

การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาไอออน-โมลิบดีตในอุตสาหกรรมการผลิตฟอร์มัลดีไฮด์

นายกิตติพงษ์ ไพรศรี

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2554

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)

เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย

The abstract and full text of theses from the academic year 2011 in Chulalongkorn University Intellectual Repository (CUIR)

are the thesis authors' files submitted through the Graduate School.

DEACTIVATION OF IRON-MOLYBDATE CATALYST IN INDUSTRIAL FORMALDEHYDE
PRODUCTION

Mr. Kittipong Prysri

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 2011

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์

การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาไอออน-โมลิบดีนัม
ในอุตสาหกรรมการผลิตฟอร์มัลดีไฮด์

โดย

นายกิตติพงษ์ ไพรศรี

สาขาวิชา

วิศวกรรมเคมี

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

รองศาสตราจารย์ ดร.บรรเจิด จงสมจิตร

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่ง
ของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

.....คณบดีคณะวิศวกรรมศาสตร์
(รองศาสตราจารย์ ดร.บุญสม เลิศธีรฤกษ์)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

.....ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.เหมือนเดือน พิศาลพงศ์)

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

.....กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.จูงใจ ปันประณต)

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

กิตติพงษ์ ไพรศรี : การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาไอรอน-โมลิบเดตในอุตสาหกรรม
การผลิตฟอร์มัลดีไฮด์(DEACTIVATION OF IRON-MOLYBDATE CATALYST IN
INDUSTRIAL FORMALDEHYDE PRODUCTION) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก : รศ.
ดร.บรรเจิด จงสมจิตร, 46 หน้า.

การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาไอรอน-โมลิบเดต ได้ถูกศึกษาในงานวิจัยนี้ ตัวอย่าง
ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานแล้วเป็นระยะเวลา 1.5 ปี ภายใต้อุณหภูมิ 260 – 400 องศา
เซลเซียส ความดัน 0.5 – 1.0 บาร์ ถูกนำมาศึกษาสาเหตุการเสื่อมสภาพด้วยวิธีต่างๆ ได้แก่ วัดพื้นที่
ผิว (BET), เอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์ (XRF) , เครื่องวิเคราะห์หาปริมาณธาตุ (ICP) , กล้องจุลทรรศน์
อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM), เครื่องวิเคราะห์ผลึก (XRD) และ รามานสเปกโทรสโคปี (Raman
Spectroscopy) เพื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยังไม่ผ่านการใช้งานและระหว่างขั้น Pure
catalyst กับ Mixed catalyst ในแต่ละจุดของเครื่องปฏิกรณ์ จากการวัดพื้นที่ผิวของตัวเร่ง
ปฏิกิริยาที่ใช้งานแล้วพบว่ามีความหนาแน่นที่ผิวลดลง จากผลการวิเคราะห์ XRF และ ICP พบว่า
ปริมาณของสาร MoO_3 ในชั้นของ Mixed catalysts มีปริมาณลดลงแต่ขณะเดียวกันปริมาณของ
 Fe_2O_3 กลับเพิ่มปริมาณขึ้น ผลการวิเคราะห์ของ XRD และ Raman Spectroscopy พบ
สารประกอบ 2 ชนิดคือ $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ และ MoO_3 ทั้งในชั้นของ Pure Catalyst และ Mixed
Catalyst แต่ในชั้นของ Mixed Catalyst ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้งานแล้วจะพบพีคของ MoO_3 ลดลง
เมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยังไม่ใช้งาน

ผลการทดลองเมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 300 , 400 และ 500 °C เป็น
เวลา 6 ชั่วโมงพบว่าพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงไป 55% และ 45% ในชั้น Pure catalyst และ
Mixed catalyst ตามลำดับ และเมื่อวิเคราะห์ด้วย XRD และ Raman Spectroscopy พบ
สารประกอบ 2 ชนิดคือ $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ และ MoO_3 เช่นเดียวกันในทุกๆอุณหภูมิ

ภาควิชา.....วิศวกรรมเคมี.....ลายมือชื่อนิสิต.....

สาขาวิชา.....วิศวกรรมเคมี.....ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก.....

ปีการศึกษา.....2554.....

5271548921 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEYWORDS : IRON MOLYBDATE CATALYST/ FORMALDEHYDE/ CATALYST

DEACTIVATION/ METHANOL OXIDATION

KITTIPONG PRYSRI : DEACTIVATION OF IRON-MOLYBDATE CATALYST IN INDUSTRIAL FORMALDEHYDE PRODUCTION. ADVISOR : ASSOC. PROF. BUNJERD JONGSOMJIT, Ph.D., 46 pp.

The deactivation for Iron-Molybdate catalyst was investigated in this research. The sample was used from reaction of catalyst for the life time 1.5 years at temperature ranged from 260 – 300 °C under pressure of 0.5 -1.0 bar. The fresh and spent catalysts were analyzed by BET, XRF, ICP , SEM, XRD and Raman Spectroscopy. For compared with fresh catalyst in each tube of multi-tube reactor (Pure catalyst layer and Mixed catalyst layer). Found that the decreasing of specific surface area of spent catalyst and they were analyzed by XRF and ICP showed that both chemical compounds were $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ and MoO_3 on all sample. But, the intensity of MoO_3 in the mixed catalyst layer of spent catalyst was decreased when compared with fresh catalyst.

The result of iron-molybdate catalyst after calcined at 300 , 400 and 500 °C at 6 hrs. Found that the decreasing of specific surface area are 55% and 45% into Pure catalyst layer and Mixed catalyst layer ,respectively. From XRD and Raman Spectroscopy showed that the chemical compound $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ and MoO_3 each temperature.

Department : ...Chemical Engineering...Student's Signature.....

Field of Study : Chemical Engineering...Advisor's Signature.....

Academic Year :2011.....

กิตติกรรมประกาศ

โครงการวิจัยนี้สำเร็จได้ด้วยความกรุณาของ รศ.ดร. บรรเจิด จงสมจิตร์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ของโครงการวิจัยนี้ เป็นผู้ให้แนวทางและความรู้ในการทำงานวิจัย และช่วยผลักดันจนสามารถทำงานวิจัยสำเร็จลุล่วงไปด้วยดีและสามารถสำเร็จการศึกษาทันในเวลาที่กำหนด ตลอดจนให้ความเมตตา ความเอาใจใส่และความมั่นใจแก่ผู้ศึกษาด้วยดีมาตลอดระยะเวลาทำการวิจัย ผู้ศึกษาขอกราบขอพระคุณเป็นอย่างสูง

ผู้ศึกษาขอกราบขอพระคุณ รศ.ดร. เหมือนเดือน พิศาลพงศ์ ประธานสอบโครงการวิจัยนี้ ที่ให้ความเมตตาและคอยชี้แนะแนวทางในการทำวิจัยเป็นอย่างดี ขอขอบพระคุณ รศ.ดร. จุงใจ ปั่น ประณต กรรมการสอบโครงการวิจัยวิทยานิพนธ์นี้ ที่ได้ให้ข้อเสนอแนะ และคอยบอกกล่าวเพื่อให้โครงการวิจัยนี้มีประโยชน์และมีความสมบูรณ์มากยิ่งขึ้นและขอขอบพระคุณ ผศ.ดร. โอกร เมฆา สุวรรณดำรง กรรมการและผู้ทรงคุณวุฒิภายนอก ที่สละเวลามาให้คำแนะนำที่ดี คอยแก้ไขในสิ่งที่บกพร่องในงานวิจัยให้มีความสมบูรณ์ยิ่งขึ้น และขอขอบพระคุณคณาจารย์คณะวิศวกรรมศาสตร์ สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ที่ให้ความรู้ คำแนะนำในระหว่างการศึกษาเป็นอย่างดีโดยตลอด

ขอขอบคุณ ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้โอกาสได้เข้าไปใช้เครื่องมือในการทำงานวิจัย ขอขอบคุณ คุณธนศักดิ์ โสฬส ที่ให้ความร่วมมือและช่วยเหลือในการทำงานวิจัยนี้ รวมไปถึงบริษัทไทยเคมีภัณฑ์ จำกัด ที่ให้การสนับสนุนอย่างเต็มที่

ขอขอบพระคุณบิดา มารดาและครอบครัวที่คอยให้กำลังใจและสนับสนุนทำให้ผู้ศึกษาได้ก้าวไปถึงความสำเร็จดังที่ตั้งใจไว้ แม้ว่าจะมีอุปสรรคมากมายระหว่างการศึกษาก็ยังมีท่านทั้งสองคอยอยู่ข้างผู้ศึกษาตลอดมา

ท้ายที่สุดนี้ ประโยชน์และความรู้ในงานวิจัยนี้ ผู้ศึกษาขอมอบให้แก่ผู้สนใจและต้องการศึกษาอย่างจริงจัง เพื่อความเจริญและเป็นประโยชน์ต่อประเทศชาติต่อไป

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ฌ
สารบัญรูป.....	ฉ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตการวิจัย.....	2
บทที่ 2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	4
2.1 แนวคิดและทฤษฎี.....	4
2.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	10
บทที่ 3 วิธีการดำเนินการวิจัย.....	14
3.1 ตัวอย่างตัวเร่งปฏิกิริยา.....	14
3.2 วิธีการวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	15
3.3 การทดลองหาสภาวะที่เหมาะสมของกระบวนการผลิต.....	16
3.4 วิธีการดำเนินการวิจัย.....	18
บทที่ 4 ผลการวิเคราะห์ข้อมูล.....	19
4.1 การหาคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	21
4.2 การทดลองหาสภาวะที่เหมาะสมในกระบวนการผลิต.....	33
บทที่ 5 สรุปผลการศึกษา อภิปรายผลและข้อเสนอแนะ.....	41
รายการอ้างอิง.....	43
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	46

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
4.1 คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาจากบริษัทผู้ผลิต.....	19
4.2 พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา iron molybdate.....	21
4.3 องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา iron molybdate จากเทคนิค XRF.....	22
4.4 แสดงองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา จากเทคนิค ICP.....	24
4.5 พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา iron molybdate ที่ผ่านการแคลไซน์.....	34
4.6 องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา iron molybdate จาก XRF ผ่านการแคลไซน์.....	35

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1 การแสดงกระบวนการผลิตฟอร์มัลดีไฮด์.....	10
3.1 การแสดงระยะของ tube ใน Reactor จากการผลิตฟอร์มัลดีไฮด์.....	15
3.2 การแสดงวิธีดำเนินการวิจัย.....	18
4.1 ภาพถ่ายตัวเร่งปฏิกิริยา (P1) จาก SEM กำลังขยาย 500 , 2500 และ 10000 เท่า.....	25
4.2 ภาพถ่ายตัวเร่งปฏิกิริยา (M1) จาก SEM กำลังขยาย 500 , 2500 และ 10000 เท่า.....	25
4.3 ภาพถ่ายตัวเร่งปฏิกิริยา (P2) จาก SEM กำลังขยาย 500 , 2500 และ 10000 เท่า.....	26
4.4 ภาพถ่ายตัวเร่งปฏิกิริยา (M2) จาก SEM กำลังขยาย 500 , 2500 และ 10000 เท่า.....	26
4.5 ภาพถ่ายตัวเร่งปฏิกิริยา (P3) จาก SEM กำลังขยาย 500 , 2500 และ 10000 เท่า.....	26
4.6 ภาพถ่ายตัวเร่งปฏิกิริยา (M3) จาก SEM กำลังขยาย 500 , 2500 และ 10000 เท่า.....	27
4.7 ภาพถ่ายตัวเร่งปฏิกิริยา (P4) จาก SEM กำลังขยาย 500 , 2500 และ 10000 เท่า.....	27
4.8 ภาพถ่ายตัวเร่งปฏิกิริยา (M4) จาก SEM กำลังขยาย 500 , 2500 และ 10000 เท่า.....	27
4.9 ผลการวิเคราะห์ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาในชั้น Pure Catalyst.....	28
4.10 ผลการวิเคราะห์ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาในชั้น Mixed Catalyst.....	29
4.11 ผลการวิเคราะห์ Raman Spectroscopy ของตัวเร่งปฏิกิริยาในชั้น Pure Catalyst.....	31
4.12 ผลการวิเคราะห์ Raman Spectroscopy ของตัวเร่งปฏิกิริยาในชั้น Mixed Catalyst....	32
4.13 X-Ray Diffractogram ของ Pure catalyst แคลไซน์ที่ 300 , 400 และ 500 °C.....	37
4.14 X-Ray Diffractogram ของ Mixed catalyst แคลไซน์ที่ 300 , 400 และ 500 °C.....	38
4.15 ผลการวิเคราะห์ Raman Spectroscopy ของ Pure Catalyst หลังผ่านการแคลไซน์....	39
4.16 ผลการวิเคราะห์ Raman Spectroscopy ของ Pure Catalyst หลังผ่านการแคลไซน์....	40

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ฟอร์มัลดีไฮด์เป็นสารเคมีที่มีความสำคัญในอุตสาหกรรมหลัก ทั้ทั้งในโลกของเศรษฐกิจมีความไม่แน่นอนอยู่เสมอ เป็นที่น่าแปลกใจว่าในอุตสาหกรรมที่เกี่ยวข้องกับฟอร์มัลดีไฮด์ก็ยังคงสามารถทรงตัวอยู่ได้และคาดว่าจะยังคงเป็นเช่นนี้ต่อไปในอนาคตด้วย อุตสาหกรรมหลักที่นำฟอร์มัลดีไฮด์ไปใช้เป็นสารตั้งต้นคือ อุตสาหกรรมการผลิต ยูเรีย, ฟีนอล, เมลามีน เรซิน ซึ่งถูกใช้ในอุตสาหกรรมการผลิตไม้ เช่น Plywood และ Particle Board เป็นต้น นอกจากนี้ยังเป็นส่วนสำคัญในอุตสาหกรรมการผลิตอื่นๆเช่น อุตสาหกรรมสี, เครื่องสำอางค์, การผลิตปุ๋ย, สิ่งทอและกระดาษ เป็นต้น รูปแบบการผลิตฟอร์มัลดีไฮด์แบ่งออกเป็น 2 จำพวกใหญ่คือ การผลิตโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซิลเวอร์ และ การผลิตโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ โดยส่วนใหญ่มากกว่า 70% ในอุตสาหกรรมการผลิตฟอร์มัลดีไฮด์จะใช้รูปแบบการผลิตเป็นแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ เหตุผลก็คือค่า คอนเวอร์ชันของฟอร์มัลดีไฮด์สามารถทำได้ที่สูงกว่า 99% แต่ในขณะเดียวกันค่าการเลือกเกิด ของฟอร์มัลดีไฮด์ก็สูงถึง 95% ด้วยเช่นเดียวกันและที่สำคัญก็คือช่วยลดปัญหาผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมได้ดีกว่าที่ใช้รูปแบบอื่น ในกระบวนการผลิตฟอร์มัลดีไฮด์นั้นส่วนใหญ่แล้วจะเกิดปฏิกิริยาคายความร้อนของปฏิกิริยาเมทานอลออกซิเดชัน โดยปกติในกระบวนการผลิต ความดันจะอยู่ที่ความดันบรรยากาศและอุณหภูมิของปฏิกิริยาอยู่ระหว่าง 250 – 400 องศาเซลเซียส [1-3]

สำหรับประเทศไทยนั้น ในปัจจุบันอุตสาหกรรมการผลิตฟอร์มัลดีไฮด์เป็นที่แพร่หลายมากกว่าสมัยก่อนมาก ดังนั้นจึงมีการแข่งขันทางด้านราคาต้นทุนการผลิตค่อนข้างสูง และที่สำคัญนั้น โดยส่วนใหญ่แล้วการผลิตฟอร์มัลดีไฮด์ในประเทศไทยถูกนำไปเป็นสารตั้งต้นของอุตสาหกรรมการผลิต ยูเรีย, ฟีนอล, เมลามีน เรซินเป็นอุตสาหกรรมหลัก ซึ่งความสัมพันธ์ของราคาต้นทุนฟอร์มัลดีไฮด์และการผลิตเรซินชนิดต่างๆจึงเกี่ยวข้องกันอย่างเห็นได้ชัด โดยมากอุตสาหกรรมการผลิตเรซินนั้นก็มักจะอยู่ที่เดียวกับอุตสาหกรรมการผลิตฟอร์มัลดีไฮด์

ตัวเร่งปฏิกิริยาไอรอนโมลิบเดตได้ถูกนำไปใช้ในอุตสาหกรรมการผลิตฟอร์มัลดีไฮด์อย่างแพร่หลายและมักพบปัญหาการเสื่อมสภาพก่อนถึงอายุการใช้งานจริงเนื่องจากสภาวะการควบคุมการผลิตไม่เหมาะสมและไม่ทราบถึงสาเหตุที่เกิดการเสื่อมสภาพเนื่องจากไม่เคยนำไปวิเคราะห์สาเหตุการเสื่อมสภาพ อย่างไรก็ตามเพื่อหาถึงสาเหตุของการเกิดการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา จึงทำการศึกษางานวิจัยนี้ และนำข้อมูลที่ได้จากการศึกษาไปประยุกต์ใช้ในโรงงานในการช่วยยืดอายุการใช้งานของตัวเร่งปฏิกิริยาและหาสภาวะที่เหมาะสมในการผลิตฟอร์มัลดีไฮด์ รวมไปถึงผลทางอ้อมคือต้นทุนในการผลิตมีค่าลดลงซึ่งส่งผลต่ออุตสาหกรรมอื่นๆ โดยเฉพาะอุตสาหกรรมผลิตเรซิน เป็นต้น

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

ศึกษาคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา Iron Molybdate (KH-26L และ KH-44L) ซึ่งผ่านการใช้งานในกระบวนการผลิตจริงเป็นเวลา 1.5 ปี ทั้งในส่วน

ของ Pure Catalysts(KH-26L) และ Mixed Catalysts (KH-44L) เพื่อนำไปเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยังไม่ผ่านการใช้งานโดยใช้เทคนิคการวิเคราะห์ ตรวจวัดต่างๆ เพื่อหาสาเหตุของการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

เพื่อนำผลที่ได้จากการศึกษาไปดำเนินการหาสภาวะที่เหมาะสมต่อการเกิดปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยา KH-26L และ KH-44L เพื่อลดการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาและผลิตภัณฑ์ที่ได้มีคุณสมบัติที่ดีเช่นเดิมเมื่อผ่านการใช้งานของตัวเร่งปฏิกิริยาจนเกือบครบรอบอายุการใช้งาน

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

-ศึกษางานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับ ตัวเร่งปฏิกิริยา Iron Molybdate Catalysts

-ศึกษาคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา Iron Molybdate Catalysts ที่ยังไม่ได้ผ่านการใช้งานทั้งในส่วนของ Pure Catalysts และ Mixed Catalysts ด้วยเครื่องมือต่างๆดังนี้ BET Surface area , Raman Spectroscopy , ICP , SEM , XRD และ XRF

-ศึกษาคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา Iron Molybdate Catalysts ที่ยังไม่ได้ผ่านการใช้งานทั้งในส่วนของ Pure Catalysts และ Mixed Catalysts ด้วยเครื่องมือต่างๆดังนี้ BET Surface area , Raman Spectroscopy , ICP , SEM , XRD และ XRF

-ศึกษาคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา Iron Molybdate Catalysts ที่ผ่านการใช้งานแล้วทั้งในส่วนของ Pure Catalysts และ Mixed Catalysts ด้วยเครื่องมือต่างๆ BET Surface area , Raman Spectroscopy , ICP , SEM , XRD และ XRF

บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 แนวคิดและทฤษฎี

2.1.1 กระบวนการผลิตฟอร์มัลดีน

2.1.1.1 กระบวนการ Mixture Gas Feed Section

Mixture Gas คือของผสมระหว่างอากาศ (process air) และ recycle gas air ซึ่งเป็นวัตถุดิบที่ใช้ในกระบวนการผลิตฟอร์มัลดีน

Recycle gas คือแก๊สที่ผ่านกระบวนการผลิตฟอร์มัลดีนแล้วมีความเข้มข้นของออกซิเจนเพียงเล็กน้อยส่วนใหญ่เป็น แก๊สไนโตรเจน , คาร์บอนไดออกไซด์และไฮโดรเจน นำกลับมาผสมกับอากาศเพื่อลดความเข้มข้นของออกซิเจนของ Mixture Gas ให้เหมาะต่อการใช้งาน โดยปริมาณออกซิเจนใน Mixture Gas ที่สภาวะการทำงานปกติมีค่าเป็น 9% โดยปริมาตรทั้งนี้ที่กำหนดอยู่ที่ค่านี้เนื่องจาก

1. อยู่ในช่วงการทำงานที่ปลอดภัย (ไม่อยู่ในสภาวะที่เสี่ยงต่อการระเบิด)
2. ลดปฏิกิริยาข้างเคียง (side reaction) ที่ก่อให้เกิด คาร์บอนมอนอกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์
3. ลดปริมาณ effluent gas ที่ทำให้หอดูดซึม (absorber) มีขนาดกะทัดรัดและลดค่าใช้จ่ายในการก่อสร้างลงได้ ซึ่งถือเป็นผลทางอ้อม

2.1.1.2 กระบวนการของ เมทานอลป้อนเข้าสู่กระบวนการ

เมทานอลเหลวจะถูกส่งผ่านไปยัง เครื่องทำระเหย (evaporator) ซึ่งจะทำให้เมทานอลกลายเป็นไอร้อนยิ่งยวด (superheated) ที่อุณหภูมิประมาณ 90°C ไอร้อนของเมทานอลจะถูกส่ง

ผ่านต่อไปในเครื่อง Mixer เพื่อผสมกับ mixture gas โดยของผสมที่ได้จากกระบวนการนี้จะเรียกว่า reaction gas

หนึ่ง evaporator วางอยู่ในแนวตั้งซึ่งภายในเป็นอุปกรณ์แลกเปลี่ยนความร้อนแบบ shell & tube heat exchanger โดยเมทานอลเหลวจะไหลลงสู่ท่อเข้าทางด้านบนของ evaporator และไหลออกในสภาวะไอร้อนยิ่งยวดทางด้านล่าง ส่วนไอน้ำที่ใช้ให้ความร้อนแก่เมทานอลจะไหลอยู่ภายนอกท่อ สำหรับไอน้ำที่ใช้ในช่วง start-up จะมาจากท่อไอน้ำหลักของโรงงาน แต่เมื่อเข้าสู่การผลิตในช่วงปกติแล้วไอน้ำที่ใช้จะมาจาก waste heat boiler ซึ่งเป็นความร้อนที่นำกลับมาจากความร้อนที่ไหลออกจาก Reactor ซึ่งเรียกว่า waste heat recovery และมีการควบคุมปริมาณของเมทานอลใน Mixer โดยจะวัดในสภาวะของเหลว เนื่องจากสามารถวัดได้ง่ายและมีค่าที่แน่นอนไม่ถูกรบกวนจากเรื่องของ discharging temperature และ discharging pressure โดยปริมาณของเมทานอลใน reaction gas จะควบคุมให้อยู่ในสภาวะที่เหมาะสมที่สุด (คอนเวอร์ชัน และการเลือกเกิดสูงสุด) ในช่วง start-up เนื่องจากยังไม่มี recycle gas ทำให้แก๊สที่ป้อนเข้าสู่ mixer มีปริมาณออกซิเจนสูงกว่าช่วงที่ผลิตได้อย่างปลอดภัย (ปริมาณที่ผลิตได้อย่างปลอดภัย ออกซิเจนต้องไม่เกิน 9% โดยปริมาตร) เพื่อความปลอดภัยในการผลิตจึงต้องควบคุม reaction gas ให้มีปริมาณเมทานอลเพียง 6.5% โดยปริมาตร (เพราะในช่วง 6.5 – 35% จะอยู่ในช่วง explosion area) หากปริมาณเมทานอลใน reaction gas สูงจะส่งผลต่อตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเช่นกัน อาจทำให้เสื่อมสภาพง่ายขึ้น

2.1.1.3 กระบวนการของปฏิกิริยา

Reaction gas ป้อนเข้าสู่ Reactor ที่อุณหภูมิประมาณ 80°C และความดันประมาณ 0.3 – 0.5 kg/cm^2 โดย Reactor เป็นแบบ tubular ซึ่งภายในประกอบด้วยท่อ 2 ชนิดคือ catalyst tube จำนวน 7129 ท่อและ stay tube จำนวน 170 ท่อซึ่งทำหน้าที่เป็นโครงของ reactor

	เส้นผ่านศูนย์กลางภายใน	เส้นผ่านศูนย์กลางภายนอก	ความยาว
Catalyst Tube (mm)	23.2	27.8	1052
Stay Tube (mm)	19.2	27.2	1052

ภายในท่อทั้งสองแบบบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาและ diluent โดยส่วนบนของตัวเร่งปฏิกิริยาจะใส่ทับด้วย diluent จนเต็ม tube โดย reaction gas ก็จะไหลผ่านส่วนของ diluent ก่อนลงไปถึงตัวเร่งปฏิกิริยาและเมื่อ reaction gas ผ่านลงไปอยู่ระหว่างช่องว่างระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้มีความร้อนสูงพอที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาได้ ซึ่งความร้อนนี้ได้จาก heated thermal medium

ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นใน catalyst tube สามารถเขียนได้ดังนี้



2.1.1.4 การควบคุมความร้อนจากปฏิกิริยา

เนื่องจากปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นใน reactor เป็นปฏิกิริยาแบบคายความร้อน ฉะนั้นเมื่อปฏิกิริยาดำเนินไป อุณหภูมิของตัวเร่งปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้นเนื่องจากอุณหภูมิมีผลโดยตรงต่อการเกิดปฏิกิริยา ทั้งในแง่ของค่าการเลือกเกิดและคอนเวอร์ชันโดยเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นค่าคอนเวอร์ชันของปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้น แต่มีผลตรงข้ามกับค่าการเลือกเกิดนั่นคือทำให้คอนเวอร์ชันมีค่าลดลงในทางกลับกันหากลดอุณหภูมิจะทำให้คอนเวอร์ชัน ลดลงแต่ค่าการเลือกเกิด เพิ่มขึ้น ทั้งนี้หากคอนเวอร์ชันลดลงจะทำให้เมทานอลที่เหลือจากการทำปฏิกิริยามีค่าเพิ่มขึ้น ดังนั้นการควบคุมอุณหภูมิของปฏิกิริยาให้อยู่ในช่วงที่เหมาะสมจึงเป็นสิ่งสำคัญอย่างยิ่ง การควบคุมอุณหภูมิของ catalyst bed จะอาศัยการไหลวนของตัวกลางถ่ายเทความร้อน (thermal medium) ใน reactor โดยการปรับอุณหภูมิของ

catalyst bed สามารถทำได้โดยการปรับอุณหภูมิของ thermal medium โดยการควบคุมความดันไอของ thermal medium โดยความดันไอของ thermal medium แปรผันโดยตรงกับอุณหภูมิใน catalyst bed นั่นคือ หากความดันไอของ thermal medium สูงก็แสดงว่าอุณหภูมิใน catalyst bed สูง ซึ่งสามารถทำให้ลดลงได้โดยการใช้น้ำมาหล่อเย็นไอของ thermal medium ที่ waste heat boiler ซึ่งเมื่อเกิดการถ่ายเทความร้อนทำให้น้ำกลายเป็นไอน้ำสามารถนำไปใช้ในกระบวนการผลิตได้

2.1.1.5 กระบวนการทำงานของ thermal medium

จากที่กล่าวมาแล้วว่า thermal medium ถูกใช้เพื่อกำจัด reaction heat และควบคุมอุณหภูมิของ catalyst bed ให้เหมาะสม การทำงานของระบบ thermal medium เริ่มจากเข้าไปรับความร้อนจากปฏิกิริยาแล้วไหลวนกลับในสถานะของผสมระหว่างไอและของเหลวเข้าสู่ separator เพื่อแยกสถานะที่เป็นไอและของเหลวออกจากกัน โดยของเหลวจะไหลลงกลับไปใน reactor ส่วนไอจะไหลเข้าไปใน steam generator เพื่อแลกเปลี่ยนความร้อนกับน้ำแล้วควบแน่นเป็นของเหลวไหลลงกลับไปยัง reactor เช่นเดิมผ่านทาง separator ที่ได้กล่าวมาแล้วส่วนน้ำที่ได้รับความร้อนจากไอของ thermal medium กลายเป็นไอน้ำนำไปใช้ในระบบต่อไป จากกระบวนการดังกล่าวจะสังเกตว่าในระบบนี้ไม่มีแรงดันขับจากภายนอก แต่เกิดจากหลักการของ thermo-siphon principle นั่นคือ thermal medium ในสถานะผสมระหว่างไอและของเหลวจะลอยขึ้นด้านบนและตกลงมาในสถานะของเหลวตามแรงโน้มถ่วงของโลก ดังนั้นการออกแบบจะให้ reactor อยู่ในระดับล่างสุด สูงขึ้นจะเป็น separator และบนสุดจะเป็น steam generator

สมบัติทางกายภาพของ thermal medium เนื่องจากอุณหภูมิใน shell ของ reactor ที่เหมาะสมสำหรับการใช้ iron oxide เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะอยู่ในช่วง 260 – 280 °C และเพื่อความปลอดภัยในการผลิตจะควบคุมความดันของไอของ thermal medium ใน reactor ให้อยู่ในระดับต่ำๆ ดังนั้นจึงต้องใช้ thermal medium ที่มีความดันไอลำ (แทนน้ำที่มีความดันไอสูงกว่า)

2.1.1.6 กระบวนการของ Heat Recovery

แก๊สที่ทำปฏิกิริยาแล้วจะออกจาก reactor ทางด้านล่างเรียกว่า reactant gas มีอุณหภูมิประมาณ 275°C และถูกส่งต่อไปยังหอดูดซึม (absorption tower) แต่เนื่องจากแก๊สมีอุณหภูมิสูง ดังนั้นก่อนส่งเข้า absorber เพื่อไม่เป็นภาระของระบบหล่อเย็นใน absorber และเป็นการนำความร้อนสัมผัส (sensible heat) กลับมาใช้ จึงได้ติดตั้ง steam generator No.2 ซึ่งมีลักษณะเป็น shell & tube heat exchanger เพื่อผลิตไอน้ำที่มีความดันไม่มากนัก เหมาะในการนำไปใช้ใน evaporator และ air preheater

สำหรับปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นได้นั้นอุณหภูมิของ catalyst bed ต้องไม่น้อยกว่า 260°C ดังนั้นในช่วง start-up จึงต้องใช้ heater ในการให้ความร้อนแก่ catalyst bed โดยจะให้ความร้อนจนถึง $270 - 275^{\circ}\text{C}$ ซึ่งทำได้โดยป้อนน้ำมัน thermal medium ด้วยปั๊มผ่าน heater ซึ่งจะเปิดหลังจากที่น้ำมันไหลวนในระบบเรียบร้อยแล้ว ทั้งนี้ ที่ไม่เปิด heater ก่อนก็เพื่อป้องกันความร้อนที่สะสม (local heat) ใน heater จะทำให้สมบัติของน้ำมันเสียไป

2.1.1.7 กระบวนการของ absorption

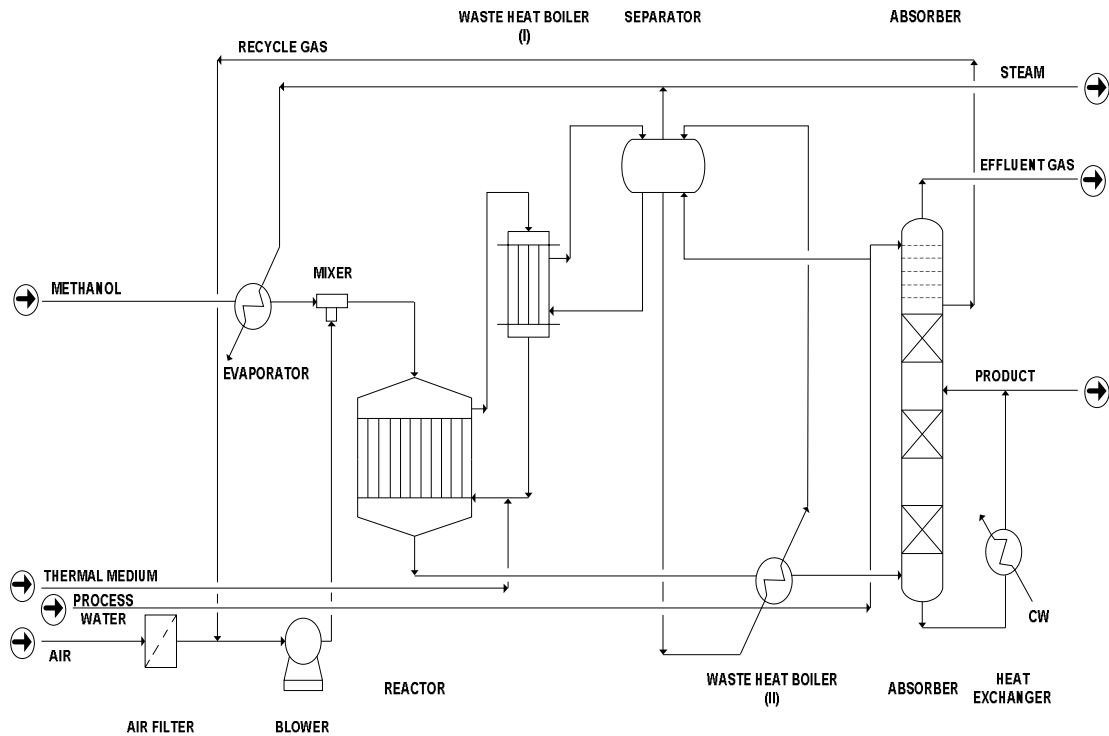
reactant gas ซึ่งประกอบด้วย ฟอรั่มัลดีไฮด์ เมทานอล ไอน้ำและแก๊สเฉื่อย เช่น ไนโตรเจน คาร์บอนมอนอกไซด์ คาร์บอนไดออกไซด์และออกซิเจน เป็นต้นเมื่อถูกทำให้ลดอุณหภูมิลงเหลือ 150°C จะถูกป้อนเข้าสู่ด้านล่างของ absorber ส่วนน้ำ ซึ่งใช้ในในการดูดซึม ฟอรั่มัลดีไฮด์ เมทานอลและไอน้ำ จะถูกป้อนเข้าด้านบน ในส่วนของ absorber นั้นประกอบด้วย 2 ส่วนหลักๆคือ (1) ส่วนของ pack column ซึ่งมีทั้งหมด 3 ชั้นและ (2) ส่วนของ tray column ทั้งนี้การ absorption จะเกิดที่ pack column เสียเป็นส่วนใหญ่

เมื่อน้ำดูดซับฟอรั่มัลดีไฮด์แล้วจะไหลตกลงที่ก้นของ absorber โดยความเข้มข้นของฟอร์มาลีนสามารถควบคุมได้โดยปริมาณของน้ำที่ใช้ดูดซึมและปริมาณของ absorb liquid ที่ถูกปั๊มกลับเข้าไปในแต่ละ pack column และเมื่อมีการดูดซับเกิดขึ้น ความร้อนจาก reactant gas จะถูก

ถ่ายเทไปยัง pack column ซึ่งความร้อนมีผลต่อประสิทธิภาพการดูดซึม ดังนั้น จำเป็นต้องมีการควบคุมอุณหภูมิของ packed bed ให้เหมาะสม โดยการไหลวนของ absorber liquid ผ่าน absorber circulation cooler โดยอุณหภูมิของ circulation liquid จะถูกควบคุมโดย cooler ให้อยู่ ณ ค่าที่เหมาะสมเพื่อป้องกันการตกตะกอนของ para-formaldehyde เพราะหากเกิดตะกอนมากๆ จำเป็นต้อง shut-down เพื่อทำความสะอาด absorber

Reactant Gas ไม่สามารถถูกดูดซับใน packed column ได้ทั้งหมด จึงมีบางส่วนผ่านขึ้นไปด้านบนของ absorber ซึ่งประมาณ 3 ใน 4 ของส่วนนี้จะถูกนำไปใช้เป็น recycle gas โดยผ่าน separator เข้าสู่ air blower ไปผสมกับ process air ที่ได้กล่าวเอาไว้แล้วข้างต้น ส่วนอีก 1 ใน 4 จะผ่านเข้าไปใน tray column และที่นี้ฟอร์มัลดีไฮด์ ที่เหลืออยู่ในแก๊สจะถูกกำจัดออกโดยน้ำ เพื่อป้องกันปัญหามลภาวะทางอากาศแล้วจึงถูกปล่อยออกสู่บรรยากาศ เรียกว่า effluent gas ผลิตภัณฑ์ที่เป็นฟอร์มัลดีไฮด์จะถูกนำออกจากทางก้นของ absorber โดยจะคงเหลือของเหลวไว้ในระดับหนึ่ง

สิ่งสำคัญในกระบวนการผลิตฟอร์มัลดีไฮด์ คือการพึงหลีกเลี่ยงการระเบิดของเมทานอล โดยในระบบของเมทานอลและอากาศ ช่วงการระเบิดของเมทานอลและอากาศอยู่ในช่วงที่มีเมทานอลผสมอยู่ 6.7-36% โดยปริมาตร ดังนั้นหากอยู่นอกขอบเขตดังกล่าวการระเบิดก็จะไม่เกิดขึ้น สำหรับในระบบเมทานอล ออกซิเจนและไนโตรเจน ช่วงของการระเบิดจะถูกกำหนดโดยปริมาณของก๊าซออกซิเจน นั่นคือ ถ้าปริมาณแก๊สออกซิเจนน้อยกว่า 9% โดยปริมาตร ไม่ว่าจะใช้เมทานอลปริมาณเท่าใดก็ตามจะไม่เกิดการระเบิดอย่างแน่นอน ดังนั้นในการผลิตจะควบคุมปริมาณออกซิเจนไม่ให้เกิน 9% โดยปริมาตร [13]



รูปที่ 2.1 การแสดงกระบวนการผลิตฟอร์มัลดีไฮด์

2.2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

การศึกษากระบวนการออกซิเดชันของเมทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยา iron molybdate และผลของการเกิดปฏิกิริยารีดักชันบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา โดยปฏิกิริยารีดักชันด้วยเมทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยา iron molybdate ($\text{Mo:Fe} = 2:2:1$) ถูกนำมาศึกษาด้วยวิธีดังนี้ pulse-flow reactor, TPD, XRD และ XPS โดยป้อนเมทานอลภายใต้สภาวะที่ยังไม่มีออกซิเจนเป็นกรณีแรก แสดงให้เห็นถึงค่าของ conversion และ selectivity ของฟอร์มัลดีไฮด์ที่ได้นั้นมีความคล้ายคลึงกับสภาวะที่มีออกซิเจน แก๊สออกซิเจนชี้ให้เห็นว่าไม่ได้มีผลต่อปฏิกิริยาในทันทีแต่จะค่อยๆเข้าไปแทนที่บนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อปฏิกิริยารีดักชันได้ถูกขยายออกไปภายใต้อุณหภูมิที่ต่ำกว่า 250 องศาเซลเซียสและภายใต้สภาวะที่ไม่มีออกซิเจน ค่า conversion ที่ได้นั้นค่อยๆลดลงมาเป็นค่า 0 และสัญญาณที่บ่งถึงการมีอยู่ของออกซิเจนก็ค่อยๆหายไปเช่นกัน ในทางตรงกันข้ามที่ภายใต้สภาวะอุณหภูมิสูงกว่า 250 องศาเซลเซียสนั้น ปรากฏว่าออกซิเจนได้หลุดออกไปจากตัวเร่งปฏิกิริยาแต่

ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากสภาวะนี้ยังคงอยู่เช่นเดิม การหลุดออกไปของออกซิเจนยังผลให้เกิดการรวมตัวเป็นเฟสใหม่ของ $\alpha\text{-FeMoO}_4$, MoO_2 และ Mo_4O_{11} selectivity ของตัวเร่งปฏิกิริยาในระหว่างเกิดปฏิกิริยารีดักชันเริ่มเปลี่ยนไปเป็นคาร์บอนมอนอกไซด์ แต่ที่น่าประหลาดใจก็คือ ที่ภายใต้สภาวะอุณหภูมิมากกว่า 300 องศาเซลเซียส เกิดการเปลี่ยนรูปไปเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งบ่งชี้ให้เห็นถึงรูปพรรณสัณฐานของไอรอนออกไซด์บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา [5]

การศึกษากการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา iron-molybdate จากโรงงานของปฏิกิริยาเมทานอล ออกซิเดชัน โดยการศึกษาในครั้งนี้ได้มาจากการเก็บข้อมูลจากโรงงานของการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ในกลุ่มของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอุณหภูมิในกระบวนการผลิตต่ำกว่า 300 องศาเซลเซียสเป็นระยะเวลา 15 เดือน ซึ่งตัวอย่างของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกใช้งานแล้วนั้นได้นำออกมาตามระดับต่างๆที่ไล่ขึ้นจากถังปฏิกรณ์ ในการวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาใช้วิธีดังต่อไปนี้คือ Mossbauer spectrometry, XRD, Chemical Analysis และการวัดพื้นที่ผิวโดยการวิเคราะห์ BET ตัวเร่งปฏิกิริยานั้นจะทำภายใต้สภาวะของ pseudo-isothermal reactor และอยู่ในระบบปิดผลที่ได้รับแสดงให้เห็นว่า การเสื่อมสภาพเป็นไปอย่างช้าๆเมื่อกระบวนการอยู่ภายใต้อุณหภูมิที่ต่ำกว่า 300 องศาเซลเซียส เราได้บรรลุถึงข้อสรุปเกี่ยวกับเหตุผลหลักก็คือการลดลงขององค์ประกอบ MoO_3 และการลดลงของพื้นที่ผิว และยังมีการสร้างองค์ประกอบใหม่ของ FeMoO_4 และ Fe_2O_3 ขึ้นแต่สิ่งเหล่านี้ไม่ได้มีผลกระทบต่อคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-Mo ภายใต้สภาวะที่ใช้ในอุตสาหกรรม [6]

ทำการศึกษากการเปลี่ยนแปลงการเสื่อมสภาพและปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นในระหว่างกระบวนการผลิตฟอร์มัลดีไฮด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาไอรอนโมลิบเดตโดยตัวเร่งปฏิกิริยาได้มาจากโรงงานผลิตฟอร์มัลดีไฮด์ (Perstorp Formox) โดยควบคุมค่าของความเข้มข้นของเมทานอลที่ป้อนเข้าสู่กระบวนการเอาไว้อ่าง (10.2% โดยปริมาตร) โดยตัวอย่างของตัวเร่งปฏิกิริยาถูกนำออกจาก multi-tube reactor เพียงแค่ช่องเดียวเท่านั้นโดยนำออกในช่วงครึ่งอายุการใช้งานของตัวเร่งปฏิกิริยาและ

จนหมดรอบอายุการใช้งานของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยในแต่ละช่องใน multi-tube นั้นถูกใส่ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นสองชั้นคือชั้นบนเป็นชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยาผสมกับวงแหวนเซรามิกตามมาด้วยชั้นล่างจะเป็นชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยาอย่างเดียว การศึกษาคุณลักษณะต่างๆของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชั้นจะใช้วิธีดังนี้ BET, Fourier transform Raman (FT-Raman) spectroscopy , X-ray diffraction (XRD), element analysis with atomic absorption spectroscopy (AAS) และการวัดด้วยวิธีอื่นๆ จากการศึกษาดูเห็นชัดว่า Surface Area ของในตัวเร่งปฏิกิริยาผสมมีค่ามากกว่าชั้นที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาอย่างเดียวการวิเคราะห์ธาตุต่างๆ, XRD และ FT-Raman แสดงให้เห็นว่าในตัวเร่งปฏิกิริยาโดยกลุ่มของ Mo ได้หลุดออกจากตัวเร่งปฏิกิริยา การวิเคราะห์ด้วยวิธีอื่นๆพบว่าในชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยาผสมมีการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นอย่างมาก จากผลการทดลองสรุปได้ว่าการเสื่อมสภาพในชั้นต้นมักเกิดจากการพอร์มตัวของสารต่างๆกลายเป็นสารกลุ่มที่ระเหยได้ง่ายโดยส่วนมากจะเป็นกลุ่มของ MoO_3 กับเมทานอล สาเหตุของการลดลงของสัดส่วน $\text{MoO}_3/\text{Fe}(\text{MoO}_4)_3$ ในตัวเร่งปฏิกิริยา ในส่วนของชั้นที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาเพียงอย่างเดียวเท่านั้น มีจุดสำคัญคือเกิดการรวมตัวของผลึก MoO_3 ในลักษณะผลึกรูปเข็มซึ่งเกิดขึ้นบริเวณผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา [7]

ได้ทำการศึกษาพฤติกรรมของการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาไอรอนโมลิบเดตในปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอลโดยศึกษาผลกระทบจากการใช้ปริมาณ Mo มากเกินไปในตัวเร่งปฏิกิริยาสัดส่วนที่ใช้ในการศึกษามีด้วยกันอยู่สองสถานะคือ $\text{Mo}/\text{Fe} = 1.5$ และ $\text{Mo}/\text{Fe} = 3$ ซึ่งได้มาจากการเตรียมโดยใช้วิธีตกตะกอนร่วม (coprecipitation) และเป็นการทดลองต่อเนื่องโดยใช้ระยะเวลา 72 ชั่วโมง เพื่อศึกษาพฤติกรรมของการเสื่อมสภาพจากการใช้ปริมาณ Mo มากเกินไป ในขณะที่เกิดปฏิกิริยาเมทานอลออกซิเดชันไปเป็นฟอร์มัลดีไฮด์ โดยผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าเมื่อใช้ปริมาณ Mo ที่มากเกินไปนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาส่วนใหญ่จะมีความเสถียรในระหว่างเกิดปฏิกิริยาและดูเหมือนว่า Mo จะเคลื่อนที่จากกลุ่มก้อนที่จับตัวกันลงสู่ผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยาและเกิดการสลายตัวออกไป [8]

การศึกษากลไกการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-Mo ซึ่งได้จากการเตรียมสองวิธีคือการเตรียมโดยใช้วิธีโซลเจลและการตกตะกอนร่วมในปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอล โดยส่วนใหญ่แล้วปริมาณที่ใช้ Mo ในโรงงานทั่วๆไปมักจะใช้ในปริมาณที่มากเกินไป ในการศึกษานี้มีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาสองวิธี และกำหนดสถานะของสารตั้งต้นที่ป้อนเข้าคือ เมทานอล และเมทานอลที่มีน้ำผสมอยู่ด้วย โดยสารตั้งต้นนี้จะถูกป้อนเข้าสู่ถังปฏิกรณ์การทดลองที่ได้เตรียมไว้ จากการทดลองพบว่าน้ำที่ถูกป้อนเข้ามานั้นมีผลในการยับยั้งการเกิดปฏิกิริยา ดูเหมือนว่าน้ำจะไปช่วยในการเกิดออกไซด์ในระหว่างทำปฏิกิริยา ผลที่ได้นี้เป็นเครื่องพิสูจน์และใช้ในการอธิบายกลไกการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาได้เป็นอย่างดี คืออัตราการเพิ่มขึ้นของอัตราส่วนระหว่าง Fe^{2+}/Fe^{3+} และการลดลงของ MoO_3 รวมไปถึงกระบวนการสร้างสารประกอบใหม่ซึ่งอยู่ในรูปของ Mo-Methanol และ Mo-water สิ่งเหล่านี้ล้วนเป็นผลของการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา [9]

บทที่ 3

วิธีการดำเนินการวิจัย

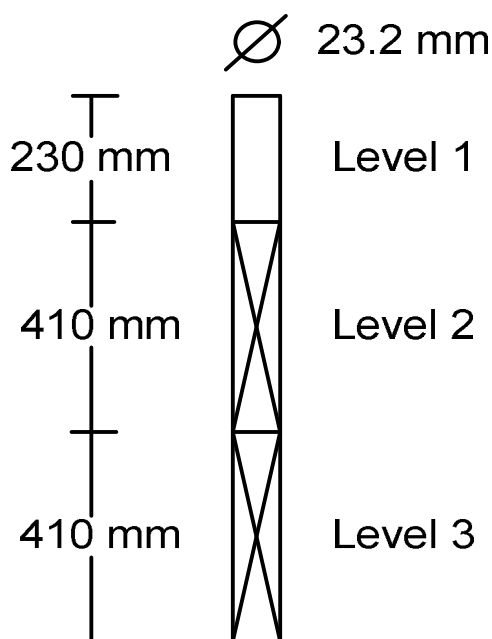
3.1 ตัวอย่างตัวเร่งปฏิกิริยา

3.1.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่

ตัวเร่งปฏิกิริยา Iron Molybdate (KH-26L และ KH-24L) ที่ยังไม่ผ่านการใช้งาน

3.1.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานแล้ว

ตัวเร่งปฏิกิริยา Iron Molybdate Catalysts (KH-26L และ KH-24L) ที่ผ่านการใช้งานแล้ว ได้เก็บตัวอย่างหลังจากผ่านการใช้งานในกระบวนการผลิตฟอร์มัลดีไฮด์เป็นระยะเวลา 1.5 ปี ภายใต้อุณหภูมิ 260 – 400 องศาเซลเซียส ความดัน 0.5 – 1.0 บาร์ โดยการเก็บตัวอย่างของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นจะสุ่มเก็บจาก tube ของ reactor ทั้งสองชนิด(pure cat. และ mixed cat.) การเก็บตัวอย่างจะใช้ vacuum process ในการดูดกลับตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นมาจาก tube ของ reactor โดยวัดระยะก่อนจะดูดขึ้นมาเพื่อป้องกันไม่ให้เกิดการปนกันของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิดและอาจทำให้ผลการทดลองคลาดเคลื่อนได้ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่นำมาใช้ในการวิเคราะห์จะอยู่ใน tube เดียวกันเพราะตั้งสมมติฐานว่าใน tube เดียวกันสถานะต่างๆ ควรจะเป็นสถานะเดียวกันโดยแบ่ง Reactor ออกเป็น 3 โซนคือ โซนด้านซ้าย โซนตรงกลาง และโซนด้านขวาโดยสุ่มเก็บ โซนละ 1 tube tube ละ 2 ตัวอย่าง



รูปที่ 3.1 การแสดงระยะของ tube ใน Reactor จากการผลิตฟอร์มัลดีไฮด์

โดย ระดับที่ 1 (Level 1) นั้นเป็นระดับของ Ceramic Ring เพียงอย่างเดียวมีระยะประมาณ 230 มิลลิเมตร

ระดับที่ 2 (Level 2) นั้นเป็นระดับของ Mixed Catalysts ระหว่าง KH-44L และ Ceramic Ring มีระยะรวมประมาณ 410 มิลลิเมตร

ระดับที่ 3 (Level 3) นั้นเป็นระดับของ Pure Catalysts เพียงอย่างเดียวซึ่งใช้ KH-26L มีระยะประมาณ 410 มิลลิเมตรเช่นเดียวกับระดับที่ 2

3.2 วิธีการวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา

3.2.1 การหาพื้นที่ผิว (BET surface area)

การหาพื้นที่ผิว (Specific surface area) สามารถวัดได้ด้วยเครื่อง Autosorb-1C (Quantachrome) โดยอาศัยวิธีการดูดซับทางกายภาพของก๊าซไนโตรเจนบนพื้นผิวดังตัวเร่งปฏิกิริยา

3.2.2 เครื่องวิเคราะห์หาปริมาณธาตุ (ICP)

การหาปริมาณธาตุที่อยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยา สามารถวัดได้ด้วยเครื่อง Inductively Couple Plasma-Optical Emission Spectrometer (ICP – OES) โดยนำไปละลายในกรดไนตริกเข้มข้น ในอัตราส่วน 1:1

3.2.3 เครื่องเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์ (XRF)

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

3.2.4 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

ตัวเร่งปฏิกิริยาถูกศึกษาโดยเครื่อง Scanning Electron Microscopy รุ่น JSM6400 โดยการศึกษานี้ใช้กำลังขยายในช่วง 500 – 10000 เท่า

3.2.5 เครื่องวิเคราะห์ผลึก (XRD)

ตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกศึกษาโดยเครื่อง X-ray diffractometer : Bruker AXS Model D8 Discover เพื่อศึกษาโครงสร้างของผลึก (Bulk crystal structure) และองค์ประกอบทางเคมี (Chemical composition) ของตัวเร่งปฏิกิริยา

3.2.6 เครื่องรามานสเปกโตรสโคปี (Raman Spectroscopy)

ตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกศึกษาโดยเครื่อง Raman spectroscopy : PerkinElmer Spectrum GX เพื่อหาปริมาณองค์ประกอบทางเคมีที่สามารถดูดกลืนคลื่นแสงในย่านแสงอินฟราเรดได้

3.3 การทดลองหาสภาวะที่เหมาะสมของกระบวนการผลิต

ในระหว่างกระบวนการผลิตดำเนินไปเรื่อยๆจนมาถึงระยะหนึ่งพบว่าอุณหภูมิในส่วนของ catalyst bed ใน Reactor จะค่อยๆเพิ่มสูงขึ้น และสามารถสูงขึ้นมากกว่าอุณหภูมิที่ต้องการควบคุมได้เช่นเดียวกันอาจมีผลต่อตัวเร่งปฏิกิริยา จึงต้องการทราบถึงอุณหภูมิที่เหมาะสมต่อตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการผลิต โดยมีขั้นตอนดังนี้

3.3.1 นำตัวเร่งปฏิกิริยา iron molybdate ที่ยังไม่ได้ใช้งานทั้งส่วนของ Pure catalyst และ Mixed catalyst มาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆคือ 300 , 400 และ 500 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 6 ชั่วโมง

3.3.2 นำตัวอย่างที่แคลไซน์แล้วไปวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาดังนี้

3.3.2.1 BET surface area เพื่อต้องการทราบถึงความเปลี่ยนแปลงของพื้นที่ผิวเมื่อนำไปแคลไซน์

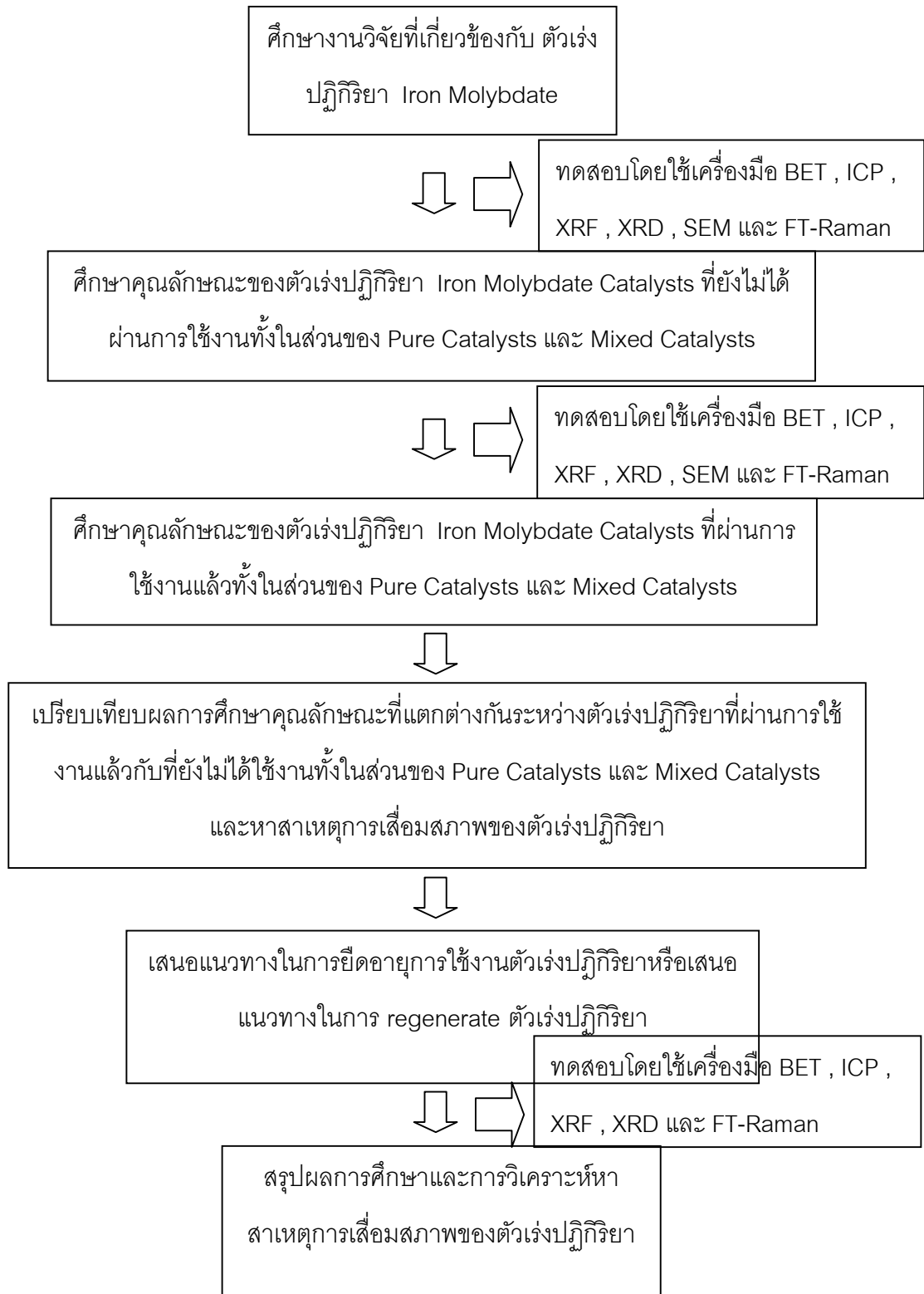
3.2.2.2 XRF เพื่อให้ทราบถึงองค์ประกอบทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา

3.2.2.3 XRD เพื่อให้ทราบว่ามีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกหรือไม่เมื่อทำการแคลไซน์

3.2.2.4 FT-Raman เพื่อหาองค์ประกอบทางเคมีโดยใช้การดูดกลืนแสงย่านอินฟราเรด

3.3.3 สรุปผลที่ได้จากการวิเคราะห์เพื่อนำไปประยุกต์ใช้ในกระบวนการผลิต

3.4 วิธีดำเนินการวิจัย



รูปที่ 3.2 การแสดงวิธีดำเนินการวิจัย

บทที่ 4

ผลการวิเคราะห์ข้อมูล

ตัวเร่งปฏิกิริยา iron molybdate ถูกใช้อย่างแพร่หลายในอุตสาหกรรมการผลิตฟอร์มัลดีไฮด์ แต่คุณสมบัติและลักษณะจำเพาะของแต่ละบริษัทผู้ผลิตก็จะมี ความแตกต่างกันด้วย

ตารางที่ 4.1 คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาจากบริษัทผู้ผลิต

	KH-26L Catalysts	KH-44L Catalysts	Ceramic Ring
Description	Formaldehyde Catalyst KH-26L consists of yellowish-green ringshape pellets. It is based on a complex of iron and molybdenum oxides.	Formaldehyde Catalyst KH-44L consists of yellowish-green ringshape pellets. It is based on a complex of iron and molybdenum oxides.	Ceramic Rings consist of light brown cylindrical pellets. During use, the original bright color may darken to brown or brownish red, and that color may remain after cleaning.
Application	Vapor-phase oxidation of methanol to formaldehyde in fixed-bed converters.	Vapor-phase oxidation of methanol to formaldehyde in fixed-bed converters.	Ceramic Rings are loaded together with Formaldehyde Catalyst in reactors for vapor-phase oxidation of methanol to formaldehyde in fixed-bed converters.
Sales Specification	Limit	Limit	Limit
Packing density in 21 mm tube, kg/dm ³	0.72 - 0.84	0.70 - 0.82	-
Height, mm ²	2.4 - 2.8	4.2 - 4.6	4.3 - 4.9
Diameter			
inert, mm ²	2.4 - 2.8	2.4 - 2.6	-
outer, mm ²	4.8 - 5.2	4.8 - 5.2	5.7 - 6.3
Axial crushing strength, MPa ³	10 - 16	8.5 - 15	-
Typical Properties	Values	Values	Values
Particle density, kg/dm ³	1.84	1.80	-
Molybdenum as MoO ₃ , %	80	80	-
Surface area, m ² /g	5	4	-

จากตารางที่ 4.1 เป็นคุณสมบัติพื้นฐานของตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อให้ทราบถึงลักษณะจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาเท่านั้น ดังนั้นในส่วนการทดลองจึงได้ใช้เครื่องมือวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา ด้วยเทคนิคต่างๆทั้งหมด 6 ชนิดด้วยกัน ได้แก่ BET , ICP , XRF , XRD และ FT-Raman เพื่อวิเคราะห์หาสาเหตุการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาและเปรียบเทียบความแตกต่างของตัวอย่างที่นำมาวิเคราะห์

โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่นำมาวิเคราะห์แบ่งได้ทั้งหมด 8 ตัวอย่างดังนี้

ส่วน Pure catalyst

1. ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยังไม่ได้ใช้งาน (P1)
2. ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้งานแล้วโซนขวาของ Reactor (P2)
3. ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้งานแล้วโซนกลางของ Reactor (P3)
4. ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้งานแล้วโซนซ้ายของ Reactor (P4)

ส่วน Mixed catalyst

1. ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยังไม่ได้ใช้งาน (M1)
2. ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้งานแล้วโซนขวาของ Reactor (M2)
3. ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้งานแล้วโซนกลางของ Reactor (M3)
4. ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้งานแล้วโซนซ้ายของ Reactor (M4)

4.1 การหาคุณลักษณะตัวเร่งปฏิกิริยา (Characterization of the Catalysts)

4.1.1 การหาพื้นที่ผิวด้วยวิธี N_2 Physisorption (BET surface area)

พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา iron molybdate ทั้งที่ใช้งานแล้วและยังไม่ได้ใช้งานได้แสดงในตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา iron molybdate

Appearance	Sample							
	Pure catalyst				Mixed catalyst			
	P1	P2	P3	P4	M1	M2	M3	M4
Specific surface area (m^2/g)	16.08	9.06	10.02	10.73	13.24	9.03	10.06	10.27

จากตารางที่ 4.2 เมื่อเปรียบเทียบพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งในส่วนของ Pure catalyst และ Mixed catalyst เห็นได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้งานแล้วเป็นเวลา 1.5 จะมีขนาดพื้นที่ผิวดลดลงเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยังไม่ใช้งาน โดยตัวเร่งปฏิกิริยา P2 และ M2 จะมีขนาดที่ลดลงมากกว่าตัวอย่างอื่นๆ โดยคิดเป็นพื้นที่ผิวที่หายไปเทียบกับ P1 และ M1 คือ 43.66% และ 31.80% ตามลำดับ ส่วน P3 และ P4 คิดเป็นพื้นที่ผิวหายไปเมื่อเทียบกับ P1 คือ 37.69% และ 33.27% ตามลำดับ และในส่วนของ Mixed catalyst M3 และ M4 คิดเป็นพื้นที่ผิวที่หายไปเมื่อเทียบกับ M1 คือ 24.02% และ 22.43% ตามลำดับ จากการทดลองพบว่าพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงซึ่งจะส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยา ทำให้การเกิดปฏิกิริยาน้อยลงและจากเปอร์เซ็นต์การหายไปของพื้นที่ผิวที่แตกต่างกันของบางตัวอย่าง อาจเป็นไปได้ว่าค่าความดันลดในระหว่างกระบวนการผลิตมีค่าไม่เท่ากันในแต่ละโซน สำหรับสาเหตุของการลดลงของพื้นที่ผิวต้องใช้เครื่องมือที่เหมาะสมในการค้นหาต่อไป

4.1.2 เครื่องเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์ (XRF)

ตัวอย่างปฏิกิริยาที่ยังไม่ได้ใช้งานและใช้งานแล้วของ Pure catalyst และ Mixed catalyst ถูกนำมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRF เพื่อหาองค์ประกอบภายในของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยผลการทดลองได้แสดงไว้ในตารางที่ 4.3

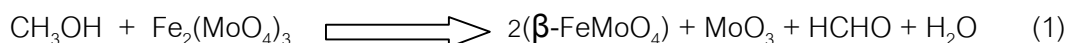
ตารางที่ 4.3 องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา iron molybdate จากเทคนิค XRF

Sample	Concentration Compound (%)							
	MoO ₃	Fe ₂ O ₃	Cl	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	BaO
P1	78.70	20.58	0.73	-	-	-	-	-
P2	79.67	19.60	0.73	-	-	-	-	-
P3	80.60	18.50	0.77	0.10	0.03	-	-	-
P4	79.85	19.44	0.71	-	-	-	-	-
M1	77.96	20.36	0.66	0.52	-	0.03	0.32	0.16
M2	70.71	28.49	0.68	0.08	0.04	-	-	-
M3	70.74	28.46	0.67	0.13	-	-	-	-
M4	70.27	27.81	0.72	0.63	0.03	0.04	0.33	0.17

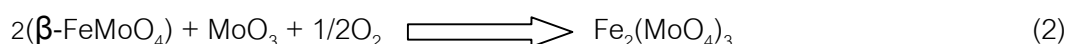
จากตารางที่ 4.3 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาในชั้นของ Pure catalyst มีปริมาณองค์ประกอบของ MoO₃ และ Fe₂O₃ ใกล้เคียงกันคือประมาณ 80% และ 20% ตามลำดับไม่ว่าจะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยังไม่ได้ใช้งานและตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้งานแล้ว แต่จากผลการวิเคราะห์ในชั้น Mixed catalyst กลับพบว่าปริมาณของ MoO₃ ในส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้งานแล้ว (M2, M3 และ M4) มีค่าลดลงเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยังไม่ได้ใช้งาน (M1) นั่นคือจากที่มีปริมาณ concentration compound ของ M1 คือ 78% ตัวอย่าง M2 , M3 และ M4 กลับเหลือแค่เพียงประมาณ 70% ดังนั้นจึงกล่าวได้ว่าในชั้น Mixed Catalyst เป็นชั้นที่เกิดปฏิกิริยา (process zone) สำหรับ Pure Catalyst นั้นไม่พบการเปลี่ยนแปลงของปริมาณสารประกอบจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRF

กลไกการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถแสดงในสมการต่อไปนี้

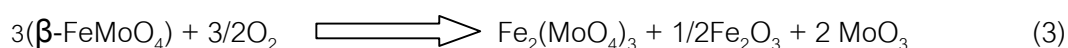
Innitial oxidative dehydrogenation reaction :



Catalyst regeneration :



Catalyst breakdown :



จากรูปแบบของปฏิกิริยาที่แสดงนั้นพบว่าสารประกอบ $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ เป็น active phase ของตัวเร่งปฏิกิริยาไอรอน-โมลิบเดตเมื่อเกิดปฏิกิริยากับเมทานอลจะได้สารประกอบไอรอน-โมลิบเดต ($\beta\text{-FeMoO}_4$) และ MoO_3 ส่วนผลิตภัณฑ์ที่ได้นั้นคือฟอร์มัลดีไฮด์และน้ำ สารประกอบไอรอน-โมลิบเดต ($\beta\text{-FeMoO}_4$) และ MoO_3 ยังสามารถ regenerate กลับไปเป็น active phase ได้อีกครั้ง และ สารประกอบไอรอน-โมลิบเดต ($\beta\text{-FeMoO}_4$) ยังสามารถเกิดปฏิกิริยากับออกซิเจนได้เป็นสาร active phase และสารประกอบ Fe_2O_3 , MoO_3 ดังนั้นจากรูปแบบปฏิกิริยาจะเห็นว่าสารประกอบ MoO_3 เมื่อเกิดขึ้นแล้วจะทำปฏิกิริยา regenerate กลับไปเป็น active phase ได้อีกจึงทำให้ส่วนของ MoO_3 มีปริมาณที่ลดลงได้ ในขณะที่เดียวกันการเกิดสารประกอบ Fe_2O_3 นั้นไม่สามารถทำปฏิกิริยาต่อได้อีก เมื่อปฏิกิริยาดำเนินไปเรื่อยๆจึงมีปริมาณที่สะสมเพิ่มขึ้นทำให้ปริมาณสุดท้ายหลังจากครบอายุการใช้งานของตัวเร่งปฏิกิริยาจึงเพิ่มสูงขึ้น แต่จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRF ไม่สามารถวิเคราะห์หาปริมาณของ active phase ได้ ในขณะเดียวกันจากงานวิจัยที่ผ่านมา การศึกษาการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาไอรอน-โมลิบเดตยังพบว่าสารประกอบ MoO_3 สามารถรวมตัวกับ Methoxy species ซึ่งเป็นสารระเหยง่ายจึงมีความเป็นไปได้ดีกว่า ปริมาณที่หายไปนั้นอาจจะระเหยไปพร้อมกับกลุ่มสารระเหยง่ายได้เช่นเดียวกัน [4,7,9]

4.1.3 เครื่องวิเคราะห์หาปริมาณธาตุ (ICP)

โดยเตรียมตัวอย่างจากการใช้กรดไนตริกเป็นตัวทำละลายสำหรับย่อยสารตัวอย่างเพื่อให้ อยู่ในสภาพที่เหมาะสมต่อการวิเคราะห์ โดยผลการทดลองที่ได้นั้น แสดงไว้ในตารางที่ 4.4

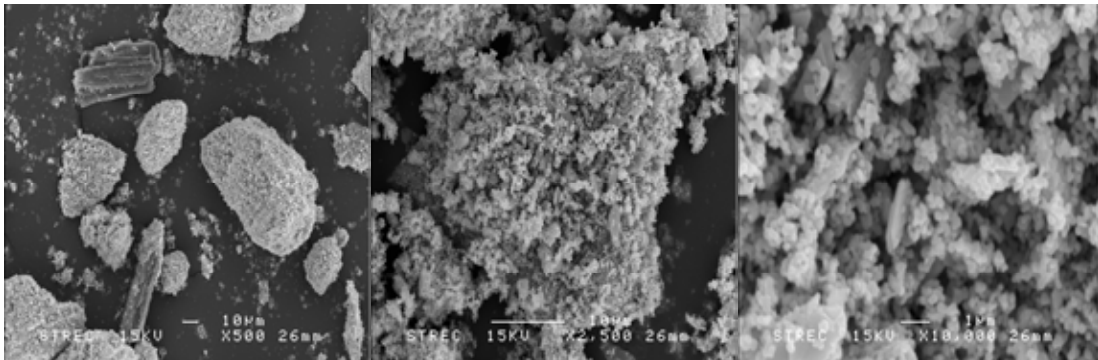
ตารางที่ 4.4 แสดงองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา จากเทคนิค ICP

Percentage	Sample							
	Pure catalyst				Mixed catalyst			
	P1	P2	P3	P4	M1	M2	M3	M4
Mo (%)	17.58	17.53	17.81	17.58	17.69	16.53	16.73	16.51
Fe (%)	8.92	8.06	7.42	8.32	8.98	11.59	11.71	11.92

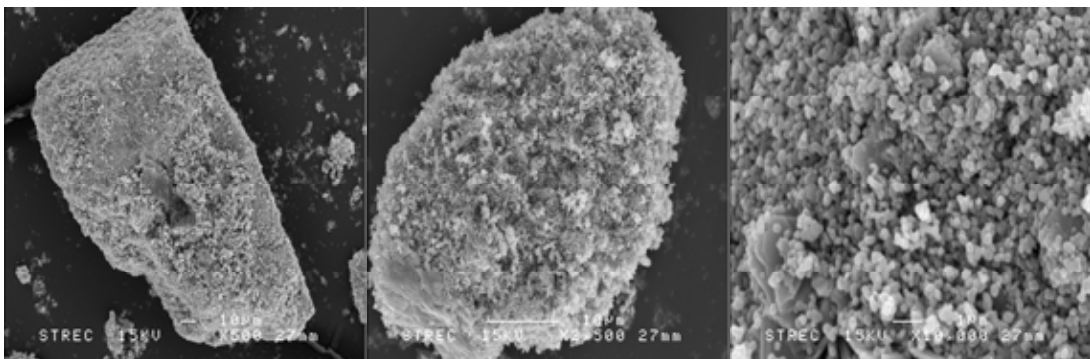
ในการวิเคราะห์ปริมาณธาตุระหว่าง Fe และ Mo จากตารางที่ 4.4 พบว่าผลของการวิเคราะห์เป็นไปในทิศทางเดียวกับการวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือ XRF โดยปริมาณของ Mo ในชั้น Pure catalyst ทั้ง 4 ตัวอย่าง (P1 , P2 , P3 และ P4) มีค่า 17.58% , 17.53% , 17.81% และ 17.58% ตามลำดับ และปริมาณของ Fe มีค่า 8.92% , 8.06% , 7.42% และ 8.32% ตามลำดับ เช่นเดียวกัน ในทางตรงกันข้ามสำหรับชั้นของ Mixed catalyst ทั้ง 4 ตัวอย่าง (M1 , M2 , M3 และ M4) มีปริมาณของ Mo ที่ลดต่ำลงเมื่อเทียบกับระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยังไม่ได้ใช้งานกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้งานแล้ว โดยมีค่าเป็นดังนี้คือ 17.69% , 16.53% , 16.73% และ 16.51% ตามลำดับโดยที่มีปริมาณ Fe เพิ่มขึ้นคือ 8.98% , 11.59% , 11.71% และ 11.92% ตามลำดับเช่นกัน ดังนั้นจากผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือ ICP ก็พบว่าเมื่อมีแนวโน้มที่สารประกอบของธาตุ Mo เกิดการเปลี่ยนแปลงของโลหะในตัวเร่งปฏิกิริยาและเกิดสารประกอบของธาตุ Fe เพิ่มขึ้นในชั้น Mixed Catalyst โดยผลการวิเคราะห์ก็เป็นไปในแนวทางเดียวกันกับเครื่องมือวิเคราะห์ XRF

4.1.4 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

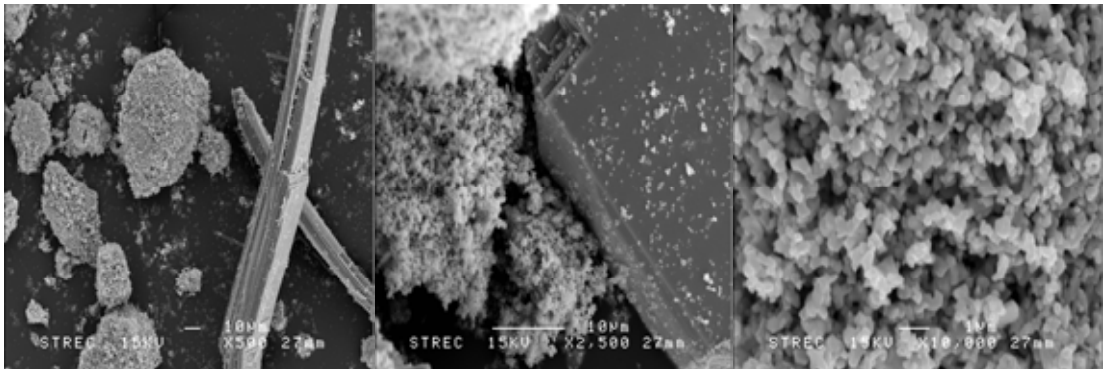
ผลการศึกษาโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดพบว่าที่กำลังขยาย 500 – 2500 เท่า นั้นยังไม่สามารถเปรียบเทียบความแตกต่างของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งที่ยังไม่ได้ใช้งานและตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้งานแล้ว เมื่อเพิ่มกำลังขยายเป็น 10000 เท่าก็ยังไม่สามารถบ่งบอกอะไรได้ชัดเจนเช่นเดียวกัน และเมื่อเพิ่มกำลังขยายเพิ่มเป็น 15000 – 20000 เท่า ลักษณะของภาพจะไม่ทำให้เห็นชัดขึ้นแต่มีลักษณะเป็นภาพเบลอ จึงเพิ่มกำลังขยายได้มากที่สุดเพียง 10000 เท่า เท่านั้น



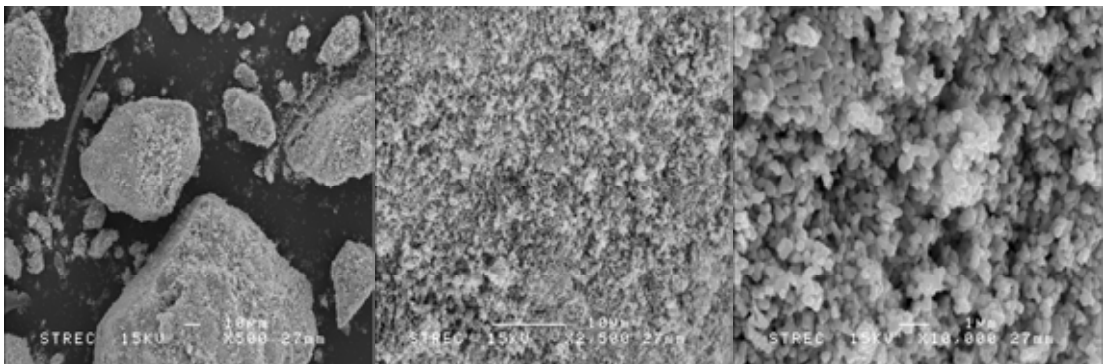
รูปที่ 4.1 ภาพถ่ายตัวเร่งปฏิกิริยา (P1) จาก SEM กำลังขยาย 500 , 2500 และ 10000 เท่า



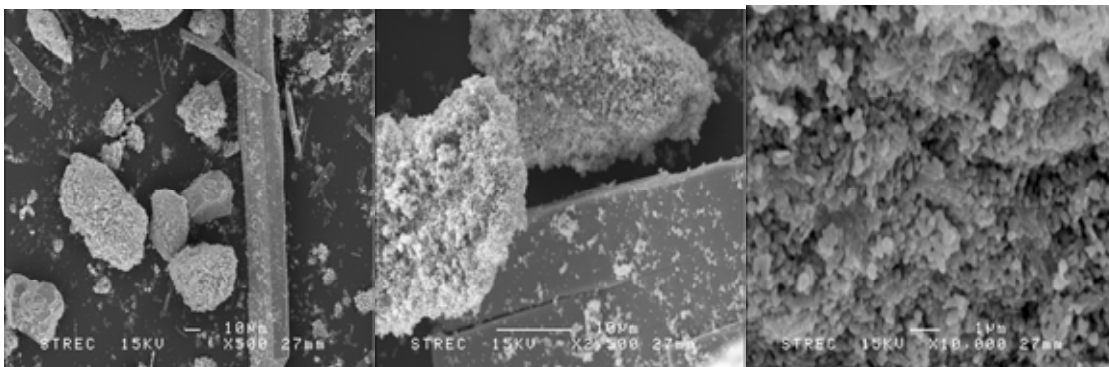
รูปที่ 4.2 ภาพถ่ายตัวเร่งปฏิกิริยา (M1) จาก SEM กำลังขยาย 500 , 2500 และ 10000 เท่า



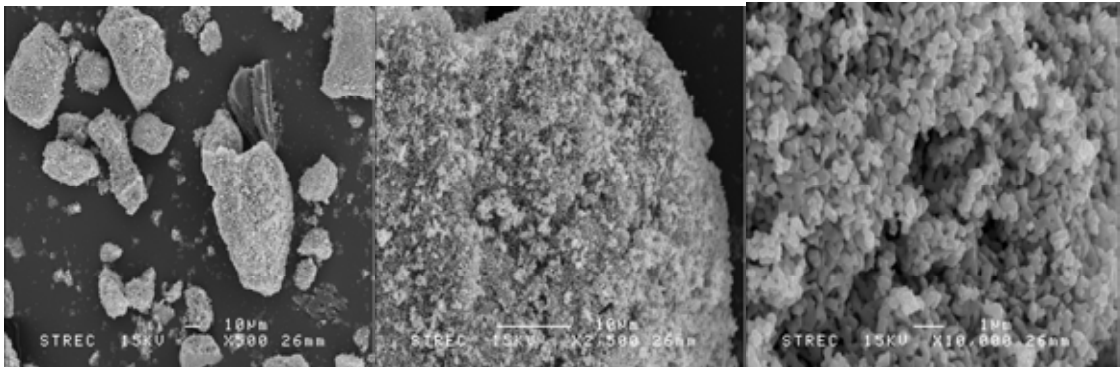
รูปที่ 4.3 ภาพถ่ายตัวเร่งปฏิกิริยา (P2) จาก SEM กำลังขยาย 500 , 2500 และ 10000 เท่า



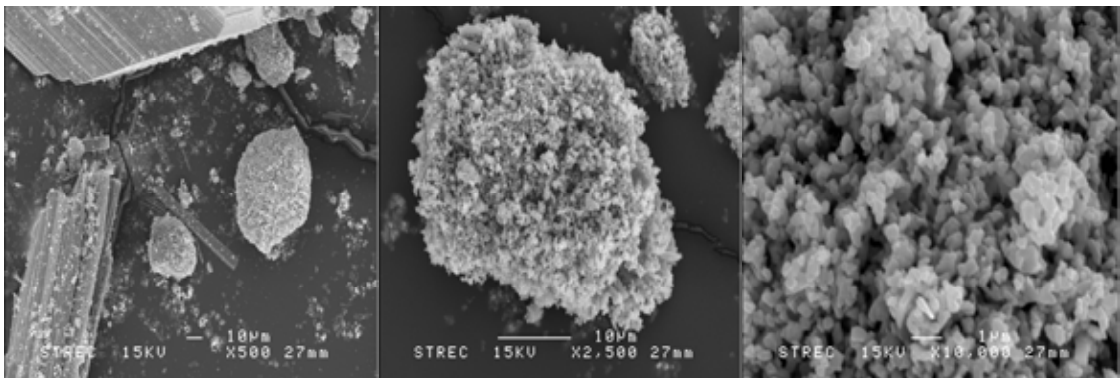
รูปที่ 4.4 ภาพถ่ายตัวเร่งปฏิกิริยา (M2) จาก SEM กำลังขยาย 500 , 2500 และ 10000 เท่า



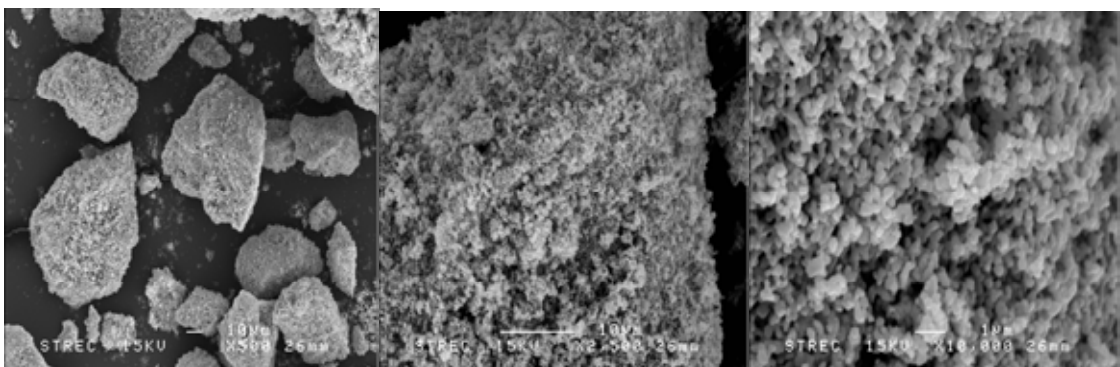
รูปที่ 4.5 ภาพถ่ายตัวเร่งปฏิกิริยา (P3) จาก SEM กำลังขยาย 500 , 2500 และ 10000 เท่า



รูปที่ 4.6 ภาพถ่ายตัวเร่งปฏิกิริยา (M3) จาก SEM กำลังขยาย 500 , 2500 และ 10000 เท่า



รูปที่ 4.7 ภาพถ่ายตัวเร่งปฏิกิริยา (P4) จาก SEM กำลังขยาย 500 , 2500 และ 10000 เท่า

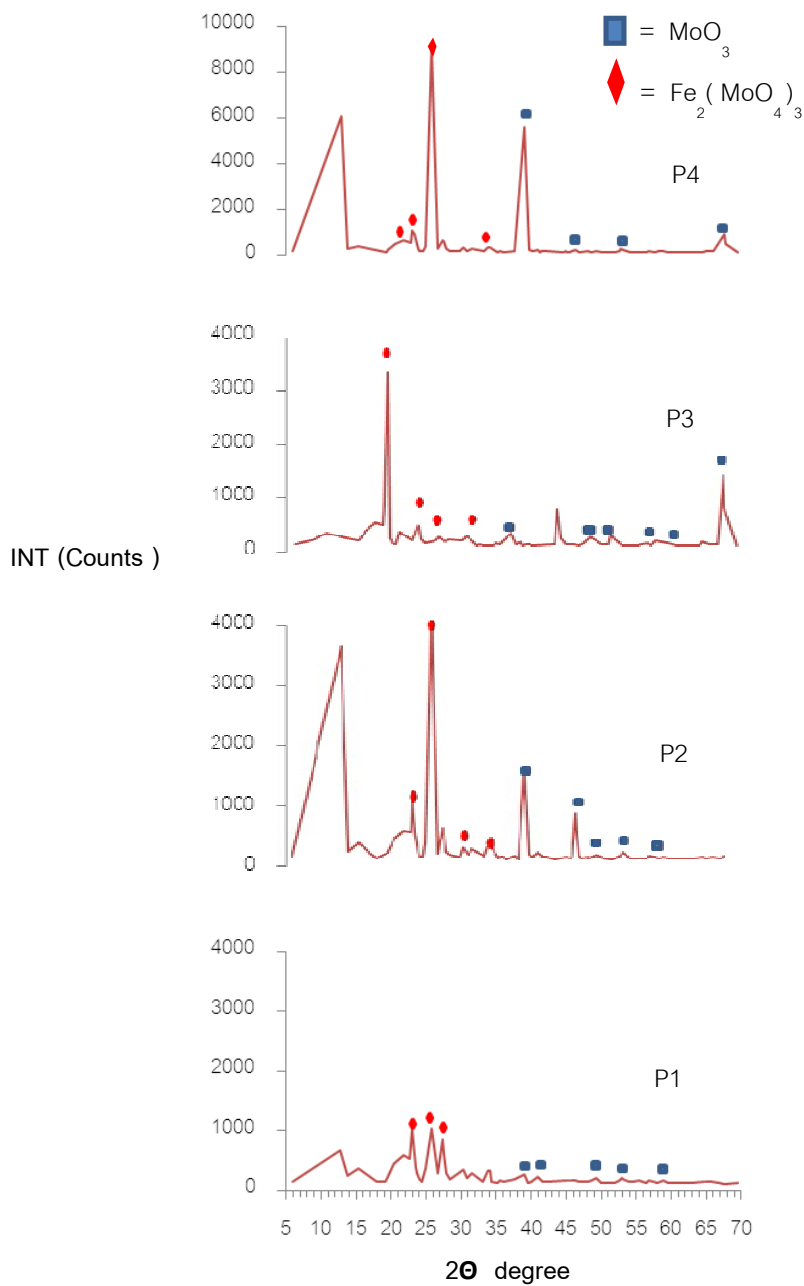


รูปที่ 4.8 ภาพถ่ายตัวเร่งปฏิกิริยา (M4) จาก SEM กำลังขยาย 500 , 2500 และ 10000 เท่า

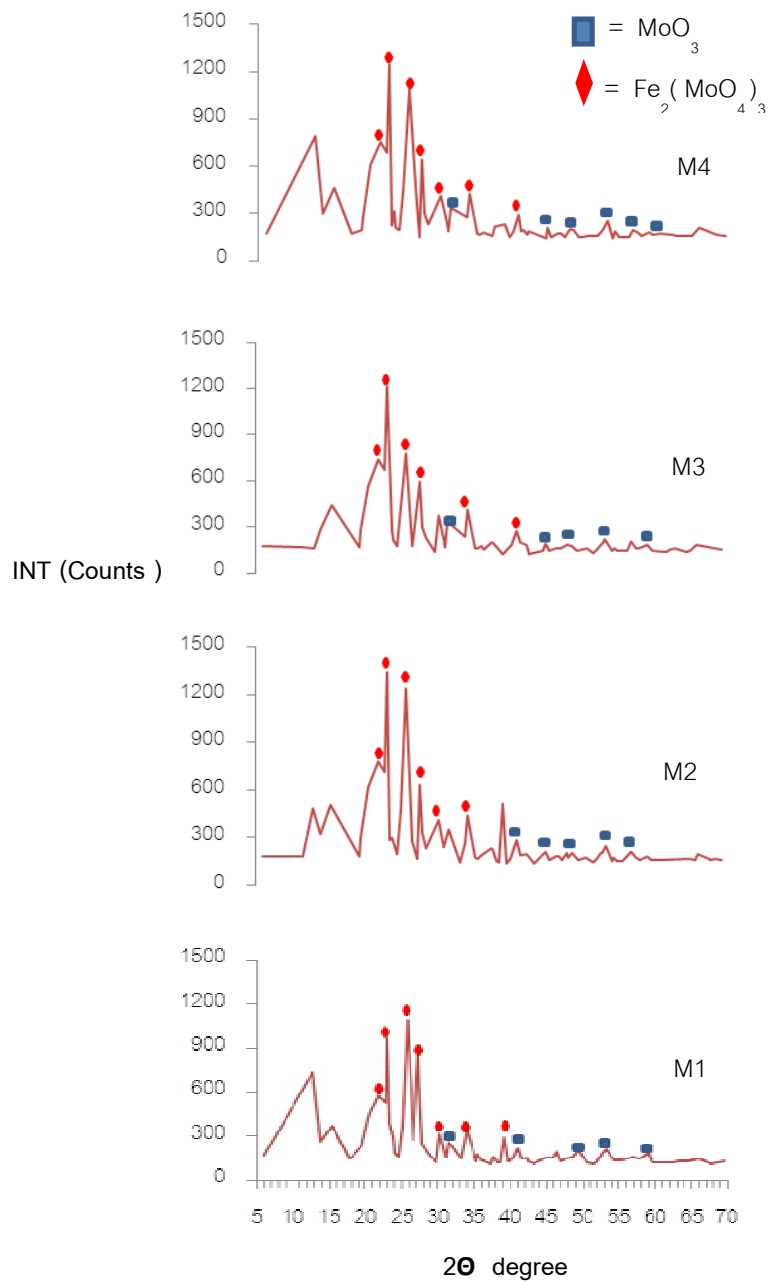
จากภาพการวิเคราะห์โดยใช้ SEM พบว่าไม่สามารถบ่งบอกสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาได้อย่างชัดเจน แม้ว่าจะเพิ่มกำลังขยายให้มากขึ้นก็ตาม ดังนั้นจึงอาจต้องใช้เครื่องมือวิเคราะห์อื่น ๆ ที่เหมาะสมสำหรับการตรวจสอบสัณฐานวิทยา

4.1.5 เครื่องวิเคราะห์ผลึก (XRD)

เป็นการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกในตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อเปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยังไม่ได้ใช้งานและตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ทำงานแล้ว ได้แสดงดังรูปด้านล่างนี้



รูปที่ 4.9 ผลการวิเคราะห์ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาในขั้น Pure Catalyst



รูปที่ 4.10 ผลการวิเคราะห์ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาในชั้น Mixed Catalyst

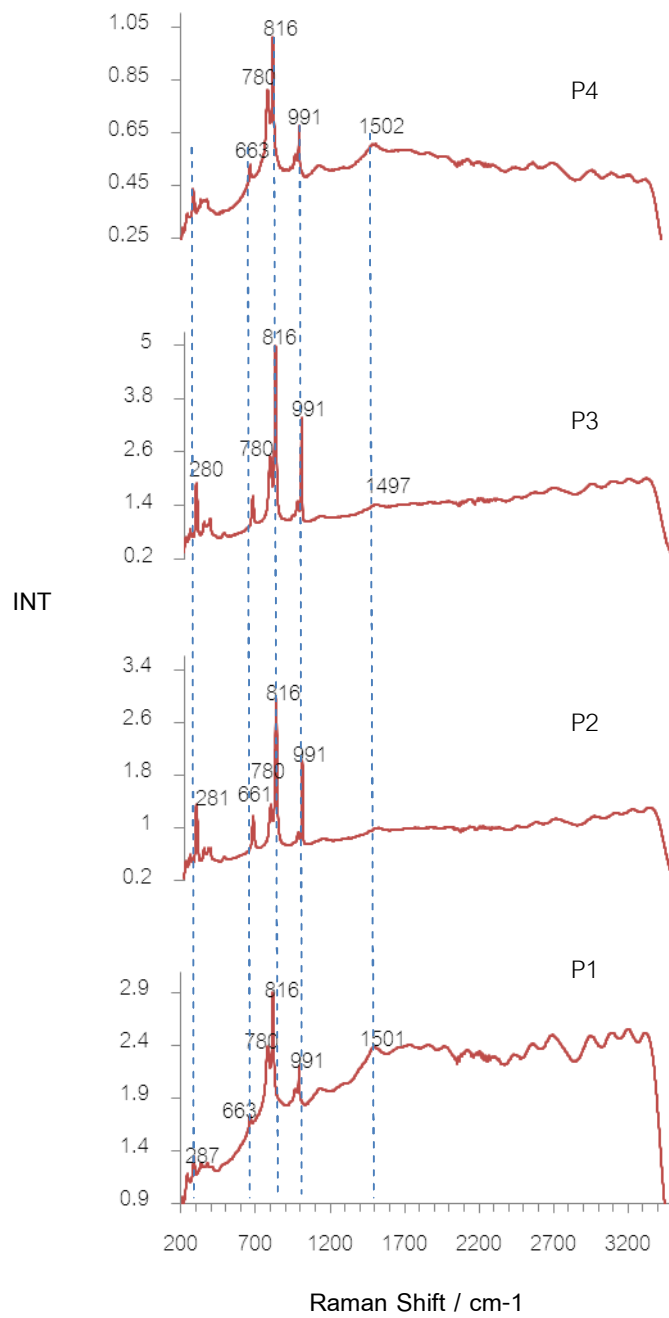
จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD พบว่ามีโครงสร้างผลึกของสารประกอบอยู่ 2 ชนิดด้วยกันคือ Fe₂(MoO₄)₃ และ MoO₃ ทั้งในส่วนของ Pure Catalyst และ Mixed Catalyst โดยในส่วนของ Pure Catalyst นั้นจะพบพีคของโครงสร้างผลึกทั้ง 2 ชนิดใกล้เคียงกันไม่ว่าจะเป็นตัวอย่างที่ใช้งานแล้วและยังไม่ได้ใช้งาน แต่ในส่วนของ Mixed Catalyst นั้นกลับพบว่าพีคของ Fe₂(MoO₄)₃ ปรากฏชัดเจนมากกว่าสารประกอบ MoO₃ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าในชั้นของ Mixed

Catalyst ในส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานแล้วมีสารประกอบ $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ อยู่มากกว่าในชั้น Pure Catalyst ดังนั้นจากผลการวิเคราะห์ XRF แสดงให้เห็นถึงการหายไปของสารประกอบ MoO_3 ซึ่งเมื่อวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ก็พบได้เช่นเดียวกันว่าพีคของสารประกอบ MoO_3 นั้นถูกพบน้อยลงกว่าสารประกอบอื่นๆ แสดงให้เห็นว่าการเกิดปฏิกิริยา regenerate นั้นเกิดขึ้นจริงในชั้นของ Mixed Catalyst และจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD นั้นไม่พบพีคของ Fe_2O_3 หรือสารประกอบอื่นๆในตัวเร่งปฏิกิริยา[11,12]

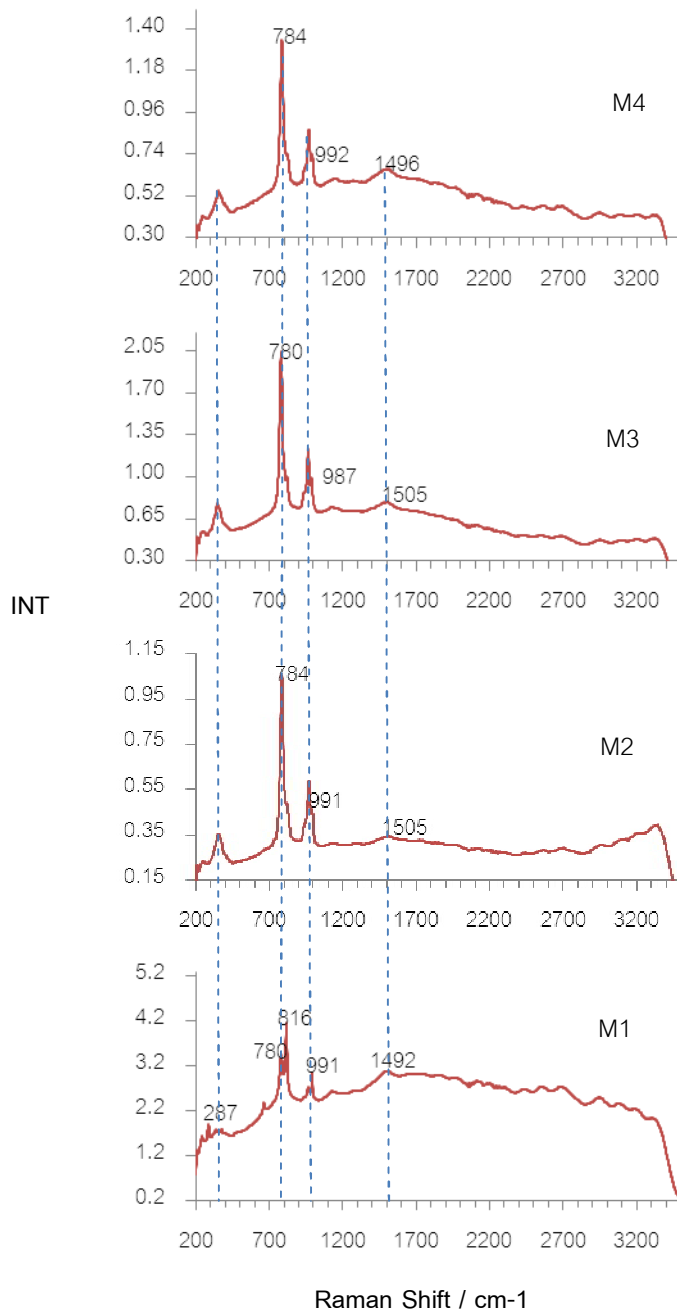
สารประกอบ $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ จะพบโครงสร้างผลึกในรูปแบบของโมโนคลีนิก และสารประกอบ MoO_3 จะพบโครงสร้างผลึกในรูปแบบของออร์โธโทมบิก[11,12]

4.1.6 เครื่องรามานสเปกโตรสโคปี (Raman Spectroscopy)

เป็นการศึกษาองค์ประกอบที่อยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่องมือ Raman Spectroscopy ในตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยังไม่ได้ใช้งานทั้ง Pure catalyst และ mixed catalyst ซึ่งจากผลการวิเคราะห์พบว่า มีหมู่ฟังก์ชันที่พบด้วยกันทั้งหมด 2 ชนิดเช่นเดียวกันกับการวิเคราะห์ด้วย XRD คือ $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ และ MoO_3 ทั้งในส่วนของ Pure Catalyst และ Mixed Catalyst รวมไปถึงตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยังไม่ใช้งานและผ่านการใช้งานแล้ว โดยแสดงการเปรียบเทียบระหว่างทั้ง 2 ชั้นด้วยรูปภาพตามที่ปรากฏดังนี้



รูปที่ 4.11 ผลการวิเคราะห์ Raman Spectroscopy ของตัวเร่งปฏิกิริยาในชั้น Pure Catalyst



รูปที่ 4.12 ผลการวิเคราะห์ Raman Spectroscopy ของตัวเร่งปฏิกิริยาในชั้น Mixed Catalyst

จากผลการวิเคราะห์ในชั้นของ Pure Catalyst พบพีคที่สำคัญทั้งหมด 6 พีคคือ 280 , 660 , 780 , 820 , 991 และ 1492 cm^{-1} ซึ่งในส่วนของพีคที่ค่า 780 cm^{-1} นั้นพบว่าเป็นพีคของ $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ ซึ่งเป็นพีคที่มีแถบแสดงที่ค่อนข้างต่ำ ส่วนค่าพีคอื่น ๆ นั้นเป็นพีคของสารประกอบ MoO_3 ซึ่งพบได้เป็นส่วนใหญ่ โดยเมื่อเปรียบเทียบระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยังไม่ใช้งานและที่ใช้งานแล้ว พบว่าพีคที่ได้มีลักษณะใกล้เคียงกันทั้งหมด โดยมีค่าพีคที่เด่นชัดที่สุดคือ 820 cm^{-1} ซึ่งเป็น

แถบของ MoO_3 โดยพบได้เช่นเดียวกันของตัวเร่งปฏิกิริยาในชั้น Pure Catalyst ทั้งหมด สำหรับในชั้นของ Mixed Catalyst นั้นพบพีคที่สำคัญทั้งหมด 5 ค่าด้วยกันคือ 287 , 780 , 816 , 990 และ 1500 cm^{-1} ซึ่งพบแถบของพีคที่ค่าประมาณ 780 cm^{-1} เป็นพีคที่มีความเด่นชัดที่สุดสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้งานแล้วในชั้นของ Mixed Catalyst สำหรับแถบของพีคค่าอื่น ๆ นั้นเป็นพีคของสารประกอบของ MoO_3 ทั้งหมด เมื่อเปรียบเทียบแถบของชั้น Pure Catalyst และ Mixed Catalyst นั้นพบว่ามีความแตกต่างอย่างเห็นได้ชัดคือในแถบพีคที่ค่าประมาณ 780 cm^{-1} ซึ่งในชั้นของ Pure Catalyst นั้นถูกพบเช่นเดียวกันแต่เป็นแถบที่ไม่เด่นชัดมากนักเมื่อเทียบกับแถบพีคของ MoO_3 และแถบพีคที่ค่าประมาณ 820 cm^{-1} ของ Pure Catalyst มีความเด่นชัดที่สุดทุกตัวอย่างตัวเร่งปฏิกิริยาในทางกลับกันสำหรับส่วนของ Mixed Catalyst ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้งานแล้วนั้นกลับพบแถบพีคที่ค่า 780 cm^{-1} ซึ่งเป็นสารประกอบ $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ มีความเด่นชัดมากขึ้นเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยังไม่ได้ใช้งาน ส่วนแถบพีคที่ค่า 820 cm^{-1} กลับลดน้อยลงจนแทบไม่เห็นสำหรับในชั้นของ Mixed Catalyst แสดงให้เห็นว่าผลการวิเคราะห์เป็นไปในทิศทางเดียวกันกับการวิเคราะห์โดยใช้เทคนิค XRD และสนับสนุนข้อมูลจากการวิเคราะห์โดยใช้เทคนิค XRF ซึ่งมีความเป็นไปได้ที่ MoO_3 เกิดการเปลี่ยนรูปจริงและทำให้บางส่วนหายไป อันเนื่องมาจากการรวมตัวกับสารระเหยง่ายและอุณหภูมิในชั้น Mixed Catalyst มีอุณหภูมิสูงขึ้นระหว่างทำการผลิตพอร์มัลดีไฮด์ ซึ่งเป็นช่วงใกล้ครบอายุการใช้งาน[4-6,7,8]

4.2 การทดลองหาสภาวะที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยาของ iron molybdate

โดยปกติแล้วก่อนเริ่มกระบวนการผลิตจะมีขั้นตอนในการให้ความร้อนแก่ catalyst bed ซึ่งแต่ละจุดของ Reactor นั้นก็จะมีอุณหภูมิที่ไม่เท่ากันแต่อุณหภูมิที่แสดงก็ไม่ถือว่าแตกต่างกันมากนักเกินค่าที่ยอมรับได้แต่เมื่อเริ่มกระบวนการผลิตไปจนถึงระยะเวลาใกล้ครบอายุของตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิของ catalyst bed จะมีอุณหภูมิสูงขึ้นและแตกต่างกันในแต่ละจุด ซึ่งบางจุดมีอุณหภูมิที่สูงกว่าค่าที่ยอมรับได้ (อุณหภูมิที่เหมาะสมคือ $260 - 280 \text{ }^\circ\text{C}$) และอุณหภูมิที่สูงขึ้นนี้อาจเกิดจากความตั้งใจได้เช่นเดียวกัน โดยเมื่อกระบวนการผลิตดำเนินไประยะเวลาจะพบว่าค่าคอนเวอร์ชันของผลิตภัณฑ์จะมีค่าลดลง นั้นหมายความว่าเมื่อมีเมทานอลหลงเหลืออยู่ในกระบวนการ

ผลิตในปริมาณที่สูงขึ้น ไม่สามารถทำปฏิกิริยาได้หมด วิธีการที่ทำให้ปริมาณเมทานอลที่เหลือในกระบวนการผลิตมีค่าลดลงก็คือการเพิ่มอุณหภูมิของ catalyst bed เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาที่ดีขึ้นและทำให้เมทานอลถูกใช้ในการทำปฏิกิริยาเพิ่มมากขึ้น แต่สิ่งที่ไม่ทราบก็คือเมื่อ catalyst bed มีอุณหภูมิสูงขึ้นจะส่งผลต่อตัวเร่งปฏิกิริยาอย่างไรบ้าง

จึงเป็นที่มาของการนำเอาตัวเร่งปฏิกิริยามาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆคือ 300 , 400 และ 500 °C เป็นเวลาประมาณ 6 ชั่วโมงและจึงนำไปวิเคราะห์ห้ข้อมูลด้วยเทคนิคต่างๆ เพื่อต้องการทราบว่าอุณหภูมิที่สูงขึ้นเรื่อยๆมีผลอย่างไรกับตัวเร่งปฏิกิริยา

4.2.1 การหาพื้นที่ผิวด้วยวิธี N_2 Physisorption (BET surface area)

พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา iron molybdate ของ Pure catalyst และ Mixed catalyst ที่อุณหภูมิต่างๆกัน ได้แสดงในตารางที่ 4.5

ตารางที่ 4.5 พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา iron molybdate ที่ผ่านการแคลไซน์

Appearance	Sample					
	Pure catalyst			Mixed catalyst		
	300°C	400°C	500°C	300°C	400°C	500°C
Specific surface area (m ² /g)	7.23	6.36	6.55	7.26	6.93	5.94

จากตารางที่ 4.5 จะพบว่าค่าของพื้นที่ผิวทั้งสองแบบมีค่าน้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ได้ผ่านการแคลไซน์ ในตารางที่ 4.1 แสดงค่าพื้นที่ผิวของ Pure catalyst และ Mixed catalyst ที่ยังไม่ได้ใช้งานคือ 16.08 และ 13.24 m²/g ตามลำดับส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการแคลไซน์มีค่าเพียง 7.23 , 6.36 และ 6.55 m²/g สำหรับ Pure catalyst ที่อุณหภูมิ 300 , 400 และ 500 °C ตามลำดับ

พื้นที่ผิวของ Mixed catalyst คือ 7.26 , 6.93 และ 5.94 m²/g อุณหภูมิ 300 , 400 และ 500 °C ตามลำดับ จากผลการวิเคราะห์เมื่อทำการแคลไซน์และวัดค่าพื้นที่ผิวแล้วนั้นพบว่าพื้นที่ผิวมีแนวโน้มลดลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้น ซึ่งการลดลงของพื้นที่ผิวส่งผลโดยตรงต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา ทำให้เกิดช้าลงกว่าที่ควรจะเป็น ดังนั้นการเพิ่มอุณหภูมิของตัวเร่งปฏิกิริยาจึงไม่ส่งผลดีต่อกระบวนการผลิต และที่อุณหภูมิของตัวเร่งปฏิกิริยาตั้งแต่ 300 °C จึงเป็นช่วงที่ไม่เหมาะสมสำหรับการผลิต

4.2.2 เครื่องเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์ (XRF)

ตัวอย่างปฏิกิริยาที่ยังไม่ได้ใช้งานของ Pure catalyst และ Mixed catalyst หลังผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆถูกนำมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRF เพื่อหาองค์ประกอบภายในของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยผลการทดลองได้แสดงไว้ในตารางที่ 4.6

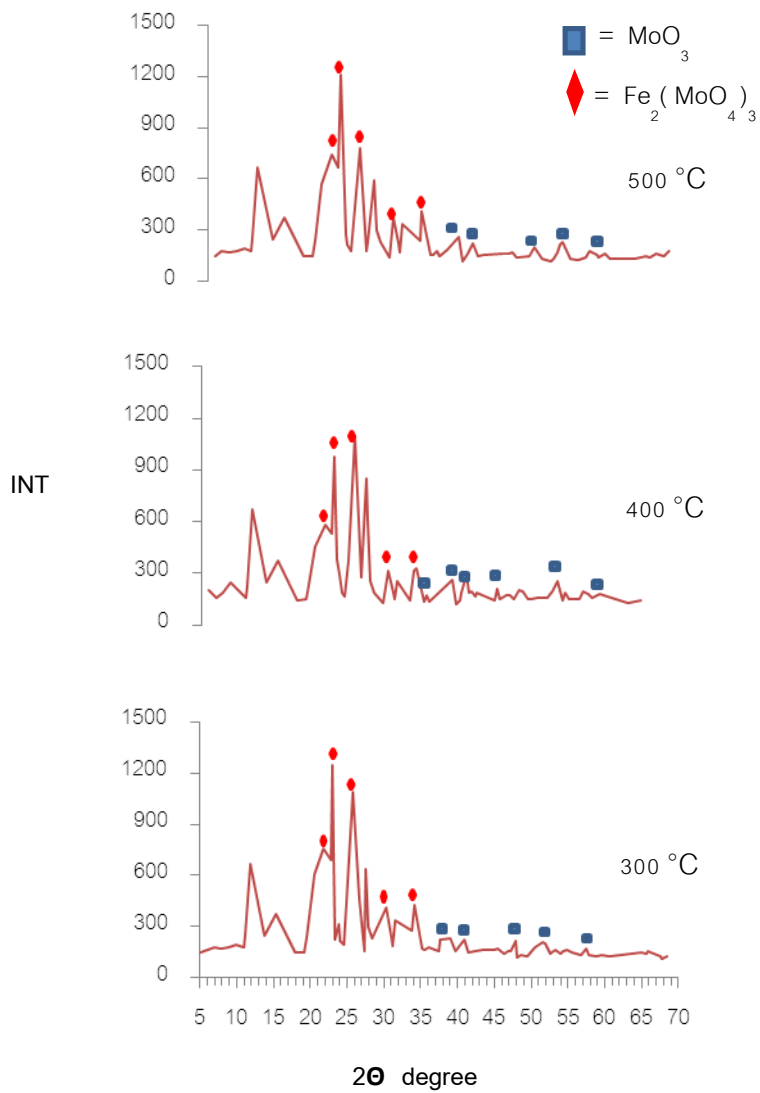
ตารางที่ 4.6 องค์ประกอบตัวเร่งปฏิกิริยาไอรอน-โมลิบดีตจากเทคนิค XRF หลังผ่านการแคลไซน์

Sample		Concentration Compound (%)					
		MoO ₃	Fe ₂ O ₃	Cl	SiO ₂	CaO	BaO
Pure catalyst	300°C	78.92	20.22	0.86	-	-	-
	400°C	77.01	22.15	0.84	-	-	-
	500°C	77.12	22.15	0.73	-	-	-
Mixed catalyst	300°C	78.00	21.36	0.61	0.02	-	0.01
	400°C	77.65	21.94	0.31	0.06	0.04	-
	500°C	76.92	23.00	0.02	0.06	-	-

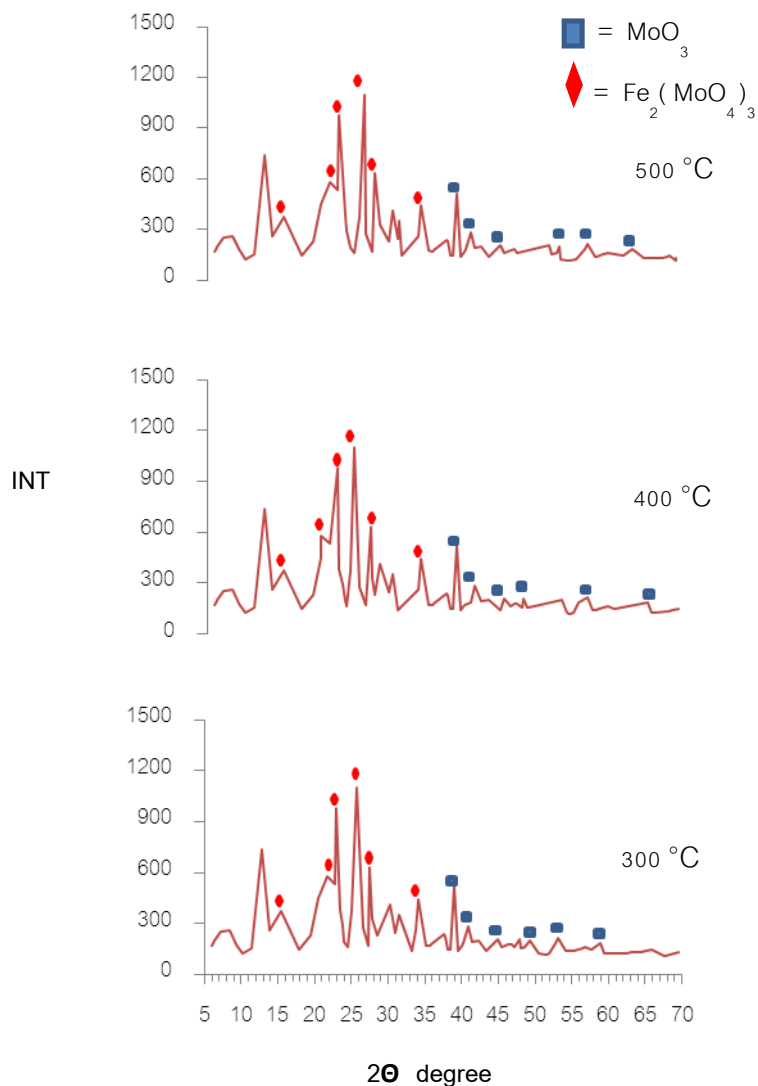
จากตารางที่ 4.6 พบว่าเมื่อแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงขึ้น ปริมาณของ MoO_3 มีค่าลดลงเพียงเล็กน้อยคือ 78.92% , 77.01% และ 77.12% ที่อุณหภูมิ 300 °C , 400 °C และ 500 °C ตามลำดับ และปริมาณของ Fe_2O_3 ก็เพิ่มขึ้นเล็กน้อยเช่นเดียวกันคือ 78.00% , 77.65% และ 76.92% ที่อุณหภูมิ 300 °C , 400 °C และ 500 °C ตามลำดับส่วนสารประกอบอื่นที่อยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยา Mixed catalyst เกิดขึ้นจากเศษของ ceramic ring ซึ่งปะปนมากับตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นจากการวิเคราะห์ เมื่อนำตัวเร่งไปแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงต่างๆกันก็พบว่าปริมาณของ MoO_3 ลดลงเพียงเล็กน้อย จึงสรุปได้ว่าอุณหภูมิที่สูงขึ้นแทบไม่ผลกับการหายไปของ MoO_3 ในตัวเร่งปฏิกิริยา

4.2.3 เครื่องวิเคราะห์ผลึก (XRD)

จากกราฟของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยังไม่ได้ใช้งานที่ผ่านการแคลไซน์ทั้งชั้น Pure catalyst และ Mixed catalyst ผลปรากฏว่าพบพีคของโครงสร้างผลึก 2 รูปแบบด้วยกันซึ่งเป็นผลึกของ MoO_3 และ $\text{Fe}_2(\text{Mo}_4)_3$ โดยโครงสร้างผลึกของ MoO_3 ถูกพบในแบบของ ออร์โทธอมบิกและ $\text{Fe}_2(\text{Mo}_4)_3$ เป็นแบบโมโนคลินิก ลักษณะเช่นเดียวกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ได้ผ่านการแคลไซน์ จึงอาจกล่าวได้ว่าอุณหภูมิที่สูงขึ้นของตัวเร่งปฏิกิริยาเพียงอย่างเดียว ไม่มีผลกับโครงสร้างผลึกขององค์ประกอบทางเคมีในตัวเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 4.13 X-Ray Diffractogram ของ Pure catalyst แคลสไนท์ที่ 300 , 400 และ 500 °C

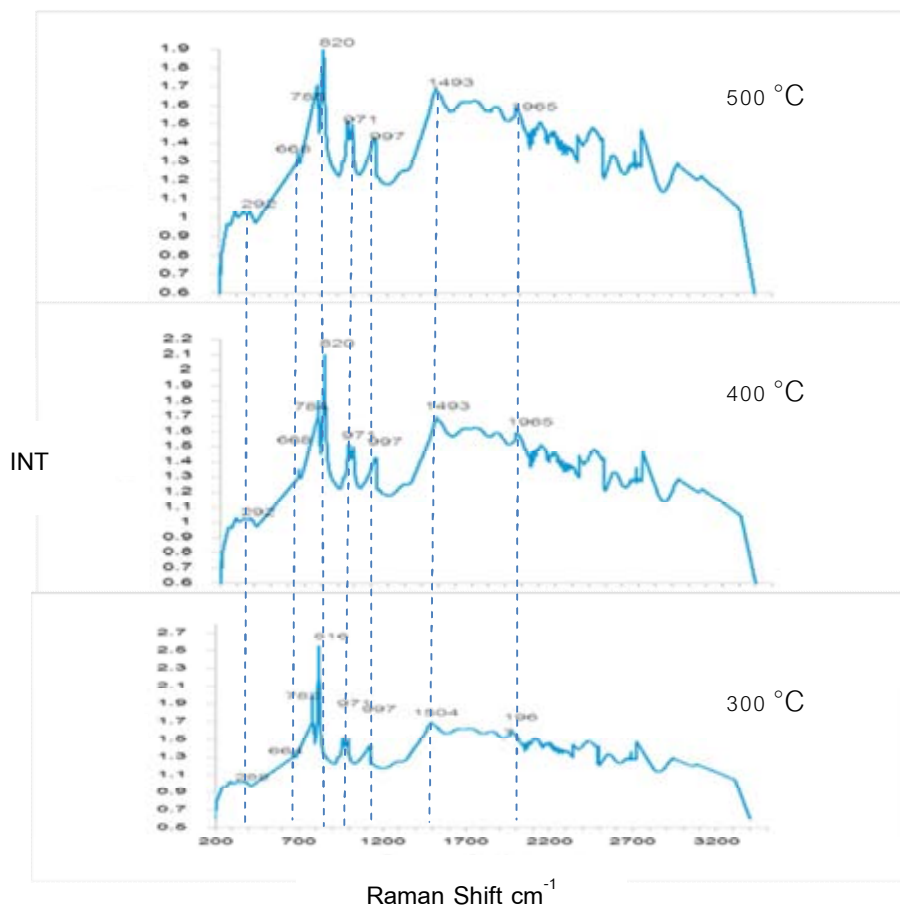


รูปที่ 4.14 X-Ray Diffractogram ของ Mixed catalyst แคลไซน์ที่ 300 , 400 และ 500 °C

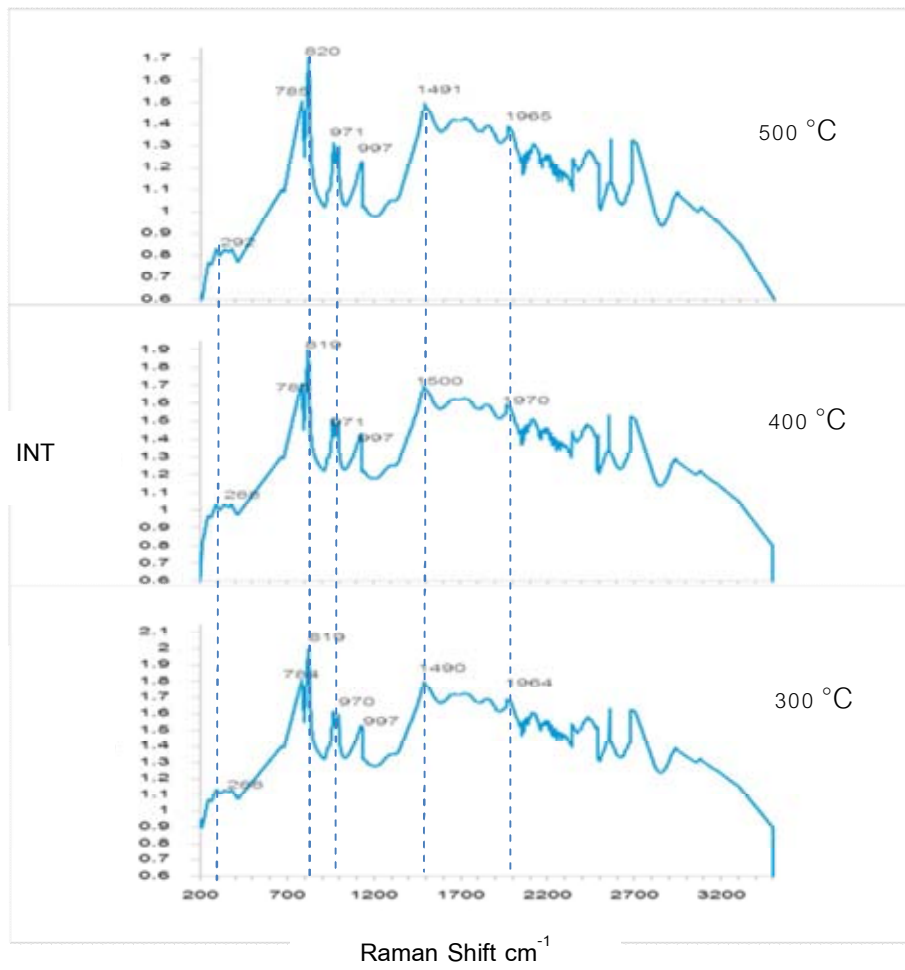
4.2.4 เครื่องรามานสเปกโตรสโคปี (Raman Spectroscopy)

เป็นการศึกษาองค์ประกอบที่อยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่องมือ Raman Spectroscopy ในตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยังไม่ได้ใช้งานทั้ง Pure catalyst และ mixed catalyst โดยนำไปแคลไซน์ที่ อุณหภูมิต่างๆกัน พบพีคที่ค่าประมาณ 816 cm^{-1} และ 780 cm^{-1} ซึ่งเป็นพีคของสารประกอบ MoO_3 และ $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ และยังพบพีคที่ค่า 284 , 663 , 971 , 997 และ 1965 cm^{-1} ซึ่งบ่งบอกได้ว่าเป็นสารประกอบ MoO_3 โดยลักษณะของแถบพีคนั้นมีค่าใกล้เคียงกันไม่ว่าจะแคลไซน์ที่อุณหภูมิใด

ก็ตาม จึงสรุปได้ว่าอุณหภูมิของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สูงขึ้นนั้นไม่มีผลกระทบต่อสารประกอบในตัวเร่งปฏิกิริยาไอรอนโมลิบเดต



รูปที่ 4.15 ผลการวิเคราะห์ Raman Spectroscopy ของ Pure Catalyst หลังผ่านการแคลไซน์



รูปที่ 4.16 ผลการวิเคราะห์ Raman Spectroscopy ของ Mixed Catalyst หลังผ่านการแคลไซน์

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัย อภิปรายผล และข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

ตัวเร่งปฏิกิริยาไอรอนโมลิบเดตเมื่อผ่านการใช้งานเป็นเวลา 1.5 ปีพบว่ามีความหนาแน่นของพื้นที่ผิวที่ลดลง เมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยังไม่ได้ใช้งาน สำหรับการวิเคราะห์ด้วย XRF และ ICP พบว่ามีปริมาณของ MoO_3 นั้นเปลี่ยนรูปไปซึ่งเกิดจากกระบวนการ Regenerate กลับไปเป็น Active Phase ($\text{Fe}_2(\text{Mo}_4)_3$) ได้อีกครั้งและจากงานวิจัยที่ผ่านมาถือว่ายังสามารถรวมตัวกับสารระเหยง่ายกลุ่ม Methoxy Species ทำให้เกิดการหายไปของ MoO_3 ได้เช่นเดียวกัน ในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD และ FT-Raman นั้นพบพีคของสารประกอบ $\text{Fe}_2(\text{Mo}_4)_3$ และ MoO_3 ซึ่งในส่วน of ชั้น Pure Catalyst นั้นพบว่าลักษณะของพีคของสารประกอบทั้งสองชนิดมีลักษณะที่คล้ายกัน ทุกๆตัวอย่าง แต่ในส่วน of ชั้น Mixed Catalyst พบว่าสารประกอบของ $\text{Fe}_2(\text{Mo}_4)_3$ มีพีคที่ชัดเจนมากและพีคของสารประกอบ MoO_3 ก็แทบไม่พบพีคเลยซึ่งสนับสนุนผลการวิเคราะห์จาก XRF และ ICP ที่แสดงว่าปริมาณของ MoO_3 นั้นลดลงซึ่งเกิดจากการเปลี่ยนรูปไปนั่นเอง

สำหรับการทดลองหาสภาวะที่เหมาะสมนั้นพบว่าเมื่อทำการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ $300\text{ }^\circ\text{C}$ ขึ้นไปนั้นพบว่าขนาดของพื้นที่ผิวลดลงกว่า 50% ดังนั้นสรุปได้ว่าอุณหภูมิตั้งแต่ $300\text{ }^\circ\text{C}$ ขึ้นไปนั้นส่งผลกระทบต่อขนาดพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาค่อนข้างมาก ในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD และ FT-Raman นั้นพบพีคของสารประกอบ $\text{Fe}_2(\text{Mo}_4)_3$ และ MoO_3 ซึ่งลักษณะของพีคนั้นใกล้เคียงกันทุกตัวอย่างที่นำไปแคลไซน์ ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าอุณหภูมิที่สูงขึ้นของตัวเร่งปฏิกิริยาไม่มีผลต่อสารประกอบที่อยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยา

5.2 ข้อเสนอแนะ

ในการทดลองนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปเคลือบที่อุณหภูมิต่างๆ ถ้าสามารถนำไปใช้งานในกระบวนการจริงหรือจะออกแบบแนวทางการนำไปใช้ได้ง่ายๆ เพื่อที่จะสามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกใช้งานจริงไปวิเคราะห์และเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ได้นำไปเคลือบได้ดียิ่งขึ้น

จากผลการทดลอง XRF จะพบว่าในชั้นของ Pure catalyst ไม่มีการหายไปของ MoO_3 ซึ่งสิ่งที่สนใจต่อจากนี้คือ สามารถที่จะนำตัวเร่งปฏิกิริยาในชั้นนี้มาใช้ทดแทนในกระบวนการผลิตได้อีกหรือไม่ ซึ่งถ้าสามารถทำได้บ้างเป็นบางส่วนก็จะช่วยลดต้นทุนค่าใช้จ่ายในเรื่องของตัวเร่งปฏิกิริยาได้เป็นอย่างดี

รายการอ้างอิง

- [1] S.A.R.K Deshmukh , M. van sint Annaland, J.A.M. Kuipers (2005). Kinetic of the partial oxidation of methanol over a Fe-Mo catalyst. Applied Catalyst A General
- [2] Kamalakanta Routray, Wu Zhou, Christopher J. Kiely, Wolfgang Grunert, Israel E. Wachs (2010). Origin of the synergistic interaction between MoO₃ and iron molybdate for the selective oxidation of methanol to formaldehyde. Journal of Catalysis
- [3] R. Tesser, M. Di Serio, E. Santacesaria (2003). Catalytic oxidation of methanol to formaldehyde: an example of kinetics with transport phenomena in a packed-bed reactor. Catalyst Today
- [4] Ana Paula Soares Dias, V.V. Rozanov, Joao Carlos Bentes Waerenborgh, Manuel Farinha Portela (2008). New Mo-Fe-O silica supported catalysts for methanol to formaldehyde oxidation. Applied Catalysis A General
- [5] Matthew P. House, Albert F. Carley, Michael Bowker (2007). Selective oxidation of methanol on iron molybdate catalysts and the effects of surface reduction. Journal of Catalysis
- [6] Krasimir Ivanov Ivanov, Dimitar Yankov Dimitrov (2010). Deactivation of an industrial iron-molybdate catalyst for methanol oxidation. Catalysis Today

- [7] Arne Andersson, Magnus Hernelind, Ola Augustsson (2006). A study of the ageing and deactivation phenomena occurring during operation of an iron molybdate catalyst in formaldehyde production. Catalysis Today
- [8] A.P. Viera Soares, M. Farinha Portela, A. Kiennemann (2001). Iron molybdates for selective oxidation of methanol: Mo excess effects on the deactivation behavior. Catalysis Communications
- [9] Ana Paula Viera Soares, Manuel Farinha Portela, Alain Kiennemann, Lionel Hilaire (2003). Mechanism of deactivation of iron-molybdate catalysts prepared by coprecipitation and sol-gel techniques in methanol to formaldehyde oxidation. Chemical Engineering Science
- [10] J.J Uhlrich, J. Sainio, Y. Lei, D. Edwards, R. Davies, M. Bowker, S. Shaikhutdinov, H.-J. Freund (2011). Preparation and characterization of iron-molybdate thin films. Surface Science
- [11] Andrew M. Beale, Simon D.M. Jacques, Elena Sacaliuc-Parvalescu, Matthew G. O'Brien, Paul Barnes, Bert M. Weckhuysen (2009). An iron molybdate catalyst for methanol to formaldehyde conversion prepared by a hydrothermal method and its characterization. Applied Catalysis A General
- [12] K. Ivanov, D. Dimitrov, B. Boyanov (2009). Optimization of the methanol oxidation over iron-molybdate catalysts. Chemical Engineering journal

[13] Weera Palawan (2005). Translation TFF Manual Operation No.1-2 Handbook. Thai

Chemical Corporation Ltd. Manufacturing.

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นาย กิตติพงษ์ ไพรศรี เกิดเมื่อวันที่ 27 กุมภาพันธ์ พ.ศ.2528 ที่จังหวัดสมุทรปราการ จบการศึกษาระดับมัธยมศึกษาตอนปลายที่ โรงเรียนนวมินทราชินูทิศ สวนกุหลาบวิทยาลัยสมุทรปราการ จ.สมุทรปราการ ในปีพ.ศ.2546 และได้รับปริญญาบัตรวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี จากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี เมื่อปีพ.ศ. 2550

บทความวิจัยเรื่อง “การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาไอรอน-โมลิบเดตในอุตสาหกรรมการผลิตฟอร์มัลดีไฮด์” หรือ “Deactivation of iron-molybdate in industrial formaldehyde production” ได้นำเสนอในการประชุมทางวิชาการ The 3rd Asian Near-Infrared Symposium วันที่ 14-18 พฤษภาคม 2555 ณ Amari Watergate Hotel, Bangkok, Thailand