



รายงานการวิจัย

ภาวะการแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยาของแก๊สออยล์จากโรงกลั่นฝาง
Catalytic Cracking Conditions of Fang Gas Oil

งบประมาณแผ่นดิน 2541-42

ลพ ๐

เลขที่	๑๐๒๙๑	๐๓	๒๕๔๑	๑	๑
Bib Key	๒๑๘๘๗๘				

คณะผู้วิจัย

นายชาคริต

นางสุภาวรรณ

นายสรวิศ

ทองอุไร

ภูริระวณิชย์กุล

จิตรบรรเจิดกุล

หัวหน้าโครงการ

ผู้ร่วมวิจัย

ผู้ร่วมวิจัย

บทคัดย่อ

การสังเคราะห์ซีโอไลต์โซเดียมววายจากวัตถุดิบหลัก คือ น้ำแก้วเกรดอุตสาหกรรมของไทย โซเดียมอะลูมิเนต อะลูมิเนียมซิลเฟต และน้ำขจัดไอออน ได้รับผลสำเร็จเป็นอย่างดี โดยการเตรียมประกอบด้วยขั้นตอนหลัก 4 ขั้นตอน คือ การเตรียมสารล่อผลึก[องค์ประกอบเชิงโมล (14-17)Na₂O:Al₂O₃:(14-15)SiO₂:(290-320)H₂O] การเตรียมเจล[องค์ประกอบเชิงโมล (4-6)Na₂O:Al₂O₃:(9-11)SiO₂:(190-200)H₂O] การตกผลึก และการแยก

อุณหภูมิการเตรียมสารล่อผลึกควรมีค่าต่ำ (5-15 °C) เพื่อให้ได้ขนาดเล็กลงของ seed จำนวนมาก อุณหภูมิการเตรียมเจลควรมีค่าต่ำ (5-15 °C) เพื่อให้เจลก่อเกิดช้า แต่สม่ำเสมอ อุณหภูมิการตกผลึกจะต้องสูง (100 °C) เพื่อให้การก่อเกิดและการเติบโตของผลึกเกิดขึ้นเร็ว ในภาวะที่เหมาะสมจะใช้เวลาในการตกผลึก 12 ชั่วโมง โดยผลึกมีสภาพความเป็นผลึกสูงมากกว่า 90%

การแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยาของแก๊สออกไซด์จากโรงกลั่นฝาง (ช่วงจุดเดือด 248-359 °C) ที่ภาวะมาตรฐาน ขึ้นอยู่อย่างมากกับชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิของการแตกตัวที่สูงขึ้น (440-480 °C) จะให้ค่าร้อยละการเปลี่ยน (conversion) ที่สูงขึ้น แต่จะได้ผลผลิตแก๊สที่ไม่ต้องการเพิ่มขึ้นมาก ผลผลิตแก๊สโซลีนที่ต้องการจะมีผลได้สูงสุดที่อุณหภูมิประมาณ 460 °C เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุดในการทดลองนี้ จะมีค่าผลได้แก๊สโซลีน 46% โดยมีสภาพการเลือกแก๊สโซลีน 66%

Abstract

NaY zeolite was successfully synthesized by using four main raw materials, such as Thai commercial water glass, sodium aluminate, aluminiumsulfate and de-ionized water. The process consists of four fundamental steps: seed preparation [molar composition [(14-17)Na₂O:Al₂O₃:(14-15)SiO₂:(290-320)H₂O], gel formation [(4-6)Na₂O:Al₂O₃:(9-11)SiO₂:(190-200)H₂O], crystallization and separation.

The mixing temperature of seed preparation should be low (5-15 °C) to build a high quantity of fine amorphous particles and to get the slow, but uniform rate of gel formation. The crystallization temperature at 100 °C gave a high growth rate of crystal and the maximum crystallinity (>90%) was obtained at 12 hours.

Catalytic cracking of Fang gas oil (248-359 °C) at standard conditions depended largely on a specific type of catalyst. Between the cracking temperature range of 440-480 °C, an increase in temperature led to an increase in percent conversion. However, it also led to an increase of undesired gas yield. The maximum gasoline yield was obtained at 460 °C. Using the most optimum catalyst, the best result obtained was 46% gasoline yield and 66% gasoline selectivity.

สารบัญ

	หน้า
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 บทนำตั้งเรื่อง	1
1.2 การหาลักษณะเฉพาะของกระแสน้ำมัน FCC	2
1.2.1 การจำแนกประเภทไฮโดรคาร์บอน	4
1.2.2 สมบัติเชิงกายภาพสารป้อน	5
1.2.3 สารเจือปน	7
บทที่ 2 ตัวเร่งปฏิกิริยาการแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยาในสภาพฟลูอิดไคซ์	11
2.1 ส่วนประกอบตัวเร่งปฏิกิริยา	11
2.1.1 ซีโอไลต์	11
2.1.2 เมทริกซ์	18
2.1.3 สารเติมและตัวประสาน	19
2.2 สมบัติตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่สด	19
2.2.1 การกระจายขนาดอนุภาค	20
2.2.2 พื้นที่ผิว	20
2.2.3 โซเดียม	20
2.2.4 แร่เอิร์ท	20
2.3 การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาสมมูล	21
2.3.1 สมบัติเชิงเร่งปฏิกิริยา	21
2.3.2 สมบัติเชิงกายภาพ	23
2.3.3 สมบัติเชิงเคมี	24
2.4 สารเติมแต่ง	25
2.4.1 คาร์บอนมอนอกไซด์โปรโมเตอร์	25
2.4.2 สารเติมแต่ง SO _x	26
2.4.3 ZSM-5	27
2.4.4 Metal passivation	27

สารบัญ(ต่อ)

	หน้า
บทที่ 3 ซีโอล์ดสังเคราะห์	28
3.1 การสังเคราะห์ซีโอล์ด	30
3.2 ซีโอล์ดวาย	30
3.2.1 ลักษณะเฉพาะของโครงสร้างซีโอล์ดวาย	30
3.2.2 การสังเคราะห์ซีโอล์ดวาย	32
3.2.3 กรรมวิธีการเตรียมซีโอล์ดไฮซิลิกาวาย	34
บทที่ 4 การแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยาของสารไฮโดรคาร์บอน	41
4.1 ความเป็นกรดของการแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยา	41
4.2 คาร์บีเนียมไอออน	41
4.3 ปฏิกิริยาการแตกตัวของไฮโดรคาร์บอน	42
4.3.1 ปฏิกิริยาการแตกตัว	42
4.3.2 ปฏิกิริยาไอโซเมอร์ไรเซชัน	43
4.3.3 ปฏิกิริยาการถ่ายโอนไฮโดรเจน	44
บทที่ 5 วิธีการวิจัย	47
5.1 การศึกษาการแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยา	47
5.1.1 สารป้อน	47
5.1.2 ตัวเร่งปฏิกิริยา	47
5.1.3 สารเคมีและอุปกรณ์การทดลอง	47
5.1.4 วิธีดำเนินการและภาวะการทดลอง	48
5.2 การสังเคราะห์ซีโอล์ดโซเดียมวาย	49
5.2.1 วัสดุ สารเคมี และอุปกรณ์การทดลอง	49
5.2.2 วิธีดำเนินการและภาวะการทดลอง	50
บทที่ 6 ผลการวิจัย	52
6.1 ผลการผลิตซีโอล์ดโซเดียมวายพื้นฐาน	52
6.2 อิทธิพลของอุณหภูมิการตกผลึก	54
6.3 อิทธิพลของสารล่อผลึก	55
6.4 การเตรียมสารป้อนมาตรฐานจากดีเซลออยล์โรงกลั่นฝาง	58
6.5 การศึกษาการแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยาที่ภาวะมาตรฐาน	59

สารบัญ(ต่อ)

	หน้า
6.6 การศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิต่อการแตกตัวของตัวแข็งเร่ง ปฏิกิริยา	61
บทที่ 7 สรุปและข้อเสนอแนะ	68
บรรณานุกรม	70
ภาคผนวก ก. การลดความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่อง CLY-1 Hydrothermal Aging Unit	72
ภาคผนวก ข. การทดสอบจุลแก๊สมันตภาพด้วยเครื่อง WFS-1D Microactivity Test Unit	74

รายการรูป

รูปที่		หน้า
1	กระบวนการกลั่นในโรงกลั่นสมัยใหม่	3
2-1	รูปทรงสี่หน้า (tetrahedral) ซิลิกอน/อะลูมิเนียม-ออกซิเจน	12
2-2	เรขาคณิตของซีโอไลต์ USY และ REY	14
2-3	อัตราส่วนซิลิกาต่ออะลูมินากับขนาดหน่วยเซลล์ซีโอไลต์	16
2-4	อุปกรณ์การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาสมดุล	22
3-1	โครงกรอบไฟฟ้าไซด์แสดงออกซิเจนและตำแหน่งนอกโครง กรอบ	31
3-2	กลไกปฏิกิริยาของการจัดอะลูมิเนียมแบบไฮโดรเทอร์มัลและ การสร้างเสถียรของซีโอไลต์วาย	36
6-1	สเปกตรัมของ XRD ของซีโอไลต์โซเดียมวายมาตรฐานกับซีโอ ไลต์โซเดียมวายที่สังเคราะห์ได้	53
6-2	สัณฐานวิทยาของซีโอไลต์โซเดียมวายที่สังเคราะห์ได้	53
6-3	จลนพลศาสตร์ของการเติบโตผลึกซีโอไลต์โซเดียมวาย	54
6-4	สเปกตรัม XRD ของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้	55
6-5	สัณฐานวิทยาของซีโอไลต์โซเดียมเอ	56
6-6	สัณฐานวิทยาของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้จากการใช้ผลึกเกลือ เป็นสารล่อผลึก	56
6-7	สัณฐานวิทยาของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้จากการใช้ผลึกซีโอ ไลต์โซเดียมวายเป็นสารล่อผลึก	57
6-8	โครมาโตแกรมของแก๊สออยล์ฝาง(GC-MS)	59
6-9	ผลของอุณหภูมิต่อร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สออยล์ ของตัวเร่ง ปฏิกิริยา A	61
6-10	ผลของอุณหภูมิต่อร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สออยล์ ของตัวเร่ง ปฏิกิริยา C	62
6-11	ผลของอุณหภูมิต่อร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สออยล์ ของตัวเร่ง ปฏิกิริยา D	62

รายการรูป (ต่อ)

รูปที่		หน้า
6-12	ผลของอุณหภูมิต่อร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สออกไซด์ ของตัวเร่งปฏิกิริยา E	63
6-13	ผลของอุณหภูมิต่อร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สออกไซด์ ของตัวเร่งปฏิกิริยาสมดุล	63
6-14	ผลของอุณหภูมิต่อผลได้แก๊สโซลีน โดยตัวเร่งปฏิกิริยา D	64
6-15	ผลของอุณหภูมิต่อสภาพการเลือกแก๊สโซลีน โดยตัวเร่งปฏิกิริยา D	65
6-16	ผลของอุณหภูมิต่อผลได้แก๊ส โดยตัวเร่งปฏิกิริยา D	67
6-17	ผลของอุณหภูมิต่อสภาพการเลือกแก๊ส โดยตัวเร่งปฏิกิริยา D	67
A-1	process diagram ของเครื่อง MAT unit	76
A-2	กราฟที่ได้จากการวิเคราะห์ผลผลิตที่เป็นของเหลวด้วยเครื่อง GC	80

รายการตาราง

	หน้า	
1-1	ประวัติของคณะกรรมการ FCC	2
2-1	ซีไอไลต์ที่ได้รับการสนใจเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาบางชนิด	29
	การเตรียมซีไอไลต์ไฮซิลิกาวาย	34
	ปฏิกิริยาสำคัญที่เกิดขึ้นในกระบวนการแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยา	46
3-1	ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการทดลอง	51
4-1	สมบัติของดีเซลออยล์จากโรงกลั่นฝาง	58
5-1	สมบัติของแก๊สออยล์จากRIPP และแก๊สออยล์โรงกลั่นฝางที่ได้จากการกลั่นซ้ำ	59
6-1	เปรียบเทียบค่าจุลกัมมันตภาพของแก๊สออยล์RIPP กับแก๊สออยล์FANG	60
6-4	ค่าจุลกัมมันตภาพของแก๊สออยล์FANG บนตัวเร่งปฏิกิริยาสมดุูล	60

บทที่ 1

บทนำ

1.1 บทนำต้นเรื่อง

กระบวนการการแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยาในสภาพฟลูอิดซ์ (FCC) ถูกให้ความสำคัญว่าเป็นกระบวนการเปลี่ยนแปลง (conversion) หลักเบื้องต้นของโรงกลั่น และสำหรับเจ้าของโรงกลั่นจำนวนมาก หน่วยการแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยาเป็นหัวใจสำคัญในการสร้างผลกำไร ที่จะทำให้อุตสาหกรรมอยู่และสามารถแข่งขันได้ในตลาดปัจจุบัน

ปัจจุบันนี้มีการดำเนินการของหน่วยการแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยามากกว่า 400 หน่วยทั่วโลก ซึ่งมีกำลังการผลิตรวมทั้งหมดมากกว่า 12 ล้านบาเรลต่อวัน (Sadeghbeigi, 1995) บริษัทน้ำมันหลายบริษัทเช่น Exxon, Shell และ Total มีการออกแบบหน่วยผลิตของตัวเอง อย่างไรก็ตามในการดำเนินการในปัจจุบัน หน่วยการแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยาได้ถูกออกแบบหรือปรับปรุงใหม่ โดยบริษัททางวิศวกรรมทั้ง 3 คือ UOP, M.W. Kellogg และ Stone & Webster แม้ว่าโครงแบบ (configuration) เชิงกลของแต่ละหน่วย FCC อาจจัดถูกจัดไว้แตกต่างกัน แต่วัตถุประสงค์ร่วมกันคือการเพิ่มคุณค่าของวัสดุป้อน (feedstocks) ราคาต่ำให้เป็นผลผลิตราคาสูงขึ้น ในทั่วโลกปัจจุบันนี้ประมาณ 45 เปอร์เซ็นต์ของแก๊สโซลีนที่ผลิตได้มาจากกระบวนการ FCC และหน่วยพ่วงเสริม เช่น หน่วยอัลคิลเลชัน (alkylation)

จากหน่วยแรกเชิงอุตสาหกรรมของ FCC ในปี ค.ศ. 1942 ได้มีการปรับปรุงต่อมาอีกอย่างมาก เพื่อเพิ่มความเชื่อมั่นเชิงกลของหน่วยปฏิบัติการ และเพิ่มความสามารถในการแตกตัวของสารหนักซึ่งเป็นวัสดุป้อนราคาต่ำ โดยหน่วย FCC ได้มีประวัติการพัฒนาน่าสนใจในการเปลี่ยนแปลงอย่างต่อเนื่องเพื่อตอบสนองความต้องการของตลาด ตารางที่ 1-1 แสดงการพัฒนาหลักในกระบวนการแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยา

หน่วย FCC ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทรงกลมขนาดเล็ก (microspheroidal) ซึ่งอยู่ในสภาพฟลูอิดซ์เมื่อมีปริมาณที่ถูกต้องของแก๊สไหลผ่าน วัตถุประสงค์หลักของหน่วยคือการเปลี่ยนส่วนแฟร็กชันปิโตรเลียมจุดเดือดสูงซึ่งเรียกว่าแก๊สออยล์ (gas oil) ไปเป็นแก๊สโซลีน (gasoline) ออกเทนสูงซึ่งมีราคาสูง และน้ำมันความร้อน (heating oil) โดยแก๊สออยล์เป็นส่วนหนึ่งของน้ำมันดิบซึ่งเดือดในช่วงอุณหภูมิ 330-550°C (650-

ns)°F) และประกอบด้วยสารผสมจำนวนมากของพาราฟินส์ (paraffins), แนฟทีน (naphthenes), อะโรแมติกส์ (aromatics) และโอเลฟินส์ (olefins)

หน่วย FCC ที่อยู่ในกระบวนการกลั่นถูกแสดงไว้ในรูปที่ 1.1

ตาราง 1-1 พัฒนาการของกระบวนการ FCC

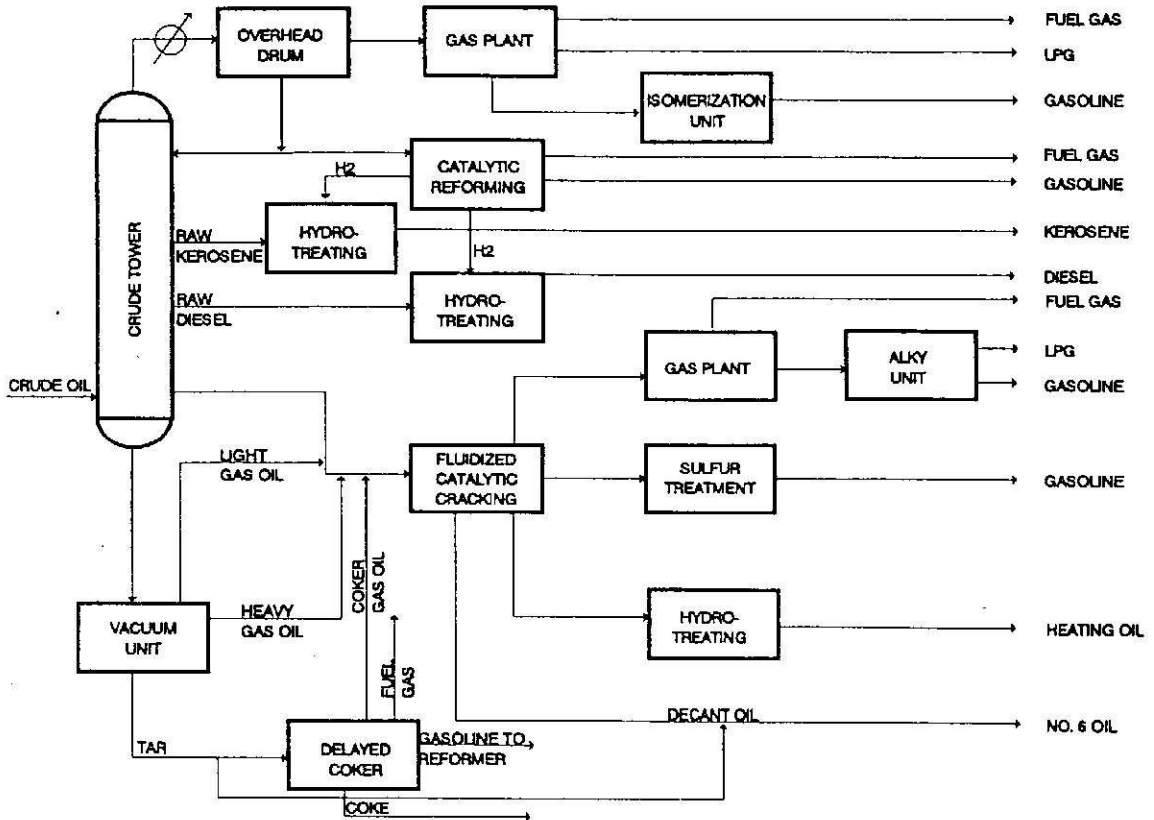
1915	McAfee of Gulf Refining Co. discovered that a Friedel-Crafts aluminum chloride catalyst could catalytically crack heavy oil.
1936	Use of natural clays as catalyst greatly improved cracking efficiency.
1938	Standard of New Jersey, Kellogg, I.G. Farben, and Standard of Indiana formed a consortium to develop catalytic cracking.
1942	First commercial FCC unit (Model I) started up at Standard of New Jersey's Baton Rouge, La., refinery.
1947	First UOP stacked FCC unit was built. Kellogg introduced the Model III FCC unit.
1948	Davison Division of W.R. Grace & Co. developed microspheroidal FCC catalyst.
1950s	Evolution of bed cracking process designs.
1956	Shell invented riser cracking.
1961	Kellogg and Phillips developed and put the first resid cracker onstream at Borger, Texas.
1964	Mobil Oil developed USY and ReY FCC catalysts.
1972	Amoco Oil invented high-temperature regeneration.
1974	Mobil Oil introduced CO promoter.
1975	Phillips Petroleum developed antimony for nickel passivation.
1981	TOTAL invented two-stage regeneration for processing residue.
1983	Mobil reported first commercial use of ZSM-5 octane/olefins additive in FCC.
1985	Mobil started installing closed cyclone systems in its FCC units.
1994	Coastal Corporation conducted commercial test of ultrashort residence time, selective cracking.

ที่มา : Sadeghbeigi (1995)

1.2 การหาลักษณะเฉพาะของสารป้อน FCC (FCC feed Characterization)

ผู้จัดการโรงกลั่นจะต้องพบกับน้ำมันดิบที่เข้ากระบวนการซึ่งแตกต่างกันหลายชนิด จากการเปลี่ยนแปลงของภาวะการตลาดและคุณภาพน้ำมันดิบที่เปลี่ยนแปลงไป ซึ่งทำให้สมบัติ (property) ของสารป้อนเข้าหน่วยการแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยาเปลี่ยนแปลงไปตามไปด้วย การหาลักษณะเฉพาะของสารป้อนเป็นกระบวนการหาสมบัติเชิงกาย

ภาพและเชิงเคมีของสารป้อน สารป้อน 2 ชนิดที่มีช่วงจุดเดือดเดียวกันอาจแสดงความแตกต่างอย่างมากภายในสมรรถนะการแตกตัวและผลได้ของผลผลิต เนื่องจากภาวะที่แปรเปลี่ยนไปเหล่านี้ การดำเนินการ FCC จึงมีการเปลี่ยนแปลงอย่างต่อเนื่องตามคุณภาพของวัตถุดิบป้อน



รูปที่ 1-1 กระบวนการในโรงกลั่นสมัยใหม่

ที่มา : Sadeghbeigi (1995)

การหาลักษณะเฉพาะของสารป้อน FCC เป็นความต้องการที่สำคัญมากของหน่วยการแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยา การเข้าใจสมบัติของสารป้อนและรู้ผลกระทบที่มีต่อสมรรถนะของหน่วยเป็นความจำเป็นทุกอย่างของการดำเนินการหน่วย FCC รวมทั้งการแก้ปัญหา, การเลือกตัวเร่งปฏิกิริยา, การหาค่าเหมาะที่สุด (optimisation) ของหน่วย และการประเมินกระบวนการ การหาลักษณะเฉพาะสารป้อนคือหนทางที่จะหาความสัมพันธ์ของคุณภาพสารป้อนไปยังผลได้และคุณภาพของผลผลิต

การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคขั้นสูงเช่นแมสสเปกโตรเมตรี (mass spectrometry) จะไม่เหมาะสมในทางปฏิบัติของการหาองค์ประกอบ (composition) ที่บริสุทธิ์ของสารป้อน FCC ในงานประจำ สหสัมพันธ์เอมพิริคัลเป็นทางเลือกที่ดีกว่าและง่ายที่จะใช้ และมีเพียงเฉพาะงานทดสอบประจำเท่านั้นที่ดำเนินการโดยห้องปฏิบัติการของโรงกลั่น แต่สหสัมพันธ์จะมีข้อจำกัด โดยปกติจะต้องเป็นสารป้อนปราศจากโอเลฟินและไม่สามารถแยกแยะระหว่างโมเลกุลพาราฟินที่ต่างกัน หรือแยกสารประกอบอะโรแมติกที่ประกอบด้วยหมู่โครงสร้างแนฟทีนหรือพาราฟินออกจากกัน อย่างไรก็ตามสหสัมพันธ์เหล่านี้เป็นเครื่องมือเชิงปฏิบัติในการออกแบบกระบวนการ และงานวิจัยตัวเร่งปฏิกิริยาอีกด้วย

แฟกเตอร์พื้นฐาน 2 ประการที่มีผลกระทบต่อคุณภาพสารป้อนคือการจำแนกประเภทไฮโดรคาร์บอน (hydrocarbon classification) และสารเจือปน (impurities)

1.2.1 การจำแนกประเภทไฮโดรคาร์บอน

ชนิดของไฮโดรคาร์บอนในสารป้อน FCC ถูกจำแนกออกเป็นพาราฟิน, โอเลฟิน, แนฟทีน และอะโรแมติก หรือ PONA

1.2.1.1 พาราฟิน (paraffin)

พาราฟินเป็นไฮโดรคาร์บอนโซ่ตรง (straight chain) หรือโซ่กิ่ง (branched chain) ที่มีสูตรเชิงเคมี C_nH_{2n+2} โดยทั่วไปสารป้อน FCC จะประกอบด้วยพาราฟินเป็นส่วนใหญ่ ปริมาณพาราฟินอาจอยู่ระหว่าง 50-65 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก พาราฟินจะง่ายในการแตกตัวและได้ผลได้สูงสุดของผลผลิตของเหลวรวม, ได้แก๊สโซลีนมากที่สุด, แก๊สเชื้อเพลิง (fuel gas) ต่ำสุด และจำนวนออกเทน (octane number) ต่ำสุด

1.2.1.2 โอเลฟิน (olefin)

โอเลฟินเป็นสารประกอบไม่อิ่มตัวมีสูตร C_nH_{2n} เมื่อเปรียบเทียบกับพาราฟิน โอเลฟินจะไม่เสถียรและทำปฏิกิริยาด้วยตัวเองหรือกับสารประกอบอื่น เช่นออกซิเจนและสารละลายโบรมีน โอเลฟินจะไม่ปรากฏอยู่ในตามธรรมชาติ ที่มีอยู่ในสารป้อน FCC เป็นผลของกระบวนการก่อนหน้านั้น ซึ่งอาจเป็นการแตกตัวด้วยความร้อนหรือการดำเนินการแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยาอื่นๆ

โอเลฟินเป็นสารป้อนที่ไม่พึงประสงค์ในหน่วย FCC มันจะแตกตัวเป็นผลผลิตที่ไม่ต้องการเช่นสเลอรี (slurry) และโค้ก (coke) โดยทั่วไปปริมาณโอเลฟินของสารป้อน FCC จะต่ำกว่า 5% โดยน้ำหนัก

1.2.1.3 แนฟทีน (naphthene)

แนฟทีน (C_nH_{2n}) มีสูตรเชิงเคมีเช่นเดียวกับโอเลฟิน แต่ลักษณะเฉพาะแตกต่างกันอย่างมาก ต่างจากโอเลฟินที่เป็นสารประกอบโซ่ตรง แนฟทีนเป็นพาราฟินที่ถูกโค้งงอเข้าเป็นวงแหวน (ring) หรือรูปทรงวัฏจักร (cyclic shape) แนฟทีนเป็นเหมือนพาราฟินซึ่งเป็นสารประกอบอิ่มตัว แนฟทีนเป็นสารป้อนที่ต้องการของ FCC เนื่องจากมันถูกผลิตเป็นแก๊สโซลีนออกเทนสูง แก๊สโซลีนที่ได้จากการแตกตัวแนฟทีนจะมีอะโรแมติกที่มากกว่าและหนักกว่าแก๊สโซลีนที่ได้จากการแตกตัวของพาราฟิน

1.2.1.4 อะโรแมติก (aromatic)

อะโรแมติก (C_nH_{2n-6}) จะคล้ายกับแนฟทีน แต่จะประกอบด้วยแกนวงแหวนไม่อิ่มตัวที่เสถียร อะโรแมติกเป็นสารประกอบที่ประกอบด้วยอย่างน้อย 1 วงแหวนของเบนซีน วงแหวนเบนซีนจะเสถียรมากและไม่แตกตัวเป็นส่วนประกอบที่เล็กลงอีก อะโรแมติกเป็นสารป้อนที่ไม่พึงประสงค์ใน FCC เนื่องจากไม่แตกตัว การแตกตัวของอะโรแมติกเกิดเฉพาะการแตกตัวของโซ่ข้าง (side chains) และจะได้แก๊สเชื้อเพลิงที่มากเกินไป นอกจากนี้บางสารประกอบอะโรแมติกซึ่งประกอบด้วยวงแหวนจำนวนมาก(พอลินิวเคลียอะโรแมติก) จะสามารถทำให้เล็กลงได้เป็นรูปฟอร์มที่เรียกว่า chicken wire บางส่วนของอะโรแมติกที่เล็กลงนี้จะอยู่บนตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นสารไฮโดรคาร์บอนคงค้าง (โค้ก) และบางส่วนจะเป็นผลผลิตสเลอรี เมื่อเปรียบเทียบกับพาราฟิน การแตกตัวของสารป้อนอะโรแมติกจะต่ำและได้ผลได้ (yield) แก๊สโซลีนต่ำเพิ่มปริมาณของเหลวได้น้อย แต่แก๊สโซลีนที่ได้มีออกเทนสูงกว่า

1.2.2 สมบัติเชิงกายภาพสารป้อน

ในการหาลักษณะเฉพาะของสารป้อน FCC ที่ถูกต้องจะต้องหาทั้งสมบัติเชิงกายภาพและเชิงเคมี เนื่องจากเทคนิคการวิเคราะห์ที่ต้องการความชำนาญพิเศษ เช่นแมสสเปกโตรเมตรี จะไม่เหมาะในทางปฏิบัติ ในการหาองค์ประกอบเชิงเคมีของสารป้อน FCC สมบัติเชิงกายภาพจะถูกใช้เพื่อวัดคุณภาพขององค์ประกอบสารป้อนสมบัติเหล่านี้ได้แก่

1.2.2.1 ความถ่วง °API

ความถ่วง °API ใช้วัดความเบาหรือหนักของของเหลวไฮโดรคาร์บอน ความถ่วงจำเพาะของเหลว (SG) ก็เป็นอีกเทอมที่ใช้เปลี่ยนปริมาตรเป็นน้ำหนัก ความสัมพันธ์ของความถ่วงจำเพาะและความถ่วง °API เป็นไปตามสมการ

$$^{\circ}\text{API}_{\text{gravity}} = \frac{141.5}{\text{SG (at } 60^{\circ}\text{ F)}} - 131.5$$

ข้อดีของการใช้ความถ่วง °API คือสามารถขยายการเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อยของความหนาแน่นของสารป้อน เช่นการเปลี่ยนแปลงจาก 24 °API เป็น 26 °API จะมีการเปลี่ยนแปลงของค่าความถ่วงจำเพาะเพียง 0.011 และความหนาแน่นเพียง 0.72 lb/ft³ แต่การเปลี่ยนไปของค่าความถ่วง °API จะมีอิทธิพลอย่างมากต่อผลได้ของการแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยา เช่นแก๊สออยส์ในช่วงอุณหภูมิกลั่นเดียวกัน สารป้อนความถ่วง 26 °API จะง่ายในการแตกตัวมากกว่าความถ่วง 24 °API เนื่องจากเพราะสารป้อนที่ 26 °API มีโมเลกุลพาราฟินที่ยาวกว่า และโมเลกุลนี้ง่ายกว่าที่จะแตกตัวเป็นผลผลิตที่มีค่า

1.2.2.2 การกลั่น

การทดสอบแฟร็กชันการกลั่นที่กระทำในห้องทดลองประกอบด้วยการวัดอุณหภูมิของไอกลั่นที่จุดเริ่มต้นการกลั่น (IBP) และที่ส่วนเปอร์เซ็นต์เชิงปริมาตรที่เกินที่ 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 และ 95 และที่จุดปลาย (EP) วิธีการของ ASTM ที่ใช้กันมากคือ D-86, D-1160, และ D-2887

ข้อมูลการกลั่นเป็นการวิเคราะห์สารป้อน FCC ที่สำคัญ สหสัมพันธ์ต่างๆ จะใช้ข้อมูลการกลั่นในการหาองค์ประกอบเชิงเคมีของสารป้อน FCC

1.2.2.3 จุด Aniline

Aniline (C₆H₅NH₂) ถูกใช้เป็นตัวทำละลายและเลือกที่จะละลายเฉพาะสารอะโรแมติก Aniline ถูกใช้ในการหาสภาพอะโรแมติกของสารป้อน FCC อะโรแมติกจะละลายใน Aniline ได้มากกว่าพาราฟินและแนฟทีน จุด Aniline (AP) เป็นอุณหภูมิต่ำสุดของการเป็นเนื้อเดียวกันโดยบริบูรณ์ (complete miscibility) ของปริมาตรที่เท่ากันของ Aniline และตัวอย่างน้ำมัน

1.2.2.4 ดรรชนีหักเห (refractive index)

เช่นเดียวกับจุด Aniline ดรรชนีหักเห (RI) จะแสดงความเป็นอะโรแมติกของตัวอย่าง ค่าดรรชนีหักเหที่สูงจะแสดงการแตกตัวที่น้อยกว่าของตัวอย่าง

1.2.2.5 จำนวนโบรมีนและดรรชนีโบรมีน

จำนวนโบรมีน (ASTM D-1159) และดรรชนีโบรมีน (ASTM D-2710) เป็นวิธีการเชิงคุณภาพในการวัดตำแหน่งว่องไว (active) ของตัวอย่าง โบรมีนทำปฏิกิริยาไม่เพียงแต่กับพันธะของโอเลฟินแต่กับโมเลกุลอื่นที่มี basic nitrogen และอนุพันธ์ซัลเฟอร์อะโรแมติก จำนวนโบรมีนถูกใช้เพื่อแสดงสภาพโอเลฟินของสารป้อน

1.2.2.6 ความหนืด (viscosity)

การวัดความหนืดจะให้ข้อมูลเกี่ยวกับองค์ประกอบเชิงเคมีของสาร เมื่อความหนืดของตัวอย่างเพิ่มขึ้นก็จะมีปริมาณไฮโดรเจนมากขึ้น และมีแฟรกชันของอะโรแมติกลดลง

1.2.2.7 ค่า Conradson, Ramsbottom และ Heptane Insoluble

ความรู้ในการแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยาด้านหนึ่งที่ยังไม่เป็นที่เข้าใจกันดี คือการหาปริมาณคาร์บอนคงค้าง (carbon residue) ของสารป้อน และผลกระทบของมันต่อการเกิดโค้ก (coke) คาร์บอนคงค้างถูกนิยามว่าเป็นสารคาร์บอนหนักที่เกิดหลังจากการถูกทำลายด้วยความร้อน หน่วยการแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยาปกติถูกจำกัดด้วยปริมาณโค้กที่ต้องเผาออกไป ดังนั้นการเพิ่มน้ำมันหนัก residue จะทำให้เกิดโค้กมากขึ้น และทำให้ผลผลิตลดลง ปริมาณคาร์บอนคงค้างในสารป้อนแก๊สออยส์ปกติจะน้อยกว่า 0.5% โดยน้ำหนัก ในขณะที่สารป้อนที่ประกอบด้วยน้ำมันหนัก (residue) อาจมีปริมาณคาร์บอนคงค้างสูงถึง 1% โดยน้ำหนัก

วิธีการวัดที่นิยมใช้ในปัจจุบันเพื่อวัดคาร์บอนคงค้างของสารป้อน FCC คือ Conradson, Ramsbottom และ Heptane Insoluble แต่ละวิธีมีข้อดีและข้อเสียและไม่มีความไวที่ให้นิยามอย่างแน่ชัดของคาร์บอนคงค้าง

1.2.3 สารเจือปน

ในปัจจุบันนี้โรงกลั่นใช้น้ำมันดิบที่หนักมากขึ้นเพราะจะได้กำไรมากกว่า ดังนั้นสารป้อน FCC โดยปกติก็จะหนักมากขึ้นและมีระดับที่สูงของไนโตรเจน, ซัลเฟอร์ และโลหะ สารเจือปนเหล่านี้มีผลทางลบต่อสมรรถนะของหน่วยการแตกตัว ความเข้าใจธรรมชาติและอิทธิพลของสารเจือปนมีความสำคัญในการเลือกสารป้อน, ตัวเร่งปฏิกิริยาและต่ออุปสรรคปัญหาของหน่วย FCC

สารเจือปนส่วนมากของสารป้อน FCC ปรากฏในรูปส่วนประกอบของโมเลกุลอินทรีย์ขนาดใหญ่ สารเจือปนเหล่านี้ได้แก่ ไนโตรเจน, ซัลเฟอร์, นิเกิล, วานาเดียม และโซเดียม โดยยกเว้นซัลเฟอร์ สารเจือปนทุกตัวเป็นพิษต่อตัวเร่งปฏิกิริยา FCC

ทำให้สูญเสียความสามารถในการผลิตผลผลิตที่มีค่า ซัลเฟอร์จะเพิ่มค่าใช้จ่ายในการดำเนินการเนื่องจากต้องเพิ่มกระบวนการบำบัดเพื่อลดปริมาณซัลเฟอร์ให้สอดคล้องกับคุณลักษณะของผลิตภัณฑ์และให้เป็นไปตามหลักเกณฑ์ของการควบคุมสิ่งแวดล้อม

1.2.3.1 ไนโตรเจน

ไนโตรเจนในสารป้อน FCC หมายถึงสารประกอบไนโตรเจนอินทรีย์ ปริมาณไนโตรเจนของสารป้อน FCC จะรายงานในเทอม basic ไนโตรเจน และ ไนโตรเจนรวม (total nitrogen) ไนโตรเจนรวมเป็นผลรวมของ basic ไนโตรเจนและ nonbasic ไนโตรเจนโดย basic ไนโตรเจนจะมีประมาณ 1/4 ถึง 1/2 ของไนโตรเจนรวม

คำว่า basic หมายถึงความสามารถในการทำปฏิกิริยากับกรด ตัวเร่งปฏิกิริยา FCC มีแหล่งกรด (acid site) ซึ่ง basic ไนโตรเจนจะทำให้เป็นกลาง ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาสูญเสียกัมมันตภาพ (activity) ในการทำปฏิกิริยาและทำให้การเปลี่ยนแปลง (conversion) ลดลง ในเครื่องอุปกรณ์ฟื้นฟูสภาพ (regenerator) ไนโตรเจนจะถูกเปลี่ยนไปเป็นไนโตรเจนออกไซด์ (NO_x) และออกไปกับฟลูแก๊ส (flue gas) การเผาไนโตรเจนจะช่วยฟื้นฟูกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

นอกจากจะเป็นพิษต่อตัวเร่งปฏิกิริยาแล้ว ไนโตรเจนยังทำให้เกิดความเสียหายในอีกหลายด้าน เช่น ไนโตรเจนอาจถูกเปลี่ยนเป็นแอมโมเนีย (NH_3) และ ไชยาไนต์ (N-CN) ไชยาไนต์จะเร่งอัตราการกัดกร่อนของอุปกรณ์โรงแก๊ส FCC โดยการขัดเอาชั้นป้องกันของซัลไฟด์ (sulfide scale) ออกให้เหลือแต่โลหะและเกิดการกัดกร่อนต่อไป การกัดกร่อนนี้เกิดจากอะตอมไฮโดรเจนที่จะทำให้เกิดการบวมของโลหะเนื่องจากไฮโดรเจน (hydrogen blistering) การเกิดไชยาไนต์ทำให้เพิ่มความรุนแรงมากขึ้น นอกจากนั้นสารประกอบไนโตรเจนจะไปปนอยู่ในน้ำมันไซเคิลเบา (light cycle oil) สารประกอบเหล่านี้ได้แก่ pyrolles และ pyridines ซึ่งง่ายต่อการออกซิไดซ์และส่งผลถึงเสถียรภาพของสี

1.2.3.2 ซัลเฟอร์

สารป้อน FCC ประกอบด้วยซัลเฟอร์ในรูปแบบของสารประกอบอินทรีย์ เช่น เมอร์แคปแทน (mercaptan), ซัลไฟด์ (sulfide) และไทโอเฟน (thiophenes)

แม้ว่าการขจัดซัลเฟอร์ (desulfurization) จะไม่ใช่วัตถุประสงค์หลักของการแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยา แต่ประมาณ 50% ของซัลเฟอร์ในสารป้อนจะถูกเปลี่ยนเป็น

แก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H_2S) นอกจากนั้นซัลเฟอร์ที่เหลือในผลผลิต FCC จะเป็นสารเบาและสามารถกำจัดโดยกระบวนการไฮโดรดีซัลฟูไรเซชันที่ความดันต่ำ

1.2.2.3 โลหะ

โลหะเช่นนิกเกิล, วานาเดียม และโซเดียม จะอยู่ในน้ำมันดิบ โลหะเหล่านี้จะมีความเข้มข้นมากขึ้นในช่วงการเดือดที่สูงของหอกลับบรรยากาศหรือน้ำมันหนักสูญญากาศ (vacuum residue) โลหะเหล่านี้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยตัวเองและทำให้เกิดปฏิกิริยาที่ไม่ต้องการบางอย่างเช่น dehydrogenation และ condensation กระบวนการดีไฮโดรจีเนชัน หมายถึงการเอาไฮโดรเจนที่มีค่าออกจากสารป้อน คอนเดนเซชัน หมายถึงการก่อเกิด "chicken wire" โมเลกุลอะโรแมติก ผลก็คือจะได้ไฮโดรเจนและผลได้โค้กมากขึ้น โดยผลได้แก๊สโซลีนจะต่ำลง โลหะเหล่านี้เป็นพิษอย่างถาวรต่อตัวเร่งปฏิกิริยา FCC โดยการลดลงของกัมมันตภาพตัวเร่งปฏิกิริยาและลดความสามารถในการผลิตผลผลิตที่ต้องการ โลหะเกือบทั้งหมดในสารป้อนจะเกาะติดอยู่บนตัวเร่งปฏิกิริยา สารป้อนที่ประกอบด้วยนิกเกิลมากกว่าวานาเดียมมีแนวโน้มว่าจะเป็นสารประเภทพาราฟินมากกว่า

นิกเกิล (Ni)

ตัวเร่งปฏิกิริยา FCC จะมีส่วนสำคัญ 2 ส่วนคือโครงสร้างที่ไม่เป็นโครงกรอบ (framework) เรียกว่าเมทริกซ์ และโครงสร้างผลึกซึ่งเป็นโครงกรอบเรียกว่าซีโอไลต์ เมื่อสารป้อน FCC สัมผัสกับตัวเร่งปฏิกิริยา นิกเกิลในสารป้อนจะตกสะสมอยู่บนเมทริกซ์ นิกเกิลจะส่งเสริมปฏิกิริยาดีไฮโดรจีเนชัน ซึ่งเป็นการดึงเอาไฮโดรเจนออกจากสารประกอบเสถียรและเกิดเป็นโมเลกุลไฮโดรคาร์บอนหนัก ซึ่งปฏิกิริยานี้จะได้ไฮโดรเจนและผลได้โค้กที่สูงขึ้น ปริมาณโค้กที่สูงขึ้นจะทำให้อุณหภูมิในเครื่องปฏิกรณ์ฟื้นฟูสภาพสูงขึ้น ซึ่งทำให้ต้องใช้อัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อแก๊สออยล์ (cat/oil ratio) ต่ำลง ทำให้สูญเสียการเปลี่ยนแปลงที่อุณหภูมิการให้ความร้อนพรีฮีท (preheat) ที่คงตัว

เมื่อกระบวนการใช้สารป้อนหนักก็จะมีระดับปริมาณนิกเกิลสูง ในขณะที่เราไม่ต้องการไฮโดรเจนเกินพอและอุณหภูมิของเครื่องอุปกรณ์ฟื้นฟูสภาพก็จะสูงเกินควรเช่นเดียวกัน ไฮโดรเจนเกินพอเป็นสิ่งที่ไม่ต้องการเพราะมีข้อจำกัดของความจุของคอมเพรสเซอร์ของแก๊สเปียก (wet gas) ซึ่งทำให้ต้องลดปริมาณการผลิตหรือให้มีการเปลี่ยนแปลงต่ำลง

บทที่ 2

ตัวเร่งปฏิกิริยาการแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยาในสภาพฟลูอิดซ์

การนำเอาซีโอไลต์ (zeolite) เข้ามาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา FCC ของอุตสาหกรรมในตอนต้นของ ค.ศ. 1960 เป็นความก้าวหน้าที่สำคัญที่สุดในประวัติศาสตร์การแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยา ซึ่งทำให้เจ้าของโรงกลั่นได้ผลประโยชน์มากขึ้นกว่าเดิมด้วยการลงทุนเพียงเล็กน้อย กล่าวได้อย่างง่าย ๆ ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาการแตกตัวซีโอไลต์เป็นการได้สินค้าราคาถูกลงที่ใหญ่ที่สุดของเจ้าของโรงกลั่นน้ำมัน การพัฒนาอย่างต่อเนื่องในเทคโนโลยีตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้เจ้าของโรงกลั่นสามารถติดตามความต้องการของตลาดด้วยการลงทุนที่ต่ำที่สุด

เมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาซิลิกา-อะลูมินาอสัณฐาน (amorphous) ที่ใช้มาก่อนหน้านี้ ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์จะมีกัมมันตภาพ (activity) สูงกว่าและได้ผลผลิตที่ต้องการมากกว่า กัมมันตภาพและสภาพการเลือก (selectivity) ที่สูงกว่าหมายถึงผลได้ผลผลิตของเหลวที่ทำกำไรได้มากกว่า และมีความสามารถในการแตกตัวเพิ่มขึ้น นอกจากนี้เพื่อให้ใช้ประโยชน์ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ให้มากที่สุด เจ้าของโรงกลั่นได้พัฒนาปรับปรุง (revamp) หน่วยปฏิบัติการเก่าให้สามารถทำการแตกตัวสารป้อนที่หนักมากขึ้นและมีราคาต่ำ

2.1 ส่วนประกอบตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยา FCC อยู่ในรูปฟอร์มของผงขนาดเล็กซึ่งมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางอนุภาคโดยเฉลี่ยในช่วง 75 ไมครอน ตัวเร่งปฏิกิริยาการแตกตัวสมัยใหม่มีส่วนประกอบหลัก 4 อย่าง คือ ซีโอไลต์, เมทริกซ์ (matrix), ตัวประสาน (binder) และสารเติมแต่ง (filler)

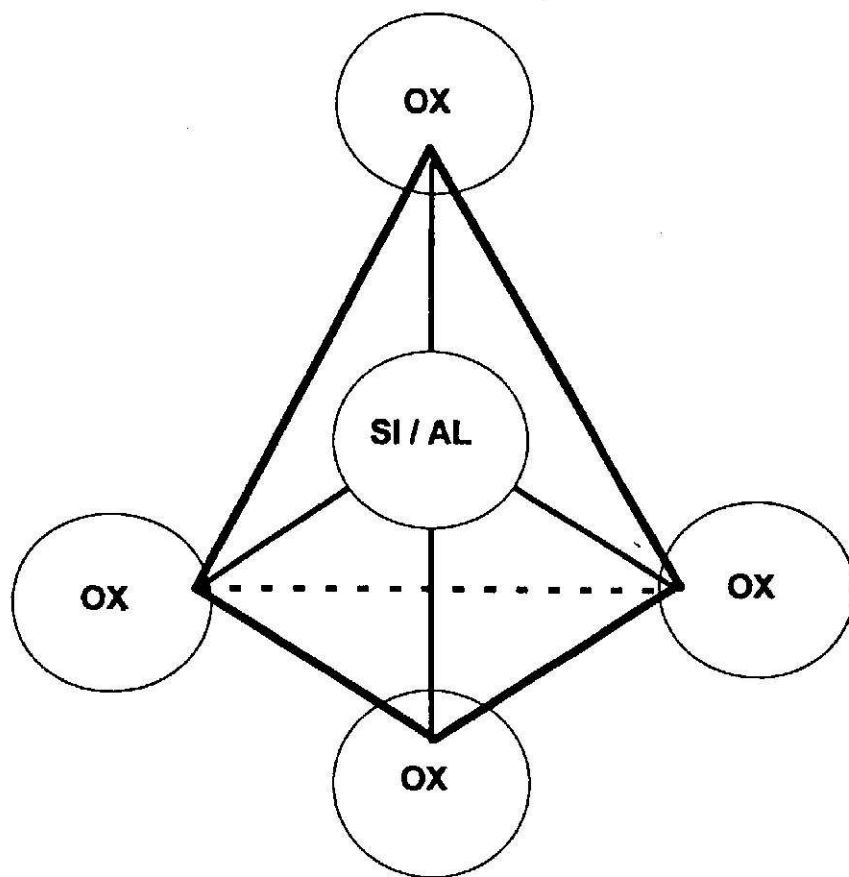
2.1.1 ซีโอไลต์

ซีโอไลต์หรือเรียกให้ถูกต้องมากกว่านี้คือฟอจาสิต (faujasite) เป็นส่วนประกอบสำคัญของตัวเร่งปฏิกิริยา FCC บทบาทของมันในตัวเร่งปฏิกิริยาคือการให้สภาพการเลือกของผลผลิตและกัมมันตภาพเชิงเร่งปฏิกิริยาที่สูงมาก สมรรถนะของตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับอย่างมากกับธรรมชาติและคุณภาพของซีโอไลต์ ความเข้าใจใน

โครงสร้างของซีโอไลต์ ชนิด กลไกการแตกตัว และ สมบัติ เป็นสิ่งจำเป็นในการเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกต้องเพื่อที่จะผลิตผลได้ที่ต้องการ

โครงสร้างซีโอไลต์

ซีโอไลต์บางครั้งเรียกตะแกรงเชิงโมเลกุล (molecular sieve) มีโครงสร้างแลททิซ (lattice) ที่ชัดเจน บล็อก (block) โครงสร้างพื้นฐานของมันคือทรงสี่หน้า (tetrahedra) ของซิลิกาและอะลูมินา แต่ละทรงสี่หน้าประกอบด้วยอะตอมซิลิกอนหรืออะลูมิเนียมที่ศูนย์กลางของทรงสี่หน้า พร้อมด้วยอะตอมออกซิเจนที่มุมทั้ง 4 (รูปที่ 2-1)



รูปที่ 2-1 รูปทรงสี่หน้า (tetrahedron) ซิลิกอน/อะลูมิเนียม-ออกซิเจน

แลททิซซีโอไลต์มีโครงข่ายที่จัดเป็นพอร์ขนาดเล็กมาก เส้นผ่าศูนย์กลางของซีโอไลต์ FCC ในปัจจุบันจะมีค่าประมาณ 8.0 อังสตรอม (Å) ด้วยรูเปิด (opening) ขนาดเล็กกับพื้นที่ผิวภายในประมาณ 600 ตารางเมตรต่อกรัม จะไม่อนุญาตให้

โมเลกุลไฮโดรคาร์บอนที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางใหญ่กว่า 8.0-10 อังสตรอมเข้าไปในพอร์ได้

บล็อกโครงสร้างพื้นฐานของผลึกซีโอไลต์ถูกเรียกว่าหน่วยเซลล์ (unit cell) ขนาดของหน่วยเซลล์ (unit cell size, UCS) เป็นระยะระหว่างเซลล์ที่ซ้ำๆ กันในโครงสร้างซีโอไลต์ หนึ่งหน่วยเซลล์ของตัวอย่างแลททิซซีโอไลต์วายใหม่สด (fresh Y-zeolite) ประกอบด้วย 192 ตำแหน่งอะตอมของโครงกรอบ (framework) ซึ่งประกอบด้วย 55 อะตอมของอะลูมิเนียมและ 137 อะตอมของซิลิกอน ซึ่งสอดคล้องกับอัตราส่วนเชิงโมลของซิลิกา (SiO_2) ต่ออะลูมินา (Al_2O_3) เท่ากับ 5 ขนาดหน่วยเซลล์เป็นพารามิเตอร์สำคัญในการหาลักษณะเฉพาะของโครงสร้างซีโอไลต์

เคมีของซีโอไลต์ (zeolite chemistry)

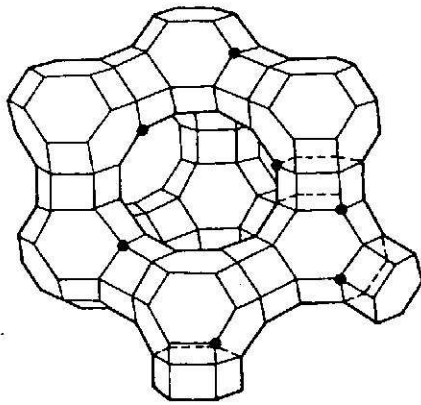
ดังที่กล่าวมาแล้วว่าแบบอย่างของซีโอไลต์ประกอบด้วยอะตอมซิลิกอนและอะลูมิเนียมที่เป็นทรงสี่หน้าต่อเชื่อมด้วย 4 อะตอมของออกซิเจน ซิลิกอนมีสถานะออกซิเดชัน +4 ดังนั้นทรงสี่หน้าที่ประกอบด้วยซิลิกอนจะมีประจุเป็นกลาง ซึ่งแตกต่างไปจากอะลูมิเนียมซึ่งมีสถานะออกซิเดชัน +3 ซึ่งแสดงว่าแต่ละทรงสี่หน้าของอะลูมิเนียมจะมีประจุสุทธิ -1 ซึ่งจะต้องถูกดุลด้วยไอออนบวก

สารละลายซึ่งประกอบด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ ปกติจะถูกใช้ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ โซเดียมถูกใช้เป็นไอออนบวกในการดุลประจุลบของทรงสี่หน้าอะลูมิเนียม ซีโอไลต์นี้ถูกเรียกว่าโซดาวาย หรือ โซเดียมวาย (NaY) ซีโอไลต์โซเดียมวายจะไม่เสถียรเชิงไฮโดรเทอร์มัล เนื่องจากปริมาณโซเดียมที่สูงมาก ไอออนแอมโมเนียมปกติถูกใช้แทนที่โซเดียม และในการทำซีโอไลต์ให้แห้งแอมโมเนียจะแปรสภาพเป็นไอทำให้ได้แหล่งกรด (acid site) ซึ่งเป็นทั้งชนิด Bronsted และ Lewis แหล่งกรด Bronsted สามารถแลกเปลี่ยนต่อไปกับสารแรร์เอิร์ทเช่น ซีเรียม (cerium) และแลนทียม (lanthanum) เพื่อเพิ่มเสถียรภาพของแหล่งกรด โดยกัมมันตภาพของซีโอไลต์จะมาจากแหล่งกรดเหล่านี้

ชนิดซีโอไลต์

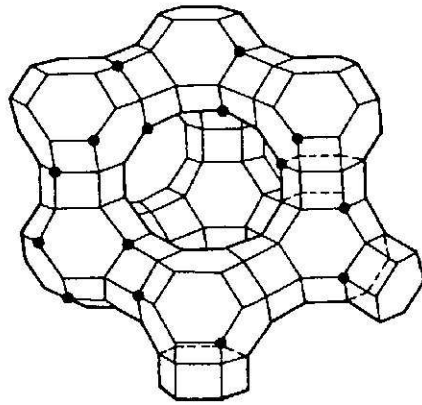
ซีโอไลต์ที่ใช้ในการผลิตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา FCC มาจากการสังเคราะห์เลียนแบบซีโอไลต์ธรรมชาติที่เรียกว่าโฟจาไซต์ โดยจะมีซีโอไลต์ตามธรรมชาติที่เรารู้จักกันประมาณ 40 ชนิด และมากกว่า 150 ชนิดของซีโอไลต์ได้ถูกสังเคราะห์ขึ้น ในจำนวนเหล่านี้มีเพียงน้อยชนิดเท่านั้นที่ถูกนำไปใช้ในเชิงการค้า

ซีโอไลต์ที่ประยุกต์ใช้กับ FCC คือชนิด X, ชนิด Y และ ZSM-5 ทั้งซีโอไลต์ X และ Y มีส่วนสำคัญในโครงสร้างผลึกเช่นเดียวกัน ความแตกต่างหลักก็คือซีโอไลต์ X มีอัตราส่วนซิลิกา/อะลูมินาที่ต่ำกว่าซีโอไลต์ Y ซีโอไลต์ X มีเสถียรภาพเชิงไฮโดรเทอร์มัลและความร้อนต่ำกว่าซีโอไลต์ Y บางชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา FCC ในตอนเริ่มใช้งานจะประกอบด้วยซีโอไลต์ X อย่างไรก็ตามตัวเร่งปฏิกิริยาในปัจจุบันเกือบทั้งหมดประกอบด้วยซีโอไลต์ Y หรือการดัดแปร (modify) รูปของมัน (รูปที่ 2-2)



USY Zeolite (~ 7 Al Atoms/u.c.)

Unit Cell Dimension = 24.25 Å ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 54$)



Equilibrium REY (~ 23 Al Atoms/u.c.)

Unit Cell Dimension = 24.39 Å ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 15$)

รูปที่ 2-2 เรขาคณิตของซีโอไลต์ USY และ REY

ZSM-5 เป็นซีโอไลต์พิเศษที่ใส่เข้ามาในหน่วยเพื่อเพิ่มผลได้โอเลฟิน และออกเทนของแก๊สโซลีน FCC

จนกระทั่งถึงปลาย ค.ศ. 1970 ซีโอไลต์โซเดียมขายโดยส่วนมากถูกแลกเปลี่ยนไอออนกับส่วนประกอบแรร์เอิร์ท ส่วนประกอบแรร์เอิร์ทมีสภาพไตรวาเลนต์จะสร้างสะพาน (bridge) อย่างง่ายระหว่าง 2-3 แหล่งกรดในโครงกรอบซีโอไลต์ การสร้างสะพานมีพื้นฐานเพื่อป้องกันแหล่งกรดมิให้หลุดออกจากโครงกรอบ และให้ความเสถียรต่อโครงสร้างซีโอไลต์ สิ่งซึ่งตามมาคือการแลกเปลี่ยนแรร์เอิร์ทจะเพิ่มกัมมันตภาพซีโอไลต์ และเสถียรภาพเชิงไฮโดรเทอร์มัลและเชิงความร้อน

การลดลงของตะกั่วในแก๊สโซลีนรถยนต์ในปี ค.ศ. 1986 ทำให้เกิดความต้องการออกเทนของแก๊สโซลีน FCC ที่สูงขึ้น ผู้ผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาตอบสนองด้วยการปรับสูตรของซีโอไลต์ การปรับปรุงประกอบด้วย การใส่จำนวนหนึ่งของอะตอมอะลูมิเนียมเข้ามาในโครงกรอบซีโอไลต์ การเอาอะลูมิเนียมออกจะเพิ่มอัตราส่วนซิลิกา

ต่ออะลูมินา (SAR), ลดขนาดหน่วยเซลล์และในกระบวนการจะลดระดับโซเดียมของ ซีโอไลต์ให้ต่ำลง การเปลี่ยนแปลงนี้จะเพิ่มออกเทนของแก๊สโซลีนโดยการเพิ่มสภาพ โอลิฟิน (olefinicity) ซีโอไลต์ที่ขาดอะลูมิเนียมนี้ถูกเรียกว่าอัลตราสเตเบิลวาย (ultrastable Y) หรืออย่างง่ายว่า USY เนื่องจากมีเสถียรภาพสูงกว่าชนิด Y ที่ใช้ทั่วไป

สมบัติซีโอไลต์

สมบัติของซีโอไลต์มีบทบาทอย่างสำคัญในสมรรถนะทั้งหมดของตัวเร่งปฏิกิริยาและความรู้จึกคุ้นเคยกับสมบัติเหล่านี้จะเพิ่มความสามารถในการตอบสนองของตัวเร่งปฏิกิริยา ต่อการเปลี่ยนแปลงอย่างต่อเนื่องในการดำเนินการเฉพาะหน่วยจากการเริ่มต้นของโรงงานตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์จะต้องทนและรักษาสมบัติเชิงเร่งปฏิกิริยาภายใต้ภาวะที่เป็นการทำลายของการดำเนินการ FCC ภาวะแวดล้อมของเครื่องปฏิกรณ์/เครื่องฟื้นฟูสภาพสามารถทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสำคัญในองค์ประกอบโครงสร้างและเคมีของซีโอไลต์ ในเครื่องฟื้นฟูสภาพ ซีโอไลต์จะถูกกระทำด้วยความร้อนและไฮโดรเทอร์มัล และซีโอไลต์จะต้องรักษาสภาพผลึกคู่กับสิ่งปนเปื้อนของสารป้อนเช่น วานาเดียมและโซเดียม

การทดสอบเชิงวิเคราะห์หลายชนิดถูกดำเนินการเพื่อหาสมบัติของซีโอไลต์ การทดสอบนี้จะให้ข้อมูลเกี่ยวกับความแข็งแรง, ชนิด, จำนวนและการกระจายของแหล่งกรด การทดสอบเพิ่มอาจได้ข้อมูลเกี่ยวกับพื้นที่ผิวและการกระจายของขนาดพอร์ พารามิเตอร์ทั่วไป 3 อย่าง ที่แสดงพฤติกรรมของซีโอไลต์คือ

ขนาดหน่วยเซลล์ (USC) ขนาดหน่วยเซลล์เป็นการวัดแหล่งอะลูมิเนียมหรือศักยภาพสภาพกรดรวม (total potential acidity) ต่อหน่วยเซลล์ ประจุลบของอะตอมอะลูมิเนียมเป็นต้นกำเนิดแหล่งกรดในซีโอไลต์ อะตอมซิลิกอนจะไม่มีกัมมันตภาพใดๆ ขนาดหน่วยเซลล์สัมพันธ์กับจำนวนอะตอมอะลูมิเนียมต่อเซลล์ (N_{Al}) โดย

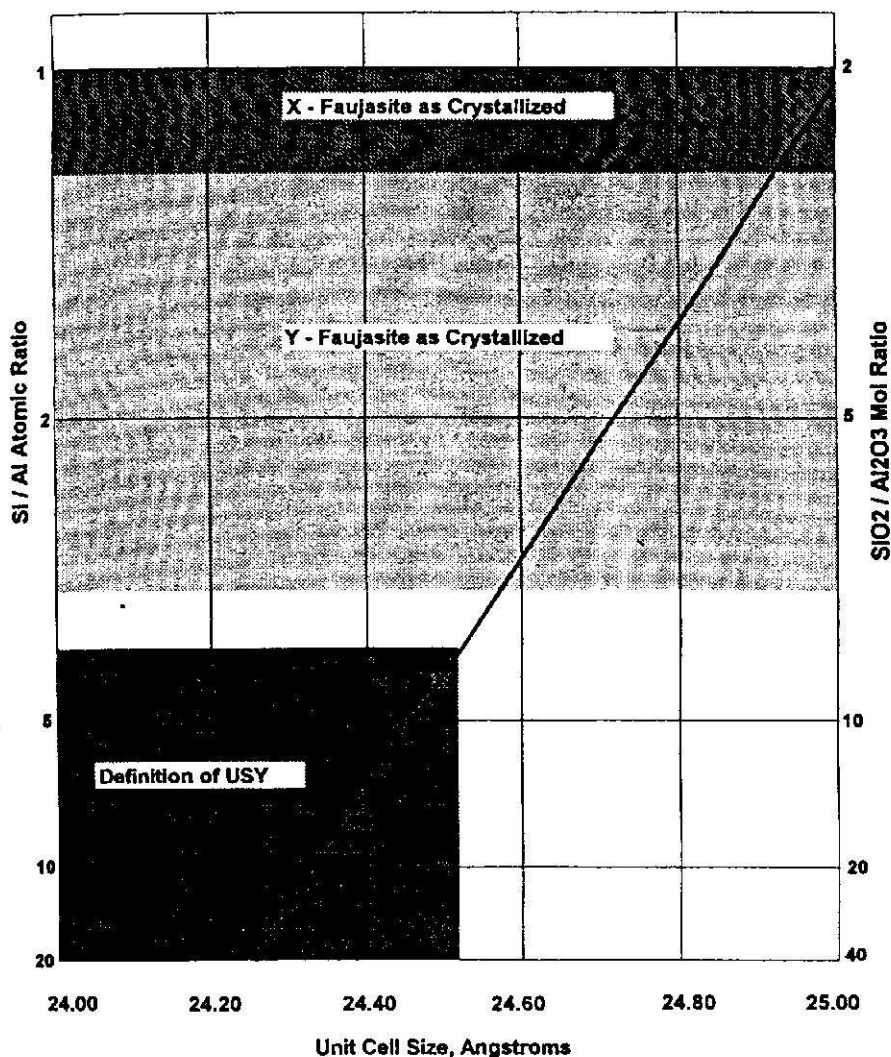
$$N_{Al} = 111 \times (USC - 24.215)$$

จำนวนของอะตอมซิลิกอน (N_{Si}) ก็คือ

$$N_{Si} = 192 - N_{Al}$$

อัตราส่วนอะตอมของซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมของซีโอไลต์อาจหาจากความสัมพันธ์ทั้งสองหรือจากรูปที่ 2-3

ขนาดหน่วยเซลล์ยังแสดงถึงสภาพกรดของซีโอไลต์ เนื่องจากไอออนอะลูมิเนียมใหญ่กว่าไอออนซิลิกอนเมื่อ UCS ลดลงแหล่งกรดก็จะห่างกันออกไป ความแรงของแหล่งกรดถูกหาโดยระยะความห่างจากแหล่งกรดใกล้เคียง การอยู่ใกล้กันของแหล่งกรดทำให้เกิดความไม่เสถียรของโครงสร้างซีโอไลต์ การกระจายแหล่งกรดของซีโอไลต์เป็นแฟกเตอร์พื้นฐานที่กระทบต่อกัมมันตภาพและสภาพการเลือกของซีโอไลต์ นอกจากนั้นการวัดขนาดหน่วยเซลล์สามารถใช้ในการบ่งชี้ศักยภาพออกเทนของซีโอไลต์ ขนาดหน่วยเซลล์ที่เล็กกว่าแสดงถึงแหล่งกรดที่น้อยกว่าต่อหน่วยเซลล์ แหล่งกรดที่น้อยกว่าจะอยู่ห่างออกจากกันและยับยั้งปฏิกิริยาการถ่ายโอนไฮโดรเจน (hydrogen transfer) ซึ่งจะเพิ่มออกเทนแก๊สโซลีนเช่นเดียวกับการผลิต C_3 และส่วนประกอบที่เบากว่านี้ ออกเทนที่เพิ่มขึ้นมาจากความเข้มข้นของโอเลฟินที่สูงขึ้นในแก๊สโซลีน



รูปที่ 2-3 อัตราส่วนซิลิกาต่ออะลูมินากับขนาดหน่วยเซลล์ซีโอไลต์

ซีโอไลต์ที่มีขนาดหน่วยเซลล์ที่ต่ำกว่าโดยปกติจะว่องไวน้อยกว่าซีโอไลต์แรร์เอิร์ทแลกเปลี่ยนทั่วไป อย่างไรก็ตามซีโอไลต์ขนาดหน่วยเซลล์เล็กกว่า มีแนวโน้มจะคงกัมมันตภาพไว้ได้ในสัดส่วนที่สูงกว่า ภายใต้ภาวะเทอร์มัลและไฮโดรเทอร์มัลที่รุนแรง ดังนั้นจึงได้รับชื่ออัลตราสเตเบิลวาย (ultrastable Y)

ซีโอไลต์ใหม่สด (fresh) ที่ผลิตจะมีขนาดหน่วยเซลล์ที่ค่อนข้างสูงในช่วง 24.50-24.75 Å สภาวะแวดล้อมเทอร์มัลและไฮโดรเทอร์มัลในเครื่องฟื้นฟูสภาพจะดึงเอาอะลูมิเนียมออกจากโครงสร้างซีโอไลต์ และทำให้ขนาดหน่วยเซลล์ลดลง ขนาดหน่วยเซลล์สุดท้ายจะขึ้นกับระดับแรร์เอิร์ทและโซเดียมในซีโอไลต์ ปริมาณแรร์เอิร์ทและโซเดียมที่ต่ำกว่าของซีโอไลต์ใหม่สดจะทำให้ขนาดหน่วยเซลล์ของตัวเร่งปฏิกิริยาสมดุลง (E-cat) ต่ำลง

ระดับแรร์เอิร์ท ธาตุแรร์เอิร์ททำหน้าที่เป็น "สะพาน" (bridge) ในการเสถียรอะตอมอะลูมิเนียมในโครงสร้างซีโอไลต์ จะช่วยป้องกันอะลูมิเนียมอะตอมที่จะแยกตัวออกจากแลททิซซีโอไลต์เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาสัมผัสกับไอน้ำอุณหภูมิสูงในเครื่องฟื้นฟูสภาพ

ซีโอไลต์แลกเปลี่ยนแรร์เอิร์ทเต็มที่จะมีขนาดของหน่วยเซลล์ที่สถานะสมดุลงสูง ในขณะที่ซีโอไลต์ปราศจากแรร์เอิร์ทจะสมดุลงที่ขนาดหน่วยเซลล์ต่ำมาก ประมาณ 24.25 Å เราสามารถผลิตทุกช่วงระดับของซีโอไลต์แลกเปลี่ยนแรร์เอิร์ทได้ แรร์เอิร์ทจะเพิ่มกัมมันตภาพของซีโอไลต์และสภาพการเลือกแก๊สโซลีน แต่จะสูญเสียออกเทน การสูญเสียออกเทนเกิดจากการส่งเสริมการเกิดปฏิกิริยาการถ่ายโอนไฮโดรเจน การใส่แรร์เอิร์ทจะรักษาให้มีแหล่งกรดจำนวนมาก และอยู่ใกล้กันซึ่งส่งเสริมให้เกิดปฏิกิริยาถ่ายโอนไฮโดรเจน นอกจากนี้แรร์เอิร์ทช่วยเพิ่มเสถียรภาพเทอร์มัลและไฮโดรเทอร์มัลของซีโอไลต์ ในการเพิ่มกัมมันตภาพของซีโอไลต์ USY ผู้ผลิตตัวเร่งปฏิกิริยามักเติมแรร์เอิร์ทลงไปบางส่วนในซีโอไลต์

ปริมาณโซเดียม โซเดียมในตัวเร่งปฏิกิริยามาจากซีโอไลต์ในกระบวนการผลิตหรือจากสารป้อน FCC และมีความสำคัญมากสำหรับซีโอไลต์ใหม่สดที่จะต้องมีความเข้มข้นต่ำมากของโซเดียม

โซเดียมจะลดเสถียรภาพไฮโดรเทอร์มัลของซีโอไลต์ มันยังทำปฏิกิริยากับแหล่งกรดซีโอไลต์และลดกัมมันตภาพตัวเร่งปฏิกิริยา ในเครื่องฟื้นฟูสภาพโซเดียมจะเคลื่อนที่ได้ (mobile) ไอออนโซเดียมมีแนวโน้มที่จะทำให้แหล่งกรดที่แรงเป็นกลาง

ในซีโอไลต์ที่ถูกขจัดอะลูมิเนียมซึ่งมีขนาดหน่วยเซลล์ต่ำ (24.22-24.25 Å) ปริมาณโซเดียมสูงจะทำให้ออกเทนแก๊สโซลีนต่ำลง การสูญเสียออกเทนเกิดจากการลดลงของจำนวนแหล่งกรดที่แรง (strong acid site)

2.1.2 เมทริกซ์ (matrix)

เทอมเมทริกซ์มีความหมายที่ต่างกันไปขึ้นอยู่กับแต่ละบุคคล บางคนเข้าใจว่าเมทริกซ์หมายถึงส่วนประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาอื่นนอกเหนือจากซีโอไลต์ บางคนเข้าใจว่าเมทริกซ์คือส่วนประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยานอกเหนือจากซีโอไลต์ และมีกัมมันตภาพเชิงเร่งปฏิกิริยา และสำหรับบางคนเมทริกซ์หมายถึงตัวประสานตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst binder) ในที่นี้เมทริกซ์หมายถึงส่วนประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยานอกเหนือจากซีโอไลต์ และเทอมเมทริกซ์ว่องไว (active matrix) หมายถึงส่วนประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาอื่นนอกเหนือจากซีโอไลต์และมีกัมมันตภาพเชิงเร่งปฏิกิริยา

อะลูมินาเป็นแหล่งของเมทริกซ์ว่องไว เมทริกซ์ว่องไวส่วนมากที่ใช้ในตัวเร่งปฏิกิริยา FCC จะเป็นอสัณฐาน (amorphous) อย่างไรก็ตามผู้ผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาบางรายเพิ่มอะลูมินาที่มีโครงสร้างแบบผลึกเข้าไปด้วย

เมทริกซ์ว่องไวมีบทบาทอย่างยิ่งต่อสมรรถนะทั้งหมดของตัวเร่งปฏิกิริยา FCC พอร์ของซีโอไลต์จะไม่เหมาะสมในการแตกตัวโมเลกุลไฮโดรคาร์บอนขนาดใหญ่โดยทั่วไปที่มีจุดปลาย (end point) สูงกว่า 900°F (482°C) โดยพอร์ซีโอไลต์จะมีขนาดเล็กและไม่ยินยอมให้โมเลกุลขนาดใหญ่แพร่เข้าไปยังตำแหน่งที่ทำให้เกิดการแตกตัว เมทริกซ์ที่มีประสิทธิภาพจะมีโครงสร้างรูพรุนและยินยอมให้มีการแพร่ของไฮโดรคาร์บอนเข้าและออกจากตัวเร่งปฏิกิริยา

เมทริกซ์ว่องไวจะเป็นแหล่งการแตกตัวปฐมภูมิ (primary cracking site) แหล่งกรดที่อยู่บนเมทริกซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาจะไม่เลือกเฉพาะ (selective) สารเหมือนแหล่งกรดซีโอไลต์ แต่สามารถที่จะแตกตัวโมเลกุลที่ใหญ่กว่าที่ไม่ได้รับการยินยอมให้เข้าไปในพอร์ซีโอไลต์ที่เล็กกว่า เมทริกซ์ว่องไวจะแตกตัวโมเลกุลสารป้อนหนักก่อน เพื่อที่จะได้โมเลกุลที่เล็กลงและแตกตัวต่อไปที่แหล่งกรดภายในซีโอไลต์ ผลของอันตรกิริยา (interaction) synergistic ระหว่างเมทริกซ์และซีโอไลต์ จะทำให้กัมมันตภาพที่ได้จากอิทธิพลทั้งสองรวมกันจะสูงกว่า ผลรวมของอิทธิพลที่มาจากแต่ละปฏิกิริยา

เมทริกซ์ว่องไวยังทำหน้าที่เป็นตัวดักจับบางส่วนของวานาเดียมและเบสิกไนโตรเจน สารป้อน FCC ในส่วนจุดเดือดสูงปกติประกอบด้วยโลหะและเบสิกไนโตรเจนที่เป็นพิษต่อซีโอไลต์ ข้อดีของเมทริกซ์ว่องไวคือป้องกันซีโอไลต์จากการเสื่อมที่เกิดเร็วเกินไปจากสารปนเปื้อนเหล่านี้

2.1.3 สารเติมและตัวประสาน (filler and binder)

สารเติม (filler) ก็คือเคลย์ (clay) ที่ผสมเข้าไปในตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อที่จะเจือจางกัมมันตภาพของมัน ดินขาว (kaoline, $[Al_2(OH)_2, Si_2O_5]$) เป็นเคลย์ที่ปกติใช้ใน ตัวเร่งปฏิกิริยา FCC

ตัวประสาน (binder) มีหน้าที่เป็นกาวเพื่อที่จะยึดซีโอไลต์, เมทริกซ์ และสารเติมเข้าด้วยกัน ตัวประสานอาจมีหรือไม่มีกัมมันตภาพเชิงเร่งปฏิกิริยาก็ได้ ความสำคัญของตัวประสานจะเด่นมากขึ้นเมื่อตัวเร่งปฏิกิริยามีความเข้มข้นของซีโอไลต์สูง

หน้าที่ของสารเติมและตัวประสานก็เพื่อจะให้ความมั่นคงเชิงกายภาพ (ความหนาแน่น, ความต้านทานการแตกหัก, การกระจายขนาดอนุภาค, อื่นๆ), เป็นตัวกลางถ่ายโอนความร้อน, และเป็นตัวกลางในการเกิดฟลูอิดซ์ ซึ่งมีส่วนประกอบซีโอไลต์ที่แพงและสำคัญเข้าร่วมอยู่ด้วย

โดยสรุปซีโอไลต์เป็นส่วนประกอบสำคัญปฐมภูมิสำหรับการแตกตัวที่เลือกเฉพาะ การเปลี่ยนซีโอไลต์จะส่งผลถึงกัมมันตภาพ, สภาพการเลือก และคุณภาพของผลผลิต เมทริกซ์ว่องไวจะช่วยการแตกตัวต่อสารหนักและทนทานต่อวานาเดียมและไนโตรเจน แต่เมทริกซ์ที่มีพอร์ขนาดเล็กมากๆ สามารถหยุดยั้งสภาพการไล่ออก (strippability) ของ spent catalyst และเพิ่มผลได้ของไฮโดรเจนเมื่อมีนิกเกิลอยู่ เคลย์และตัวประสานช่วยในด้านความมั่นคงเชิงกายภาพและความแข็งแรงเชิงกล

2.2 สมบัติตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่สด (fresh catalyst properties)

พร้อมกับการส่งมอบตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่สดแต่ละครั้ง ผู้ผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาจะต้องส่งรายงานการตรวจสอบที่ประกอบด้วยข้อมูลสมบัติเชิงเคมีและเชิงกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยามาด้วย ข้อมูลนี้มีค่ามากและจะต้องถูกตรวจตราอย่างใกล้ชิด เพื่อที่จะประกันว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จะสอดคล้องกับคุณลักษณะเฉพาะตามที่ต้องการ

2.2.1 การกระจายขนาดอนุภาค (particle size distribution [PSD])

PSD เป็นตัวบ่งชี้ของสมบัติการฟลูอิดิซของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยทั่วไป สภาพฟลูอิดิซจะดีขึ้นเมื่อแฟรกชันขนาด 0-40 ไมครอนของอนุภาคเพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตามเปอร์เซ็นต์ที่สูงมากขึ้นของอนุภาค 0-40 ไมครอนจะทำให้มีการสูญเสียตัวเร่งปฏิกิริยามากขึ้น

ลักษณะเฉพาะการเกิดฟลูอิดิซของตัวเร่งปฏิกิริยา FCC ขึ้นอยู่อย่างมากกับ โครงแบบ (configuration) เชิงกลของหน่วยดำเนินการ เปอร์เซ็นต์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดต่ำกว่า 40 ไมครอนของการไหลหมุนเวียนเป็นฟังก์ชันของประสิทธิภาพไซโคลน ในหน่วยที่มีการไหลหมุนเวียนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดี จะเป็นการประหยัดที่จะดำเนินการที่แฟรกชันอนุภาคที่มีขนาดเล็กกว่า 40 ไมครอนให้มีค่าต่ำที่สุด ทั้งนี้เพราะหลังจากผ่านการไหลหมุนเวียนไปไม่กี่รอบ ส่วนมากของอนุภาคขนาด 0-40 ไมครอนจะหนีออกไปจากหน่วยปฏิกรณ์จากทางไซโคลน

2.2.2 พื้นที่ผิว (surface area : SA, m²/g)

การรายงานพื้นที่ผิวจะเป็นพื้นที่ผิวที่รวมทั้งซีโอไลต์และเมทริกซ์ ในการผลิตซีโอไลต์ การวัดพื้นที่ผิวซีโอไลต์เป็นกรรมวิธีหนึ่งที่ใช้ในการควบคุมคุณภาพ พื้นที่ผิวถูกหาโดยปริมาณของไนโตรเจนที่ถูกดูดซับโดยตัวเร่งปฏิกิริยา

2.2.3 โซเดียม (Na, wt%)

โซเดียมเป็นส่วนที่เกิดจากการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยา FCC อิทธิพลการทำลายเป็นที่รู้จักกันดี และเนื่องจากมันทำให้ซีโอไลต์เสื่อมและลุดออกเทนแก๊สโซลีน จึงมีความพยายามทุกวิถีทางที่จะลดปริมาณโซเดียมในตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่สด รายงานการตรวจสอบจะแสดงโซเดียมหรือโซดา (Na₂O) เป็นเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อเปรียบเทียบเกรดที่แตกต่างกันของตัวเร่งปฏิกิริยา จะสะดวกกว่าที่จะแสดงปริมาณโซเดียมของซีโอไลต์

2.2.4 แรร์เอิร์ท (rare earth : RE, wt%)

แรร์เอิร์ทเป็นชื่อทั่วไป (generic) ของธาตุโลหะในอนุกรม lanthanide ธาตุเหล่านี้มีสมบัติเชิงเคมีคล้ายคลึงกัน และได้มาในรูปสารผสมของออกไซด์ที่สกัดได้จากแร่จำพวก bastnaesite หรือ monazite

แรร์เอิร์ทจะช่วยเพิ่มกัมมันตภาพตัวเร่งปฏิกิริยาและเสถียรภาพไฮโดรเทอร์มัล ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถมีระดับแรร์เอิร์ทในช่วงกว้าง ขึ้นอยู่กับวัตถุประสงค์ของโรง

กลั่น เช่นเดียวกับโซเดียม รายงานการตรวจสอบแสดงแรร์เอิร์ท (RE) หรือแรร์เอิร์ท ออกไซด์ (RE_2O_3) เป็นร้อยละโดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา เช่นกันเมื่อเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกันความเข้มข้นของ RE บนซีโอไลต์จะถูกนำมาใช้

2.3 การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาสมดุล

โรงกลั่นจะส่งตัวอย่างตัวเร่งปฏิกิริยาสมดุลไปยังผู้ผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นประจำ ในการให้บริการแก่โรงกลั่น ผู้ผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาจะให้ข้อมูลการวิเคราะห์ตัวอย่าง ดังรูปฟอร์มที่แสดงในรูปที่ 2-4 แม้ว่าผลการวิเคราะห์อาจจะแตกต่างกันไปจากผู้ผลิตแต่ละราย ข้อมูลก็ยังคงเป็นประโยชน์เป็นตัวบ่งชี้แนวโน้ม

การทดสอบตัวอย่างของตัวเร่งปฏิกิริยาสมดุลจะให้โรงกลั่นรู้ข้อมูล ที่มีค่าของภาวะดำเนินการหน่วยผลิต ข้อมูลสามารถใช้เพื่อชี้ชัดศักยภาพการดำเนินการ ปัญหาตัวเร่งปฏิกิริยาและปัญหาเชิงกล เนื่องจากสมบัติเชิงเคมีและกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาสมดุล จะให้แนวข้อมูลของสภาวะแวดล้อมที่ตัวเร่งปฏิกิริยาสัมผัสอยู่

2.3.1 สมบัติเชิงเร่งปฏิกิริยา

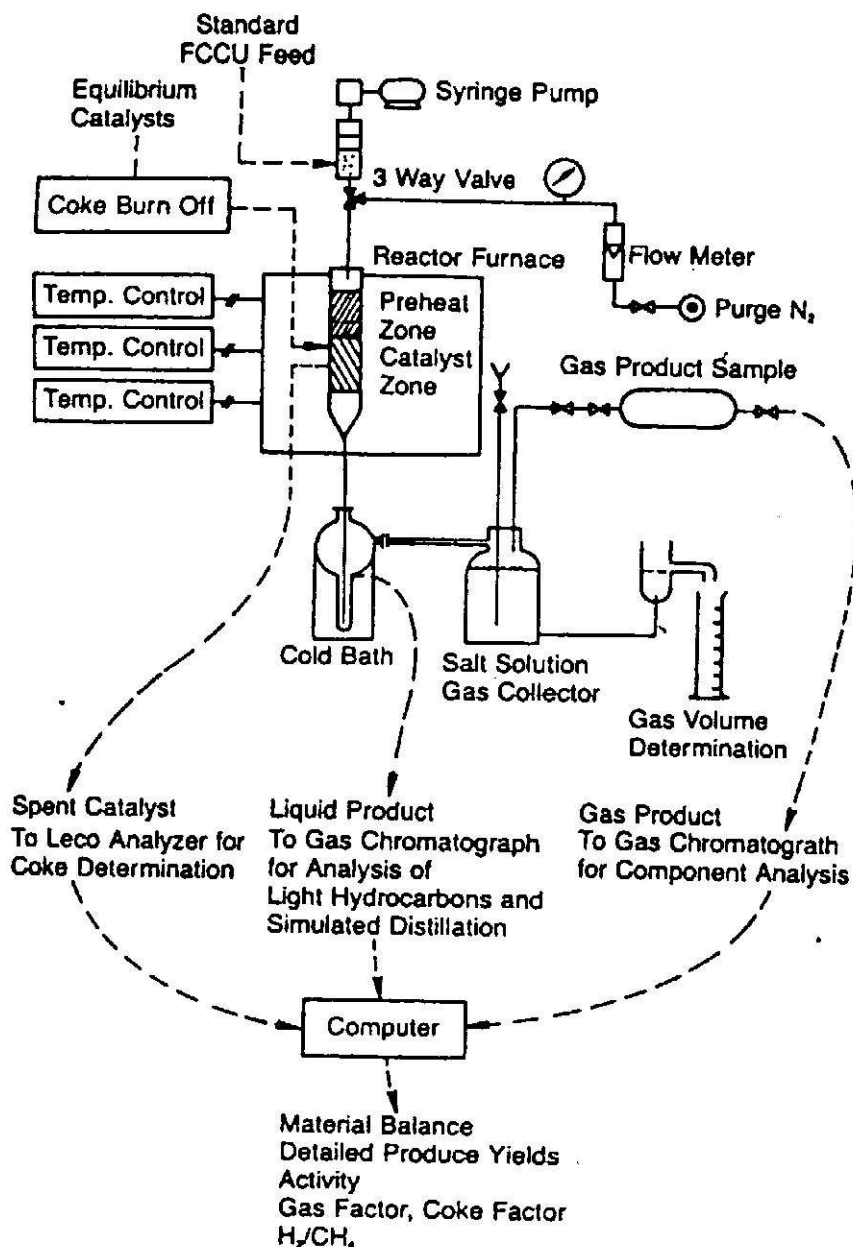
กัมมันตภาพ, โด๊กและแฟกเตอร์แก๊สจะถูกทดสอบเพื่อแสดงพฤติกรรมเชิงเร่งปฏิกิริยาสัมพันธ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา

การเปลี่ยน (conversion) หรือกัมมันตภาพ (activity)

ขั้นตอนแรกในการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาสมดุลคือการเผาคาร์บอนออกจากตัวอย่าง หลังจากนั้นตัวอย่างจะถูกนำไปทดสอบในอุปกรณ์ MAT, (microactivity testing unit) ซึ่งเป็นเครื่องปฏิกรณ์เบดคงที่ (fixed bed) จำนวนที่แน่นอนของสารป้อนแก๊สออกไซด์มาตรฐานจะถูกฉีดเข้าสู่เบดตัวเร่งปฏิกิริยาที่ร้อน กัมมันตภาพถูกรายงานเป็นค่าการเปลี่ยนคุณภาพสารป้อน, อุณหภูมิปฏิกรณ์, อัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อน้ำมัน (cat/oil ratio) และความเร็วปริภูมิ (space velocity) เป็น 4 ตัวแปรที่ส่งผลต่อผลของ MAT ผู้ผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละรายใช้ตัวแปรดำเนินการที่ต่างกันเล็กน้อยในการทดสอบ microactivity

ในการดำเนินการอุตสาหกรรม กัมมันตภาพตัวเร่งปฏิกิริยา จะขึ้นอยู่กับภาวะการดำเนินการ, คุณภาพสารป้อน และลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา การทดสอบ MAT จะแยกอิทธิพลของตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากสารป้อน และการเปลี่ยนแปลงของกระบวนการ สารปนเปื้อนจากสารป้อนเช่นวานาเดียมและโซเดียม จะลดกัมมันตภาพ

ของตัวเร่งปฏิกิริยา ก็มันคงภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาสมดุลจะได้รับอิทธิพลจากอัตราการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่สด และภาวะการฟื้นฟูสภาพเช่นกัน



รูปที่ 2-4 อุปกรณ์การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาสมดุล (MAT)

แฟกเตอร์โค้ก (coke factor, CF), แฟกเตอร์แก๊ส (gas factor, GF)

ค่า CF และ GF แสดงแนวโน้มการเกิดโค้กและแก๊สของ E-cat เปรียบเทียบกับตัวอย่างตัวเร่งปฏิกิริยาที่บ่มด้วยไอน้ำมาตรฐานที่ค่าการเปลี่ยนแปลงเดียวกัน ค่า CF และ GF จะได้รับผลจากชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่สด และระดับของโลหะที่ยึดเกาะ

เส้นผ่านศูนย์กลางพอร์ (pore diameter, Å)

เส้นผ่านศูนย์กลางพอร์เฉลี่ย (APD) ของตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถคำนวณได้จากข้อมูลการวิเคราะห์ E-cat โดยใช้สมการต่อไปนี้

$$APD(\text{Å}) = \frac{PV \times 4 \times 10,000}{SA}$$

การกระจายขนาดของอนุภาค (particle size distribution, PSD)

PSD เป็นตัวบ่งชี้สำคัญของลักษณะเฉพาะการฟลูอิดิซของตัวเร่งปฏิกิริยา, สมรรถนะไฮโดรเจนและความต้านทานการแตกหักของตัวเร่งปฏิกิริยา การลดลงของปริมาณอนุภาคขนาดเล็กแสดงถึงการสูญเสียประสิทธิภาพของไฮโดรเจน ซึ่งสามารถยืนยันโดยการเก็บอนุภาคขนาดเล็กที่กระแสน้ำออกของไฮโดรเจน การเพิ่มขึ้นของปริมาณอนุภาคขนาดเล็กของ E-cat แสดงการเพิ่มขึ้นของการแตกหักของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งอาจเกิดขึ้นจากการเปลี่ยนแปลงคุณภาพตัวประสานของตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่สด การรั่วของไอน้ำหรือปัญหาเชิงกลภายในหน่วยผลิตเช่นการกระจายของอากาศและสไลด์วาล์ว (slide valve)

2.3.3 สมบัติเชิงเคมี

ธาตุสำคัญที่กำหนดลักษณะเฉพาะขององค์ประกอบเชิงเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา คือ อะลูมิเนียม, โซเดียม, โลหะต่างๆ และคาร์บอนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ฟื้นฟูสภาพแล้ว

อะลูมินา (Alumina, Al_2O_3)

ปริมาณอะลูมินาของ E-cat คือ ร้อยละโดยน้ำหนักทั้งหมดของอะลูมินา (ว่องไวและไม่ว่องไว) ในตัวเร่งปฏิกิริยา ปริมาณอะลูมินาของ E-cat สัมพันธ์โดยตรงกับปริมาณอะลูมินาของตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่สด เมื่อมีการเปลี่ยนตัวเร่งปฏิกิริยา ระดับอะลูมินาของ E-cat จะถูกใช้เพื่อหาร้อยละของตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่ที่อยู่ในหน่วยการแตกตัว

โซเดียม (Na)

โซเดียมใน E-cat เป็นผลรวมของโซเดียมที่เพิ่มมาจากสารป้อนและโซเดียมที่มาจากตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่สด ผู้ผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาจำนวนมากรายงานโซเดียมในเทอมโซดา (Na_2O)

นิกเกิล (Ni), วานาเดียม (V), เหล็ก (Fe), ทองแดง (Cu)

โลหะเหล่านี้เมื่อยึดเกาะบนตัวเร่งปฏิกิริยาสมดุล จะมีแนวโน้มที่จะเกิดโค้ก และแก๊สมากขึ้น ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาดีไฮโดรจีเนชัน โดยจะทำให้ผลิตไฮโดรเจนได้มากขึ้นและลดผลได้ของแก๊สโซลีน วานาเดียมจะทำลายกัมมันตภาพของซีโอไลต์ และทำให้การเปลี่ยนแปลง อิทธิพลการทำลายของโลหะเหล่านี้ยังขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ ในการฟื้นฟูสภาพ อัตราการทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมลงเนื่องจากโลหะนี้จะเพิ่มขึ้น เมื่ออุณหภูมิการฟื้นฟูสภาพสูงขึ้น

คาร์บอน (C)

การยึดเกาะของคาร์บอนบน E-cat ระหว่างการแตกตัวจะอุดขวางการเข้าไปยังแหล่งปฏิกิริยาเป็นการชั่วคราว คาร์บอนหรือเรียกให้ชัดเจนขึ้นว่าโค้กบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ฟื้นฟูสภาพแล้ว(CRC)จะทำให้กัมมันตภาพตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง และการเปลี่ยนของสารป้อนเป็นผลผลิตที่มีค่าลดลง

CRC เป็นพารามิเตอร์สำคัญสำหรับผู้ดำเนินการหน่วยผลิตที่ต้องติดตามอย่างสม่ำเสมอ หน่วย FCC ส่วนมากจะตรวจสอบค่า CRC ด้วยตัวเองเป็นปกติทุกวัน CRC เป็นตัวบ่งชี้สมรรถนะของอุปกรณ์ฟื้นฟูสภาพ หาก CRC แสดงสัญญาณที่เพิ่มขึ้นจะแสดงการทำงานที่ผิดปกติในเครื่องฟื้นฟูสภาพของเครื่องกระจายอากาศ/ตัวเร่งปฏิกิริยา เราจะสังเกตเห็นว่าการวิเคราะห์ค่า MAT จะกระทำหลังจากที่ CRC ได้ถูกขจัดออกไปด้วยการเผาแล้ว

2.4 สารเติมแต่ง (additives)

เป็นเวลาหลายปีที่ผู้ดำเนินการหน่วยแตกตัวได้ใช้สารประกอบเติมแต่งสำหรับเพิ่มสมรรถนะหน่วยการแตกตัว ประโยชน์หลักของสารเติมแต่ง(ตัวเร่งปฏิกิริยาและสารเติมแต่งกระแสป้อน) ก็เพื่อที่เปลี่ยนผลได้FCC และลดปริมาณมลพิษที่ปล่อยออกจากเครื่องฟื้นฟูสภาพ

2.4.1 คาร์บอนมอนอกไซด์โปรโมเตอร์ (CO promotor)

CO promotor ถูกเติมไปยังหน่วย FCC โดยส่วนมากเพื่อช่วยในการเผาไหม้ CO เป็น CO₂ ในเครื่องฟื้นฟูสภาพ โปรโมเตอร์ถูกเพิ่มเข้าไปเพื่อเร่งการเผาไหม้ CO ในเฟสหนาแน่น (dense phase) และเพื่อลดอุณหภูมิสูงที่จะเกิดขึ้นในเฟสเจือจาง (dilute phase) ซึ่งเป็นผลมาจากการเกิดการเผาไหม้ตามมา (afterburning) โปรโม

เตอร์ทำให้เกิดการเผาไหม้ที่สม่ำเสมอของโค้ก โดยเฉพาะอย่างยิ่งหากมีการกระจายที่ไม่สม่ำเสมอของตัวเร่งปฏิกิริยาและอากาศที่เผาไหม้

เครื่องฟื้นฟูสภาพที่ดำเนินการทั้งแบบการเผาไหม้บริบูรณ์และการเผาไหม้ส่วนสามารถใช้ประโยชน์จาก CO โปรโมเตอร์ การเติมโปรโมเตอร์จะทำให้อุณหภูมิเครื่องฟื้นฟูสภาพสูงขึ้น ดังนั้นจึงต้องตรวจสอบการทนทานของอุปกรณ์ที่จะรองรับอุณหภูมิที่สูงขึ้นด้วย

สารทำปฏิกิริยาของโปรโมเตอร์คือโลหะกลุ่มทองคำขาว (platinum) ทองคำขาวในระดับความเข้มข้น 300-800 ppm. ถูกกระจายอยู่บนตัวสนับสนุน ประสิทธิภาพของโปรโมเตอร์ขึ้นอยู่กับอย่างมากกับค่ากัมมันตภาพและเสถียรภาพ

โปรโมเตอร์จะถูกเติมเข้าสู่เครื่องฟื้นฟูสภาพ 2-3 ครั้งต่อวันในอัตรา 3-5 ปอนด์ต่อตันของตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่สด การใช้ CO โปรโมเตอร์โดยเฉพาะอย่างยิ่งในระหว่างการเริ่มดำเนินการ (unit start-ups) จะช่วยดำเนินการเครื่องฟื้นฟูสภาพมีเสถียรภาพมากขึ้น

อย่างไรก็ตามหน่วยการแตกตัวบางหน่วยอาจไม่เหมาะสมที่จะใช้โปรโมเตอร์ ความร้อน, ความพร้อมของอากาศที่เผาไหม้, ขีดจำกัดเชิงโลหะวิทยา และการมีของหม้อไอน้ำ CO เป็นแฟกเตอร์ที่อาจต้องนำมาพิจารณา ก่อนใช้โปรโมเตอร์นี้

2.4.2 สารเติมแต่ง SO_x

โค้กบนตัวเร่งปฏิกิริยาใช้แล้ว (spent catalyst) ที่เข้าเครื่องฟื้นฟูสภาพประกอบด้วยซัลเฟอร์ ในเครื่องฟื้นฟูสภาพซัลเฟอร์ในโค้กจะถูกเปลี่ยนไปเป็น SO_2 และ SO_3 สารผสมของ SO_2 และ SO_3 ถูกเรียกรวมว่า SO_x และประมาณ 80-90% ของ SO_x คือ SO_2 SO_x ออกจากเครื่องฟื้นฟูสภาพพร้อมกับฟลูแก๊สและปล่อยออกไปยังบรรยากาศ ผลได้โค้ก, ปริมาณซัลเฟอร์ของโค้ก ภาวะดำเนินการฟื้นฟูสภาพและชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา FCC เป็นแฟกเตอร์หลักที่ส่งผลในการปล่อยออกของ SO_x

มีอยู่ 3 กระบวนการทั่วไปที่ใช้ลดการปล่อยออกของ SO_x ซึ่งได้แก่ flue gas scrubbing, การลดซัลเฟอร์ของสารป้อน และสารเติมแต่ง SO_x สารเติมแต่ง SO_x เป็นทางเลือกที่ราคาต่ำที่สุดและถูกนำมาใช้โดยโรงกลั่นจำนวนมาก

ตัวกระทำ SO_x (SO_x agent) ปกติเป็นโลหะออกไซด์ ถูกเติมไปโดยตรงเข้าสู่ตัวเร่งปฏิกิริยาภายในเครื่องปฏิกรณ์ สารเติมแต่งทำงานโดยการดูดซับและเกิดพันธะเชิงเคมีกับ SO_3 ในเครื่องฟื้นฟูสภาพเกิดเป็นชนิดของซัลเฟตเสถียร (stable sulfates)

และถูกนำไปรวมกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไหลเวียนเข้าสู่ไรเซอร์ (riser) ซึ่งมันจะถูกรีดิวซ์หรือฟื้นฟูสภาพด้วยไฮโดรเจนหรือน้ำเพื่อที่จะได้ H_2S และโลหะออกไซด์คืนกลับมา

2.4.3 ZSM-5

สารเติมแต่ง ZSM-5 ถูกเติมเข้ามายังหน่วยผลิตเพื่อเพิ่มออกเทนแก๊สโซลีนและเพิ่มผลได้อีเลฟินเบา ZSM-5 จะทำให้ส่วนประกอบออกเทนต่ำในช่วงส่วนแก๊สโซลีน (C_7-C_{10}) เป็นอีเลฟินเบา (C_3, C_4, C_5)

2.4.4 Metal passivation

นิกเกิล, วานาเดียม, โซเดียมเป็นสารประกอบโลหะที่มีอยู่ในสารป้อน FCC โลหะเหล่านี้ยึดเกาะบนตัวเร่งปฏิกิริยาและเป็นพิษต่อแหล่งว่างไว มีทางเลือกของโรงกลั่นที่จะใช้ลดอิทธิพลของโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยาหลายประการคือ

- เพิ่มอัตราการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่สด
- ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาสมดุลภายนอก
- เพิ่มตัวดักจับโลหะลงไปในตัวเร่งปฏิกิริยา FCC
- ใช้เทคโนโลยีการขจัดโลหะในการดึงเอาโลหะออกจากตัวเร่งปฏิกิริยา

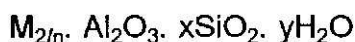
โดยทั่วไป metal passivation ที่ใช้คือธาตุพลวง (antimony)

บทที่ 3

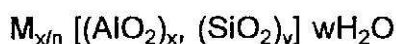
ซีโอไลต์สังเคราะห์ (synthetic zeolite)

ซีโอไลต์มีความเป็นผลึกอย่างสูงของอะลูมิโนซิลิเกตไฮเดรต (hydrated aluminosilicates) ซึ่งเมื่อผ่านกระบวนการดีไฮเดรชัน (dehydration) จะได้ผลึกอุดมคติที่มีโครงสร้างพอร์สม่ำเสมอ มีเส้นผ่านศูนย์กลางช่อง (aperture) ต่ำสุด ระหว่าง 0.3-1.0 nm ขนาดจะขึ้นอยู่กับชนิดของซีโอไลต์, แคลไอน์ที่มีอยู่และชนิดของทรีตเมนต์ เช่น แคลซิเนชัน (calcination) , การชะละลาย (leaching) และทรีตเมนต์เชิงเคมีต่างๆ ซีโอไลต์ได้ถูกสนใจในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาอย่างมากเมื่อ 50 ปี ที่ผ่านมานี้ เนื่องจากการมีกัมมันตภาพที่สูงและสภาพการเลือกที่ไม่ธรรมดาในชนิดต่างๆ โดยส่วนมากของปฏิกิริยาการเร่งปฏิกิริยากรด (acid-catalyzed) ในกรณีส่วนใหญ่ สภาพการเลือกเฉพาะเกิดเนื่องจากการมีโครงสร้างพอร์ขนาดเล็กมาก ซึ่งอนุญาตเพียงบางชนิดของโมเลกุลผ่านเข้าไปภายในพอร์ของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาหรือมีเพียงบางผลผลิตที่สามารถออกมาจากภายในพอร์ ในบางกรณีสภาพการเลือกเฉพาะเป็นผลเนื่องมาจากเงื่อนไขบังคับที่โครงสร้างพอร์กำหนดให้เกิดสถานะชั่วคราว (transition state) ซึ่งเรียกในเทอม spacio-selectivity (Satterfield, 1991)

โครงสร้างของซีโอไลต์ประกอบด้วยโครงกรอบ 3 มิติ ทรงสี่หน้า (tetrahedra) ของ SiO_4 และ AlO_4 ซึ่งต่างก็จะมีซิลิกอนหรืออะลูมิเนียมอะตอมอยู่ที่ศูนย์กลาง ในบางครั้งถูกเรียกว่าทรงสี่หน้า TO_4 ซึ่ง T คือซิลิกอนหรืออะลูมิเนียม ออกซิเจนอะตอมจะถูกใช้ร่วมกัน ทรงสี่หน้าที่ติดกันซึ่งสามารถแสดงในอัตราส่วนที่ต่างกันและจัดได้ในหลายรูปแบบ ซีโอไลต์อาจแสดงได้ด้วยสูตรเอมพิริคัล



หรือโดยสูตรโครงสร้าง



เมื่อเทอมในวงเล็บใหญ่คือหน่วยเซลล์ของผลึก (crystallographic unit cell) โดยแคลไอน์โลหะ (วาเลนซ์ n) มีอยู่เพื่อให้เป็นกลางเชิงไฟฟ้า เนื่องจากแต่ละทรงสี่หน้าของอะลูมิเนียมในแลททิซจะมีประจุเป็น -1 ทางเข้าไปยังช่องพอร์ (channel) ถูกจำกัดด้วยช่องเปิด (aperture) ซึ่งประกอบด้วยวงแหวน (ring) ของอะตอมออกซิเจนของทรงสี่หน้าที่ต่อกัน ซึ่งอาจจะเป็น 4, 5, 6, 8, 10 หรือ 12 อะตอมในวงแหวน ในบางกรณีโพรงภายใน (interior cavity) จะมีเส้นผ่านศูนย์กลาง

ใหญ่กว่าช่องเปิด และในซีโอไลต์บางชนิดช่องพออร์มีเส้นผ่านศูนย์กลางสม่ำเสมอ เหมือนกับท่อ

ซีโอไลต์ที่สนใจนำมาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีขนาดพออร์ขนาดกลางถึงใหญ่ ซึ่งประกอบด้วยวงแหวนของ 10 หรือ 12 ออกซิเจนอะตอม และมีอัตราส่วน Si/Al ค่อนข้างสูง ซึ่งประการหลังจะได้จากการรวมวิธีการสังเคราะห์เริ่มต้นหรือจากทรีตเมนต์ที่ตามมา ซีโอไลต์ที่ได้รับความสนใจอย่างสูงในเชิงอุตสาหกรรมประกอบด้วย ซีโอไลต์วาย และ mordenite ซึ่งมีระบบวงแหวน 12 และซีโอไลต์ ZSM-5 ซึ่งมีระบบวงแหวน 10 ข้อมูลโครงสร้างบางชนิดที่ได้รับความสนใจเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาให้ไว้ในตารางที่ 3-

ตารางที่ 3-1 ซีโอไลต์ที่ได้รับความสนใจเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาบางชนิด

Zeolite Type	Pore Size Dimensions (Å)	Silica-to-Alumina Ratio	Processes
Zeolite A	4.1	2-5	Detergent manufacturing
Faujasite	7.4	3-6	Catalytic cracking and hydrocracking
ZSM-5	5.2 x 5.8	30-200	Xylene isomerization, benzene alkylation, catalytic cracking, catalytic dewaxing, and methanol conversion
Mordenite	6.7 x 7.0	10-12	Hydro-isomerization, dewaxing

ซีโอไลต์โดยปกติถูกเตรียมในรูปแบบของโซเดียม และถูกแทนที่โดยการแลกเปลี่ยนไอออนกับแคตไอออนอื่นๆ รวมทั้งแอมโมเนียมหรือโดยไฮโดรเจนไอออน มีอย่างน้อย 40 ชนิดของซีโอไลต์ได้ถูกพบในธรรมชาติและมากกว่า 150 ชนิดของซีโอไลต์ได้ถูกสังเคราะห์ขึ้นมา แต่มีเพียงน้อยชนิดเท่านั้นที่ได้ถูกหาโครงสร้างอย่างบริบูรณ์

3.1 การสังเคราะห์ซีโอไลต์

ซีโอไลต์โดยทั่วไปถูกสังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล (hydrothermal) และจากแหล่งของอะลูมินา (เช่น โซเดียมอะลูมิเนต หรืออะลูมิเนียมซิลเฟต) และจากแหล่งของซิลิกอน (เช่น silica sol, fumed silica หรือน้ำแก้วโซเดียม) และจากแอลคาไล เช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์ และหรือสารประกอบ quaternary แอมโมเนีย เจล homogeneous ถูกผลิตขึ้นก่อนแล้วค่อยๆ เปลี่ยนเป็นผลึก ในบางกรณีจะก่อเกิดมากกว่า 1 ชนิดของซีโอไลต์สืบเนื่องกัน อิทธิพลการเกิดนิวเคลียสของผลึกจะมีความสำคัญมาก และหลังจากคาบการเหนี่ยวนำเริ่มต้น (initial induction period) ที่อุณหภูมิห้อง อาจต้องตามด้วยอุณหภูมิของการตกผลึกที่อาจมีช่วงอุณหภูมิสูงถึง 200°C หรือมากกว่านั้น ความดันจะต้องเท่ากับความดันไออิ่มตัวของน้ำที่มีอยู่

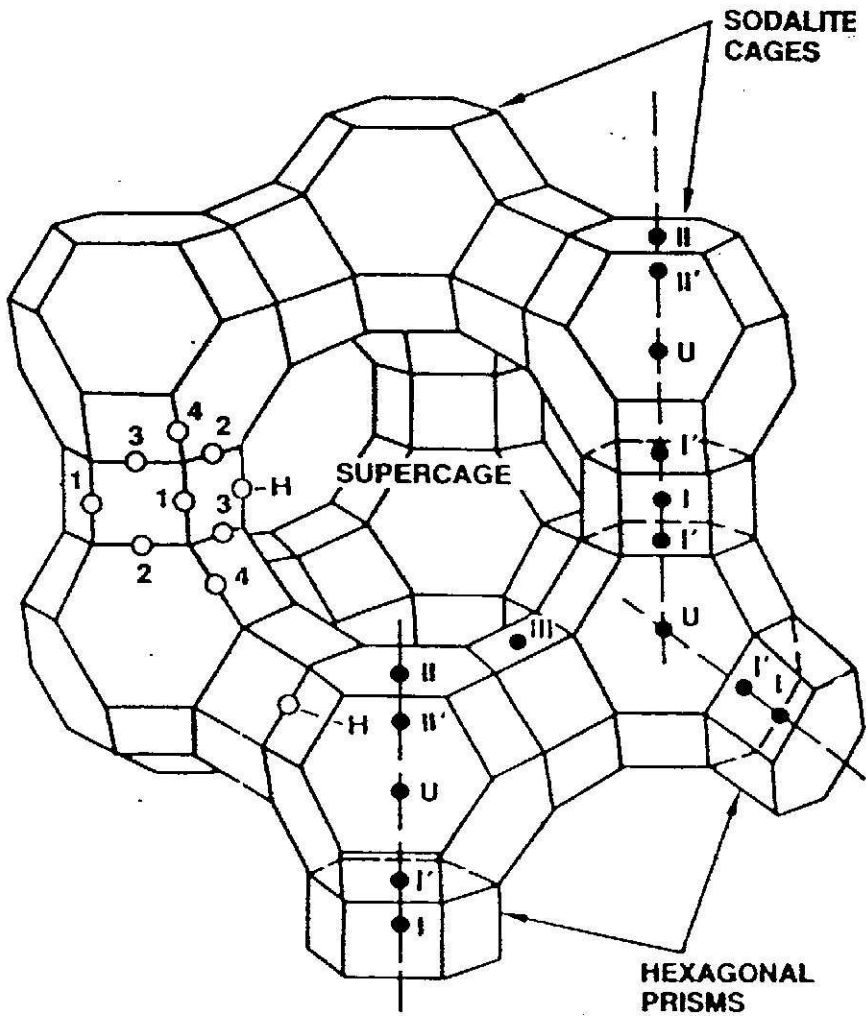
ผลผลิตสุดท้ายขึ้นอยู่กับการมีส่วนร่วมที่ซับซ้อนระหว่างตัวแปรหลายอย่าง รวมทั้งอัตราส่วน $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ในสารละลายเริ่มต้น ตัวกระทำการเกิดนิวเคลียสของผลึก, อุณหภูมิ, พีเอช, ปริมาณน้ำ, อายุการบ่ม (aging), การกวน และการมีอยู่ของแคตไอออนอินทรีย์และอนินทรีย์ต่างๆ และยังมีสิ่งต้องศึกษาอีกมากเกี่ยวกับการที่ปฏิกิริยาเริ่มต้นสารผสมก่อเกิดเป็นชนิดของ precursor และการจัดเรียงตัวเป็นผลผลิตผลึกสุดท้ายได้อย่างไร แนวคิดหลักก็คือแคตไอออนที่มีอยู่จะเพิ่ม templating action แต่กระบวนการที่แท้จริงจะซับซ้อนกว่านี้

3.2 ซีโอไลต์วาย

3.2.1 ลักษณะเฉพาะของโครงสร้างซีโอไลต์วาย

ซีโอไลต์วายประกอบด้วยประจุลบ, โครงกรอบสามมิติของทรงสี่หน้า SiO_4 และ AlO_4 เชื่อมต่อกันเกิดเป็นแถวลำดับ (array) ของทรงแปดหน้าตัดปลาย (truncated octahedra) ทรงแปดหน้าตัดปลายเหล่านี้ (β -cages หรือ sodalite cages) ถูกเชื่อมต่อกันที่ด้านของทรงแปดหน้าโดยปริซึมทรงหกหน้า (hexagonal prisms) ซึ่งเกิดจากการเรียงซ้อนกันอย่างเป็นระเบียบของทรงสี่หน้า (tetrahedral stacking) การเรียงซ้อนกันชนิดนี้จะทำให้เกิดโพรงขนาดใหญ่ (α -cages หรือ supercages) ซึ่งมีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 13 Å ซูเปอร์เจจสามารถเข้าไปถึงด้วยการผ่านทางช่องเปิดใด ๆ ของด้านทรงสี่หน้าทั้งสี่ (วงแหวน 12 สมาชิก) แต่ละช่องเปิดมีเส้นผ่านศูนย์กลาง 7.4 Å ซูเปอร์เจจเชื่อมต่อกันผ่านวงแหวน 12 สมาชิก เกิดเป็นระบบพอร์

ขนาดใหญ่ของซีโอไลต์ (รูปที่ 3-1) โครงสร้างยังประกอบด้วยระบบพอร์ขนาดเล็กซึ่งสร้างจากโซดาไลต์เคจ (sodalite cages) และเชื่อมต่อกันด้วยปริซึมทรงหกหน้า วงแหวน 6 สมาชิกของโซดาไลต์เคจมีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 2.4 Å ส่วนที่ประกอบเป็น 1 หน่วยเซลล์ของซีโอไลต์โซเดียมมีสูตรคือ $\text{Na}_{56} [(\text{AlO}_2)_{56} (\text{SiO}_2)_{136}] 250 \text{H}_2\text{O}$



รูปที่ 3-1 โครงกรอบฟอสเฟตแสดงออกซิเจน(O) และตำแหน่งนอกโครงกรอบ(●)

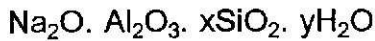
แต่ละทรงสี่หน้าของอะลูมิเนียมอะตอมในโครงกรอบจะมี 1 ประจุลบ ประจุลบในโครงกรอบนี้ถูกดุลด้วยแคตไอออนที่อยู่ในตำแหน่งที่ไม่เป็นโครงกรอบเฉพาะที่ (specific non-framework) สำหรับซีโอไลต์ในรูปฟอร์มดิไฮเดรต โปรตอนที่ใช้ดุลประจุจะอยู่ในตำแหน่งที่เหมาะสมในซีโอไลต์และก่อให้เกิด 2 ชนิดของกลุ่ม acidic hydroxyl คือ α -cage hydroxyls ซึ่งเป็นกรดอย่างแรงมากและเข้าถึงได้โดยตรงกับตัวถูกดูดซับ และ β -cage hydroxyls ซึ่งเป็นกรดที่แรงน้อยกว่าแต่เคลื่อนที่ได้พอที่จะทำ

ปฏิกิริยากับสารที่ถูกดูดซับในบริเวณ α -cage ในรูปฟอร์มไฮดรตไอออนและโมเลกุลน้ำในซูเปอร์เซลล์อิสระในการเคลื่อนที่ซึ่งทำให้เกิดการแลกเปลี่ยนไอออน เช่นเดียวกับการดีไฮเดรชันผันกลับได้และการดูดซับผันกลับได้

3.2.2 การสังเคราะห์ซีโอไลต์วาย

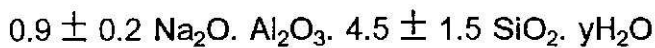
U.S. Pat. No. 4,576,807 ได้ให้ข้อมูลไว้ดังนี้

สูตรพื้นฐานของผลึกซีโอไลต์โซเดียมอาจแสดงได้คือ



สำหรับซีโอไลต์วาย ค่าเฉลี่ยของ x จะประมาณเท่ากับ $4.5 + 0.5$ ค่าของ y ไม่จำเป็นที่จะต้องคงตัวสำหรับทุกตัวอย่างของซีโอไลต์ ซึ่งก็เป็นจริงเพราะไอออนที่แลกเปลี่ยนต่างๆ มีขนาดที่ต่างกันออกไปและเนื่องจากไม่มีการเปลี่ยนแปลงสำคัญในมิติแลททิซของผลึกที่เกิดจากการแลกเปลี่ยนไอออน ปริภูมิ (space) ที่มีอยู่ในพอร์ของซีโอไลต์ซึ่งเป็นที่อยู่ของโมเลกุลน้ำก็แปรเปลี่ยนเช่นกัน

สูตรของซีโอไลต์วายอาจเขียนได้ดังนี้



ค่า y อาจเป็นค่าใดๆ จนถึง 9

U.S. Pat. No. 3,119,659 แสดงไว้ว่าเคลย์ดินขาว (kaolin clay) และโซเดียมไฮดรอกไซด์ได้ถูกผสมเป็น compact body, ทำให้แห้งแล้วทำปฏิกิริยาในสารผสมน้ำที่อุณหภูมิจาก $20-175^\circ\text{C}$ จนซีโอไลต์ก่อเกิด ซีโอไลต์วายจะเกิดเมื่อทำปฏิกิริยากับสารผสมที่มีอัตราส่วนเชิงโมล $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ เป็น $0.5 : 1$ และอัตราส่วนเชิงโมล $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ เป็น $7 : 1$ และอัตราส่วนเชิงโมล $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ เป็น $20 : 1$ ถึง $40 : 1$

U.S. Pat. No. 4,166,099 แสดงกระบวนการในการเตรียมผลึกซีโอไลต์อะลูมิเนียมซิลิเกต โดยเฉพาะอย่างยิ่งการสังเคราะห์โฟจาไซต์ เช่น ชนิดซีโอไลต์วาย โดยการเตรียมศูนย์กลางสารก่อเกิดนิวเคลียสอะลูมิเนียมซิลิเกตอสังฐานหรือการล่อผลึก (seeding) ที่มีขนาดอนุภาคเฉลี่ยต่ำกว่า 0.1 ไมครอน สารล่อผลึกถูกเตรียมโดยการผสมที่อุณหภูมิ 35°C หรือต่ำกว่าของสารผสมที่มีองค์ประกอบเชิงโมลประมาณ $13-17 \text{ Na}_2\text{O}$, $1 \text{ Al}_2\text{O}_3$, $12-16 \text{ SiO}_2$ และ $300-400 \text{ H}_2\text{O}$ และบ่มสารผสมเป็นเวลา 2 ชั่วโมงหรือมากกว่าที่ 25°C หรือต่ำกว่านั้น สารผสมล่อผลึกและสารผสมทำปฏิกิริยาแอลคาไลของอะลูมินาและซิลิกาทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิระหว่าง $60-150^\circ\text{C}$ ในช่วงเวลาที่นานพอที่จะผลิตเป็นผลึกซีโอไลต์วาย

U.S. Pat. 4,576,807 แสดงการเตรียมซีโอไลต์วาย ซึ่งประกอบด้วยการเติมสารล่อผลึกในสารผสมปฏิกิริยาของโซเดียมซิลิเกตและโซเดียมอะลูมิเนต พร้อมด้วยจำนวนเล็กน้อยของซีโอไลต์วายที่ผลิตได้จากกระบวนการก่อนหน้านี้ สารล่อผลึกถูกใช้ในปริมาณ 10 เปอร์เซ็นต์ของ Al_2O_3 ในผลผลิตสุดท้าย

สารล่อผลึกเป็นผงซีโอไลต์วายขนาดเล็กมาก ในปริมาณค่อนข้างน้อยโดยปกติจะเล็กกว่า 10 ไมครอนจากการเตรียมผลผลิตซีโอไลต์บัลค์ก่อนหน้านี้ อุณหภูมิขนาดใหญ่กว่านี้อาจเหมาะสมเช่นกัน แต่ปกติเป็นที่ไม่ต้องการในการผลผลิตสุดท้าย

โดยทั่วไปสารละลายโซเดียมซิลิเกตและสารละลายโซเดียมอะลูมิเนต จะถูกเตรียมแยกจากกัน กรรมวิธีการเตรียมที่สะดวกใดๆ สามารถกระทำได้

ระบบโซเดียมซิลิเกตถูกเตรียมโดยการผสมจำนวนเล็กน้อยของสารล่อผลึกแห้งบดละเอียดหรือซีโอไลต์วายกับสารละลายโซเดียมซิลิเกตที่อุณหภูมิห้อง และทำให้ร้อนที่อุณหภูมิประมาณ $100^{\circ}C$ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง หลังจากนั้นสารผสมถูกทำให้เย็นลงมาที่อุณหภูมิห้อง

ซีโอไลต์วายแห้งถูกใช้ในปริมาณ 4-10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของผลผลิตสุดท้ายที่คาดว่าจะได้ จำนวนสารล่อผลึกซีโอไลต์วายไม่ได้สำคัญมากไปกว่าว่าจะต้องมีปริมาณเพียงพอที่จะกระตุ้นระบบโซเดียมซิลิเกต จำนวน 4 เปอร์เซ็นต์ดูเหมือนจะเป็นปริมาณต่ำสุด จำนวนที่มากกว่านี้อาจถูกใช้ได้แต่ต้องคำนึงถึงต้นทุนด้านเศรษฐศาสตร์ด้วย

สารผสมของสารล่อผลึกซีโอไลต์วายและโซเดียมซิลิเกต จะให้ระบบกระตุ้นที่เหมาะสม การกระตุ้นจะเกิดขึ้นโดยการผสมด้วยการกวนที่เพียงพอ การผสมถูกดำเนินการที่อุณหภูมิประมาณ $100^{\circ}C$ เป็นเวลา 4 ชั่วโมงหรือมากกว่า การใช้เวลาที่นานกว่านี้อาจทำได้แต่ไม่เป็นสิ่งที่จำเป็น อุณหภูมิและเวลาอาจแปรเปลี่ยนได้ แต่ช่วงเวลาของการกระตุ้นหรือการผสมของสารล่อผลึกซีโอไลต์วายหรือซีโอไลต์บัลค์กับโซเดียมซิลิเกต จะต้องอยู่ที่อุณหภูมิห้องหรือสูงกว่า

ในการผลิตซีโอไลต์วาย สารละลายโซเดียมอะลูมิเนตจะเตรียมแยกออกไปและทำให้เย็นถึงอุณหภูมิห้อง และถูกเติมลงอย่างช้าๆ ด้วยการกวนไปยังสารผสมโซเดียมซิลิเกต-สารล่อผลึก ในขณะที่การผสมอุณหภูมิของสารผสมถูกรักษาไว้ที่ประมาณอุณหภูมิห้อง

สารผสมปฏิกิริยาจะประกอบด้วยของเหลวโซเดียมซิลิเกตและสารสี (pigment) โซเดียมอะลูมิโนซิลิเกตอสังฐาน และสำหรับซีโอไลต์วาย สารผสมนี้จะมีอัตราส่วนเชิงโมล $6.6 \pm 0.5 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 17.5 \pm 0.5 \text{ SiO}_2 \cdot 135 \pm 5 \text{ H}_2\text{O}$

หลังจากเติมโซเดียมอะลูมิเนตแล้วก็หยุดการผสม สารผสมปฏิกิริยากี้ถูกทำให้ร้อนที่ 100°C เป็นเวลาประมาณ 4 ชั่วโมง หลังจากนั้นสารผสมถูกทำให้เย็นลงต่ำกว่า 80°C

สารผสมปฏิกิริยาที่เหมาะสมมีอัตราส่วนเชิงโมล ดังนี้

Na_2O ต่อ Al_2O_3 เท่ากับ 5.0 - 8.5

SiO_2 ต่อ Al_2O_3 เท่ากับ 15.0 - 25.0

H_2O ต่อ Al_2O_3 เท่ากับ 100 - 180

หลังจากทำให้เป็นสารผสมปฏิกิริยาถูกรอง เด็กที่กรองได้ถูกล้างและทำให้แห้ง ได้ผลผลิตซีโอไลต์วายที่มีสภาพผลึกสูงและอัตราส่วนซิลิกาต่ออะลูมินาเกิน 4.5

3.2.3 กรรมวิธีการเตรียมซีโอไลต์ไฮซิลิกาวย (HSY)

กรรมวิธีต่อไปนี้ได้ถูกใช้เพื่อเพิ่มอัตราส่วนซิลิกาต่ออะลูมินาในซีโอไลต์วาย (Scherzer, 1989)

ตาราง 3-2 การเตรียมซีโอไลต์ไฮซิลิกาวย

I	Hydrothermal treatment of NH_4Y zeolites (formation of ultrastable Y zeolites)
II	Chemical treatment <ul style="list-style-type: none"> A. Dealumination with silicon enrichment <ul style="list-style-type: none"> 1. Reaction with $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ in solution 2. Reaction with SiCl_4 vapors B. Dealumination without silicon enrichment <ul style="list-style-type: none"> 1. Reaction with chelating agents (e.g., EDTA) 2. Reaction with F_2 gas 3. Reaction with volatile, nonsiliceous halides (e.g., COCl_2, BCl_3)
III	Hydrothermal and chemical treatment. Reaction of ultrastable Y zeolites with: <ul style="list-style-type: none"> A. Acids (e.g., HCl, HNO_3) B. Bases (e.g., NaOH) C. Salts (e.g., KF) D. Chelating agents (e.g., EDTA) E. Volatile halides (e.g., COCl_2)

1. การดัดแปร (modification) เทอร์มัลและไฮโดรเทอร์มัล
2. การดัดแปรเคมี
3. การร่วมกันของการดัดแปรไฮโดรเทอร์มัลและเคมี

1. การดัดแปรเทอร์มัลและไฮโดรเทอร์มัล

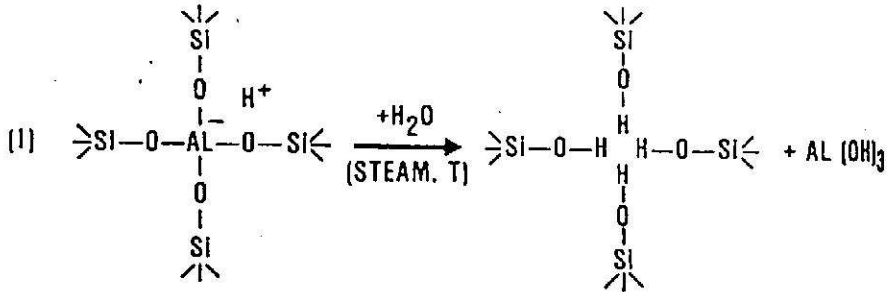
การแคลซิเนชัน (calcination) ของซีโอไลต์วายเป็นการเปลี่ยนแปลงเปลี่ยนแอมโมเนียมในกระแสน้ำจะทำให้การไล่อะลูมิเนียมจากโครงกรอบออกมายังตำแหน่งนอกโครงกรอบกระบวนการนี้ซึ่งประกอบด้วยไฮโดรไลซิสอุณหภูมิสูงของพันธะ Si-O-Al นำไปสู่การเกิดชนิดอะลูมิเนียมนอกโครงกรอบ ในขณะที่เดียวกันก็จะเพิ่มอัตราซิลิกาต่ออะลูมิเนียมของโครงกรอบและลดขนาดหน่วยเซลล์ของซีโอไลต์ (รูปที่ 3-1) และนอกเหนือจากการเพิ่มอะลูมิเนียมมาตรฐาน ซิลิกา-อะลูมิเนียมมาตรฐานก็ยังก่อให้เกิดขึ้นได้ด้วย การขจัดอะลูมิเนียมโครงกรอบ (dealumination) สามารถสังเกตได้จากการสแกน x-ray diffraction มีการแสดงให้เห็นว่าแหล่งบกพร่องที่เกิดจากการสูญเสียอะลูมิเนียมจะถูกเติมโดยซิลิกา ซึ่งจะให้มีเสถียรภาพมากขึ้นด้วยโครงกรอบซิลิกาจำนวนมาก ตัวอย่างของการขจัดอะลูมิเนียมโดยไฮโดรเทอร์มัลคือการก่อเกิดซีโอไลต์อัลตราสเตเบิล (USY zeolite) ซึ่งรายงานครั้งแรกโดย McDaniel และ Maher, 1969 โดยได้เตรียม 2 ชนิดของซีโอไลต์ USY ชนิดแรกถูกเตรียมโดยไฮโดรเทอร์มัลทรีตเมนต์ของซีโอไลต์โซเดียมวายเป็นแอมโมเนียมบางส่วน (USY-A) อีกชนิดมีการเพิ่มการแลกเปลี่ยนแอมโมเนียมและการทรีตเมนต์ครั้งที่ 2 ที่อุณหภูมิสูง (USY-B)

ในขณะที่ McDaniel และ Maher, 1969 ใช้ไอน้ำในการเตรียมแบบลึกซีโอไลต์เปียก (deep bed calcination) Ward, 1970 และ Eberly et al., 1971 เตรียมซีโอไลต์ USY โดยการ calcination ซีโอไลต์แอมโมเนียมวายเป็นในกระแสน้ำของไอน้ำวิธีการนี้ทำให้สามารถควบคุมการให้ไอน้ำของกระบวนการและระดับขั้นของการขจัดอะลูมิเนียมโครงกรอบได้ดีกว่า การ calcination ในกระแสน้ำของไอน้ำโดยมีการเพิ่มแอมโมเนียมใช้ในการทำเสถียรซีโอไลต์ การทำเสถียรของซีโอไลต์อาจสามารถผันกลับได้ด้วยการใส่ Al เข้าไปในโครงกรอบซีโอไลต์ โดยใช้สารละลายเบสแก่ที่อุณหภูมิสูง Al อาจสามารถใส่เข้าไปในโครงกรอบซีโอไลต์โดยใช้ volatile aluminium halides หรือสารละลายของ complex aluminates ได้เช่นกัน

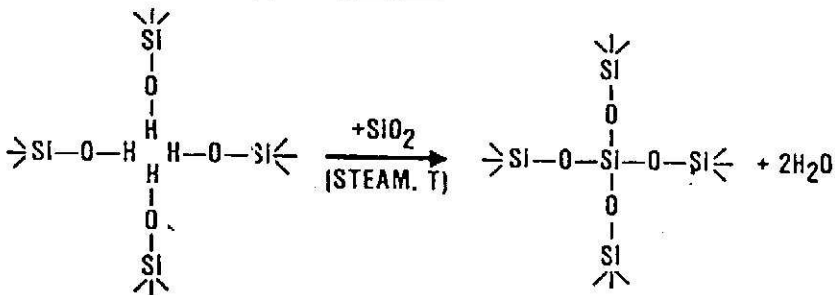
ซีโอไลต์อัลตราสเตเบิลจะเสถียรในด้านเทอร์มัลและไฮโดรเทอร์มัลมากกว่า ซีโอไลต์วายเป็นปกติ ความมั่นคงทางโครงสร้างจะสูงประมาณ 1080°C ซีโอไลต์ USY มีแหล่งแลกเปลี่ยนน้อยลงอย่างชัดเจนเนื่องจากจำนวนแหล่งแลกเปลี่ยนในซีโอไลต์จะ

สมมูลกับจำนวนอะตอมอลูมิเนียมในโครงกรอบ นอกจากนี้จำนวนแหล่งกรด Bronsted ใน ซีโอไลต์ USY ก็ยังน้อยกว่าซีโอไลต์แลกเปลี่ยนแร่เอิร์ทวายปกติ ความแตกต่างในสภาพกรดมีผลกระทบต่อกัมมันตภาพเชิงเร่งปฏิกิริยาและสภาพการเลือกของซีโอไลต์ USY

(A) FRAMEWORK DEALUMINATION



(B) FRAMEWORK STABILIZATION



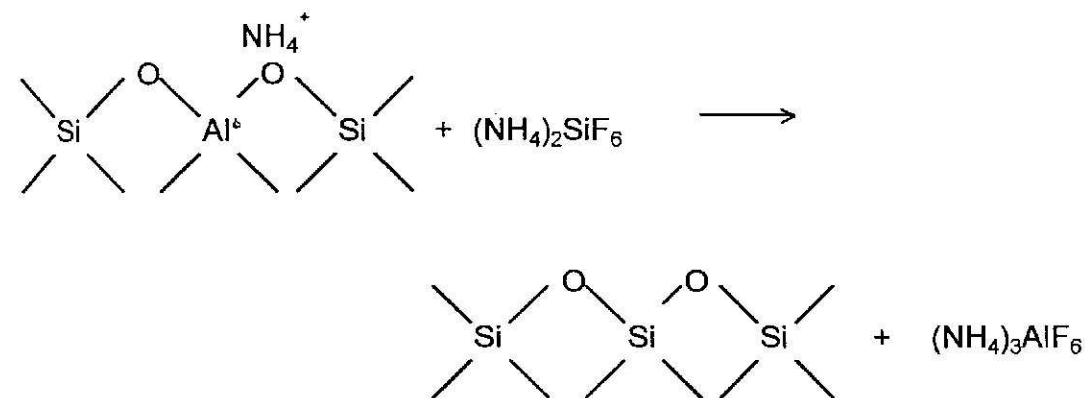
รูปที่ 3-2 กลไกปฏิกิริยาของการขจัดอะลูมิเนียมแบบไฮโดรเทอร์มัลและการสร้างเสถียรของซีโอไลต์วาย

2. การตัดแปรเชิงเคมี

ซีโอไลต์ไฮซิลิกาวายสามารถเตรียมโดยการขจัดอะลูมิเนียมบางส่วนของซีโอไลต์วายปกติด้วยตัวกระทำที่ต่างกัน การขจัดอะลูมิเนียมสามารถกระทำโดยการทำปฏิกิริยาของซีโอไลต์กับตัวกระทำที่เหมาะสมในสารละลาย หรือโดยการผ่านตัวกระทำในเฟสไอบนซีโอไลต์ที่อุณหภูมิสูงโดยขึ้นอยู่กับตัวกระทำที่ใช้ และในการขจัดอะลูมิเนียมสามารถกระทำด้วย (a) การเพิ่มซิลิกอน (b) ปรากฏจากการเพิ่มซิลิกอน ในกรณีแรกซิลิกอนจากแหล่งภายนอก (เช่นในตัวกระทำ) ถูกใส่เข้าแทนที่ในตำแหน่งว่างของโครงกรอบที่เกิดจากการสูญเสียของอะลูมิเนียม ในกรณีหลังจะไม่มีการใส่ซิลิกอนเกิดขึ้น

a) การขจัดอะลูมิเนียมด้วยการเพิ่มซิลิกอน

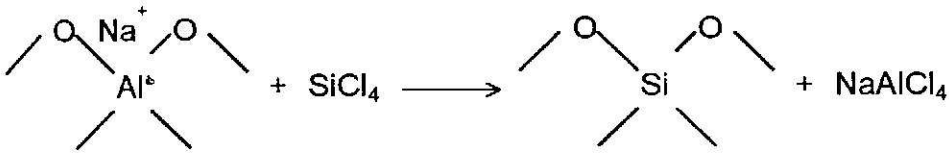
1. การขจัดอะลูมิเนียมด้วย $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, Skeels และ Breck, 1983 และ Breck et al., 1985 ได้แสดงด้วยการทรีตเมนต์ซีโอไลต์ด้วยสารละลายแอมโมเนียมฟลูออโรซิลิเกต (AFS) ภายใต้การควบคุมพีเอช ซึ่งเป็นวิธีขจัดอะลูมิเนียมอย่างมีประสิทธิภาพผลอะลูมิเนียมถูกดึงออกจากซีโอไลต์ในฟอร์มของเกลือฟลูออโรอะลูมิเนียมที่ละลายได้ โดยตำแหน่งว่างในโครงกรอบที่เกิดขึ้นถูกเติมด้วยซิลิกอนจากฟลูออโรซิลิเกต การเตรียมซีโอไลต์AFSYสามารถอธิบายด้วยปฏิกิริยา



อัตราการขจัดอะลูมิเนียมจากโครงกรอบซีโอไลต์จะสูงกว่าการใส่ซิลิกอนเข้าแทนที่ในแหล่งทรงสี่หน้า

เนื่องจากปริมาณซิลิกาที่สูงซีโอไลต์AFSY (ซึ่งมีอัตราส่วนซิลิกาต่ออะลูมินาสูงประมาณ 12) จะมีเสถียรภาพเทอร์มัลและไฮโดรเทอร์มัลที่สูง อย่างไรก็ตาม Garralon et al., 1988 ได้แสดงว่าการขจัดอะลูมิเนียมที่สูงมากเกินไป (ขจัดอะลูมิเนียมมากกว่า 34 ต่อหน่วยเซลล์) จะทำให้วัสดุมีความเสถียรน้อยลงด้วยการมีสภาพผลึกต่ำลง เนื่องจากการเพิ่มขึ้นของจำนวนตำแหน่งว่างในโครงกรอบ ผู้เขียนคนเดียวกันยังได้กล่าวถึงอิทธิพลของตัวแปรการเตรียมที่แตกต่างกันต่อสมบัติของซีโอไลต์AFSYที่ได้ การขจัดอะลูมิเนียมด้วย $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ ได้ถูกประยุกต์กับซีโอไลต์สังเคราะห์และธรรมชาติที่ต่างชนิดกันด้วย

2. การขจัดอะลูมิเนียมด้วย SiCl_4 ตามการทดลองของ Beyer และ Belenzkaya, 1980 และ Chang, 1981 ด้วยการทำปฏิกิริยาของซีโอไลต์ด้วยไฮโดรซิลิกอน SiCl_4 ที่อุณหภูมิสูง (ระหว่าง $450\text{-}550^\circ\text{C}$) อะลูมิเนียมถูกดึงออกจากโครงกรอบซีโอไลต์และแทนที่ด้วยซิลิกอน



NaAlCl₄ ถูกขจัดด้วยการล้างที่อุณหภูมิห้อง อย่างไรก็ตามมีบางส่วนของ aluminum chlorocomplex ไฮโดรไลซ์ก่อเกิดเป็น oxidic ซึ่งเป็นชนิดของอะลูมิเนียม นอกโครงกรอบ ระดับขั้นของการขจัดอะลูมิเนียมขึ้นกับอุณหภูมิของปฏิกิริยา และเวลาการทำปฏิกิริยาซีโอไลต์ไฮซิลิกาที่ได้มีเสถียรภาพเชิงเคมี(กรด)และเทอร์มัลสูง ซีโอไลต์วายยังสามารถขจัดอะลูมิเนียมด้วยสารละลาย SiCl₄ ใน CCl₄

b) การขจัดอะลูมิเนียมโดยปราศจากการเพิ่มซิลิกอน

1. การขจัดอะลูมิเนียมด้วยตัวกระทำ chelating. Kerr, 1968, 1969 ได้แสดงทริตเมนต์ของซีโอไลต์วายด้วยสารละลาย EDTA ภายใต้ภาวะรีฟลักซ์และได้การขจัดอะลูมิเนียมของซีโอไลต์ โดยการใช้กรรมวิธี EDTA Kerr สามารถที่จะเตรียมซีโอไลต์ไฮซิลิกายาซึ่งประมาณ 50% ของอะลูมิเนียมถูกดึงออกไปในรูปฟอร์มของคีเลทละลายน้ำได้ (water-soluble chelate) โดยปราศจากการสูญเสียสภาพผลึกอย่างสำคัญของซีโอไลต์ งานที่เกิดขึ้นภายหลังได้แสดงให้เห็นว่า 80% ของอะลูมิเนียมโครงกรอบสามารถดึงออกด้วย EDTA ซึ่งทำให้ซีโอไลต์มีสภาพผลึกเหลือประมาณ 60-70% ของตอนเริ่มต้น และตามกลไกปฏิกิริยาที่เสนอกล่าวว่าอะลูมิเนียมถูกสกัดในรูปฟอร์มของคีเลทอะลูมิเนียม-EDTA ที่ละลายได้

แม้ว่าการก่อเกิดส่วนพร่อง (defect) ที่สูงจะถูกพบในการทริตเมนต์ซีโอไลต์วายด้วย EDTA ซีโอไลต์อะลูมิเนียมวายที่ขจัดอะลูมิเนียมจากการเตรียมด้วยวิธีนี้ยังแสดงเสถียรภาพเทอร์มัลและไฮโดรเทอร์มัลมากกว่าวัสดุเริ่มต้น ขนาดหน่วยเซลล์หดตัวลงเนื่องจากการขจัดอะลูมิเนียม เสถียรภาพของซีโอไลต์ขจัดอะลูมิเนียม สามารถเพิ่มขึ้นได้ต่อไปโดยการแลกเปลี่ยนแอร์เอิร์ท

Acetylacetone และหลายชนิดของตัวกระทำ amino acid-derived chelating ได้ถูกใช้ในการเตรียมซีโอไลต์วายขจัดอะลูมิเนียมเช่นกัน

2. การขจัดอะลูมิเนียมด้วย volatile nonsiliceous halides. ซีโอไลต์ขจัดอะลูมิเนียมสามารถเตรียมได้โดยการทำปฏิกิริยาของซีโอไลต์วายที่อุณหภูมิสูงกับ nonsiliceous halides ที่ระเหยได้ต่างๆ (เช่น COCl₂) ส่วนพร่องของโครงกรอบจะเกิดขึ้นใน

กระบวนการนี้ สารละลายที่ไม่เป็นน้ำ (nonaqueous) ของ inorganic halides หรือ oxyhalides สามารถถูกใช้ในการขจัดอะลูมิเนียมโครงกรอบซีโอไลต์เช่นกัน

3. การขจัดอะลูมิเนียมด้วยฟลูออรีน. Lok และ Ized 1982 ทำการทดลองซีโอไลต์ วายกับสารผสมฟลูออรีนและอากาศที่อุณหภูมิห้องและได้การขจัดอะลูมิเนียมโครงกรอบของซีโอไลต์ กลไกปฏิกิริยาที่เสนอเกี่ยวข้องกับกำกับการก่อเกิดสารประกอบอะลูมิเนียม-ฟลูออรีนชนิดต่าง ๆ ร่วมกับซีโอไลต์ที่ประกอบด้วย hydroxyl และ flourine nests

การขจัดอะลูมิเนียมของซีโอไลต์โดยการใช้สารละลายของกรดได้แสดงให้เห็นถึงความสำเร็จเพียงในกรณีของซีโอไลต์ไฮซิลิกา (เช่น mordenite, clinoptilolite, erionite อื่น ๆ) มันจะไม่มีประสิทธิภาพในกรณีซีโอไลต์วายหรือเอกซ์ เนื่องจากความไม่เสถียรภาพเมื่อมีกรดอยู่ด้วย

3. การร่วมนกันของทรีตเมนต์ไฮโดรเทอร์มัลและเคมี

การทรีตเมนต์ 2 ขั้นตอนประกอบด้วยการเปลี่ยนขั้นต้นของซีโอไลต์แลกเปลี่ยนแอมโมเนียมวายเป็นรูปฟอร์มอัลตราสเตเบิล โดยทรีตเมนต์ไฮโดรเทอร์มัล ตามด้วยทรีตเมนต์เคมีเพื่อดึงเอาอะลูมิเนียมโครงกรอบ ทรีตเมนต์เคมีสามารถดำเนินการด้วยสารละลายกรด (เช่น HCl) เบส (เช่น NaOH) เกลือ (เช่น KF) หรือตัวกระทำ chelating (เช่น EDTA) อะลูมิเนียมโครงกรอบยังสามารถดึงออกโดยปฏิกิริยาแก๊ส-ของแข็งด้วยฮาไลด์ระเหยได้ที่อุณหภูมิสูงที่ความเข้มข้นสูง ตัวกระทำเหล่านี้ส่วนมากจะทำปฏิกิริยากับอะลูมิเนียมโครงกรอบที่เหลืออยู่

การสังเคราะห์โดยตรง (direct synthesis) ได้มีความพยายามที่จะเพิ่มอัตราส่วนซิลิกาต่ออะลูมินาโดยการสังเคราะห์โดยตรง ซีโอไลต์วายเชิงการค้าส่วนมากเป็นผลึกด้วยอัตราส่วนซิลิกาต่ออะลูมินาระหว่าง 5.0 และ 5.5 ความพยายามในการสร้างผลึกซีโอไลต์วายที่มีอัตราส่วนซิลิกาต่ออะลูมินาที่สูงกว่านี้ได้พบกับความยากลำบากในการเตรียมมาก

อัตราส่วนซิลิกาต่ออะลูมินาของผลึกซีโอไลต์ได้รับอิทธิพลจากแพกเตอร์จำนวนมาก เช่นชนิดของวัตถุดิบที่ใช้, อัตราส่วนระหว่างส่วนประกอบที่ทำปฏิกิริยา, ภาวะการบ่ม (aging) ของเจลโซเดียมอะลูมิโนซิลิเกต, อุณหภูมิการตกผลึกและเวลาการมีของ "seeds" ซีโอไลต์และอื่น ๆ ตัวอย่างเช่นการเพิ่มอัตราส่วนซิลิกาต่ออะลูมิเนียม

นาในเจล หรือการเพิ่มเวลาในการตกผลึกจะเพิ่มอัตราส่วนซิลิกาต่ออะลูมินาของซีโอไลต์ การเติมซิลิกาโซล (silica sol) ไปยังเจลซิลิกา-อะลูมินาที่ป่มก่อนการตกผลึกจะได้รับอัตราส่วนซิลิกาต่ออะลูมินาที่สูงกว่าในซีโอไลต์ สิทธิบัตรหลายชิ้นได้อธิบายการเตรียมและการประยุกต์เชิงปฏิกิริยาของการสังเคราะห์ซีโอไลต์ด้วยอัตราส่วนซิลิกาต่ออะลูมินาที่สูงกว่า 5.5 อย่างไรก็ตามอัตราส่วนซิลิกาต่ออะลูมินาที่สูงกว่า 6 หรือ 6.5 ก็จะไม่ถูกปฏิบัติในเชิงการค้าด้วยการเตรียมซีโอไลต์ด้วยการสังเคราะห์โดยตรง

บทที่ 4

การแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยาของสารไฮโดรคาร์บอน

4.1 ความเป็นกรดของการแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยา

กัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา เกิดขึ้นจากความเป็นกรดของผลึกซีโอไลต์ และการเกิดคาร์บีเนียมไอออนของไฮโดรคาร์บอน ซึ่งแหล่งของความเป็นกรดคือซิลิกา-อลูมินาบนผลึกซีโอไลต์ โดยประจุลบของซีโอไลต์จะถูกทำให้ได้ดุลโดยไอออนบวกที่อยู่ใกล้เคียงเช่น โปรตอน ซึ่งไอออนบวกเกิดขึ้นโดยการแตกตัวของน้ำเกิดเป็นหมู่ไฮดรอกซิลบนอะตอมอลูมิเนียม ซึ่งให้ตำแหน่งกรดบรอนสเตด (Bronsted acid) และถ้าโครงสร้างนี้ถูกให้ความร้อนน้ำจะถูกดึงออกก็มีผลให้ตำแหน่งกรดของ บรอนสเตดเปลี่ยนเป็นตำแหน่งกรดของลิวอิส (Lewis acid)

4.2 คาร์บีเนียมไอออน

คาร์บีเนียมไอออน คือ สปีชีส์ (species) ที่มีประจุบวกของสารอินทรีย์ ซึ่งก่อให้เกิดสารตัวกลาง (intermediate) ในรูปต่างๆของปฏิกิริยา

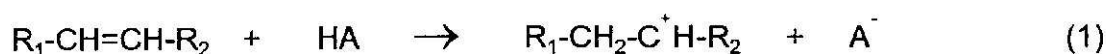
ไฮโดรคาร์บอน \rightarrow ถูกดูดซับทางกายภาพบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา \rightarrow อันตรกิริยา (interaction) กับตำแหน่งกรดว่องไว (chemisorption : Bronsted acid site และ electron hole : Lewis acid site) \rightarrow คาร์บีเนียมไอออน \rightarrow ปฏิกิริยาที่เปลี่ยนไป

หมายเหตุ กรดของบรอนสเตด คือ สารที่สามารถให้ไฮโดรเจนไอออนแก่เบส

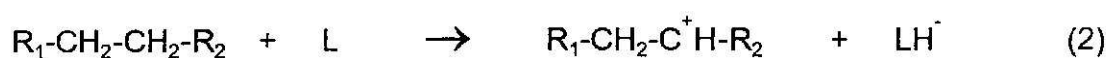
กรดของลิวอิส คือ สารที่สามารถรับคู่อิเล็กตรอน

4.3 ปฏิกิริยาการแตกตัวของไฮโดรคาร์บอน

การแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยา เริ่มจากการเกิดคาร์บีนีเนียมไอออน ($R-CH_2^+$) ซึ่งเกิดจากการเติมโปรตอน (H^+) ให้กับโอเลฟิน หรือเกิดจากการดึง hydride ion (H^-) จากพาราฟิน ซึ่งไอออนเหล่านี้เกิดจากการทำปฏิกิริยาระหว่างโมเลกุลไฮโดรคาร์บอนที่ตำแหน่งกรดบนตัวเร่งปฏิกิริยา ดังแสดงในสมการ (1) และสมการ (2) ตามลำดับ

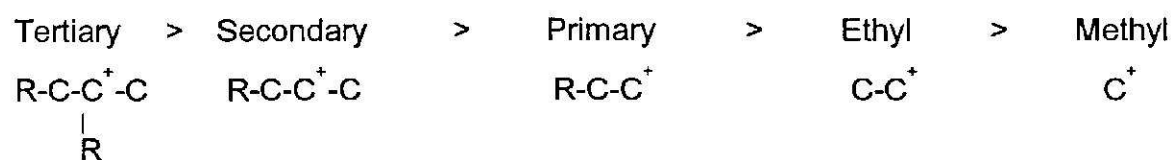


Olefin Bronsted acid site Carbenium ion



Paraffin Lewis acid site Carbenium ion

คาร์บีนีเนียมไอออนเหล่านี้ สามารถเกิดการจัดเรียงตัวอยู่ในรูปไอออนปฐมภูมิ (primary ion) ไอออนทุติยภูมิ (secondary ion) และไอออนตติยภูมิ (tertiary ion) โดยมีความเสถียรเรียงตามลำดับดังนี้



โครงสร้างที่เป็นไอออนตติยภูมิ จะเป็นโครงสร้างที่เสถียรที่สุด ดังนั้นในกระบวนการแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยา คาร์บีนีเนียมไอออนที่เกิดจะมีแนวโน้มที่จะมีการจัดเรียงโมเลกุลเป็นแบบไอออนตติยภูมิ ทำให้เกิดผลผลิตเป็นโมเลกุลที่มีกิ่งก้านมาก ปฏิกิริยาที่เกิดผ่านคาร์บีนีเนียมไอออนนี้ได้หลายรูปแบบ แต่มีปฏิกิริยาหลักอยู่ 3 ปฏิกิริยา คือ

4.3.1 ปฏิกิริยาการแตกตัว (cracking reaction)

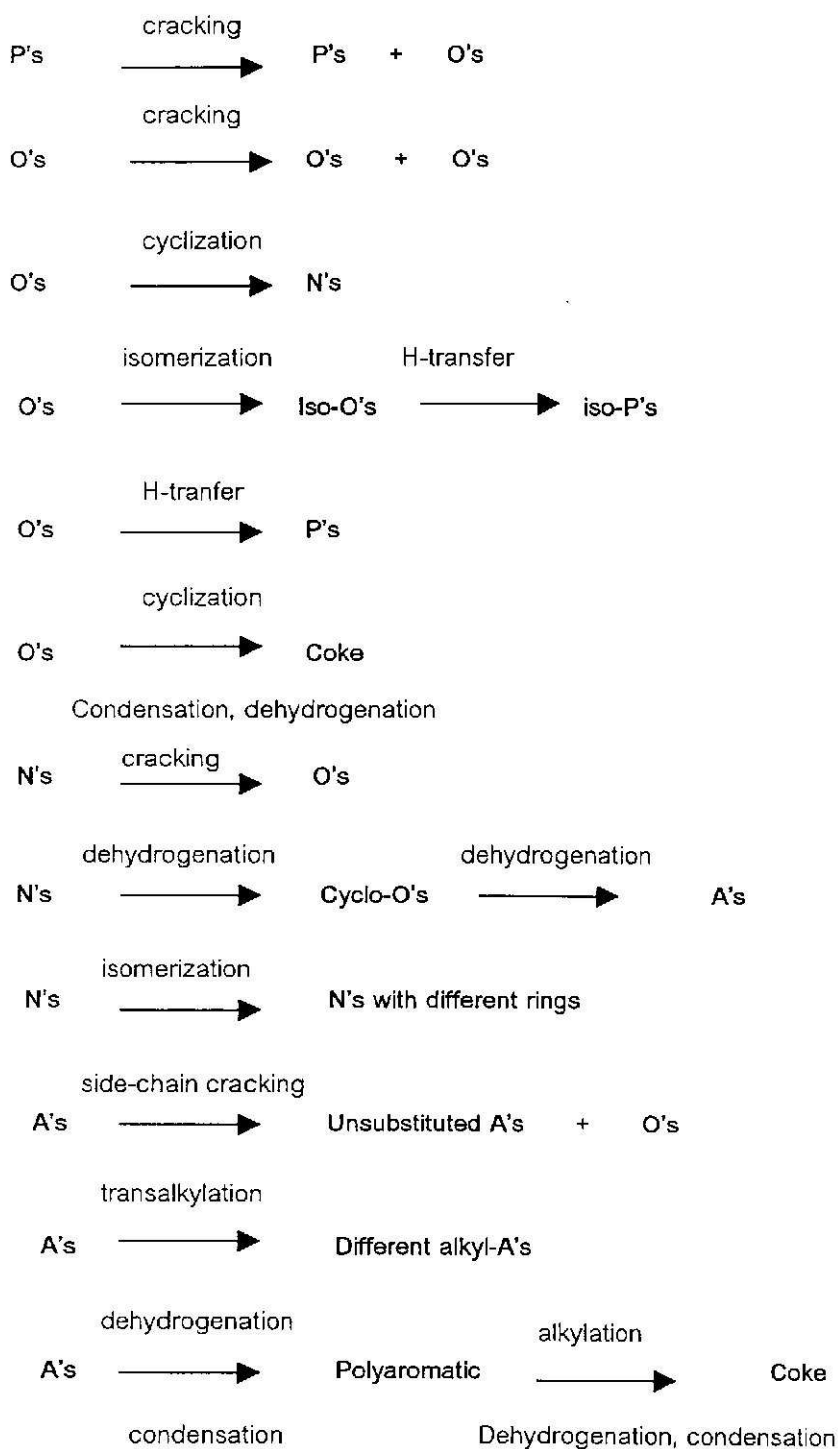
การแตกตัวหรือการตัดที่ตำแหน่งเบต้า (beta-scission) เป็นหัวใจสำคัญของปฏิกิริยาการแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยา โดยการตัดที่ตำแหน่งเบต้าเป็นการแตกพันธะคาร์บอน - คาร์บอน ที่ตำแหน่งห่างจากคาร์บอนอะตอมที่มีประจุบวกสองพันธะ เนื่อง

ในซีโอไลต์ที่มีการแลกเปลี่ยนแร่เอิร์ทจะเพิ่มปฏิกิริยาการถ่ายโอนไฮโดรเจน เนื่องจากแร่เอิร์ทจะสร้างสะพานระหว่างตำแหน่งกรด 2-3 ตำแหน่ง ในโครงร่างของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งแร่เอิร์ทจะป้องกันการสูญเสียตำแหน่งกรดเหล่านี้ออกจากโครงร่างซีโอไลต์ และเนื่องจากว่าการถ่ายโอนไฮโดรเจนถูกสนับสนุนจากตำแหน่งกรดที่อยู่ใกล้ชิดกัน ดังนั้นแร่เอิร์ทที่สร้างสะพานระหว่างตำแหน่งกรดเหล่านี้จะเป็นตัวสนับสนุนให้เกิดปฏิกิริยาการถ่ายโอนไฮโดรเจน

ปฏิกิริยาการถ่ายโอนไฮโดรเจนจะเพิ่มผลผลิตและเพิ่มความเสถียรของแก๊สโซลีน ลดความว่องไวของผลผลิตแก๊สโซลีน โดยลดปริมาณผลผลิตโอเลฟิน ซึ่งโอเลฟินในแก๊สโซลีนเป็นสารที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาในขั้นทุติยภูมิ (secondary reaction) ดังนั้นปฏิกิริยาการถ่ายโอนไฮโดรเจนจะช่วยลดการแตกตัวที่มากเกินไป (over cracking) ของแก๊สโซลีน แต่อย่างไรก็ตามปฏิกิริยาการถ่ายโอนไฮโดรเจนก็ให้ผลผลิตแก๊สโซลีนที่มีค่าออกเทนต่ำ และให้ปริมาณโอเลฟินใน LPG ต่ำ ซึ่งโอเลฟินขนาดเล็ก (C_3, C_4 และ C_5) สามารถนำไปผ่านกระบวนการ alkylation และ etherification ให้ผลผลิตที่เหมาะสมต่อการปรับปรุงแก๊สโซลีน

ปฏิกิริยาการแตกตัว ปฏิกิริยาไอโซเมอร์ไรเซชัน และปฏิกิริยาการถ่ายโอนไฮโดรเจน เป็นปฏิกิริยาหลักที่เกิดขึ้นในหน่วยการแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยา ปฏิกิริยาอื่นๆ (ตาราง 4-1) ที่เกิดในหน่วยการดำเนินการซึ่งมีความสำคัญด้วย เช่น ปฏิกิริยาการดึงไฮโดรเจนและการเกิดโค้ก ซึ่ง "โค้ก" เป็นสารปนเปื้อนที่เกิดขึ้นระหว่างการเกิดปฏิกิริยาในทางทฤษฎีผลผลิตโค้กจะเพิ่มขึ้นตามอัตราการถ่ายโอนไฮโดรเจนที่เพิ่มขึ้น ซึ่งสารประกอบอะโรแมติกที่มีหลายวงเป็นสารสำคัญในการเกิดโค้ก สารประกอบไฮโดรคาร์บอนไม่อิ่มตัว เช่น โอเลฟิน ไดโอเลฟิน และโพลีไซคลิกโอเลฟิน เป็นสารที่มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยามาก ดังนั้นสามารถเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันเพื่อเกิดเป็นโค้กได้ สำหรับภายใต้การดำเนินการของตัวเร่งปฏิกิริยาและสารป้อน โค้กที่เกิดจากการแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยาจะมีการเปลี่ยนแปลงในทิศทางเดียวกับค่าการเปลี่ยน (conversion) ของสารป้อน

ตาราง 4-1 ปฏิกริยาสำคัญที่เกิดขึ้นในกระบวนการแตกตัวเชิงเร่งปฏิกริยา



หมายเหตุ P's = paraffin , O's = olefin , N's = naphthenes , A's = aromatic

บทที่ 5

วิธีการวิจัย

5.1 การศึกษาการแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยา

5.1.1 สารป้อน (feedstocks)

5.1.1.1 แก๊สออกไซด์มาตรฐานจากสถาบัน RIPP (ช่วงจุดเดือด 235-337°C)

5.1.1.2 แก๊สออกไซด์จากโรงกลั่นฝาง (ช่วงจุดเดือด 248-380°C)

5.1.2 ตัวเร่งปฏิกิริยา

5.1.2.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่สด (ตาราง 5-1)

5.1.2.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาสมดุล (ตาราง 5-1)

5.1.3 สารเคมีและอุปกรณ์การทดลอง

5.1.3.1 สารเคมีและอุปกรณ์ทดลอง

1. น้ำกลั่น

2. เอทานอล

3. n-dodecane มาตรฐาน ($n\text{-CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$)

4. อ่างน้ำแข็งและภาชนะแก้วรองรับผลผลิตของเหลวจากอุปกรณ์

MAT

5. ควอर्थ และใยแก้ว

6. จุกยาง

7. Porcelain ring

8. ครุฑิเปิล

9. โถทำแห้ง(desiccator)

10. แก๊สไนโตรเจน (เกรด OFN, 99.99% สำหรับ GC)

11. แก๊สไนโตรเจน (เกรด regular, สำหรับอุปกรณ์ MAT)

12. แก๊สไฮโดรเจน (เกรด regular)

13. อากาศ (เกรด regular)

5.1.3.2 เครื่องปฏิกรณ์ทดลองและเครื่องมือวิเคราะห์

1. Hydrothermal aging unit, model CLY-1
2. Microactivity testing unit (MAT), model WFS-1D
3. Gas chromatograph (GC 14 BPF, shimushu)
4. Integrater (HP 3295, Hellet-Packard)
5. Gas Chromatograph-mass spectrometer, model series II plus GC-HP5972 series mass selective detector, Hellet-Packard
6. Brunauer-Emmett-Teller (BET), model ASAP2010
7. X-ray Fluorescence spectrometer (XRF), model PW2400, Philips
8. Differential thermal analyzer (DTA), model DTA7, Perkin Elmer
9. Refractometer, model No. BT25, ATAGO
10. X-ray diffractometer (XRD), model xpert-MPD, type 3040/00NC, Philips
11. อุปกรณ์กลั่น
12. เครื่องวัดความหนืด
13. ตาชั่ง, model TOLEDO PS153, Metler

5.1.4 วิธีดำเนินการและภาวะการทดลอง

5.1.4.1 กรรมวิธีการทดลองจุลแก๊สมีนตภาพ(micro-activity test)และภาวะการทดสอบ

แก๊สออกไซด์จะถูกฉีดให้ทำปฏิกิริยากับตัวเร่งปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์เบดคงที่ (fixed-bed) ของอุปกรณ์ทดสอบจุลแก๊สมีนตภาพ (MAT) ผลผลิตของเหลวถูกเก็บไว้ในอุปกรณ์รองรับแก้ว และนำไปวิเคราะห์ด้วยอุปกรณ์แก๊สโครมาโตกราฟีต่อไป

ภาวะการทดสอบของอุปกรณ์ MAT

ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา	5	กรัม
น้ำหนักแก๊สออกไซด์	1.56 ± 0.01	กรัม
อัตราส่วน cat/oil	3.2	
ความเร็วปฏิกิริยาชั่วโมงน้ำหนัก (WHSV)	16	ชั่วโมง ⁻¹
อัตราการป้อน	1.337	กรัม/นาทีก
เวลาการป้อน	70	วินาที
อุณหภูมิเครื่องปฏิกรณ์	460 ± 1	°ซ
เวลาในการไล่ (purge)	700	วินาที

5.1.4.2 กรรมวิธีที่รีดเมนต์ไฮโดรเทอร์มัลและภาวะการทดสอบ

ตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่สดก่อนนำไปทดสอบด้วยอุปกรณ์ MAT จะถูกนำไปลดความว่องไวด้วยความร้อนและไอน้ำที่อุณหภูมิสูง เพื่อให้มีค่ากัมมันตภาพใกล้เคียงกับตัวเร่งปฏิกิริยาสมดุล (equilibrium catalyst) ที่ใช้ในอุตสาหกรรม

ภาวะการทดสอบ

อุณหภูมิเครื่องปฏิกรณ์	800	°ซ
ร้อยละของไอน้ำที่ใช้	100	%
เวลาในการบ่ม (aging)	6	ชั่วโมง

5.2 การสังเคราะห์ซีโอไลต์โซเดียมวาย

5.2.1 วัสดุ, สารเคมี และอุปกรณ์การทดลอง

5.2.1.1 วัสดุ, สารเคมี และอุปกรณ์การทดลอง

1. น้ำแก้ว (water glass)
2. ไฮโซเดียมอลูมิเนต
3. โลว์โซเดียมอลูมิเนต
4. อลูมิเนียมซัลเฟต
5. น้ำจัดไอออน (deionized water)
6. เครื่องแก้ว
7. อุปกรณ์กวนแม่เหล็ก
8. เตาความร้อน
9. กรวยแยก
10. อ่างควบคุมอุณหภูมิ

11. ห้องเย็น

12. ตู้อบ

4.2.1.2 เครื่องวิเคราะห์

1. Scanning electron micrograph (SEM)

2. X-ray diffractometer (XRD), model xpert-MPD, type 3040/00NC, Philips

5.2.2 วิธีดำเนินการและภาวะการทดลอง

5.2.2.1 การเตรียมสารล่อผลึก (seeding)

เติมสารละลายไฮโซเดียมอะลูมิเนต 28 ml ลงในน้ำแก้ว 40 ml อย่างช้าๆ กวนเป็นเวลา 1 ชั่วโมงที่อุณหภูมิ 5 °C แล้วบ่มไว้ที่อุณหภูมิ 35°C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง

5.2.2.2 การผลิตซีโอไลต์โซเดียมวายเบื้องต้น

เติมสารล่อผลึก 68 ml ลงใน 482 ml ของสารละลายน้ำแก้ว กวนเป็นเวลา 5 นาที เติมอลูมิเนียมซัลเฟต 113 ml กวนอย่างช้า ๆ เป็นเวลา 10 นาที เติมไฮโซเดียมอะลูมิเนต 111 ml กวน 2 นาที เติมน้ำจัดไอออน 75 ml กวน 15 นาที นำสารละลายไปบ่มที่อุณหภูมิ 100°C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำไปกรองแยกผลึกของซีโอไลต์ออก ล้างผลึกด้วยน้ำจัดไอออน นำไปบ่มในตู้อบที่อุณหภูมิ 140°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ผลึกที่ได้ถูกนำไปบดและส่งวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD และ SEM

5.2.2.3 ศึกษาอุณหภูมิการบ่มในการเตรียมสารล่อผลึก

แปรค่าอุณหภูมิในการบ่มสารล่อผลึกที่ 5, 15, 25°C แล้วนำไปผลิตซีโอไลต์โซเดียมวายตามกรรมวิธี 5.2.2.2 ทำการวัดการเกิดผลึกตั้งแต่เวลา 5, 6, 8, 10, 12, 14, 16 และ 18 ชั่วโมง นำไปวัดร้อยละความเป็นสภาพผลึก

5.2.2.4 ศึกษาอิทธิพลของสารล่อผลึก

ทำการทดลองตามกรรมวิธี 5.2.2.2 โดยใช้สารล่อผลึกเป็น ผลึกซีโอไลต์โซเดียมวายขนาดเล็ก, สารละลายเกลือแกง (NaCl) และไม่เติมสารล่อผลึก

ตาราง 5-1 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการทดลอง

ชื่อ	ชนิด	แหล่งที่มา
A	fresh	Thai oil company Ltd.,Co.
B	fresh	Thai oil company Ltd.,Co.
C	fresh	Thai oil company Ltd.,Co.
E	fresh	Thai oil company Ltd.,Co.
3A	fresh	Thai oil company Ltd.,Co.
Gong-Y	fresh	RIPP
Lanet-35	fresh	RIPP
F-EQ	equilibrium catalyst	Thai oil company Ltd.,Co.
G-EQ	equilibrium catalyst	Star petroleum refining
H-EQ	equilibrium catalyst	RIPP
I-EQ	equilibrium catalyst	RIPP
CRC-1-EQ	equilibrium catalyst	RIPP
MZ3-EQ	equilibrium catalyst	RIPP
OD-EQ	equilibrium catalyst	RIPP
RHZ-300-EQ	equilibrium catalyst	RIPP

บทที่ 6

ผลการวิจัย

6.1 ผลการผลิตซีโอไลต์โซเดียมวายพื้นฐาน

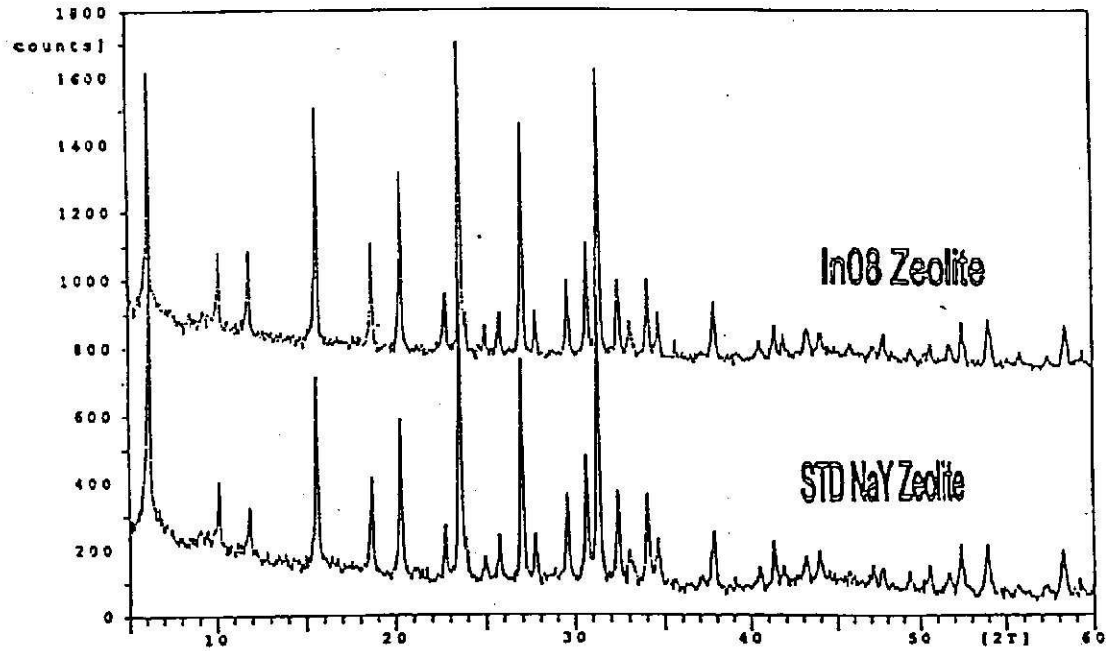
ซีโอไลต์โซเดียมวายได้ถูกเตรียมโดยใช้น้ำแก้ว (water glass) เป็นแหล่งหลักในการให้ซิลิกาและอะลูมินา โซเดียมอะลูมิเนตเป็นแหล่งให้อะลูมินาและโซดา (Na_2O) อะลูมิเนียมซัลเฟตและน้ำขจัดไอออนเป็นส่วนที่ทำให้อะลูมินาและน้ำได้ถูกล้างในสัดส่วนที่ต้องการ การสังเคราะห์ได้แบ่งออกเป็น 4 ขั้นตอน คือ

1. การเตรียมสารล่อผลึก (initiating agent) ซึ่งมีสัดส่วนองค์ประกอบเชิงโมลดังนี้ คือ $(14-17)\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:(14-15)\text{SiO}_2:(290-320)\text{H}_2\text{O}$
2. การก่อเกิดเจล (gel formation) ซึ่งมีสัดส่วนองค์ประกอบเชิงโมลดังนี้ คือ $(4-6)\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:(9-11)\text{SiO}_2:(190-200)\text{H}_2\text{O}$
3. การเกิดผลึก (crystallization)
4. การแยก

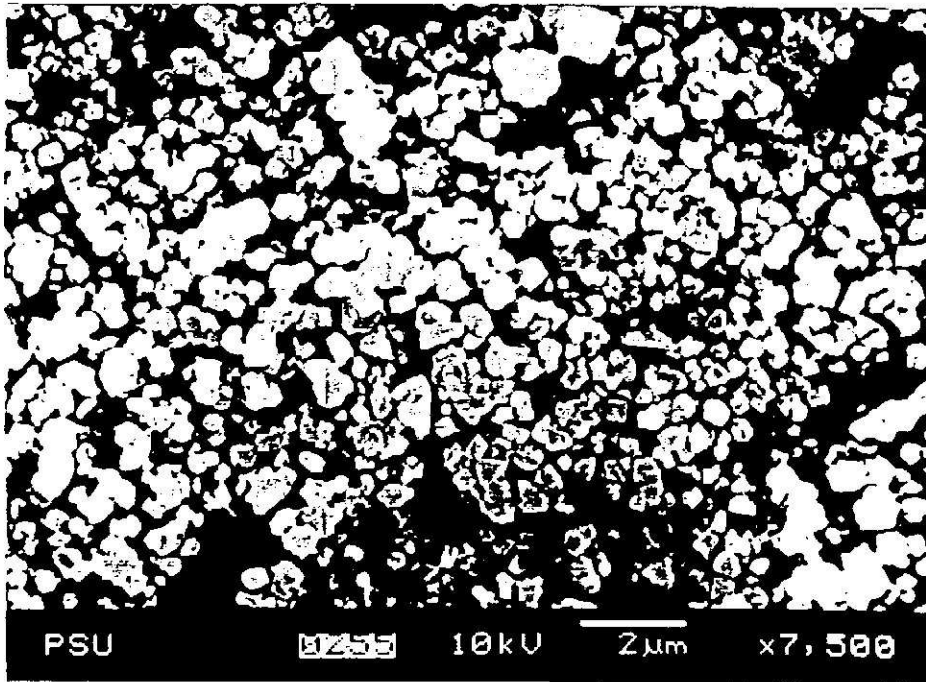
ผลึกขาวที่ได้ถูกวิเคราะห์โดยอุปกรณ์ X-ray diffraction (XRD) และ scanning electron microscope (SEM) ผลการวิเคราะห์ได้แสดงไว้ในรูปที่ 6-1 และ 6-2

จากรูปแบบสเปกตรัมที่แสดงในรูปที่ 6-1 แสดงว่าซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้เป็นชนิดซีโอไลต์โซเดียมวาย และวิเคราะห์สัดส่วน Si/Al ได้เท่ากับ 2.30 โดยมีขนาดหน่วยเซลล์ (unit cell size) เท่ากับ 24.70 Å ผลึกที่ได้มีสภาพผลึก 78 เปอร์เซ็นต์ รูปที่ 6-2 แสดงลักษณะวิธานวิทยาของผลึกที่เกาะเป็นกลุ่ม (agglomerate) ขนาดของผลึกมีขนาดเฉลี่ยอยู่ในช่วง 0.5-1 ไมครอน ซึ่งเป็นขนาดมาตรฐานที่ต้องการ

กระบวนการสังเคราะห์ได้เริ่มจากการที่สารล่อผลึกซึ่งมีสถานะเป็นอนุภาคขนาดเล็กของอะลูมิโนซิลิเกตอสถฐานเหนียวทำให้เกิด polymeric aluminosilicate สปีชีส์ จากสปีชีส์ของซิลิกอนและอะลูมิเนียมที่ละลายอยู่ และเจลเกิดจากปฏิกิริยา condensation-polymerization ในระหว่างการเกิดผลึกจะมีการเรียงตัวใหม่ (rearrangement) ของอะลูมิเนตและซิลิเกตสปีชีส์ โดยกลไกของการละลายและ depolymerization เกิดเป็นผลึกซีโอไลต์ (crystalline) ทำให้เห็นสารละลายแยกเป็นของแข็งและของเหลวชัดเจน



รูปที่ 6-1 สเปกตรัมของ XRD ของซีโอไลต์โซเดียมวายเป็นมาตรฐานกับซีโอไลต์โซเดียมวายเป็นที่สังเคราะห์ได้ (อุณหภูมิการเตรียมสารหล่อผลึกและการเตรียมเจล 15 °C เวลาการตกผลึก 8 ชั่วโมง)

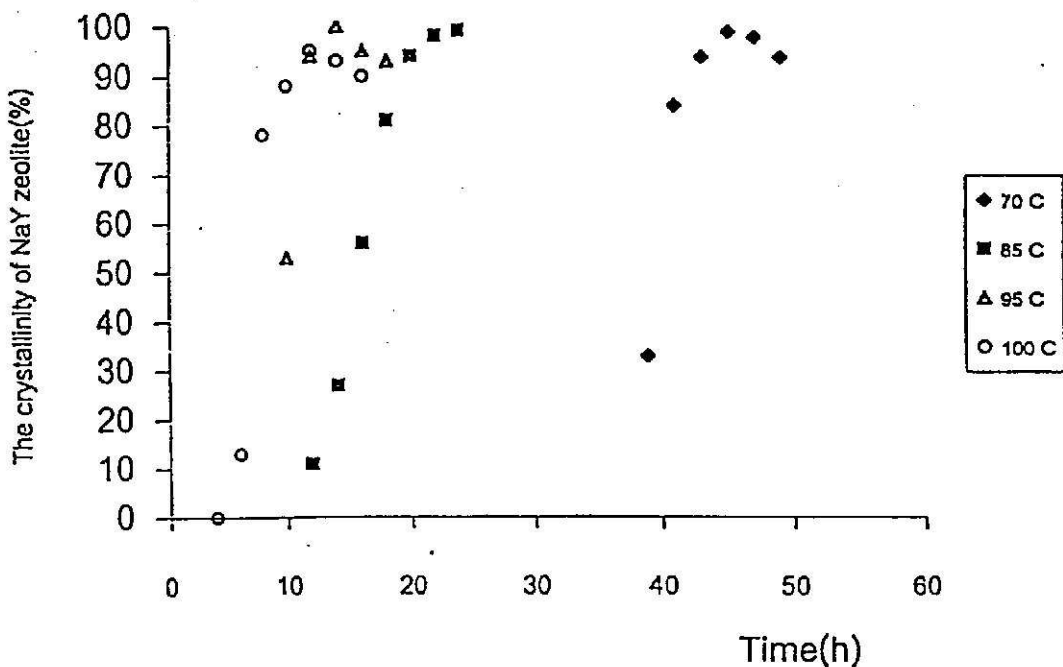


รูปที่ 6-2 สัณฐานวิทยาของซีโอไลต์โซเดียมวายเป็นที่สังเคราะห์ได้ (อุณหภูมิการเตรียมสารหล่อผลึกและการเตรียมเจล 15 °C เวลาการตกผลึก 8 ชั่วโมง)

6.2 อิทธิพลของอุณหภูมิการตกผลึก

การศึกษาได้ใช้สารล่อผลึกที่จัดเตรียมที่ 15°C ใช้อุณหภูมิการเตรียมเจลที่ 15°C อุณหภูมิการตกผลึกที่ศึกษาคือ 70, 85, 95 และ 100°C ผลการทดลองได้แสดงไว้ในรูปที่ 6-3 พบว่าอุณหภูมิของการตกผลึกมีบทบาทอย่างมากต่อเวลาในการเติบโตของผลึก โดยมีค่าสูงสุดของสภาพความเป็นผลึก (crystallinity) ของอุณหภูมิการตกผลึกที่ 100, 95, 85 และ 70°C ที่เวลา 12, 14, 24 และ 45 ชั่วโมงตามลำดับ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าอุณหภูมิในการตกผลึกยิ่งสูงเท่าไรเวลาการได้สภาพความเป็นผลึกสูงสุดจะเร็วขึ้น แต่หากปล่อยให้เวลาการตกผลึกนานมากขึ้นกว่าค่าที่เหมาะสม สภาพความเป็นผลึกจะลดลง เนื่องจากมีการเปลี่ยนแปลงสภาพของผลึกซีโอไลต์วายเป็นซีโอไลต์ชนิดอื่น ๆ ผลการทดลองนี้ทำให้เลือกใช้อุณหภูมิการตกผลึกที่ 100°C ในการศึกษาต่อ ๆ ไป

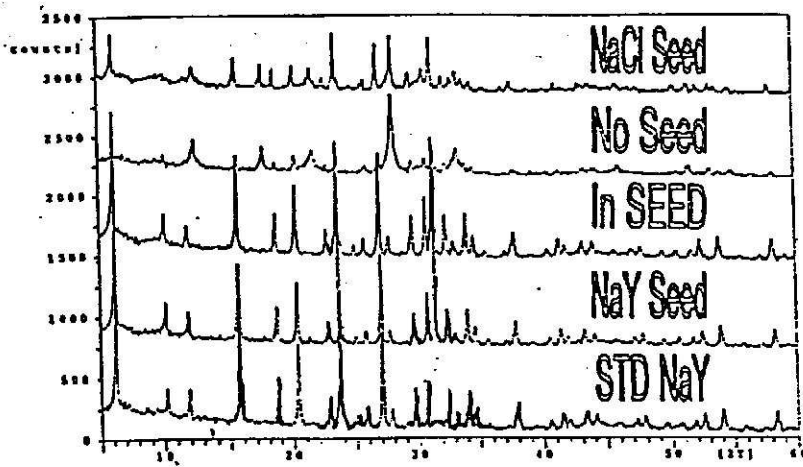
การที่อุณหภูมิสูงในการตกผลึกมีผลต่อการตกผลึกมาก ก็น่าจะมาจากการอัตราการละลายของเจลในสารละลายที่สูงขึ้น ทำให้ผลิต aluminosilicate สปีชีส์ได้เร็วขึ้นรวมทั้งการเกิด nuclei ในเฟสของเหลว ซึ่งทำให้เกิดสภาพอิ่มตัวยิ่งยวด (supersaturated) นิวเคลียสและการเติบโตของผลึกซีโอไลต์จะเกิดอย่างรวดเร็วพร้อม ๆ กัน



รูปที่ 6-3 จลนพลศาสตร์ของการเติบโตผลึกซีโอไลต์โซเดียมวาย (อุณหภูมิการเตรียมสารล่อผลึกที่ 15°C และการเตรียมเจล 15°C)

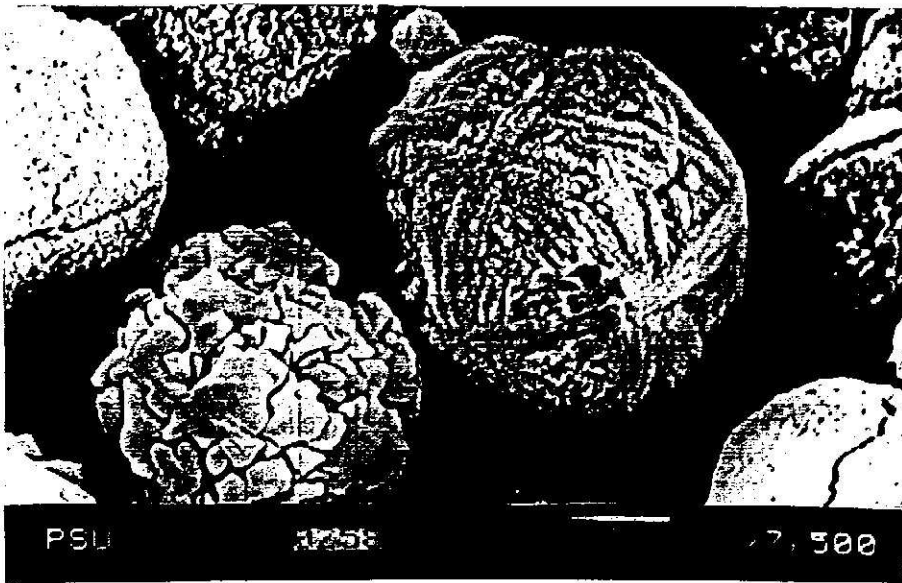
6.3 อิทธิพลของสารล่อผลึก

การทดลองการเตรียมซีโอไลต์โซเดียมวายโดยไม่ใช้สารล่อผลึก (initiating agent หรือ seed) ได้กระทำโดยใช้สถานะการเตรียมเจลที่ 5°C และอุณหภูมิการตกผลึกที่ 100°C จากการทดลองพบว่าช่วงเวลาที่ใช้เหนี่ยวนำในการเกิดผลึก (induction period) จะนานถึง 93 ชั่วโมง เมื่อนำผลึกที่ได้ไปตรวจสอบด้วย XRD จะได้สเปกตรัมที่บ่งชี้ว่าผลึกที่วัดเป็นชนิดซีโอไลต์โซเดียมเอ (NaA zeolite) ดังแสดงในรูปที่ 6-4 และสัณฐานวิทยาที่ได้จากอุปกรณ์ SEM ได้แสดงไว้ในรูปที่ 6-5 ซึ่งแสดงถึงลักษณะของผลึกที่ต่างกันอย่างชัดเจนจากซีโอไลต์โซเดียมวายที่สังเคราะห์ได้ก่อนหน้านี้

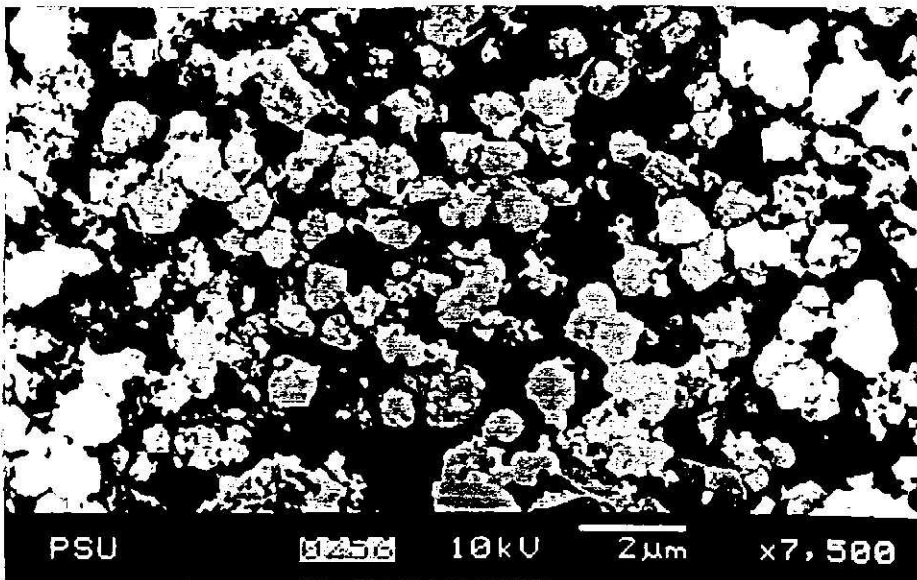


รูปที่ 6-4 สเปกตรัม XRD ของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้

การศึกษาชนิดของสารล่อผลึกอีกชนิดหนึ่ง คือ การใช้ผลึกของเกลือแกง (NaCl) ดังที่รายงานไว้โดย Dewaele และคณะ (Dewaele et al., 1985) ภาวะการทดลองเหมือนกับการทดลองที่ไม่มีการเติมสารล่อผลึก อัตราส่วนเชิงโมลของ NaCl : อะลูมินาในขั้นตอนการเตรียมเจลมีค่าประมาณ 10 ผลการทดลองพบว่า ผลึกจะเกิดขึ้นอย่างบริบูรณ์เมื่อเวลาผ่านไป 96 ชั่วโมง จากการตรวจสอบด้วย XRD แสดงว่าเกิดทั้งซีโอไลต์โซเดียมวายและซีโอไลต์โซเดียมเอ ขนาดของอนุภาคอยู่ระหว่าง 1.0-1.5 ไมครอน รูปร่างอนุภาคมีทั้งแบบกลมเหมือนลูกบอล (ซีโอไลต์โซเดียมเอ) และลูกบาศก์ (รูปที่ 6-6) และมีเสถียรภาพเชิงความร้อนที่ 771°C



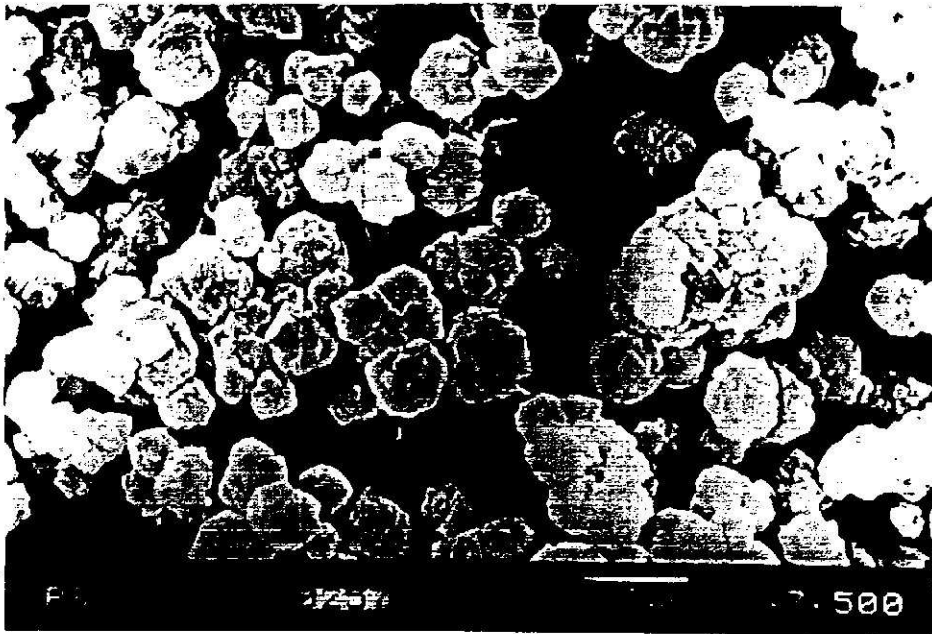
รูปที่ 6-5 สัณฐานวิทยาของซีโอไลต์โซเดียมเอ



รูปที่ 6-6 สัณฐานวิทยาของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้จากการใช้ผลึกเกลือเป็นสารล่อผลึก

การศึกษาได้กระทำต่อไปอีกโดยใช้อุณหภูมิขนาดเล็กของผลึกซีโอไลต์โซเดียมเอเองเป็นสารล่อผลึก โดยลดขนาดอนุภาคให้มีขนาดประมาณ 0.5-1.0 ไมครอน

ภาวะการทดลองเหมือนการใช้เกลือเป็นสารล่อผลึก ปริมาณสารล่อผลึกที่ใช้เท่ากับ 10 เปอร์เซ็นต์ของซีโอไลต์โซเดียมวายเป็นที่คาดว่าจะผลิตได้ ผลการทดลองแสดงว่า เวลาที่ใช้ในการเกิดผลึกซีโอไลต์โซเดียมวายเป็นที่ประมาณ 24 ชั่วโมง โดยมีค่าสภาพความเป็นผลึก 98 เปอร์เซ็นต์ จากสเปกตรัม XRD ในรูปที่ 6-4 แสดงว่าผลึกที่ได้เป็นซีโอไลต์โซเดียมวายน ขนาดของอนุภาคอยู่ในช่วง 1.0-1.5 ไมครอน ดังแสดงในรูปที่ 6-7 ค่าความเสถียรเชิงความร้อนอยู่ที่ 935 °C และมีพื้นที่ผิว (BET) เท่ากับ 616 m²/g



รูปที่ 6-7 สัณฐานวิทยาของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้จากการใช้ผลึกซีโอไลต์โซเดียมวายเป็นสารล่อผลึก

การทดลองของเราให้ข้อสรุปว่า การเตรียมซีโอไลต์โซเดียมวายนจะเตรียมได้ยากหากปราศจากเทคนิคการเติมสารล่อผลึก โดยซีโอไลต์โซเดียมอาจเกิดแทนซีโอไลต์โซเดียมวายนได้ แคตไอออนอนินทรีย์ เช่น Na⁺ อาจช่วยให้เกิดผลึกซีโอไลต์โซเดียมวายนได้ โดยไฮดรอกไซด์แคตไอออนจะช่วยเป็นแหล่งนิวเคลียสของโครงสร้าง polyhedral และมีผลต่อกระบวนการก่อเกิดนิวเคลียส (Dewaele et al., 1985)

สารล่อผลึกซึ่งเป็นสารละลาย ซึ่งเป็นตัวล่อผลึกชนิดอะลูมิเนียมซิลิเกตอสัณฐาน จะสามารถเหนี่ยวนำการผลึกซีโอไลต์โซเดียมวายนได้อย่างรวดเร็วกว่าการใช้อนุภาคขนาดเล็กของผลึกซีโอไลต์โซเดียมวายนเองเป็นสารล่อผลึก โดยมีสภาพความเป็นผลึกที่สูง ขนาดผลึกที่ได้จะมีขนาดอยู่ในช่วง 0.5-1.0 ไมครอน ซึ่งเล็กกว่าการใช้อนุภาค

ขนาดเล็กของผลึกซีโอไลต์โซเดียมวายเป็นสารล่อผลึก ซึ่งจะมีขนาด 1.0-1.5 ไมครอน ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากการมีจำนวนนิวเคลียสในการก่อเกิดผลึกจำนวนมากกว่า หรือเหตุผลอื่น ๆ ที่ยังไม่ทราบชัด

6.4 การเตรียมสารป้อนมาตรฐานจากดีเซลลอยล์โรงกลั่นฝาง

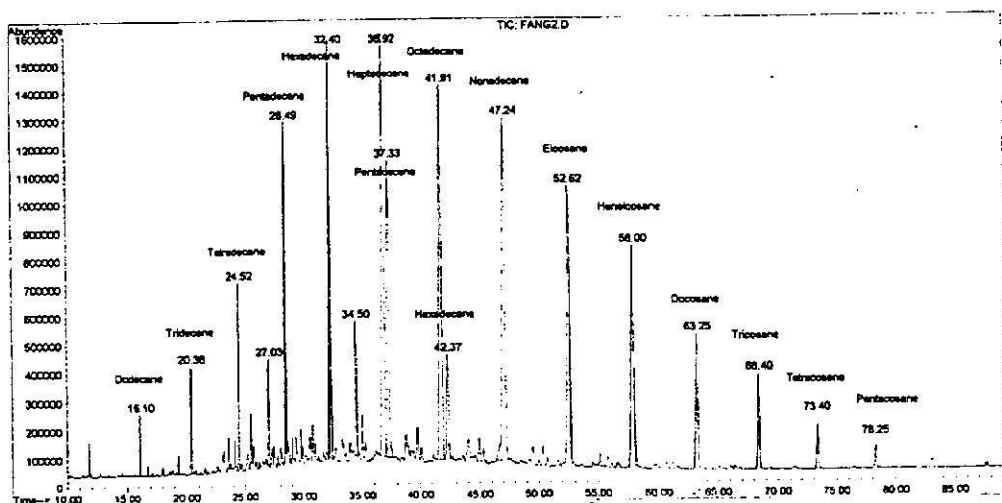
สารป้อน(feedstock) ที่ใช้ในการศึกษาการแตกตัวได้มาจากโรงกลั่นน้ำมันฝาง ในส่วนที่เรียกว่าดีเซลลอยล์ ซึ่งมีช่วงจุดเดือดอยู่ระหว่าง $241-380^{\circ}\text{C}$ และจะมีจุดเดือดสุดท้ายสูงกว่าแก๊สลอยล์มาตรฐานจากสถาบัน RIPP ซึ่งมีจุดเดือดระหว่าง $235-337^{\circ}\text{C}$ ดังนั้นจึงต้องนำดีเซลลอยล์จากโรงกลั่นฝางมากลั่นซ้ำใหม่อีกครั้ง ด้วยการกลั่นที่ต่ำกว่าบรรยากาศ คุณสมบัติของดีเซลลอยล์จากโรงกลั่นฝางและแก๊สลอยล์ที่ได้จากการกลั่นซ้ำแสดงไว้ในตาราง 6-1 และตาราง 6-2 และรูปที่ 6-8 แสดงโครมาโตแกรมของแก๊สลอยล์

ตาราง 6-1 สมบัติของดีเซลลอยล์จากโรงกลั่นฝาง

ค่าสมบัติ	ผลการวัด
Flash poinr, $^{\circ}\text{C}$	>110
Viscosity. Cst	5.38
Pour point, $^{\circ}\text{C}$	+20
Gravity, $^{\circ}\text{API@16.5}^{\circ}\text{C}$	39.4
Color ASTM	1.0
Boiling range. $^{\circ}\text{C}$	241-380

ตาราง 6-2 สมบัติของแก๊สออยล์จากRIPP และแก๊สออยล์โรงกลั่นฝางที่ได้จากการกลั่นซ้ำ

ค่าสมบัติ	แก๊สออยล์RIPP	แก๊สออยล์ฝาง
Boiling range, °C	235-337	248-339
Viscosity@40°C, Cst	4.0	4.4
Refractive index@20°C	1.470	1.459
Sulfur content, %wt.(XRF)	0.061	0.089
Specific gravity@20°C	0.843	0.820



รูปที่ 6-8 โครมาโตแกรมของแก๊สออยล์ฝาง(GC-MS)

6-5 การศึกษาการแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยาที่ภาวะมาตรฐาน

แก๊สออยล์จากโรงกลั่นฝางได้ถูกนำมาหาค่า microactivity กับตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่สด และตัวเร่งปฏิกิริยาสมดุลง สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่สด จะถูกนำมาผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลเพื่อลดค่าความว่องไวของกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีค่าใกล้เคียงกับค่ากัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาสมดุลง ซึ่งเป็นค่าภาวะที่ใช้ในอุตสาหกรรมจริง ภาวะที่ใช้ในการทำไฮโดรเทอร์มัลคืออุณหภูมิ 800°C ด้วยไอน้ำ 100% เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่สดที่ใช้คือจากสถาบัน RIPP 2 ตัวคือ

Gong-Y และ Lanet-35 และจากโรงกลั่นไทยออยส์ 5 ตัวคือชนิด A, B, C, D และ E ผลจากการทดลองแสดงไว้ในตาราง 6-3

ตาราง 6-3 เปรียบเทียบค่าจุลกัมมันตภาพของแก๊สออยล์RIPP กับแก๊สออยล์FANG

	Gong-Y	Lanet-35	A	B	C	D	E
MA (%wt),RIPP	69	64	63	64	62	69	68
MA (%wt),FANG	64	57	60	59	63	68	68

ผลการทดสอบกับตัวเร่งปฏิกิริยาสมดุล 8 ชนิด ซึ่งประกอบด้วย F-EQ จากโรงกลั่นไทยออยส์, G-EQ จากโรงกลั่นสตาร์ไฟฟ์ และ H-EQ, I-EQ, RHZ-300-EQ, MZ-3EQ, OD-EQ และ CRC-1-EQ จาก RIPP แสดงไว้ในตาราง 6-4

ตาราง 6-4 ค่าจุลกัมมันตภาพของแก๊สออยล์FANG บนตัวเร่งปฏิกิริยาสมดุล

	F-EQ	G-EQ	H-EQ	I-EQ	RHZ300	MZ-3EQ	OD-EQ	CRC-1-1EQ
MA(%wt)	63	56	60	64	48	64	63	69

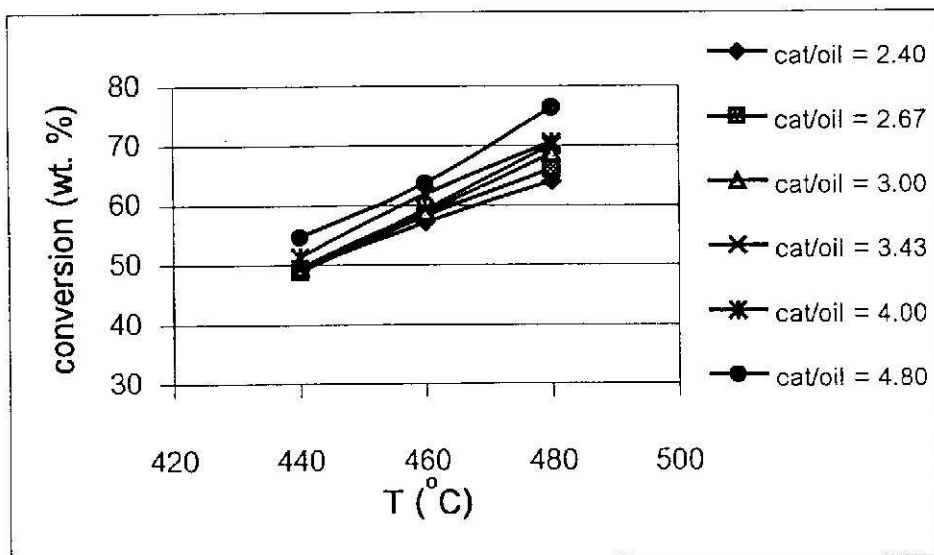
จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าค่าจุลกัมมันตภาพของแก๊สออยล์แปรตามชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาอย่างมาก ซึ่งสามารถเข้าใจได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในเชิงการค้า นั้น ถูกผลิตให้สอดคล้องกับความต้องการของโรงกลั่นแต่ละแห่ง ซึ่งมีวัตถุประสงค์ต่าง ๆ กัน ซึ่งวัตถุประสงค์จะถูกกำหนดจาก ชนิดของวัตถุดิบ เช่นชนิดของน้ำมันดิบ (crude oil) ซึ่งมีสมบัติแตกต่างกันอย่างมากในแต่ละแห่ง ชนิดของสารป้อน (feedstock) ที่เข้ากระบวนการ FCC ข้อจำกัดของอุปกรณ์ เช่นสมรรถนะของหน่วย FCC และความต้องการของตลาด เช่น ต้องการแก๊สโซลีนออกเทนสูง หรือ ต้องการปริมาณแก๊สโซลีนจำนวนมาก ข้อจำกัดในด้านเทคนิค เช่นผลได้ของโถก หรือ แก๊ส เป็นต้น

นอกจากนั้นจากการเปรียบเทียบชนิดของสารป้อนที่ต่างกัน คือ แก๊สออยล์จากสถาบัน RIPP กับ แก๊สออยล์จากผางดังในตารางที่ 6-3 ยังแสดงให้เห็นว่า มีความจำเป็นอย่างยิ่งในการเลือกชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาให้สอดคล้องกับชนิดของสารป้อน เพราะองค์ประกอบในตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดแตกต่างกันมาก ดังจะเห็นว่าตัว

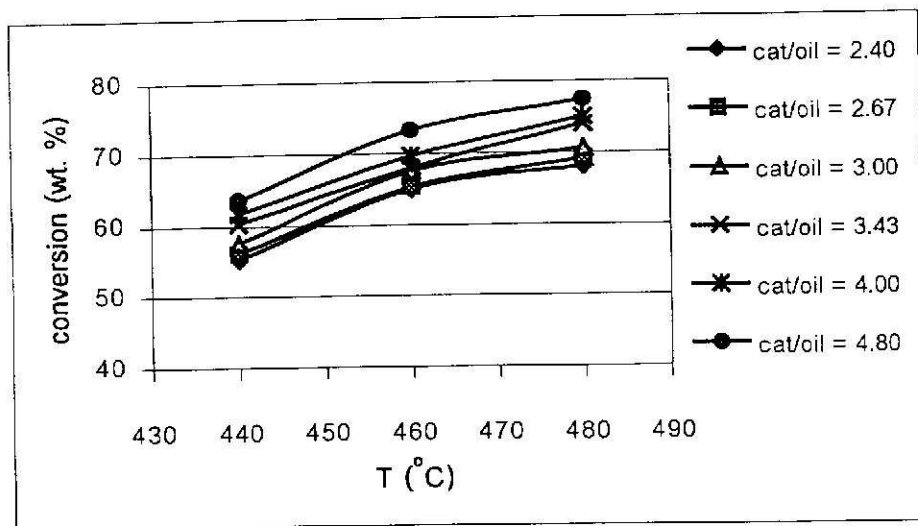
เร่งปฏิกิริยา ชนิด C, D และ E ให้ค่าจลจัมมันตภาพที่เท่ากันในระหว่างสารป้อน 2 ชนิด ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาอื่น ๆ ที่เหลือ ให้ค่าจลจัมมันตภาพของสารป้อนจากโรงกลั่นฝางที่ต่ำกว่า

6-6 การศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิต่อการแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยา

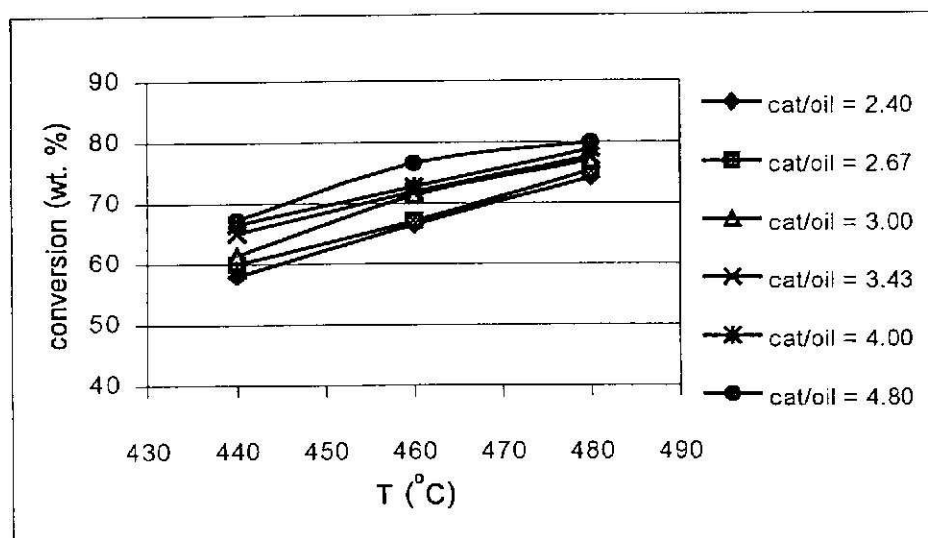
การศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิต่อการแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยา โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจากโรงกลั่นไทยออยล์ได้ถูกศึกษาในงานนี้ จากรูปที่ 6-9 ถึง 6-13 แสดงผลของอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาต่อร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สออยล์ ที่อุณหภูมิ 440 460 และ 480 องศาเซลเซียส พบว่าเมื่อเพิ่มความรุนแรงในการทำปฏิกิริยา โดยการเพิ่มอุณหภูมิทำให้ระดับค่าร้อยละการเปลี่ยนมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น ดังจะเห็นได้จากกราฟ ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาทุกตัวมีพฤติกรรมเหมือนกัน เนื่องจากเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ จะให้ผลที่สอดคล้องกับสมบัติของปฏิกิริยาทางเคมีโดยทั่วไป เพราะการเพิ่มอุณหภูมิเท่ากับเป็นการเพิ่มพลังงานให้กับสารที่เข้าทำปฏิกิริยาให้มีผลให้ปฏิกิริยาเกิดได้ดี มีการเร่งปฏิกิริยาการแตกตัวของโมเลกุลไฮโดรคาร์บอนสูงขึ้น ทำให้โมเลกุลเหล่านี้แตกตัวบนตัวเร่งปฏิกิริยาได้ง่ายขึ้น นั่นคือตัวเร่งปฏิกิริยามีจลจัมมันตภาพ (activity) ในการแตกตัวเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิที่สูงขึ้น นอกจากนี้ปฏิกิริยาการแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยาของโมเลกุลแก๊สออยล์เป็นปฏิกิริยาดูดกลืนความร้อน (endothermic) การเพิ่มอุณหภูมิจึงเป็นการกระตุ้นให้ปฏิกิริยาการแตกตัวเกิดได้ดีขึ้น (Sadeghbeigi, 1995)



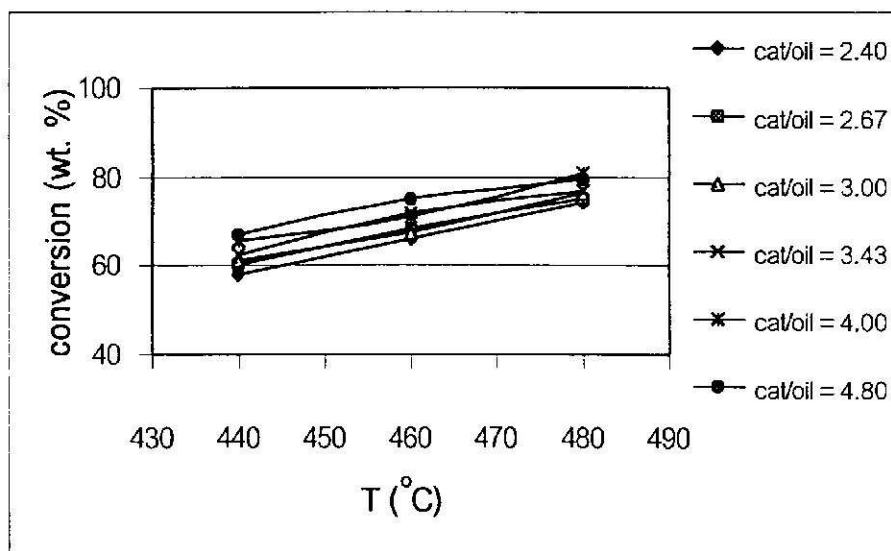
รูปที่ 6-9 ผลของอุณหภูมิต่อร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สออยล์ ของตัวเร่งปฏิกิริยา A



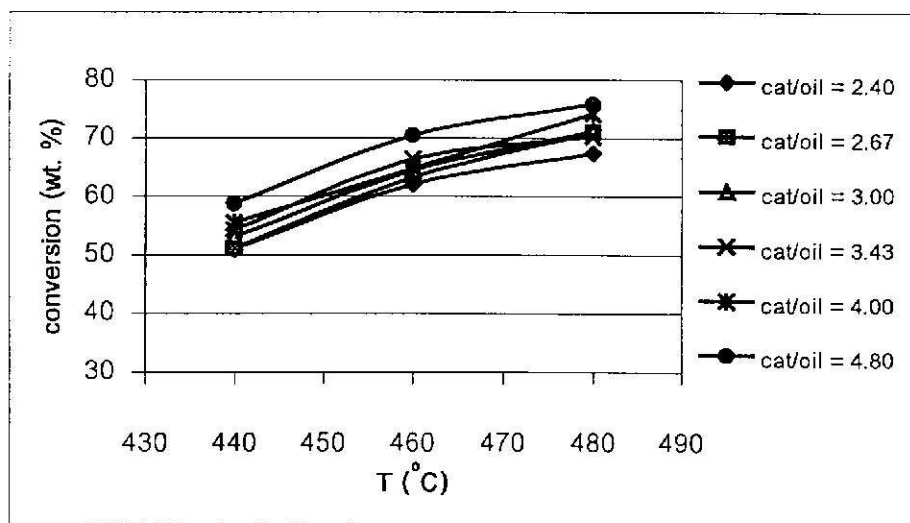
รูปที่ 6-10 ผลของอุณหภูมิต่อร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สออยล์ ของตัวเร่งปฏิกิริยา C



รูปที่ 6-11 ผลของอุณหภูมิต่อร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สออยล์ ของตัวเร่งปฏิกิริยา D



รูปที่ 6-12 ผลของอุณหภูมิต่อร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สออยล์ ของตัวเร่งปฏิกิริยา E

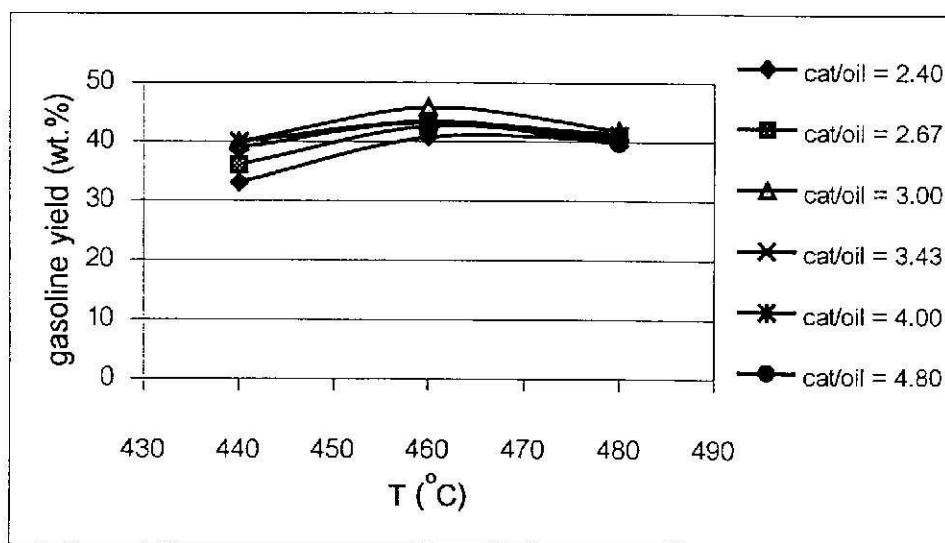


รูปที่ 6-13 ผลของอุณหภูมิต่อร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สออยล์ ของตัวเร่งปฏิกิริยา

สมดุส

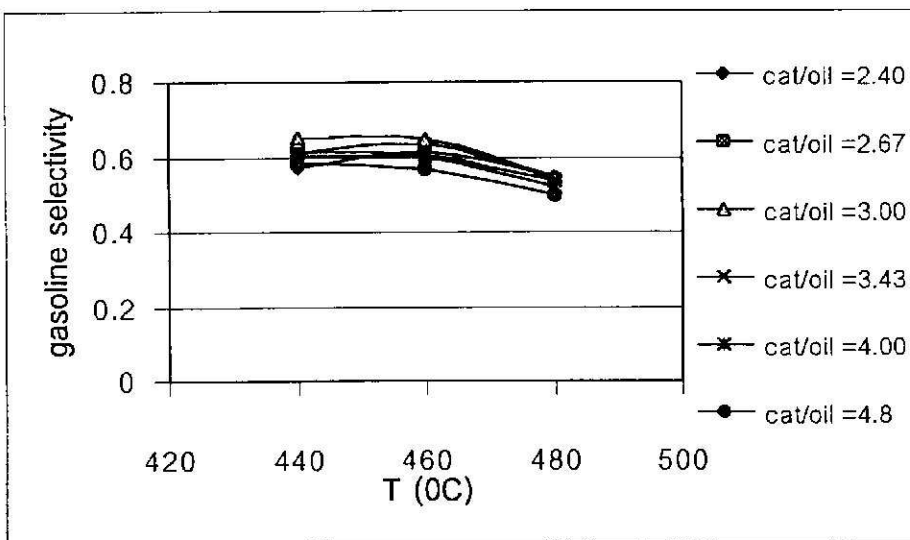
ผลได้และสภาพการเลือกแก๊สโซลีน

จากรูปที่ 6-14 และ 6-15 แสดงผลของอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาต่อผลได้และสภาพการเลือกแก๊สโซลีน ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาทุกตัวมีพฤติกรรมคล้ายกัน จึงแสดงผลเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด D จากรูปที่ 6-14 จะเห็นได้ว่าภายใต้ อุณหภูมิในการศึกษาช่วง 440 - 480 องศาเซลเซียส เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจาก 440 - 460 องศาเซลเซียส ผลได้แก๊สโซลีนมากขึ้น แต่เมื่ออุณหภูมิในการทดลองเพิ่มขึ้น จาก 460 - 480 องศาเซลเซียส ผลได้แก๊สโซลีนมีแนวโน้มลดลง ซึ่งผลจากการทดลองสามารถอธิบายได้ว่า เมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาต่ำๆ เช่นที่ 440 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีกัมมันตภาพในการแตกโมเลกุลแก๊สออยล์ได้น้อย ทำให้เกิดแก๊สโซลีนได้น้อยด้วย และเมื่ออุณหภูมิเพิ่มเป็น 460 องศาเซลเซียส อิทธิพลของอุณหภูมิจะเพิ่มพลังงานในการเกิดปฏิกิริยาทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถทำงานได้ดีขึ้น ผลได้แก๊สโซลีนจึงเพิ่มขึ้น แต่เมื่ออุณหภูมิเพิ่มเป็น 480 องศาเซลเซียส ผลของอุณหภูมิทำให้เกิดความรุนแรงในการแตกตัวของโมเลกุลไฮโดรคาร์บอนบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา นั่นคือเกิดการแตกตัวที่มากเกินไป (overcracking) ทำให้เพิ่มการเกิดผลผลิตอื่นๆ เช่น ผลได้แก๊ส (Gianetto et al., 1994)



รูปที่ 6-14 ผลของอุณหภูมิต่อผลได้แก๊สโซลีน โดยตัวเร่งปฏิกิริยา D

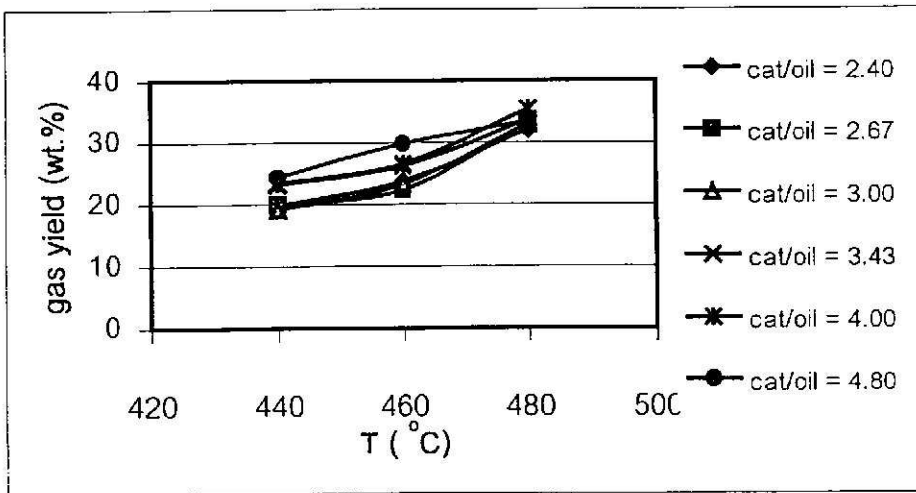
เมื่อพิจารณาถึงสภาพการเลือกแก๊สโซลีน จากรูปที่ 6-15 พบว่าสภาพการเลือกแก๊สโซลีนที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 440 และ 460 องศาเซลเซียส มีค่าใกล้เคียงกันมาก เนื่องจากถึงแม้ว่าที่อุณหภูมิ 440 องศาเซลเซียส จะให้ผลได้แก๊สโซลีนน้อยกว่าผลได้แก๊สโซลีน ที่อุณหภูมิ 460 องศาเซลเซียส แต่ค่าร้อยละการเปลี่ยนก็น้อยด้วย และการเปลี่ยนโดยส่วนใหญ่จะให้ผลเป็นแก๊สโซลีนมาก ดังนั้นที่อุณหภูมิ 440 องศาเซลเซียส จึงมีสภาพการเลือกแก๊สโซลีนสูงใกล้เคียงกับที่อุณหภูมิ 460 องศาเซลเซียส และที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 480 องศาเซลเซียส แสดงสภาพการเลือกแก๊สโซลีนต่ำสุด เนื่องจากที่อุณหภูมิสูงๆ ปฏิกิริยาการถ่ายโอนไฮโดรเจนลดลง (Gianetto et al., 1994) โดยปฏิกิริยาการถ่ายโอนไฮโดรเจนจะเพิ่มผลผลิตในช่วงแก๊สโซลีนด้วยการ terminating carbocation และทำให้ไฮโดรคาร์บอนโอเลฟินในช่วงแก๊สโซลีนเกิดเป็นสารไฮโดรคาร์บอนอิ่มตัวประเภทพาราฟิน ก่อนที่จะเกิดการแตกตัวเป็นโมเลกุลเล็กๆต่อไป ดังนั้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นจะทำให้โมเลกุลโอเลฟินในช่วงแก๊สโซลีนเกิดปฏิกิริยาการแตกตัวเป็นโมเลกุลขนาดเล็ก และผลจากค่าร้อยละการเปลี่ยนที่สูงขึ้น เนื่องจากการเกิดผลผลิตอื่นๆ ขึ้นมาก มีผลให้สภาพการเลือกแก๊สโซลีนลดลง ซึ่งจากรูปที่ 6-15 ภายใต้อัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อแก๊สออยล์ 3.00 เมื่ออุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นจาก 460 - 480 องศาเซลเซียส สภาพการเลือกแก๊สโซลีนลดลงจาก 0.643 - 0.540 ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Kraemer et al (1990) เมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเพิ่มจาก 500 - 550 องศาเซลเซียส สภาพการเลือกแก๊สโซลีนโดยเฉลี่ยลดลงจาก 0.608 - 0.437



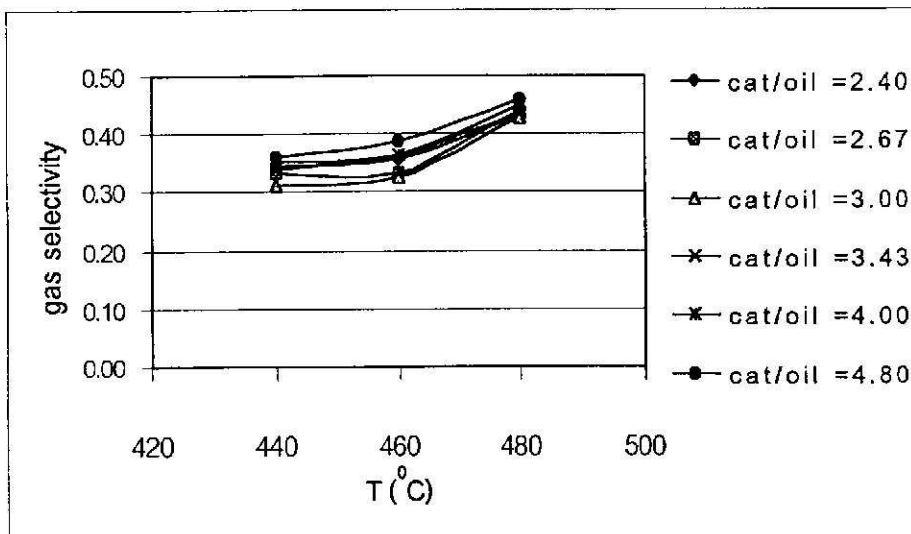
รูปที่ 6-15 ผลของอุณหภูมิต่อสภาพการเลือกแก๊สโซลีน โดยตัวเร่งปฏิกิริยา D

ผลได้และสภาพการเลือกแก๊ส

จากรูปที่ 6-16 และ 6-17 แสดงผลของอุณหภูมิต่อผลได้และสภาพการเลือกแก๊ส ภายใต้ภาวะของอัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อแก๊สออกไซด์ จะเห็นได้ว่าเมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาสูงขึ้นผลได้แก๊สก็มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นด้วย เนื่องจากโมเลกุลไฮโดรคาร์บอนที่มีความยาวโซ่มาก จะมีกัมมันตภาพในการเกิดปฏิกิริยาการแตกตัวสูงกว่าโมเลกุลไฮโดรคาร์บอนที่มีความยาวโซ่สั้น เพราะโมเลกุลขนาดเล็กต้องการ activation energy มากกว่าโมเลกุลที่มีขนาดใหญ่ เช่น จากงานวิจัยของ Kraemer et al (1990) พบว่า activation energy สำหรับการแตกตัวโมเลกุลไฮโดรคาร์บอนในช่วงแก๊สโซลีนมีค่าประมาณ 31.1 kcal/gmol ในขณะที่พลังงานที่ต้องการในการแตกตัวโมเลกุลแก๊สออกไซด์ 10.1 kcal/gmol ดังนั้นที่อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาต่ำๆ (เช่นที่อุณหภูมิ 440 องศาเซลเซียส) การแตกโมเลกุลไฮโดรคาร์บอนโดยส่วนใหญ่จึงให้ผลผลิตเป็นโมเลกุลที่อยู่ในช่วงแก๊สโซลีน แต่เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นผลของอุณหภูมิจะเร่งปฏิกิริยาการแตกตัวทำให้โมเลกุลที่มีขนาดใหญ่และโมเลกุลของแก๊สออกไซด์ที่เกิดจากการแตกตัวมาก่อนแล้ว (แก๊สโซลีน) สามารถที่จะเกิดการแตกตัวซ้ำต่อไปอย่างต่อเนื่อง จนได้ผลผลิตที่มีจำนวนคาร์บอนต่ำๆ ซึ่งเป็นผลผลิตที่อยู่ในสถานะแก๊สได้มากขึ้น (Kraemer et al., 1990 และ Sadeghbeigi, 1995) และเมื่อพิจารณาความสัมพันธ์ระหว่างผลที่ได้กับค่าร้อยละการเปลี่ยน พบว่าที่อุณหภูมิสูงขึ้นสภาพการเลือกแก๊สก็มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นด้วย ซึ่งจะเห็นได้ว่าที่อุณหภูมิ 480 องศาเซลเซียส มีสภาพการเลือกแก๊สสูงสุด และที่อุณหภูมิ 460 องศาเซลเซียส มีค่าสภาพการเลือกแก๊สมากกว่าอุณหภูมิ 440 องศาเซลเซียส เพียงเล็กน้อย ซึ่งผลนี้จะสอดคล้องกับสภาพการเลือกแก๊สโซลีน นั่นคือที่อุณหภูมิ 460 องศาเซลเซียส แสดงสภาพการเลือกแก๊สโซลีนใกล้เคียงกับค่าที่อุณหภูมิ 440 องศาเซลเซียส และถึงแม้ว่าที่อุณหภูมิ 440 องศาเซลเซียส จะให้ผลได้แก๊สที่ต่ำสุด แต่เนื่องจากที่อุณหภูมิต่ำค่าร้อยละการเปลี่ยนก็ต่ำด้วย ดังนั้นสภาพการเลือกแก๊สจึงใกล้เคียงกับที่อุณหภูมิ 460 องศาเซลเซียส



รูปที่ 6-16 ผลของอุณหภูมิต่อผลได้แก๊ส โดยตัวเร่งปฏิกิริยา D



รูปที่ 6-17 ผลของอุณหภูมิต่อสภาพการเลือกแก๊ส โดยตัวเร่งปฏิกิริยา D

บทที่ 7

สรุปและข้อเสนอแนะ

จากการทดลองในงานวิจัยนี้ มีข้อสรุปดังนี้คือ

1. การเตรียมซีโอไลต์โซเดียมวายโดยใช้วัตถุดิบน้ำแก้วชนิดอุตสาหกรรมที่ผลิตภายในประเทศไทย สามารถกระทำได้โดยใช้เทคนิคการเตรียมที่เหมาะสม คือ การใช้สารหล่อผลึกแบบอสัณฐาน (amorphous)
2. ขั้นตอนสำคัญในการสังเคราะห์อาจแบ่งเป็น 4 ขั้นตอน คือ
 - การเตรียมสารหล่อผลึก

สารหล่อผลึกที่ใช้จะต้องมีการเตรียมและองค์ประกอบที่แน่นอน คือ มีสัดส่วนองค์ประกอบเชิงโมลอยู่ในช่วง $(14-17)\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:(14-15)\text{SiO}_2:(290-320)\text{H}_2\text{O}$ และการเตรียมสารหล่อผลึก (initiating agent) หากเตรียมที่อุณหภูมิต่ำจะได้ขนาด seed ที่มีขนาดเล็กและส่งผลให้ผลึกที่จะสังเคราะห์มีสภาพความเป็นผลึก (crystallinity) สูง
 - การก่อเกิดเจล

สัดส่วนองค์ประกอบเชิงโมลของการก่อเกิดเจลจะอยู่ในช่วง $(4-6)\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:(9-11)\text{SiO}_2:(190-200)\text{H}_2\text{O}$ และการเตรียมเจล (gel formation) หากเตรียมที่อุณหภูมิต่ำจะทำให้การก่อเกิดเจลช้าลง แต่มีความสม่ำเสมอ (uniformity) ส่งผลให้ผลึกที่สังเคราะห์ได้มีสภาพความเป็นผลึก (crystallinity) สูง
 - การเกิดผลึก

อุณหภูมิการเกิดผลึกที่สูงจะช่วยให้การก่อเกิดผลึกเกิดขึ้นได้เร็ว โดยการเพิ่มอัตราการละลายเจลและอัตราการเติบโตของผลึก อุณหภูมิที่เหมาะสมคือ $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ จะให้ปริมาณผลึกสูงสุดที่เวลา 12 ชั่วโมง แต่ผลึกจะก่อเกิดเป็นซีโอไลต์ชนิดอื่น เมื่อใช้เวลากการตกผลึกนานมากขึ้น
 - การแยก
3. การเตรียมซีโอไลต์โซเดียมวายโดยไม่ใช้สารหล่อผลึก จะก่อเกิดซีโอไลต์ชนิดอื่นที่ไม่ใช่โซเดียมวาย และการใช้สารหล่อผลึกที่ไม่เหมาะสมอาจใช้เวลาในการเตรียมที่นานมากและขนาดผลึกอาจแตกต่างกัน

4. แก๊สออยล์ที่ใช้ในการทดลองปฏิกิริยาการแตกตัวเตรียมได้จากการกลั่นซ้ำของน้ำมันดีเซลจากโรงกลั่นฝาง โดยมีช่วงจุดเดือด 248-339 °C ค่าความถ่วงจำเพาะที่ 20 °C เท่ากับ 0.820
5. การแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยาของแก๊สออยล์จะขึ้นกับสมบัติต่าง ๆ ของแก๊สออยล์ และประเภทของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ ซึ่งจะเหมาะสมกับแฟกเตอร์ต่าง ๆ เช่น วัตถุประสงค์ สมรรถนะของอุปกรณ์ และความต้องการในการผลิต เป็นต้น
6. อุณหภูมิในการแตกตัวส่งผลอย่างมากต่ออัตราการเปลี่ยน (conversion) โดยอัตราการเปลี่ยนจะเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิที่สูงขึ้น แต่ผลได้และสภาพการเลือกแก๊สโซลีนจะมีค่าสูงสุดที่อุณหภูมิที่เหมาะสม อุณหภูมิที่สูงเกินไปจะเกิดภาวะการแตกตัวมากเกินไป (over cracking) ทำให้ได้ผลผลิตที่เป็นแก๊สมากขึ้น ซึ่งเป็นผลผลิตที่ไม่ต้องการ
7. การแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยาของแก๊สออยล์จากโรงกลั่นฝาง ในภาวะการแตกตัวมาตรฐาน อัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา/น้ำมันเท่ากับ 3.2 ความเร็วปฏิกิริยา 16 ชั่วโมง⁻¹ อุณหภูมิ 460 °C โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงการค้าของโรงกลั่นไทยออยล์ 5 ชนิด จะมีร้อยละการเปลี่ยนในช่วง 59-68 ซึ่งไม่แตกต่างจากแก๊สออยล์มาตรฐานของ RIPP ผลได้แก๊สโซลีน (gasoline yield) ของตัวเร่งปฏิกิริยา D เท่ากับ 46% และค่าสภาพการเลือกแก๊สโซลีน เท่ากับ 66%

บรรณานุกรม

1. Beyer, H. K. and Belenzkaya, I. 1980. Catalysis by Zeolites, Amsterdam, p. 203.
2. Breck, D. W., Blass, H. and Skeels, G. W. 1985. U.S. Patent No. 4503023 (1985).
3. Chang, C. H. 1981. U.S. Patent No. 4273753 (1981).
4. Dewaele, N., Bodart, Z., Gabilica, A. and Nagy, J.B. 1985. Synthesis and characterization of faujasite-types zeolite. Zeolites: synthesis, structure, technology and application. Yugoslavia, Elsevier Science.
5. Eberly, Jr. P.E. and Robson, H.E. 1971. U.S. Patent No. 3591488 (1971).
6. Garralon, G., Fornes, V. and Corma, A. 1988. Zeolites, 8, 268.
7. Ker, G. T. 1966. J.Phy.Chem., 70, 1047
8. Kerr, G. T. 1968. J. Phys. Chem., 72, 2594.
9. Kerr, G. T. 1969. J. Phys. Chem., 73, 2780.
10. Lok, B. M. ,Cannon, T.R. and Messina, C.A. 1983. Zeolite, 3, 238.
11. Lok, B. M. and Ized, T. P. J. 1982. Zeolites, 2, 66.
12. McDaneil, C.V. and Maher, P.K. 1969. U.S. Patent No. 3292192 (1966): 3449070 (1969).
13. Research Institute of Petroleum Processing, SINOPEC, 1997(a) CLY-1 Hydrothermal Aging Unit Manual Instructions.
14. Research Institute of Petroleum Processing, SINOPEC, 1997(b) WFS-1D Catalytic Microactivity Index Test Unit Manual Instructions.
15. Sadeghbeigi, R. 1995. Fluid Catalytic Cracking Handbook. Texas, Houston. Gulf Publishing Company.
16. Satterfield, N.C. 1991. Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice. 2nd ed. Singapore: McGraw-Hill International Edition.
17. Scherzer, J., 1989. Octane-Enhancing, Zeolite FCC Catalysts: Scientific and Technical Aspects. Catal., Rev.-Sci. Eng., 31(3), 215-354.

18. Skeels, G. W. and Breck, D. W. 1983. Proc. 6th Intern. Zeol. Conf., Reno, Nevada.
 19. U.S. Pat. 3,516,786
 20. U.S. Pat. No. 4,178,352
 21. U.S. Pat. No. 4,576,807
 22. Venuto, P.B. and Thomas, H. E. Jr. 1979. Fluid Catalytic Cracking with Zeolite Catalysts. Marcel Dekker. Inc. New York.
 23. Ward, J. W. 1970. J. Catal., 18, 348.
-

ภาคผนวก ก

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 และปรับอัตราการไหลของอากาศเป็น 30 มิลลิลิตร/นาที

3. น้ำ

น้ำที่ใช้ในกระบวนการบ่มเร่งเป็นน้ำที่ผ่านการกำจัดไอออน (deionized) โดยก่อนจะเริ่มการบ่มเร่งตัวเร่งปฏิกิริยาจะต้องเติมน้ำในถังน้ำให้เต็มก่อน

4. การปรับอุณหภูมิ

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

กระบวนการบ่มเร่งตัวเร่งปฏิกิริยา

1. การบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกบรรจุในช่วงกลางของท่อบ่มเร่ง ซึ่งเป็นช่วงที่เป็นไอโซเทอร์มัล (isothermal) โดยมีวิธีการดังนี้

1.1 เติมกระเบื้องรูปวงแหวน (porcelain ring) ลงไปในท่อบ่มเร่งจนถึงช่วงที่เป็นไอโซเทอร์มัล (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 แล้วปิดฝาที่ห้องบ่มเร่ง
 - 1.7 นำห้องบ่มเร่งที่บรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาเรียบร้อยแล้วไปประกอบในเตาเผา (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 ตั้งเวลาในการบ่มเร่งเป็น 6 ชั่วโมง
 - 2.5 ตั้งเวลาที่เครื่องร้องเตือนให้น้อยกว่าเวลาบ่มเร่ง 1 นาที
 - 2.6 กดปุ่ม "heat" เพื่อเริ่มให้ความร้อน
 - 2.7 เปิดเครื่องปั้มน้ำ และตั้งอัตราการไหลเป็น 0.41 มิลลิเมตร/นาที
 3. เริ่มการบ่มเร่งด้วยไอน้ำ

เมื่ออุณหภูมิคงที่ (800 องศาเซลเซียส) ประมาณ 10 –20 นาที ให้กดปุ่ม "start" เพื่อเริ่มการบ่มเร่ง (เครื่องปั้มน้ำจะเริ่มปั้มน้ำ, วาล์วน้ำจะเปิด , วาล์วอากาศจะปิด และเวลาในการบ่มเร่งจะเริ่มโดยอัตโนมัติ)
 4. Pro-Air Stripping

เมื่อเวลาในการบ่มเร่งผ่านไปตามเวลาที่ตั้งไว้ (6 ชั่วโมง) เครื่องจะร้องเตือน , เครื่องปั้มน้ำจะหยุด , วาล์วน้ำจะปิด , และวาล์วอากาศจะเปิดโดยอัตโนมัติ หลังจากเวลา post air stripping ผ่านไปประมาณ 10 นาทีก็สามารถปิดเครื่องและปิดถังอากาศได้ และนำห้องบ่มเร่งออกปล่อยให้เย็น จากนั้นจึงเอาตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากห้องบ่มเร่ง และทำการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากกระเบื้องรูวงแหวนจากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปเก็บในขวดเพื่อนำไปทดสอบด้วยเครื่อง MAT Unit ต่อไป

ภาคผนวก ข.

การทดสอบจุกัมมันตภาพด้วยเครื่อง 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 เพื่อใช้ทดสอบ activity index ของตัวเร่งปฏิกิริยา

1. การเกิดปฏิกิริยาและระบบการเก็บผลผลิต

ระบบประกอบด้วยเครื่องปฏิกรณ์ , ตัวให้ความร้อน (heating furnace) , อ่างควบแน่นและหลอดเก็บผลผลิต

เครื่องปฏิกรณ์เป็นหัวใจของระบบปฏิกิริยาซึ่งเป็นตำแหน่งที่เกิดปฏิกิริยาการแตกตัว screw bar เป็นส่วนบนของเครื่องปฏิกรณ์ เป็นตำแหน่งที่ทำให้สารป้อนกลายเป็นไอ ถัดลงไปจาก screw bar เป็นช่วงไอโซเทอร์มัล (isothermal) ซึ่งมีความยาวประมาณ 7 เซนติเมตร เป็นตำแหน่งที่เติมตัวเร่งปฏิกิริยา ด้านล่างเป็นทางออกของผลผลิต ซึ่งจะถูกรวบรวมโดยใช้หลอดเก็บตัวอย่างโดยผ่านเข็มยาวที่เชื่อมต่อกันโดยการใช้ท่ออย่าง 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 Shimandan (Shimudzu), Japan เพื่อใช้ควบคุมอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์ให้มีช่วง isothermal มีความยาวมากกว่า 7 เซนติเมตร โดยใช้ตัวให้ความร้อนเพียงตัวเดียว

ตัวควบคุม PLC ซึ่งควบคุมป้อนฉีดสารป้อน และวาล์วหกทาง มีการดำเนินการดังนี้ (ภาพประกอบ 31)

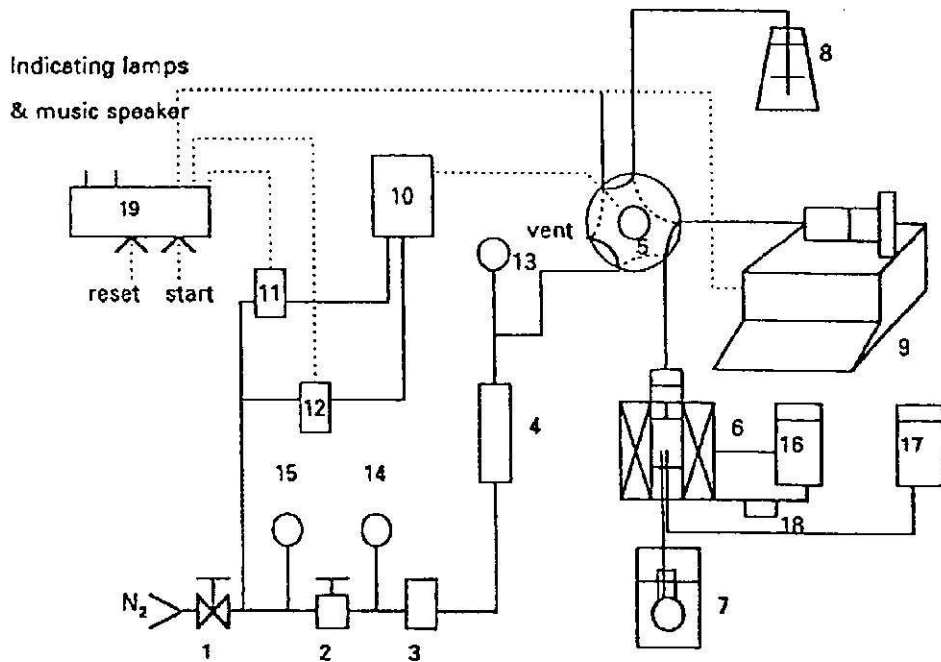
4.1 ขั้นตอนการเตรียม : เมื่อเปิดเครื่อง MAT Unit ในขณะที่เปิดถังแก๊สไนโตรเจน PLC จะควบคุมให้วาล์วหกทางอยู่ในตำแหน่งที่เป็นเส้นประ (ภาพประกอบ 31) ในช่วงนี้เป็นการ pre-stripping

4.2 ขั้นตอนการฉีดสารป้อน : หลังจากที่อุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์คงที่ ให้กดปุ่ม "start" ซึ่งมีผลให้วาล์วหกทางเปลี่ยนตำแหน่งเป็นเส้นทึบ ในขณะที่หลอดฉีดสารป้อน ซึ่งบรรจุสารป้อนอยู่ภายในจะเคลื่อนไปข้างหน้า 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

รูปที่ A-1. process diagram ของเครื่อง MAT unit

5. การทำงานด้วยโปรแกรม PC

โปรแกรมถูกออกแบบมาเพื่อทำงานกับเครื่อง WFS-1D MAT Unit เพื่อใช้ในการเปลี่ยน หรือเก็บรักษาข้อมูลการทดสอบ, 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 ในหน้าต่างนี้ประกอบ

ด้วยชุดคำสั่ง

- “ 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 จากนั้นเติมตัวเร่งปฏิกิริยา ลงไปในเครื่องปฏิกรณ์ 5 กรัม (ซึ่งน้ำหนักด้วยเครื่องชั่งทศนิยม 3 ตำแหน่ง)
3. นำเครื่องปฏิกรณ์ใส่ใน furnace และต่อกับวาล์วหกทางของเครื่อง MAT Unit
4. เมื่ออุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์คงที่ ประมาณ 5 นาที นำหลอดเก็บผลผลิตมาเชื่อมต่อกับเครื่องปฏิกรณ์ด้วยท่ออย่าง และใช้เข็มฉีดยาแทงท่ออย่าง เพื่อเป็นทางออกของผลผลิตที่เป็นแก๊ส และจุ่มหลอดเก็บตัวอย่างในอ่างควบคุมที่บรรจุด้วย น้ำกับน้ำแข็ง
5. กดปุ่ม “ START “ เครื่องจะทำงานโดยอัตโนมัติ เริ่มจากฉีดสารป้อนเข้า เครื่องปฏิกรณ์ , suction , squeezing และ post-stripping เมื่อ stripping ครบ 10 นาที จะมีเสียงดนตรีเตือน เป็นการบอกว่าการทดสอบได้เสร็จสิ้นแล้ว
6. เอาหลอดเก็บผลผลิตออกจากเครื่องปฏิกรณ์ และทำการเข็ดน้ำให้แห้ง แล้วนำไปชั่งน้ำหนัก เพื่อบันทึกน้ำหนักของผลผลิตที่เป็นของเหลว จากนั้นนำไปเก็บไว้ในตู้เย็น เพื่อทำการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง GC ต่อไป โดยเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยน (conversion) ในรูปของเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักแสดงได้โดย

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

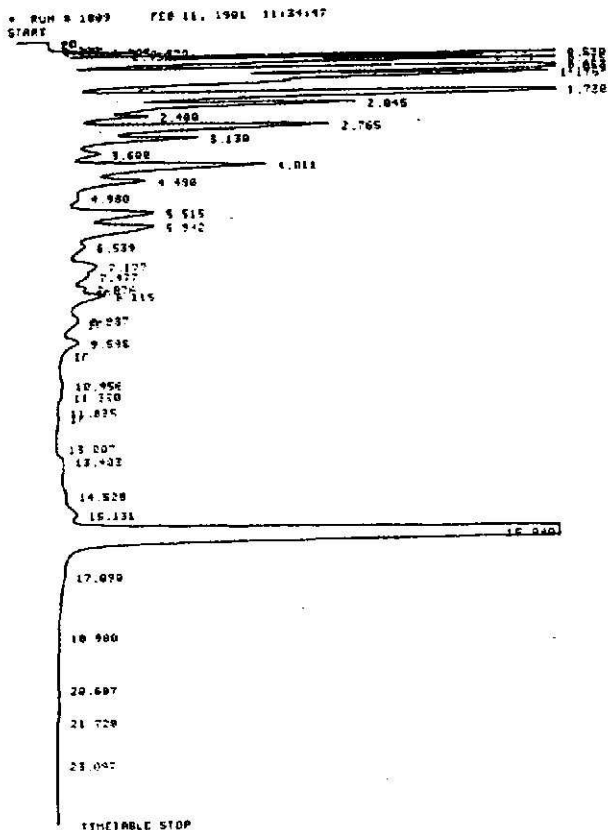
โดย

A = เปอร์เซ็นต์การแตกตัวของ C_{16} ที่วิเคราะห์จากเครื่อง GC ,
เปอร์เซ็นต์โดยน้ำ

หนัก

B = ผลผลิตในรูปของเหลวที่ได้จากการแตกตัวด้วยเครื่อง MAT unit ,
กรัม

C = น้ำหนักของสารป้อน , กรัม



RUN# 1609 FEB 11, 1991 11:24:47

AREA	RT	AREA	TYPE	WIDTH	AREA
200	4418	MM	824	80127	
265	28209	MM	835	20010	
318	446215	MM	848	12832	
370	877299	MM	869	25211	
425	1292619	MM	873	57121	
520	10375312	SMM	899	297999	
571	5210493	SMM	855	169377	
715	11055000	S-M	865	318241	
845	18454908	SMM	869	538846	
1045	11977218	S-M	879	342966	
1175	25465024	SMM	212	728596	
1300	26023352	SMM	175	744759	
2045	13424295	S-M	179	505519	
2400	9023111	SM	162	87525	
2745	16471424	SMM	224	443159	
3120	4416259	SM	179	126829	
3490	3513094	MM	290	100899	
4011	24135297	MM	267	405969	
4450	19633215	MM	295	197675	
4930	2499892	MM	369	71783	
5315	8161852	MM	320	234882	
5942	9629422	MM	380	278519	
6539	2297368	MM	487	97674	
7177	4396646	MM	488	122253	
7477	24228781	MM	284	71590	
7876	1659807	MM	287	48015	
8116	5043852	MM	395	144849	
8597	3716488	MM	566	106730	
9559	2422599	MM	541	98491	
10354	16882511	MM	629	18267	
11320	918531	MM	374	28607	
11825	1126231	MM	769	32343	
13007	312316	MM	518	88569	
13483	2151246	MM	866	62641	
142629	1676534	MM	516	140147	
15131	2777866	MM	483	179776	
15848	114819003	SMM	303	329739	
17099	825636	SM	276	25721	
18330	21380952	MM	1115	37361	
20627	910677	MM	890	17521	
21729	1173710	MM	1284	33707	
23097	11506170	MM	2162	43254	

TOTAL AREA=3.481E+09
MUL FACTOR=1.000E+00

รูปที่ A-2. กราฟที่ได้จากการวิเคราะห์ผลผลิตที่เป็นของเหลวด้วยเครื่อง GC