

## บทที่ 2

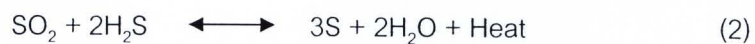
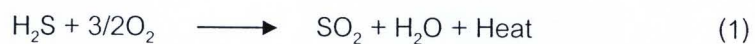
### เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

#### 2.1 แนวคิดและทฤษฎี

##### 2.1.1 ระบบบำบัดก๊าซไข่เน่า (Claus Process)

ก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ ( $\text{H}_2\text{S}$ ) หรือก๊าซไข่เน่าปริมาณมาก เกิดขึ้นจากการกลั่นน้ำมันดิบ เพื่อลดปริมาณสารประกอบกำมะถันที่มีอยู่ในน้ำมัน ทางด้านก๊าซธรรมชาติเองก็มีไฮโดรเจนซัลไฟด์เจือปนอยู่ปริมาณพอ สมควรและจะต้องออกแยกออกมาก่อนนำมาใช้งานหรือแม้กระทั่งในโรงงานอุตสาหกรรมเคมีบางประเภทยังทำให้เกิดก๊าซไข่เน่าขึ้นในระหว่างกระบวนการผลิตอีกด้วย

ก๊าซไข่เน่า เป็นสารอันตรายที่มีกลิ่นเหม็นรุนแรงและมีความเป็นพิษสูงมาก กระบวนการบำบัดก๊าซไข่เน่าแบบ Claus Process คือการเปลี่ยนรูปก๊าซไข่เน่าให้กลายเป็นกำมะถันซึ่งเป็นธาตุที่เสถียรมากกว่าและไม่เป็นอันตรายโดยกำมะถันยังสามารถนำไปเป็นวัตถุดิบในการผลิตกรดซัลฟูริก ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) โดยกระบวนการเกิดปฏิกิริยาของระบบ Claus Process นั้นเริ่มจากการผ่านก๊าซไข่เน่าที่มีความเข้มข้นสูงเข้าไปยังเตาเผาที่มีความร้อนสูงเกินกว่า  $1000^\circ\text{C}$  เพื่อทำการออกซิไดซ์บางส่วนด้วยอากาศ ทำให้ก๊าซไข่เน่าส่วนหนึ่งถูกเปลี่ยนรูปกลายเป็นก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ( $\text{SO}_2$ ) ในขณะนั้นเองก๊าซไข่เน่าที่ไม่ได้ถูกออกซิไดซ์จะเข้าทำปฏิกิริยากับก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ที่เกิดขึ้นมาใหม่กลายเป็นก๊าซกำมะถัน [4]

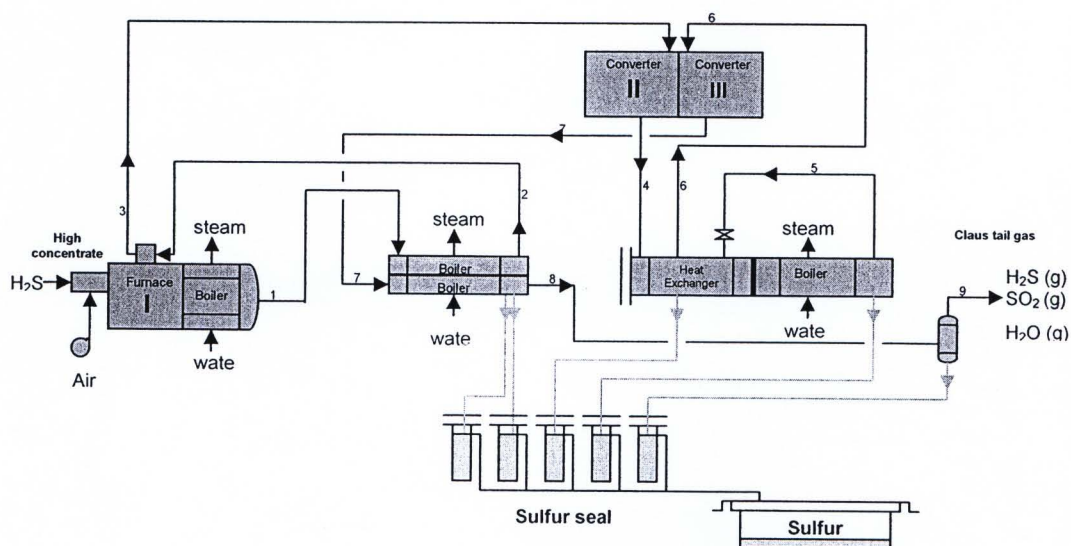


เมื่อปฏิกิริยาดำเนินต่อไปก๊าซกำมะถันในระบบจะเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ การที่จะให้ระบบอยู่ในสภาวะสมดุลอีกครั้ง จำเป็นต้องนำก๊าซกำมะถันที่เกิดขึ้นออกจากระบบ โดยในขั้นตอนนี้สามารถทำได้โดยการลดอุณหภูมิของระบบลงเพื่อให้ก๊าซกำมะถันควบแน่นและสามารถถ่ายออกจากระบบได้

เนื่องจากออกซิเจนที่ใช้ในปฏิกิริยาที่ (1) ได้จากการป้อนอากาศเข้าไปดังนั้นจึงมีก๊าซไนโตรเจนจำนวนมากเหลือและไม่ทำปฏิกิริยาอยู่ในระบบขณะเดียวกันไอน้ำ, ก๊าซไข่เน่าและก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ที่ทำปฏิกิริยาไม่หมดและก๊าซกำมะถันที่ไม่ได้ถูกควบแน่นก็ยังคงหลงเหลืออยู่

ในระบบอีกด้วย ระบบ Claus Process จะมีความยุ่งยากยิ่งขึ้นเกิดขึ้นหากในระบบมีสารประกอบคาร์บอนเช่น ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์( $\text{CO}_2$ ), ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์( $\text{CO}$ ) และ ไฮโดรคาร์บอน สารประกอบคาร์บอนเหล่านี้จะทำปฏิกิริยากับก๊าซกำมะถันที่อยู่ในระบบทำให้เกิดสารประกอบใหม่ขึ้นใหม่เช่น คาร์บอนิลซัลไฟด์( $\text{COS}$ ), และคาร์บอนไดซัลไฟด์( $\text{CS}_2$ ) [1] สารประกอบทั้งสองนี้รวมกับก๊าซต่างๆที่หลงเหลือจากระบบบำบัด Claus process เราจะเรียกทั้งหมดนี้ว่าหางก๊าซ (Tail gas of Claus process) ในหางก๊าซจะเหลือสารประกอบที่มีกำมะถันเป็นองค์ประกอบเพียงแค่ 2-5 เปอร์เซ็นต์ นั้นแสดงว่าจากก๊าซไฮโดรซัลไฟด์( $\text{H}_2\text{S}$ ) ทั้งหมดที่เข้าสู่ระบบ Claus process มีก๊าซไฮโดรซัลไฟด์จำนวนถึง 95-98 เปอร์เซ็นต์ ได้ถูกบำบัดและนำกลับกำมะถัน (sulfur recovery)

เป็นเวลานานมาแล้วสารประกอบกำมะถันที่เหลืออยู่ในหางก๊าซก่อนจะถูกส่งไปเข้าเตาเผาเพื่อออกซิไดส์เป็นครั้งสุดท้ายเพื่อเปลี่ยนรูปก๊าซที่เหลือทั้งหมดให้กลายเป็นก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ( $\text{SO}_2$ ) ซึ่งมีความเป็นพิษน้อยกว่าก๊าซไฮโดรซัลไฟด์ ( $\text{H}_2\text{S}$ ) แต่อย่างไรก็ตามก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ก็ถือว่าเป็นมลพิษทางอากาศเมื่อปล่อยสู่สิ่งแวดล้อมในปริมาณที่เกินกว่ากฎหมายกำหนด

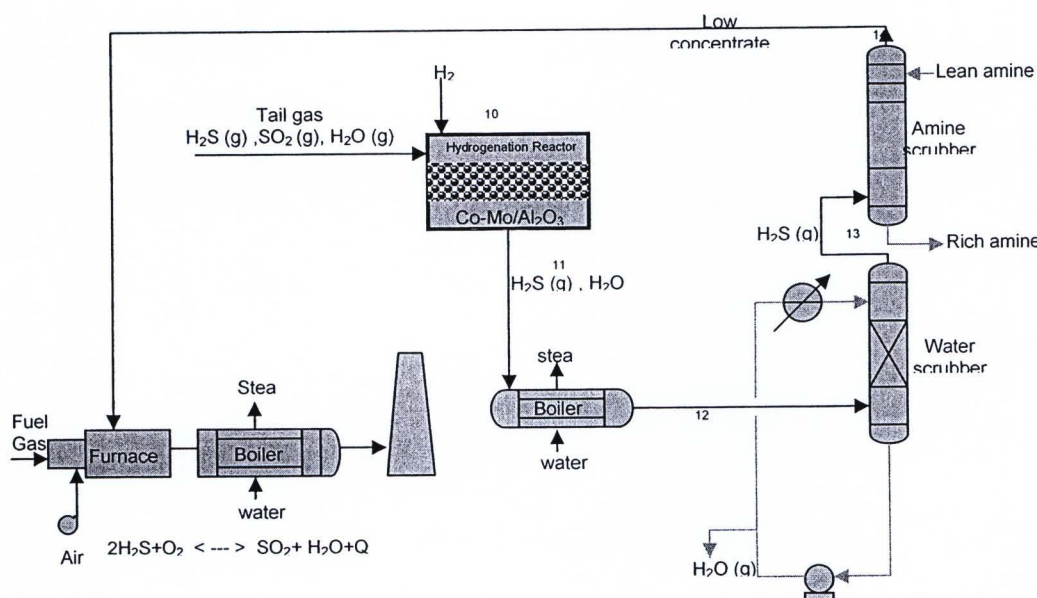


รูปที่ 2.1 การแสดงระบบบำบัดก๊าซไฮโดรซัลไฟด์ (Claus Process)

## 2.1.2 ระบบบำบัดทางก๊าซ (Tail Gas Treatment process)

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

- 1.รีดิวส์ก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ( $\text{SO}_2$ ) ให้เป็นก๊าซไข่เน่า ( $\text{H}_2\text{S}$ ) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอล- โมลิบดีนัม บนตัวรองรับอะลูมินา (Co-Mo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ )
- 2.ไฮโดรไลซิสคาร์บอนิลซัลไฟด์ (COS) และ คาร์บอนไดออกไซด์ ( $\text{CS}_2$ ) ให้เป็นก๊าซไข่เน่า ( $\text{H}_2\text{S}$ )



รูปที่ 2.2 การแสดงระบบบำบัดทางก๊าซ (Tail Gas Treatment process)



ก๊าซไข่เน่าที่ได้มาอีกครั้งนี้อาจจะถูกบำบัดด้วยระบบดูดซับโดยใช้สารละลายเอมีนและจะถูกระเหยแยกออกจากสารละลายเอมีนอีกครั้ง ก๊าซไข่เน่าเข้มข้นที่ได้จากการระเหยส่วนนี้ส่งต่อเป็นสารป้อนเข้าสู่ระบบ Claus process เพื่อเข้าสู่กระบวนการนำกลับกำมะถันอีกครั้ง 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/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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



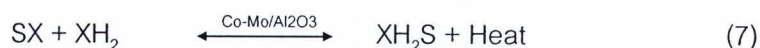
ข้อควรระวังอย่างยิ่งในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคือที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียสขึ้นไป หากในระบบมีเฉพาะก๊าซไฮโดรเจนอยู่ โดยปราศจากก๊าซไข่เน่า โลหะที่แอคทีฟจะถูกรีดิวส์กลายเป็นอยู่ในสภาวะว่องไวยิ่งยวด (metallic state) ซึ่งมีโอกาสสูงที่โลหะจะหลอมรวมกัน (sintering) [6] และตัวเร่งปฏิกิริยาจะเสื่อมสภาพในที่สุด ดังสมการ



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

#### 2.1.4 ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันบนตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> อยู่ในรูปโลหะซัลไฟด์ก็พร้อมจะเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันกับทางก๊าซจากระบบ Claus process สำหรับก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์และก๊าซกำมะถันจะถูกเปลี่ยนเป็นก๊าซไข่เน่าโดยปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันที่พื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา ในส่วนทางด้านของคาร์บอนิลซัลไฟด์ (COS) และคาร์บอนไดออกไซด์ (CS<sub>2</sub>) จะถูกเปลี่ยนเป็นก๊าซไข่เน่าโดยปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส



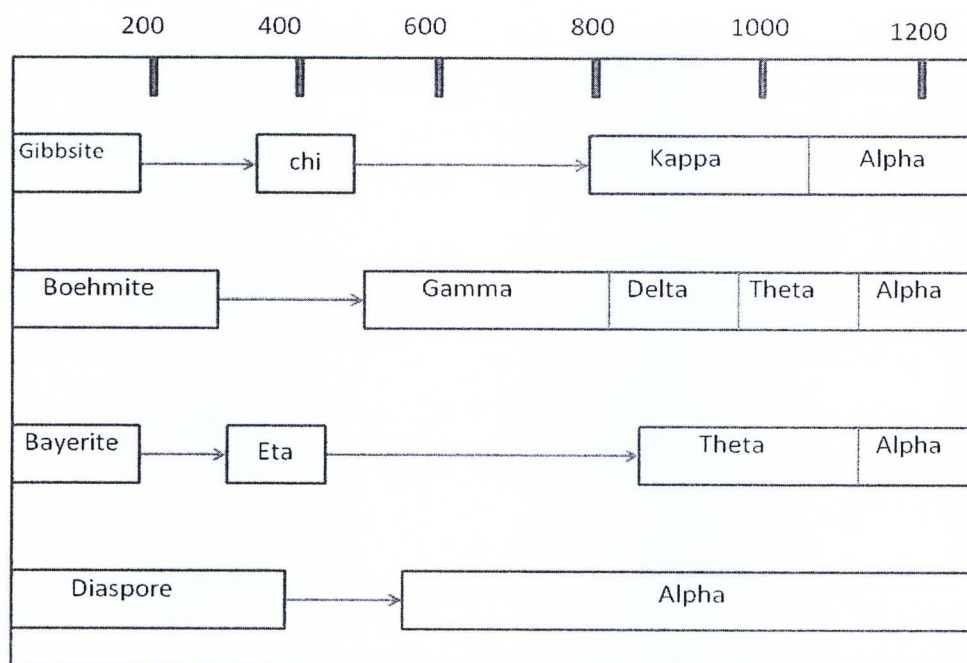
เมื่อระบบบำบัดทางก๊าซอยู่ในสภาวะปกติปฏิกิริยาคายความร้อนของระบบนี้จะเกิดจากซัลเฟอร์ไดออกไซด์เป็นส่วนใหญ่ ซึ่งปริมาณของก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ในทางก๊าซจะไม่มากนัก ทำให้อุณหภูมิของตัวเร่งปฏิกิริยาจะสูงขึ้นในช่วง 20 – 40 องศาเซลเซียส แต่หากมีการหลุดเข้ามาของออกซิเจนเข้ามาในระบบจะทำให้เกิดปฏิกิริยาคายความร้อนอย่างรุนแรงและทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพ

## 2.1.5 ตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

### 2.1.5.1 อะลูมินา (Alumina)

อะลูมินาเป็นตัวรองรับที่มีการใช้งานมาก เนื่องจากมีความเสถียรทางความร้อนสูงและมีสมบัติทางกายภาพ เคมี และสมบัติในการเร่งปฏิกิริยาที่หลากหลาย มีทั้งโครงสร้างแบบ อัดแน่น และโครงสร้างผลึก มีสูตรทั่วไปคือ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> พื้นที่ผิวมีค่าตั้งแต่ 0.5-600 ตร.ม.ต่อกรัม สมบัติเหล่านี้ และความเป็นกรดของอะลูมินาขึ้นอยู่กับวิธีการสังเคราะห์ ความบริสุทธิ์ การคายน้ำ และการบำบัดด้วย ความร้อน เป็นต้น อะลูมินาที่มีพื้นที่ผิวและความเป็นกรดสูง สามารถสังเคราะห์ได้จากวิธีการตกตะกอนโดยสารละลายกรดหรือเบส โครงสร้างทรานซิสชันของอะลูมินาประกอบไปด้วย อะลูมินาเฟสต่างๆ ได้แก่ เฟสเบต้า ( $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), เฟสแกมมา ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), เฟสเอต้า ( $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), เฟสไคน์ ( $\chi$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), เฟสแคปπα ( $\kappa$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), เฟสเดลต้า ( $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), เฟสเทตา ( $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) และ เฟสแอลฟา ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) โดยที่แกมมาอะลูมินา มีความพรุนและพื้นที่ผิวสูง ส่วนเฟสที่เสถียรที่สุด คือ แอลฟาอะลูมินา ซึ่งไม่มีรูพรุน ตัวอย่างการเปลี่ยนเฟสของอะลูมินา เช่น โบไมท์สูญเสียในโมเลกุลที่อุณหภูมิสูงกว่า 300 องศาเซลเซียส ทำให้เกิดการซินเทอริง (sintering) และพื้นที่ผิวดลดลง โดยที่ 500 องศาเซลเซียส จะเกิดเป็นเฟสแกมมา ซึ่งมีพื้นที่ผิวประมาณ 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, ไฮโดรทรีตติ้ง, การสังเคราะห์เมทานอล, ปฏิกิริยาซิฟของน้ำและคาร์บอนมอนอกไซด์, ปฏิกิริยาออกซิเดชันเป็นต้น เนื่องมาจากความเป็นกรดที่มีความรุนแรงปานกลาง อะลูมินายังสามารถเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในหลายปฏิกิริยาที่ต้องการตำแหน่งที่เป็นกรดในการเร่งปฏิกิริยา เช่น ปฏิกิริยาอัลคิเลชันของฟินอล, ปฏิกิริยาการคายน้ำของกรดฟอร์มิก, ปฏิกิริยารีฟอร์มมิง, ปฏิกิริยาคาตาลิติกแครกกิง, ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน, ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน และ ปฏิกิริยาคลอส (Clause reaction) ในการผลิตกัมมะถันจากไฮโดรเจนซัลไฟด์





รูปที่ 2.3 การแสดงความเสถียรทางความร้อนของอะลูมินาในเฟสต่างๆ

#### 2.1.5.2 โคบอลต์-โมลิบดีนัม/อะลูมินา (Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

โคบอลต์-โมลิบดีนัม/อะลูมินา เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ในกระบวนการไฮโดรทรีตติงหรือการแยกสารประกอบซัลเฟอร์ออกจากสารประกอบไฮโดรคาร์บอน ปัจจัยที่สำคัญในการออกแบบตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในกระบวนการไฮโดรทรีตติงคือโครงสร้างของรูพรุน โดยตัวรองรับจะต้องมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนประมาณ 3 - 50 นาโนเมตร ซึ่งจะทำให้ส่วนที่ว่องไวต่อการกระจายตัวที่เหมาะสม รูพรุนที่มีขนาดเล็กจะทำให้มีพื้นที่ผิวมาก ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความสามารถในการทำปฏิกิริยามากขึ้น แต่รูพรุนก็ต้องมีขนาดใหญ่พอที่จะดูดซับสารประกอบต่างๆ ในน้ำมันดิบที่มีโมเลกุลใหญ่ได้ และรูพรุนขนาดใหญ่ยังลดความต้านทานการแพร่ภายในรูพรุนด้วย ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาจะต้องมีขนาดรูพรุนที่เหมาะสม นอกจากกระบวนการไฮโดรทรีตติงแล้วการใช้ประโยชน์ตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ในกระบวนการบำบัดก๊าซไข่เน่าก็เริ่มเป็นที่นิยมในปัจจุบัน

### 2.1.5.3 การเสื่อมสภาพของ Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาส่วนใหญ่มีสาเหตุมาจากสารพิษปกคลุมบริเวณพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา และการอุดตันรูพรุน (Plugging) โดยโลหะโดยในการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรดีเมเทเลชัน (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 จะระเหิดที่อุณหภูมิสูงกว่า 650 องศาเซลเซียส, ที่อุณหภูมิประมาณ 500 – 600 องศาเซลเซียส จะเกิดสารประกอบอะลูมิเนียมของโคบอลต์และนิกเกิล[8] ดังนั้นจึงต้องควบคุมอุณหภูมิในการฟื้นฟูสภาพให้เหมาะสม



## 2.2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Ferrari Maria et al. [9] ได้ทำการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Mo บนตัวรองรับชนิดต่างๆ กัน พบว่าปริมาณโลหะที่รองรับไว้จำพวกโมลิบดีนัมปริมาณน้อยๆ จะให้ผลการเกิดปฏิกิริยาได้ดีกว่าเมื่ออยู่บนตัวรองรับชนิดคาร์บอน อย่างไรก็ตามหากเพิ่มปริมาณโลหะโมลิบดีนัมให้มีปริมาณการกระจายตัวที่มากขึ้นถึงจุดหนึ่งบนตัวรองรับชนิดต่างๆ จะพบว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาให้ผลดีพอๆ กันในตัวรองรับคาร์บอน, อะลูมินาและและซิลิกา จากนั้นได้มีการศึกษาต่อด้วยเครื่องมือ XPS, BET และ Chemist sorption พบว่าถึงแม้ปริมาณโลหะโมลิบดีนัมที่อยู่บนตัวรองรับที่ความพรุนต่างๆ กันจะมีปริมาณเท่ากัน แต่ตัวรองรับที่มีความพรุนที่มากกว่าจะทำให้กระจายตัวของโมลิบดีนัมบนตัวรองรับได้ดีกว่า นั้นอธิบายได้ว่าในตัวรองรับที่มีความพรุนน้อยจะมีการกระจุกตัวของโลหะรองรับที่บริเวณปากรูพรุน (pore blocking) นั้นเอง และที่สำคัญคือการพบว่าที่มีปริมาณการกระจายตัวของโมลิบดีนัม ( $\text{MoO}_3$ ) ได้ดีบนตัวรองรับ คาร์บอนเมื่อปริมาณของโมลิบดีนัม ( $\text{MoO}_3$ ) น้อยกว่า 6 % โดยน้ำหนัก และการกระจายตัวจะเริ่มลดลงเรื่อยๆ เมื่อเพิ่มปริมาณโมลิบดีนัม ( $\text{MoO}_3$ ) จนกระทั่งเมื่อถึงปริมาณ 14% จะเป็นจุดที่การกระจายตัวน้อยมากจนมีผลต่อการเร่งปฏิกิริยาเมื่อใช้งานจริง

Jepsen J. Scott et al. [6] ได้ค้นพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Mo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  ใช้ในกระบวนการแยกกำมะถันและก๊าซไนโตรเจนให้ออกจากสารประกอบไฮโดรคาร์บอน (Hydrode sulfurization) การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาในรูปสารประกอบซัลไฟด์ (Sulfidation) ขั้นนี้ที่จะบอกได้คือการเปลี่ยนรูปจาก  $\text{Mo(VI)O}$  ให้กลายเป็น  $\text{Mo(IV)S}$  ได้มากเพียงใดหลังขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาในรูปสารประกอบซัลไฟด์ ซึ่งสามารถวัดค่าได้โดยใช้เครื่องมือ XPS การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาในรูปสารประกอบซัลไฟด์จะต้องทำภายใต้บรรยากาศของก๊าซ  $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$  จากการทดลองพบว่าการตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Mo และ Ni-Mo มีแนวโน้มในการซัลไฟด์ได้ดีขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิขึ้นซึ่งในการทดลองนี้จะทำในช่วง 232 – 371 องศาเซลเซียส แต่การจะยืนยันว่าอุณหภูมิใดเหมาะสมที่สุดในการทำปฏิกิริยาซัลไฟด์เป็นเรื่องที่ทำได้ยาก เพราะที่สภาวะต่างๆ กันอุณหภูมิที่เหมาะสมจะเปลี่ยนแปลงไป จำเป็นต้องทำการทดลองจริงในสภาวะต่างๆ เพื่อหาอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ในรูปสารประกอบซัลไฟด์ของ Co-Mo และ Ni-Mo



Raisoni R. Prafulla et al. [10] ได้ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่ผ่านการใช้งานแล้วถูกพยายามที่จะนำกลับโลหะโมลิบดีนัมโดยใช้สารละลาย DMSO-SO<sub>2</sub> ในการวิจัยครั้งนี้ ในตัวอย่างตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้งานแล้วมีองค์ประกอบหลักได้แก่ MoO<sub>3</sub> 10.83% , Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 6.12 % , Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 65.17% , S<sup>-</sup> 0.1% และ C<sup>-</sup> 0.35% ซึ่งคาร์บอนที่อยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยานี้จะถูกไล่ออกไปเมื่อเผาที่อุณหภูมิ 300 – 350 องศาเซลเซียส จากการศึกษา กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) พบว่าบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามีสารประกอบบางอย่างเคลือบอยู่ซึ่งเกิดขึ้นระหว่างการใช้งานตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นเวลานาน สารประกอบชนิดนี้เราอาจเรียกได้ว่าเป็น “ superficial layers ” จากการใช้เทคนิค IR spectra พบว่าเกิดพีคของ CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> เกิดขึ้นซึ่งเมื่อยิ่งเพิ่มอุณหภูมิในการเผาก็จะยิ่งชัดเจนขึ้นจึงสรุปได้ว่าอุณหภูมิที่สูงขึ้นในระหว่างการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ส่งผลให้เกิดการหลอมรวมของโลหะ (sintering) มากขึ้น ซึ่งถือเป็นการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาคายชนิดหนึ่ง

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/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ในกระบวนการบำบัดก๊าซไข่เน่าแบบ Claus Process ได้ถูกศึกษาในงานวิจัยชิ้นนี้ ก๊าซไข่เน่าปริมาณถึง 99.8 % จะถูกบำบัดและเปลี่ยนรูปกลายเป็นกำมะถันหากสามารถควบคุมสภาวะการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ได้ตามที่ต้องการ อย่างไรก็ตามการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบหลอมรวมกันของโลหะ(sintering) เกิดขึ้นได้อย่างง่ายดายระหว่างการเปลี่ยนรูปตัวเร่งปฏิกิริยาในรูปสารประกอบซัลไฟด์ (Sulfiding) ภายใต้สภาวะที่มีเพียงก๊าซไฮโดรเจนโดยปราศจากก๊าซไข่เน่า และการมีออกซิเจนหลุดเข้าไปในระบบที่มีตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ก็จะทำให้เกิดการปฏิกิริยาคายความร้อนแรง (highly exothermic) ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพได้เร็วยิ่งขึ้นเช่นกัน

สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ

ห้องสมุด นววิจัย

วันที่...29...พ.ค...2555.....

เลขทะเบียน.....246259.....

เลขเรียกหนังสือ.....



Sanders A.F.H. A.M. et al. [5] ได้ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Mo บนตัวรองรับ 2 ชนิดคือ  $\text{SiO}_2$  และ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ในการเปลี่ยนรูปตัวเร่งปฏิกิริยาในรูปสารประกอบซัลไฟด์ (Sulfiding) พบว่าโคบอลต์ออกไซด์สามารถเปลี่ยนรูปเป็นสารประกอบซัลไฟด์ได้ในอุณหภูมิต่ำ 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/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  ผ่านปฏิกิริยา Deoxidizing reaction จากการใช้เครื่องมือ XRD เพื่อวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้พบว่าพีคที่เกิดขึ้นนั้นมีเพียงของ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ที่  $2\theta = 46, 67$  องศา ในส่วนของ CoO และ MoO นั้นไม่เกิดพีคแต่อย่างใดเนื่องมาจากการกระจายตัวที่ดีของโลหะแอคทีฟบนตัวรองรับจนทำให้ผลึกของโลหะที่เกิดขึ้นนั้นเล็กมากจนไม่สามารถเห็นได้จากการใช้เครื่องมือ XRD จากการศึกษา  $\text{O}_2$ -TPD พบว่ามีพีคเกิดขึ้น 4 จุดซึ่งแสดงให้เห็นถึงการเกิดสารประกอบออกไซด์ที่เกิดขึ้นบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งพีคจะต่ำลงหากมีการผิได้อ่างไปนั้นแสดงให้เห็นว่าไอน้ำมีผลต่อการดูดซับออกซิเจนบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยา จากการศึกษา TPR พบว่า  $\text{MoO}_3$  และ CoO จะมีการหลอมรวมกันกับตัวรองรับได้หากมีการเพิ่มอุณหภูมิแคลไซด์ที่สูงขึ้นโดยสังเกตได้จากพีคของสารประกอบที่แหลมขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิมากขึ้นนั่นเอง

Koizumi Naoto et al. [12] ศึกษาการซัลไฟด์ตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Mo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  ที่ความดันแตกต่างกันตั้งแต่ 1-5 บาร์ ด้วยวิธี DRIFT และ EXAFS พบว่า Co ที่อยู่ใน Co-Mo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  สามารถซัลไฟด์ได้ดีขึ้นเมื่อเพิ่มความดันสูงขึ้น ในขณะที่ Mo ที่อยู่ใน Co-Mo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  นั้นการซัลไฟด์มีผลค่อนข้างคงที่แม้ว่าจะเพิ่มความดันสูงก็ตาม อย่างไรก็ตามเมื่อมองถึงประสิทธิภาพโดยรวมในการซัลไฟด์ของ Co-Mo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  จะดีขึ้นเมื่อเราเพิ่มความดันที่สูงขึ้น

Ivam JR. Macedo et al. [13] ได้ศึกษาการนำกลับเอาโลหะโมลิบดีนัม, นิกเกิล, โคบอลต์ และอะลูมินา จากตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้งานแล้วจากกระบวนการไฮโดรทรีตติ้ง ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานแล้วจะมีสิ่งปนเปื้อนเกิดเป็นสารประกอบต่างๆ จากเครื่องมือ XRD ทำให้พบว่าเกิด  $\text{CoSiO}_3$  ที่พีค  $2\theta = 19$  องศา ในส่วนของสารประกอบคาร์บอนที่เกิดขึ้นก็พบมากถึง 12 % ในตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Mo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  ที่ใช้งานแล้ว แต่สารประกอบคาร์บอนที่เกิดขึ้นจะลดลงจนเหลือ



น้อยกว่า 2% เมื่อเราทำการเผาด้วยอากาศที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง นอกจากนั้นสารประกอบซัลเฟอร์ และสารประกอบไฮโดรเจนก็สามารถถูกเผาไล่ที่อุณหภูมิดังกล่าวได้เช่นกัน

Gou-Zho Bian et al. [3] ได้ศึกษาการเตรียม Co-K-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> เพื่อปฏิกิริยาการเตรียมอแลกอลฮอล การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาต้องทำการเผาที่อุณหภูมิต่างๆกันไป 350 °C , 500 °C, 600 °C และ 800 °C ตามลำดับ จากนั้นจึงทำการเปลี่ยนรูปโลหะเป็นสารประกอบซัลไฟด์ (sulfiding) และศึกษาคุณลักษณะด้วยวิธีต่างๆ พบว่าเมื่อทำการเผาที่อุณหภูมิ 500 – 800 °C และนำไปซัลไฟด์จะทำให้เกิดสารประกอบขึ้นมากมายซึ่งส่วนใหญ่เป็นการเกิดพันธะระหว่างโลหะว่องไวทั้งโคบอลต์และโมลิบดีนัม ซึ่งเมื่อเกิดสารประกอบเหล่านี้แล้วจะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาประสิทธิภาพลดลงมากเมื่อนำไปใช้งานในปฏิกิริยาจริง สารประกอบเหล่านี้ได้แก่ CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> , Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> และ CoMoO<sub>4</sub> เป็นต้น

Nakhaei Ali Pour et al. [2] ได้ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Mo บนตัวรองรับ 2 ชนิดได้แก่ CNT (carbon nanotubes) และ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ในปฏิกิริยาไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชันด้วยเครื่องมือ XRD ทำให้ทราบว่าโลหะว่องไวที่อยู่บน CNT นั่นคือ MoO<sub>2</sub> ในขณะที่โลหะว่องไวที่อยู่บน Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ได้แก่ MoO<sub>3</sub> จากเครื่องมือ TPR พบว่าโลหะว่องไว Co-Mo/CNT ถูกรีดิวส์ได้ง่ายกว่า Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> นั้นหมายความว่า CNT ช่วยให้เกิดกระบวนการรีดักชันได้ดีกว่า แต่เมื่อทดสอบการทำปฏิกิริยาจริงพบว่า Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> เกิดปฏิกิริยาได้ดีกว่าเมื่อเทียบกับ CoMo/CNT

Usman, Tomoya Yamamoto et al. [15] ได้ศึกษาการเติมตัว ฟอสฟอรัสโปรโมเตอร์ลงไปใน Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> เพื่อปรับปรุงคุณภาพในปฏิกิริยาไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชันของ ไทโอฟิน (thiophene) จากการศึกษาพบว่าเมื่อเติมฟอสฟอรัสลงไปจะส่งผลทำให้การกระจายตัวบน Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ของ MoS<sub>2</sub> นั้นลดลง แต่ค่า TOF จะเพิ่มขึ้นในตัวเร่งปฏิกิริยาที่เติมฟอสฟอรัสโปรโมเตอร์เมื่อเทียบกับไม่เติม และฟอสฟอรัสยังส่งผลให้พันธะระหว่างโมลิบดีนัมออกไซด์และอะลูมินาอ่อนแอลง