที่จะเกิดการแตกตัว เมทริกซ์ที่มีประสิทธิภาพจะต้องมีโครงสร้างพอร์ที่ยอมให้ไฮโดรคาร์บอนผ่านเข้าและออกได้ เมทริกซ์ที่ว่องไวจะก่อให้เกิดการแตกตัวขั้นแรก แม้ว่าเมทริกซ์จะไม่มีความสามารถในสภาพการเลือก (selectivity) เท่าซีโอไลต์ แต่เมทริกซ์จะเป็นตำแหน่งที่เกิดการแตกตัวของโมเลกุลขนาดใหญ่ก่อนที่จะเข้าไปยังตำแหน่งที่จะเกิดการแตกตัวภายในซีโอไลต์ ผลของการเสริมกัน (synergistic) ระหว่างเมทริกซ์และซีโอไลต์จะทำให้ได้ผลโดยรวมที่ดีกว่าผลรวมของแต่ละตัวรวมกัน

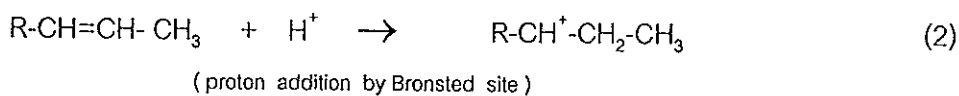
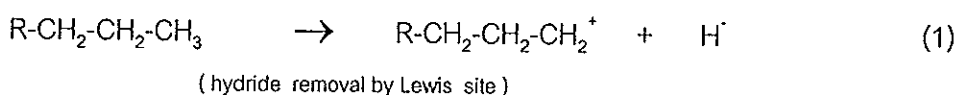
2.3 สารเติมและตัวประสาน (filler and binder)

สารเติมเป็นเคลย์ (clay) ที่เติมลงไปในตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อเจือจางความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา ดินขาว (kaolin) เป็นเคลย์ที่ใช้โดยทั่วไป ผู้ผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาการแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยาในสภาพฟลูอิดซ์จะใช้ดินขาว (kaolin clay) เป็นแกนเพื่อให้ซีโอไลต์เติบโตในกระบวนการสังเคราะห์ซีโอไลต์

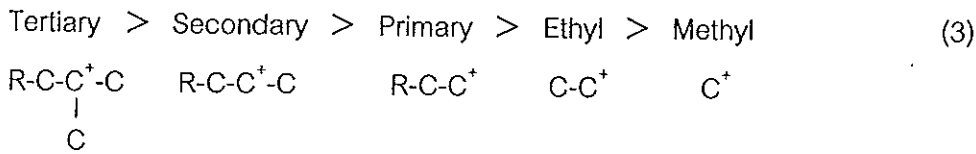
ตัวประสาน (binder) ทำหน้าที่เป็นกาวเชื่อมให้ซีโอไลต์ ,เมทริกซ์ และสารเติมติดอยู่ด้วยกัน ตัวประสานอาจมีหรือไม่มี ความว่องไวเชิงเร่งปฏิกิริยา หน้าที่ของสารเติมและตัวประสานคือ เป็นตัวให้สมบัติทางกายภาพที่สมบูรณ์ (ความหนาแน่น ,ความทนทานต่อการกระแทก ,การกระจายตัวของขนาดอนุภาค, ฯลฯ) ,เป็นตัวกลางถ่ายโอนความร้อน และเป็นตัวให้เกิดสภาพฟลูอิดซ์ที่ดี

3. การแตกตัวเชิงตัวเร่งปฏิกิริยา (catalytic cracking) (Gray et al., 1994 ; Sadeghbeigi ,1995 ; Venuto et al.,1979 ; Wilson , 1997)

การแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยา เริ่มจากการเกิดคาร์บีนีเนียมไอออน (carbenium ions : $R-CH_2^+$) ซึ่งสามารถเกิดได้โดยการดึงไฮไดรด์ (hydride ion : H^-) จากพาราฟิน หรือได้จากการเติมโปรตอน (proton : H^+) ให้กับโอเลฟิน ไอออนเหล่านี้เกิดจากการทำปฏิกิริยาระหว่างโมเลกุลของไฮโดรคาร์บอนกับตำแหน่งที่เป็นกรดบนตัวเร่งปฏิกิริยาดังสมการที่ 1 และสมการที่ 2



คาร์บีนีเนียมไอออน (carbenium ions) เหล่านี้สามารถเกิดเป็น ไอออนปฐมภูมิ (primary ions), ไอออนทุติยภูมิ (secondary ions) หรือไอออนตติยภูมิ (tertiary ions) โดยโครงสร้างที่เป็นไอออนตติยภูมิ (tertiary ions) จะเป็นโครงสร้างที่เสถียรที่สุด โดยมีความเสถียรเรียงตามลำดับดังนี้



การแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยามีข้อดีอย่างหนึ่งคือ ไอออนที่เกิดมีแนวโน้มที่จะมีการจัดเรียงโมเลกุลเป็นแบบไอออนตติยภูมิ (tertiary ions) เพื่อเพิ่มความเสถียรทำให้ได้ผลผลิตที่มีโมเลกุลเป็นกิ่งก้านมาก ปฏิกิริยาที่เกิดผ่านคาร์บีนเนียมไอออน (carbenium ions) มีได้หลายรูปแบบ แต่มีปฏิกิริยาหลักอยู่สามปฏิกิริยา คือ

- ปฏิกิริยาการแตกตัว (cracking)
- ไอโซเมอไรเซชัน (isomerization)
- การถ่ายโอนไฮโดรเจน (hydrogen transfer)

3.1 ปฏิกิริยาการแตกตัว (cracking reaction)

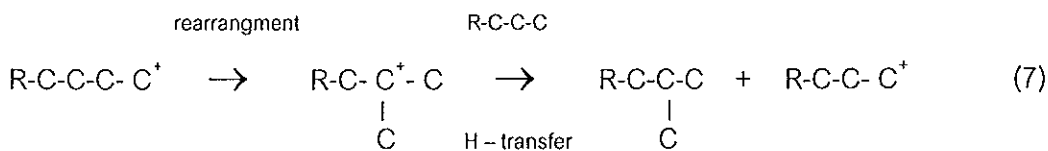
การแตกตัวหรือการตัดแบบเบต้า (beta scission) เป็นการแตกตัวของพันธะ C-C ที่ตำแหน่งห่างจากอะตอมคาร์บอนที่มีประจุบวกสองพันธะ เนื่องจากพลังงานที่ต้องใช้สำหรับการแตกพันธะตรงตำแหน่งนี้ต่ำกว่าพลังงานที่ใช้เพื่อแตกพันธะที่ตำแหน่งอื่นซึ่งอยู่ใกล้เคียง นอกจากนี้ไฮโดรคาร์บอนที่มีสายโซ่ยาวจะมีความว่องไวต่อปฏิกิริยามากกว่าไฮโดรคาร์บอนที่มีสายโซ่สั้น ดังนั้นอัตราเร็วของปฏิกิริยาการแตกตัวจะลดลงเมื่อความยาวของสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนลดลงจนถึงจุดที่ไม่สามารถเกิดคาร์บีนเนียมไอออนที่เสถียรได้ ผลผลิตเริ่มต้นของการตัดแบบเบต้า คือโอเลฟิน และคาร์บีนเนียมไอออนตัวใหม่ ดังสมการที่ 4



โดยคาร์บีนเนียมไอออน (carbenium ions) ที่เกิดใหม่นี้สามารถเกิดปฏิกิริยาลูกโซ่ได้อย่างต่อเนื่อง ไอออนขนาดเล็กเช่น C_3^+ หรือ C_4^+ สามารถถ่ายโอนประจุบวกให้กับโมเลกุลที่ใหญ่กว่าก่อให้เกิดการแตกตัวอย่างต่อเนื่อง ไอออนขนาดเล็กจะเสถียรมากกว่าและไม่แตกตัว ในที่สุดแล้วจะถ่ายโอนประจุให้กับโมเลกุลที่มีขนาดใหญ่กว่า การแตกตัวจะไม่ทำให้ประจุบวกหมดไปจนกระทั่งไอออนทั้งสองจะมาเจอกัน (polymerization) การตัดแบบเบต้า (beta scission) จะให้ผลผลิตเป็นโมเลกุลไฮโดรคาร์บอนที่ประกอบด้วยอะตอมของคาร์บอนสามถึงสี่อะตอม ทำให้ได้ผลผลิตที่เป็น C_3 และ C_4 LPG จำนวนมาก ในขณะที่ผลผลิตที่เป็นแก๊สเบา (C_1 และ C_2) จะมี

3.3 ปฏิกริยาไอโซเมอร์ไรเซชัน (isomerization reaction)

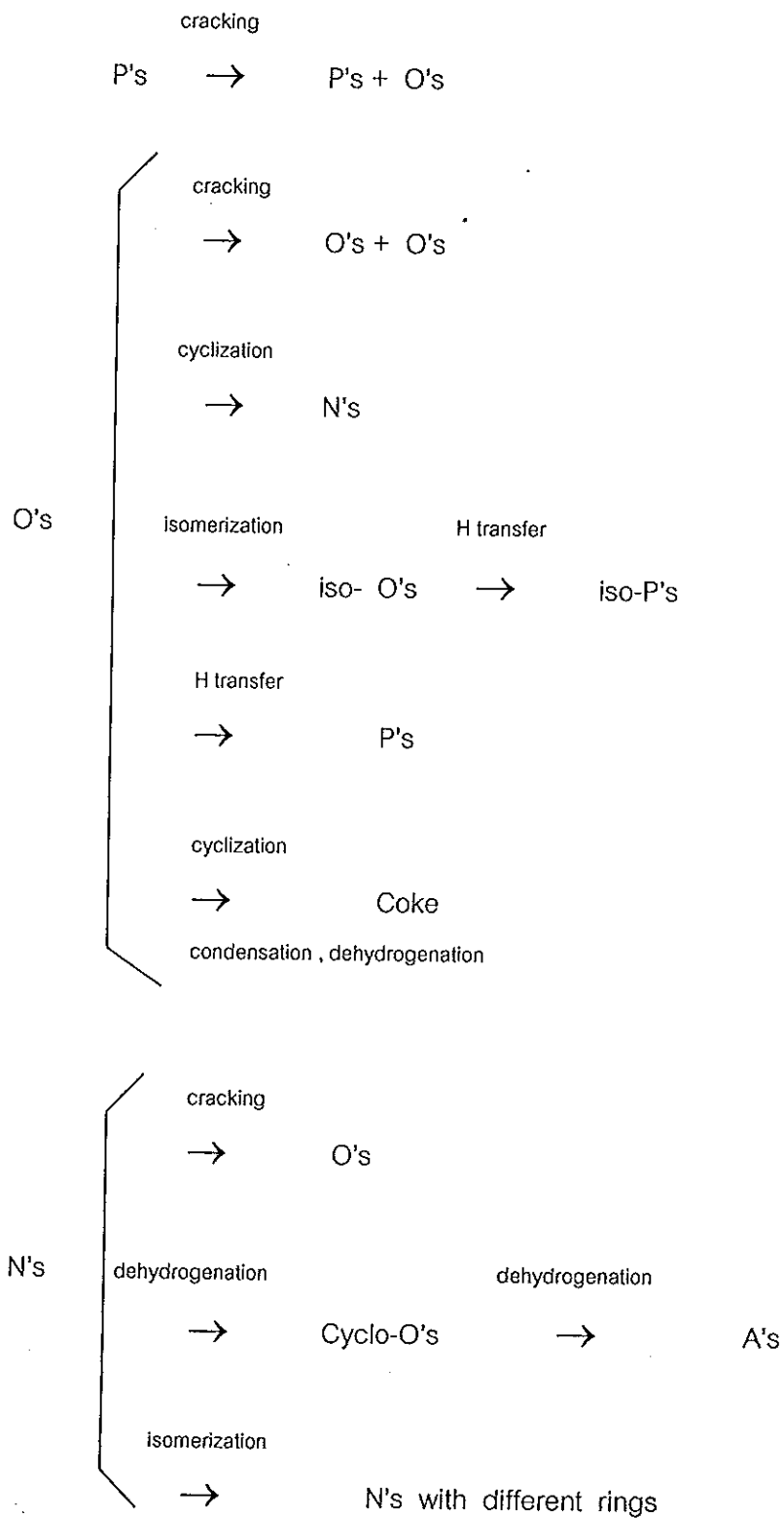
ปฏิกริยาไอโซเมอร์ไรเซชันเกิดขึ้นในการแตกตัวเชิงเร่งปฏิกริยา (catalytic cracking) มากกว่าที่เกิดในการแตกตัวเชิงความร้อน (thermal cracking) การแตกตัวของพันธะทั้งสองแบบจะเกิดผ่านกลไกการตัดแบบเบต้า (beta scission) แต่การแตกตัวเชิงเร่งปฏิกริยาจะเกิดผ่านคาร์บีนีเยียมไอออน ที่มีการจัดเรียงตัวใหม่เป็นไอออนตติยภูมิ (tertiary ions) ซึ่งมีความเสถียรมากกว่าแบบไอออนทุติยภูมิ (secondary ions) และไอออนปฐมภูมิ (primary ions) และเมื่อไอออนตติยภูมิเกิดการถ่ายโอนไฮโดรเจนกับพาราฟิน จะให้ผลผลิตเป็นพาราฟินที่มีกิ่งก้านเดียว และคาร์บีนีเยียมไอออนตัวใหม่ ดังสมการที่ 7

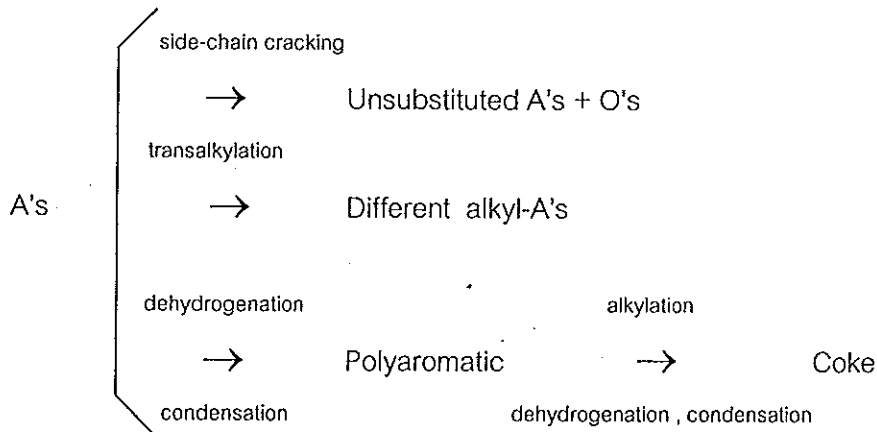


ด้วยเหตุนี้จึงทำให้พาราฟินที่มีกิ่งก้านเดียวถูกพบได้เป็นจำนวนมากในกระบวนการแตกตัวเชิงเร่งปฏิกริยาในสภาพฟลูอิโดซ์ (FCC) ในขณะที่ผลผลิตที่มีหลายกิ่งก้านจะถูกผลิตด้วยแต่ปริมาณไม่มากนักข้อดีของปฏิกริยาไอโซเมอร์ไรเซชัน คือให้ผลผลิตที่มีค่าออกเทนสูง, เป็นสารป้อน (feedstock) ที่มีคุณค่าสูงกว่าและมีจุดขุ่น (cloud point) ต่ำกว่าสำหรับน้ำมันดีเซล

นอกจากปฏิกริยาหลักทั้งสามที่กล่าวมาแล้ว ยังมีปฏิกริยาอื่นๆที่เกิดขึ้นในหน่วยการแตกตัวเชิงเร่งปฏิกริยาในสภาพฟลูอิโดซ์ดังแสดงในตาราง 1

ตาราง 1 ปฏิกิริยาสำคัญที่เกิดขึ้นในกระบวนการแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยาในสภาพฟลูอิด
ไดร์





หมายเหตุ P's = paraffins , O's = olefins , N's = naphthenes , A's = aromatics

4. การแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยาของสารประกอบบริสุทธิ์ (catalytic cracking of pure compound) (Wojciechowski et al.,1986)

การศึกษาการแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยาของสารประกอบบริสุทธิ์ถูกศึกษาเพื่อหวังที่จะเข้าใจกระบวนการและกลไกที่เกี่ยวข้องกับการแตกตัวของไฮโดรคาร์บอน ในตอนเริ่มต้นของการทดลองส่วนใหญ่จะศึกษาการแตกตัวของอัลเคน เนื่องจากพาราฟินเป็นสารประกอบที่สำคัญของสารป้อนที่ใช้ในโรงกลั่นโดยทั่วไปและเป็นผลผลิตเริ่มต้นที่ได้จากการแตกตัว การศึกษาการแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยาของสารประกอบบริสุทธิ์ที่ทำกันมากคือการศึกษาการแตกตัวของนอร์มัลเฮกซะเดเคน ($n\text{-C}_{16}\text{H}_{34}$) เนื่องจากโมเลกุลที่อยู่ในช่วงนี้ใช้แทนขนาดโมเลกุลที่พบในสารป้อนสำหรับโรงกลั่นโดยทั่วไป แต่เพื่อการเข้าใจที่ดีขึ้นจึงมีการศึกษาการแตกตัวของโมเลกุลขนาดเล็กด้วย ซึ่งพบว่าความยาวของสายโซ่โมเลกุลจะมีอิทธิพลต่อพลังงานก่อกัมมันต์ (activation energy) ของปฏิกิริยาการแตกตัว โดยโมเลกุลที่มีสายโซ่ยาวจะมีพลังงานก่อกัมมันต์สำหรับปฏิกิริยาการแตกตัวต่ำกว่า ทำให้การแตกตัวเกิดขึ้นได้ง่ายกว่าโมเลกุลที่มีสายโซ่สั้น จึงทำให้โมเลกุลที่มีสายโซ่ยาวมีเปอร์เซ็นต์การแตกตัวมากกว่าโมเลกุลที่มีสายโซ่สั้นที่สภาวะการแตกตัวเช่นเดียวกัน

ตาราง 2 อิทธิพลของความยาวสายโซ่โมเลกุลต่อพลังงานก่อกัมมันต์สำหรับปฏิกิริยา
การแตกตัว

hydrocarbon	activation energy (kcal/mol)
n-C ₆ H ₁₄	36.6
n-C ₇ H ₁₆	29.4
n-C ₈ H ₁₈	24.9

ที่มา Wojciechowski et al.(1986)

ตาราง 3 อิทธิพลของความยาวสายโซ่โมเลกุลต่อเปอร์เซ็นต์การแตกตัวบน
silica-alumina-zirconia

paraffin	% conversion
n-C ₅ H ₁₂	1
n-C ₇ H ₁₆	3
n-C ₁₂ H ₂₆	18
n-C ₁₆ H ₃₄	42

ที่มา Wojciechowski et al.(1986)

5. การลดความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาการแตกตัว (catalyst deactivation in cracking reaction) (Oudar et al., 1985 ; Magee et al.,1993)

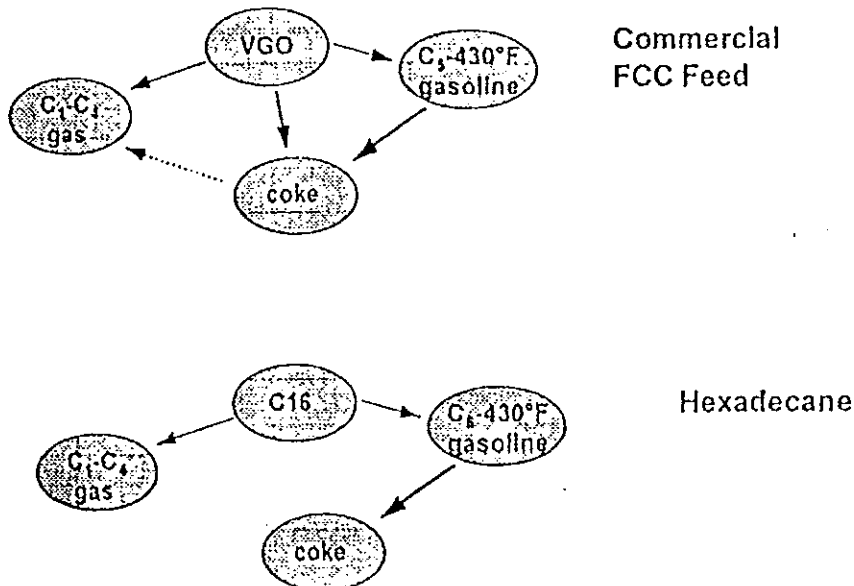
การลดลงของความว่องไวต่อปฏิกิริยา (activity) และสภาพการเลือก (selectivity) ของตัวเร่งปฏิกิริยาในหน่วยการแตกตัวในทางการค้าโดยทั่วไปมาจากหลายสาเหตุเช่น การเกิดขึ้นของโค้กบนตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งเป็นพิษกับตำแหน่งที่เป็นกรดและขัดขวางระบบพอร์, การปนเปื้อนโลหะ เช่น วาเนเดียม (V), นิกเกิล (Ni) และทองแดง (Cu) หรือมาจากการสูญเสียความเป็นผลึก

5.1 การลดความว่องไวเนื่องจากการเกิดโค้ก (deactivation by coke formation)

สาเหตุหลักของการลดลงของความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา คือการเกิดขึ้นของชั้นของคาร์บอนหนักโพลีอะโรแมติกที่เรียกว่าโค้ก (coke) กลไกการเกิดโค้กมีความซับซ้อนมากและเกี่ยวข้องกับขั้นตอนของปฏิกิริยาหลายขั้นตอน และเป็นที่ยอมรับโดยทั่วไปว่าการเกิดโค้กบนตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดจากปฏิกิริยาการดึงไฮโดรเจน (dehydrogenation) จำนวนมากของวงแหวนอะโรแมติกที่หลอมรวมกัน

ปฏิกิริยาการถ่ายโอนไฮโดรเจนจะก่อให้เกิดเนฟทาลิน ซึ่งเป็นสารก่อให้เกิดโค้ก ในที่สุดแล้วไฮโดรคาร์บอนอะโรแมติกที่มีในสารป้อนหรือถูกผลิตขึ้นในระหว่างปฏิกิริยาการแตกตัวจะเป็นแหล่งหลักของการเกิดโค้ก

ในกรณีที่สารป้อนเป็นสารบริสุทธิ์ กลไกการเกิดโค้กจะเกิดตามลำดับปฏิกิริยา คือเริ่มจากการแตกตัวของพาราฟิน ได้โอเลฟินกับพาราฟิน จากนั้นโอเลฟินจะถูกดึงไฮโดรเจน (dehydrogenate) เกิดเป็นไดอีน (dienes) และไตรอีน (trienes) ตามลำดับจากนั้นเกิดปฏิกิริยาไซคลิเซชัน (cyclization) ได้เป็นสารประกอบอะโรแมติก ต่อมาจำนวนวงแหวนจะเพิ่มขึ้นร่วมกับการปลดปล่อยไฮโดรเจนและแก๊สเบา ซึ่งต่างจากในกรณีที่สารป้อนเป็นเวคคัมแก๊สออยล์ (VGO) ปฏิกิริยาการเกิดโค้กจะเกิดควบคู่ไปกับปฏิกิริยาการแตกตัว (Michalakos et al.,1998)



ภาพประกอบ 2 รูปแบบการเกิดโค้กสำหรับปฏิกิริยาการแตกตัว
ที่มา : Michalakos et al.(1998)

กระบวนการแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยาจะมีผลผลิตที่ไม่ต้องการเกิดขึ้นคือโค้ก ซึ่งคงเหลืออยู่บนอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยา และทำให้ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงอย่างรวดเร็ว วิธีที่จะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวในระดับที่ยังคงใช้งานได้อยู่ จำเป็นต้องนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปฟื้นฟูสภาพโดยการเผาเอาโค้กออกด้วยอากาศ

5.2 การลดความว่องไวเนื่องจากการปนเปื้อนโลหะ (deactivation by metal contaminant)

ในระหว่างการแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยาจะมีการสะสมของโลหะที่มีอยู่ในไฮโดรคาร์บอนที่เป็นสารปนเปื้อนบนตัวเร่งปฏิกิริยาอย่างต่อเนื่อง โลหะเชิงซ้อนที่พบในสารปนเปื้อนจำนวนมากได้แก่ วาเนเดียม (V) , นิกเกิล (Ni) และเหล็ก (Fe) ซึ่งโลหะเหล่านี้มีสมบัติในเชิงเร่งให้เกิดปฏิกิริยาการดีไฮโดรเจน นอกจากนี้ผลกระทบของการปนเปื้อนโลหะในปฏิกิริยาการแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยา คือให้ผลผลิตที่เป็นแก๊สเบา, ไฮโดรเจน และโค้กเพิ่มขึ้น ในขณะที่ผลผลิตที่เป็นแก๊สโซลีน (C_5-C_{12}) ลดลง นิกเกิลจะมีประสิทธิภาพต่อปฏิกิริยาการดีไฮโดรเจนและการเกิดโค้กมากกว่า วาเนเดียมประมาณสี่เท่า การป้องกันผลของการปนเปื้อนนิกเกิลและวาเนเดียมทำได้โดยการเติมสารประกอบแอนติโมนี (antimony compound) ลงไปบนตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์

5.3 การลดความว่องไวเนื่องจากการสูญเสียความเป็นผลึก (deactivation by crystallinity lost)

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโค้กปกคลุมจำเป็นต้องมีการเผาเอาโค้กออกเพื่อให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวที่เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยาการแตกตัว ซึ่งมีผลทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีการสัมผัสกับไอน้ำอุณหภูมิสูงในกระบวนการสตรipping (stripping) และอุณหภูมิที่สูง สำหรับการเผาเอาโค้กออก สภาพที่รุนแรงในหน่วยฟื้นฟูสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นสาเหตุของการสูญเสียอะลูมินัมของซีโอไลต์ทำให้ซีโอไลต์สูญเสียความเป็นผลึกซึ่งเป็นสาเหตุของการสูญเสียพื้นที่ผิวและความเป็นกรดของซีโอไลต์ ซึ่งสัมพันธ์กับการสูญเสียความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา

อุณหภูมิสูง (มากกว่า 760 องศาเซลเซียส) และไอน้ำอุณหภูมิสูงจะเป็นสาเหตุให้โครงสร้างของเมทริกซ์เกิดการเปลี่ยนแปลง โดยเฉพาะส่วนประกอบที่สังเคราะห์ขึ้น ภายใต้สภาวะนี้จะทำให้พื้นที่ผิวของเมทริกซ์ลดลง ,พอร์ขนาดเล็กจะเกิดจากการยุบตัวและเส้นผ่านศูนย์กลางของพอร์โดยเฉลี่ยมีขนาดเพิ่มขึ้นจึงเป็นสาเหตุให้เมทริกซ์สูญเสียความว่องไว

ในระหว่างการดำเนินการจะมีผลให้สมบัติทางกายภาพของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการเสื่อมลงเรื่อยๆ การกระทบกันของตัวเร่งปฏิกิริยาจะนำไปสู่การค่อยๆลดลงของขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาและจะแตกละเอียดในที่สุด ซึ่งสาเหตุนี้ทำให้เกิดการสูญเสียตัวเร่งปฏิกิริยาจึง

จำเป็นต้องมีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่สด (fresh catalyst) สำหรับหน่วยการแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยาเพื่อทดแทนตัวเร่งปฏิกิริยาที่หายไป

6. การทดสอบด้วยเครื่องจุลแก๊สมันตภาพ (MAT testing) (ASTM D-3907-1987,1992; RIPP 92-90 Standard for Microactivity Test อ้างถึงใน WFS-1D Catalytic Microactivity Index Test Unit Manual Instruction ,1997,12.)

เครื่องจุลแก๊สมันตภาพ (MAT) ใช้ในการหาค่าความว่องไว (activity) หรือ สภาพการเลือก (selectivity) ของตัวเร่งปฏิกิริยาสมดุล (equilibrium catalyst) และตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่สด (fresh catalyst) ที่ผ่านการลดความว่องไวในห้องปฏิบัติการ ค่าความว่องไวจะอยู่ในรูปของเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของการเปลี่ยน (conversion) ของสารป้อน ส่วนสภาพการเลือกจะคิดในรูปของเปอร์เซ็นต์ของผลผลิตที่สนใจ

การวิเคราะห์โดยเครื่องจุลแก๊สมันตภาพ (MAT) ใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาในปริมาณน้อยกว่า 10 กรัม และสารป้อนน้อยกว่า 5 กรัม โดยทำปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (fixed-bed reactor) อัตราการป้อนจะถูกควบคุมโดยปั๊มไซริงค์ (syringe pump) ผลผลิตที่ได้จากเครื่อง MAT จะถูกวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี การเปลี่ยน (conversion) ในรูปของเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก แสดงได้โดย

RIPP 92-90 standard for microactivity test

$$\text{conversion (MAT) , \% โดยน้ำหนัก} = 100 - \left(\frac{100 - A}{C} \right) * B \quad (8)$$

โดย

A = เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของแก๊สไฮโดรเจนที่วิเคราะห์จากเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี ,
% โดย น้ำหนัก

B = ผลผลิตในรูปของเหลวจากเครื่อง MAT , กรัม

C = วัสดุป้อน , กรัม

ASTM subcommittee D-32.04-1978,1980 และ ASTM D-3907-1987,1992.

$$\text{conversion (MAT) , \% โดยน้ำหนัก} = \left(\frac{F - \frac{R * L}{100} - H}{F} \right) * 100 \quad (9)$$

โดย

F = สารป้อนตามมาตรฐาน ASTM , กรัม

R = เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของสารที่มีจุดเดือดสูงกว่า 216 °C ในผลผลิตที่เป็นของเหลวในภาชนะรองรับ , % โดยน้ำหนัก

L = น้ำหนักของผลผลิตในรูปของเหลวในภาชนะรองรับ , กรัม

H = น้ำหนักของของเหลวที่ค้างอยู่ในทางออกของ reactor และ รอยต่อระหว่าง reactor กับภาชนะรองรับ , กรัม

7. การลดความว่องไวด้วยไอน้ำอุณหภูมิสูง (hydrothermal aging) (ASTM D-4463-1988,1996.)

การลดความว่องไวด้วยไอน้ำอุณหภูมิสูง (hydrothermal aging) สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่สด (fresh catalyst) ก่อนที่จะนำไปทดสอบค่าความว่องไวในการแตกตัวด้วยเครื่อง MAT มีความสำคัญเนื่องจากการหาค่าความว่องไวในการแตกตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่สดกระทำได้ยาก เนื่องจากมีค่าสูงมาก ไม่เสถียรและไม่มีประโยชน์ในการนำมาพิจารณาสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในระบบการทำงานจริงได้

ในหน่วยการแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยาในสภาพฟลูอิโดซ์ (FCC) จะมีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่สดลงไปอย่างสม่ำเสมอเพื่อทดแทนตัวเร่งปฏิกิริยาที่หลุดออกไปหรือถูกดึงออกจากระบบเนื่องจากความว่องไวลดลง ภายใต้สภาวะสมดุลตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในระบบจะถูกเรียกว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาสมดุล (equilibrium catalyst : E-cat) เพื่อให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสมบัติใกล้เคียงกับตัวเร่งปฏิกิริยาสมดุล จึงมีการจำลองการลดลงของความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการลดความว่องไวด้วยไอน้ำอุณหภูมิสูง แล้วจึงทำการทดสอบค่าจุลกัมมันตภาพ

งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Masuda et al. (1995)

ศึกษาการเกิดไค้กบนตัวเร่งปฏิกิริยาต่างชนิดกัน คือ modenite , Y-type และ ZSM-5 พบว่า modenite ซึ่งมีโครงสร้างพอร์ตรง เมื่อเกิดไค้กที่พอร์จะทำให้สารตั้งต้นไม่สามารถไปสัมผัสกับตำแหน่งที่ว่องไวที่อยู่ลึกเข้าไปได้ ดังนั้นความว่องไวจึงลดลงอย่างบริบูรณ์แม้จะมีไค้กเกิดขึ้นเพียงเล็กน้อย , Y-type ซึ่งมีโครงสร้างพอร์สามมิติและขนาดของพอร์ใหญ่เมื่อเกิดไค้กบนตัวเร่งปฏิกิริยาจะส่งผลให้ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงอย่างรวดเร็ว แต่ต้องใช้เวลานานจึงจะทำให้ความว่องไวลดลงอย่างบริบูรณ์ สำหรับ ZSM-5 จะมีขนาดของพอร์ใกล้เคียงกับขนาดโมเลกุลของเบนซีน (C_6H_6) ดังนั้นจึงไม่มีช่องว่างเพียงพอสำหรับปฏิกิริยาไซคลิกเซชัน ซึ่งเป็นสาเหตุของการเกิดไค้ก ดังนั้นการเกิดไค้กส่วนใหญ่จะเกิดบนผิวด้านนอกของผลึก ZSM-5 ทำให้ ZSM-5 มีเสถียรภาพ (stable) มากกว่าเมื่อเทียบกับซีโอไลต์ชนิดอื่น

Galiano et al. (1997)

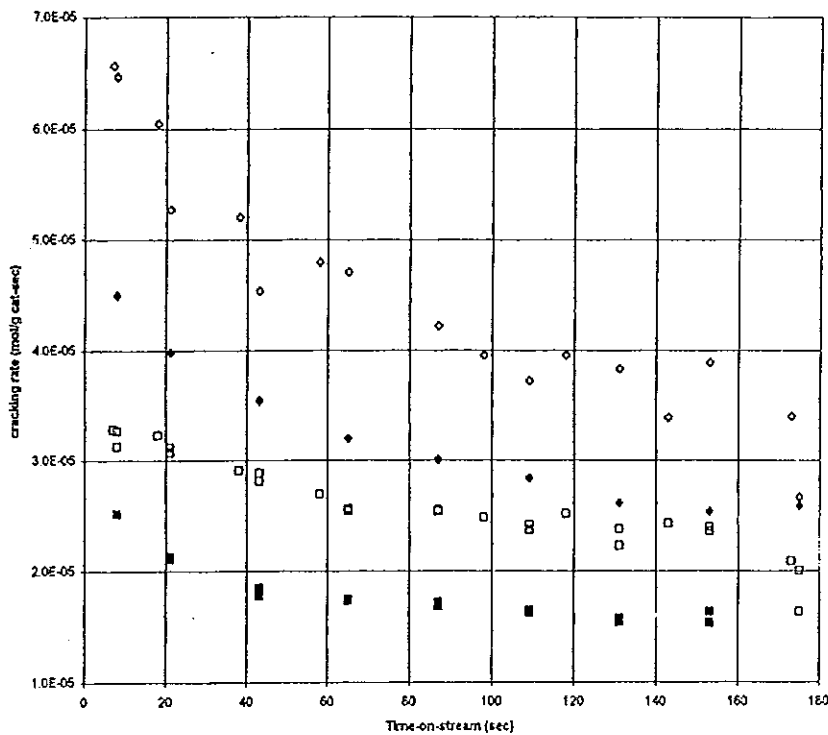
ศึกษาการแตกตัวของนอร์มัลเฮกซะเดเคน ($n-C_{16}H_{34}$) ใน fixed-bed reactor พบว่าปฏิกิริยาการถ่ายโอนไฮโดรเจนของผลผลิตอัลคีนจะเกิดกับโมเลกุลที่เป็นอัลคีนที่เป็นกิ่งก้าน ได้ง่ายกว่าโมเลกุลที่เป็นอัลคีนที่เป็นไซตรง และถ้าต้องการผลผลิตที่เป็นอัลคีนสูงสุดให้ดำเนินการที่อุณหภูมิสูง และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มี unit cell sizes (UCS) ต่ำ แต่ที่อุณหภูมิสูงจะเกิดอัลคีนที่เป็นไซตรงมากกว่าอัลคีนที่เป็นกิ่งก้าน

Brait et al. (1998)

ศึกษาการแตกตัวของเฮกซะเดเคน ($C_{16}H_{34}$) บนตัวเร่งปฏิกิริยาการแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยาในสภาพฟลูอิดซ์ ที่อุณหภูมิ 788 K เปรียบเทียบกับการแตกตัวของเฮกเซน (C_6H_{14}) โดยการทดสอบค่าจุลกรมันตภาพ (MAT) พบว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะลดลงเมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยา (time on stream) เพิ่มขึ้น โดยจะลดลงเร็วมากในช่วงแรก และในช่วงหลังจะมีค่าค่อนข้างจะคงที่ สำหรับการกระจายผลผลิตที่ได้จากการแตกตัวของนอร์มัลเฮกซะเดเคนพบว่าประมาณ 80 เปอร์เซ็นต์ของผลผลิตทั้งหมดที่ได้จะอยู่ในช่วง C_3-C_6 สำหรับปริมาณไค้กที่เกิดบนตัวเร่งปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้น เมื่ออัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสารป้อนสูงขึ้น

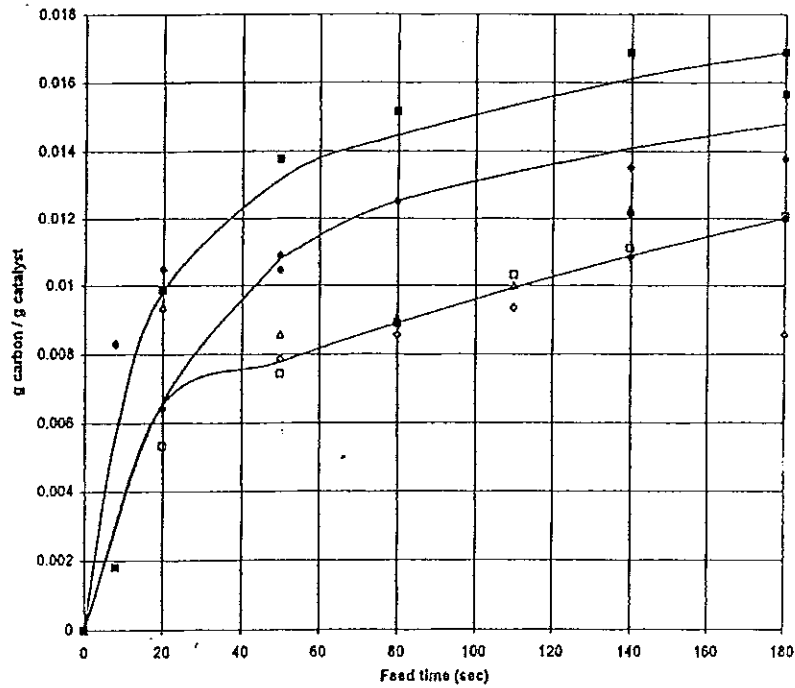
Michalakos et al. (1998)

ศึกษาการแตกตัวของเฮกซะเดเคน ($C_{16}H_{34}$) และสารป้อนทางการค้า (commercial FCC feed) พบว่าความว่องไวต่อปฏิกิริยาการแตกตัวจะลดลงแบบ exponential สำหรับสารป้อนทั้งสองชนิด, สารป้อนที่เป็นสารป้อนทางการค้า จะก่อให้เกิดโค้กมากกว่าเฮกซะเดเคน โดยอัตราการเกิดโค้กจะเกิดสูงมากในช่วงแรก หลังจากนั้นอัตราการเกิดโค้กจะลดลงมาก สำหรับอัตราส่วน gasoline/ (C_1-C_4) gas จะมีค่าเพิ่มขึ้นจนกระทั่งอัตราการเกิดโค้กคงที่ โดยการเกิดโค้กสำหรับสารป้อนเฮกซะเดเคน จะเกิดตามลำดับจากปฏิกิริยาการแตกตัว ในขณะที่สารป้อนทางการค้า การเกิดโค้กจะเกิดควบคู่ไปกับปฏิกิริยาการแตกตัว

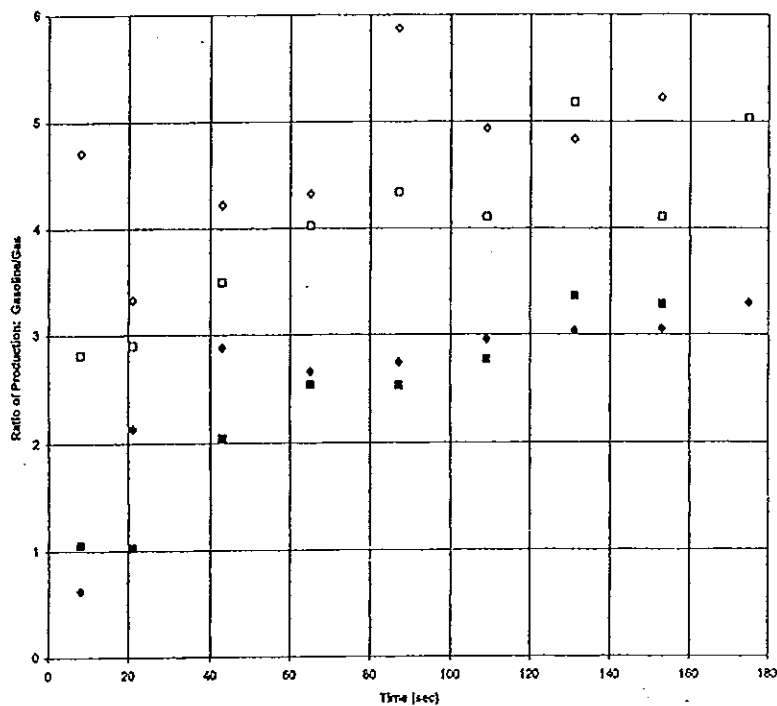


ภาพประกอบ 3. อัตราการเกิดปฏิกิริยากับเวลาในการทำปฏิกิริยา

ที่มา Michalakos et al. (1998)



ภาพประกอบ 4. ปริมาณโค้กที่เกิดบนตัวเร่งปฏิกิริยากับเวลาในการทำปฏิกิริยา
ที่มาจาก Michalacos et al. (1998)



ภาพประกอบ 5. สภาพการเลือกของแก๊สไฮโดรเจนกับเวลาในการทำปฏิกิริยา
ที่มาจาก Michalacos et al. (1998)

Gabriela de la Puente et al. (1999)

ศึกษาการแตกตัวของนอร์มัลเฮกซะเดเคน ($n\text{-C}_{16}\text{H}_{34}$) ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาสมดุล (equilibrium FCC catalyst) ในห้องทดลองโดยใช้ riser simulator unit โดยแบ่งสารป้อนเป็นสองส่วนเพื่อแยกฉีด เปรียบเทียบกับการฉีดแบบปกติ พบว่าการเปลี่ยน และผลได้แก๊สโซลีน ที่ได้จากการแยกฉีดจะมีค่าเท่ากับหรือน้อยกว่าจากการฉีดแบบปกติทั้งที่อุณหภูมิ 500 และ 550 องศาเซลเซียส และปริมาณไค้กก็น้อยกว่าเช่นกัน สำหรับสภาพการเลือกของผลผลิตโอเลฟินเบา ($\text{C}_4\text{-C}_6$) ที่เปอร์เซ็นต์การแตกตัวเท่ากันจะดีขึ้นที่อุณหภูมิต่ำกว่าและที่อัตราส่วนปริมาตรสารป้อนที่แตกต่างกัน (RV) สูงกว่า ในขณะที่เวลาในการฉีดครั้งที่สองจะมีอิทธิพลน้อยมาก

วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1. เพื่อศึกษาการประเมินค่าจุลกัมมันตภาพ (MAT) ของตัวเร่งปฏิกิริยาการแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยาในสภาพฟลูอิดไรซ์
2. เพื่อศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิ, อัตราส่วนระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสารป้อน (cat/oil ratio), ความเร็วปฏิวัติ (WHSV), จำนวนครั้งที่ผ่านการเผาเอาไค้กออก (regeneration) ของตัวเร่งปฏิกิริยา, ปริมาณไค้กบนตัวเร่งปฏิกิริยา และชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้สารป้อนนอร์มัลเฮกซะเดเคน

ประโยชน์ที่ได้รับจากการวิจัย

ได้รับความรู้ด้านการประเมินค่าจุลกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาการแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยาในสภาพฟลูอิดไรซ์ และทราบถึงอิทธิพลของตัวแปรด้านการดำเนินการต่างๆ ในกระบวนการ FCC เพื่อเป็นความรู้พื้นฐานสำหรับการศึกษาเรื่อง การแตกตัวด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาในสภาพฟลูอิดไรซ์ต่อไป

บทที่ 2

วิธีการวิจัย

1. เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการศึกษา

1. เครื่อง Hydrothermal Aging Unit , Model CLY-1 , RIPP
2. เครื่อง Microactivity Test (MAT) Unit , Model WFS-1D , RIPP
3. เครื่อง Gas Chromatograph (GC-14 BPF , Shimushu) และ Integrater (HP 3295 , Hellet Packrd)
4. เครื่อง Brunauer-Emmett-Teller (BET) , Model ASAP 2010
5. เครื่อง Balance , Model TOLEDO PB 153 , Metler
6. เครื่อง Thermalgravimetric Analyzer , Model TGA7

2. วัสดุ

1. n-hexadecane
2. ตัวเร่งปฏิกิริยา A,B,C,D จากบริษัทไทยออยล์
3. เอทานอล
4. น้ำ deionized
5. บีกเกอร์ใส่น้ำแข็ง และหลอดแก้วรับผลผลิตที่เป็นของเหลวจากเครื่อง MAT-Unit
6. quartz cotton
7. porcelain ring
8. crucible
9. desiccator
10. ตัวอย่าง
11. แก๊สไนโตรเจน (OFN grade , สำหรับ GC และ Regular grade สำหรับ MAT-Unit)
12. แก๊สไฮโดรเจน (Regular grade)
13. อากาศ (Regular grade)

3. ขั้นตอนดำเนินการศึกษา

ตอนที่ 1 ศึกษาอิทธิพลของปริมาณไค้กบนตัวเร่งปฏิกิริยา ที่มีผลต่อการแตกตัวของนอร์มัลเฮกซะเดเคน

1.1 ใช้อุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์เท่ากับ 460 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยา A จำนวน 5.000 กรัม อัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสารป้อน (cat/oil ratio) 3.19 และความเร็วปริภูมิ (WHSV) 16.11 ชั่วโมง⁻¹

1.2 ศึกษาอิทธิพลของปริมาณไค้กบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีผลต่อการแตกตัวของนอร์มัลเฮกซะเดเคน ด้วยเครื่อง MAT-Unit โดย

- ชุดที่ 1. ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีไค้ก
- ชุดที่ 2. ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการทำปฏิกิริยา 1 ครั้ง
- ชุดที่ 3. ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการทำปฏิกิริยา 2 ครั้ง
- ชุดที่ 4. ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการทำปฏิกิริยา 3 ครั้ง
- ชุดที่ 5. ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการทำปฏิกิริยา 4 ครั้ง
- ชุดที่ 6. ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการทำปฏิกิริยา 5 ครั้ง
- ชุดที่ 7. ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการทำปฏิกิริยา 6 ครั้ง

1.3 นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการทำปฏิกิริยาแต่ละชุดไปวิเคราะห์หาปริมาณไค้ก

ตอนที่ 2 ศึกษาอิทธิพลของตัวแปรดำเนินการคืออุณหภูมิและอัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสารป้อน (cat/oil ratio) ที่มีผลต่อปฏิกิริยาการแตกตัวของนอร์มัลเฮกซะเดเคน

2.1 ใช้อุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์ 420 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยา A จำนวน 5.000 กรัม และความเร็วปริภูมิ (WHSV) 15.0 ชั่วโมง⁻¹

2.2 ศึกษาการแตกตัวของนอร์มัลเฮกซะเดเคนด้วยเครื่อง MAT-Unit โดยแปรอัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสารป้อน (cat/oil ratio) เป็น 2.40 , 2.67 , 3.00 , 3.43 , 4.00 และ 4.80 ตามลำดับ

2.3 นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการทำปฏิกิริยาไปวิเคราะห์หาปริมาณไค้กด้วยเครื่อง TGA และหาพื้นที่ผิว (BET surface)

2.4 ทำการทดลองซ้ำตามข้อ 2.1 –2.3 แต่เปลี่ยนอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์เป็น 460 องศาเซลเซียส และ 500 องศาเซลเซียส ตามลำดับ

ตอนที่ 3 ศึกษาอิทธิพลของการฟื้นฟูสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา (regeneration) ที่มีผลต่อปฏิกิริยาการแตกตัวของนอร์มัลเฮกซะเดเคน

3.1 ใช้อุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์เท่ากับ 460 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยา A จำนวน 5.000 กรัม อัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสารป้อน (cat/oil ratio) 3.19 และความเร็วปฏิกิริยา (WHSV) 16.11 ชั่วโมง⁻¹

3.2 ศึกษาการแตกตัวของนอร์มัลเฮกซะเดเคนด้วยเครื่อง MAT-Unit

3.3 นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการทำปฏิกิริยาไปเผาเอาไค้กออกที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที

3.4 นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการทำปฏิกิริยาที่เผาเอาไค้กออก แล้วไปทำการศึกษาการแตกตัวซ้ำ

3.5 นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการทำปฏิกิริยาไปวิเคราะห์หาปริมาณไค้ก

ตอนที่ 4 ศึกษาอิทธิพลของความเร็วปฏิกิริยา (WHSV) ที่มีผลต่อปฏิกิริยาการแตกตัวของนอร์มัลเฮกซะเดเคน

4.1 ใช้อุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์เท่ากับ 460 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยา 5.000 กรัม อัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสารป้อน (cat/oil ratio) 3.19

4.2 ศึกษาการแตกตัวของนอร์มัลเฮกซะเดเคน โดยแปรความเร็วปฏิกิริยาเป็น 11.28, 12.53, 14.12, 16.11, 18.80 และ 22.56 ชั่วโมง⁻¹ ตามลำดับ

4.3 นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการทำปฏิกิริยาแต่ละชุดไปวิเคราะห์หาปริมาณไค้ก

ตอนที่ 5 ศึกษาอิทธิพลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา ที่มีผลต่อปฏิกิริยาการแตกตัวของนอร์มัลเฮกซะเดเคน

5.1 ใช้อุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์เท่ากับ 500 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยา 5.000 กรัม อัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสารป้อน (cat/oil ratio) 4.00 และความเร็วปฏิกิริยา (WHSV) 15.0 ชั่วโมง⁻¹

5.2 ศึกษาการแตกตัวของนอร์มัลเฮกซะเดเคน โดยแปรตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น A,B,C,D ตามลำดับ

5.3 นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการทำปฏิกิริยาไปวิเคราะห์หาปริมาณไค้ก

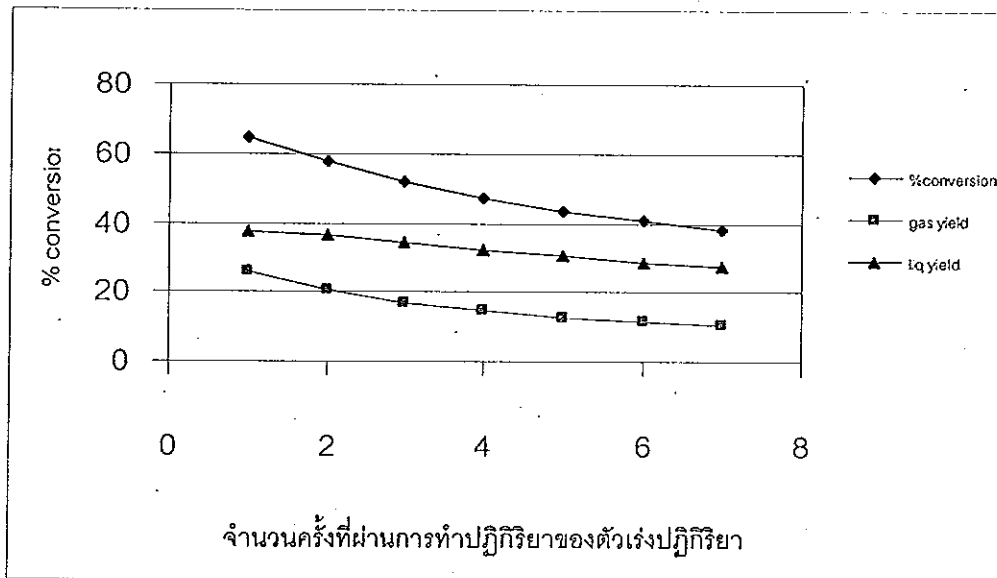
บทที่ 3

ผลและวิจารณ์ผลการทดลอง

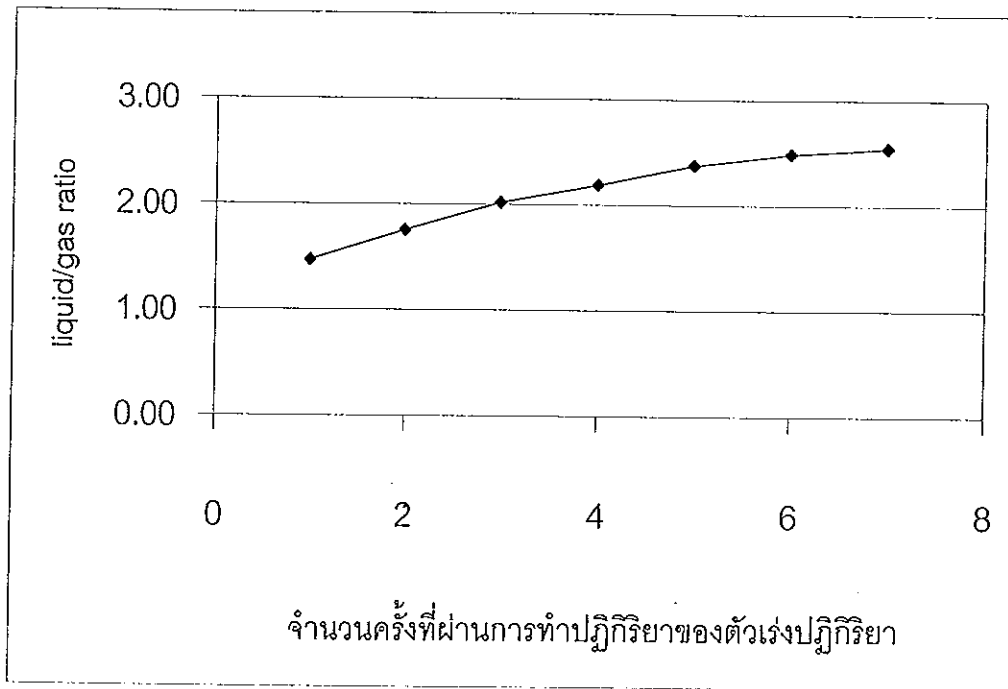
ตอนที่ 1. อิทธิพลของปริมาณไค้บนตัวเร่งปฏิกิริยา (จำนวนครั้งที่ผ่านการทำปฏิกิริยา) ต่อปฏิกิริยาการแตกตัวของนอร์มัลเฮกซะเดเคน

ตาราง 4. ผลของจำนวนครั้งที่ผ่านการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนที่อุณหภูมิ 460 องศาเซลเซียส ความเร็วปฏิกิริยา 16.11 ชั่วโมง⁻¹ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา A

จำนวนครั้งที่ผ่านการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา	เวลาในการทำปฏิกิริยา(วินาที)	% conversion	gas yield	liquid yield	liquid/gas ratio
1	70	64.55	25.82	37.78	1.46
2	140	57.89	20.87	36.53	1.75
3	210	52.02	17.06	34.56	2.03
4	280	47.18	14.72	32.16	2.18
5	350	43.61	12.82	30.50	2.38
6	420	40.60	11.54	28.80	2.50
7	490	38.27	10.72	27.34	2.55



ภาพประกอบ 6. ผลของจำนวนครั้งที่ผ่านการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อ เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนที่ 460 องศาเซลเซียส



ภาพประกอบ 7. ผลของจำนวนครั้งที่ผ่านการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อ อัตราส่วนของ ผลผลิตที่เป็นของเหลวต่อผลผลิตที่เป็นแก๊ส ที่ 460 องศาเซลเซียส

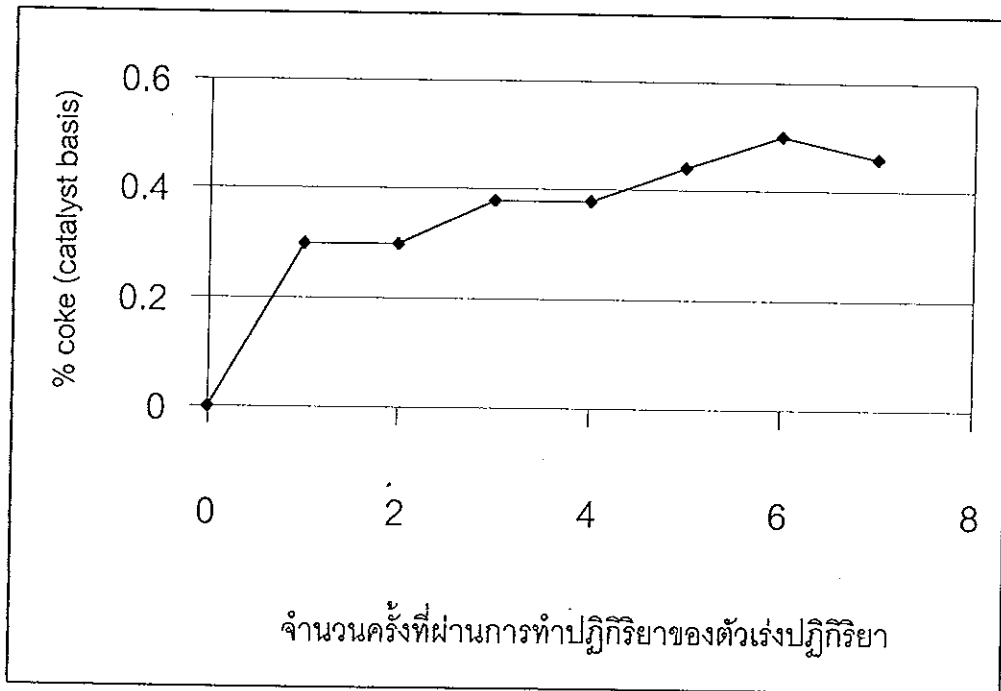
จากภาพประกอบ 6 พบว่าเมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านการทำปฏิกิริยาไปนานๆ (ผ่านการทำปฏิกิริยาหลายครั้ง) โดยไม่มีการฟื้นฟูสภาพโดยการเผาเอาไค้กออกจะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาลดลง เนื่องจากในช่วงแรกตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีไค้กปกคลุม จะมีความว่องไวต่อปฏิกิริยาสูงมีผลให้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยน (%conversion) ของนอร์มัลเฮกซะเดเคนสูง เมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นมีผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีไค้กปกคลุมปริมาณหนึ่ง ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาลดลง จึงส่งผลให้มีสารป้อนที่ไม่เกิดการแตกตัวผ่านไปยังทางออกของเครื่องปฏิกรณ์เพิ่มมากขึ้นทำให้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยน (%conversion) ของนอร์มัลเฮกซะเดเคนลดลง

จากภาพประกอบ 7 พบว่าเมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านการทำปฏิกิริยาหลายครั้ง (เวลาในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น) จะส่งผลให้อัตราส่วนของผลผลิตที่เป็นของเหลวต่อผลผลิตที่เป็นแก๊สเพิ่มขึ้น ซึ่งผลการทดลองที่ได้นี้สอดคล้องกับงานวิจัยของ Michalakos ดังแสดงในภาพประกอบ 5 จากผลการทดลองพบว่า เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านการทำปฏิกิริยาหลายครั้ง (มีไค้กปกคลุมเพิ่มขึ้น) จะส่งผลให้ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง โดยอัตราการลดลงของผลผลิตที่เป็นแก๊สจะสูงกว่าผลผลิตที่เป็นของเหลว ที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากผลผลิตที่เป็นแก๊สเกิดจากการแตกตัวซ้ำของโมเลกุลที่แตกตัวมาก่อนหน้านี้ (โมเลกุลขนาดเล็ก) ซึ่งโมเลกุลขนาดเล็กเหล่านี้จะมีพลังงานก่อกัม

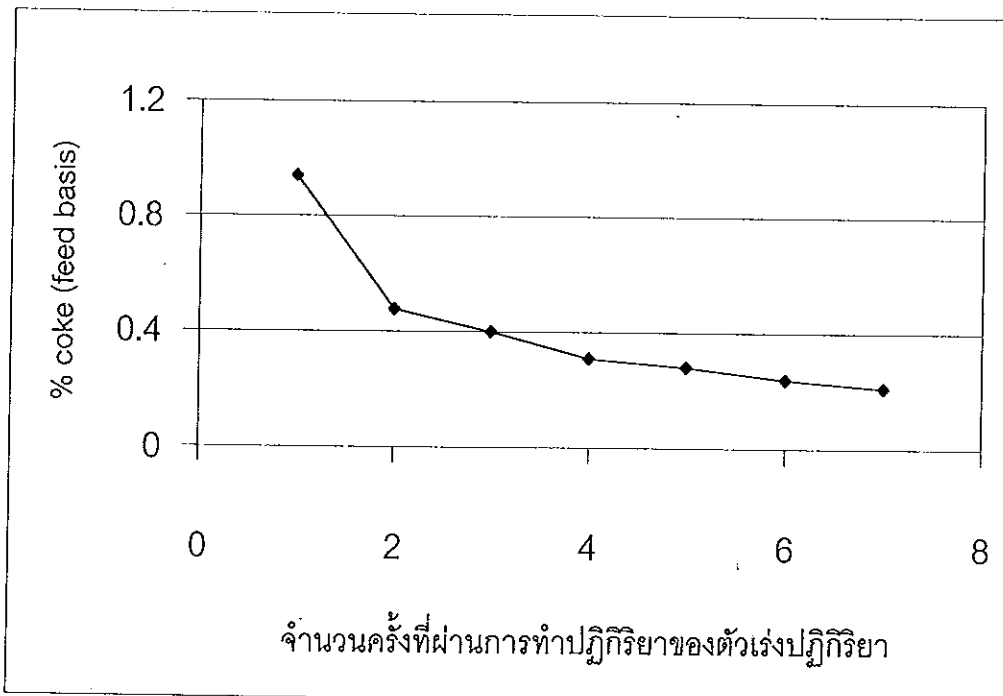
มันต์ (activation energy) สูงกว่าโมเลกุลขนาดใหญ่ (Wojciechowski et al.,1986) จึงทำให้โมเลกุลขนาดเล็กเกิดการแตกตัวได้ยากกว่าโมเลกุลขนาดใหญ่ทำให้โมเลกุลขนาดเล็กเหล่านี้จำเป็นต้องใช้ตำแหน่งที่มีความว่องไวสูงสุด (strongest active site) ในการแตกตัว ซึ่งจากผลการทดลองนี้แสดงให้เห็นว่าเมื่อมีโค้กปกคลุมบนตัวเร่งปฏิกิริยา จะทำให้ตำแหน่งที่มีความว่องไวสูงสุดเกิดการสกปรก (fouled) ซึ่งสังเกตได้จากการเพิ่มขึ้นของอัตราส่วนของผลผลิตที่เป็นของเหลวต่อผลผลิตที่เป็นแก๊ส โดยค่าอัตราส่วนของผลผลิตที่เป็นของเหลวต่อผลผลิตที่เป็นแก๊สจะมีค่าเพิ่มขึ้นถึงจุดหนึ่งจากนั้นจะมีแนวโน้มที่จะมีค่าคงที่ ซึ่งสอดคล้องกับปริมาณโค้กที่เกิดบนตัวเร่งปฏิกิริยา (ภาพประกอบ 8)

ตาราง 5. ผลของจำนวนครั้งที่ผ่านการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อเปอร์เซ็นต์โค้กและการเลือกเกิดโค้กที่อุณหภูมิ 460 องศาเซลเซียส ความเร็วปฏิกิริยา 16.11 ชั่วโมง⁻¹ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา A

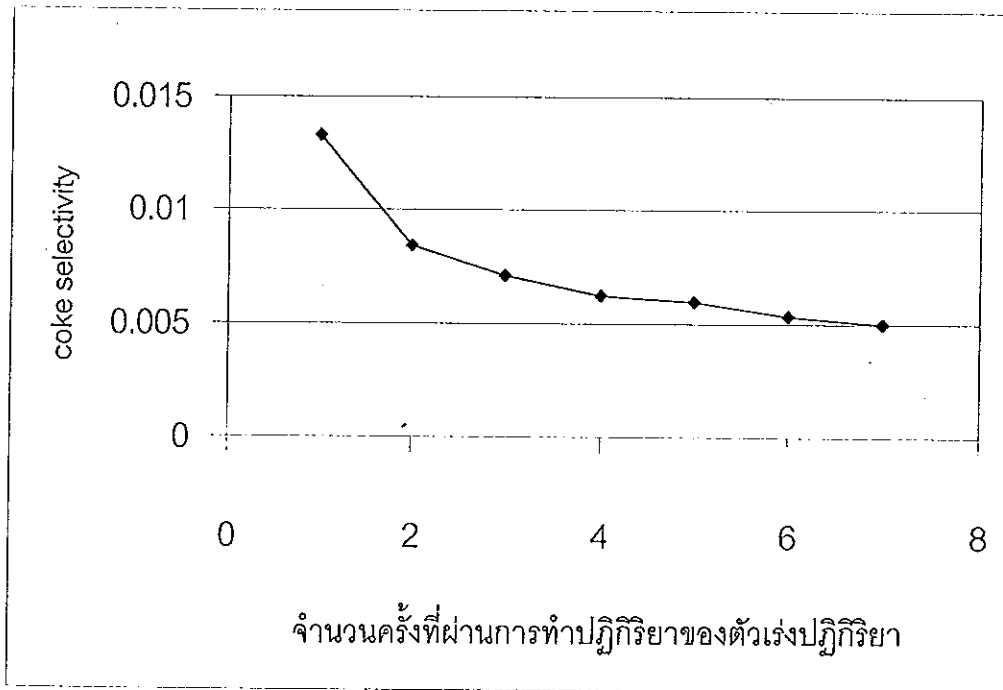
จำนวนครั้งที่ผ่านการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา	เวลาในการทำปฏิกิริยา(วินาที)	% coke (catalyst basis)	% coke (feed basis)	coke selectivity
1	70	0.30	0.94	0.01335
2	140	0.30	0.48	0.00848
3	210	0.38	0.40	0.00708
4	280	0.38	0.31	0.00625
5	350	0.44	0.28	0.00592
6	420	0.50	0.24	0.00536
7	490	0.46	0.21	0.00498



ภาพประกอบ 8. ผลของจำนวนครั้งที่ผ่านการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อ เปอร์เซ็นต์โค้ก (บนพื้นฐานของตัวเร่งปฏิกิริยา) ที่ 460 องศาเซลเซียส



ภาพประกอบ 9. ผลของจำนวนครั้งที่ผ่านการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อ ต่อ เปอร์เซ็นต์โค้ก (บนพื้นฐานของสารป้อน) ที่ 460 องศาเซลเซียส



ภาพประกอบ 10. ผลของจำนวนครั้งที่ผ่านการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการเลือกเกิดโค้ก ที่ 460 องศาเซลเซียส

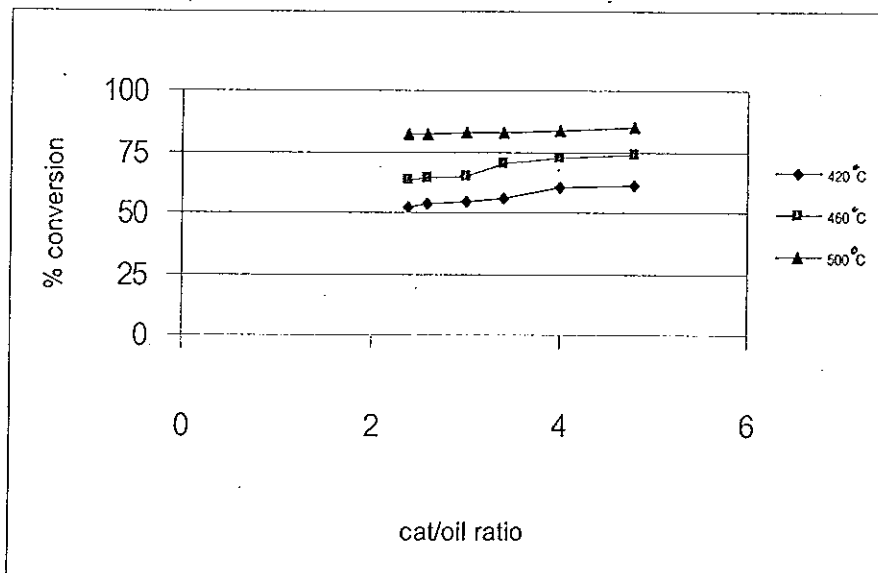
จากผลการทดลองแสดงว่าปริมาณโค้กบนตัวเร่งปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้นเมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น (จำนวนครั้งในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น) ดังแสดงในภาพประกอบ 8 แสดงให้เห็นว่าเมื่อจำนวนครั้งในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น (เวลาในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น) จะส่งผลให้ปริมาณโค้กบนตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นตามสมการของ Voorhies คือ $C_c = At^n$ โดย C_c คือ เปอร์เซนต์โค้กบนตัวเร่งปฏิกิริยา, t คือ เวลาในการทำปฏิกิริยา, A คือ ค่าคงที่ขึ้นกับสารป้อน, สภาวะการทำปฏิกิริยา, และชนิดของเครื่องปฏิกรณ์ และ n คือ เลขยกกำลังมีค่าประมาณ 0.5 (Butt et al., 1988) แต่เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยามีโค้กปกคลุมปริมาณเพิ่มขึ้นจะทำให้อัตราการเกิดโค้กบนตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง ซึ่งสอดคล้องกับงานของ Michalakos ดังแสดงในภาพประกอบ 4 และเมื่อพิจารณาการเกิดโค้กโดยดูจากปริมาณสารป้อนเป็นพื้นฐาน (feed basis) พบว่าจะมีอัตราการเกิดโค้กลดลงเมื่อจำนวนครั้งในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นดังแสดงในภาพประกอบ 9 นั่นคือเมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านการทำปฏิกิริยาจะมีโค้กเกิดขึ้นบนตัวเร่งปฏิกิริยาจำนวนหนึ่ง และตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโค้กปกคลุมอยู่แล้วจะมีโค้กที่เกิดใหม่เพิ่มขึ้นในอัตราที่ลดลง เมื่อพิจารณาปริมาณโค้กที่เกิดขึ้นเปรียบเทียบกับปริมาณสารป้อนที่ทำปฏิกิริยาไป (การ

เลือกเกิดได้) พบว่าในช่วงแรกการเลือกเกิดได้ จะมีค่าสูงและจะมีค่าลดลงเมื่อจำนวนครั้งที่ผ่านการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งเพิ่มขึ้น ดังแสดงในภาพประกอบ 10 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าในช่วงแรกสารป้อนที่ทำปฏิกิริยาจะเปลี่ยนไปเป็นได้กในอัตราที่สูงกว่า เมื่อเทียบกับช่วงหลังซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยามีได้กปกคลุมอยู่จำนวนหนึ่งแล้ว

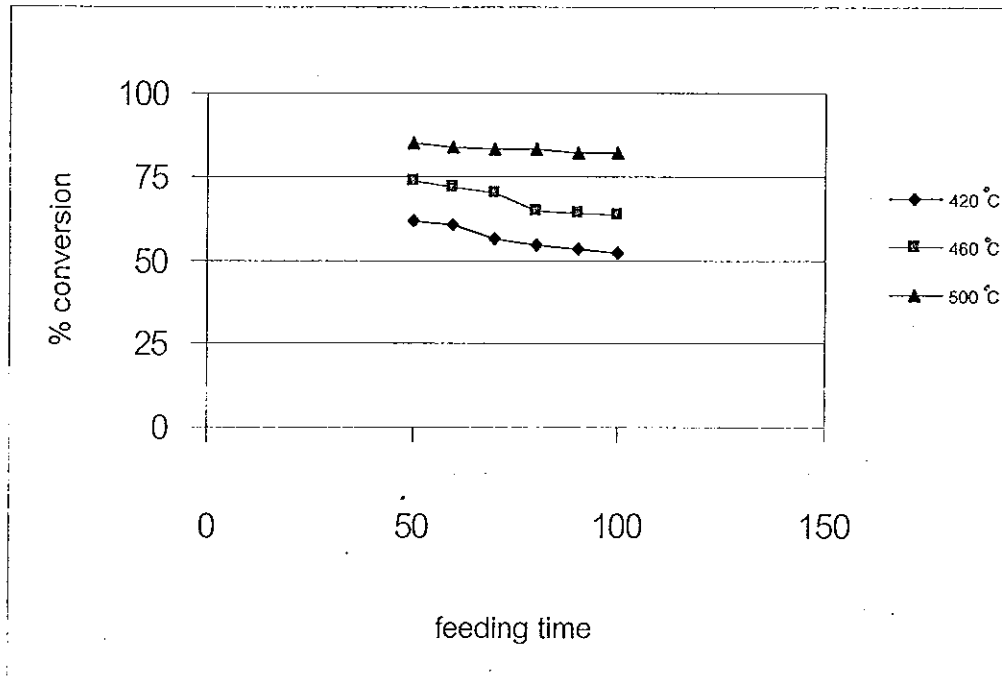
ตอนที่ 2. อิทธิพลของอุณหภูมิและอัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสารป้อนที่มีผลต่อปฏิกิริยาการแตกตัวของนอร์มัลเฮกซะเดเคน

ตาราง 6. ผลของอัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสารป้อน ต่อเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยน ที่อุณหภูมิ 420,460 และ 500 องศาเซลเซียส ,ความเร็วปฏิกิริยา 15 ชั่วโมง⁻¹ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา A

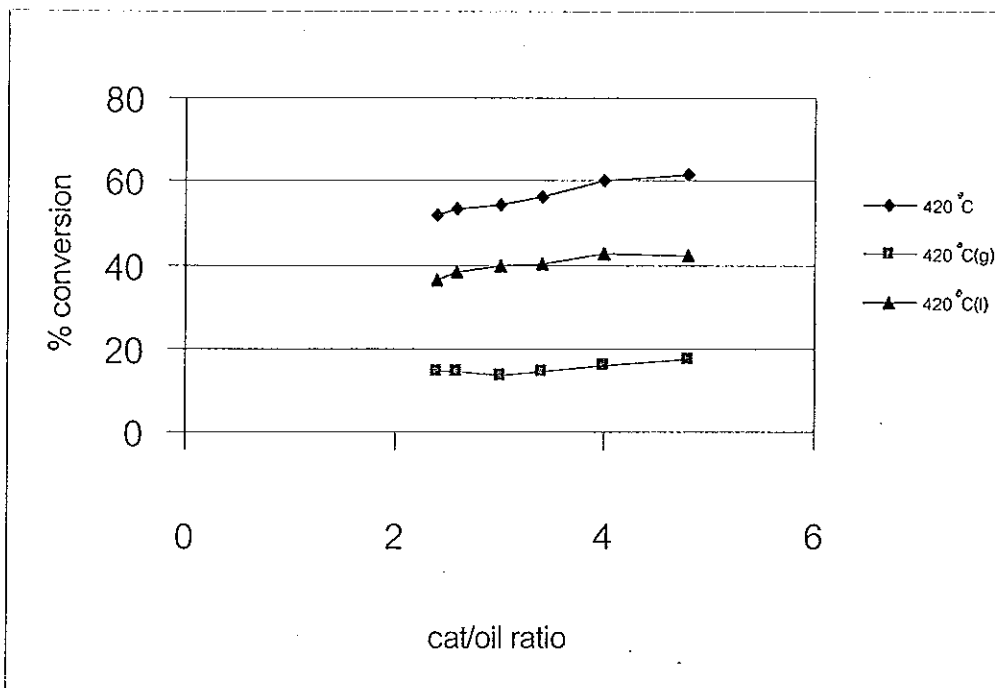
feeding time(sec)	cat/oil ratio	%conversion									
		420°C	460°C	500°C	420°C(g)	420°C(l)	460°C(g)	460°C(l)	500°C(g)	500°C(l)	
100	2.4	51.89	63.77	82.00	14.51	36.47	31.38	31.36	53.33	27.60	
90	2.6	53.45	64.08	82.12	14.41	38.09	30.55	32.62	53.73	27.30	
80	3.0	54.23	64.60	83.11	13.38	39.82	30.46	33.07	55.66	26.23	
70	3.4	56.34	69.83	83.08	14.72	40.30	31.60	37.07	54.75	26.92	
60	4.0	60.32	72.08	83.95	16.06	42.82	33.71	37.00	54.93	27.34	
50	4.8	61.38	73.52	84.74	17.47	42.24	33.77	38.11	55.69	27.13	



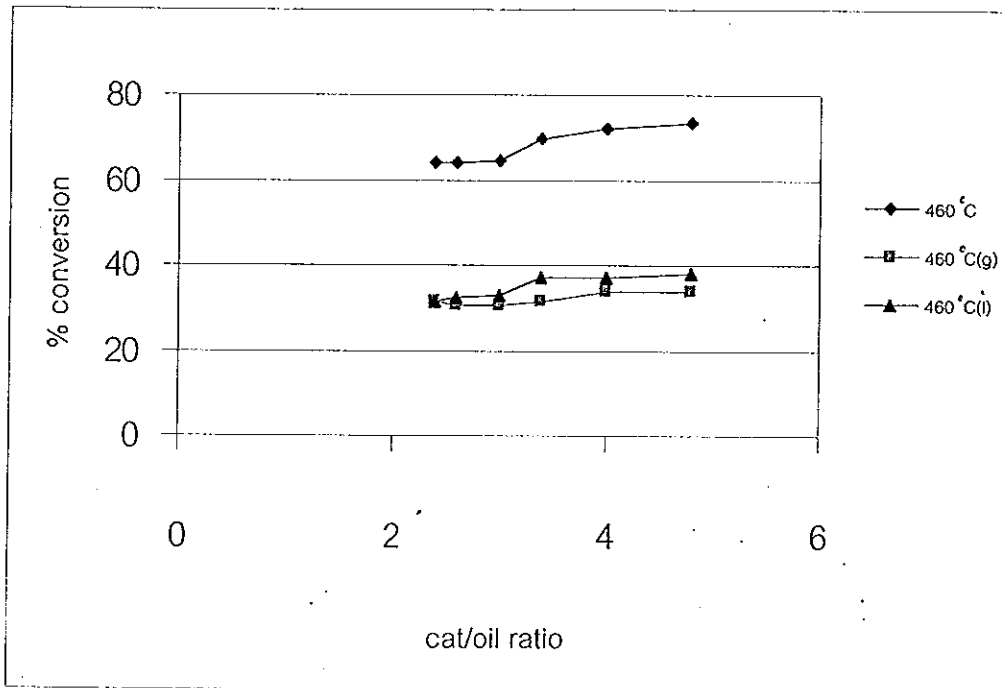
ภาพประกอบ 11. ผลของอัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสารป้อน ต่อเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนของนอร์มัลเฮกซะเดเคน ที่อุณหภูมิ 420,460 และ 500 องศาเซลเซียส



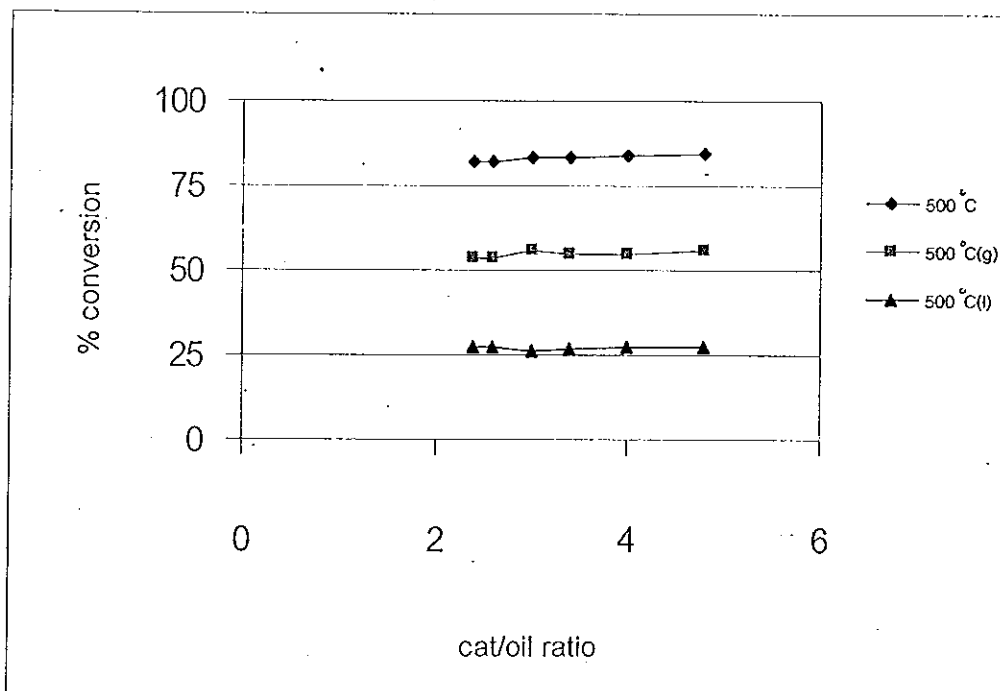
ภาพประกอบ 12. ผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาต่อ เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยน ที่อุณหภูมิ 420 , 460 และ 500 องศาเซลเซียส



ภาพประกอบ 13. ผลของอัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสารป้อน ต่อเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนของ นอร์มัลเฮกซะเดเคน ที่อุณหภูมิ 420 องศาเซลเซียส



ภาพประกอบ 14. ผลของอัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสารป้อน ต่อเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนของ นอร์มัลเฮกซะเดเคน ที่อุณหภูมิ 460 องศาเซลเซียส



ภาพประกอบ 15. ผลของอัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสารป้อน ต่อเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนของ นอร์มัลเฮกซะเดเคน ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส

จากภาพประกอบ 11 พบว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจะส่งผลให้เปอร์เซ็นต์ของการแตกตัวของนอร์มัลเฮกซะเดเคนเพิ่มขึ้น ทั้งนี้สอดคล้องกับสมบัติของปฏิกิริยาเคมีโดยทั่วไป เนื่องจากการเพิ่มอุณหภูมิเท่ากับเป็นการเพิ่มพลังงานให้กับสารตั้งต้น มีผลให้ปฏิกิริยาเกิดได้ดีขึ้น นอกจากนี้ปฏิกิริยาการแตกตัวเป็นปฏิกิริยาดูดกลืนความร้อน (endothermic) การเพิ่มอุณหภูมิจึงเป็นการกระตุ้นให้ปฏิกิริยาเกิดได้ดีขึ้น (Sadeghbeigi, 1995)

สำหรับผลของอัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสารป้อน (cat/oil ratio) พบว่าเมื่ออัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสารป้อน เพิ่มขึ้นมีผลให้เปอร์เซ็นต์ของการเปลี่ยน (%conversion) ของนอร์มัลเฮกซะเดเคนเพิ่มขึ้น เนื่องจากเมื่ออัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสารป้อนเพิ่มขึ้นเท่ากับเป็นการเพิ่มสัดส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่จะทำปฏิกิริยากับสารป้อนให้มากขึ้น จึงส่งผลให้ปฏิกิริยาการแตกตัวเกิดได้ดีขึ้นโดยเฉพาะที่อุณหภูมิ 420 และ 460 องศาเซลเซียส แต่จะมีผลเพียงเล็กน้อยที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เนื่องจากที่อุณหภูมิสูง (500 องศาเซลเซียส) จะทำให้เกิดการแตกตัวสูงมากจนใกล้ถึงจุดสมดุล (thermodynamic equilibrium) ซึ่งปฏิกิริยาการแตกตัวจะเกิดเร็วมากทำให้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเพียงพอสำหรับการแตกตัวของสารป้อนที่จะเข้าทำปฏิกิริยาดังนั้นเมื่อเพิ่มอัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสารป้อน จึงส่งผลให้เปอร์เซ็นต์ของการเปลี่ยน (%conversion) เพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อย ซึ่งแตกต่างกับที่อุณหภูมิ 420 และ 460 องศาเซลเซียส ปฏิกิริยาการแตกตัวยังไม่เร็วเพียงพอ จึงทำให้อิทธิพลของอัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสารป้อนที่เพิ่มขึ้นมีผลต่อการแตกตัวของนอร์มัลเฮกซะเดเคนเพิ่มขึ้นอย่างชัดเจน

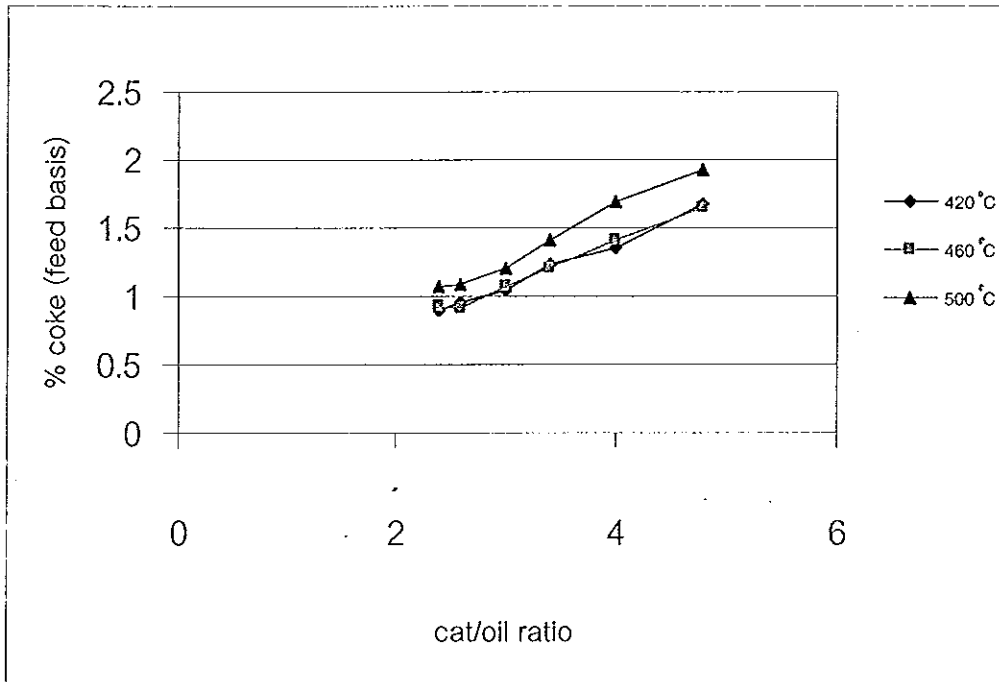
จากภาพประกอบ 12 เมื่อพิจารณาถึงอิทธิพลของเวลาในการทำปฏิกิริยา (feeding time) ที่มีผลต่อการแตกตัวของนอร์มัลเฮกซะเดเคนพบว่าเมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นจะส่งผลให้เปอร์เซ็นต์การแตกตัวของนอร์มัลเฮกซะเดเคนลดลงซึ่งสอดคล้องกับงานของ Michalakos (ภาพประกอบ 3) เนื่องจากในช่วงแรกตัวเร่งปฏิกิริยายังมีความว่องไวต่อปฏิกิริยาสูง แต่หลังจากที่ตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านการทำปฏิกิริยาไปช่วงหนึ่งจะมีไค้กปกคลุมบนตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวต่อปฏิกิริยาลดลงจึงส่งผลให้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนของนอร์มัลเฮกซะเดเคนลดลงด้วย

จากภาพประกอบ 13-15 เมื่อพิจารณาผลผลิตที่ได้จากการแตกตัวที่อุณหภูมิต่างกันพบว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจะส่งผลให้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนของนอร์มัลเฮกซะเดเคนเพิ่มขึ้นโดยที่อุณหภูมิ 420 องศาเซลเซียส จะให้ผลผลิตที่เป็นของเหลวมากกว่าผลผลิตที่เป็นแก๊ส ที่อุณหภูมิ 460 องศาเซลเซียส จะให้ผลผลิตที่เป็นของเหลวและแก๊สในปริมาณที่ใกล้เคียงกัน และที่ 500 องศาเซลเซียส จะให้ผลผลิตที่เป็นแก๊สมากกว่าผลผลิตที่เป็นของเหลว แสดงให้เห็นว่าเมื่อ

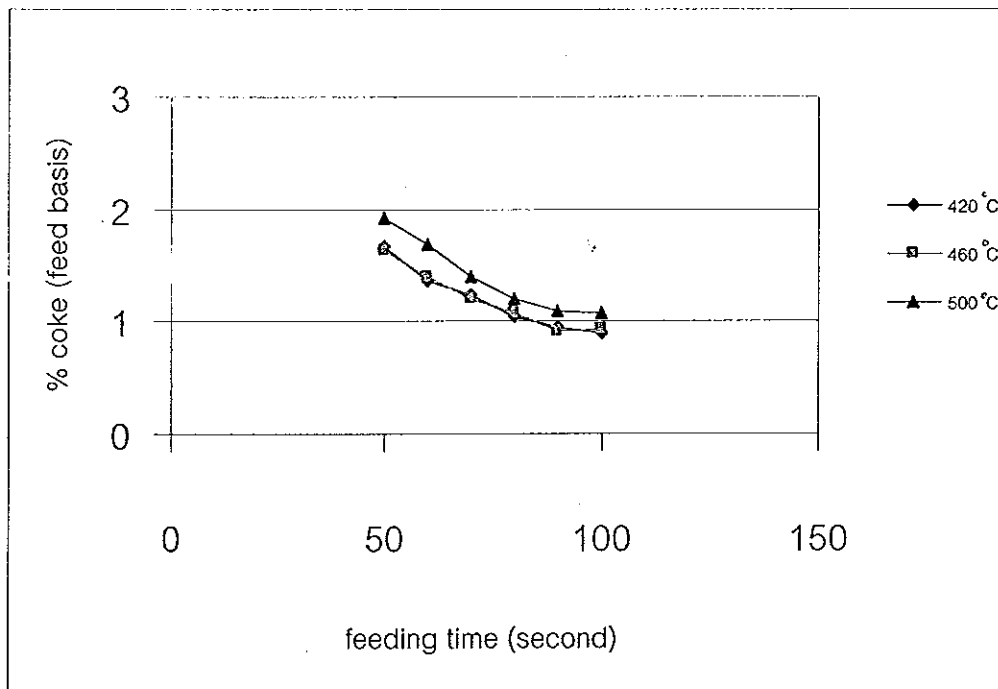
อุณหภูมิเพิ่มขึ้นจะมีผลให้การแตกตัวเพิ่มขึ้น โดยผลิตภัณฑ์ที่เพิ่มส่วนใหญ่มักจะเป็นผลผลิตที่อยู่ในสถานะแก๊ส (มีจุดเดือดต่ำ หรือมีจำนวนคาร์บอนอะตอมโมเลกุลต่ำ) นั่นคือที่อุณหภูมิสูงๆ (เช่นที่ 500 องศาเซลเซียส) เมื่ออุณหภูมิสูงเกินไปจนเกิดการแตกตัวแล้วยังมีการแตกตัวต่อไปอย่างต่อเนื่อง (over cracking) จนได้ผลผลิตที่มีจำนวนคาร์บอนโมเลกุลต่ำ (C_1-C_3) ซึ่งเป็นผลผลิตที่อยู่ในสถานะแก๊ส นอกจากนั้นการเพิ่มอุณหภูมิยังทำให้เกิดการแตกตัวเชิงความร้อน (thermal cracking) เพิ่มขึ้นด้วย ซึ่งการแตกตัวเชิงความร้อนนี้จะให้ผลผลิตที่เป็น C_1 และ C_2 เป็นส่วนใหญ่ (Sadeghbeigi,1995) จึงทำให้ผลผลิตที่ได้จากการแตกตัวที่อุณหภูมิสูง (500 องศาเซลเซียส) เป็นผลผลิตที่อยู่ในสถานะแก๊สมากกว่าผลผลิตที่เป็นของเหลว

ตาราง 7. ผลของอัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสารป้อนต่อต่อ เปอร์เซ็นต์โค้ก (บนพื้นฐานของสารป้อน) และการเลือกเกิดโค้ก ที่อุณหภูมิ 420,460 และ500 องศาเซลเซียส ความเร็วปฏิกิริยา 15 ชั่วโมง¹ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา A

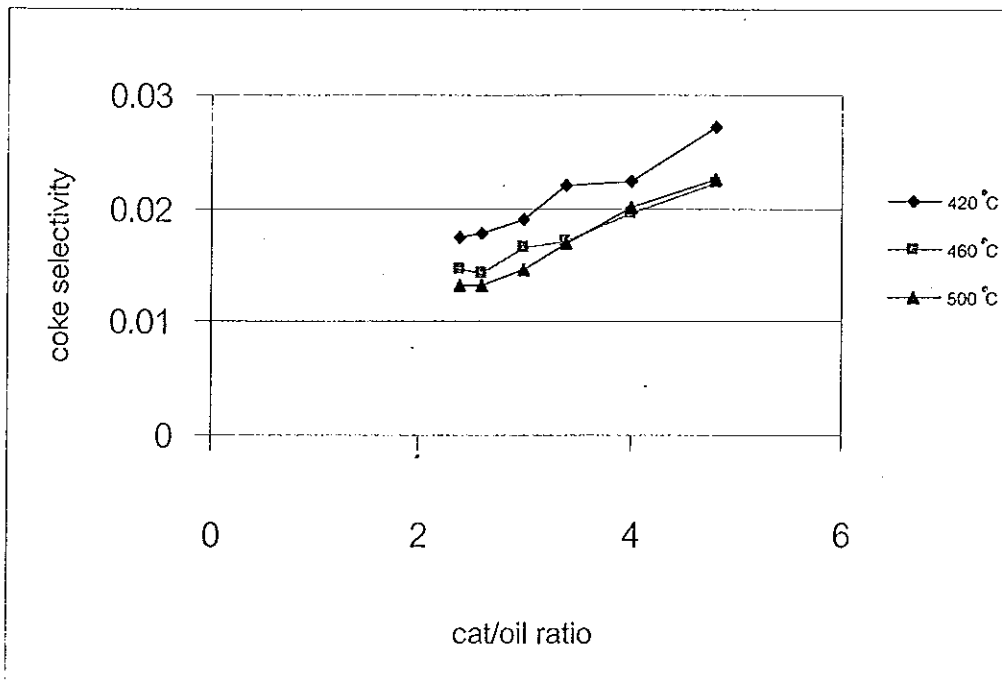
feeding time (sec)	cat/oil ratio	420 °C		460 °C		500 °C	
		% coke (feed basis)	coke selectivity	% coke (feed basis)	coke selectivity	% coke (feed basis)	coke selectivity
100	2.4	0.90	0.01742	0.93	0.01466	1.08	0.01322
90	2.6	0.95	0.01776	0.91	0.01427	1.09	0.01322
80	3.0	1.04	0.01912	1.07	0.01662	1.21	0.01459
70	3.4	1.24	0.02208	1.20	0.01717	1.41	0.01694
60	4.0	1.36	0.02248	1.41	0.01955	1.69	0.02008
50	4.8	1.67	0.02724	1.64	0.02228	1.92	0.02263



ภาพประกอบ 16. ผลของอัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสารป้อนต่อต่อ เปอร์เซ็นต์โค้ก (บนพื้นฐานของสารป้อน) ที่อุณหภูมิ 420 ,460 และ 500 องศาเซลเซียส



ภาพประกอบ 17. ผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาต่อเปอร์เซ็นต์โค้ก (บนพื้นฐานของสารป้อน) ที่อุณหภูมิ 420 , 460 และ 500 องศาเซลเซียส



ภาพประกอบ 18. ผลของเมื่ออัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสารป้อน ต่อ การเลือกเกิดโค้ก ที่อุณหภูมิ 420 ,460 และ 500 องศาเซลเซียส

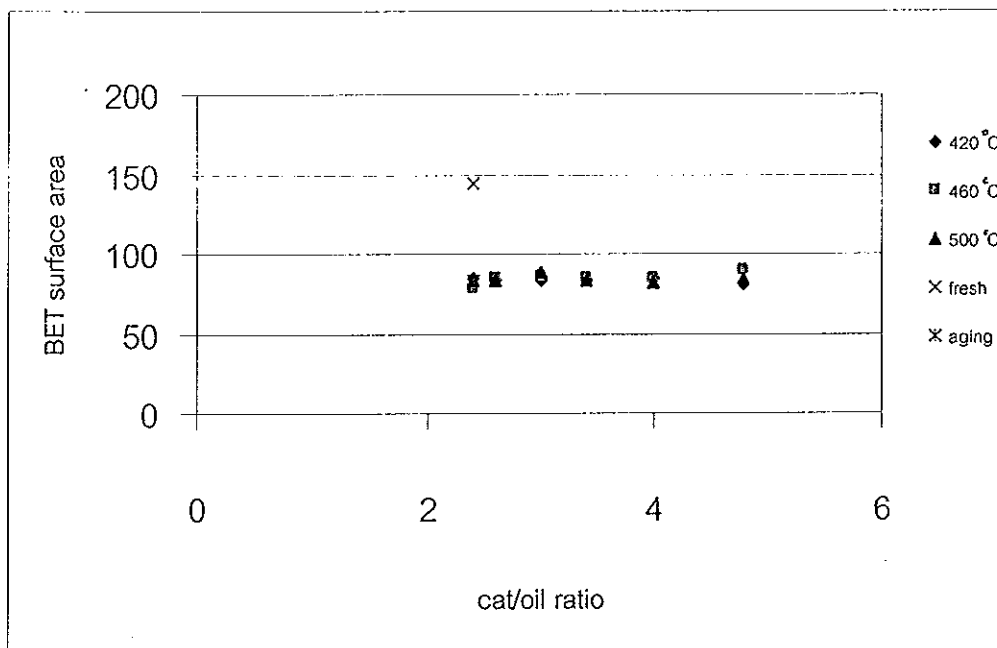
จากภาพประกอบ 16 พบว่าปริมาณโค้กที่เกิดขึ้นจะเพิ่มขึ้นเมื่ออัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสารป้อน (cat/oil ratio) เพิ่มขึ้น เนื่องจากการเพิ่มอัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสารป้อนมีผลเท่ากับการเพิ่มตำแหน่งที่มีความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยตำแหน่งที่มีความว่องไวจะก่อให้เกิดโค้กได้ดีจึงส่งผลให้ปริมาณโค้กที่เกิดขึ้น นอกจากนี้ในการทดลองการเพิ่มอัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสารป้อนกระทำได้โดยการลดปริมาณนอร์มัลเฮกซะเดเคนที่ป้อนเข้าเครื่องปฏิกรณ์ เนื่องจากในการทดลองให้ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยามีปริมาณคงที่ (5.000 กรัม) นั่นคือเมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านการทำปฏิกิริยาในช่วงแรกๆ จะมีอัตราการเกิดโค้กสูง เมื่อเวลาเพิ่มขึ้นอัตราการเพิ่มขึ้นของโค้กก็จะลดลง (ภาพประกอบ 17) จะเห็นว่าที่เมื่ออัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสารป้อนต่ำๆ จะมีเปอร์เซ็นต์โค้กต่ำด้วย เนื่องจากเมื่ออัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสารป้อนต่ำจะมีปริมาณนอร์มัลเฮกซะเดเคนที่ป้อนเข้าเครื่องปฏิกรณ์มากกว่าที่อัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสารป้อนสูงๆ ซึ่งทำโดยการเพิ่มเวลาในการป้อนสารตั้งต้น เนื่องจากในการทดลองให้อัตราเร็วในการป้อนสารตั้งต้น (WHSV) คงที่ ทำให้ที่อัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสารป้อนต่ำๆ (เวลาในการทำปฏิกิริยามาก) มีโค้กเกิดขึ้นน้อยเนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวต่อปฏิกิริยาลดลงจากสาเหตุของการเกิดโค้ก จึงทำให้เปอร์เซ็นต์โค้กที่เกิดสำหรับที่เมื่ออัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสาร

ป้อนต่ำๆมีค่าต่ำกว่าที่เมื่ออัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสารป้อนสูงๆ สำหรับผลของอุณหภูมิต่อการเกิดโค้กจะพบว่า เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นปริมาณโค้กที่เกิดจะเพิ่มขึ้น เนื่องจากเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจะส่งผลให้ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในเครื่องปฏิกรณ์เพิ่มขึ้นจึงทำให้ปริมาณโค้กที่เกิดเพิ่มขึ้น ซึ่งจะเห็นได้จากภาพประกอบ 16,17 โดยเฉพาะที่ 500 องศาเซลเซียส อัตราการเกิดโค้กจะเพิ่มขึ้นมาก เนื่องจากการเกิดโค้กสำหรับปฏิกิริยาที่มีสารป้อนที่เป็นสารบริสุทธิ์ จะเกิดตามลำดับปฏิกิริยาการแตกตัว (Michalakos,1998) ดังนั้นเมื่อการแตกตัวมากจึงทำให้อัตราการเกิดโค้กเพิ่มขึ้นด้วย นอกจากนี้เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นการแตกตัวเชิงความร้อน (thermal cracking) ก็เพิ่มขึ้นด้วย ซึ่งการแตกตัวเชิงความร้อนจะมีอัตราการเกิดโค้กสูง นอกจากนี้ที่อุณหภูมิสูงจะเกิดการพอลิเมอไรเซชันของโอเลฟินเพิ่มมากขึ้น ทำให้มีโค้กเกิดขึ้นจำนวนมาก สำหรับที่อุณหภูมิ 420 องศาเซลเซียส ปริมาณโค้กที่เกิดจะใกล้เคียงกับที่อุณหภูมิ 460 องศาเซลเซียส เนื่องจากคาร์บีเนียมไอออนที่เกิดจากปฏิกิริยาการแตกตัวจะแยกออกจากตัวเร่งปฏิกิริยาได้ไม่ดีที่อุณหภูมิต่ำๆ จึงทำให้เกิดการสะสมบนตัวเร่งปฏิกิริยา (Sadeghbeigi,1995) ซึ่งคาร์บีเนียมไอออนจะมีความว่องไวต่อปฏิกิริยาและเป็นสารที่ก่อให้เกิดโค้กที่ดีจึงส่งผลให้ปริมาณโค้กที่เกิดที่อุณหภูมิ 420 องศาเซลเซียส ใกล้เคียงกับที่อุณหภูมิ 460 องศาเซลเซียส

จากภาพประกอบ 18 แสดงผลของอุณหภูมิและอัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสารป้อนที่มีผลต่อการเลือกเกิดโค้ก (coke selectivity) พบว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจะส่งผลให้การเลือกเกิดโค้กลดลง เนื่องจากถึงแม้ว่าที่อุณหภูมิสูงจะมีเปอร์เซ็นต์โค้กที่เกิดสูง แต่จะมีเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนสูงเช่นกันจึงส่งผลให้การเลือกเกิดโค้ก (coke selectivity) ที่ได้จากการคำนวณปริมาณโค้กที่เกิดเปรียบเทียบกับสารป้อนที่ทำปฏิกิริยาไปมีค่าต่ำ สำหรับผลของอัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสารป้อนต่อการเลือกเกิดโค้กพบว่าเมื่ออัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสารป้อนเพิ่มขึ้นจะทำให้การเลือกเกิดโค้กเพิ่มขึ้นเนื่องจากการเพิ่มอัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสารป้อนทำได้โดยการลดปริมาณสารป้อนให้ต่ำลง โดยในการทดลองมีปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาคงที่ 5.000 กรัม ทำให้ปริมาณสารป้อนที่ทำปฏิกิริยาไปสำหรับที่อัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสารป้อนสูงๆมีค่าต่ำกว่าที่อัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสารป้อนต่ำๆ ด้วยเหตุนี้จึงส่งผลให้ค่าการเลือกเกิดโค้กที่คำนวณได้สำหรับที่ อัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสารป้อนสูงมีค่ามากกว่าที่อัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสารป้อนต่ำๆ เนื่องจากอัตราการเกิดโค้กสูงในช่วงต้นๆ (ตัวเร่งปฏิกิริยามีโค้กปกคลุมอยู่น้อย)

ตาราง 8. ผลของอัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสารป้อนต่อ พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา(BET) ที่อุณหภูมิ 420 ,460 และ500 องศาเซลเซียส ความเร็วปริภูมิ 15 ชั่วโมง⁻¹ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา A

cat/oil ratio	surface area (BET) , m ² /g				
	420 °C	460 °C	500 °C	fresh	aging
2.4	84.63	78.12	83.17	144.50	83.59
2.6	83.92	84.35	83.86	-	-
3.0	84.14	86.20	88.95	-	-
3.4	83.70	84.58	82.93	-	-
4.0	84.34	85.18	82.84	-	-
4.8	81.39	89.96	84.50	-	-



ภาพประกอบ 19. ผลของอัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสารป้อนต่อ พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (BET) ที่อุณหภูมิ 420 ,460 และ500 องศาเซลเซียส

จากภาพประกอบ 19 พบว่าปริมาณโค้กที่ปกคลุมบนตัวเร่งปฏิริยานั้นมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงพื้นที่ผิวบนตัวเร่งปฏิริยาน้อยมากจะเห็นได้จากตัวเร่งที่นำไปผ่านการปมเร่ง (aging) ในสภาวะไอน้ำ 100 เปอร์เซ็นต์ เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิริยาที่ยังไม่มีโค้กปกคลุมจะมีพื้นที่ผิวระดับเดียวกับตัวเร่งที่ผ่านการทำปฏิริยาแล้ว แสดงว่าโค้กที่ปกคลุมบนตัวเร่งปฏิริยาจะปกคลุมพื้นที่ผิวบนตัวเร่งปฏิริยาไม่มากนัก แต่ส่งผลให้ความว่องไวของตัวเร่งปฏิริยาลดลงมาก (ภาพประกอบ 6) ทั้งนี้เนื่องมาจากถึงแม้ปริมาณโค้กที่ปกคลุมบนพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิริยามีปริมาณไม่มากนักแต่อาจไปปกคลุมตำแหน่งกัมมันต์ (active site) หรือไปอุดขวางพอร์ (pore) ซึ่งเป็นทางเข้าของสารที่จะเข้าไปทำปฏิริยายังตำแหน่งกัมมันต์ของตัวเร่งปฏิริยาจึงส่งผลให้ความว่องไวของตัวเร่งปฏิริยาลดลง (deactivation) โดยอิทธิพลของการลดลงของความว่องไวของตัวเร่งปฏิริยาจะสูงมากกว่าหากเกิดจากการอุดขวางของโค้กในพอร์เมื่อเทียบกับการเกิดโค้กบนตำแหน่งกัมมันต์

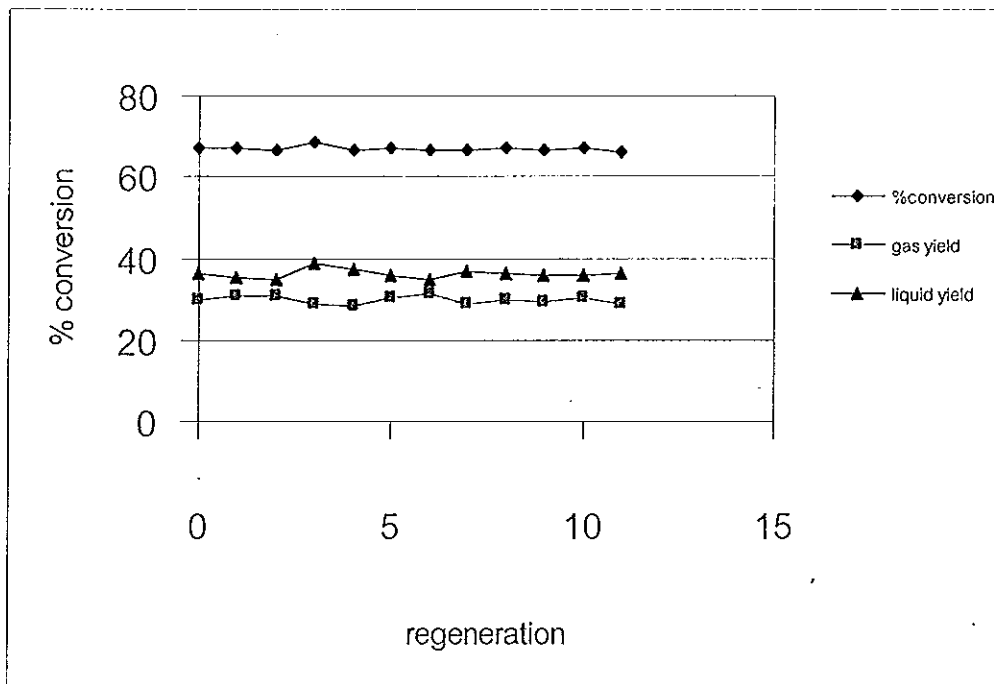
ตอนที่ 3. อิทธิพลของการฟื้นฟูสภาพของตัวเร่งปฏิริยา (regeneration) ต่อปฏิริยาการแตกตัวของนอร์มัลเฮกซะเดเคน

ตาราง 9. ผลของจำนวนครั้งที่ผ่านการฟื้นฟูสภาพของตัวเร่งปฏิริยาต่อเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนที่อุณหภูมิ 460 องศาเซลเซียส ความเร็วปฏิริมิ 16.11 ชั่วโมง⁻¹ และอัตราส่วนตัวเร่งปฏิริยาต่อสารป้อน 3.19 โดยใช้ตัวเร่งปฏิริยา A

regeneration	%conversion	gas yield	liquid yield
0	66.98	29.68	36.23
1	66.96	30.84	35.12
2	66.50	30.84	34.59
3	68.47	28.59	38.80
4	66.56	28.13	37.33
5	67.00	30.08	35.79

ตาราง 9. (ต่อ)

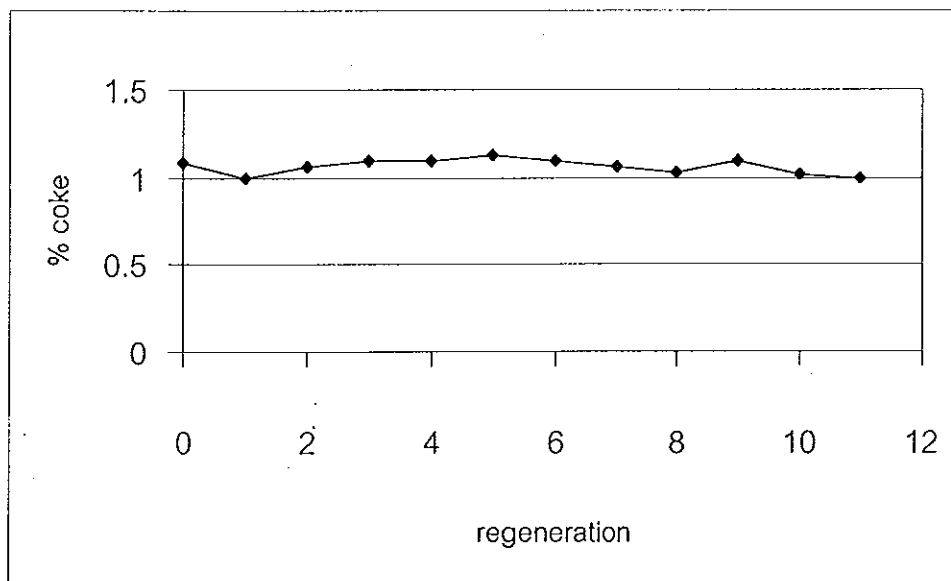
6	66.82	31.13	34.59
7	66.54	28.76	36.72
8	67.06	29.85	36.17
9	66.56	29.56	35.91
10	67.05	30.45	35.59
11	66.24	28.97	36.28



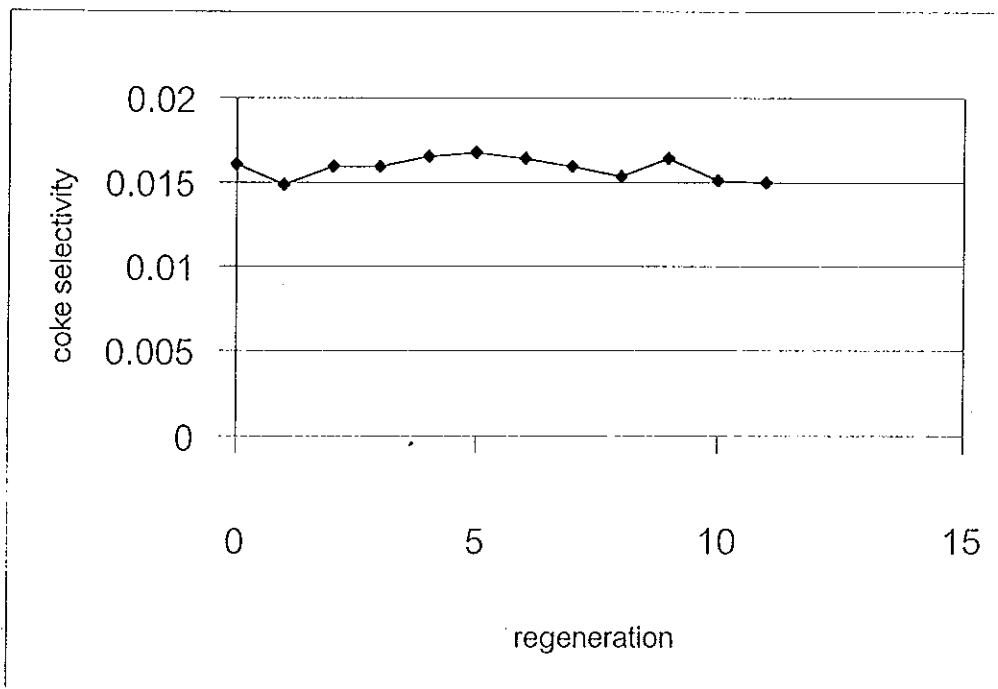
ภาพประกอบ 20. ผลของจำนวนครั้งที่ผ่านการฟื้นฟูสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ต่อ เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนที่อุณหภูมิ 460 องศาเซลเซียส

ตาราง 10. ผลของจำนวนครั้งที่ผ่านการฟื้นฟูสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ต่อ เปอร์เซ็นต์โค้ก
(บนพื้นฐานของสารป้อน) และ การเลือกเกิดโค้ก

regeneration	% coke (feed basis)	coke selectivity
0	1.08	0.0161
1	1.00	0.0149
2	1.06	0.0160
3	1.09	0.0159
4	1.10	0.0165
5	1.13	0.0168
6	1.09	0.0164
7	1.06	0.0160
8	1.03	0.0154
9	1.09	0.0164
10	1.02	0.0151
11	1.00	0.0150



ภาพประกอบ 21. ผลของจำนวนครั้งที่ผ่านการฟื้นฟูสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อ เปอร์เซ็นต์โค้ก
(บนพื้นฐานของสารป้อน) ที่อุณหภูมิ 460 องศาเซลเซียส



ภาพประกอบ 22. ผลของจำนวนครั้งที่ผ่านการฟื้นฟูสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ต่อ การเลือกเกิดโค้ก ที่อุณหภูมิ 460 องศาเซลเซียส

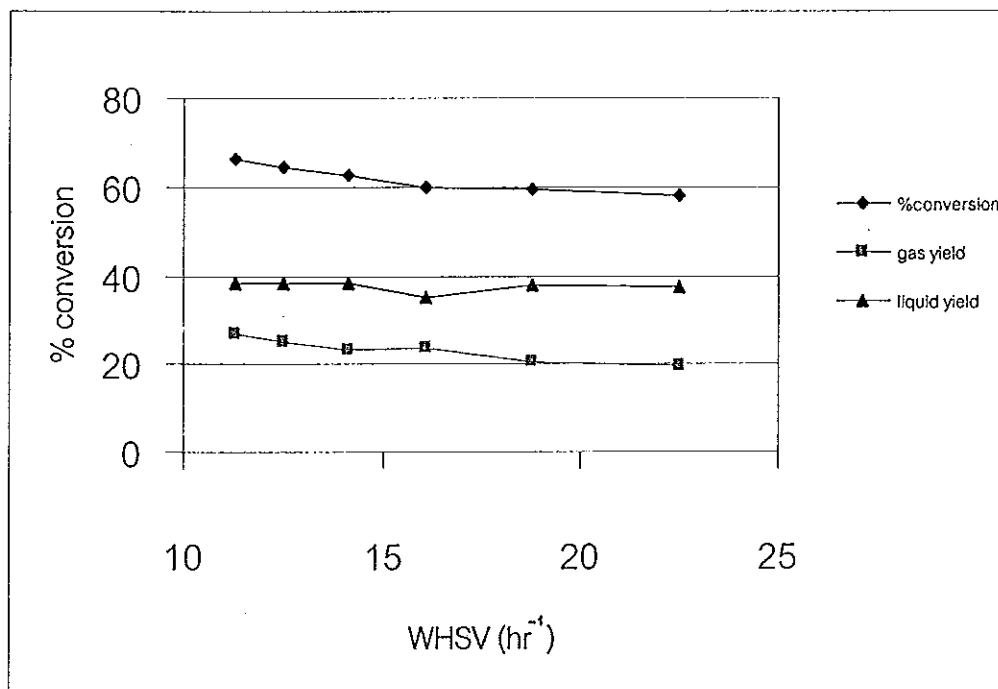
จากภาพประกอบ 20, 21 และ 22 แสดงผลของการฟื้นฟูสภาพ (regeneration) ที่มีต่อตัวเร่งปฏิกิริยา จากผลการทดลองพบว่าผลการฟื้นฟูสภาพจะมีผลต่อตัวเร่งปฏิกิริยาน้อยมาก ซึ่งอาจเป็นไปได้ว่าในการทดลองนี้จำนวนครั้งในการฟื้นฟูสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาน้อยเกินไป (11 ครั้ง) เมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาสมดุล ที่ใช้ในหน่วยการแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยาจริงๆ ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยามีการไหลเวียนในระบบหลายหมื่นรอบ จึงทำให้ไม่เห็นความแตกต่างของตัวเร่งปฏิกิริยา และอีกประการหนึ่งคือในการทดลองครั้งนี้ใช้สารป้อนคืออนุกรมอัลเฮกซะเดเคน (n-hexadecane : $n-C_{16}H_{34}$) ซึ่งเป็นสารบริสุทธิ์ที่ไม่มีสารปนเปื้อนพวกโลหะหนักเช่น นิกเกิล (Ni) , วาเนเดียม (V) โดยสารป้อนที่ปนเปื้อนโลหะเหล่านี้จะส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการเสื่อมสภาพอย่างรวดเร็วและยังเป็นตัวเร่งให้ปฏิกิริยาการเกิดโค้กสูงเพิ่มขึ้น (Oudar et al., 1985) แต่ในการทดลองนี้สารป้อนไม่มีสารปนเปื้อนเหล่านี้จึงทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาไม่เกิดการเสื่อมจากอิทธิพลนี้

ตอนที่ 4. อิทธิพลของความเร็วปฏิกิริยา (WHSV) ต่อปฏิกิริยาการแตกตัวของนอร์มัลเฮกซะเดเคน

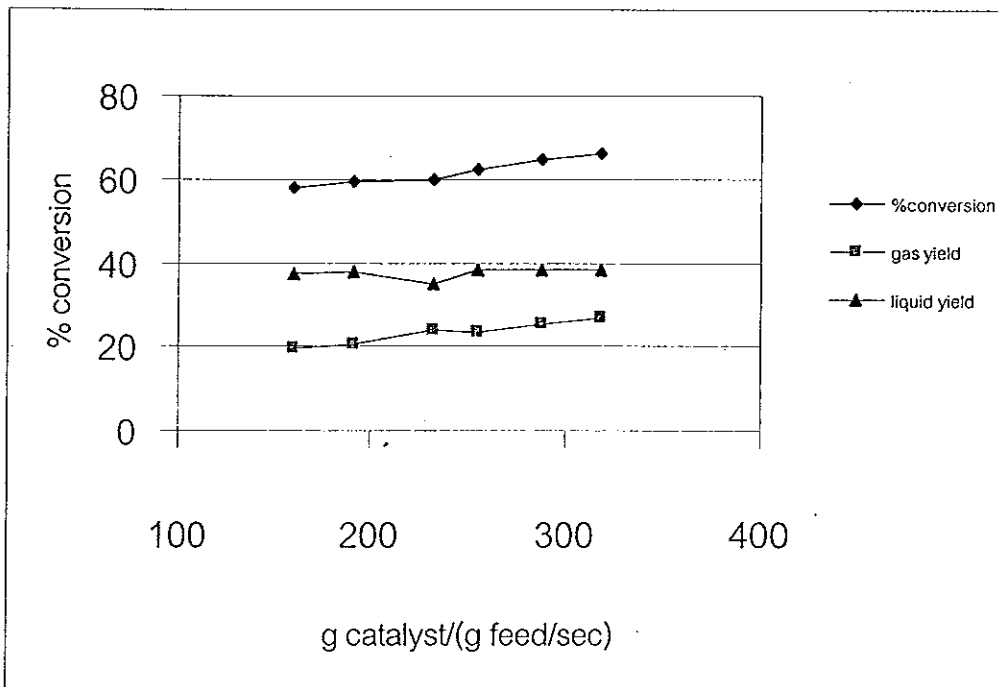
ตาราง 11. ผลของความเร็วปฏิกิริยาต่อเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยน ที่อุณหภูมิ 460 องศาเซลเซียส

อัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสารป้อน 3.19 โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา A

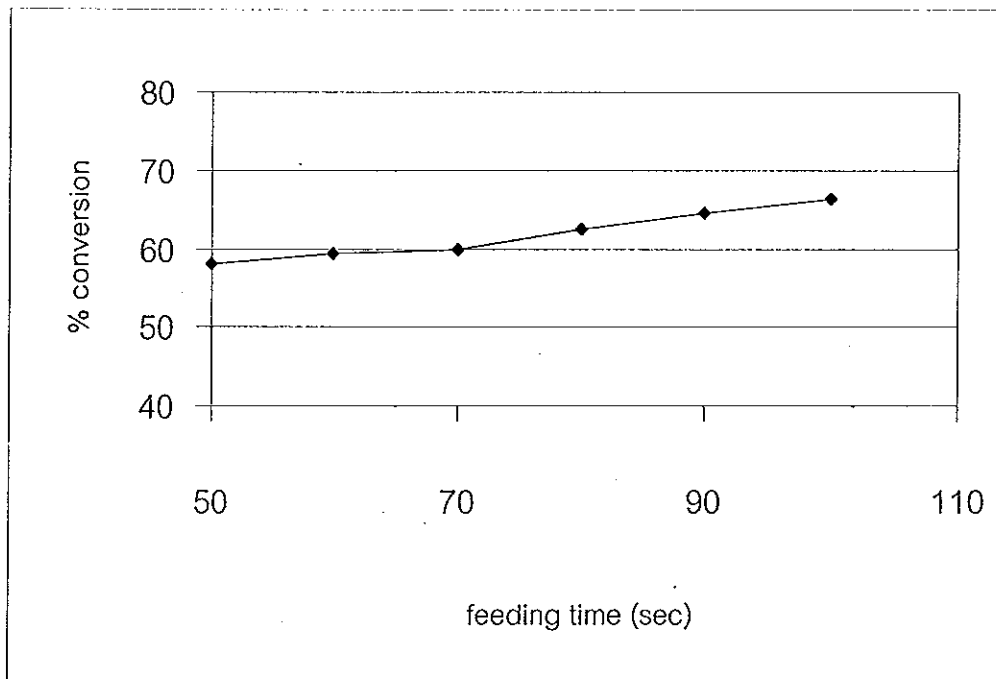
WHSV (hr ⁻¹)	feeding time (sec.)	g cat/(g feed/sec)	% conversion	gas yield	liquid yield	liquid/gas ratio
11.3	100	318	66.20	27.05	38.29	1.42
12.5	90	288	64.46	25.34	38.25	1.51
14.1	80	255	62.51	23.26	38.26	1.64
16.1	70	233	59.96	23.84	35.12	1.47
18.8	60	192	59.25	20.52	37.89	1.85
22.5	50	160	58.12	19.86	37.43	1.88



ภาพประกอบ 23. ผลของความเร็วปฏิกิริยาต่อเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยน ที่อุณหภูมิ 460 องศาเซลเซียส



ภาพประกอบ 24. ผลของอัตราส่วนของน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาต่อความเร็วในการป้อนสารป้อนต่อเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยน ที่อุณหภูมิ 460 องศาเซลเซียส

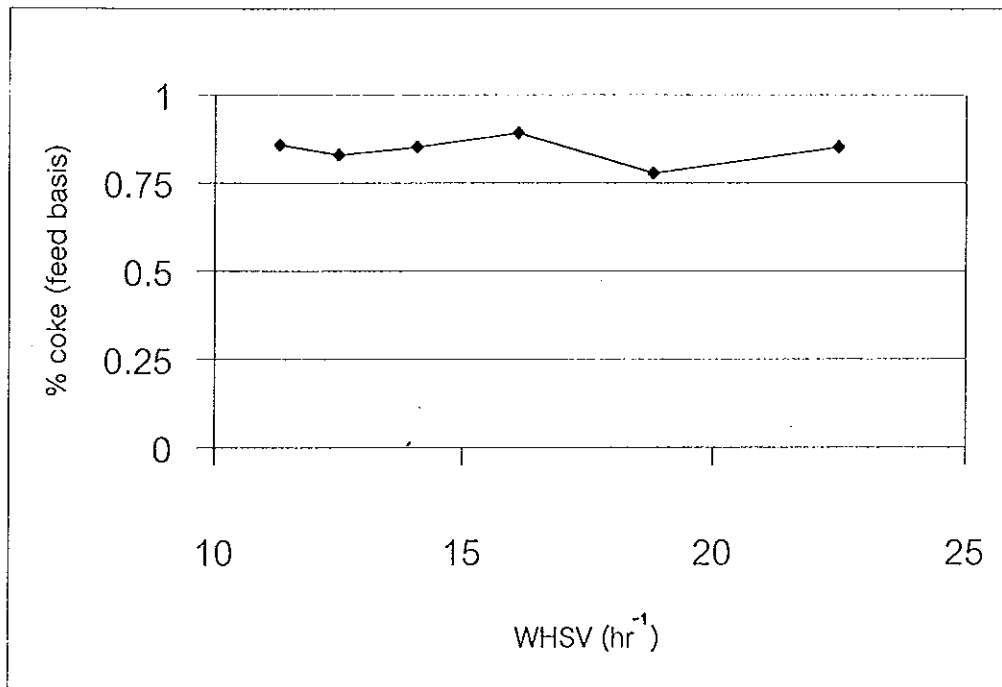


ภาพประกอบ 25. ผลของเวลาในการป้อนสารป้อนต่อค่าเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยน ที่อุณหภูมิ 460 องศาเซลเซียส

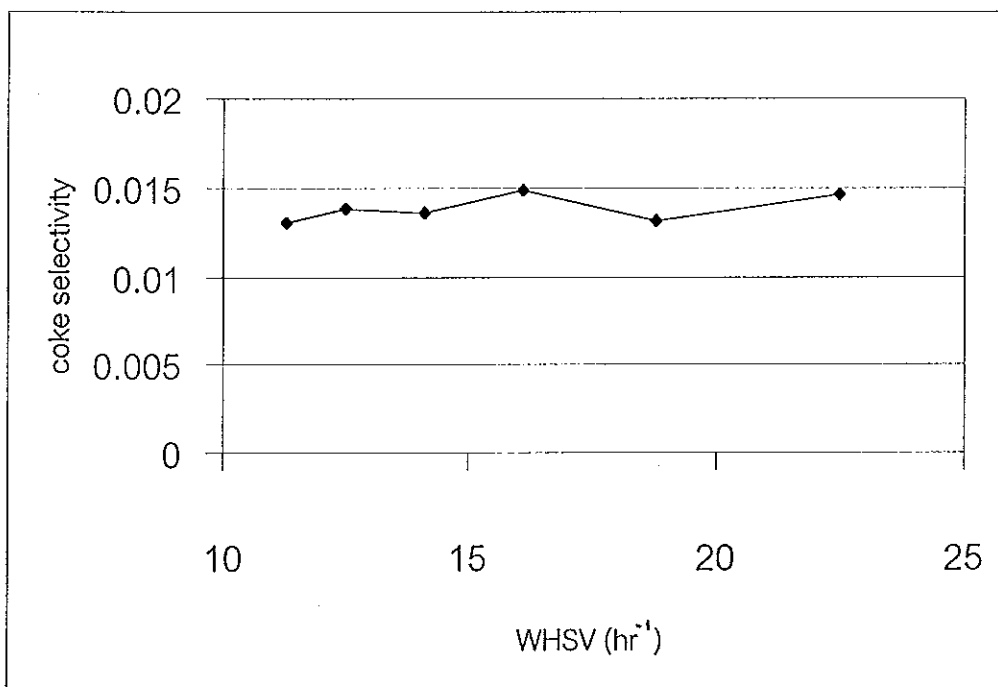
จากภาพประกอบ 23,24,25 พบว่าเมื่อความเร็วปฏิกิริยาหรือความเร็วในการป้อนสารตั้งต้น (WHSV) เพิ่มขึ้นมีผลให้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนของนอร์มัลเฮกซะเดเคนจะลดลง เนื่องจากเมื่อค่าความเร็วปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นเป็นการเพิ่มความเร็วในการป้อนสารตั้งต้น ทำให้เวลาที่สารป้อนอยู่ในเครื่องปฏิกรณ์น้อยลง จึงทำให้เวลาการสัมผัสระหว่างสารป้อนกับตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงด้วย ดังนั้นนอร์มัลเฮกซะเดเคนที่ถูกป้อนด้วยความเร็วปฏิกิริยา (WHSV) สูงจึงมีเปอร์เซ็นต์การแตกตัวต่ำกว่าเมื่อถูกป้อนด้วยความเร็วปฏิกิริยาต่ำ โดยผลของเวลาในการป้อนสารตั้งต้น (feeding time) ต่อเปอร์เซ็นต์การแตกตัวของนอร์มัลเฮกซะเดเคนจะให้ผลตรงข้ามกับตอนศึกษาอิทธิพลของอัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสารป้อนซึ่งทำการทดลองโดยให้ความเร็วปฏิกิริยาที่มีเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนลดลงเมื่อเวลาในการป้อนสารตั้งต้น (feeding time) เพิ่มขึ้นดังแสดงในภาพประกอบ 12 ซึ่งให้ผลตรงข้ามกับการศึกษาอิทธิพลความเร็วปฏิกิริยา (WHSV) ที่ทำการทดลองโดยให้อัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสารป้อนคงที่ ผลที่ได้คือเมื่อเวลาในการป้อนสารตั้งต้นเพิ่มขึ้น จะให้เปอร์เซ็นต์การแตกตัวเพิ่มขึ้นด้วย (ภาพประกอบ 25) เนื่องจากที่ความเร็วปฏิกิริยาต่ำหรือเวลาในการป้อนสารตั้งต้นนานจะส่งผลให้สารป้อนอยู่ในเครื่องปฏิกรณ์นานกว่านั้นคือเวลาที่สารป้อนสัมผัสกับตัวเร่งปฏิกิริยามากกว่าที่ความเร็วปฏิกิริยาสูงๆ นอกจากนี้ที่ความเร็วปฏิกิริยาต่ำยังมีความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาเทียบกับสารป้อนมากกว่าที่ความเร็วปฏิกิริยาสูงจึงทำให้เปอร์เซ็นต์การแตกตัวของนอร์มัลเฮกซะเดเคนที่ความเร็วปฏิกิริยาต่ำมีค่ามากกว่าที่ความเร็วปฏิกิริยาสูง (ภาพประกอบ 24)

ตาราง 12. ผลของความเร็วปฏิกิริยาต่อเปอร์เซ็นต์โค้ก (บนพื้นฐานของสารป้อน) และ การเลือกเกิดโค้ก ที่อุณหภูมิ 460 องศาเซลเซียส โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา A

WHSV (hr ⁻¹)	feeding time (sec)	g cat/(g feed/sec)	% coke (feed basis)	coke selectivity
11.3	100	318	0.86	0.01301
12.5	90	288	0.83	0.01384
14.1	80	255	0.85	0.01364
16.1	70	233	0.89	0.01485
18.8	60	192	0.78	0.01315
22.5	50	160	0.85	0.01460



ภาพประกอบ 26. ผลของความเร็วยวปริภูมิต่อเปอร์เซ็นต์โค้ก (บนพื้นฐานของสารป้อน) ที่อุณหภูมิ 460 องศาเซลเซียส



ภาพประกอบ 27. ผลของความเร็วยวปริภูมิต่อการเลือกเกิดโค้ก ที่อุณหภูมิ 460 องศาเซลเซียส

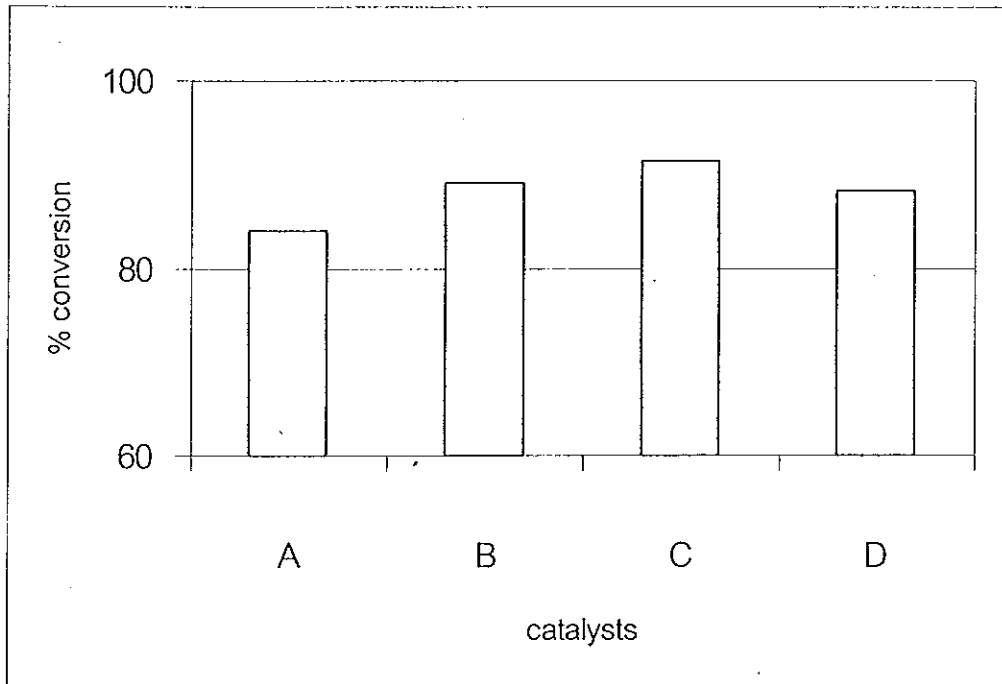
จากภาพประกอบ 26 และ 27 ถึงแม้ว่าที่ความเร็วปฏิกิริยา (WHSV) ต่ำ (11.3 hr^{-1}) จะมีเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยน (%conversion) สูงกว่าที่ความเร็วปฏิกิริยาสูง (22.5 hr^{-1}) ประมาณ 8 เปอร์เซ็นต์ แต่พบว่าปริมาณโค้กที่เกิดบนตัวเร่งปฏิกิริยามีปริมาณต่างกันน้อยมาก ที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากการเกิดโค้กบนตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีอัตราการเกิดโค้กสูงมากในช่วงแรก หลังจากนั้นอัตราการเกิดโค้กจะลดลงอย่างรวดเร็ว (ดังแสดงในภาพประกอบ 8) จึงส่งผลให้ความเร็วปฏิกิริยาในช่วงที่ศึกษามีอิทธิพลต่อปริมาณโค้กที่เกิดเพียงเล็กน้อยเท่านั้นโดยมีแนวโน้มว่าเปอร์เซ็นต์โค้กจะมีค่าลดลงเล็กน้อยเมื่อความเร็วปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น แต่การเลือกเกิดโค้ก (coke selectivity) มีแนวโน้มที่จะเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเมื่อค่าความเร็วปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น

ตอนที่ 5. อิทธิพลของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อปฏิกิริยาการแตกตัวของนอร์มัลเฮกซะเดเคน

ตาราง 13. ผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาต่อเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยน ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส

ความเร็วปฏิกิริยา 15 ชั่วโมง^{-1} และ อัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสารป้อน 4.0

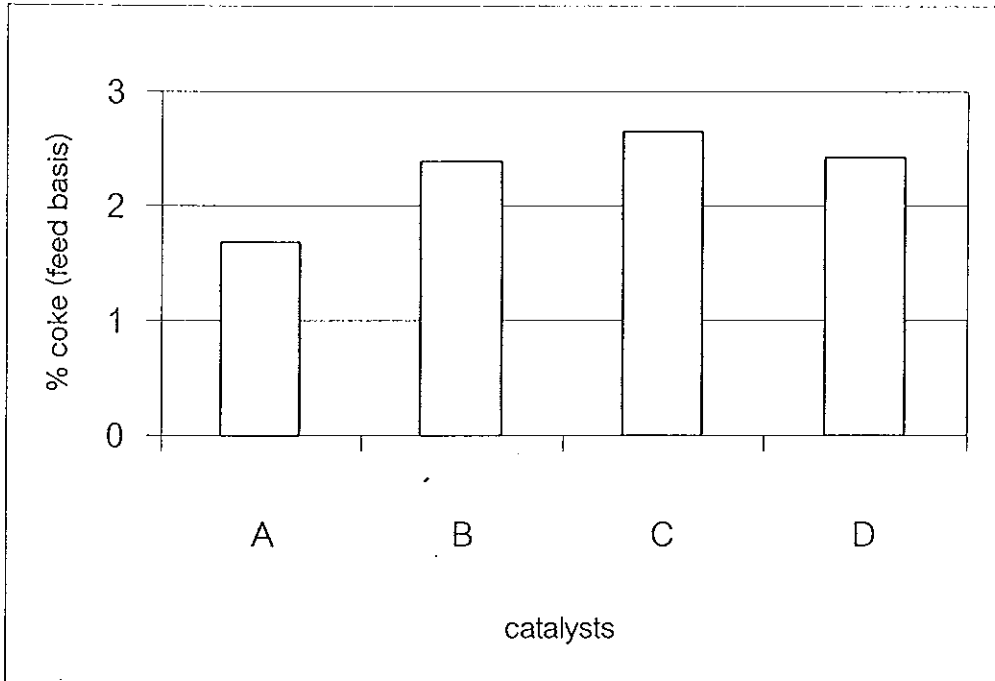
catalyst	% conversion
A	83.95
B	89.00
C	91.50
D	88.34



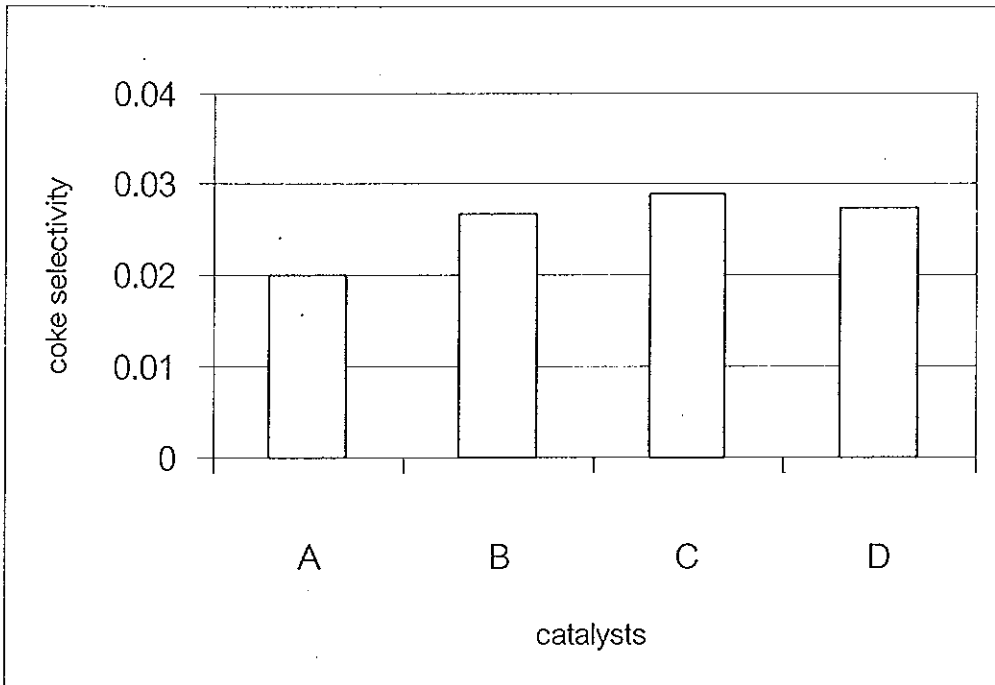
ภาพประกอบ 28. ผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาต่อเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยน ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส

ตาราง 14. ผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาต่อเปอร์เซ็นต์โค้ก (บนพื้นฐานของสารป้อน) และ การเลือกเกิดโค้ก ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ความเร็วปฏิกิริยา 15 ชั่วโมง⁻¹ และ อัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสารป้อน 4.0

catalyst	% coke (feed basis)	coke selectivity
A	1.69	0.02008
B	2.38	0.02675
C	2.65	0.02897
D	2.42	0.02740



ภาพประกอบ 29. ผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาต่อเปอร์เซ็นต์โค้ก (บนพื้นฐานของสารป้อน)
ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส



ภาพประกอบ 30. ผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาต่อ การเลือกเกิดโค้ก ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส

ภาพประกอบ 28 แสดงถึงอิทธิพลของชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยน (% conversion) ของนอร์มัลเฮกซะเดเคน จะเห็นได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาต่างชนิดกันจะมีผลให้การเปลี่ยนของนอร์มัลเฮกซะเดเคนต่างกัน จากผลที่ได้จากการทดลองนี้แสดงให้เห็นว่าชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยามีอิทธิพลต่อปฏิกิริยาการแตกตัวมาก ซึ่งเป็นผลมาจากองค์ประกอบที่แตกต่างกันของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด

ภาพประกอบ 29 และ 30 แสดงการเกิดโค้กบนตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าเปอร์เซ็นต์โค้กที่เกิดและการเลือกเกิดโค้ก (coke selectivity) จะไม่เท่ากันเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาต่างกันโดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความว่องไวมาก (%conversion สูง) จะให้เปอร์เซ็นต์โค้กที่เกิดและการเลือกเกิดโค้กมากเช่นกัน ดังนั้นการเลือกใช้ตัวเร่งที่เหมาะสม โดยพิจารณาเปรียบเทียบระหว่างเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนกับปริมาณโค้กที่เกิด รวมไปถึงชนิดผลผลิตที่ได้จากการแตกตัวและอายุการใช้งานของตัวเร่งปฏิกิริยา มีความจำเป็นมากสำหรับหน่วยการแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยา

บทที่ 4

บทสรุป

บทสรุป

1. เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยามีโค้กปกคลุมจะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาลดลง และส่งผลให้อัตราการเกิดโค้กบนตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงด้วย โดยปริมาณโค้กที่เกิดบนตัวเร่งปฏิกิริยา (บนพื้นฐานของตัวเร่งปฏิกิริยา) มีแนวโน้มที่จะเพิ่มขึ้นน้อยลงเมื่อปริมาณโค้กบนตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าประมาณ 0.45 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนัก
2. อุณหภูมิจะมีผลต่อปฏิกิริยาการแตกตัวมาก คือเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจะส่งผลให้ปฏิกิริยาการแตกตัวเพิ่มขึ้น โดยผลผลิตที่เพิ่มส่วนใหญ่จะเป็นผลผลิตที่เป็นแก๊ส และส่งผลให้ปริมาณโค้กที่เกิดบนตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นด้วย แต่จะส่งผลให้การเลือกเกิดโค้ก (coke selectivity) ลดลง
3. อัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสารป้อนที่เพิ่มขึ้นจะส่งผลให้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนเพิ่มขึ้น โดยอิทธิพลนี้จะมีผลเพียงเล็กน้อยที่อุณหภูมิสูงมากๆ (ใกล้ thermodynamic equilibrium ในงานวิจัยนี้คือที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส) และส่งผลให้เปอร์เซ็นต์โค้ก (บนพื้นฐานของสารป้อน) และการเลือกเกิดโค้ก (coke selectivity) มีค่าเพิ่มขึ้น
4. การฟื้นฟูสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงเร่งปฏิกิริยาในสภาพฟลูอิดสามารถกระทำได้โดยค่าความว่องไวและสภาพการเลือกไม่เปลี่ยนแปลง ซึ่งแสดงถึงเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst stability)
5. ความเร็วปฏิกิริยาในช่วงที่ศึกษาจะมีผลต่อการเกิดโค้กบนตัวเร่งปฏิกิริยาน้อยมาก แต่จะส่งผลให้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนลดลงเมื่อความเร็วปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น และมีแนวโน้มว่าการเลือกเกิดโค้ก (coke selectivity) จะมีค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อย
6. ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีผลต่อปฏิกิริยาการแตกตัวมาก โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความว่องไวต่อปฏิกิริยามากจะส่งผลให้ปริมาณโค้กที่เกิดบนตัวเร่งปฏิกิริยามากเช่นกัน

บรรณานุกรม

- American Society for Testing and Material. 1985. Standard Test Method for Steam Deactivation of Fresh Fluid Cracking Catalysts. ASTM designation : D-4463 Vol.05.03,The ASTM Committee of Standard, Eastons, MD, U.S.A.
- American Society for Testing and Material .1987. Standard Method for Testing Fluid Cracking Catalysts by Microactivity Test. ASTM designation : D-3907 Vol.05.03,The ASTM Committee of Standard, Eastons, MD, U.S.A.
- American Society for Testing and Material.1991. Standard Test Method for Steam Deactivation of Fresh Fluid Cracking Catalysts. ASTM designation : D-4403 Vol.05.03,The ASTM Committee of Standard, Eastons, MD, U.S.A.
- American Society for Testing and Material .1992. Standard Method for Testing Fluid Catalytic Cracking (FCC) Catalysis by Microactivity Test. ASTM designation : D-3907 Vol.05.03,The ASTM Committee of Standard, Eastons, MD, U.S.A.
- Aurapun A. 1999. Testing on Fluid Catalytic Cracking (FCC) Catalysts. Prince of Songkla University.
- Brait,A. ; Koopmans,A. ; Weinstabl,H. 1998. "Hexadecane Conversion in the Evaluation of Commercial Fluid Catalytic Cracking Catalyst" Industrial & Engineering Chemical Research. 37 (1998) 873-881
- Butt,J.B. and Petersen,E.E. 1988. Activation , Deactivation , and Poisoning of Catalysts. Academic Press,Inc., San Diego and New York.

- Gabriela de la Puente ; Chiovetta,G. and Sedran,U. "FCC Operation with Split Feed Injections," Industrial & Engineering Chemical Research. 38 (1999) 368-372
- Galiano,M.C. and Sedran,U.A. 1997. "Light Alkene Selectivity on Y Zeolite FCC Catalysts." Industrial & Engineering Chemical Research. September,1 (1997)
- Glary,J.H. and Handwerk,G.E. 1994. Petroleum Refining Technology and Economics. Marcel Dekker, Inc. , New York.
- Magee, J.S. and Mitchell Jr., M.M.1993. Fluid Catalytic Cracking : Science and Technology. Elsevier, Amsterdam.
- Masuda,T. and Hashimoto,K. 1995."Deactivation of Zeolite Catalysts Caused by Coke Deposition." International Symposium on Deactivation and Testing of Hydrocarbon conversion Catalysts Presented before the Division of Petroleum Chemistry ,Inc. 210th National Meeting , American Chemical Society Chicago. August 20-25 (1995)
- Meyers, R.A. 1986. Handbook of Petroleum Refining Process.
- Michalakos, P.M. ; Robison, R.C. ;Tang, Y. 1998. "Catalyst Deactivation in the Cracking of Hexadecane and Commercial FCC Feed as Studied by Microactivity Test-Multiple Cold Trap (MAT-MCT) Techique" Catalysis Today. 46 (1998),13-26.
- Oudar,J. and Wise, H.1985. Deactivation and Poisoning of Catalysts. Marcel Dekker, Inc., New York.
- Pramot Chaivate. 1987.Petroleum Technology. Chulalongkorn Univercity.

Reserch Institute of Petroleum Processing , SINOPEC,1997. WFS-1D Catalytic Micro Activity Index Test Unit Manual Instructions.

Sadeghbeigi,R.1995. Fluid Catalytic Cracking Handbook. Gulf Publishing Company, Houston,Texas.

Venuto,P.B. and Habib,E.T.,Jr. 1979. Fluid Catalytic Cracking with Zeolite Catalysts. Mercel Dekker,Inc., New York and Basel.

Willson, J.W.1997. Fluid Catalytic Cracking Technology and Operations. Penn Well Publishing Company, Tulsa, Oklakoma.

Wojciechowski , B.W. and Corma, A.1986. Catalytic Cracking Catalysts, Chemistry and Kinetics. Mercel Dekker, Inc., New York.

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก
สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการทดลอง

ตาราง 15 สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

Properties	A	B	C	D
Al ₂ O ₃ (%wt)	35.4	48.5	40.7	38.3
RE ₂ O ₃ (%wt)	1.6	2.0	0.94	1.6
Na ₂ O (%wt)	0.31	0.33	0.26	0.37
SiO ₂ (%wt)	61.0	45.0	56.0	56.0
P ₂ O ₅ (%wt)	0.13	0.13	0.63	0.5
K ₂ O (%wt)	0.22	0.14	0	0.11
CaO (%wt)	0	0.17	0	0
TiO ₂ (%wt)	1.9	1.5	1.7	1.4
Fe ₂ O ₃ (%wt)	0.84	1.1	0.7	0.7
SO ₃ (%wt)	0	2.7	0.32	0.36
Cl (%wt)	0	0.11	0	0
BaO (%wt)	0	0	0.29	0

ที่มา : Aurapun (1999)

หมายเหตุ วิเคราะห์ตัวอย่างที่ Research Institute of Petroleum Processing , SINOPEC

ภาคผนวก ข

การลดความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่อง CLY-1 Hydrothermal Aging Unit

การติดตั้งและการเตรียม

1. Power Supply

จะเป็นการดีที่สุดถ้าใช้ไฟฟ้า 3 เฟส คือ 220 V ,AC ,20 A

2. Air Supply

ใช้อากาศในกระบวนการ stripping โดยการปรับความดันของ air-in pressure เป็น 0.3 MPa และปรับความดันของ regulated pressure เป็น 0.1 MPa และปรับอัตราการไหลของอากาศ เป็น 30 มิลลิลิตร/นาที

3. น้ำ

น้ำที่ใช้ในกระบวนการป้อนเร่งเป็นน้ำที่ผ่านการกำจัดไอออน (deionized) โดยก่อนจะเริ่มการป้อนเร่งตัวเร่งปฏิกิริยาจะต้องเติมน้ำในถังน้ำให้เต็มก่อน

4. การปรับอุณหภูมิ

เตาเผา (furnace) ของเครื่องป้อนเร่งจะต้องมีช่วงที่เป็นไอโซเทอร์มัล (isothermal) ยาวประมาณ 10 เซนติเมตร ถ้าช่วงไอโซเทอร์มัลมีความยาวไม่เพียงพอสามารถปรับอุณหภูมิของเตาเผา (furnace) ได้โดย : เติมห่อป้อนเร่งให้เต็มด้วยทรายหรือกระเบื้องรูปวงแหวน (porcelain ring) ตั้งค่าตัวควบคุมอุณหภูมิทั้งหมดสามช่วง (บน,กลาง และล่าง) ของ furnace ให้ใกล้เคียง 800 °C เริ่มให้ความร้อน และ air stripping เมื่ออุณหภูมิคงที่ให้ป้อนน้ำด้วยอัตราเร็ว 25 มิลลิลิตร/นาที หลังจากผ่านไป 40 นาที ให้ค่อยๆปรับตัวควบคุมอุณหภูมิทั้งสามช่วงของเตาเผา (furnace) ให้มีช่วงที่เป็นไอโซเทอร์มัลมีความยาวมากที่สุดที่อุณหภูมิ 800 °C

กระบวนการป้อนเร่งตัวเร่งปฏิกิริยา

1. การบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกบรรจุในช่วงกลางของท่อป้อนเร่ง ซึ่งเป็นช่วงที่เป็นไอโซเทอร์มัล (isothermal) โดยมีวิธีการดังนี้

1.1 เติมกระเบื้องรูปวงแหวน (porcelain ring) ลงไปในท่อป้อนเร่งจนถึงช่วงที่เป็นไอโซเทอร์มัล (ประมาณ 17 เซนติเมตรจากด้านล่าง) จากนั้นเติมกระเบื้องที่แตกให้มีความหนาประมาณ 1-2 เซนติเมตร

- 1.2 ใส่ใยควอทซ์ (quartz fiber) ให้มีความหนาประมาณ 1-2 เซนติเมตร
- 1.3 เติมตัวเร่งปฏิกิริยาประมาณ 40 มิลลิลิตร
- 1.4 ใส่ใยควอทซ์ (quartz fiber) ให้มีความหนาประมาณ 1-2 เซนติเมตร
- 1.5 เติมกระเบื้องที่แตกให้มีความหนาประมาณ 1-2 เซนติเมตร
- 1.6 เติมกระเบื้องวงแหวนให้เต็ม แล้วปิดฝาท่อปมเร่ง
- 1.7 นำท่อปมเร่งที่บรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาเรียบร้อยแล้วไปประกอบในเตาเผา (furnace) ของเครื่อง Hydrothermal Aging Unit

2. Pre-Air Stripping และการให้ความร้อน

- 2.1 เปิดวาล์วอากาศและปรับความดันของ air-in pressure เป็น 0.3 MPa ,regulated pressure เป็น 0.1 MPa และปรับอัตราการไหลของอากาศเป็น 30 มิลลิเมตร/นาที
- 2.2 เปิดเครื่อง "power"
- 2.3 ตั้งเวลาให้ความร้อน 2 ชั่วโมง (pre-air stripping)
- 2.4 ตั้งเวลาในการปมเร่งเป็น 6 ชั่วโมง
- 2.5 ตั้งเวลาที่เครื่องร้องเตือนให้น้อยกว่าเวลาปมเร่ง 1 นาที
- 2.6 กดปุ่ม "heat" เพื่อเริ่มให้ความร้อน
- 2.7 เปิดเครื่องปั้มน้ำ และตั้งอัตราการไหลเป็น 0.41 มิลลิเมตร/นาที

3. เริ่มการปมเร่งด้วยไอน้ำ

เมื่ออุณหภูมิถึงที่ (800 องศาเซลเซียส) ประมาณ 10 –20 นาที ให้กดปุ่ม "start" เพื่อเริ่มการปมเร่ง (เครื่องปั้มน้ำจะเริ่มปั้มน้ำ, วาล์วน้ำจะเปิด , วาล์วอากาศจะปิด และเวลาในการปมเร่งจะเริ่มโดยอัตโนมัติ)

4. Pro-Air Stripping

เมื่อเวลาในการปมเร่งผ่านไปตามเวลาที่ตั้งไว้ (6 ชั่วโมง) เครื่องจะร้องเตือน ,เครื่องปั้มน้ำจะหยุด ,วาล์วน้ำจะปิด ,และวาล์วอากาศจะเปิดโดยอัตโนมัติ หลังจากเวลา post air stripping ผ่านไปประมาณ 10 นาทีก็สามารถปิดเครื่องและปิดถังอากาศได้ และนำท่อปมเร่งออกปล่อยให้เย็น จากนั้นจึงเอาตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากท่อปมเร่ง และทำการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากกระเบื้องรูวงแหวนจากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปเก็บในขวดเพื่อนำไปทดสอบด้วยเครื่อง MAT Unit ต่อไป

ภาคผนวก ค

การทดสอบจุลแก๊สมันต์ภาพด้วยเครื่อง WFS-1D Microactivity Test Unit

ระบบการทดสอบด้วยสองส่วนคือ เครื่องทดสอบ (MAT Unit) และการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง gas chromatography (GC)

MAT Unit

ในวิทยานิพนธ์นี้ใช้เครื่อง MAT Unit model WFS-1D ซึ่งผลิตโดย Research Institute of Petroleum Processing , SINOPEC เพื่อให้ทดสอบ activity index ของตัวเร่งปฏิกิริยา

1. การเกิดปฏิกิริยาและระบบการเก็บผลผลิต

ระบบประกอบด้วยเครื่องปฏิกรณ์ , ตัวให้ความร้อน (heating furnace) , อ่างควบแน่นและหลอดเก็บผลผลิต

เครื่องปฏิกรณ์เป็นหัวใจของระบบปฏิกิริยาซึ่งเป็นตำแหน่งที่เกิดปฏิกิริยาการแตกตัว screw bar เป็นส่วนบนของเครื่องปฏิกรณ์ เป็นตำแหน่งที่ทำให้สารป้อนกลายเป็นไอ ถัดลงไปจาก screw bar เป็นช่องไอโซเทอร์มัล (isothermal) ซึ่งมีความยาวประมาณ 7 เซนติเมตร เป็นตำแหน่งที่เติมตัวเร่งปฏิกิริยา ด้านล่างเป็นทางออกของผลผลิต ซึ่งจะถูเก็บโดยใช้หลอดเก็บตัวอย่างโดยผ่านเข็มยาวที่เชื่อมต่อกัน โดยการใช้ท่ออย่าง โดยมีเข็มฉีดยาแทงผ่านท่ออย่างเพื่อเป็นทางออกของผลผลิตที่เป็นแก๊ส โดยหลอดเก็บตัวอย่างจุ่มอยู่ในอ่างควบแน่นที่บรรจุด้วยน้ำและน้ำแข็ง

2. ระบบการฉีดสารป้อน

ประกอบด้วยปั๊มฉีด , วาล์วหกทาง และขวดใส่สารป้อน ระบบนี้ถูกใช้เพื่อฉีดสารป้อนในปริมาณที่ต้องการอย่างสม่ำเสมอตามเวลาที่กำหนดไว้

3. ระบบ stripping

ประกอบด้วยตัวควบคุมความดัน (pressure regulator) , ตัวควบคุมอัตราการไหลของแก๊ส , มาตรวัดความดัน (pressure gauge) และเครื่องวัดอัตราการไหลแบบ rotary โดยมีระบบการทำงานดังนี้

3.1 pre-stripping : ก่อนการฉีดสารป้อนจะมีการ stripping ด้วยแก๊สไนโตรเจน เพื่อให้มั่นใจว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนและไม่มีไอน้ำ

3.2 post-stripping : หลังจากฉีดสารป้อนเข้าเครื่องปฏิกรณ์ การ stripping ด้วยแก๊สไนโตรเจนจะเป็นการนำเอาสารป้อนที่เหลือและผลผลิตที่ได้จากการแตกตัวออกจากเครื่องปฏิกรณ์

4. ระบบควบคุมและการวัด

ระบบประกอบด้วย ตัวควบคุมอุณหภูมิ ,โซลินอยด์วาล์ว และตัวควบคุมโปรแกรม (programable logic controller : PLC) ตัวควบคุมอุณหภูมิมีสองตัวที่เหมือนกัน ตัวหนึ่งใช้บอกอุณหภูมิของ catalyst bed ในขณะที่อีกตัวหนึ่งใช้ควบคุมอุณหภูมิของเตาเผา (furnace) ตัวควบคุมอุณหภูมิทั้งสองเป็นตัวควบคุมอุณหภูมิที่มีคุณภาพดีเยี่ยมที่ผลิตโดย Shimadzu (Shimudzu), Japan เพื่อใช้ควบคุมอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์ให้มีช่วง isothermal มีความยาวมากกว่า 7 เซนติเมตร โดยใช้ตัวให้ความร้อนเพียงตัวเดียว

ตัวควบคุม PLC ซึ่งควบคุมป้อนฉีดสารป้อน และวาล์วหกทาง มีการดำเนินการดังนี้ (ภาพประกอบ 31)

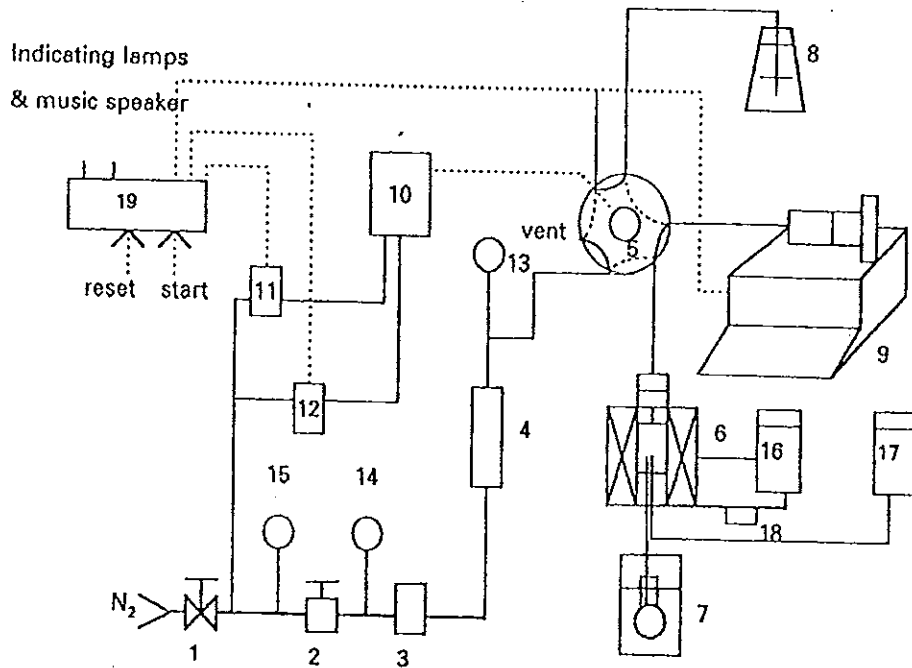
4.1 ขั้นตอนการเตรียม : เมื่อเปิดเครื่อง MAT Unit ในขณะที่เปิดถึงแก๊สไนโตรเจน PLC จะควบคุมให้วาล์วหกทางอยู่ในตำแหน่งที่เป็นเส้นประ (ภาพประกอบ 31) ในช่วงนี้เป็นการ pre-stripping

4.2 ขั้นตอนการฉีดสารป้อน : หลังจากที่อุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์คงที่ ให้กดปุ่ม "start" ซึ่งมีผลให้วาล์วหกทางเปลี่ยนตำแหน่งเป็นเส้นทึบ ในขณะที่หลอดฉีดสารป้อน ซึ่งบรรจุสารป้อนอยู่ในจะเคลื่อนไปข้างหน้า ทำการฉีดสารป้อนเข้าเครื่องปฏิกรณ์ผ่านวาล์วหกทาง

4.3 ขั้นตอนการดูดสารป้อน : หลังจากฉีดสารป้อนครบตามเวลาที่กำหนด วาล์วหกทางจะเคลื่อนที่กลับตำแหน่งเดิมที่เป็นเส้นประ เพื่อเริ่ม post-stripping และหลอดฉีดสารป้อนจะเคลื่อนกลับหลังเพื่อดูดสารป้อน จากขวดเก็บสารป้อนเข้าไปในหลอดฉีดสารป้อน

4.4 ขั้นตอนไล่ฟองอากาศ : เมื่อดูดสารป้อน จากขวดเก็บสารป้อนเข้าไปในหลอดฉีดสารป้อนจนครบตามเวลาแล้ว ก้านของหลอดฉีดสารป้อนจะเคลื่อนที่ไปข้างหน้าอีกเป็นเวลา 20 วินาที เพื่อไล่ฟองอากาศ

4.5 ขั้นตอน post-stripping : เมื่อ post-stripping ผ่านไป 10 นาที จะมีเสียงดนตรีเตือน ระบบกลับไปสู่ขั้นตอนการเตรียมอีกครั้งหนึ่ง



- 1: valve 2: pressure regulator 3: flow regulator 4: rotary flow meter
 5: six-port valve 6: reactor & heater 7: ice bath & collect bottle 8: feed oil bottle
 9: injection pump 10: six-port valve driver 11: solenoid valve 12: solenoid valve
 13: reaction pressure gauge 0-0.16 MPa 14: regulated pressure gauge 0-0.4 MPa
 15: inlet pressure gauge 0-0.16 MPa 16: temperature controller (furnace)
 17: temperature monitor (reactor) 18: solid relay
 19: programmable logic controller

ภาพประกอบ 31. process diagram ของเครื่อง MAT unit

5. การทำงานด้วยโปรแกรม PC

โปรแกรมถูกออกแบบมาเพื่อทำงานกับเครื่อง WFS-1D MAT Unit เพื่อใช้ในการเปลี่ยนหรือเก็บรักษาข้อมูลการทดสอบ, พิมพ์รายงาน, แสดงค่าต่างๆของกระบวนการในขณะนั้นหรือของเวลาที่ผ่านไป โดยโปรแกรม PC จะทำงานเชื่อมต่อกับหน่วยทดสอบได้โดยผ่าน serial communication card แต่หน่วยทดสอบ (MAT Unit) สามารถทำงานได้โดยอิสระ

5.1 การดำเนินการ

5.1.1 start up

- Enter Windows 3.11
- Double click group WFS-1D
- Double click icon WFS-1D
- ใส่ชื่อผู้ดำเนินการ จากนั้นคลิก "OK" เพื่อเข้าสู่หน้าต่างการทำงาน

5.1.2 การดำเนินการในหน้าต่างการทำงานหลัก

1. ใช้เปลี่ยนข้อมูลของตัวควบคุมอุณหภูมิ : มีตัวควบคุมอุณหภูมิสองตัว โดยตัวบนใช้บอกอุณหภูมิของ furnace การตั้งค่าอุณหภูมิสามารถเปลี่ยนได้โดยคลิก "SV" เพื่อส่งข้อมูลไปยังตัวควบคุมอุณหภูมิ ของเครื่อง MAT Unit

2. ใช้เปลี่ยนข้อมูลของเวลาการดำเนินการ : ตารางเวลาการดำเนินการจะอยู่ทางด้านขวาของหน้าต่างหลัก โดย feeding time (T_1), sucking time (T_2), preparing time (T_3) และ purging time (T_4) ทุกค่าสามารถเปลี่ยนได้โดยอยู่ในช่วง

$$T_1 \leq T_2 \leq T_1 + 30 \quad (\text{s})$$

$$T_3 = T_2 - T_1 \quad (\text{s})$$

$$T_4 \leq 991 - T_1 \quad (\text{s})$$

หลังจากตั้งค่าหรือเปลี่ยนค่าเรียบร้อยแล้วให้คลิก "OK" ต่อด้วยคลิก "SEND" ข้อมูลเหล่านี้จะถูกส่งไปยัง PLC ของเครื่อง MAT Unit.

5.2 ชุดคำสั่งต่างๆ

- "RUN" : เริ่มการทดสอบ
- "RESET" : เริ่มต้นระบบใหม่

- " EXIT " : ออกจากหน้าต่างการทำงานหลัก
- " SAVE " : บันทึกข้อมูลลงบน hard disk ของระบบ
- " LOSD " : ดึงข้อมูลจาก hard disk ของระบบ
- " QUIT " : ออกจาก Windows
- " CALCULATOR " : ใช้เครื่องคำนวณของระบบ
- " REPORT " : พิมพ์รายงานการทดสอบ
- " TRACE " : แสดงข้อมูลของอุณหภูมิ ในหน้าต่างนี้ประกอบด้วยชุดคำสั่ง
 - " HISTORY " : แสดงข้อมูลที่ผ่านมา โดยสามารถเลือกหมายเลขที่ทดสอบโดยการคลิก " SELECT" และ " TIME"
 - " SET SCALE " : ใช้ตั้งค่ามาตราส่วนของอุณหภูมิโดยใส่ค่าต่ำสุดและสูงสุดของอุณหภูมิ
 - " EXIT " : ออกจากหน้าต่างนี้

เครื่อง Gas Chromatography และ Intergrator

เครื่อง G.C. ที่ใช้คือ Shimudzu GC-14B , intergrator คือ Shanghai HP 3295 โดยมีสภาวะของการวิเคราะห์ดังนี้

carrier gas : nitrogen (OFN) , อัตราการไหล : 35-40 มิลลิลิตร/นาที

combustion gas : hydrogen , อัตราการไหล : 40 มิลลิลิตร/นาที

auxilliary gas : air , อัตราการไหล : 400 มิลลิลิตร/นาที

temperature of vaporization chamber (injector) : 280 องศาเซลเซียส

temperature of detector chamber : 280 องศาเซลเซียส

temperature of column chamber : เพิ่มจาก 35 องศาเซลเซียส ถึง 80 องศาเซลเซียส ด้วยอัตรา 15 องศาเซลเซียส/นาที ,เพิ่มจาก 80 องศาเซลเซียส ถึง 235 องศาเซลเซียส ด้วยอัตรา 8 องศาเซลเซียส/นาที และรักษาอุณหภูมิไว้ที่ 235 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 นาที

sample injection volume : 1 ไมโครลิตร

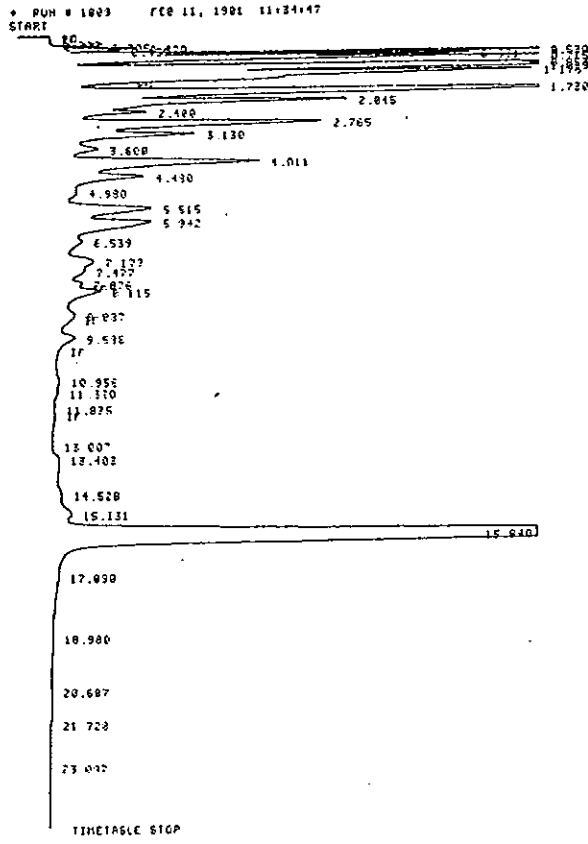
ขั้นตอนการดำเนินการทดสอบ MAT

1. ปรับความดันถังแก๊สไนโตรเจนเป็น 0.3 MPa และเปิดเครื่อง จะทำให้เครื่อง MAT Unit อยู่ในขั้นตอน stripping โดยอัตโนมัติ
2. ใส่ quartz cotton ที่ด้านล่างของเครื่องปฏิกรณ์ จากนั้นเติมตัวเร่งปฏิกิริยาลงในเครื่องปฏิกรณ์ 5 กรัม (ซึ่งน้ำหนักด้วยเครื่องชั่งตวงวัด 3 ตำแหน่ง)
3. นำเครื่องปฏิกรณ์ใส่ใน furnace และต่อกับวาล์วหกทางของเครื่อง MAT Unit
4. เมื่ออุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์คงที่ ประมาณ 5 นาที นำหลอดเก็บผลผลิตมาเชื่อมต่อกับเครื่องปฏิกรณ์ด้วยท่อยาง และใช้เข็มฉีดยาแทงท่อยาง เพื่อเป็นทางออกของผลผลิตที่เป็นแก๊ส และจุ่มหลอดเก็บตัวอย่างในอ่างควบคุมที่บรรจุด้วยน้ำกับน้ำแข็ง
5. กดปุ่ม " START" เครื่องจะทำงานโดยอัตโนมัติ เริ่มจากฉีดสารป้อนเข้าเครื่องปฏิกรณ์ , suction , squeezing และ post-stripping เมื่อ stripping ครบ 10 นาที จะมีเสียงดนตรีเตือนเป็นการบอกว่าการทดสอบได้เสร็จสิ้นแล้ว
6. เอาหลอดเก็บผลผลิตออกจากเครื่องปฏิกรณ์ และทำการเขี่ยน้ำให้แห้ง แล้วนำไปชั่งน้ำหนัก เพื่อบันทึกน้ำหนักของผลผลิตที่เป็นของเหลว จากนั้นนำไปเก็บไว้ในตู้เย็น เพื่อทำการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง GC ต่อไป โดยเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยน (conversion) ในรูปของเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักแสดงได้โดย

$$\% \text{conversion} = 100 - \left(\frac{A * B}{C} \right)$$

โดย

- A = เปอร์เซ็นต์การแตกตัวของ C_{16} ที่วิเคราะห์จากเครื่อง GC , เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก
- B = ผลผลิตในรูปของเหลวที่ได้จากการแตกตัวด้วยเครื่อง MAT unit , กรัม
- C = น้ำหนักของสารป้อน , กรัม



RUN # 1803 FEB 11, 1981 11:34:47

AREA#	RT	AREA	INFC	WIDTH	AREA*
1	2.80	4418	BM	.84	.88127
2	3.52	26209	MM	.82	60810
3	4.05	448815	MM	.815	128822
4	4.70	877859	MM	.848	25211
5	4.95	1291619	MM	.873	37121
6	5.70	10378312	SMM	.848	2.97959
7	6.31	5210493	SMM	.855	1.69237
8	7.5	11058810	SMM	.865	3.18341
9	8.53	16494800	SMM	.869	5.10646
10	10.45	11977320	SMM	.875	3.43566
11	11.5	26481000	SMM	.819	7.88596
12	13.20	21973662	SMM	.175	7.44769
13	14.45	12414295	SMM	.179	3.65519
14	16.08	7003111	EM	.162	1.7525
15	17.65	15431400	SMM	.226	4.49159
16	19.20	4414269	EM	.179	1.26829
17	21.00	3511090	MM	.290	1.06889
18	23.11	14126392	MM	.267	4.95969
19	24.60	1662315	MM	.296	1.97675
20	26.80	2492592	MM	.369	.71783
21	31.15	8181653	MM	.320	2.34892
22	35.12	9698432	MM	.390	2.78919
23	41.53	3257368	MM	.183	.94694
24	47.17	4396646	MM	.408	1.66253
25	53.27	2492370	MM	.288	.71590
26	61.76	1629387	MM	.207	.48815
27	68.15	5843865	MM	.395	1.44849
28	76.87	3716488	MM	.588	1.66730
29	85.98	3429590	MM	.541	.98491
30	95.66	1680264	MM	.628	.49254
31	111.20	818531	MM	.374	.22507
32	118.55	1426631	MM	.769	.22345
33	131.007	317115	MM	.310	.68569
34	134.463	2181246	MM	.855	.62641
35	145.528	1670534	MM	.516	.48147
36	151.131	2777668	MM	.483	1.79725
37	157.840	11481300	SMM	.303	32.97278
38	171.930	895635	MM	2.796	.25721
39	181.930	1388852	MM	1.115	1.37361
40	201.837	818627	MM	.890	.25281
41	211.723	1173710	MM	1.204	.33707
42	231.837	11586170	MM	2.162	1.9254

TOTAL AREA=3.4821E+08
 MUL FACTOR=1.0030E+00

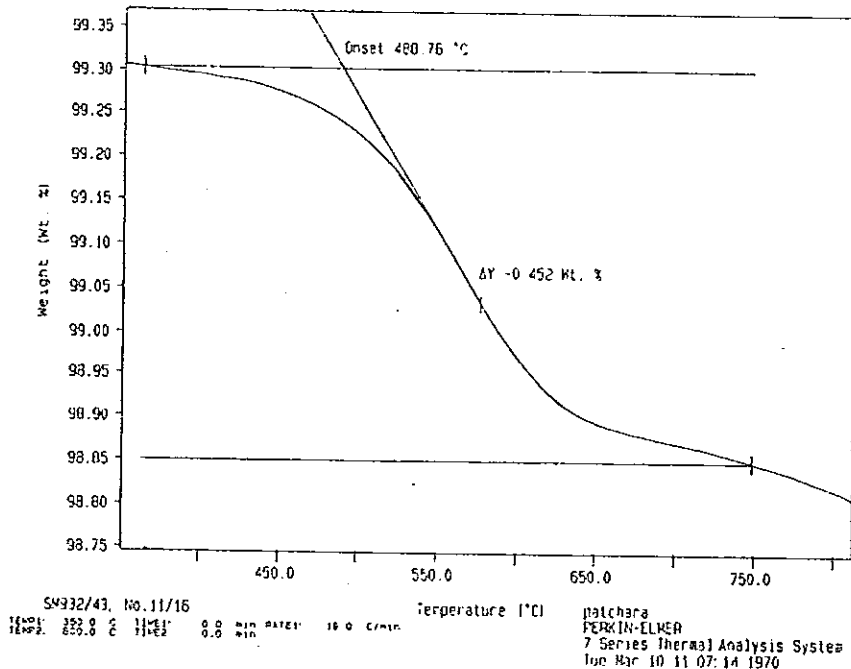
ภาพประกอบ 32. กราฟที่ได้จากการวิเคราะห์ผลผลิตที่เป็นของเหลวด้วยเครื่อง GC

ภาคผนวก ง
การวิเคราะห์หาปริมาณโค้กบนตัวเร่งปฏิกิริยา

นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการทำปฏิกิริยา (spent catalyst) ไปวิเคราะห์หาปริมาณโค้กด้วยเครื่อง TGA โดยมีสภาวะการทดสอบดังนี้

- น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาประมาณ 0.1 กรัม
- ให้ความร้อนแก่ตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้บรรยากาศฮีเลียม จนอุณหภูมิถึง 350 องศาเซลเซียส จึงเปลี่ยนเป็นแก๊สออกซิเจน
- เพิ่มอุณหภูมิอย่างต่อเนื่อง ด้วยอัตรา 10 องศาเซลเซียส/นาที จนอุณหภูมิถึง 800 องศาเซลเซียส

Curve 1: TGA
File info: 932_11 Tue Mar 10 10:58:57 1970
Sample Weight: 144.376 mg
500 C, A = 2.4



ภาพประกอบ 33. กราฟที่ได้จากการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่อง TGA

จากกราฟสามารถคำนวณ %coke , coke selectivity ได้ดังนี้

$$\% \text{coke (catalyst basis)} = \Delta Y$$

โดย

ΔY = น้ำหนักที่หายไปจากการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่อง TGA , เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

$$\% \text{ coke (feed basis)} = \frac{A * B}{C \left(1 - \frac{B}{100}\right)}$$

โดย

A = น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการทดสอบด้วยเครื่อง MAT unit , กรัม

B = เปอร์เซ็นต์ไค้กบนตัวเร่งปฏิกิริยา , เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

C = น้ำหนักของสารป้อน , กรัม

$$\text{coke selectivity} = \frac{A * B}{(100 - B) \left(C - \left(\frac{D * E}{100} \right) \right)}$$

โดย

A = น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการทดสอบด้วยเครื่อง MAT unit , กรัม

B = เปอร์เซ็นต์ไค้กบนตัวเร่งปฏิกิริยา , เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

C = น้ำหนักของสารป้อน , กรัม

D = น้ำหนักของผลผลิตที่เป็นของเหลว , กรัม

E = เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของ C_{16} ในผลผลิตที่เป็นของเหลว , เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ นายเอกวิทย์ เพ็ชรอรุณรักษ์

วัน เดือน ปี เกิด 9 ตุลาคม 2512

วุฒิการศึกษา

วุฒิ

ชื่อสถาบัน

ปีที่สำเร็จการศึกษา

วิทยาศาสตร์บัณฑิต (เทคโนโลยีการยาง) มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

2535