

การเสื่อมประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์โมลิบดีนัมบนอะลูมินาในปฏิกิริยา
ไฮโดรจิเนชันของสารประกอบซัลเฟอร์



นาย ปรัชญา วารสิทธิ์

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2553

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

DEACTIVATION OF COBALT-MOLYBDENUM/ALUMINA CATALYST IN
HYDROGENATION OF SULFUR COMPOUNDS



Mr. Prudya Warasit

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Engineering Program in Chemical Engineering

Department of Chemical Engineering

Faculty of Engineering

Chulalongkorn University

Academic Year 2010

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์

การเสื่อมประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์
โมลิบดีนัมบนอะลูมินาในปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันของ
สารประกอบซัลเฟอร์

โดย

นายปรัชญา วารสิทธิ์


สาขาวิชา

วิศวกรรมเคมี


อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

รองศาสตราจารย์ ดร.บวรเจต จงสมจิตร


คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วน
หนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาโทบัณฑิต

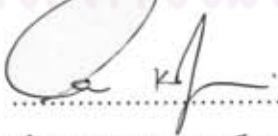

..... คณบดีคณะวิศวกรรมศาสตร์
(รองศาสตราจารย์ ดร.บุญสม เลิศนირ์วงศ์)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์


..... ประธานกรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อนงค์นาฏ สมหวังธนโรจน์)


..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(รองศาสตราจารย์ ดร.บวรเจต จงสมจิตร)


..... กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.จงใจ ปันประณต)


..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.โอกร เมฆาสวรรณดำรง)

ปรัชญา วารสิทธิ์ : การเสื่อมประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์โมลิบดีนัมบน
อะลูมินาในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของสารประกอบซัลเฟอร์. (DEACTIVATION OF
COBALT-MOLYBDENUM/ALUMINA CATALYST IN HYDROGENATION OF
SULFUR COMPOUNDS) อ. ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: รศ. ดร. บรรเจิด จงสมจิตร,
63 หน้า.

การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันโคบอลต์โมลิบดีนัมบนอะลูมินา
(Co-Mo/Al₂O₃) ได้ถูกศึกษาในงานวิจัยนี้ ตัวอย่างตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกใช้งานจริงภายใต้
อุณหภูมิ 280 – 400 องศาเซลเซียส ความดัน 0.2 - 0.5 บาร์ ใช้งาน 1 ปีในระบบการบำบัด
ก๊าซไข่เน่า ถูกนำมาศึกษาลักษณะการเสื่อมสภาพด้วยวิธีต่างๆ ได้แก่ เอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์
(XRF), วัดพื้นที่ผิว (BET) ,กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM), เอ็กซ์เรย์โฟโต
อิเล็กตรอนสเปกโทรสโคปี (XPS), เครื่องวิเคราะห์ผลึก (XRD) และ รามานสเปกโทรสโคปี
(Raman Spectroscopy) เพื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยังไม่ผ่านการใช้งาน พบว่าการ
เสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวนี้ ได้แก่ การเกิดโค้กและการหลอมรวมของโลหะว่องไว
กลายเป็นสารประกอบ CoMoO₄ ผลการทดลองหาสภาวะที่เหมาะสมต่อการเกิดปฏิกิริยาของ
ตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Mo /Al₂O₃ คือช่วงอุณหภูมิ 330-340 องศาเซลเซียส เพราะสามารถบำบัด
ก๊าซไข่เน่าได้ถึง 98.5 – 99 เปอร์เซ็นต์



ศูนย์วิทยทรัพยากร จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี..... ลายมือชื่อนิติศ..... ปรัชญา วารสิทธิ์.....
สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี..... ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก.....
ปีการศึกษา 2553.....

5271491721: MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEYWORDS : COBALT/ MOLYBDNUM/ ALUMINA/ HYDROGENATION/ TAIL GAS
OF CLAUS PROCESS UNITS/ DEACTIVATED FORMATION

PRUDYA WARASIT : DEACTIVATION OF COBALT-MOLYBDNUM /ALUMINA
CATALYST IN HYDROGENATION OF SULFUR COMPOUNDS. ADVISOR :
ASSOC.PROF. BUNJERD JONGSOMJIT, Ph.D., 63 pp.

The deactivation for the commercial hydrogenation catalyst Co-Mo/Al₂O₃ was investigated in this research. The sample was collected from real reaction of catalyst used at temperature ranged from 280 – 400 °C under pressure of 0.2 -0.5 bar for the life time of 1 year in Tail gas of Claus process units. The fresh and spent catalysts were analyzed by XRF, BET, SEM, XPS, XRD and RAMAN SPECTROSCOPY. Then, the characteristics of the fresh and spent catalysts were identified. Found that the deactivation of the catalyst species are coking and sintering of active metal becoming compound is CoMoO₄. Appropriate for the reaction of the catalyst Co-Mo/Al₂O₃ is the temperature range 330-340 °C. It can be treated H₂S gas by Claus Process up to 98.5 to 99 percent.

Department : ...Chemical Engineering

Student's Signature Prudya Warasit

Field of Study : ...Chemical Engineering

Advisor's Signature Bunjerd Jongsomjit

Academic Year : 2010.....

กิตติกรรมประกาศ

โครงการวิจัยนี้สำเร็จได้ด้วยความกรุณาของ รศ.ดร.บรรเจิด จงสมจิตร อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการวิจัย ผู้ซึ่งให้ความรู้ชี้แนะแนวทางในการทำงานเป็นแรงบันดาลใจให้ผู้ศึกษาเกิดความมุ่งมั่นที่จะทำการศึกษาให้สำเร็จในเวลาที่กำหนด ตลอดจนให้ความเมตตา เอาใจใส่ และให้กำลังใจแก่ผู้ศึกษาตลอดมา ผู้ศึกษากราบขอบพระคุณเป็นอย่างสูง

ขอขอบพระคุณ ผศ.ดร.อนงค์นาฏ สมหวังธนโรจน์ ประธานสอบโครงการวิจัยที่ให้ความเมตตา และให้คำชี้แนะเสมอมา ขอขอบพระคุณ ผศ.ดร.จุงใจ ปั้นประณต กรรมการสอบโครงการวิจัยวิทยานิพนธ์ ที่ได้ให้ข้อเสนอแนะในการแก้ไขให้โครงการวิจัยมีความสมบูรณ์ยิ่งขึ้น และขอขอบพระคุณ ผศ.ดร. โอบร เมฆาสุวรรณดำรง กรรมการและผู้ทรงคุณวุฒิภายนอกที่ให้ข้อเสนอแนะที่เป็นประโยชน์ต่อการวิจัยครั้งนี้ และขอขอบพระคุณคณาจารย์คณะวิศวกรรมศาสตร์ สาขาวิศวกรรมเคมี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยทุกท่านที่ให้ความรู้และให้กำลังใจในการศึกษาตลอด

ขอขอบคุณ คุณเบญจพล นิธิเจริญวงศ์ ในความช่วยเหลือทุกๆด้านในการทำวิจัยในครั้งนี้

ขอขอบพระคุณครอบครัว ที่คอยห่วงใย เป็นกำลังใจและช่วยสนับสนุนให้ผู้ศึกษามีกำลังใจ มีความมุ่งมั่นและพยายามและมีความอดทนต่อสู้กับอุปสรรคต่าง ๆ จนทำให้การศึกษาโครงการวิจัยฉบับนี้สำเร็จลุล่วงด้วยดี

ท้ายที่สุดนี้คุณค่าและประโยชน์ที่มีอยู่ในโครงการวิจัยนี้ ผู้ศึกษาขอมอบแด่ผู้ที่ต้องการศึกษาค้นคว้า เพื่อความเจริญก้าวหน้าของตัวท่านและประเทศชาติต่อไป

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ณ
สารบัญภาพ.....	ญ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตของการวิจัย.....	3
บทที่ 2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	4
2.1 แนวคิดและทฤษฎี.....	4
2.1.2 ระบบบำบัดก๊าซไข่เน่า (Claus Process).....	4
2.1.2 ระบบบำบัดหางก๊าซ (Tail Gas Treatment process).....	6
2.1.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาในรูปสารประกอบซัลไฟด์ (Sulfidation).....	7
2.1.4 ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันบนตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Mo/Al ₂ O ₃	8
2.1.5 ตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Mo/Al ₂ O ₃	9
2.1.5.1 อะลูมินา (Alumina)	9
2.1.5.2 โคบอลต์-โมลิบดีนัม/อะลูมินา (Co-Mo/Al ₂ O ₃).....	10
2.1.5.3 การเสื่อมประสิทธิภาพของ (Co-Mo/Al ₂ O ₃).....	11
2.2 เอกสารผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	12
บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย.....	16
3.1 ตัวอย่างตัวเร่งปฏิกิริยา.....	16
3.2 วิธีการวิเคราะห์คุณลักษณะตัวเร่งปฏิกิริยา.....	16
3.3 การทดลองหาสภาวะที่เหมาะสมต่อการเกิดปฏิกิริยา.....	18
3.4 วิธีดำเนินการวิจัย.....	21
บทที่ 4 ผลการวิเคราะห์ข้อมูล.....	22
4.1 วิธีการวิเคราะห์คุณลักษณะตัวเร่งปฏิกิริยา.....	23
4.1.1 เครื่องเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์ (XRF).....	23

	ช หน้า
4.1.2 การหาพื้นที่ผิวและปริมาตร (BET).....	24
4.1.3 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM).....	25
4.1.4 เครื่องวิเคราะห์ผลึก (XRD).....	34
4.1.5 เครื่องเอกซเรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโตรสโคปี (XPS).....	35
4.1.6 เครื่องรามานสเปกโตรสโคปี (Raman Spectroscopy).....	37
4.1.7 เครื่องศึกษาการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักอาศัยคุณสมบัติ ทางความร้อน (TGA).....	38
4.1.8 เครื่องศึกษาการออกซิเดชัน (TPO).....	39
4.2 การหาสภาวะที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยาของ Co-Mo/Al ₂ O ₃	40
4.2.1 ความสัมพันธ์ของปริมาณอากาศกับปริมาณ ก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์.....	41
4.2.2 ความสัมพันธ์ของปริมาณก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์กับอุณหภูมิ ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	42
4.2.3 ความสัมพันธ์ของปริมาณก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์กับก๊าซไข่เน่า (H ₂ S) ทางเข้า.....	43
4.2.4 ความสัมพันธ์ของก๊าซไข่เน่า(H ₂ S) ที่ทางออกกับอุณหภูมิของ ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	44
บทที่ 5 สรุปผลการศึกษา อภิปรายผล และข้อเสนอแนะ.....	46
รายการอ้างอิง.....	48
ภาคผนวก.....	52
ภาคผนวก ก ผลเครื่องเอกซเรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโตรสโคปี (XPS) อื่นๆ.....	53
ภาคผนวก ข การหาคำนวณขนาดของผลึกจากการทดลอง XRD.....	57
ภาคผนวก ค IDEAL CLAUS REACTION	60
ภาคผนวก ง CHROMATOGRAM OF ACID GAS IN CLAUS PROCESS.....	61
ภาคผนวก จ ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	63

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
4.1 คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Mo/Al ₂ O ₃ จากบริษัทผู้ผลิต.....	22
4.2 องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Mo/Al ₂ O ₃ จากเครื่อง XRF.....	23
4.3 พื้นที่ผิวและปริมาตรของตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Mo/Al ₂ O ₃	24
4.4 ผลการวิเคราะห์ตัวอย่างก๊าซตั้งต้นและก๊าซผลิตภัณฑ์.....	40
ข.1 ขนาดของผลึกต่างๆในตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Mo/Al ₂ O ₃ สมการของเซอเรอร์.....	59



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญภาพ

รูปที่		หน้า
2.1	การแสดงระบบบำบัดก๊าซไชน่า (Claus Process).....	5
2.2	การแสดงระบบบำบัดหางก๊าซ (Tail Gas Treatment process).....	6
2.3	การแสดงความเสถียรทางความร้อนของอะลูมินาในเฟสต่างๆ.....	10
3.1	การแสดงจุดเก็บตัวอย่าง sample point I.....	18
3.2	การแสดงจุดเก็บตัวอย่าง sample point I และ sample point II.....	20
3.3	การแสดงวิธีดำเนินการวิจัย.....	21
4.1	ภาพถ่ายตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยังไม่ได้ใช้งานจาก SEM ด้วยกำลังขยาย 500 เท่า.....	25
4.2	ภาพถ่ายตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยังไม่ได้ใช้งานจาก SEM ด้วยกำลังขยาย 1000 เท่า.....	26
4.3	ภาพถ่ายตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยังไม่ได้ใช้งานจาก SEM ด้วยกำลังขยาย 5000 เท่า.....	27
4.4	ภาพถ่ายตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยังไม่ได้ใช้งานจาก SEM ด้วยกำลังขยาย 30000 เท่า.....	28
4.5	ภาพถ่ายตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านการใช้งานแล้วจาก SEM ด้วยกำลังขยาย 500 เท่า.....	29
4.6	ภาพถ่ายตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านการใช้งานแล้วจาก SEM ด้วยกำลังขยาย 1000 เท่า.....	30
4.7	ภาพถ่ายตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านการใช้งานแล้วจาก SEM ด้วยกำลังขยาย 5000 เท่า.....	31
4.8	ภาพถ่ายตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านการใช้งานแล้วจาก SEM ด้วยกำลังขยาย 15000 เท่า....	32
4.9	ภาพถ่ายตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านการใช้งานแล้วจาก SEM ด้วยกำลังขยาย 30000 เท่า....	33
4.10	X-Ray Diffractogram ของตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Mo/Al ₂ O ₃	34
4.11	ผล XPS ต่อตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Mo/Al ₂ O ₃ ที่ยังไม่ได้ใช้งานในช่วงของ Molybdenum..	36
4.12	ผล XPS ต่อตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Mo/Al ₂ O ₃ ที่ผ่านการใช้งานแล้วในช่วงของ Molybdenum.....	36
4.13	ผลรามานเปกโตรสโคปี ต่อตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Mo/Al ₂ O ₃ ที่ยังไม่ได้ใช้งาน.....	37
4.14	การทดลอง TGA ต่อตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Mo/Al ₂ O ₃	38
4.15	ผลการทดลอง TPO ต่อตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Mo/Al ₂ O ₃ ที่ผ่านการใช้งานแล้ว.....	39
4.16	ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณอากาศที่ป้อนกับก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์.....	41
4.17	ความสัมพันธ์ก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์กับอุณหภูมิทางออกถึงปฏิกรณ์.....	42
4.18	ความสัมพันธ์ก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์กับก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่ทางเข้า.....	43
4.19	ความสัมพันธ์ระหว่างก๊าซไชน่า (H ₂ S) ที่ทางออกกับอุณหภูมิของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	44
ก.1	ผล XPS ต่อตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Mo/Al ₂ O ₃ ที่ยังไม่ได้ใช้งานในช่วงของ Cobalt.....	53
ก.2	ผล XPS ต่อตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Mo/Al ₂ O ₃ ที่ใช้งานแล้วในช่วงของ Cobalt.....	53

รูปที่	หน้า
ก.3 ผล XPS ต่อตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Mo/Al ₂ O ₃ ที่ยังไม่ได้ใช้งานในช่วงของ Aluminium...	54
ก.4 ผล XPS ต่อตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Mo/Al ₂ O ₃ ที่ผ่านการใช้งานแล้วในช่วงของ Aluminium	54
ก.5 ผล XPS ต่อตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Mo/Al ₂ O ₃ ที่ยังไม่ได้ใช้งานในช่วงของ Sulfur.....	55
ก.6 ผล XPS ต่อตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Mo/Al ₂ O ₃ ที่ผ่านการใช้งานแล้วในช่วงของ Sulfur....	55
ก.7 ผล XPS ต่อตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Mo/Al ₂ O ₃ ที่ผ่านการใช้งานแล้วในช่วงของ Carbon..	56
ก.8 ผล XPS ต่อตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Mo/Al ₂ O ₃ ที่ผ่านการใช้งานแล้วในช่วงของ Carbon..	56
ข.1 กราฟแสดงค่าความกว้างของพีคของ CoMoO ₄ ที่ครึ่งหนึ่งของความสูงที่มากที่สุด....	58
ง.1 ตัวอย่าง Chromatogram ของก๊าซทางเข้าถึงปฏิกรณ์.....	61
ง.2 ตัวอย่าง Chromatogram ของก๊าซทางออกถึงปฏิกรณ์.....	62

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ในยุคปัจจุบันอุตสาหกรรมเป็นธุรกิจที่ต้องแข่งขันกันอย่างสูง นอกจากคุณภาพของผลิตภัณฑ์แล้ว ต้นทุนการผลิตยังเป็นปัจจัยสำคัญเพื่อความอยู่รอดของผู้ประกอบการ การใช้ทรัพยากรอย่างคุ้มค่าจึงเป็นแนวทางปฏิบัติที่นิยมใช้อย่างแพร่หลาย ส่วนในด้านสิ่งแวดล้อมนั้นก็เป็นเรื่องที่ต้องตระหนักถึง ปริมาณการเพิ่มขึ้นของมลพิษทางอากาศอย่างรวดเร็ว สืบเนื่องมาจากการปล่อยก๊าซพิษจากโรงงานอุตสาหกรรม เช่น ก๊าซคาร์บอนมอนนอกไซด์ (CO), ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂), ก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO₂) และก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H₂S) กลายเป็นวิกฤตการณ์สิ่งแวดล้อมที่ต้องเร่งแก้ไข ก๊าซพิษเหล่านี้ล้วนเป็นสาเหตุหลักของการเกิดปรากฏการณ์เรือนกระจก (Green house effect) และ ฝนกรด (Acid rain) เป็นต้น หน่วยงานราชการจึงมีมาตรการในการควบคุมมลพิษโดยใช้กฎหมายบังคับปริมาณความเข้มข้นของก๊าซพิษชนิดต่างๆที่โรงงานอุตสาหกรรมจะสามารถปล่อยได้ผู้ประกอบการจำเป็นต้องปฏิบัติตามอย่างเคร่งครัด

ก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์หรือก๊าซไข่เน่าจำนวนมากเกิดขึ้นจากกระบวนการกลั่นน้ำมันดิบ, อุตสาหกรรมเหมืองแร่หรือแม้แต่ในอุตสาหกรรมเคมีบางประเภทก็สามารถทำให้เกิดก๊าซไข่เน่าได้ ก๊าซไข่เน่ามีกลิ่นเหม็นและความเป็นพิษรุนแรงมาก จำเป็นต้องมีกระบวนการบำบัดที่เหมาะสมก่อนปล่อยสู่บรรยากาศ ระบบบำบัดก๊าซไข่เน่าที่นิยมใช้กันอย่างแพร่หลายได้แก่ ระบบ Claus Process เพราะนอกจากจะกำจัดก๊าซไข่เน่าได้ในปริมาณมากแล้วยังสามารถเปลี่ยนก๊าซไข่เน่าให้กลายเป็นกำมะถันซึ่งเป็นสารที่มีความเป็นพิษน้อยกว่าและสามารถใช้ประโยชน์ได้อีกด้วย [1]

ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอล-โมลิบดีนัมบนอะลูมินา (Co-Mo/Al₂O₃) นิยมใช้กันอย่างแพร่หลายในอุตสาหกรรมปิโตรเคมี โดยเฉพาะอย่างยิ่งในกระบวนการแยกกำมะถันออกจากสารประกอบไฮโดรคาร์บอน (Hydrodesulfurization) [2] เพื่อให้ น้ำมันเชื้อเพลิงมีความสะอาดเพื่อลดมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม นอกจากนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ได้ถูกพัฒนาเพื่อใช้ในกระบวนการบำบัดก๊าซไข่เน่าอีกด้วย

ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอล-โมลิบดีนัมบนอะลูมินา (Co-Mo/Al₂O₃) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในระบบ Claus Process เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการทำงานของระบบให้ดีขึ้น จนสามารถบำบัดก๊าซไข่เน่าให้น้อยลงจนทำให้ความเข้มข้นของก๊าซพิษที่ปล่อยสู่บรรยากาศมีค่าน้อยกว่าที่กฎหมาย

กำหนด ($H_2S < 100$ ppm , $SO_2 < 500$ ppm) ปกติตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอล-โมลิบดีนัมบนอะลูมินาในระบบบำบัดก๊าซไซเน่าจะมีอายุการใช้งานประมาณ 3-5 ปี [1] การเสื่อมประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนเวลาอันควรเกิดขึ้นได้หากมีการใช้งานการตัวเร่งปฏิกิริยาในสภาวะที่ไม่เหมาะสม การเสื่อมประสิทธิภาพ เกิดขึ้นได้จากหลายสาเหตุ เช่น poisoning , sintering หรือ fouling [3]

การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอล-โมลิบดีนัมบนอะลูมินา ($Co-Mo/Al_2O_3$) ส่งผลกระทบโดยตรงต่อประสิทธิภาพของระบบบำบัดก๊าซไซเน่า เพราะทำให้ระบบไม่สามารถควบคุมมลพิษทางอากาศที่ถูกลบออกจากระบบและอาจเกินค่าควบคุมที่ทางกฎหมายกำหนดได้ระบบการผลิตหลักจำเป็นต้องหยุดเพื่อเปลี่ยนตัวตัวเร่งปฏิกิริยาโดยเร่งด่วน อย่างไรก็ตามตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอล-โมลิบดีนัมบนอะลูมินา เป็นสินค้าที่ต้องนำเข้าจากต่างประเทศเท่านั้น จึงเป็นเหตุผลที่ทำให้การเปลี่ยนตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ไม่สามารถทำได้ในเวลาอันรวดเร็ว

แรงจูงใจที่ทำให้เกิดการศึกษานี้มาจากการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนเวลาอันควรมีผลเสียคือทำให้บริษัทมีต้นทุนการผลิตสูงขึ้นเพราะจำเป็นต้องสั่งซื้อตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่จากต่างประเทศนอกจากนั้นในระหว่างที่ตัวเร่งปฏิกิริยาเริ่มเสื่อมสภาพและรอการเปลี่ยนตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่นั้นระบบบำบัดก๊าซไซเน่าจะไม่สามารถทำงานได้เต็มประสิทธิภาพทำให้มีมลพิษทางอากาศสูงเกินข้อบังคับของกฎหมายกำหนดเพื่อเป็นการลดปัญหาดังที่ได้กล่าวมา การศึกษาการเสื่อมประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอล-โมลิบดีนัมบนอะลูมินา ($Co-Mo/Al_2O_3$) ในครั้งนี้จึงเกิดขึ้น

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

ศึกษาคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอล-โมลิบดีนัมบนอะลูมินา ($Co-Mo/Al_2O_3$) ที่ผ่านการใช้งานภายใต้สภาวะการใช้งานจริงเป็นเวลา 1 ปีในระบบบำบัดก๊าซไซเน่า (Claus Process) เพื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยัง ด้วยเทคนิคการวิเคราะห์คุณลักษณะต่างๆกัน เพื่อหาสาเหตุการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาและศึกษาสภาวะที่เหมาะสมต่อการเกิดปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอล-โมลิบดีนัมบนอะลูมินา ($Co-Mo/Al_2O_3$)

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

- 1.3.1 ศึกษาวิจัยที่เกี่ยวข้องกับตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอล-โมลิบดีนัมบนอะลูมินา (Co- Mo/Al₂O₃)
- 1.3.2 ศึกษาคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Mo/Al₂O₃ที่ยังไม่ใช้งาน ด้วยเครื่องมือ ได้แก่ XRF, BET, SEM, XRD, XPS และ Raman Spectroscopy
- 1.3.3 ศึกษาคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Mo/Al₂O₃ที่ผ่านการใช้งานสถานะจริงในระบบบำบัดก๊าซไข่เน่า (Claus Process) เป็นระยะเวลา 1 ปี ด้วยเครื่องมือ ได้แก่ XRF, BET, SEM, XRD, XPS, Raman Spectroscopy, TGA และ TPO
- 1.3.4 เปรียบเทียบผลการศึกษาคุณลักษณะที่แตกต่างกันระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้งานแล้วกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยังไม่ได้ใช้งานเพื่อวิเคราะห์ประเภทของการเสื่อมสภาพบนตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Mo/Al₂O₃ที่ใช้งานแล้ว
- 1.3.5 ทดลองหาสภาวะองค์ประกอบของสารประกอบซัลเฟอร์ในบำบัดก๊าซไข่เน่า (Claus Process) ที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยาผ่านตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Mo/Al₂O₃ โดยวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือ Gas Chromatography
- 1.3.6 สรุปผลการศึกษา

บทที่ 2

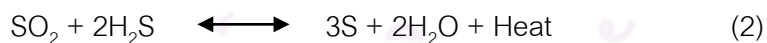
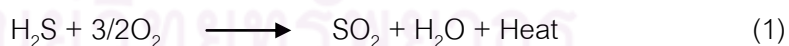
เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 แนวคิดและทฤษฎี

2.1.1 ระบบบำบัดก๊าซไข่เน่า (Claus Process)

ก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H_2S) หรือก๊าซไข่เน่าปริมาณมาก เกิดขึ้นจากการกลั่นน้ำมันดิบ เพื่อลดปริมาณสารประกอบกำมะถันที่มีอยู่ในน้ำมัน ทางด้านก๊าซธรรมชาติเองก็มีไฮโดรเจนซัลไฟด์เจือปนอยู่ปริมาณพอ สมควรและจะต้องแยกออกมาก่อนนำมาใช้งานหรือแม้กระทั่งในโรงงานอุตสาหกรรมเคมีบางประเภทยังทำให้เกิดก๊าซไข่เน่าขึ้นในระหว่างกระบวนการผลิตอีกด้วย

ก๊าซไข่เน่า เป็นสารอันตรายที่มีกลิ่นเหม็นรุนแรงและมีความเป็นพิษสูงมาก กระบวนการบำบัดก๊าซไข่เน่าแบบ Claus Process คือการเปลี่ยนรูปก๊าซไข่เน่าให้กลายเป็นกำมะถันซึ่งเป็นธาตุที่เสถียรกว่าและไม่เป็นอันตรายโดยกำมะถันยังสามารถนำไปเป็นวัตถุดิบในการผลิตกรดซัลฟูริก (H_2SO_4) โดยกระบวนการเกิดปฏิกิริยาของระบบ Claus Process นั้นเริ่มจากการผ่านก๊าซไข่เน่าที่มีความเข้มข้นสูงเข้าไปยังเตาเผาที่มีความร้อนสูงเกินกว่า $1000\text{ }^{\circ}C$ เพื่อทำการออกซิไดส์บางส่วนด้วยอากาศ ทำให้ก๊าซไข่เน่าส่วนหนึ่งถูกเปลี่ยนรูปกลายเป็นก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO_2) ในขณะที่เองก๊าซไข่เน่าที่ไม่ได้ถูกออกซิไดส์จะเข้าทำปฏิกิริยากับก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ที่เกิดขึ้นมาใหม่กลายเป็นก๊าซกำมะถัน [4]

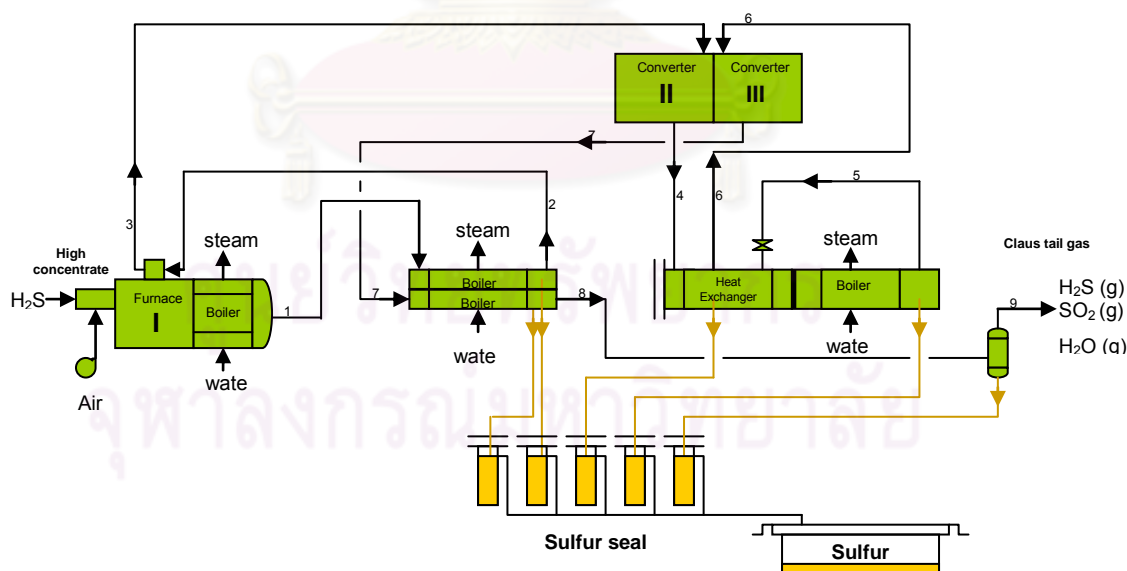


เมื่อปฏิกิริยาดำเนินต่อไปก๊าซกำมะถันในระบบจะเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ การที่จะให้ระบบอยู่ในสภาวะสมดุลอีกครั้ง จำเป็นต้องนำก๊าซกำมะถันที่เกิดขึ้นออกจากระบบ โดยในขั้นตอนนี้สามารถทำได้โดยการลดอุณหภูมิของระบบลงเพื่อให้ก๊าซกำมะถันควบแน่นและสามารถถ่ายออกจากระบบได้

เนื่องจากออกซิเจนที่ใช้ในปฏิกิริยาที่ (1) ได้จากการบ่อนอากาศเข้าไปดังนั้นจึงมีก๊าซไนโตรเจนจำนวนมากเหลือและไม่ทำปฏิกิริยาอยู่ในระบบขณะเดียวกันไอน้ำ, ก๊าซไข่เน่าและก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ที่ทำปฏิกิริยาไม่หมดและก๊าซกำมะถันที่ไม่ได้ถูกควบแน่นก็ยังคงหลงเหลืออยู่

ในระบบอีกด้วย ระบบ Claus Process จะมีความยุ่งยากยิ่งขึ้นเกิดขึ้นหากในระบบมีสารประกอบคาร์บอนเช่น ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2), ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) และ ไฮโดรคาร์บอน สารประกอบคาร์บอนเหล่านี้จะทำปฏิกิริยากับก๊าซกำมะถันที่อยู่ในระบบทำให้เกิดสารประกอบใหม่ขึ้นใหม่เช่น คาร์บอนิลซัลไฟด์ (COS), และคาร์บอนไดซัลไฟด์ (CS_2) [1] สารประกอบทั้งสองนี้ร่วมกับก๊าซต่างๆที่หลงเหลือจากระบบบำบัด Claus process เราจะเรียกทั้งหมดนี้ว่าหางก๊าซ (Tail gas of Claus process) ในหางก๊าซจะเหลือสารประกอบที่มีกำมะถันเป็นองค์ประกอบเพียงแค่ 2-5 เปอร์เซ็นต์ นั่นแสดงว่าจากก๊าซไข่เน่า (H_2S) ทั้งหมดที่เข้าสู่ระบบ Claus process มีก๊าซไข่เน่าจำนวนถึง 95-98 เปอร์เซ็นต์ ได้ถูกบำบัดและนำกลับกำมะถัน (sulfur recovery)

เป็นเวลานานมาแล้วสารประกอบกำมะถันที่เหลืออยู่ในหางก๊าซก่อนจะถูกส่งไปเข้าเตาเผาเพื่อออกซิไดส์เป็นครั้งสุดท้ายเพื่อเปลี่ยนรูปก๊าซที่เหลือทั้งหมดให้กลายเป็นก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO_2) ซึ่งมีความเป็นพิษน้อยกว่าก๊าซไข่เน่า (H_2S) แต่อย่างไรก็ตามก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ก็ถือว่าเป็นมลพิษทางอากาศเมื่อปล่อยสู่สิ่งแวดล้อมในปริมาณที่เกินกว่ากฎหมายกำหนด

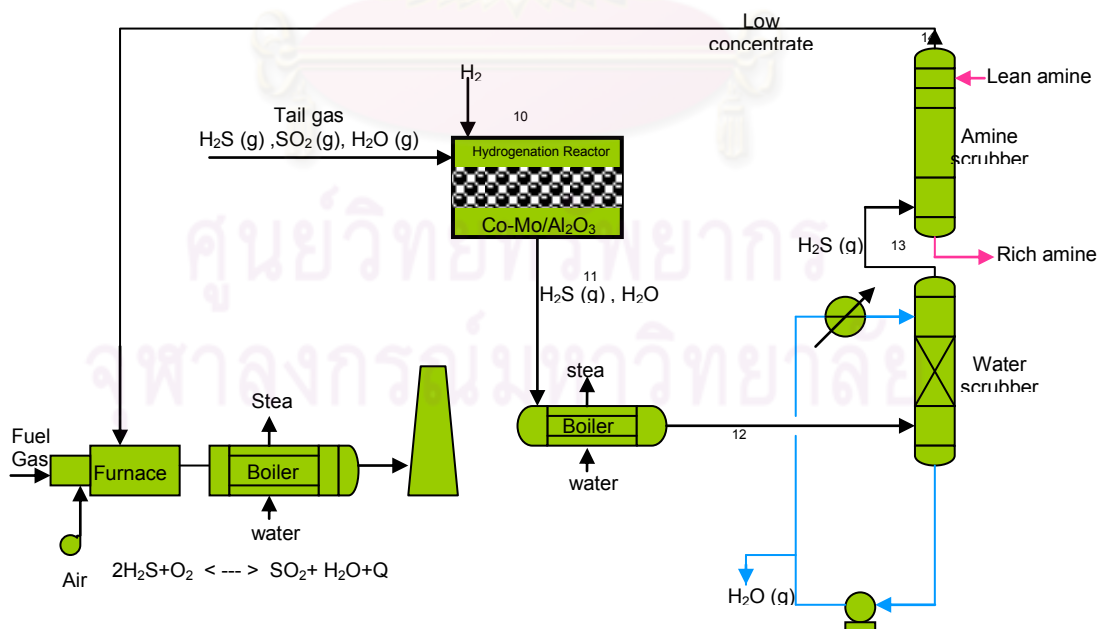


รูปที่ 2.1 การแสดงระบบบำบัดก๊าซไข่เน่า (Claus Process)

2.1.2 ระบบบำบัดทางก๊าซ (Tail Gas Treatment process)

ในปัจจุบันเทคโนโลยีการระบบบำบัดทางก๊าซได้ถูกพัฒนาขึ้นมาอีกระดับเพื่อลดปัญหามลพิษที่เกิดจากการเผาทางก๊าซให้เป็นก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์และปล่อยทิ้งสู่สิ่งแวดล้อม การพัฒนาระบบในครั้งนี้ นอกจากจะช่วยลดปัญหาสิ่งแวดล้อมแล้ว ยังสามารถเพิ่มความสามารถของระบบ Claus process ในการนำกลับกำมะถัน (sulfur recovery) อีก การพัฒนาระบบมีจุดประสงค์เพื่อเปลี่ยนทางก๊าซทั้งหมดที่อยู่ในรูปสารประกอบกำมะถันให้กลายเป็นก๊าซไข่เน่าอีกครั้ง ผ่านทางปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอล-โมลิบดีนัม (Co-Mo) และปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส ภายใต้สภาวะอุณหภูมิ 200-300 องศาเซลเซียส ระบบบำบัดทางก๊าซได้ผสมผสานการทำงานของ 2 ปฏิกิริยาหลักได้แก่

- 1.รีดิวส์ก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO_2) ให้เป็นก๊าซไข่เน่า (H_2S) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอล- โมลิบดีนัม บนตัวรองรับอะลูมินา (Co-Mo/ Al_2O_3)
- 2.ไฮโดรไลซิสคาร์บอนิลซัลไฟด์ (COS) และ คาร์บอนไดออกไซด์ (CS_2) ให้เป็นก๊าซไข่เน่า (H_2S)

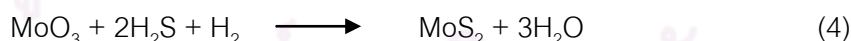
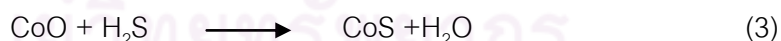


รูปที่ 2.2 การแสดงระบบบำบัดทางก๊าซ (Tail Gas Treatment process)

ก๊าซไข่เน่าที่ได้มาอีกครั้งนี้อาจจะถูกบำบัดด้วยระบบดูดซับโดยใช้สารละลายเอมีนและจะถูกระเหยแยกออกจากสารละลายเอมีนอีกครั้ง ก๊าซไข่เน่าเข้มข้นที่ได้จากระเหยส่วนนี้ส่งต่อเป็นสารป้อนเข้าสู่ระบบ Claus process เพื่อเข้าสู่กระบวนการนำกลับมาทำแก๊สอีกครั้ง เมื่อก๊าซไข่เน่าได้ถูกบำบัดจากทั้ง 2 ระบบคือ ระบบ Claus process และระบบบำบัดทางก๊าซแล้วพบว่าก๊าซไข่เน่าที่ถูกป้อนที่ทางเข้าระบบ Claus process ได้ถูกเปลี่ยนไปเป็นกำมะถันถึงถึง 99.8 เปอร์เซ็นต์ มีเพียง 0.2 เปอร์เซ็นต์เท่านั้นที่ถูกปล่อยให้กลายเป็นมลพิษ

2.1.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาในรูปสารประกอบซัลไฟด์ (Sulfidation)

ตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Mo/Al₂O₃ ที่ใช้บำบัดทางก๊าซของระบบ Claus process ถูกบรรจุจะอยู่ในถังปฏิกรณ์ซึ่งตัวเร่งจะอยู่ในรูปแบบของโลหะออกไซด์ซึ่งยังไม่สามารถจะใช้งานได้ จำเป็นจะต้องเปลี่ยนรูปจากโลหะออกไซด์ให้เป็นโลหะซัลไฟด์เสียก่อน [5] การเปลี่ยนรูปจากโลหะออกไซด์ให้เป็นโลหะซัลไฟด์ จะต้องทำภายใต้บรรยากาศที่มีก๊าซไข่เน่าและก๊าซไฮโดรเจน และต้องควบคุมให้มีก๊าซออกซิเจนให้น้อยกว่า 0.5 เปอร์เซ็นต์ อยู่ในช่วงอุณหภูมิ 300-400 องศาเซลเซียส โคบอลต์ออกไซด์ (CoO) จะถูกเปลี่ยนรูปโลหะซัลไฟด์ได้โดยง่าย อะตอมออกซิเจนจะหลุดออกจากโคบอลต์และรับอะตอมกำมะถันมาแทนที่ มีไอน้ำบางส่วนเกิดขึ้นระหว่างปฏิกิริยานี้ ในส่วนทางด้านของโมลิบดีนัมออกไซด์มีขั้นตอนที่ซับซ้อนกว่าเมื่อถูกเปลี่ยนรูปเป็นโลหะซัลไฟด์ โดยโมลิบดีนัมออกไซด์ (Mo(VI)oxide) นั้นจะถูกรีดิวส์ให้จนอยู่ในรูปของโมลิบดีนัมซัลไฟด์ (Mo(IV)sulfide) โดยต้องการก๊าซไฮโดรเจนด้วยในขั้นตอนนี้ ดังสมการ



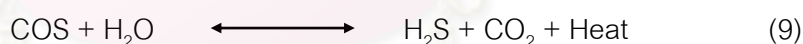
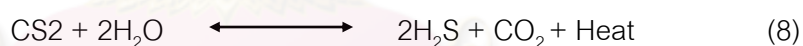
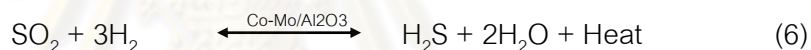
ข้อควรระวังอย่างยิ่งในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา คือ ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียสขึ้นไป หากในระบบมีเฉพาะก๊าซไฮโดรเจนอยู่ โดยปราศจากก๊าซไข่เน่า โลหะที่แอดที่พอจะถูกรีดิวส์กลายเป็นอยู่ในสภาวะว่องไวยิ่งยวด (metallic state) ซึ่งมีโอกาสสูงที่โลหะจะหลอมรวมกัน (sintering) [6] และตัวเร่งปฏิกิริยาจะเสื่อมสภาพในที่สุด ดังสมการ



ไฮโดรเจนที่ใช้เกิดขึ้นจากระบบการเผาไหม้แบบไม่สมบูรณ์ของก๊าซธรรมชาติกับอากาศ และไอน้ำ ซึ่งก๊าซธรรมชาติที่ใช้นั้นจะต้องมีส่วนผสมของไฮโดรคาร์บอนอะตอมหนัก (ตั้งแต่โพรเพนขึ้นไป) [7] เพราะระบบบำบัดทางก๊าซนั้นปฏิบัติการในสภาวะความดันต่ำ (น้อยกว่า 0.5 บาร์) หากมีไฮโดรคาร์บอนอะตอมหนักอยู่ในระบบจะไปเกาะติดที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยาในรูปของเขม่า (coke) และทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเริ่มเสื่อมสภาพในที่สุด

2.1.4 ปฏิริยาไฮโดรจิเนชันบนตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Mo/Al₂O₃

เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Mo/Al₂O₃ อยู่ในรูปโลหะซัลไฟด์ก็พร้อมจะเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันกับทางก๊าซจากระบบ Claus process สำหรับก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์และก๊าซกำมะถันจะถูกเปลี่ยนเป็นก๊าซไข่เน่าโดยปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันที่พื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา ในส่วนทางด้านของคาร์บอนนิลซัลไฟด์ (COS) และคาร์บอนไดออกไซด์ (CS₂) จะถูกเปลี่ยนเป็นก๊าซไข่เน่าโดยปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส

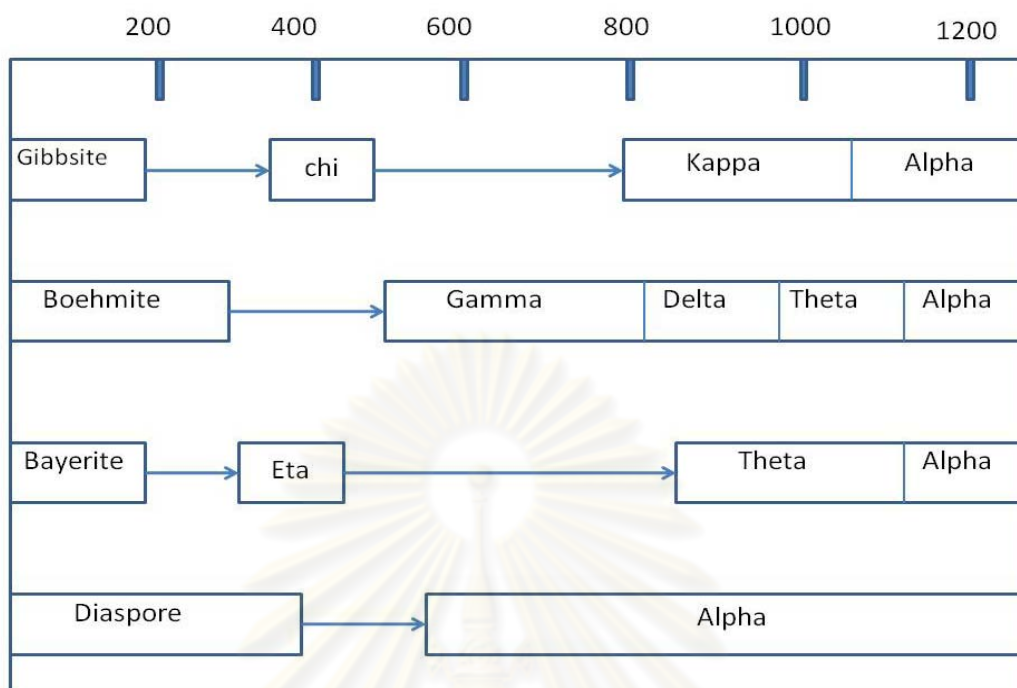


เมื่อระบบบำบัดทางก๊าซอยู่ในสภาวะปกติปฏิกิริยาคายความร้อนของระบบนี้จะเกิดจากซัลเฟอร์ไดออกไซด์เป็นส่วนใหญ่ ซึ่งปริมาณของก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ในทางก๊าซจะไม่มากนัก ทำให้อุณหภูมิของตัวเร่งปฏิกิริยาจะสูงขึ้นในช่วง 20 – 40 องศาเซลเซียส แต่หากมีการหลุดเข้ามาของออกซิเจนเข้ามาในระบบจะทำให้เกิดปฏิกิริยาคายความร้อนอย่างรุนแรงและทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพ

2.1.5 ตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Mo/Al₂O₃

2.1.5.1 อะลูมินา (Alumina)

อะลูมินาเป็นตัวรองรับที่มีการใช้งานมาก เนื่องจากมีความเสถียรทางความร้อนสูงและมีสมบัติทางกายภาพ เคมี และสมบัติในการเร่งปฏิกิริยาที่หลากหลาย มีทั้งโครงสร้างแบบ อัดแน่นสูง และโครงสร้างผลึก มีสูตรทั่วไปคือ Al₂O₃ พื้นที่ผิวมีค่าตั้งแต่ 0.5-600 ตร.ม.ต่อกรัม สมบัติเหล่านี้ และความเป็นกรดของอะลูมินาขึ้นอยู่กับวิธีการสังเคราะห์ ความบริสุทธิ์ การคายน้ำ และการบำบัดด้วย ความร้อน เป็นต้น อะลูมินาที่มีพื้นที่ผิวและความเป็นกรดสูง สามารถสังเคราะห์ได้จากวิธีการตกตะกอนโดยสารละลายกรดหรือเบส โครงสร้างทรานซิชันของอะลูมินาประกอบไปด้วย อะลูมินาเฟสต่างๆ ได้แก่ เฟสเบต้า (β -Al₂O₃), เฟสแกมมา (γ -Al₂O₃), เฟสเอต้า (η -Al₂O₃), เฟสไคน์ (χ -Al₂O₃), เฟสแคปตา (κ -Al₂O₃), เฟสเดลต้า (δ -Al₂O₃), เฟสเทตา (θ -Al₂O₃) และ เฟสแอลฟา (α -Al₂O₃) โดยที่แกมมาอะลูมินา มีความพรุนและพื้นที่ผิวสูง ส่วนเฟสที่เสถียรที่สุด คือ แอลฟาอะลูมินา ซึ่งไม่มีรูพรุน ตัวอย่างการเปลี่ยนเฟสของอะลูมินา เช่น โบไมท์สูญเสียในโมเลกุลที่อุณหภูมิสูงกว่า 300 องศาเซลเซียส ทำให้เกิดการซินเทอริง (sintering) และพื้นที่ผิวลดลง โดยที่ 500 องศาเซลเซียส จะเกิดเป็นเฟสแกมมา ซึ่งมีพื้นที่ผิว ประมาณ 200-300 ตร.ม.ต่อกรัม เมื่อให้ความร้อนที่อุณหภูมิสูงขึ้นไปอีกจะทำให้อะลูมินาสูญเสีย หมู่ไฮดรอกซิล หรือตำแหน่งของกรดบรอนสเตด และเปลี่ยนเฟสเป็น เดลตาและเตตา อะลูมินา ที่มีพื้นที่ผิวประมาณ 50-120 ตร.ม.ต่อกรัมและความเป็นกรดที่ลดลง ที่อุณหภูมิ 900-1050 องศาเซลเซียส จะเปลี่ยนเฟสเป็น แอลฟาอะลูมินาที่มีพื้นที่ผิวเพียง 1-5 ตร.ม.ต่อกรัมและความเป็นกรดที่น้อยที่สุดตัวอย่างปฏิกิริยาที่ใช้แกมมาอะลูมินาเป็นตัวรองรับได้แก่ ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของอัลคีน, ปฏิกิริยารีฟอร์มมิง, ไฮโดรทรีตติง, การสังเคราะห์เมทานอล, ปฏิกิริยาซิฟของน้ำและคาร์บอนมอนอกไซด์, ปฏิกิริยาออกซิคลอรีเนชัน เป็นต้น เนื่องมาจากความเป็นกรดที่มีความรุนแรงปานกลาง อะลูมินายังสามารถเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในหลายปฏิกิริยาที่ต้องการตำแหน่งที่เป็นกรดในการเร่งปฏิกิริยา เช่น ปฏิกิริยาอัลคิเลชันของฟินอล, ปฏิกิริยาการคายน้ำของกรดฟอร์มิก, ปฏิกิริยารีฟอร์มมิง, ปฏิกิริยาคาตาลิติกแครกกิง, ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน, ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน และ ปฏิกิริยาคลอส (Clause reaction) ในการผลิตกำมะถันจากไฮโดรเจนซัลไฟด์



รูปที่ 2.3 การแสดงความเสถียรทางความร้อนของอะลูมินาในเฟสต่างๆ

2.1.5.2 โคบอลต์-โมลิบดีนัม/อะลูมินา (Co-Mo/Al₂O₃)

โคบอลต์-โมลิบดีนัม/อะลูมินา เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ในกระบวนการไฮโดรทรีตติงหรือการแยกสารประกอบซัลเฟอร์ออกจากสารประกอบไฮโดรคาร์บอน ปัจจุบันที่สำคัญในการออกแบบตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในกระบวนการไฮโดรทรีตติงคือโครงสร้างของรูพรุน โดยตัวรองรับจะต้องมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนประมาณ 3 – 50 นาโนเมตร ซึ่งจะทำให้ส่วนที่ว่องไวมีการกระจายตัวที่เหมาะสม รูพรุนที่มีขนาดเล็กจะทำให้มีพื้นที่ผิวมาก ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความสามารถในการทำปฏิกิริยามากขึ้น แต่รูพรุนก็ต้องมีขนาดใหญ่พอที่จะดูดซับสารประกอบต่างๆ ในน้ำมันดิบที่มีโมเลกุลใหญ่ได้ และรูพรุนขนาดใหญ่ยังลดความต้านทานการแพร่ภายในรูพรุนด้วย ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาจะต้องมีขนาดรูพรุนที่เหมาะสม นอกจากกระบวนการไฮโดรทรีตติงแล้วการใช้ประโยชน์ตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/Al₂O₃ ในกระบวนการบำบัดก๊าซไข่เน่าก็เริ่มเป็นที่นิยมในปัจจุบัน

2.1.5.3 การเสื่อมสภาพของ Co-Mo/Al₂O₃

การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาส่วนใหญ่มีสาเหตุมาจากสารพิษปกคลุมบริเวณพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา และการอุดตันรูพรุน (Plugging) โดยโลหะโดยในการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรดีเมทาเลชัน (HDM) ซึ่งมีอุณหภูมิสูงนั้น สารประกอบโลหะอินทรีย์จะเกิดการสลายตัวไปบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา และจะทำปฏิกิริยากับก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ ไปเป็นสารประกอบซัลไฟด์ (Sulfide) การเปลี่ยนแปลงพื้นผิวของตัวเร่ง-ปฏิกิริยาจากสารประกอบซัลไฟด์ของ Mo หรือ CoMo ที่มีความว่องไวสูง ไปเป็นสารประกอบซัลไฟด์ ที่มีความว่องไวต่ำ จึงเป็นการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบผันกลับไม่ได้ (Irreversible poisoning) สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เสื่อมสภาพไปโดยการเกิดโค้กนั้นสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้โดยการทำการฟื้นฟูโดยการนำไปเผาด้วยไอน้ำหรืออากาศ ซึ่งจะสามารถทำได้แค่ 1 หรือ 2 ครั้งเท่านั้น แต่ในกรณีที่ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพไปเนื่องจากโลหะ การฟื้นฟูสภาพอาจจะทำให้ได้ส่วนที่ว่องไวเพียงเล็กน้อยเท่านั้น การนำกลับมาใช้ใหม่จึงไม่สามารถทำได้ด้วยวิธีดังกล่าวข้างต้น โดยอาจทำได้โดยการชะล้าง (Leaching) ในการฟื้นฟูสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เสื่อมสภาพจากโค้กนั้นปัจจัยสำคัญที่สุดที่ต้องคำนึงถึง คือ อุณหภูมิ เนื่องจากเหตุผลหลายประการเช่น ตัวเร่งปฏิกิริยาจะสูญเสียความแข็งแรงที่อุณหภูมิสูงกว่า 600 องศาเซลเซียส, Mo จะระเบิดที่อุณหภูมิสูงกว่า 650 องศาเซลเซียส, ที่อุณหภูมิประมาณ 500 – 600 องศาเซลเซียส จะเกิดสารประกอบอะลูมิเนียมเนตของโคบอลต์และนิกเกิล [8] ดังนั้นจึงต้องควบคุมอุณหภูมิในการฟื้นฟูสภาพให้เหมาะสม

2.2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Ferrari Maria et al. [9] ได้ทำการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Mo บนตัวรองรับชนิดต่างๆกัน พบว่าปริมาณโลหะที่ว่องไวจำพวกโมลิบดีนัมปริมาณน้อยๆ จะให้ผลการเกิดปฏิกิริยาได้ดีกว่าเมื่ออยู่บนตัวรองรับชนิดคาร์บอน อย่างไรก็ตามหากเพิ่มปริมาณโลหะโมลิบดีนัมให้มีปริมาณการกระจายตัวที่มากขึ้นถึงจุดหนึ่งบนตัวรองรับชนิดต่างๆจะพบว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาให้ผลดีพอๆกันในตัวรองรับคาร์บอน, อะลูมินาและและซิลิกา จากนั้นได้มีการศึกษาต่อด้วยเครื่องมือ XPS , BET และ Chemist sorption พบว่าถึงแม้ปริมาณโลหะโมลิบดีนัมที่อยู่บนตัวรองรับที่มีความพรุนต่างๆ กันจะมีปริมาณเท่ากัน แต่ตัวรองรับที่มีความพรุนที่มากกว่าจะทำให้กระจายตัวของโมลิบดีนัมบนตัวรองรับได้ดีกว่า นั่นอธิบายได้ว่าในตัวรองรับที่มีความพรุนน้อยจะมีการกระจุกตัวของโลหะว่องไวที่บริเวณปากรูพรุน (pore blocking) นั่นเอง และที่สำคัญคือการพบว่าที่มีปริมาณการกระจายตัวของโมลิบดีนัม (MoO_3) ได้ดีบนตัวรองรับ คาร์บอนเมื่อปริมาณของโมลิบดีนัม (MoO_3) น้อยกว่า 6 % โดยน้ำหนัก และการกระจายตัวจะเริ่มลดลงเรื่อยๆ เมื่อเพิ่มปริมาณโมลิบดีนัม (MoO_3) จนกระทั่งเมื่อถึงปริมาณ 14% จะเป็นจุดที่การกระจายตัวน้อยมากจนมีผลต่อการเร่งปฏิกิริยาเมื่อใช้งานจริง

Jepsen J. Scott et al. [6] ได้ค้นพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Mo/ Al_2O_3 ใช้ในกระบวนการแยกกำมะถันและก๊าซไนโตรเจนให้ออกจากสารประกอบไฮโดรคาร์บอน (Hydrode sulfurization) การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาในรูปสารประกอบซัลไฟด์ (Sulfidation) ดัชนีที่จะบอกได้คือการเปลี่ยนรูปจาก Mo(VI)O ให้กลายเป็น Mo(IV)S ได้มากเพียงใดหลังขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาในรูปสารประกอบซัลไฟด์ ซึ่งสามารถวัดค่าได้โดยใช้เครื่องมือ XPS การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาในรูปสารประกอบซัลไฟด์จะต้องทำภายใต้บรรยากาศของก๊าซ $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ จากการทดลองพบว่าการตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Mo และ Ni-Mo มีแนวโน้มในการซัลไฟด์ได้ดีขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิขึ้นซึ่งในการทดลองนี้จะทำในช่วง 232 – 371 องศาเซลเซียส แต่การจะยืนยันว่าที่อุณหภูมิใดเหมาะสมที่สุดในการทำซัลไฟด์เป็นเรื่องที่ทำได้ยาก เพราะที่สภาวะต่างๆ กันอุณหภูมิที่เหมาะสมจะเปลี่ยนแปลงไป จำเป็นต้องทำการทดลองจริงในสภาวะต่างๆ เพื่อหาอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ในรูปสารประกอบซัลไฟด์ของ Co-Mo และ Ni-Mo

Raisoni R. Prafulla et al. [10] ได้ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Mo/Al₂O₃ ที่ผ่านการใช้งานแล้วถูกพยายามที่จะนำกลับโลหะโมลิบดีนัมโดยใช้สารละลาย DMSO-SO₂ ในการวิจัยครั้งนี้ ในตัวอย่างตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้งานแล้วมีองค์ประกอบหลักได้แก่ MoO₃ 10.83% , Co₃O₄ 6.12% , Al₂O₃ 65.17% , S⁻ 0.1% และ C⁻ 0.35% ซึ่งคาร์บอนที่อยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยานี้จะถูกล้างออกไปเมื่อเผาที่อุณหภูมิ 300 – 350 องศาเซลเซียส จากการศึกษา กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) พบว่าบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามีสารประกอบบางอย่างเคลือบอยู่ซึ่งเกิดขึ้นระหว่างการใช้งานตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นเวลานาน สารประกอบชนิดนี้เราอาจเรียกว่าเป็น “ superficial layers “ จากการใช้เทคนิค IR spectra พบว่าเกิดพีคของ CoAl₂O₄ เกิดขึ้นซึ่งเมื่อยิ่งเพิ่มอุณหภูมิในการเผาพีคนี้จะยิ่งชัดเจนขึ้นจึงสรุปได้ว่าอุณหภูมิที่สูงขึ้นในระหว่างการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Mo/Al₂O₃ ส่งผลให้เกิดการหลอมรวมของโลหะ (sintering) มากขึ้น ซึ่งถือเป็นการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดหนึ่ง

Dufresne Pierre. [3] การศึกษาวิธีนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เสื่อมสภาพ (Deactivation catalyst) จากใช้งานในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน (Hydrogenation Reaction) เพื่อกลับมาใช้ใหม่ได้ ถูกศึกษาในงานวิจัยชิ้นนี้ จากการศึกษาพบว่าการการเสื่อมสภาพที่พบมากที่สุดได้แก่ Coke deposit ตามมาด้วย poisoning และ Active phase sintering เป็นการเสื่อมสภาพที่พบน้อยที่สุด อย่างไรก็ตามการเสื่อมสภาพแบบ Coke deposit , poisoning สามารถที่จะนำกลับมาใช้งานใหม่ (recycle) ทำได้ง่ายกว่าการเสื่อมสภาพแบบ Active phase sintering การเผาด้วยอุณหภูมิที่เหมาะสมผ่านบรรยากาศของก๊าซออกซิเจน หรือก๊าซไนโตรเจน เป็นทางเลือกหนึ่งที่ใช้ในการนำกลับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เสื่อมสภาพแล้ว

Massie N. Stephen. [1] การศึกษาสภาวะการทำงานที่เหมาะสมของตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Mo/Al₂O₃ ในกระบวนการบำบัดก๊าซไข่เน่าแบบ Claus Process ได้ถูกศึกษาในงานวิจัยชิ้นนี้ ก๊าซไข่เน่าปริมาณถึง 99.8% จะถูกบำบัดและเปลี่ยนรูปกลายเป็นกำมะถันหากสามารถควบคุมสภาวะการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Mo/Al₂O₃ ได้ตามที่ต้องการ อย่างไรก็ตามการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบหลอมรวมกันของโลหะ (sintering) เกิดขึ้นได้อย่างง่ายดายระหว่างกระบวนการเปลี่ยนรูปตัวเร่งปฏิกิริยาในรูปสารประกอบซัลไฟด์ (Sulfiding) ภายใต้สภาวะที่มีเพียงก๊าซไฮโดรเจนโดยปราศจากก๊าซไข่เน่า และการมีออกซิเจนหลุดเข้าไปในระบบที่มี ตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Mo/Al₂O₃ ก็จะทำให้เกิดการปฏิกิริยาคายความร้อนรุนแรง (highly exothermic) ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพได้เร็วยิ่งขึ้นเช่นกัน

Sanders A.F.H. A.M. et al. [5] ได้ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Mo บนตัวรองรับ 2 ชนิดคือ SiO₂ และ Al₂O₃ ในการเปลี่ยนรูปตัวเร่งปฏิกิริยาในรูปสารประกอบซัลไฟด์ (Sulfiding) พบว่า

โคบอลต์ออกไซด์สามารถเปลี่ยนรูปเป็นสารประกอบซัลไฟด์ได้ในอุณหภูมิต่ำ จากผลการใช้เครื่องมือ XPS พบว่าอุณหภูมิไม่มีผลต่อความแหลมของพีค Co 2p_{3/2} แต่การเพิ่มอุณหภูมิจะทำให้พลังงานในการปลดปล่อยอิเล็กตรอนนั้นลดลง โดยที่อุณหภูมิห้องค่า Binding Energy = 781 eV ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ค่า Binding Energy = 778 eV ในขณะที่ Mo นั้นจำเป็นต้องใช้อุณหภูมิที่สูงกว่าในการเปลี่ยนรูปจากโลหะออกไซด์เป็นโลหะซัลไฟด์ จากการทดลองโดยใช้เครื่องมือ XPS พบว่า Mo 3d_{5/2} พีคจะแหลมขึ้นต่อเนื่องหากเพิ่มอุณหภูมิขึ้นและเมื่ออุณหภูมิถึง 400 องศาเซลเซียสพีคจะแหลมที่สุดซึ่งหมายความว่ามีการ Sulfiding ได้สมบูรณ์แล้ว

Xiangtian Wang et al. [11] ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Mo/Al₂O₃ ผ่านปฏิกิริยา Deoxidizing reaction จากการใช้เครื่องมือ XRD เพื่อวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้พบว่าพีคที่เกิดขึ้นนั้นมีเพียงของ Al₂O₃ ที่ 2θ = 46, 67 องศา ในส่วนของ CoO และ MoO นั้นไม่เกิดพีคแต่อย่างใดเนื่องมาจากการกระจายตัวของโลหะแอกซีที่พบบนตัวรองรับจนทำให้ผลึกของโลหะที่เกิดขึ้นนั้นเล็กมากจนไม่สามารถเห็นได้จากการใช้เครื่องมือ XRD จากการศึกษา O₂-TPD พบว่ามีพีคเกิดขึ้น 4 จุดซึ่งแสดงให้เห็นถึงการเกิดสารประกอบออกไซด์ที่เกิดขึ้นบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งพีคจะต่ำลงหากมีการฝังไอน้ำลงไปนั้นแสดงให้เห็นว่าไอน้ำมีผลต่อการดูดซับออกซิเจนบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยา จากการศึกษา TPR พบว่า MoO₃ และ CoO จะมีการหลอมรวมกันกับตัวรองรับได้หากมีการเพิ่มอุณหภูมิแคลไซต์ที่สูงขึ้นโดยสังเกตได้จากพีคของสารประกอบที่แหลมขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิมากขึ้นนั่นเอง

Koizumi Naoto et al. [12] ศึกษาการซัลไฟด์ตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Mo/Al₂O₃ ที่ความดันแตกต่างกันตั้งแต่ 1-5 บาร์ ด้วยวิธี DRIFT และ EXAFS พบว่า Co ที่อยู่ใน Co-Mo/Al₂O₃ สามารถซัลไฟด์ได้ดีขึ้นเมื่อเพิ่มความดันสูงขึ้น ในขณะที่ Mo ที่อยู่ใน Co-Mo/Al₂O₃ นั้นการซัลไฟด์มีผลค่อนข้างคงที่แม้ว่าจะเพิ่มความดันสูงก็ตาม อย่างไรก็ตามเมื่อมองถึงประสิทธิภาพโดยรวมในการซัลไฟด์ของ Co-Mo/Al₂O₃ จะดีขึ้นเมื่อเราเพิ่มความดันที่สูงขึ้น

Ivam JR. Macedo et al. [13] ได้ศึกษาการนำกลับเอาโลหะโมลิบดีนัม, นิกเกิล, โคบอลต์ และอะลูมินา จากตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้งานแล้วจากกระบวนการไฮโดรทรีตติ้ง ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานแล้วจะมีสิ่งปนเปื้อนเกิดเป็นสารประกอบต่างๆ จากเครื่องมือ XRD ทำให้พบว่าการเกิด CoSiO₃ ที่พีค 2θ = 19 องศา ในส่วนของสารประกอบคาร์บอนที่เกิดขึ้นก็พบมากถึง 12% ในตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Mo/Al₂O₃ ที่ใช้งานแล้ว แต่สารประกอบคาร์บอนที่เกิดขึ้นจะลดลงจนเหลือน้อยกว่า 2% เมื่อเราทำการเผาด้วยอากาศที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง นอกจากนั้นสารประกอบซัลเฟต และสารประกอบไฮโดรเจนก็สามารถถูกเผาไล่ที่อุณหภูมิดังกล่าวได้เช่นกัน

Gou-Zho Bian et al. [3] ได้ศึกษาการเตรียม Co-K-Mo/Al₂O₃ เพื่อปฏิกิริยาการเตรียมออกซอล การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาต้องทำการเผาที่อุณหภูมิต่างๆกันไป 350 °C , 500 °C, 600 °C และ 800 °C ตามลำดับ จากนั้นจึงทำการเปลี่ยนรูปโลหะเป็นสารประกอบซัลไฟด์ (sulfiding) และศึกษาคุณลักษณะด้วยวิธีต่างๆ พบว่าเมื่อทำการเผาที่อุณหภูมิ 500 – 800 °C และนำไปซัลไฟด์จะทำให้เกิดสารประกอบขึ้นมากมายซึ่งส่วนใหญ่เป็นการเกิดพันธะระหว่างโลหะวงวาทั้งโคบอลต์และโมลิบดีนัม ซึ่งเมื่อเกิดสารประกอบเหล่านี้แล้วจะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาประสิทธิภาพลดลงมากเมื่อนำไปใช้งานในปฏิกิริยาจริง สารประกอบเหล่านี้ได้แก่ CoAl₂O₄ , Co₉S₈ และ CoMoO₄ เป็นต้น

Nakhaei Ali Pour et al. [2] ได้ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Mo บนตัวรองรับ 2 ชนิดได้แก่ CNT (carbon nanotubes) และ Al₂O₃ ในปฏิกิริยาไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชันด้วยเครื่องมือ XRD ทำให้ทราบว่าโลหะวงวาที่อยู่บน CNT นั่นคือ MoO₂ ในขณะที่โลหะวงวาที่อยู่บน Al₂O₃ ได้แก่ MoO₃ จากเครื่องมือ TPR พบว่าโลหะวงวา Co-Mo/CNT ถูกรีดิวส์ได้ง่ายกว่า Co-Mo/Al₂O₃ นั้นหมายความว่า CNT ช่วยให้เกิดกระบวนการรีดักชันได้ดีกว่า แต่เมื่อทดสอบการทำปฏิกิริยาจริงพบว่า Co-Mo/Al₂O₃ เกิดปฏิกิริยาได้ดีกว่าเมื่อเทียบกับ CoMo/CNT

Usman, Tomoya Yamamoto et al. [15] ได้ศึกษาการเติมตัว ฟอสฟอรัสไพโรเมเตอร์ลงไปบน Co-Mo/Al₂O₃ เพื่อปรับปรุงคุณภาพในปฏิกิริยาไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชันของ ไทโอเฟน (thiophene) จากการศึกษาพบว่าเมื่อเติมฟอสฟอรัสลงไปจะส่งผลทำให้การกระจายตัวบน Al₂O₃ ของ MoS₂ นั้นลดลง แต่ค่า TOF จะเพิ่มขึ้นในตัวเร่งปฏิกิริยาที่เติมฟอสฟอรัสไพโรเมเตอร์เมื่อเทียบกับไม่เติม และฟอสฟอรัสยังส่งผลให้พันธะระหว่างโมลิบดีนัมออกไซด์และอะลูมินาอ่อนแอลง

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

3.1 ตัวอย่างตัวเร่งปฏิกิริยา

3.1.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่

ตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่ $\text{Co-Mo/Al}_2\text{O}_3$ ที่ยังไม่ผ่านการใช้

3.1.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้งานแล้ว

$\text{Co-Mo/Al}_2\text{O}_3$ ที่ผ่านการใช้งานแล้ว เก็บตัวอย่างมาจากตัวเร่งปฏิกิริยาภายหลังใช้งานจริงในระบบ Claus process Tail gas treatment เป็นเวลา 1 ปี ภายใต้สภาวะ อุณหภูมิ 300 – 400 องศาเซลเซียส ความดัน 0.5 บาร์

3.2 วิธีการวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา

3.2.1 เครื่องเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์ (XRF)

ตัวอย่างตัวเร่งปฏิกิริยาได้ถูกศึกษาด้วยวิธี X-ray fluorescent spectral analyzer ซึ่งผลของการศึกษาจะสามารถบอกปริมาณขององค์ประกอบทางเคมี (Chemical composition) ที่อยู่ในตัวอย่างตัวเร่งปฏิกิริยา

3.2.2 การหาพื้นที่ผิวและปริมาตร (BET)

พื้นที่ผิว (Specific surface area) และ ปริมาตรภายใน (Pore volume) สามารถวัดได้ด้วยเครื่อง BET surface analyzer model ASAP 2000 โดยอาศัยวิธีการดูดซับทางกายภาพของก๊าซไนโตรเจนบนพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

3.2.3 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

ตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกสังเกตโดยเครื่อง Hitachi S3400 scanning electron microscopy เพื่อศึกษาสัณฐานวิทยา (morphology) โดยการศึกษาคือจะกระทำโดยใช้กำลังขยายอยู่ในช่วง 500 - 15000 เท่า 15 KV

3.2.4 เครื่องวิเคราะห์ผลึก (XRD)

ตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกศึกษาโดยเครื่อง X-ray diffractometer SIEMENS D5000 เพื่อศึกษาโครงสร้างของผลึกทั้งก้อน (Bulk crystal structure) และองค์ประกอบทางเคมี (Chemical composition) ของตัวเร่งปฏิกิริยา

3.2.5 เครื่องเอกซเรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโตรสโคปี (XPS)

ตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกศึกษาโดยเครื่อง Kratos Amicus X-ray photoelectron spectroscopy เพื่อหาปริมาณองค์ประกอบทางเคมีที่บริเวณพื้นผิวชั้นนอกพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาและพลังงานอิเล็กตรอนอิสระ (Binding energy)

3.2.6 เครื่องรามานสเปกโตรสโคปี (Raman Spectroscopy)

ตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกศึกษาโดยเครื่อง Raman spectroscopy เพื่อหาปริมาณองค์ประกอบทางเคมีที่สามารถดูดกลืนคลื่นแสงในย่านแสงอินฟราเรดได้

3.2.7 เครื่องศึกษาการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักอาศัยคุณสมบัติทางความร้อน (TGA)

ตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกศึกษาโดยเครื่อง Thermogravimetric Analysis (TGA) เพื่อหาน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาที่หายไป (weight loss) เมื่อเพิ่มอุณหภูมิขึ้นตามลำดับ

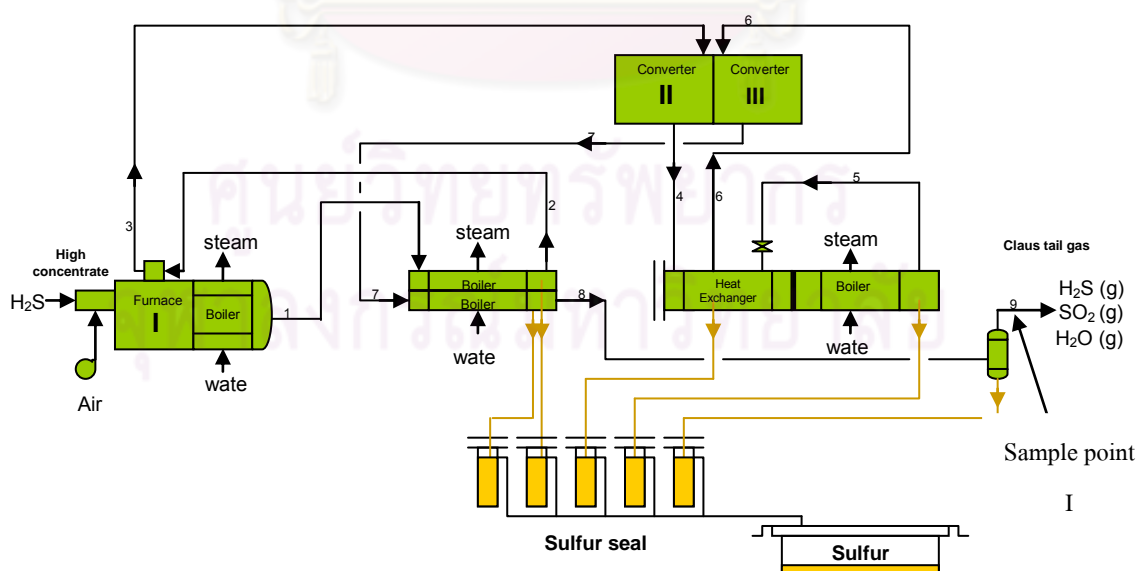
3.2.8 เครื่องศึกษาการออกซิเดชัน (TPO)

ตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกศึกษาโดยเครื่อง Temperature-programmed oxidation (TPO) เพื่อหาปริมาณสารที่สามารถเกิดการออกซิเดชันได้เมื่อเพิ่มอุณหภูมิขึ้นตามลำดับ

3.3 การทดลองหาสภาวะที่เหมาะสมต่อการเกิดปฏิกิริยา

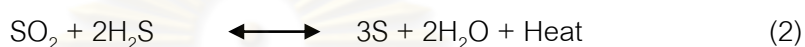
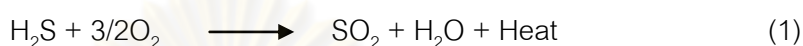
ก๊าซในระบบบำบัดก๊าซไข่เน่าจะถูกเก็บตัวอย่างจากบริเวณทางเข้าและทางออกของถังปฏิกรณ์ที่มีตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Co-Mo/Al}_2\text{O}_3$ อยู่ภายใน เพื่อนำวิเคราะห์องค์ประกอบของก๊าซโดยใช้เครื่อง Gas Chromatography เพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยา ในการทดลองนี้จะหาความสัมพันธ์ดังนี้

1. ความสัมพันธ์ปริมาณก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (สารตั้งต้น) ที่เปลี่ยนแปลงไปกับอุณหภูมิของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Co-Mo/Al}_2\text{O}_3$ ที่เพิ่มขึ้น
2. ความสัมพันธ์ปริมาณก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (สารตั้งต้น) ที่เปลี่ยนแปลงไปกับปริมาณก๊าซไข่เน่าที่เหลือหลังจากผ่านระบบบำบัดแล้วเพื่อหาประสิทธิภาพการบำบัดก๊าซไข่เน่าทั้งหมด

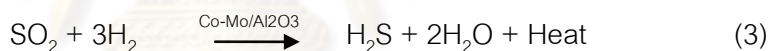


รูปที่ 3.1 การแสดงจุดเก็บตัวอย่าง sample point I

ก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ที่จะนำไปวิเคราะห์นั้นจะเก็บตัวอย่างที่บริเวณ sample point I ดังในรูปซึ่งในการทดลองจะมีตัวแปรควบคุมต่างๆของระบบบำบัดก๊าซไข่เน่าให้คงที่ เช่น สายป้อนก๊าซไข่เน่าที่เข้าสู่ระบบบำบัด Furnace I คงที่ 1900 ลูกบาศก์เมตรต่อชั่วโมง , อุณหภูมิของ Furnace I คงที่ที่ 1200 องศาเซลเซียส , อุณหภูมิที่ทางเข้า Converter II 250 องศาเซลเซียส เป็นต้น แต่จะมีเพียงตัวแปรเดียวที่เปลี่ยนแปลงนั่นคือสายป้อนอากาศที่เข้าสู่ระบบบำบัด (Furnace I) ตั้งแต่ 4,000 – 5,000 ลูกบาศก์เมตรต่อชั่วโมง เพื่อให้ได้ปริมาณก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ที่มีความเข้มข้น 0.1 – 2 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตรในทางออก (sample point I) ตามต้องการดังสมการ

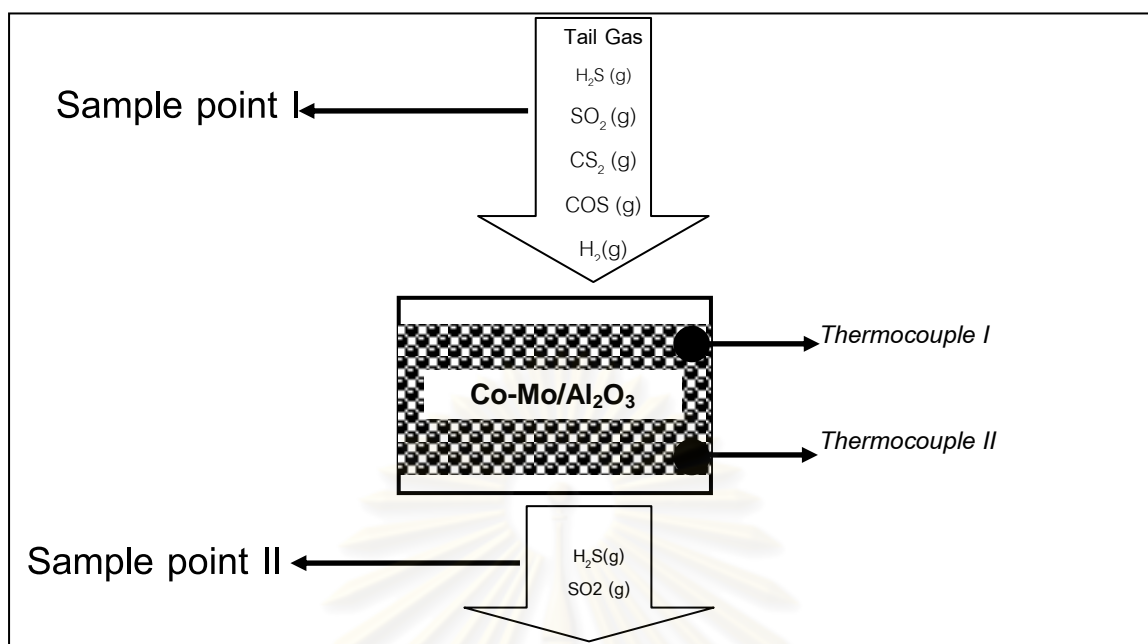


ที่จุดเก็บตัวอย่าง sample point I ให้เป็นสารตั้งต้นที่เข้าทำปฏิกิริยาในตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Mo/Al₂O₃ จุดเก็บเก็บตัวอย่าง sample point II เป็นผลิตภัณฑ์ที่ออกจากถังปฏิกรณ์ และภายในถังปฏิกรณ์ที่มีตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Mo/Al₂O₃ จะมีเครื่องวัดอุณหภูมิ Thermocouple ที่ทางเข้าและทางออกของถังปฏิกรณ์เพื่อหาความแตกต่างของอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นหลังการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันดังสมการ



ปริมาณสายป้อนไฮโดรเจนต้องคงที่และมีปริมาณมากพอเพื่อให้แน่ใจว่าปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นโดยสมบูรณ์ โดยบริเวณทางเข้าถังปฏิกรณ์เราจะควบคุมอุณหภูมิกว่า 300 องศาเซลเซียส และการเก็บตัวอย่างที่จุด Sample I และ Sample II ต้องทำที่เวลาเดียวกันเพื่อความแม่นยำในการวิเคราะห์ข้อมูล

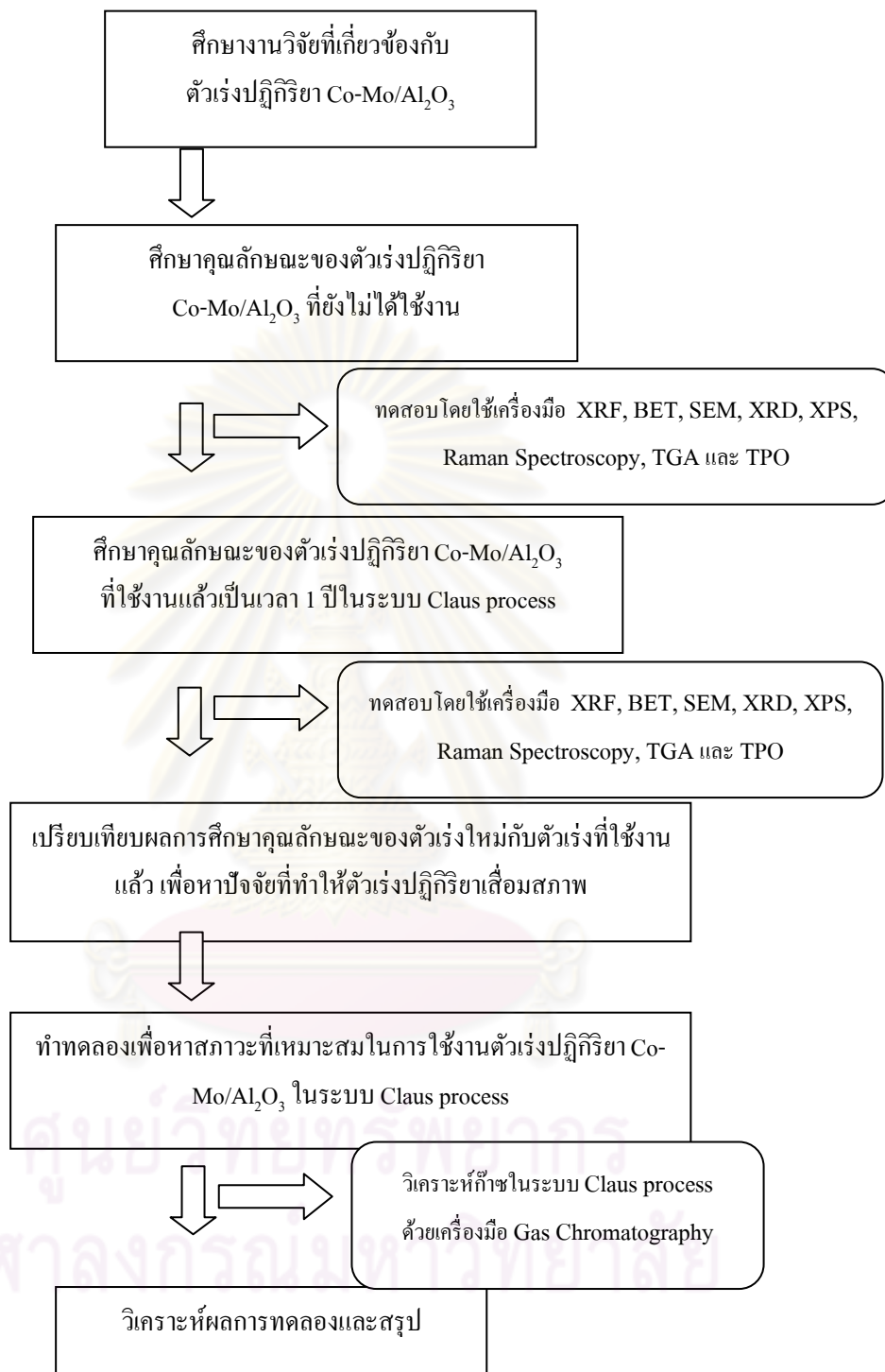
ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 3.2 การแสดงจุดเก็บตัวอย่าง sample point I และ sample point II

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

3.4 วิธีดำเนินการวิจัย



รูปที่ 3.3 การแสดงวิธีดำเนินการวิจัย

บทที่ 4

ผลการวิเคราะห์ข้อมูล

ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์-โมลิบดีนัมบนอะลูมินา (Co-Mo/Al₂O₃) ใช้กันอย่างแพร่หลายในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน ซึ่งในการทดลองนี้ได้นำตัวอย่างมาจากการใช้งานจริงในระบบบำบัดก๊าซไข่เน่า (Claus Process) ซึ่งมีข้อมูลจำเพาะจากผู้ผลิตดังตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Mo/Al₂O₃ จากบริษัทผู้ผลิต

Appearance	Blue , Gray
Diameter	3-5 mm.
Area	> 200 m ² /g
Hole holding	>0.35 ml/g
Pile density	0.6-0.7 g/cm ²
Radial intensity	>120 N/cm

จากตารางที่ 4.1 เป็นคุณสมบัติพื้นฐานของตัวเร่งปฏิกิริยาเท่านั้น ไม่สามารถบอกรายละเอียดที่เกี่ยวกับการใช้งานในปฏิกิริยาจริงได้ ดังนั้นในส่วนของการทดลองเพื่อหาคุณลักษณะเฉพาะตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้จะใช้เทคนิค 6 ประเภท ได้แก่ XRF, BET, SEM, XRD, XPS และ Raman Spectroscopy เพื่อวิเคราะห์หาสาเหตุการเสื่อมประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

4.1 การหาคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา (Characterization of the Catalysts)

4.1.1 เครื่องเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์ (XRF)

ตัวอย่างตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Mo/Al₂O₃ ที่ยังไม่ได้ใช้งาน (Fresh catalyst) และตัวอย่างตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเดียวกันที่ผ่านการใช้งานแล้ว (Used catalyst) ถูกนำมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRF เพื่อหาองค์ประกอบภายในตัวเร่งปฏิกิริยา โดยผลการทดลองถูกแสดงในตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Mo/Al₂O₃ จากเครื่อง XRF

Sr. No.	Composition	Fresh Catalyst	Used Catalyst
		Result (%)	Result (%)
1	Al ₂ O ₃	78.6	78.4
2	MoO ₃	12.1	11.99
3	Co ₂ O ₃	3.06	3.13
4	SiO ₂	0.311	0.253
5	Na ₂ O	0.196	0.227
6	NiO	0.161	0.14
7	CaO	0.051	0.054
8	Fe ₂ O ₃	0.035	0.050
9	K ₂ O	0.030	0.036
10	SO ₃	-	2.85
11	CuO	0.0126	0.014
12	ZnO	-	0.015
13	Ca ₂ O ₃	0.0135	0.016
14	As ₂ O ₃	-	0.004
15	Yb ₂ O ₄	0.53	0.0088
16	Other	4.90	2.81
	Total	100.00	99.99

จากตารางที่ 4.2 พบว่าตัวอย่างตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งของใหม่และที่ใช้งานแล้วมีองค์ประกอบหลักที่ใกล้เคียงกันโดยตัวรองรับ (Supported) Al_2O_3 เป็นองค์ประกอบหลักที่มีปริมาณอยู่ที่ 78.4 % - 78.6 % ในส่วนของโลหะว่องไว (Active phase) MoO_3 มีปริมาณอยู่ที่ 11.99 - 12.1 % และ Co_2O_3 มีปริมาณอยู่ที่ 3.06 - 3.13 % เมื่อพิจารณาพบว่าการใช้งานตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Co-Mo/Al}_2\text{O}_3$ เป็นเวลา 1 ปี แต่องค์ประกอบหลักกลับมีปริมาณที่เท่าๆเดิมไม่ได้สูญหายไปแสดงว่าไม่มีการเสื่อมประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในแบบ Metal Phase Transferring นั่นเอง

4.1.2 การหาพื้นที่ผิวและปริมาตรโดยวิธี N_2 Physisorption (BET)

พื้นที่ผิว (Surface area) และ ปริมาตร (Pore volume) ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Co-Mo/Al}_2\text{O}_3$ ทั้งที่ใช้งานแล้วและยังไม่ได้ใช้งานได้แสดงในตารางที่ 4.3

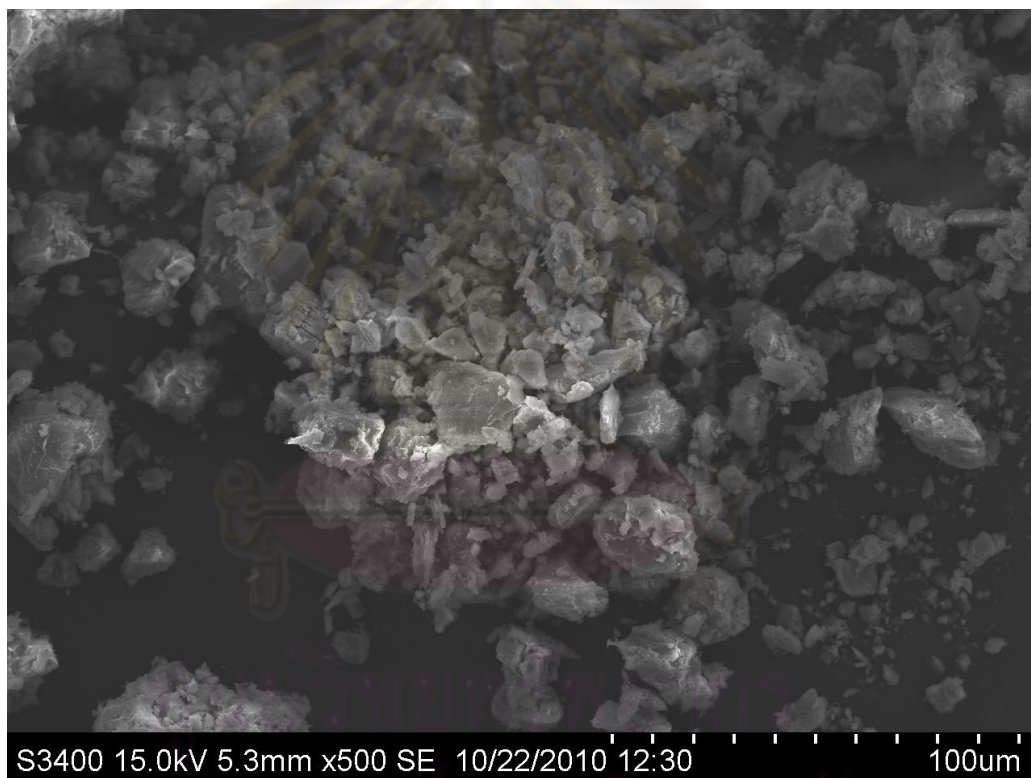
ตารางที่ 4.3 พื้นที่ผิวและปริมาตรของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Co-Mo/Al}_2\text{O}_3$

Appearance	Description	Sample	
		Fresh catalyst	Used catalyst
Specific surface			
area	m^2/g	172.13	65.04
Pore volume	cm^3/g	0.33	0.17

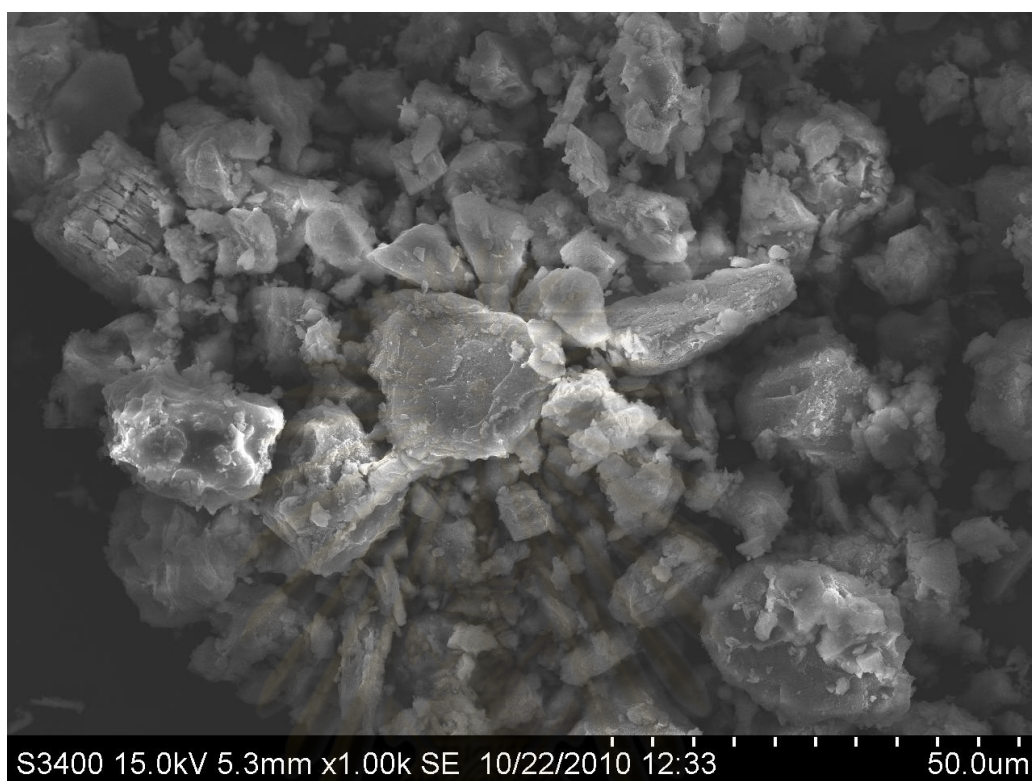
จากตารางที่ 4.3 พบว่าเมื่อเปรียบเทียบพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาใช้งานไปเป็นเวลา 1 ปี มีพื้นที่ผิวลดลงจาก 172.13 ตารางเมตรต่อกรัม เหลือ 65.04 ตารางเมตรต่อกรัม คิดเป็นพื้นที่ผิวที่หายไป 62 เปอร์เซ็นต์ เมื่อพิจารณาถึงปริมาตรในรูพรุน เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาใช้งานไปเป็นเวลา 1 ปี มีรูพรุนลดลงจาก 0.33 ลูกบาศก์เซนติเมตร เหลือ 0.17 เซนติเมตร หรือคิดเป็นปริมาตรที่หายไป 48 % จากผลการทดลองพบว่าพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ลดลงจะส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาน้อยลง ขนาดของปริมาตรภายในรูพรุนที่น้อยลงก็ส่งผลให้มีอัตราการแพร่ผ่านของสารตั้งต้นเข้าสู่รูพรุนข้างล่างและส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาน้อยลงเช่นกัน การหาสาเหตุของการลดลงของพื้นที่ผิวและปริมาตรของตัวเร่งปฏิกิริยาต้องใช้เครื่องมือที่เหมาะสมในการค้นหาต่อไป

4.1.3 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

ผลการศึกษาโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดพบว่าที่กำลังขยายในช่วง 500 -1,000 เท่า ยังไม่พบความแตกต่างระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้งานแล้วเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยังไม่ได้ใช้งาน แต่เมื่อเพิ่มกำลังขยายไปที่ 5,000 – 30,000 เท่า จะพบความแตกต่างที่เกิดขึ้นอย่างชัดเจนกล่าวคือในส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานมาแล้วจะมีผลึกบางอย่างเคลือบอยู่บางบริเวณผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยังไม่ได้ใช้งานจะไม่พบผลึกดังกล่าว ซึ่งผลึกชนิดนี้เราเรียกว่า superficial layers [10]

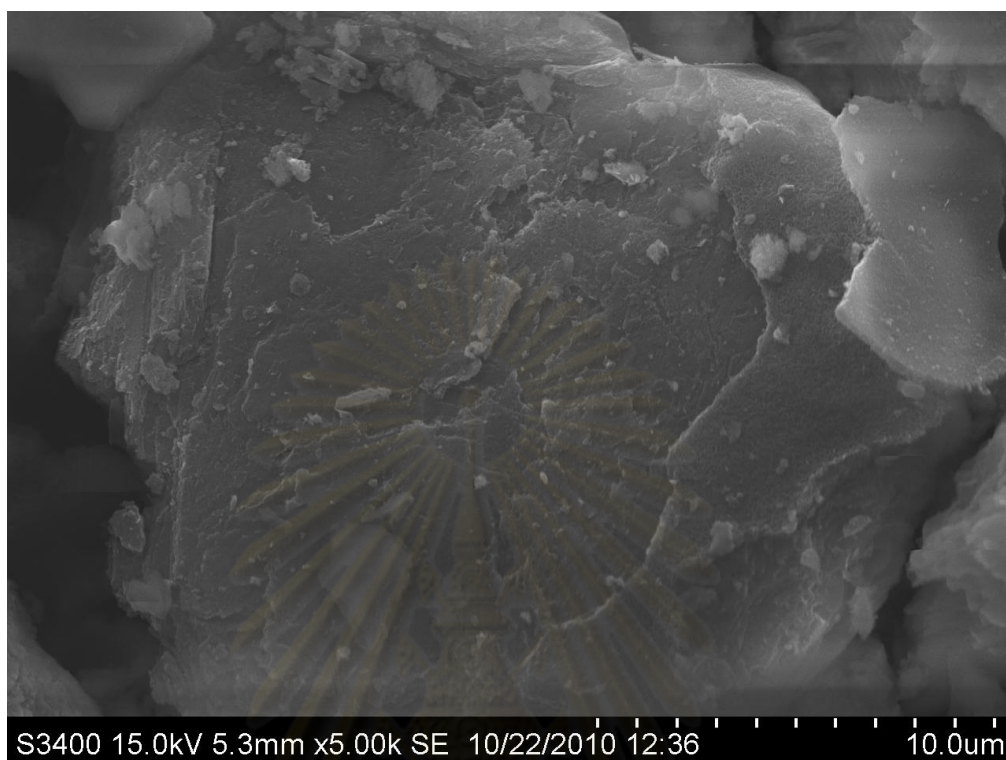


รูปที่ 4.1 ภาพถ่ายตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยังไม่ได้ใช้งานจาก SEM ด้วยกำลังขยาย 500 เท่า



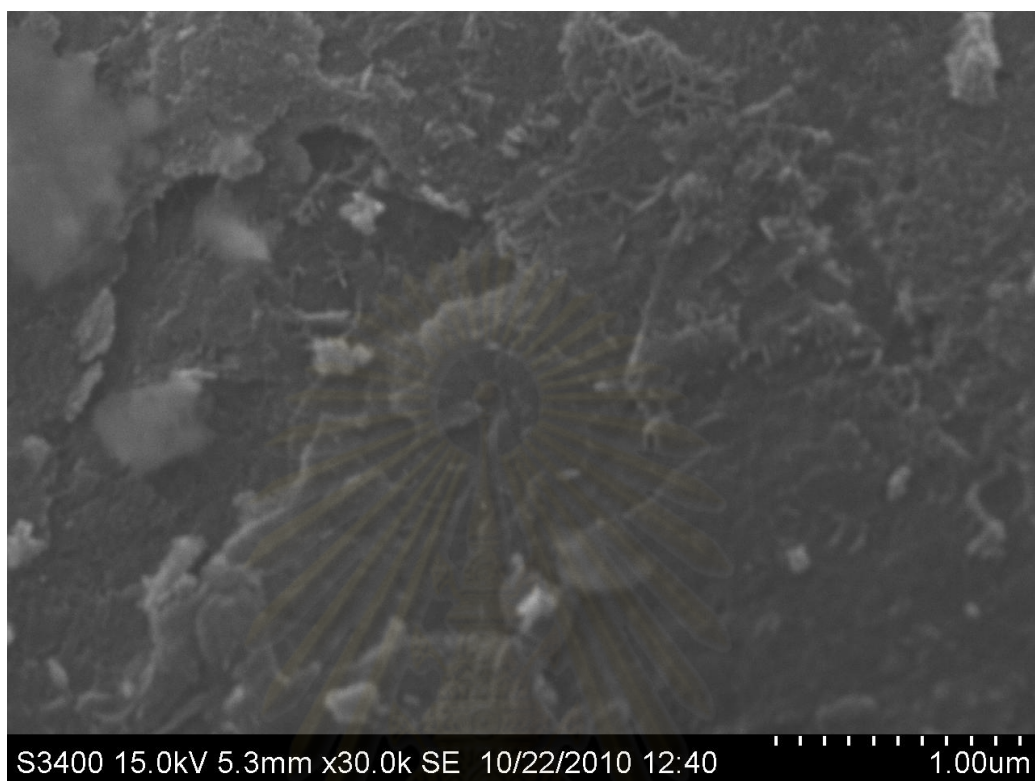
รูปที่ 4.2 ภาพถ่ายตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยังไม่ได้ใช้งานจาก SEM ด้วยกำลังขยาย 1000 เท่า

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



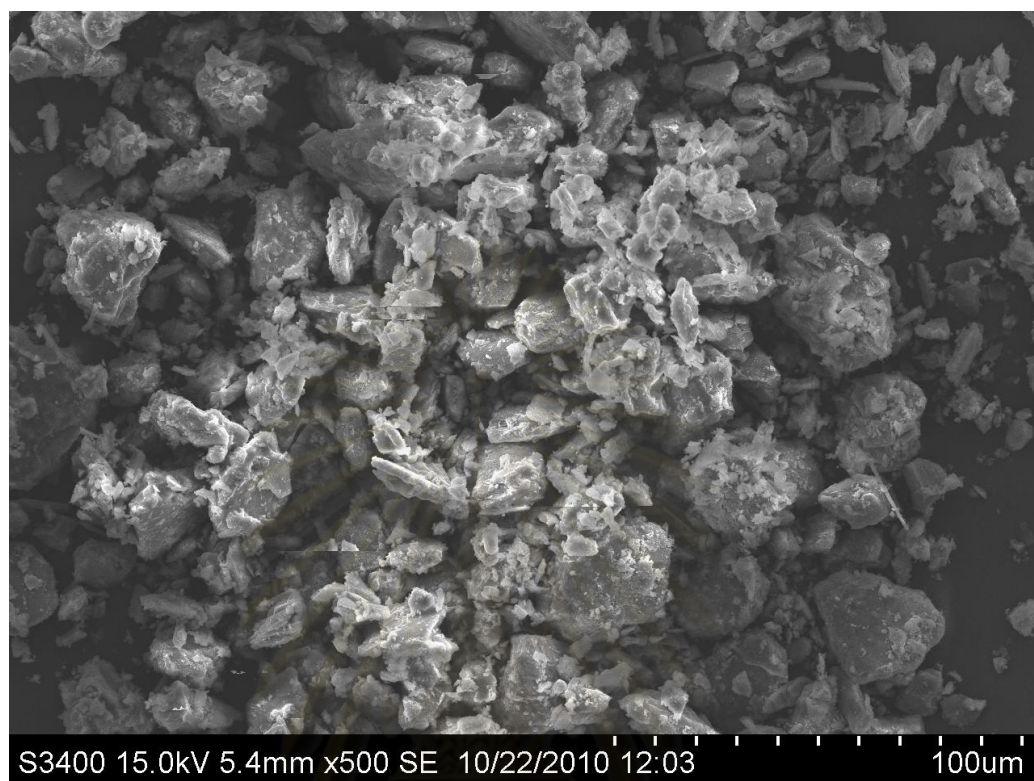
รูปที่ 4.3 ภาพถ่ายตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยังไม่ได้ใช้งานจาก SEM ด้วยกำลังขยาย 5000 เท่า

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



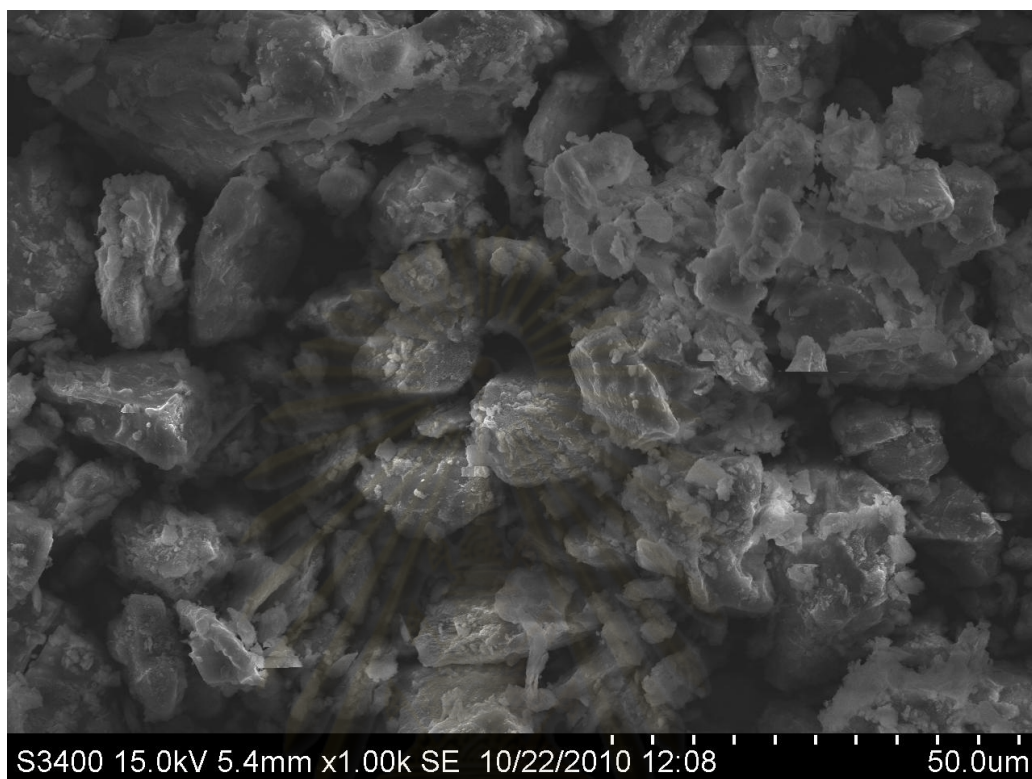
รูปที่ 4.4 ภาพถ่ายตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยังไม่ได้ใช้งานจาก SEM ด้วยกำลังขยาย 30000 เท่า

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



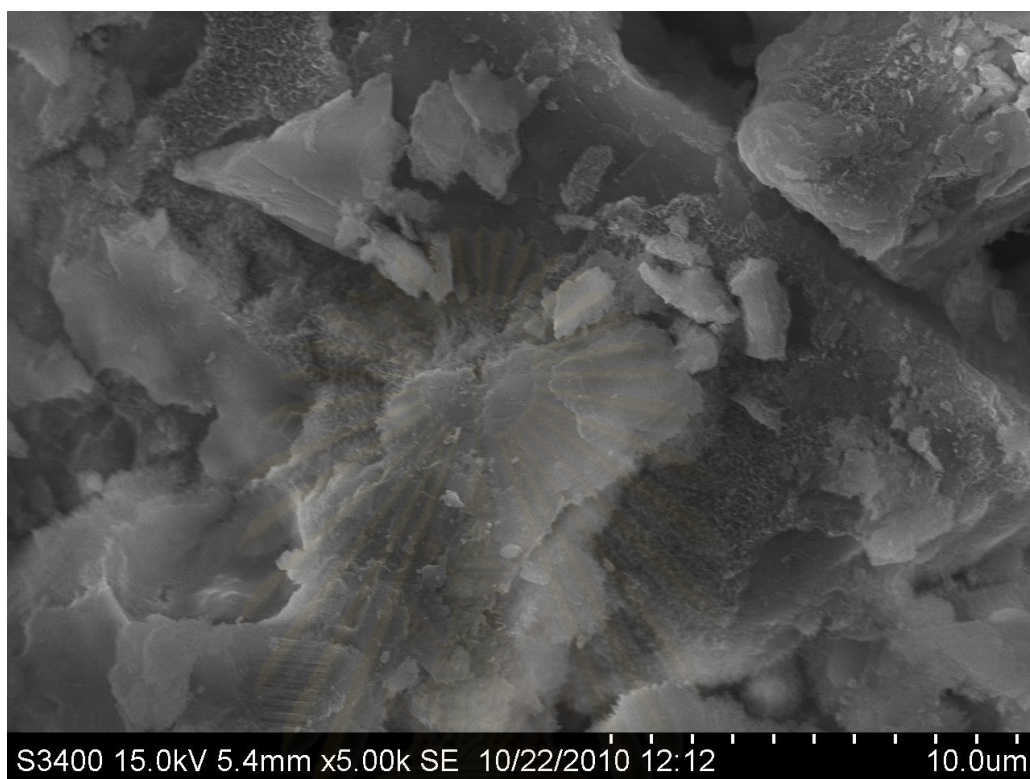
รูปที่ 4.5 ภาพถ่ายตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านการใช้งานแล้วจาก SEM ด้วยกำลังขยาย 500 เท่า

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



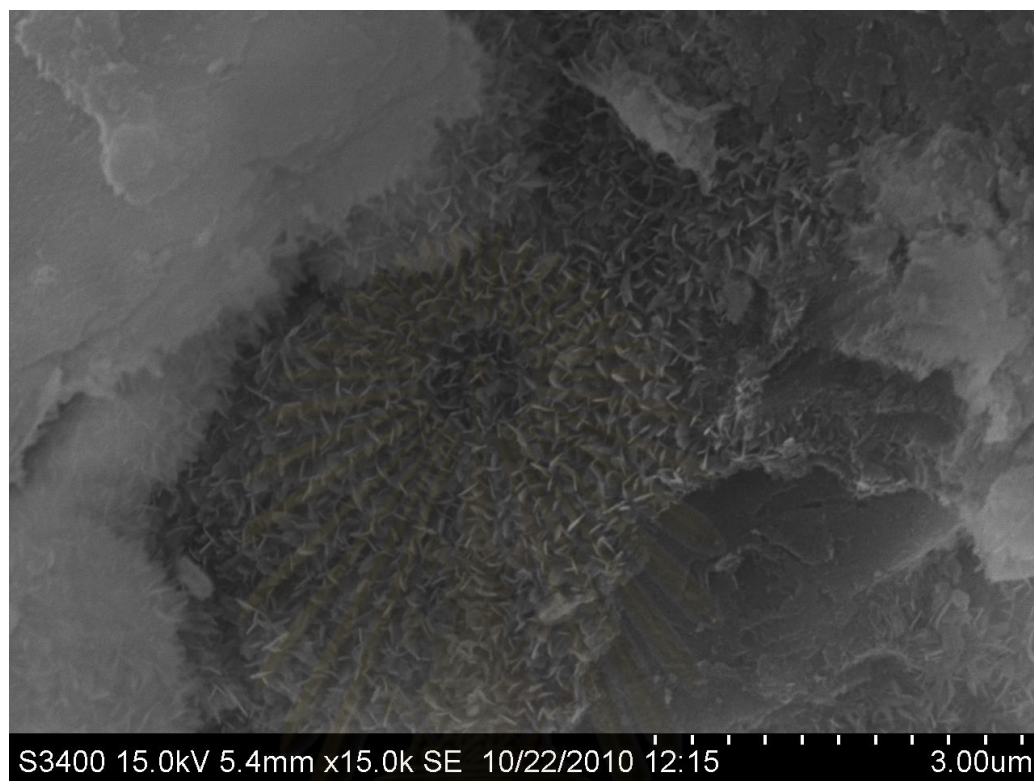
รูปที่ 4.6 ภาพถ่ายตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านการใช้งานแล้วจาก SEM ด้วยกำลังขยาย 1000 เท่า

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



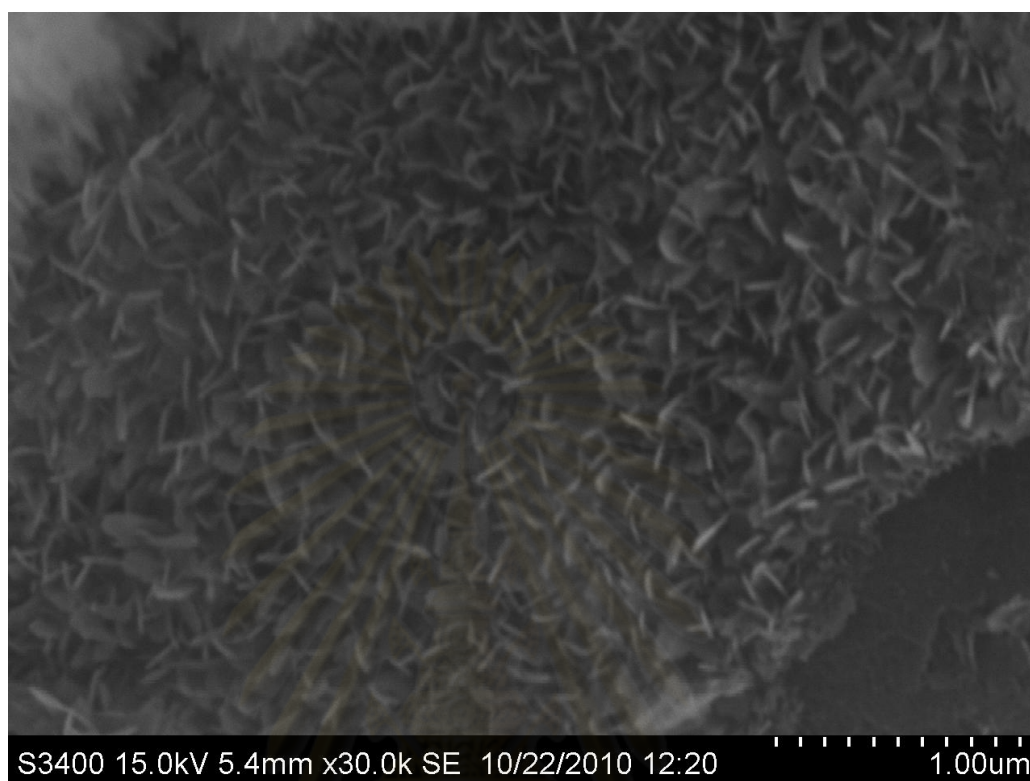
รูปที่ 4.7 ภาพถ่ายตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านการใช้งานแล้วจาก SEM ด้วยกำลังขยาย 5000 เท่า

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 4.8 ภาพถ่ายตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านการใช้งานแล้วจาก SEM ด้วยกำลังขยาย 15000 เท่า

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 4.9 ภาพถ่ายตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านการใช้งานแล้วจาก SEM ด้วยกำลังขยาย 30000 เท่า

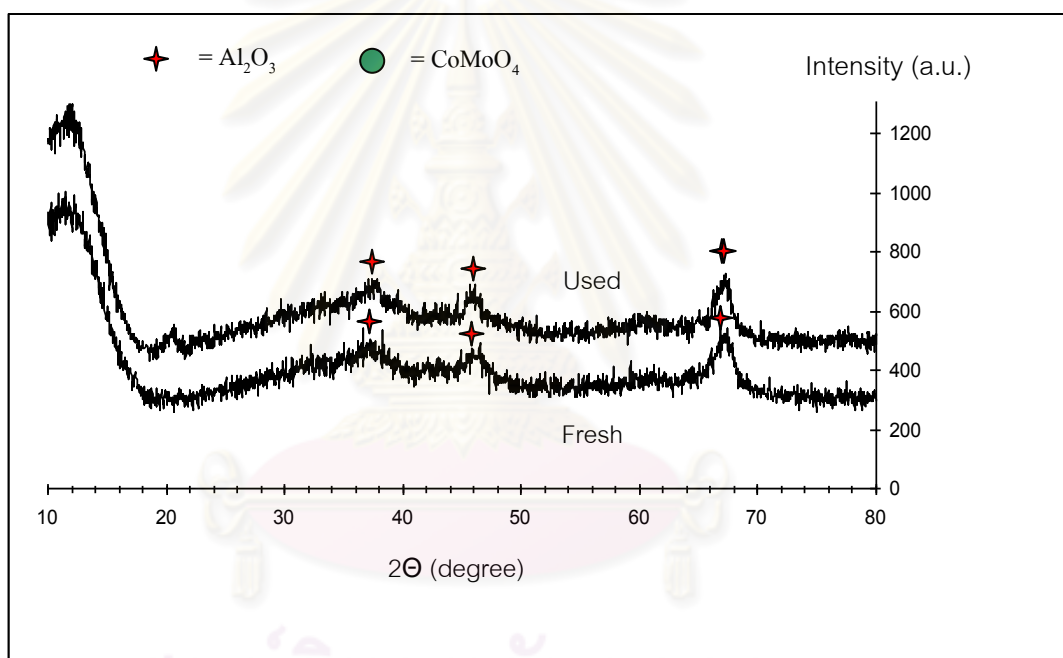
สำหรับผลึกที่เราเรียกว่า Superficial layers นั้นเกิดขึ้นบนตัวเร่งปฏิกิริยาหลังจากใช้งานเป็นเวลา 1ปี ซึ่งผลึกดังกล่าวเป็นสารประกอบที่ซับซ้อนจำเป็นต้องใช้เครื่องมือที่เหมาะสมในการค้นหาว่าผลึกดังกล่าวเป็นสารประกอบชนิดใด

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

4.1.4 เครื่องวิเคราะห์ผลึก (XRD)

จากกราฟเปรียบเทียบระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้งานแล้วและยังไม่ได้ใช้งานพบว่าที่บริเวณ $2\Theta = 37^\circ, 46^\circ$ และ 68° ปรากฏพีคขึ้นทั้งสองตัวอย่าง ซึ่งพีคทั้ง 3 อันนี้เป็นผลึกของตัวรองรับแกมมาอะลูมินา ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) [14] ในขณะที่บริเวณ $2\Theta = 19^\circ$ นั้นจะมีพีคที่ปรากฏเฉพาะตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานแล้ว ซึ่งพีคดังกล่าวเป็นผลึกของ CoMoO_4 [14]

ดังนั้นจึงสรุปได้จากการทดลองนี้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Co-Mo/Al}_2\text{O}_3$ เกิดสารประกอบใหม่ขึ้นมาได้แก่ CoMoO_4 ซึ่งถือว่าเป็นการเสื่อมสภาพประเภทการหลอมรวมของโลหะ (Sintering) โดยการหลอมรวมของโลหะเกิดขึ้นได้จากอุณหภูมิที่สูงเกินไปในการทำปฏิกิริยา [10]



รูปที่ 4.10 X-Ray Diffractogram ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Co-Mo/Al}_2\text{O}_3$

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

4.1.5 เครื่องเอกซเรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโคปี (XPS)

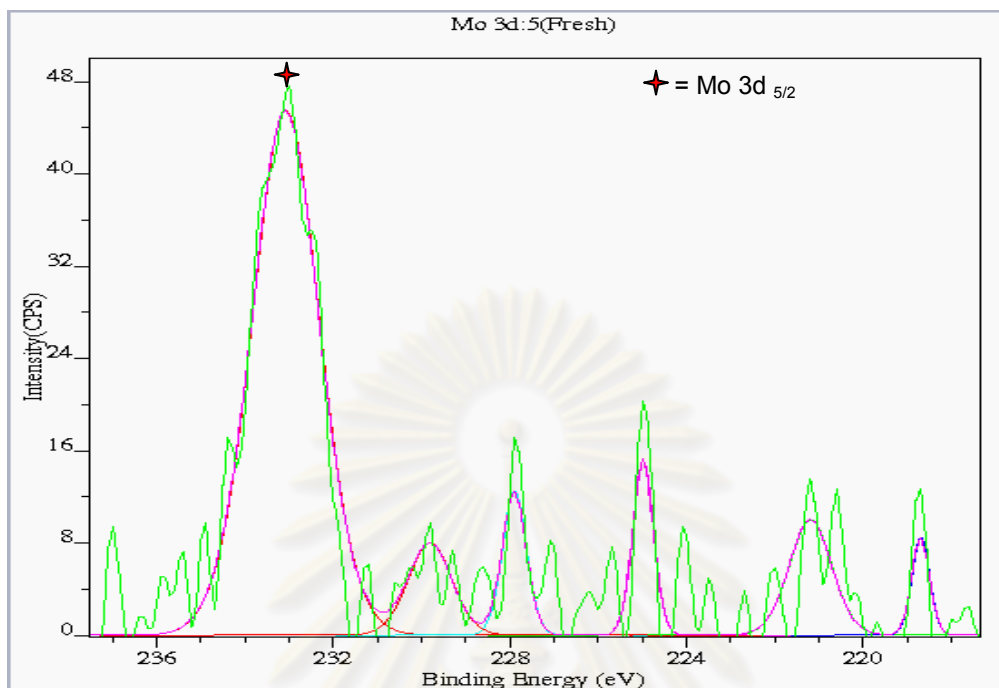
เครื่องมือ XPS ใช้ สำหรับวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีที่ผิวชั้นนอกของตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Mo/Al₂O₃ โดยพันธะระหว่าง โคบอลต์ , โมลิบดีนัม, อะลูมินา และธาตุอื่นๆ สามารถวิเคราะห์ได้ด้วยวิธีนี้ ซึ่งผลการทดลองจะ แสดงในรูปที่ 4.11 - 4.14 โดยพีกที่มีนัยสำคัญจะถูกคัดกรองโดยใช้เทคนิค Deconvolution

รูปที่ 4.11 จะแสดงพลังงานพันธะ (Binding energy) ที่โมลิบดีนัมปลดปล่อยออกมาจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยังไม่ได้ใช้งาน และในรูปที่ 4.12 จะแสดงพลังงาน พันธะที่โมลิบดีนัมปลดปล่อยออกมาจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานแล้ว จุดที่พีกมีความแตกต่างกันชัดเจนมีด้วยกัน 2 จุด ได้แก่ ที่ Binding Energy = 236.4 eV ซึ่งหมายถึง Mo 3d_{3/2} และที่ Binding Energy = 232.5 eV ซึ่งหมายถึง Mo 3d_{5/2} [10]

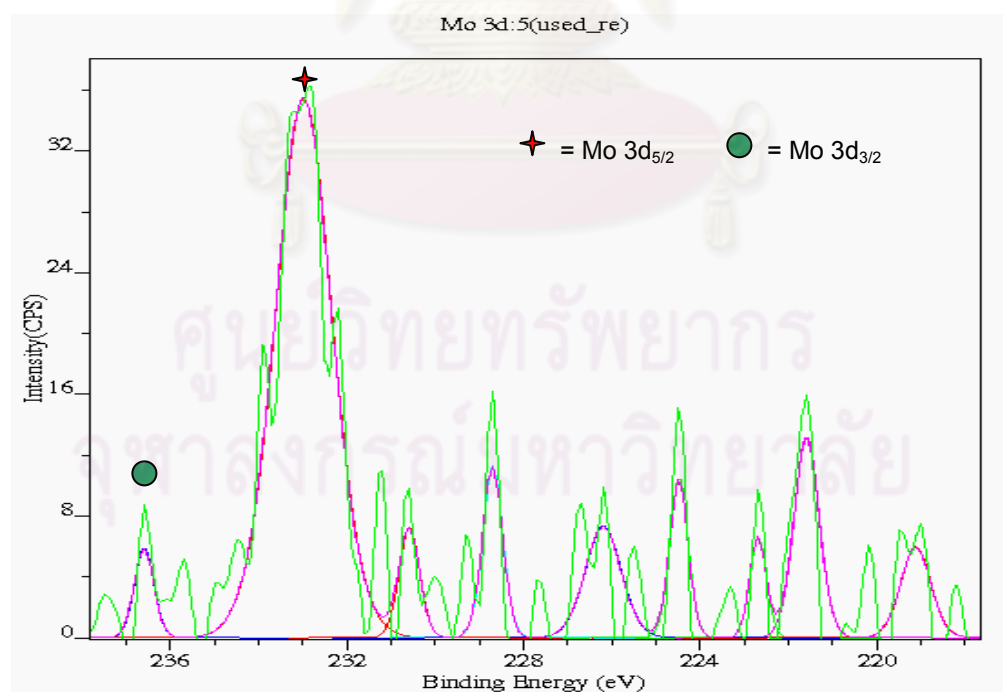
การที่พีกเกิดความแตกต่างจากอะตอมของโมลิบดีนัมนั้น เนื่องมาจากการเปลี่ยนแปลงเฟสทรานซิชันของโลหะหลังการใช้งานตัวเร่งปฏิกิริยาไปแล้ว กล่าวคือในตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยังไม่ได้ใช้งานจะมีสารประกอบ CoO ซึ่งมีประจุของโคบอลต์คือ Co⁺² และ สารประกอบ MoO₃ ซึ่งมีประจุของโมลิบดีนัมคือ Mo⁺⁶ กระจายตัวอยู่บนตัวรองรับ Al₂O₃ แต่เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาถูกใช้งานไประยะเวลาหนึ่งภายใต้สภาวะที่ไม่เหมาะสม ทำให้เกิดสารประกอบชนิดใหม่คือ CoMoO₄ [10] ซึ่งประจุของโคบอลต์ คือ Co⁺² และ ประจุของโมลิบดีนัมคือ Mo⁺⁵ และส่งผลต่อการคายพลังงานที่เปลี่ยนไปซึ่งสามารถตรวจวัดค่าพลังงานได้จากเครื่องเอกซเรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโคปี

ดังนั้นจึงสรุปได้จากการทดลองนี้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Mo/Al₂O₃ เกิดสารประกอบ CoMoO₄ ขึ้น ซึ่งถือว่าเป็นการเสื่อมสภาพประเภทการหลอมรวมของโลหะ (Sintering) นั้นเอง

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



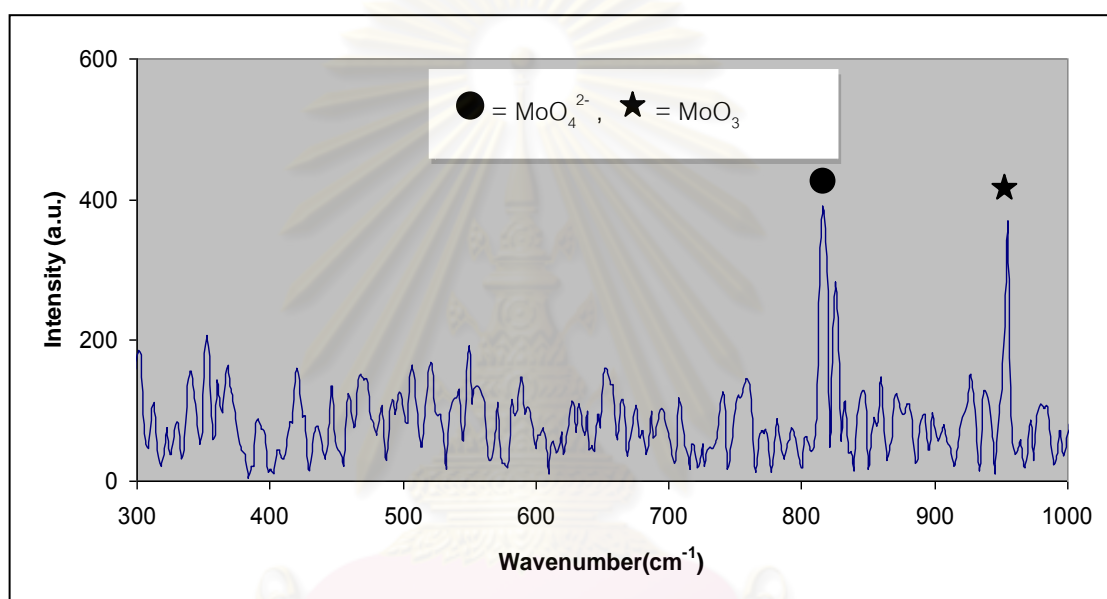
รูปที่ 4.11 ผล XPS ต่อตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Mo/Al₂O₃ ที่ยังไม่ได้ใช้งานในช่วงของ Molybdenum



รูปที่ 4.12 ผล XPS ต่อตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Mo/Al₂O₃ ที่ผ่านการใช้งานในช่วงของ Molybdenum

4.1.6 เครื่องรามานสเปกโตรสโคปี (Raman Spectroscopy)

การศึกษาองค์ประกอบที่อยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่องมือ Raman Spectroscopy ในตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Mo/Al₂O₃ ที่ยังไม่ใช้งานพบพีค 2 จุด คือ Wave number = 820 cm⁻¹ คือสาร MoO₄²⁻ [17] และที่ Wave number = 941 cm⁻¹ คือสาร MoO₃ [18] ในส่วนทางด้านของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้งานแล้ว เมื่อนำเข้าไปทดสอบพบว่าเกิดการลุกลามไหม้เมื่อเพิ่มพลังงานเข้าไปในระหว่างการทดลองจึงไม่สามารถทราบผลการทดลองได้ ดังนั้นในการทดลองนี้จึงไม่สามารถเปรียบเทียบผลการทดลองระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้งานแล้วและยังไม่ได้ใช้งานได้

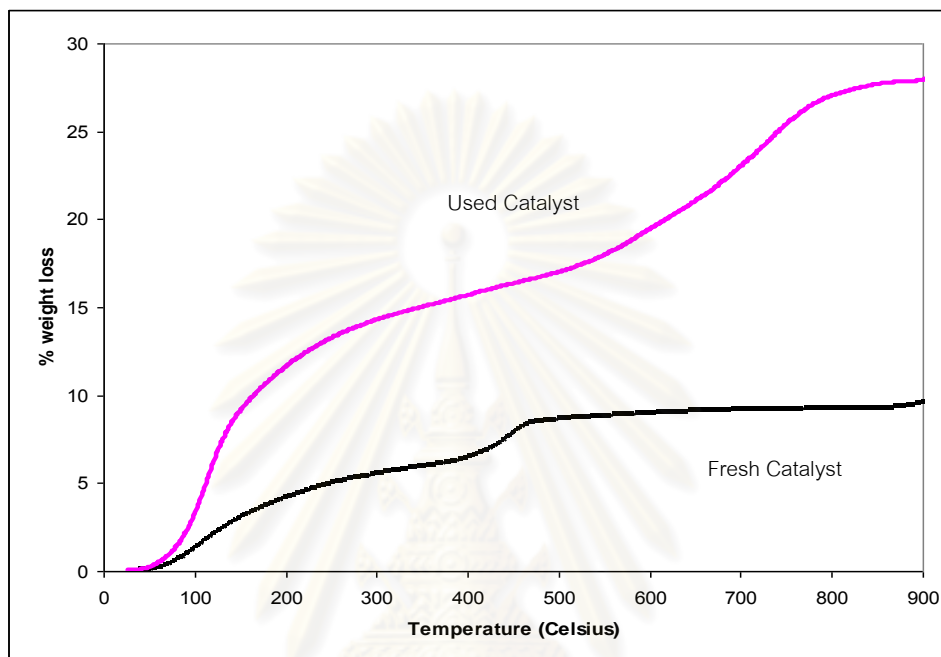


รูปที่ 4.13 ผลรามานสเปกโตรสโคปี ต่อตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Mo/Al₂O₃ ที่ยังไม่ได้ใช้งาน

จากการทดลองด้วยเทคนิคต่างๆทำให้ทราบว่าในตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Mo/Al₂O₃ ที่ใช้งานแล้วในระบบบำบัดก๊าซไชน่าเป็นเวลา 1 ปี พบสารประกอบขึ้นใหม่ได้แก่ CoMoO₄ (XPS, XRD) ซึ่งสารประกอบเหล่านี้เป็นการเสื่อมประสิทธิภาพแบบ sintering [10,13] ซึ่งปัจจัยหลักที่ทำให้เกิดการเสื่อมประสิทธิภาพได้แก่ความร้อนในการทำปฏิกิริยาสูงเกิน 500 องศาเซลเซียส [14]

4.1.7 เครื่องศึกษาการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักอาศัยคุณสมบัติทางความร้อน (TGA)

การศึกษาองค์ประกอบที่อยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่องมือ Thermogravimetric Analysis (TGA) ในตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Mo/Al₂O₃ ได้ผลดังรูปที่ 4.14

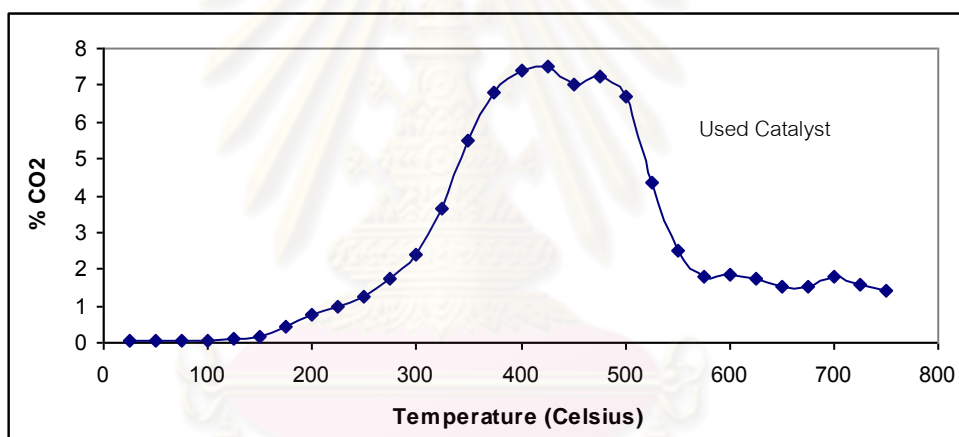


รูปที่ 4.14 ผลการทดลอง TGA ต่อตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Mo/Al₂O₃

จากผลการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Mo/Al₂O₃ ที่ยังไม่ได้ใช้งานมีน้ำหนักที่หายไปทั้งหมดคือ 10.5 % โดยอัตราน้ำหนักที่หายไปเริ่มคงที่ที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส ในส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Mo/Al₂O₃ ที่ผ่านการใช้งานแล้วมีน้ำหนักที่หายไปทั้งหมดคือ 28 % โดยอัตราน้ำหนักที่หายไปเริ่มคงที่ที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส จากการทดลองทำให้ทราบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้งานแล้วน้ำหนักหายไปมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยังไม่ได้ใช้งานถึง 17.5 % ซึ่งเป็นสารประกอบที่เกิดขึ้นระหว่างการใช้งานของตัวเร่งปฏิกิริยาและเป็นสาเหตุการเสื่อมประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

4.1.8 เครื่องศึกษาการออกซิเดชัน (TPO)

การศึกษาผลของการออกซิเดชันของตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Mo/Al₂O₃ ด้วยอัตราการป้อนอากาศ 30 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่อนาทีเป็นไปดังรูป 4.14 พบว่าเมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้นจะทำให้เกิดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์มากขึ้นตามลำดับ โดยที่อุณหภูมิในช่วง 400 – 500 องศาเซลเซียส เป็นช่วงที่มีการเกิดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์มากที่สุดประมาณ 7- 7.5 % และที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส การเกิดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์จะเริ่มคงที่ที่ประมาณ 1.5 % ซึ่งสามารถอธิบายได้ว่าภายในตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้งานแล้วเกิดการเสื่อมประสิทธิภาพแบบ coking ซึ่งเป็นสารประกอบคาร์บอนที่เคลือบอยู่บนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาและสารประกอบคาร์บอนนี้สามารถเผาไหม้กับอากาศได้เมื่อเพิ่มอุณหภูมิสูงดังสมการ



รูปที่ 4.15 ผลการทดลอง TPO ต่อตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Mo/Al₂O₃ ที่ผ่านการใช้งานแล้ว

จากการทดลองทั้งหมดที่กล่าวมาทำให้ทราบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Mo/Al₂O₃ ที่ผ่านการใช้งานในระบบบำบัดทางก๊าซไชน่านั้น มีการเสื่อมประสิทธิภาพทั้งแบบ sintering และ coking การเสื่อมประสิทธิภาพในแบบ sintering นั้นเกิดขึ้นจากการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงเกินไป [8] ในขณะที่การเกิด coking นั้นเกิดจากมีสารประกอบไฮโดรคาร์บอนหลุดเข้าไปในระบบบำบัดก๊าซไชน่าและเกิดการเผาไหม้ไม่สมบูรณ์ในกระบวนการ Claus Process จนทำให้เกิดเขม่าขึ้น[1] การควบคุมสภาวะการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Mo/Al₂O₃ ให้เหมาะสมจึงมีความจำเป็นในการป้องกันการเสื่อมประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้

4.2 การหาสภาวะที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยาของ Co-Mo/Al₂O₃

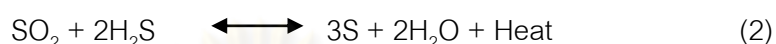
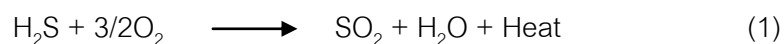
การทดลองนี้ได้เก็บตัวอย่างก๊าซก่อนเข้าทำปฏิกิริยา (input Gas) และก๊าซหลังทำปฏิกิริยา (product gas) ณ เวลาเดียวกัน ทั้งหมด 14 ครั้ง ข้อมูลขององค์ประกอบก๊าซที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือก๊าซโคมาโตกราฟ, ปริมาณอากาศสายป้อนสู่ระบบบำบัดก๊าซไชน่าและความแตกต่างของอุณหภูมิตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Mo/Al₂O₃ ได้แสดงในตารางที่ 4.4

ตารางที่ 4.4 ผลการวิเคราะห์ตัวอย่างก๊าซตั้งต้นและก๊าซผลิตภัณฑ์

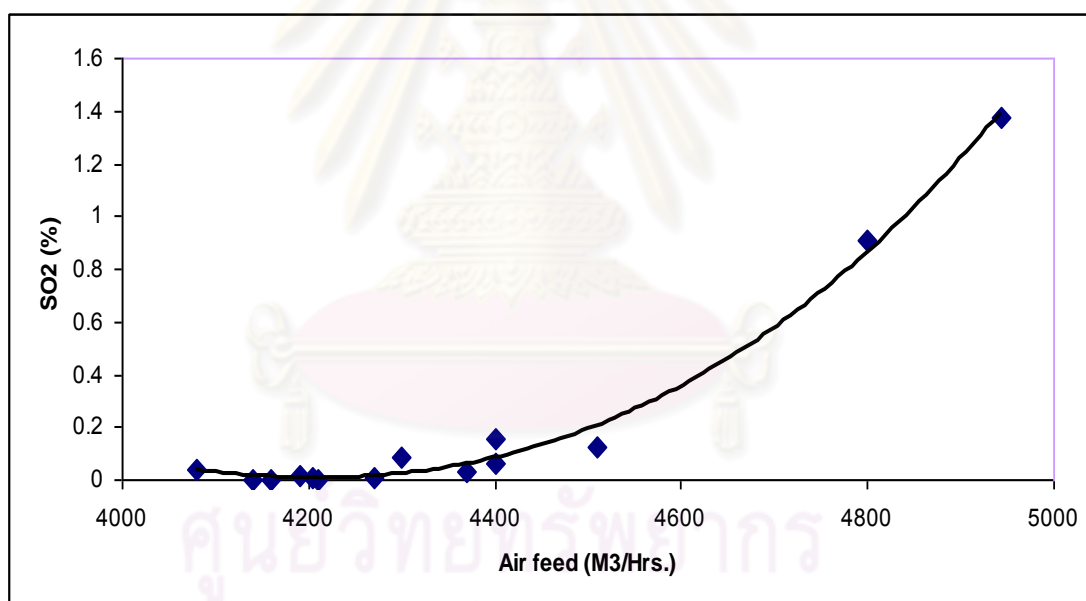
Air flow	Sample point I (input Gas)			Sample point II (product Gas)				H ₂ S Gen.	Outlet temp.
	H ₂ S (%)	SO ₂ (%)	COS(%)	H ₂ S(%)	SO ₂ (%)	COS(%)	H ₂ (%)		
M ₃ /Hrs									
4190	0.2965	0.1265	0.0014	1.232	0	0.02	2.3985	0.9355	33
4300	0.7845	0.0821	0.0009	1.555	0	0.036	2.1168	0.7705	23
4270	0.5225	0.2415	0.0015	0.9249	0	0.019	2.0382	0.4024	37
4370	0.2955	0.3321	0.0008	1.355	0	0.0015	1.8827	1.0595	39
4510	0.1498	0.6521	0.0011	1.433	0	0.0025	2.2429	1.2832	39
4400	0.4117	0.3458	0.0011	1.115	0	0.0018	2.4326	0.7033	32
4210	1.3041	0.001	0.0014	1.875	0	0.0022	3.084	0.575	18
4140	1.1052	0.0015	0.0008	1.6887	0	0.0018	2.4556	0.5887	26
4205	0.1562	0.9732	0.0005	1.775	0	0.0029	1.8103	1.619	43
4943	0.0204	1.3737	0.0009	1.988	0	0.0051	0.9954	1.968	50
4400	0.3426	0.1354	0.0011	1.087	0	0.0028	2.0607	0.7444	33
4800	0.2121	0.9104	0.0012	1.547	0	0.0049	1.4049	1.337	40
4080	0.6289	0.04	0.0012	1.321	0	0.0035	2.4254	0.6921	29
4160	1.0942	0.2114	0.0021	1.21	0	0.0031	2.2227	0.1158	28

4.2.1 ความสัมพันธ์ของปริมาณอากาศกับปริมาณก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์

จากรูปที่ 4.16 พบว่าเมื่อมีการเพิ่มปริมาณอากาศเข้าไปในเตาเผาเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันบางส่วนในระบบ Claus Process ปริมาณก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ที่ออกจากระบบ (sample point I) จะสูงขึ้นทั้งนี้สอดคล้องกับสมการ



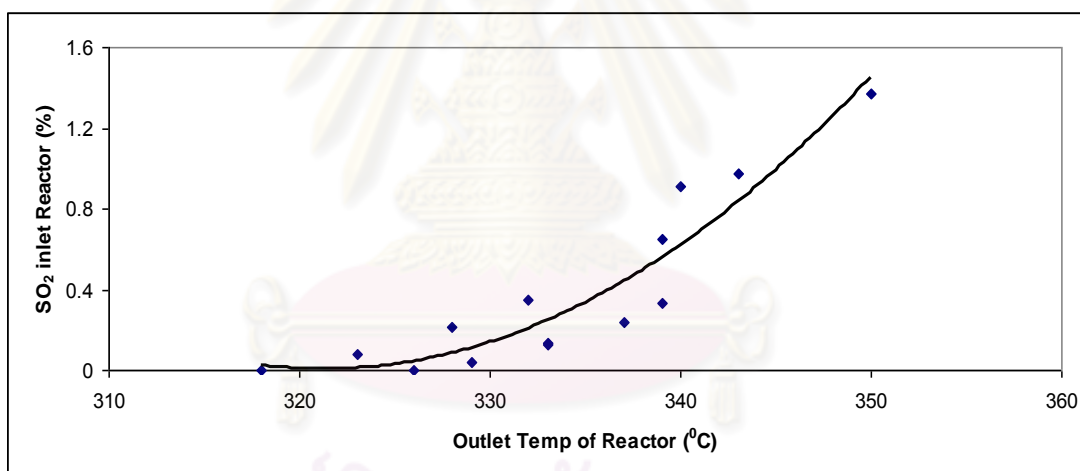
การที่มีอากาศมากเกินไปจะทำให้ SO_2 เกิดขึ้นมากในสมการที่ (1) และเมื่อ SO_2 ที่เกิดขึ้นเข้าไปทำปฏิกิริยาในสมการที่ (2) ไม่หมด จึงหลงเหลือ SO_2 ในระบบนั่นเอง



รูปที่ 4.16 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณอากาศที่ป้อนกับก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์

4.2.2 ความสัมพันธ์ของปริมาณก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์กับอุณหภูมิตัวเร่งปฏิกิริยา

จากรูปที่ 4.17 ความสัมพันธ์แสดงให้เห็นว่าเมื่อมีปริมาณก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ที่เข้าทำปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันเพิ่มมากขึ้นอุณหภูมิของตัวเร่งปฏิกิริยาก็เพิ่มสูงขึ้นตามลำดับ จากบริเวณทางเข้าของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เราควบคุมไว้คงที่ที่ 300 องศาเซลเซียส ที่บริเวณทางออกอุณหภูมิสูงขึ้นถึง 350 องศาเซลเซียสเมื่อมีปริมาณ SO_2 ที่เข้าทำปฏิกิริยา 1.37 % และอุณหภูมิมิมีแนวโน้มที่จะสูงขึ้นอีกหากเพิ่มปริมาณ SO_2 ที่มากขึ้น จะเห็นได้ว่าการเพิ่มอากาศมากเกินไปที่บริเวณทางเข้าของระบบบำบัดก๊าซไข่เน่านอกจากจะทำให้ SO_2 ในระบบมากขึ้นแล้วยังส่งผลต่อการเพิ่มอุณหภูมิของตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Mo/ Al_2O_3 โดยตรงอีกด้วย

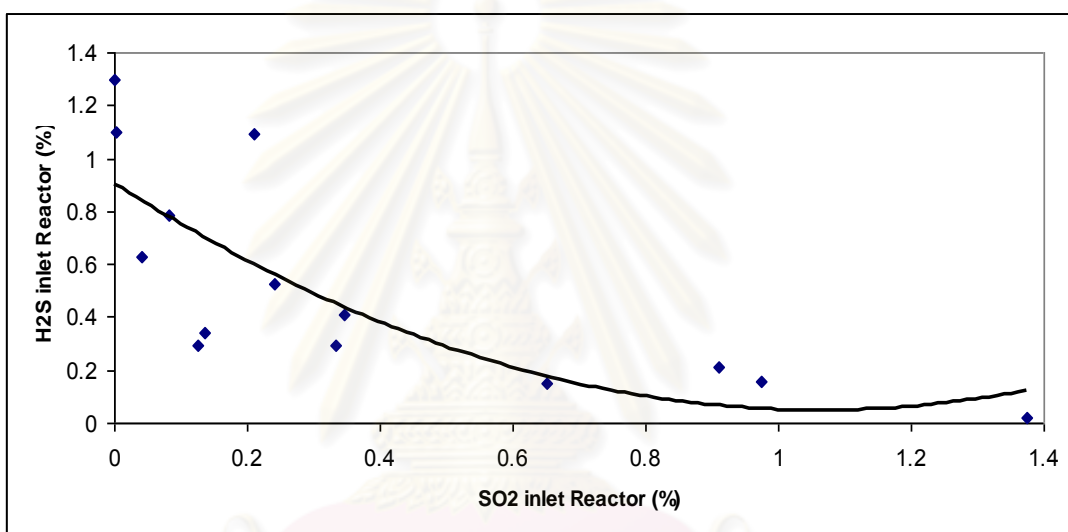
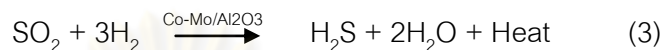


รูปที่ 4.17 ความสัมพันธ์ก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์กับอุณหภูมิทางออกถึงปฏิกรณ์

ศูนย์วิจัยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

4.2.3 ความสัมพันธ์ของปริมาณก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์กับก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H₂S) ทางเข้า

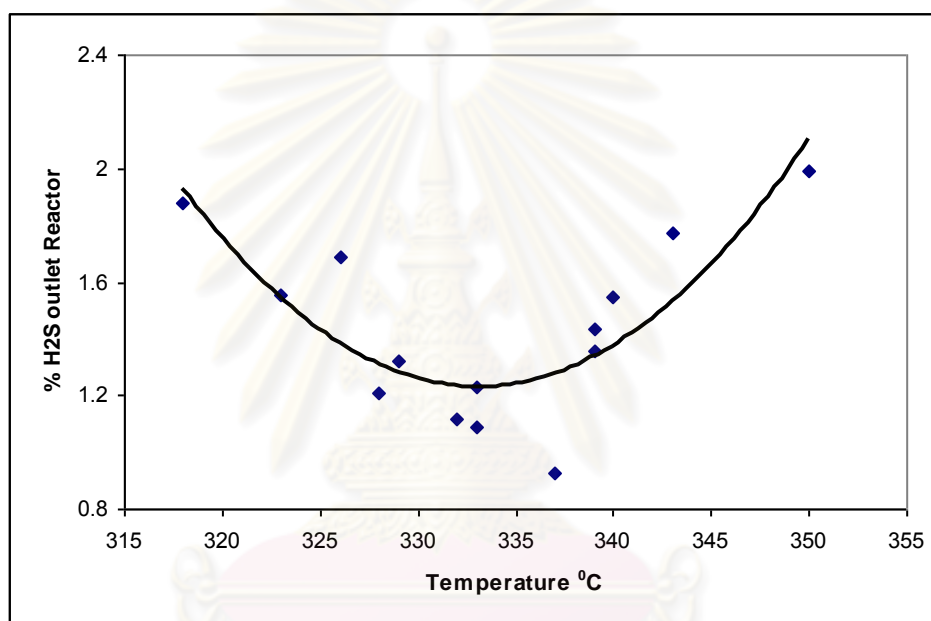
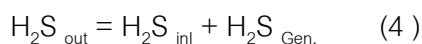
จากรูปที่ 4.18 แสดงถึงแสดงความสัมพันธ์ระหว่างก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์กับก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ก่อนเข้าทำปฏิกิริยาในถังปฏิกรณ์ พบว่าปริมาณก๊าซทั้งคู่แปรผกผันกันที่ปริมาณก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์มากๆจะไม่พบก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์เลย อย่างไรก็ตามหากก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์มีปริมาณมากเข้าสู่ถังปฏิกรณ์ก็จะเปลี่ยนรูปกลายเป็นก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์อีกครั้งดังสมการ (3)



รูปที่ 4.18 ความสัมพันธ์ก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์กับก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่ทางเข้า

4.2.4 ความสัมพันธ์ของก๊าซไข่เน่า(H_2S) ที่ทางออกกับอุณหภูมิของตัวเร่งปฏิกิริยา

จากรูปที่ 4.19 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณก๊าซไข่เน่าที่ทางออกถึงปฏิกิริยากับอุณหภูมิของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยก๊าซไข่เน่าที่ทางออกนั้นคือผลรวมระหว่างก๊าซไข่เน่าที่เข้ามาถึงปฏิกิริยาและก๊าซไข่เน่าที่เกิดขึ้นจากการเปลี่ยนรูปของของก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ดังสมการ (4)



รูปที่ 4.19 ความสัมพันธ์ระหว่างก๊าซไข่เน่า (H_2S) ที่ทางออกกับอุณหภูมิของตัวเร่งปฏิกิริยา

จากการศึกษาพบว่าประสิทธิภาพของระบบบำบัดก๊าซไข่เน่าที่สังเกตได้จากก๊าซไข่เน่าที่ออกจากระบบ หากมีปริมาณน้อยแสดงว่าระบบสามารถบำบัดก๊าซไข่เน่าได้อย่างมีประสิทธิภาพ การควบคุมปริมาณก๊าซไข่เน่าที่ออกจากระบบมีปริมาณน้อยสามารถทำได้โดย ควบคุมการเกิดปฏิกิริยา Claus Process ให้เหมาะสม การควบคุมปริมาณก๊าซไข่เน่าที่เข้าสู่ระบบ (H_2S_{inl}) และปริมาณก๊าซไข่เน่าที่เกิดจากการเปลี่ยนรูปของซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ($H_2S_{Gen.}$) ให้มีปริมาณน้อยที่สุดเป็นสิ่งสำคัญในกระบวนการนี้

จากรูปที่ 4.19 พบว่าที่อุณหภูมิทางออกของตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ที่ $330\text{ }^{\circ}\text{C} - 340\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นจุดที่เหมาะสมที่สุดในการใช้งานตัวเร่งปฏิกิริยา เพราะจะทำให้ปริมาณก๊าซไข่เน่าที่ออกจากระบบมี

ปริมาณน้อยที่สุดที่ 1.2-1.3 % หากควบคุมอุณหภูมิที่ต่ำเกินไปหรือสูงเกินไปจะทำให้ก๊าซไฮโดรเจนที่
ออกจากระบบมีปริมาณมาก นอกจากนี้หากควบคุมอุณหภูมิตัวเร่งปฏิกิริยาที่สูงเกินไปหรือต่ำ
เกินไปอาจทำให้เกิดการเสื่อมประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Mo/Al₂O₃ ได้ดังที่ได้กล่าว
มาแล้วในข้างต้น



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัย อภิปรายผล และข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

5.1.1 ตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Mo/Al₂O₃ ที่ผ่านการใช้งานแล้ว 1 ปี จะมีพื้นที่ผิวลดลง 62 เปอร์เซ็นต์และปริมาตรภายในรูพรุนลดลง 48 %

5.1.2 จากการส่องด้วยกล้อง SEM พบว่าตัวอย่างตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานแล้วจะเกิดผลึกเคลือบที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งเราเรียกผลึกนี้ว่า “Superficial layers”

5.1.3 จากการใช้เครื่องมือ XRD และ XPS พบว่ามีสารประกอบชนิดใหม่เกิดขึ้นในตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Mo/Al₂O₃ ที่ผ่านการใช้งานแล้วได้แก่ CoMoO₄ ซึ่งสารประกอบดังกล่าวถือว่าเป็นการเสื่อมประสิทธิภาพแบบ Sintering โดยมีปัจจัยหลักที่ทำให้เกิดคือ อุณหภูมิที่สูงเกินไปขณะการใช้งานตัวเร่งปฏิกิริยา

5.1.4 จากการใช้เครื่องมือ TGA และ TPO พบว่ามีการเสื่อมประสิทธิภาพแบบ coking เกิดขึ้นในตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานแล้ว โดยสาเหตุเกิดขึ้นจากการเผาไหม้ไม่สมบูรณ์ของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่หลุดเข้ามาในระบบบำบัดก๊าซไข่เน่า ซึ่งสามารถแก้ไขได้โดยการเพิ่มปริมาณอากาศที่ป้อนเข้าสู่ระบบ Claus Process

5.1.5 การใช้งานตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Mo/Al₂O₃ ในระบบบำบัดก๊าซไข่เน่าช่วงอุณหภูมิด้านออกถึงปฏิกรณ์ที่เหมาะสมที่สุดคือเท่ากับ 330-340 องศาเซลเซียส เพราะจะสามารถบำบัดก๊าซไข่เน่าได้จนเหลือปริมาณก๊าซไข่เน่าที่ออกจากระบบบำบัดน้อยที่สุดเพียง 1.2-1.3 %

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

5.2 อภิปรายผลการวิจัย

การควบคุมอุณหภูมิตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบบำบัดก๊าซไชน่าแบบ Claus Process จำเป็นอย่างยิ่งเพราะหากมีช่วงการทำปฏิกิริยาที่สูงเกินไปอาจทำให้เกิดการเสื่อมประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Mo/Al₂O₃ แบบ Sintering แต่หากควบคุมอุณหภูมิที่ต่ำเกินไปจะทำให้เกิดการเสื่อมประสิทธิภาพแบบ coking อีกทั้งผลจากการทดลองพบว่าการใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่สูงเกินไปหรือต่ำเกินไปก็ไม่ได้ทำให้ความสามารถบำบัดก๊าซไชน่าของระบบสูงขึ้นช่วงอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่เหมาะสมเท่านั้นจึงสามารถบำบัดก๊าซไชน่าอย่างมีประสิทธิภาพที่สุด

5.3 ข้อเสนอแนะ

5.3.1 ในการหาสารประกอบอื่นๆที่อาจเกิดขึ้นจากการเสื่อมประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Mo/Al₂O₃ แบบหลอมรวมของโลหะ (Sintering) นอกจาก CoMoO₄ แล้วนั้นสามารถทำได้โดยทดลองในเครื่องมืออื่นๆเช่น IR Spectroscopy หรือ NMR Spectroscopy เป็นต้น

5.3.2 ในงานวิจัยหาสภาวะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Mo/Al₂O₃ ในครั้งนี้ มีช่วงอุณหภูมิที่เหมาะสมคือ 330 – 340 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นการทำที่อัตราการป้อนก๊าซไชน่าเข้าสู่ระบบคงที่คือ 1900 ลูกบาศก์เมตรต่อชั่วโมงเท่านั้น ซึ่งช่วงอุณหภูมิที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาจะแปรผันตามอัตราการป้อนก๊าซไชน่าที่เปลี่ยนไป ดังนั้นจึงควรทำการทดลองเพิ่มเติมเพื่อให้ทราบแนวโน้มของช่วงอุณหภูมิที่เหมาะสมในทุกๆอัตราการป้อนก๊าซไชน่าเข้าสู่ระบบ

5.3.3 การเสื่อมประสิทธิภาพแบบ coking สามารถแก้ไขได้ในห้องปฏิบัติการ โดยจากการทำการทดลอง TPO พบว่าสารประกอบคาร์บอนที่เคลือบอยู่บนตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Mo/Al₂O₃ สามารถสลายไปได้ด้วยการเผาที่อุณหภูมิ 400 – 500 องศาเซลเซียสด้วยออกซิเจน จากการทดลองนี้สามารถขยายผลในสภาพการใช้งานจริงของตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Mo/Al₂O₃ ต่อไป

รายการอ้างอิง

- [1] Massie, N.S. Sulfiding of Tail Gas Catalyst Proper Preparation of Tail Gas Hydrogenation Catalyst for Long and Active life. Brimstone Sulfur Recovery Symposium Vail, Colorado September 11-14 (2007):1-6.
- [2] Nakhaei, A.P., Ali, M.R., Kherolah, J.J., Ali, M., and Payman, K. Support effects on the chemical property and catalytic activity of Co-Mo HDS catalyst in sulfur recovery. Journal of Natural Gas Chemistry 19 (2010):91-95.
- [3] Dufresne, P. Hydroprocessing catalysts regeneration and recycling. Applied Catalyst A General 322 (2007):67-75.
- [4] Sang, C.P., and Jong, S.C. Selective catalytic reduction of sulfur dioxide with hydrogen to elemental sulfur over Co-Mo/Al₂O₃. Applied Catalysis B: Environmental 5 (1995):233-243
- [5] Sanders, A.F.H., de Jong, A.M.D., de Beer, V.H.J., van Veen, J.A.R., and Niemantsverdriet, J.W. Formation of cobalt-molybdenum sulfides in hydrotreating catalysts. Applied Surface Science 144-145 (1999):380-384.
- [6] Jepsen, J.S., and Haward, F.R. Effect of Sulfiding Temperature on Dispersion and Chemical States of the Components of Co-Mo and Ni-Mo. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 20 (1981):467-474.
- [7] Halmanna, M., and Steinfeld, A. Fuel saving, carbon dioxide emission avoidance, and syngas production by tri-reforming of flue gases from coal and gas-fired power stations, and by the carbothermic reduction of iron oxide. Energy 31 (2006):3171-3185.
- [8] Papadopoulou, Ch., Vakros, J., Matralis, H.K., Kordulis, Ch., and Lycourghiotis, A. On the relationship between the preparation method and the physicochemical and catalytic properties of the CoMo/Al₂O₃ hydrodesulfurization catalysts. Journal of Colloid and Interface Science 261 (2003):146-153

- [9] Ferrari, M., Bernard, D., and Pual, G. Influence of active phase loading in carbon supported molybdenum-cobalt catalysts for hydrodeoxygenation reactions. Microporous and Mesoporous Materials 56 (2002):279-290.
- [10] Raison, R.P., and Sharad, G. Physicochemical Aspect of the Leaching of Molybdenum from Co-Mo/ γ - Al_2O_3 Hydrodesulfurization Catalyst Waste Using DMSO- SO_2 Mixed Solvent. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. 29 (1990):14-21.
- [11] Xiangtian, W., Gousheng, L., Jianguo, Y., and Rodrigues, A.E. Preparation, characterization and deactivation studies of Co-Mo/ Al_2O_3 deoxidizing catalyst. Applied Catalysis A: General 270 (2004):143-149.
- [12] Koizumi, N., Masato, Y., Shigeto, H., and Muneyoshi, Y. Interaction between Mo and Co on Co-Mo/ Al_2O_3 sulfided at high pressure (<5.1 MPa) by means of high pressure DRIFT and EXAFS method. Catalysis Today 39 (1997):33-44.
- [13] Ivam, J.R.M., Jessica, F., and Julio, C. Hydrometallurgical route to recovery molybdenum, nickel, cobalt and aluminum from spent hydrotreating catalysts in sulphuric acid medium. Journal of Hazardous Materials 160 (2008):310-317.
- [14] Gou, Z.B., Yi-Lu, F., and Yun-sheng, M. Structure of Co-K-Mo/ γ - Al_2O_3 catalysts and their catalytic activity for mixed alcohols synthesis. Catalysis Today 51 (1999): 187-193.
- [15] Usman, Tomoya, Y., Takeshi, K., and Yasuaki, O. Effect of phosphorus addition on the active sites of a Co-Mo/ Al_2O_3 catalyst for the hydrodesulfurization of thiophene. Applied Catalysis A: General 328 (2007):219-225.
- [16] Huirache-Acuna, R., Pawelec, B., Rivera-Munoz, E., Nava, R., and Espino, J. Comparison of the morphology and HDS activity of ternary Co-Mo-W catalysts supported on P-modified SBA-15 and SBA-16 substrates. Applied Catalysis B: Environmental 92 (2009) :168-184
- [17] Jaap, A.B., Marcel, J., Bob, G.L., Tom, V., and Krijn, P.D.J. Influence of the preparation method on the hydrotreating activity of $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ extrudates : A Raman microspectroscopy study on the genesis of the active phase. Journal of Catalysis 243 (2006):292-302

- [18] Takeshi, K. et al. In situ XAFS study of the sulfidation of Co–Mo/B₂O₃/Al₂O₃ hydrodesulfurization catalysts prepared by using citric acid as a chelating agent. Applied Catalysis A: General 373 (2010):214–221
- [19] Christodoulakis, A., Heracleous, E., Lemonidou, A.A.,and Boghosian, S. An operando Raman study of structure and reactivity of alumina-supported molybdenum oxide catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethane. Journal of Catalysis 242 (2006):16–25
- [20] Dugulan, A.I., Craj, M.W.J.,and Kearley, G.J. High-pressure in situ Mossbauer emission spectroscopy study of the sulfidation of calcined Co–Mo/Al₂O₃ hydrodesulfurization catalysts. Journal of Catalysis 222 (2004):281–284
- [21] Kim, H.I., Kyung-Ho, P.,and Devabrata, M. Sulfuric acid baking and leaching of spent Co-Mo/Al₂O₃ catalyst. Journal of Hazardous Materials 166 (2009):1540–1544
- [22] Bas, V., Peter, S., Dick, A.v.L., Sonja, E.,and Jacob, A.M. Deactivation of Mo/Al₂O₃ and NiMo/Al₂O₃ catalysts during hydrodesulfurization of thiophene. Applied Catalysis A: General 251 (2003):85–92
- [23] Minghui, H., Yoichi, M., Masaru, O., Shigeo, M.,and Tatsuya, O. Morphology and chemical state of Co–Mo catalysts for growth of single-walled carbon nanotubes vertically aligned on quartz substrates. Journal of Catalysis 225 (2004):230 –239
- [24] Anatoli , A.D., Valentina, I.M.,and Marina, L. Metal oxides in hydrogen sulfide oxidation by oxygen and sulfur dioxide I. The comparison study of the catalytic activity. Mechanism of the interactions between H₂S and SO₂ on some oxides. Applied Catalysis A: General 244 (2003):93–100
- [25] Chun-Liang, C., Ching-Huei, W.,and Hung-Shan, W. Supported transition-metal oxide catalysts for reduction of sulfur dioxide with hydrogen to elemental sulfur. Chemosphere 56 (2004):425–431
- [26] Kuo-Tseng, L.,and Yao-Chun, H. Hydrogenation of sulfur dioxide to hydrogen sulfide over Fe/Al₂O₃ catalysts. Applied Catalysis B : Environmental 40 (2003):13–20

- [27] Yinyong, S. and Roel, P. Mechanistic studies and kinetics of the hydrodesulfurization of dibenzothiophene on Co-MoS₂/Al₂O₃. Journal of Catalysis 267 (2009):193–201
- [28] Kogan, V.M., Gaziev, R.G., Lee, S.W.,and Rozhdestvenskaya, N.N. Radioisotopic study of (Co)Mo/Al₂O₃ sulfide catalysts for HDS Part III Poisoning by N-containing compounds. Applied Catalysis A: General 251 (2003):187–198



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

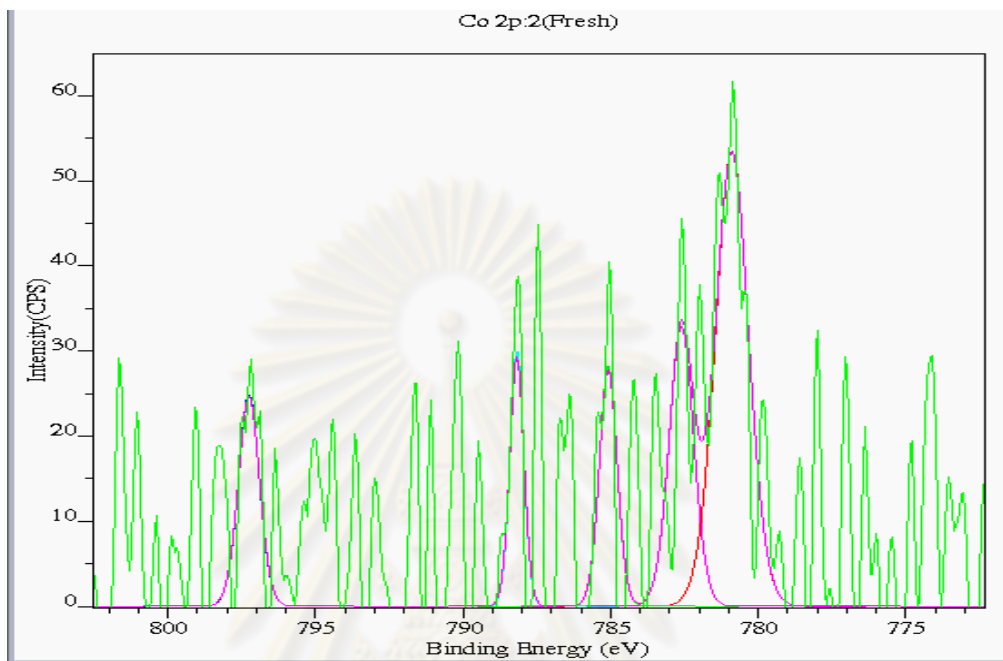


ภาคผนวก

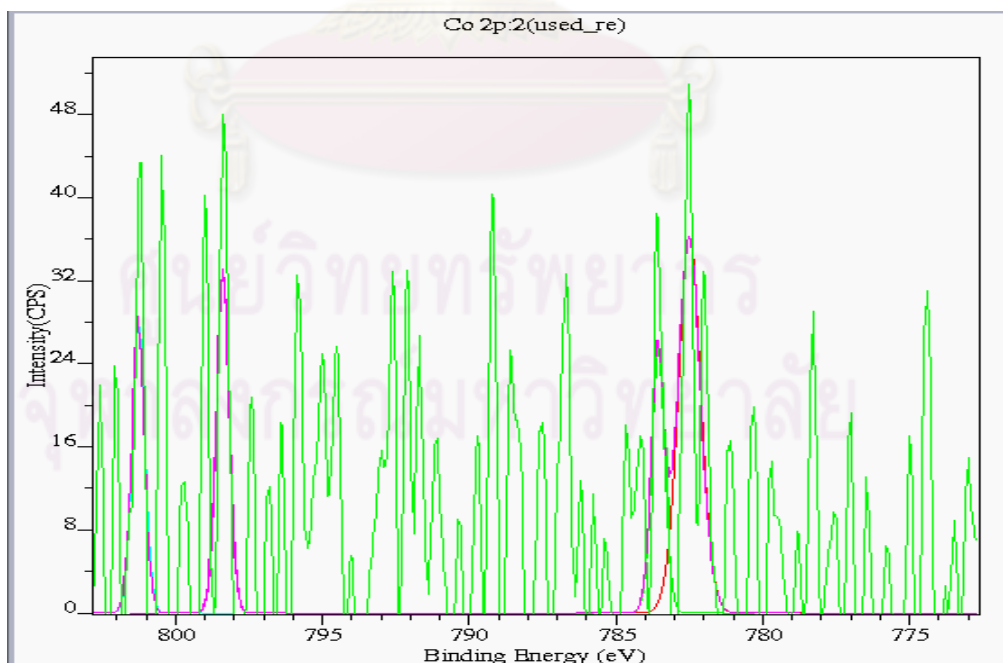
ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ก

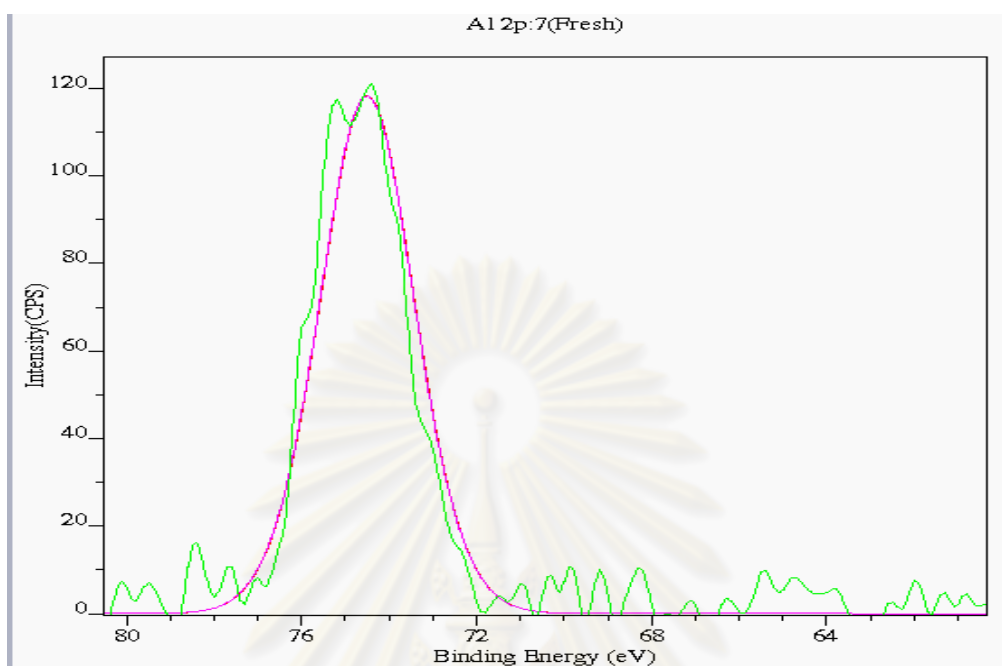
ผลเครื่องเอกซเรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโคปี (XPS) อื่นๆ



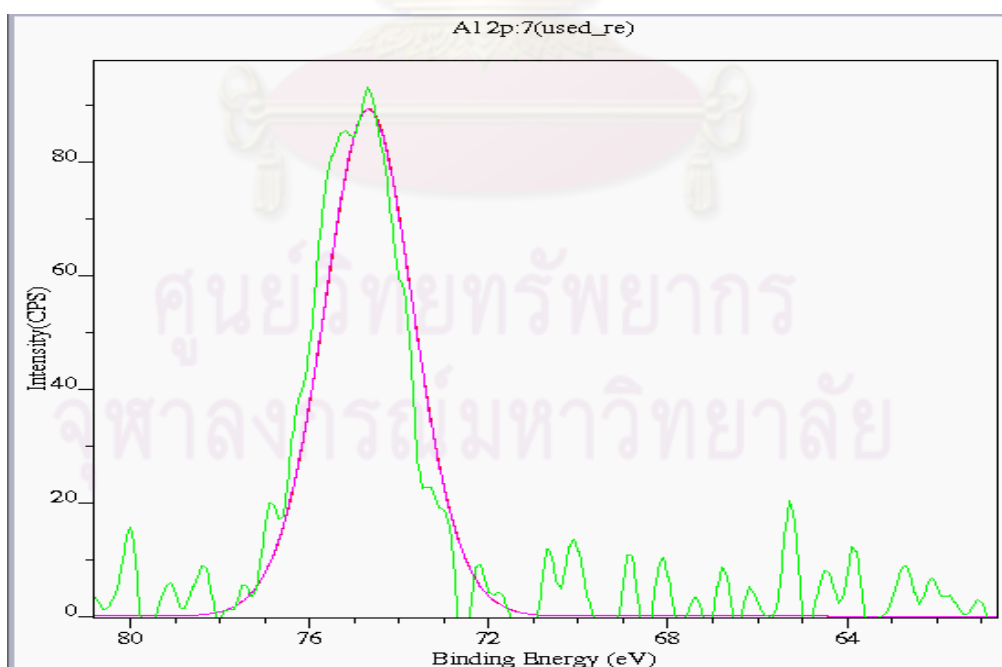
รูปที่ ก.1 ผล XPS ต่อตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Mo/Al₂O₃ ที่ยังไม่ได้ใช้งานในช่วงของ Cobalt



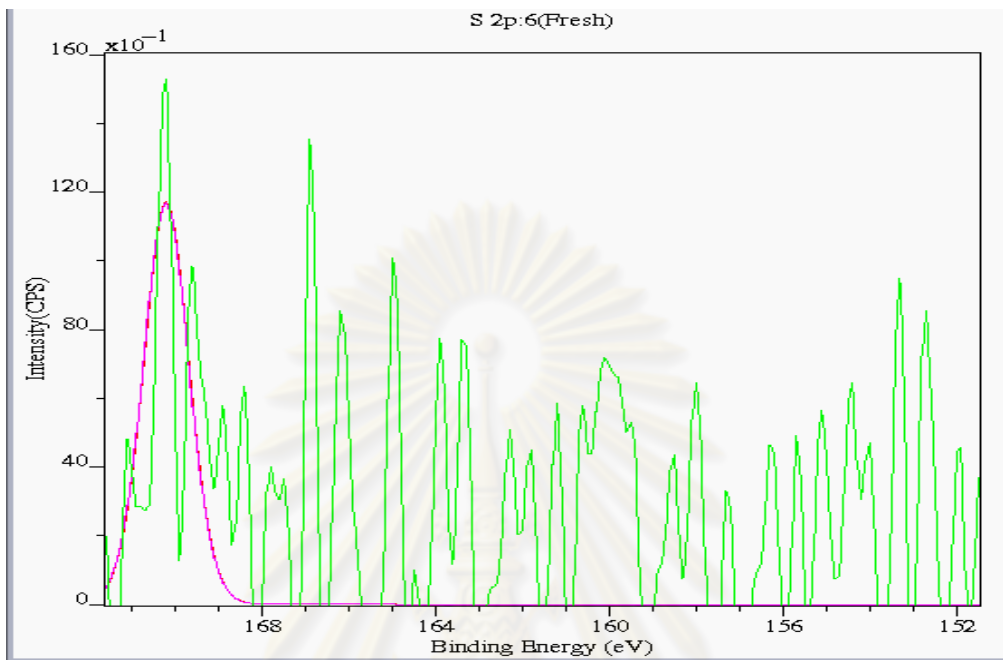
รูปที่ ก.2 ผล XPS ต่อตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Mo/Al₂O₃ ที่ใช้งานแล้วในช่วงของ Cobalt



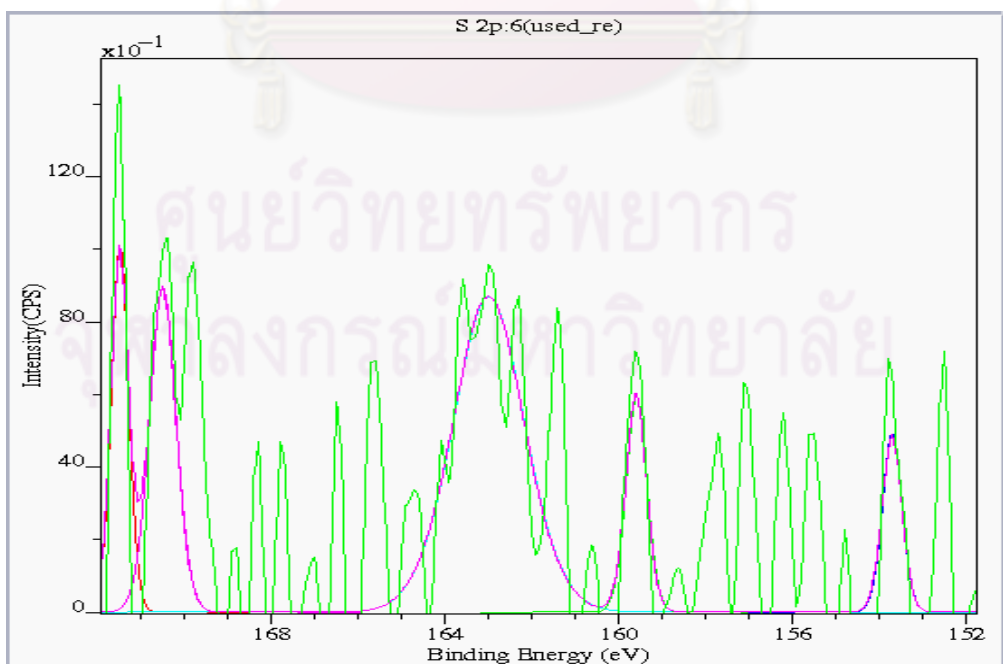
รูปที่ ก.3 ผล XPS ต่อตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Mo/Al₂O₃ ที่ยังไม่ได้ใช้งานในช่วงของ Aluminium



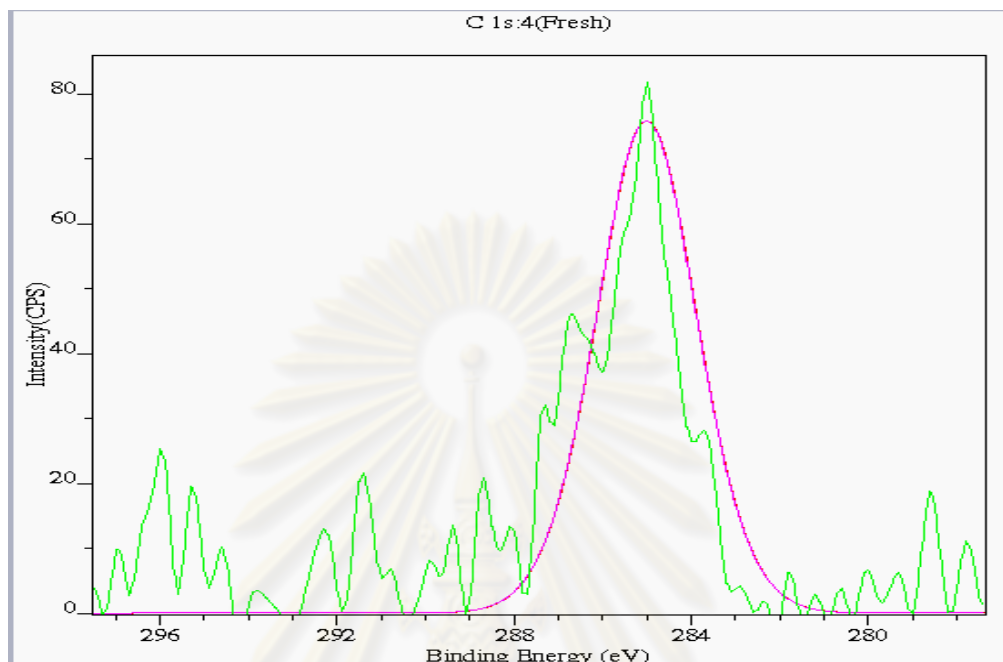
รูปที่ ก.4 ผล XPS ต่อตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Mo/Al₂O₃ ที่ผ่านการใช้งานแล้วในช่วงของ Aluminium



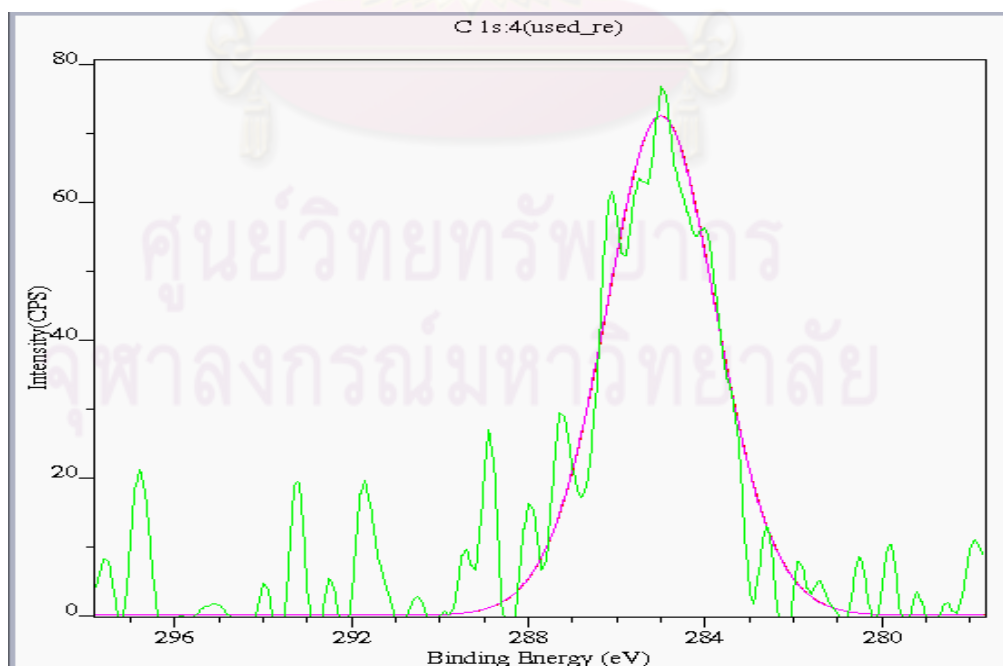
รูปที่ ก.5 ผล XPS ต่อตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Mo/Al₂O₃ ที่ยังไม่ได้ใช้งานในช่วงของ Sulfur



รูปที่ ก.6 ผล XPS ต่อตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Mo/Al₂O₃ ที่ผ่านการใช้งานแล้วในช่วงของ Sulfur



รูปที่ ก.7 ผล XPS ต่อดัชนีแรงปฏิกิริยา Co-Mo/Al₂O₃ ที่ยังไม่ได้ใช้งานในช่วงของ Carbon



รูปที่ ก.8 ผล XPS ต่อดัชนีแรงปฏิกิริยา Co-Mo/Al₂O₃ ที่ยังไม่ได้ใช้งานในช่วงของ Carbon

ภาคผนวก ข

การหาคำนวณขนาดของผลึกจากการทดลอง XRD

การหาขนาดของผลึกสามารถคำนวณได้โดยใช้ค่าความกว้างที่จุดกึ่งกลางของค่าสูงสุดจากกราฟแสดงผลการวิเคราะห์การกระเจิงรังสีเอกซ์ และสมการของ เดอบายน์-เชอเรอร์

จากสมการของเชอเรอร์

$$D = K\lambda / \beta \cos \Theta$$

เมื่อ

D = ขนาดผลึก ($^{\circ}A$)

K = ค่าคงที่ผลึก = 0.9

λ = ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ = 1.5418 อังสตรอม สำหรับ $CuK\alpha$

Θ = ค่ามุม ณ จุดสูงสุดที่อ่านได้

β = ค่าการกระเจิงรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction broadening) (เรเดียน) ซึ่งสามารถหาได้จากสูตรของวาเรน

$$\beta = (B_M^2 - B_S^2)^{1/2}$$

เมื่อ

B_M = ค่าความกว้างของพีคที่ให้ค่าสูงสุดในหน่วยเรเดียน ที่ครึ่งหนึ่งของความสูงมากที่สุด

B_S = ค่าความกว้างของสารมาตรฐาน

ตัวอย่าง : การหาขนาดของผลึก $CoMoO_4$ ในตัวเร่งปฏิกิริยา $Co-Mo/Al_2O_3$ ที่ผ่านการใช้งานแล้ว

จากรูป ข.1

$$B_M = (2\pi \times 1.34)/360$$

$$= 0.023 \text{ เรเดียน}$$

$$B_S = 0.00383 \text{ เรเดียน (แอลฟาอะลูมินาเป็นสารมาตรฐาน)}$$

ดังนั้น

$$\beta = (0.023^2 - 0.00383^2)^{1/2}$$

$$= 0.02306 \text{ เรเดียน}$$

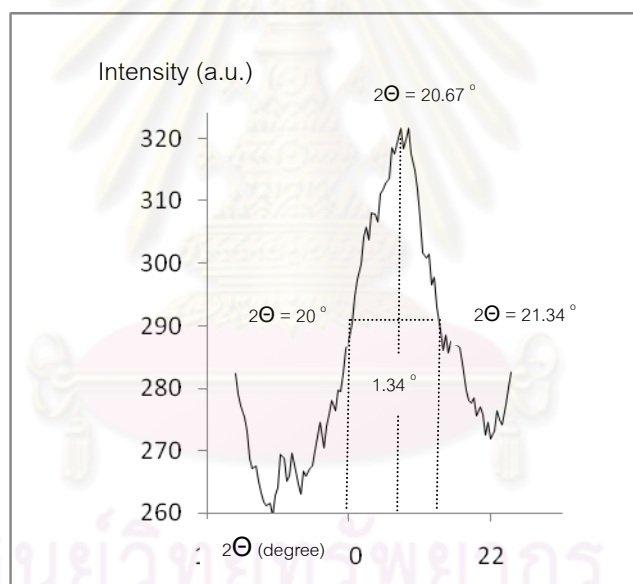
เมื่อ $\beta = 0.02306$ เรเดียน

$$2\theta = 20.67^\circ$$

$$\theta = 10.335^\circ$$

$$\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$$

ดังนั้น ขนาดของผลึก $\text{CoMoO}_4 = (0.9 \times 1.5418) / 0.02306 \times \cos 10.335^\circ = 61.24 \text{ \AA}$
 $= 6.12 \text{ nm}$



รูปที่ ข.1 กราฟแสดงค่าความกว้างของพีคของ CoMoO_4 ที่ครึ่งหนึ่งของความสูงที่มากที่สุด

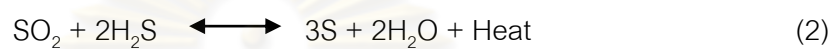
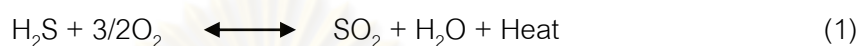
ตารางที่ ข.1 ขนาดของผลึกต่างๆในตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Mo/Al₂O₃ สมการของเชอเรอร์

ตำแหน่ง การเกิดพีค	ชนิดของผลึก	ความกว้าง พีค (°)	Bm	BS	ขนาดผลึก (nm)
Used 2θ=20.67°	CoMoO ₄	1.34	0.0234	0.00383	6.12
Used 2θ=37.40°	γ- Al ₂ O ₃	1.4	0.0244	0.00383	6.09
Used 2θ=45.84°	γ- Al ₂ O ₃	1.08	0.0188	0.00383	8.13
Used 2θ=67.28°	γ- Al ₂ O ₃	1.6	0.0279	0.00383	6.01
Fresh 2θ=37.40°	γ- Al ₂ O ₃	2.04	0.0356	0.00383	4.15
Fresh 2θ=45.84°	γ- Al ₂ O ₃	1.8	0.0314	0.00383	4.81
Fresh 2θ=67.28°	γ- Al ₂ O ₃	1.88	0.0328	0.00383	5.10

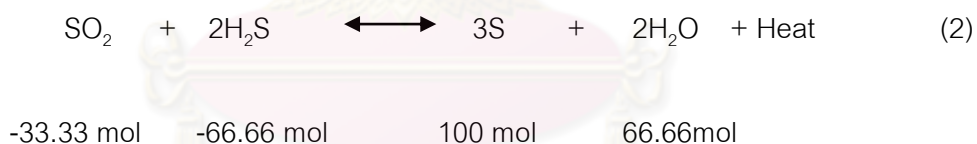
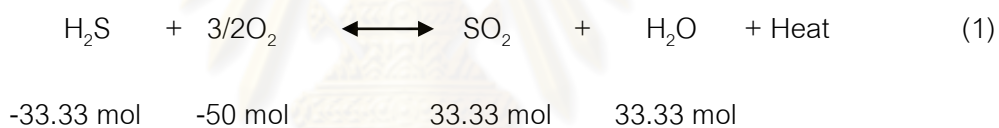
ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ค

IDEAL CLAUS REACTION

Claus Process EquationIdeal Claus Reaction

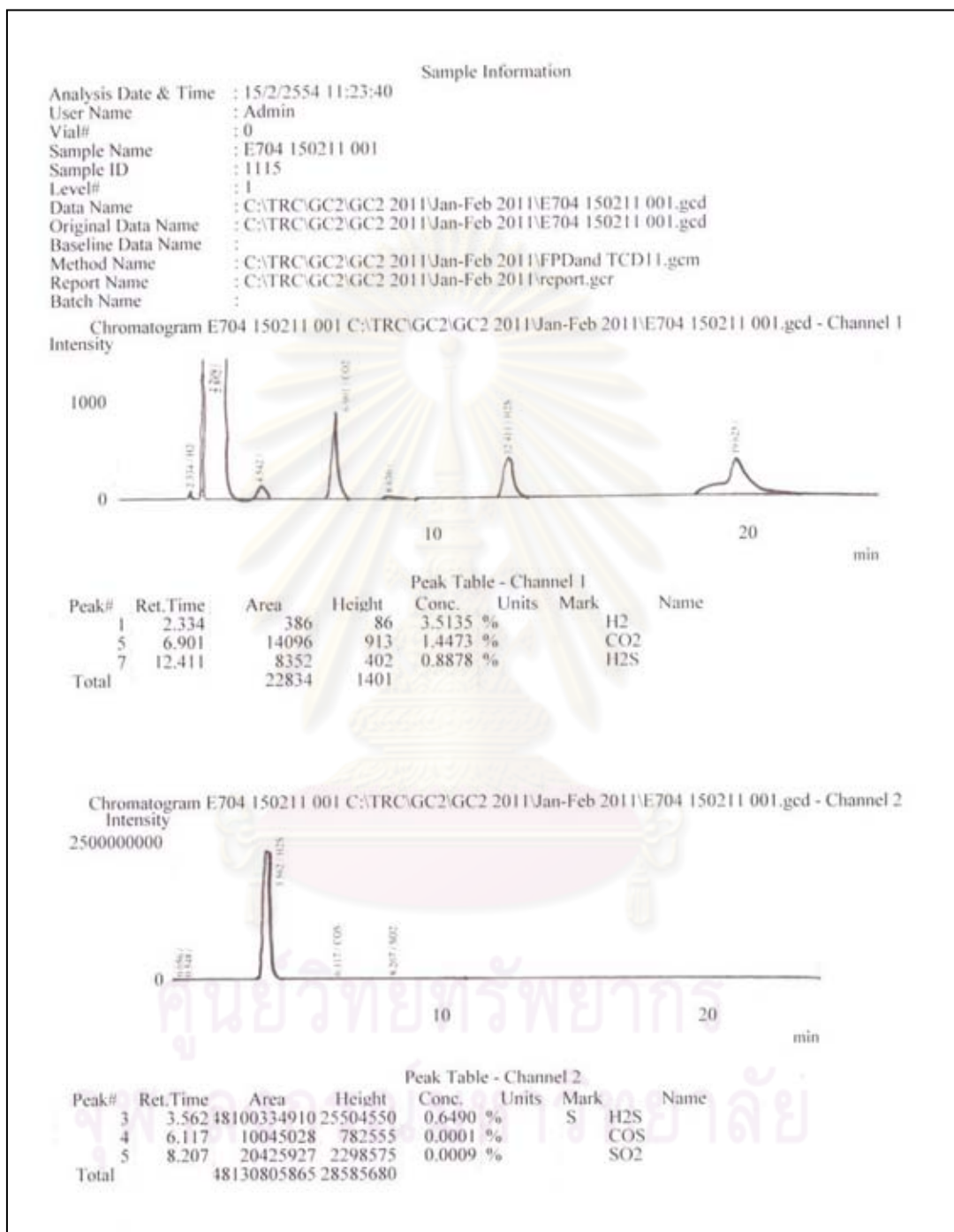
Let feed $\text{H}_2\text{S} = 100$ moles



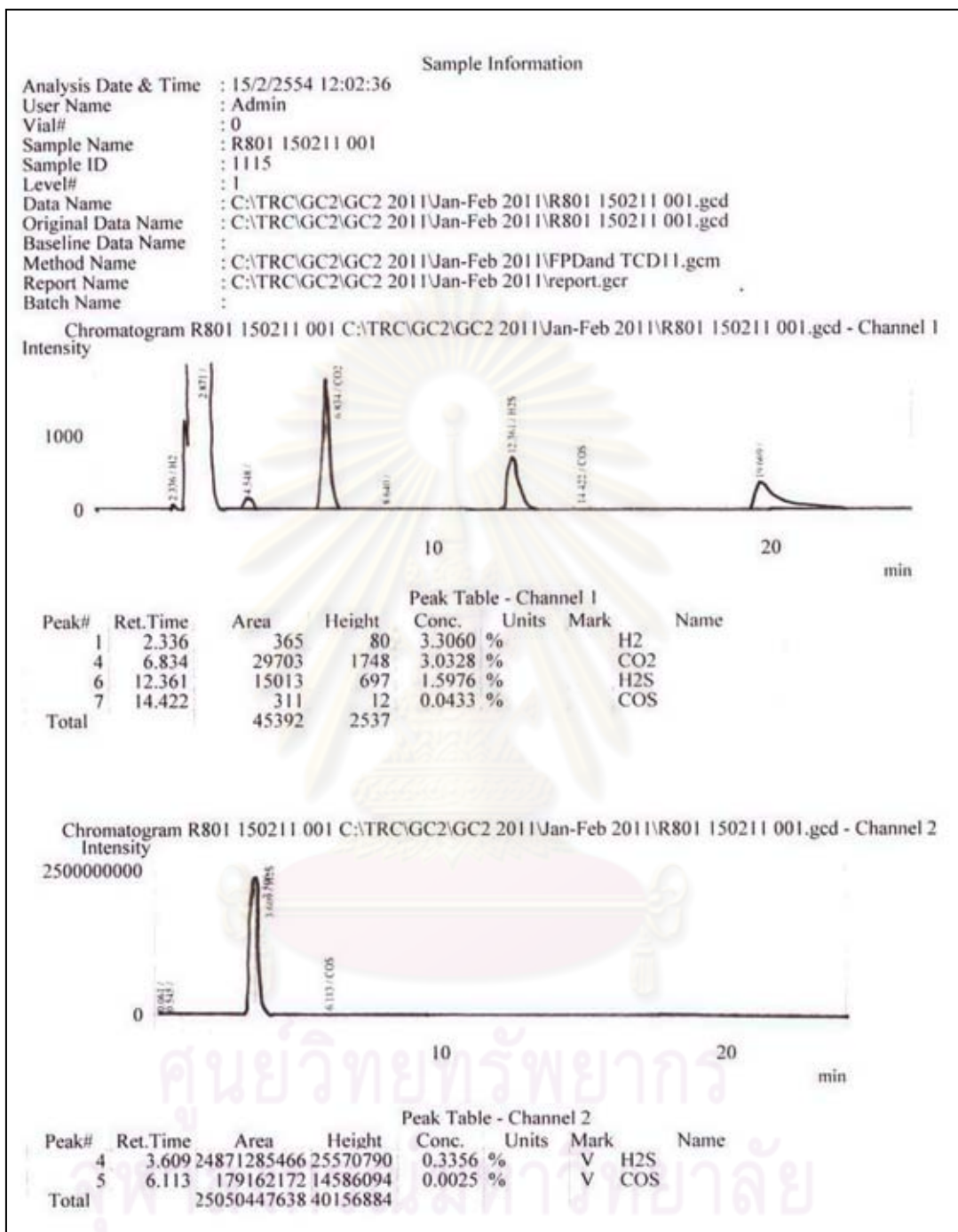
ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ง

CHROMATOGRAM OF ACID GAS IN CLAUS PROCESS



รูปที่ ง.1 ตัวอย่าง Chromatogram ของก๊าซทางเข้าถึงปฏิกรณ์



รูปที่ ง.2 ตัวอย่าง Chromatogram ของก๊าซทางออกถังปฏิกรณ์

ภาคผนวก จ

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นาย ปรัชญา วารสิทธิ์ เกิดเมื่อวันที่ 24 พฤศจิกายน พ.ศ.2522 ที่จังหวัดร้อยเอ็ด จบการศึกษาระดับมัธยมศึกษาตอนปลายที่ โรงเรียนสาธิตคณะศึกษาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น ในปีพ.ศ.2541และได้รับประกาศนียบัตรบัณฑิต สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี จากมหาวิทยาลัยขอนแก่น เมื่อปีพ.ศ. 2545

บทความวิจัยเรื่อง “การเสื่อมประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์-โมลิบดีนัม/อะลูมินาในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน” หรือ “Deactivation of Co-Mo/Al₂O₃ catalyst via hydrogenation” ได้ถูกตีพิมพ์ใน วารสารการประชุมทางวิชาการ ครั้งที่ 49 มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ สาขาวิชาสถาปัตยกรรมศาสตร์และวิศวกรรมศาสตร์ เล่มที่ 6 ปี พ.ศ. 2554 หน้า 369-376



ศูนย์วิทยพัทยาการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย