ห้องสมุดงานวิจัย สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ
246259

การเสื่อมประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์โมลิบดีนัมบนอะลูมินาในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของสารประกอบซัลเฟอร์

นายปรัชญา วาสิทธิ์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี
คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2553
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

b 00251008

ห้องสมุดงานวิจัย สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชา
246259

การเสื่อมประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์โมลิบดีนัมบนอะลูมินาในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของสารประกอบซัลเฟอร์

นาย ปรัชญา วารสิทธิ์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี
คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2553

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

5271491721

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

Mr. Prudya Warasit

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	การเสื่อมประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์โมลิบดีนัมบนอะลูมินาในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของสารประกอบซัลเฟอร์
โดย	นายปรัชญา วารสิทธิ์
สาขาวิชา	วิศวกรรมเคมี
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	รองศาสตราจารย์ ดร.บรรเจิด จงสมจิตร

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้นับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญามหาบัณฑิต

..... คณบดีคณะวิศวกรรมศาสตร์
(รองศาสตราจารย์ ดร.บุญสม เลิศหิรัญวงศ์)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

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

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(รองศาสตราจารย์ ดร.บรรเจิด จงสมจิตร)

..... กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.จูงใจ ปั้นประณต)

..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.โอกร เมฆาสุวรรณดำรง)

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.

246259

The deactivation for the commercial hydrogenation catalyst Co-Mo/Al_2O_3 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 $CoMoO_4$. Appropriate for the reaction of the catalyst Co-Mo/Al_2O_3 is the temperature range 330-340 °C. It can be treated H_2S gas by Claus Process up to 98.5 to 99 percent.

Department : Chemical Engineering
Field of Study : Chemical Engineering
Academic Year : 2010

Student's Signature Prudya Warasit
Advisor's Signature Bunjerd Jongsomjit

กิตติกรรมประกาศ

โครงการวิจัยนี้สำเร็จได้ด้วยความกรุณาของ รศ .ดร.บรรเจิด จงสมจิตร อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการวิจัย ผู้ซึ่งให้ความรู้ ชี้แนะแนวทางในการทำงานเป็นแรงบันดาลใจให้ผู้ศึกษาเกิดความมุ่งมั่นที่จะทำการศึกษาให้สำเร็จในเวลาที่กำหนด ตลอดจนให้ความเมตตา เอาใจใส่ และให้กำลังใจแก่ผู้ศึกษาตลอดมา ผู้ศึกษากราบขอบพระคุณเป็นอย่างสูง

ขอขอบพระคุณ ผศ.ดร.อนงค์นาฏ สมหวังธนโรจน์ ประธานสอบโครงการวิจัยที่ให้ความเมตตา และให้คำชี้แนะเสมอมา ขอขอบพระคุณ ผศ.ดร.จูงใจ ปั้นประณต กรรมการสอบโครงการวิจัยวิทยานิพนธ์ ที่ได้ให้ข้อเสนอแนะในการแก้ไขให้โครงการวิจัยมีความสมบูรณ์ยิ่งขึ้น และขอขอบพระคุณ ผศ.ดร. โอกร 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..... ฌ

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_2O_3..... 8

2.1.5 ตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Mo/Al_2O_3..... 9

2.1.5.1อะลูมินา (Alumina) 9

2.5.5.2 โคบอลต์-โมลิบดีนัม/อะลูมินา (Co-Mo/Al_2O_2)..... 10

2.5.5.3 การเสื่อมประสิทธิภาพของ (Co-Mo/Al_2O_2)..... 11

2.2 เอกสารละงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง..... 12

บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย..... 16

3.1ตัวอย่างตัวเร่งปฏิกิริยา..... 16

3.2 วิธีการวิเคราะห์คุณลักษณะตัวเร่งปฏิกิริยา..... 16

3.3 การทดลองหาสภาวะที่เหมาะสมต่อการเกิดปฏิกิริยา..... 18

3.4 วิธีดำเนินการวิจัย..... 21

บทที่ 4 ผลการวิเคราะห์ข้อมูล..... 22

4.1 วิธีการวิเคราะห์คุณลักษณะตัวเร่งปฏิกิริยา..... 23

4.1.1เครื่องเอ็กซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์ (XRF)..... 23

หน้า

4.1.2 การหาพื้นที่ผิวและปริมาตร (BET)..... 24
4.1.3 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)..... 25
4.1.4 เครื่องวิเคราะห์ผลึก (XRD)..... 34
4.1.5 เครื่องเอ็กซเรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโตรสโคปี (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_2O_3..... 40
4.2.1 ความสัมพันธ์ของปริมาณอากาศกับปริมาณ
ก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์..... 41
4.2.2 ความสัมพันธ์ของปริมาณก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์กับอุณหภูมิ
ตัวเร่งปฏิกิริยา..... 42
4.2.3 ความสัมพันธ์ของปริมาณก๊าซซัลเฟอร์ไดออกซ์กับก๊าซไข่เน่า(H_2S)
ทางเข้า..... 43
4.2.4 ความสัมพันธ์ของก๊าซไข่เน่า(H2S) ที่ทางออกกับอุณหภูมิของ
ตัวเร่งปฏิกิริยา..... 44
บทที่ 5 สรุปผลการศึกษา อภิปรายผล และข้อเสนอแนะ..... 46
รายการอ้างอิง..... 48
ภาคผนวก..... 52

ภาคผนวก ก ผลเครื่องเอ็กซเรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโตรสโคปี (XPS) อื่นๆ..... 53

ภาคผนวก ข การหาคำนวณขนาดของผลึกจากการทดลอง XRD..... 57

ภาคผนวก ค IDEAL CLAUS REACTION 60

ภาคผนวก ง CHROMATOGRAM OF ACID GAS IN CLAUS PROCESS..... 61

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์..... 63

สารบัญตาราง

ตารางที่ หน้า

4.1 คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Mo/Al_2O_3 จากบริษัทผู้ผลิต..... 22

4.2 องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Mo/Al_2O_3 จากเครื่อง XRF..... 23

4.3 พื้นที่ผิวและปริมาตรของตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Mo/Al_2O_3..... 24

4.4 ผลการวิเคราะห์ตัวอย่างก๊าซตั้งต้นและก๊าซผลิตภัณฑ์..... 40

ข.1 ขนาดของผลึกต่างๆในตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Mo/Al_2O_3 สมการของเชอเรอร์..... 59

สารบัญภาพ

รูปที่		หน้า
2.1	การแสดงระบบบำบัดก๊าซไข่เน่า (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 Iและsample 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_2O_3.....	34
4.11	ผล XPS ต่อตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Mo/Al_2O_3 ที่ยังไม่ได้ใช้งานในช่วงของ Molybdenum..	36
4.12	ผล XPS ต่อตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Mo/Al_2O_3 ที่ผ่านการใช้งานแล้วในช่วงของ Molybdenum.....	36
4.13	ผลรามานเปกโตรสโคปี ต่อตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Mo/Al_2O_3 ที่ยังไม่ได้ใช้งาน.....	37
4.14	การทดลอง TGA ต่อตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Mo/Al_2O_3	38
4.15	ผลการทดลอง TPO ต่อตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Mo/Al_2O_3 ที่ผ่านการใช้งานแล้ว.....	39
4.16	ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณอากาศที่ป้อนกับก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์.....	41
4.17	ความสัมพันธ์ก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์กับอุณหภูมิทางออกถังปฏิกรณ์.....	42
4.18	ความสัมพันธ์ก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์กับก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่ทางเข้า.....	43
4.19	ความสัมพันธ์ระหว่างก๊าซไข่เน่า (H_2S) ที่ทางออกกับอุณหภูมิของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	44
ก.1	ผล XPS ต่อตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Mo/Al_2O_3 ที่ยังไม่ได้ใช้งานในช่วงของ Cobalt.....	53
ก.2	ผล XPS ต่อตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Mo/Al_2O_3 ที่ใช้งานแล้วในช่วงของ Cobalt.....	53

รูปที่ หน้า

ก.3 ผล XPS ต่อตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Mo/Al_2O_3 ที่ยังไม่ได้ใช้งานในช่วงของ Aluminium... 54

ก.4 ผล XPS ต่อตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Mo/Al_2O_3 ที่ผ่านการใช้งานแล้วในช่วงของ Aluminium 54

ก.5 ผล XPS ต่อตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Mo/Al_2O_3 ที่ยังไม่ได้ใช้งานในช่วงของ Sulfur..... 55

ก.6 ผล XPS ต่อตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Mo/Al_2O_3 ที่ผ่านการใช้งานแล้วในช่วงของ Sulfur.... 55

ก.7 ผล XPS ต่อตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Mo/Al_2O_3 ที่ผ่านการใช้งานแล้วในช่วงของ Carbon.. 56

ก.8 ผล XPS ต่อตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Mo/Al_2O_3 ที่ผ่านการใช้งานแล้วในช่วงของ Carbon.. 56

ข.1 กราฟแสดงค่าความกว้างของพีคของ $CoMoO_4$ ที่ครึ่งหนึ่งของความสูงที่มากที่สุด.... 58

ง.1 ตัวอย่าง Chromatogram ของก๊าซทางเข้าถังปฏิกรณ์..... 61

ง.2 ตัวอย่าง Chromatogram ของก๊าซทางออกถังปฏิกรณ์..... 62