

การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาในกระบวนการคลอสและการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยา

นายธงชัย อยู่คำจันทร์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี
คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2555
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 Al_2O_3 CATALYST IN CLAUS PROCESS AND CATALYST
REGENERATION

Mr. Thongchai Yuchamjan

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 2012

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์

การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาในกระบวนการ
คลอสและการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยา

โดย

นายธงชัย อยู่คำจันทร์

สาขาวิชา

วิศวกรรมเคมี

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

รองศาสตราจารย์ ดร.จุงใจ ปั้นประณต

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้มหาวิทยาลัยฉบับนี้เป็น
ส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

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

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.อาทิวรรณ โชติพิทักษ์)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(รองศาสตราจารย์ ดร.จุงใจ ปั้นประณต)

..... กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สุพจน์ พัฒนะศรี)

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

ธงชัย อยู่คำจันทร์ : การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาในกระบวนการคลอส และการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยา (DEACTIVATION OF Al_2O_3 CATALYST IN CLAUS PROCESS AND CATALYST REGENERATION) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: รศ. ดร.จุงใจ ปั่นประณต, 66 หน้า

งานวิจัยนี้ศึกษาคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาในกระบวนการคลอส ก่อนและหลังการใช้งานและฟื้นฟูเพื่อหาสาเหตุการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านการใช้งานที่อุณหภูมิ 250 และ 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2.5-3.5 ปีและทำการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาที่ภายใต้สภาวะการฟื้นฟูที่แตกต่างกันแต่ละตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อทำการวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือวิเคราะห์ต่างๆ ได้แก่ เครื่องเอกซเรย์ฟลูออเรสเซน (XRF) เครื่องวัดพื้นที่ผิว (BET) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและเอกซเรย์สเปกโตรสโกปีแบบกระจายพลังงาน (SEM-EDX) เครื่องกระเจิงรังสีเอ็กซ์ (XRD) และ เครื่องมือวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุ (CHN/O analyzer) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาเสื่อมสภาพเนื่องจากการอุดตันของซัลเฟอร์ในรูพรุนและการเกิดสารประกอบซัลเฟตส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนลดลง อุณหภูมิในการฟื้นฟูสภาพมีผลต่อการกำจัดซัลเฟอร์อย่างมาก อย่างไรก็ตามการใช้อุณหภูมิสูงกว่า 500 องศาเซลเซียสทำให้อะลูมินาเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจากแกมมาอะลูมินาเป็นเซตาอะลูมินาทำให้พื้นที่ผิวลดลงมากขึ้น และการใช้อุณหภูมิต่ำกว่า 200 องศาเซลเซียสไม่สามารถกำจัดสารประกอบซัลเฟตได้หมด สำหรับการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ความเข้มข้น 0.5 โมลาลิตีและ 1.0 โมลาลิตีพบว่าสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์สามารถกำจัดกำมะถันออกจากตัวเร่งปฏิกิริยาได้ สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ไม่ได้บ่งบอกถึงการกำจัดกำมะถันออกจากตัวเร่งปฏิกิริยาได้อย่างมีนัยยะสำคัญ

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี..... ลายมือชื่อนิสิต.....
 สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี..... ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก.....
 ปีการศึกษา2555.....

5371519821 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEYWORDS : ALUMINA CATALYST / DEACTIVATION OF CATALYST / CLAUS
PROCESS / CATALYST REGENERATION

THONGCHAI YUCHAMJAN : DEACTIVATION OF Al₂O₃ CATALYST IN CLUAS
PROCESS AND CATALYST REGENERATION. ADVISOR : ASSOC. JOONGJAI
PANPRANOT, Ph.D., 66 pp

In this study, fresh and spent-regenerated Claus catalysts, treated under different operating and regeneration condition, were investigated in order to determine the causes of deactivation. The catalysts have been used under operating temperature 250 and 350°C for 2.5-3.5 years and regenerated under three different conditions. Based on the results from X-ray fluorescence (XRF), BET analysis, scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDX), X-ray diffraction (XRD), and CHN/O analyzer, the catalysts were mainly deactivated by sulfur condensation inside the alumina pores and formation of sulfate compounds, resulting in a decrease in catalyst surface area and pore volume. Regenerating temperature strongly affected the sulfur removal. However, regenerating temperature higher than 500°C resulted in phase transformation of gamma alumina to theta alumina, and further reduction of the surface area. On the other hand, regenerating temperature below 200°C was not enough to remove the sulfate compounds on the catalyst surface. For leaching spent-regenerated alumina by NaOH and H₂O₂ (0.5 Molarity, 1.0 Molarity). As revealed by leaching these solvent, sulfur component can be removed by NaOH but H₂O₂ not significant.

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

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

Academic Year : 2012.....

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จได้ด้วยความกรุณา ความเมตตา คำปรึกษา และ การช่วยเหลือของ รศ.ดร.จุงใจ ปั้นประณต ที่ช่วยทำให้เป็นแรงผลักดันทำให้งานวิจัยที่สำเร็จลุล่วงตาม เป้าหมาย ผู้ศึกษาจึงขอกราบขอบพระคุณเป็นอย่างยิ่ง สำหรับ การช่วยเหลือ และ ความเมตตา เสมอมา

ขอขอบพระคุณท่านอาจารย์ รศ.ดร.อาทิวรรณ โชติพิทักษ์, ผศ.ดร.สุพจน์ พัฒนะ ศรี และ ผศ.ดร.โอกร เมฆาสุวรรณดำรง ประธานคณะกรรมการและคณะกรรมการสอบ วิทยานิพนธ์ที่ได้คำแนะนำเกี่ยวกับ ข้อเสนอแนะ การแก้ไข วิทยานิพนธ์ฉบับนี้

ขอขอบพระคุณพนักงานไทยเรยอนทุกท่านที่ช่วยสละระยะเวลาอันมีค่าเพื่อให้ ผู้วิจัยได้ทำการศึกษา การทดลอง จนสำเร็จวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ลุล่วงไปได้ด้วยดี รวมถึง คำแนะนำ ข้อเสนอแนะต่างๆสำเร็จงานวิจัยครั้งนี้อีกด้วย

ขอขอบพระคุณ คุณปรัชญา วารสิทธิ์ และ คุณ ผดุงเดช ธรรมไชย ที่ช่วย เสนอแนะ แนวทางการทำวิทยานิพนธ์ ตลอดถึงการแก้ไข เพิ่มเติมต่างๆ จนสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

ขอพระขอบคุณ ครอบครัว พ่อ แม่ พี่น้อง เครือญาติ ที่ช่วยเลี้ยงดูและให้กำลังใจ การต่อสู้อุปสรรคต่างๆ ข้อเสนอแนะตลอดถึงสนับสนุนทุนการศึกษา จนสำเร็จการศึกษาได้

สุดท้ายนี้ผู้วิจัยหวังว่าวิทยานิพนธ์ฉบับนี้จะมีประโยชน์ต่อพนักงานโรงงาน ไทยเรยอนทุกคนสำหรับผู้สนใจ, พนักงานใหม่ที่ศึกษาดูงาน ในการศึกษาหาความรู้เพิ่มเติม ข้าพเจ้าหวังเป็นอย่างยิ่งว่า วิทยานิพนธ์ฉบับนี้จะมีประโยชน์ต่อพนักงาน บริษัทไม่มากนัก้อย ใน ด้านความเชี่ยวชาญ การเข้าใจอย่างลึกซึ้ง รวมไปถึงการต่อยอดทางความคิดและการประยุกต์ใช้ ให้มีประโยชน์สูงสุดต่อไป

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญรูป.....	ฎ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตของการวิจัย.....	2
บทที่ 2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	4
2.1 แนวคิดและทฤษฎี.....	4
2.1.1 ระบบบำบัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ (Claus Process).....	4
2.1.1.1 ส่วนของเตาเผา (Thermal Stage).....	6
2.1.1.2 ส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalytic Stage).....	8
2.1.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในกระบวนการคลอส.....	9
2.1.2.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินา (Alumina Catalyst).....	9
2. 1.2.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนีย (Titania Catalyst).....	10
2.1.3 การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาในกระบวนการคลอส.....	10
2.1.4 การฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาในกระบวนการคลอส.....	11
2.2 เอกสารผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	12
บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย.....	21
3.1 การเก็บข้อมูลที่เกี่ยวข้องกับการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	21
3.1.1 การเก็บข้อมูลประสิทธิภาพของกระบวนการคลอส.....	21
3.1.2 การเก็บข้อมูลสภาวะการใช้งานและสภาวะการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยา จากการหยุดกระบวนการผลิต.....	23
3.2 การศึกษาการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาด้วยการวิเคราะห์คุณ ลักษณะตัวเร่งปฏิกิริยา.....	27
3.2.1 กล้องชนิดแบบ คอนโฟกัล (Confocal Microscopy).....	27

	ช หน้า
3.2.2 เครื่องเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์ (XRF).....	27
3.2.3 เครื่องวิเคราะห์ผลึก (XRD).....	27
3.2.4 เครื่องวัดพื้นที่ผิว (BET).....	27
3.2.5 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและเอกซเรย์สเปกโตรสโกปีแบบ กระจายพลังงาน (SEM-EDX).....	27
3.2.6 เครื่องมือวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุ (CHN/O).....	28
3.2.7 เครื่องเอกซเรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโตรสโกปี (XPS).....	28
3.3 การศึกษาการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาโดยการชะล้างด้วยสารละลาย โซเดียมไฮดรอกไซด์ และ สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์.....	28
บทที่ 4 ผลการวิเคราะห์ข้อมูล.....	30
4.1 การวิเคราะห์หาคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	30
4.1.1 กล้องชนิดแบบ คอนโฟกัล (Confocal Microscopy).....	30
4.1.2 เครื่องเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์ (XRF).....	32
4.1.3 เครื่องวิเคราะห์ผลึก (XRD).....	33
4.1.4 เครื่องวัดพื้นที่ผิว (BET).....	36
4.1.5 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและเอกซเรย์สเปกโตรสโกปีแบบ กระจายพลังงาน (SEM-EDX).....	39
4.1.6 เครื่องมือวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุ (CHN/O).....	42
4.1.7 เครื่องเอกซเรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโตรสโกปี (XPS).....	43
4.2 ผลการศึกษาการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาโดยการชะล้างด้วยสารละลาย โซเดียมไฮดรอกไซด์ และ สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์.....	46
บทที่ 5 สรุปผลการศึกษา ข้อเสนอแนะ.....	50
5.1 สรุปผลการศึกษา.....	50
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	51
รายการอ้างอิง.....	52
ภาคผนวก.....	55

ภาคผนวก ก แสดงผลของ Isotherm และ Pore size distribution ของตัวเร่ง ปฏิกิริยาอะลูมินาที่ยังไม่ได้ผ่านการใช้งานและผ่านการใช้งานแล้วใน รูปแบบต่างๆกัน.....	56
ภาคผนวก ข รูปถ่ายตัวอย่างตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยังไม่ได้ใช้งานและผ่านการใช้งาน แล้วในสภาวะแตกต่างกันกับรูปถ่ายตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการฟื้นฟู แล้ว ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	60
ภาคผนวก ค Claus Reaction and Hydrolysis Reaction.....	63
ภาคผนวก ง การเผยแพร่ผลงานวิจัย.....	65
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	66

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
3.1 แสดงผลของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่ถูกลำเอียงมาศึกษา โดยแต่ละตัวเร่งปฏิกิริยาที่นำอะลูมินศึกษาจะมีสภาวะการใช้งานและสภาวะการฟื้นฟูที่แตกต่างกัน.....	26
4.1 ผลขององค์ประกอบทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยังไม่ได้ใช้งานและใช้งานผ่านที่สภาวะต่างๆกัน.....	31
4.2 ผลของการศึกษาพื้นที่ผิว, ปริมาตรของทั้งหมดรูพรุนและค่าเฉลี่ยขนาดของรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยังไม่ได้ใช้งานและตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานแล้วแบบต่างๆกัน.....	37
4.3 แสดงเปอร์เซ็นต์ของธาตุคาร์บอน, ไฮโดรเจน และ ไนโตรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยา....	43
4.4 ผลขององค์ประกอบทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาแบบที่ 1 (R-I) ที่ผ่านการฟื้นฟูด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ความเข้มข้นต่างๆกัน เทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาแบบที่ 1 (R-I) ที่ยังไม่ผ่านการฟื้นฟู...	46
4.5 ผลขององค์ประกอบทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาแบบที่ 2 (R-II) ที่ผ่านการฟื้นฟูด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ความเข้มข้นต่างๆกัน เทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาแบบที่ 1 (R-II) ที่ยังไม่ผ่านการฟื้นฟู...	47
4.6 ผลขององค์ประกอบทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาแบบที่ 3 (R-III) ที่ผ่านการฟื้นฟูด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ความเข้มข้นต่างๆกัน เทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาแบบที่ 1 (R-III) ที่ยังไม่ผ่านการฟื้นฟู.....	48
4.7 แสดงถึงการลดลงเปอร์เซ็นต์ขององค์ประกอบของกำมะถันที่วัดผลจากเครื่อง XRF จากตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการชะล้างด้วยสารละลายชนิดและความเข้มข้นต่างๆกัน เทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยังไม่ได้ผ่านการชะล้าง.....	48

สารบัญรูป

รูปที่		หน้า
2.1	การแสดงระบบบำบัดก๊าซไชน่า (Claus Process).....	5
2.2	แสดง conversion ของปฏิกิริยาคลอสกับอุณหภูมิ.....	6
2.3	เตาเผาในระบบคลอส.....	7
2.4	ความสัมพันธ์เปอร์เซ็นต์การคืนรูปกำมะถันในกระบวนการคลอสโดยแบ่งเป็นส่วนของเตาเผาและส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยากับอุณหภูมิ.....	7
2.5	แสดงความเสถียรทางความร้อนของอะลูมินาเฟสต่างๆ.....	9
2.6	แสดงให้เห็นถึงการเสื่อมสภาพแบบ sulfur condensation.....	10
2.7	แสดงให้เห็นถึงการเสื่อมสภาพแบบ BTX Degradation.....	11
2.8	แสดงให้เห็นถึงกลไกการเกิดปฏิกิริยาคลอสที่ P.D. Clark และคณะได้นำเสนอขึ้น....	17
3.1	แสดงให้เห็นถึงจุดเก็บตัวอย่างโดยจะเก็บเมื่อผ่านผ่านกระบวนการคลอส.....	21
3.2	แสดงแนวโน้มความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณกำมะถันที่ออกจากกระบวนการคลอสแล้วกับเวลา.....	22
3.3	สภาวะการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่ผ่านใช้งานเป็นเวลา 2.5 ปี ควบคุมอุณหภูมิ 230 องศาเซลเซียส ความดัน 0.5 บาร์ (R-I) โดยเริ่มทำการวันที่ 7 มีนาคม 2554.....	24
3.4	สภาวะการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่ผ่านใช้งานเป็นเวลา 3.5 ปี ควบคุมอุณหภูมิ 230 องศาเซลเซียส ความดัน 0.5 บาร์ (R-II) โดยเริ่มทำการวันที่ 17 พฤษภาคม 2555.....	24
3.5	สภาวะการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่ผ่านใช้งานเป็นเวลา 3.5 ปี ควบคุมอุณหภูมิ 320 องศาเซลเซียส ความดัน 0.5 บาร์ (R-III) โดยเริ่มทำการวันที่ 17 พฤษภาคม 2555.....	25
3.6	ตัวอย่างตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกใช้งานแล้วถูกทดลองการฟื้นฟูสภาพด้วยสารละลายโดยติดตั้งที่เครื่องกวน (Stirrer).....	28
4.1	ผลของการถ่ายภาพพื้นที่ผิวที่มีความคมชัดสูงของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยังไม่ได้ใช้งาน (fresh alumina).....	30
4.2	ผลของการถ่ายภาพพื้นที่ผิวที่มีความคมชัดสูงของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาแบบที่ 1 (R-I).....	30
4.3	ผลของการถ่ายภาพพื้นที่ผิวที่มีความคมชัดสูงของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาแบบที่ 2 (R-II).....	31

รูปที่	หน้า	
4.4	ผลของการถ่ายภาพพื้นที่ผิวที่มีความคมชัดสูงของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาแบบที่ 3 (R-III).....	31
4.5	แสดงโครงสร้างของผลึกตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่ยังไม่ผ่านการใช้งาน (fresh)....	33
4.6	แสดงโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาแบบที่ 1 (R-I).....	34
4.7	แสดงโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาแบบที่ 2 (R-II).....	35
4.8	แสดงโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาแบบที่ 3 (R-III).....	36
4.9	แสดงการเปรียบเทียบการกระจายตัวขนาดของรูพรุนที่พบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยังไม่ได้ผ่านการใช้งานและผ่านการใช้งานในสภาวะที่แตกต่างกัน.....	38
4.10	แสดงสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาโดยที่ “a” และ “b” fresh alumina, “c” และ “d” R-I alumina.....	39
4.11	แสดงสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาโดยที่ “e” และ “f” R-II alumina, “g” และ “h” R-III alumina.....	40
4.12	แสดงผลของการกระจายตัวของธาตุ อะลูมิเนียม, ออกซิเจน, กำมะถัน, ซิลิกา, แคลเซียม และ เหล็กของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยังไม่ได้ถูกใช้งาน (fresh alumina).....	40
4.13	แสดงผลของการกระจายตัวของธาตุ อะลูมิเนียม, ออกซิเจน, กำมะถัน, ซิลิกา, แคลเซียม และ เหล็กของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกใช้งานแบบที่ 1 (R-I).....	41
4.14	แสดงผลของการกระจายตัวของธาตุ อะลูมิเนียม, ออกซิเจน, กำมะถัน, ซิลิกา, แคลเซียม และ เหล็กของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกใช้งานแบบที่ 2 (R-II)...	41
4.15	แสดงผลของการกระจายตัวของธาตุ อะลูมิเนียม, ออกซิเจน, กำมะถัน, ซิลิกา, แคลเซียม และ เหล็กของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกใช้งานแบบที่ 3 (R-III)....	42
4.16	แสดงผลวิเคราะห์ XPS ของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่ยังไม่ได้ถูกใช้งานสำหรับการหาคู่ประกอบของธาตุกำมะถัน.....	44
4.17	แสดงผลวิเคราะห์ XPS ของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่ถูกใช้งานแบบที่ 1 (R-I) สำหรับการหาคู่ประกอบของธาตุกำมะถัน.....	44
4.18	แสดงผลวิเคราะห์ XPS ของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่ถูกใช้งานแบบที่ 2 (R-II) สำหรับการหาคู่ประกอบของธาตุกำมะถัน.....	45
4.19	แสดงผลวิเคราะห์ XPS ของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่ถูกใช้งานแบบที่ 3 (R-III) สำหรับการหาคู่ประกอบของธาตุกำมะถัน.....	45

รูปที่		ฐ หน้า
ก.1	แสดงผลของ isotherm ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่ยังไม่ได้ใช้งาน (fresh).....	56
ก.2	แสดงผลของ isotherm ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาแบบที่ 1	56
ก.3	แสดงผลของ isotherm ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาแบบที่ 2	57
ก.4	แสดงผลของ การกระจายขนาดของรูพรุน ของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่ยังไม่ได้ใช้ งาน.....	58
ก.5	แสดงผลของ การกระจายขนาดของรูพรุน ของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่ผ่านการ ใช้งานแล้วแบบที่ 1.....	58
ก.6	แสดงผลของ การกระจายขนาดของรูพรุน ของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่ผ่านการ ใช้งานแล้วแบบที่ 2.....	59
ก.7	แสดงผลของ การกระจายขนาดของรูพรุน ของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่ผ่านการ ใช้งานแล้วแบบที่ 3.....	59
ข.1	รูปถ่ายของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่ยังไม่ได้ผ่านการใช้งาน.....	60
ข.2	รูปถ่ายของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่ผ่านการใช้งานแล้วแบบที่ 1.....	60
ข.3	รูปถ่ายของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่ผ่านการใช้งานแล้วแบบที่ 2.....	61
ข.4	รูปถ่ายของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่ผ่านการใช้งานแล้วแบบที่ 3.....	61
ข.5	รูปถ่ายของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาแบบที่ 1 ที่ผ่านการชะล้างด้วยสารละลายแล้ว....	61
ข.6	รูปถ่ายของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาแบบที่ 2 ที่ผ่านการชะล้างด้วยสารละลายแล้ว....	62
ข.7	รูปถ่ายของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาแบบที่ 3 ที่ผ่านการชะล้างด้วยสารละลายแล้ว....	62
ต.1	แสดงให้เห็นอัตราการเกิดปฏิกิริยาต่ออุณหภูมิจากสมการของ Le Chatelier.....	63
ต.2	แสดงให้เห็นถึงลักษณะภายในการเกิดปฏิกิริยาคลอสในตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินา....	64
ค.3	แสดงถึงความสัมพันธ์ระหว่างค่า conversion ของกระบวนการคลอสและอัตรากา รเกิดปฏิกิริยาต่ออุณหภูมิ โดยปฏิกิริยาคลอสในตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นปฏิกิริยาคาย ความร้อน.....	64

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ในปัจจุบันกล่าวได้ว่าเป็นยุคโลกาภิวัตน์ เป็นยุคที่มีการแข่งขันและการบริโภคทรัพยากรสูง ทำให้ในหลายๆประเทศทั่วโลกจำเป็นต้องผลิตสินค้าและผลิตภัณฑ์ต่างๆให้เพียงพอต่อความต้องการที่เพิ่มมากขึ้น ผลที่ตามมาทำให้เกิดการขยายตัวทางด้านอุตสาหกรรมอย่างรวดเร็ว ซึ่งก่อให้เกิดมลพิษทางอากาศที่เพิ่มมากขึ้นตามไปด้วย เช่น ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2), ก๊าซคาร์บอนมอนนอกไซด์ (CO), ก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO_2) และก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H_2S) เป็นต้น เพื่อเป็นการบำบัดมลพิษเหล่านี้ จึงได้มีการค้นคว้าและพัฒนาระบบบำบัดก๊าซเสียอย่างต่อเนื่อง

แหล่งของก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่เกิดขึ้นในอุตสาหกรรมนั้นมักพบในอุตสาหกรรมกลั่น, ก๊าซธรรมชาติ และการผลิตสารเคมีบางประเภท ก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์เป็นก๊าซที่ไม่พึงประสงค์ต่อผู้ผลิต บางครั้งมักจะปนเปื้อนมาจากผลิตภัณฑ์หรือวัตถุดิบ ดังนั้นการบำบัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์จึงเป็นสิ่งจำเป็นอย่างยิ่ง ในปี 1883 Carl Friedrich Claus ได้เป็นผู้ค้นพบกระบวนการบำบัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ได้อย่างมีประสิทธิภาพโดยเป็นที่เรียกกันทั่วไปว่ากระบวนการคลอส (Claus Process) ปัจจุบันกระบวนการคลอสนี้ได้ถูกนำมาใช้กันอย่างแพร่หลายในการบำบัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ ซึ่งกระบวนการนี้ไม่เพียงแต่สามารถบำบัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ได้ปริมาณมากเท่านั้น กระบวนการนี้ยังสามารถนำกำมะถันกลับมาใช้ใหม่ได้อีกด้วย กระบวนการคลอสในปัจจุบันโดยหลักการแล้วจะแบ่งออกเป็นสองส่วนคือ ส่วนของเตาเผา และ ส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยา ส่วนของเตาเผาจะสามารถบำบัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ได้ประมาณ 65 - 70 % ส่วนของเตาเผาจะสามารถบำบัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ได้ประมาณ 25 - 30 % ซึ่งจะเห็นได้ว่าระบบบำบัดนี้สามารถบำบัดได้ถึง 94 - 97 % เลยทีเดียว

ในส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยานั้น ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มักใช้โดยทั่วไปของกระบวนการนี้คือตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินา เนื่องจากว่ามีพื้นที่ผิวจำเพาะสูง ทนความร้อนได้ดี ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินานี้ไม่เพียงแต่จะสามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาคลอสได้เท่านั้น ตัวเร่งปฏิกิริยานี้ยังสามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส คาร์บอนนิลซัลไฟด์ และ คาร์บอนไดซัลไฟด์ ในกระบวนการได้อีกด้วย อย่างไรก็ตามเมื่อ ตัวเร่งปฏิกิริยาถูกใช้งานเป็นระยะเวลาอันยาวนาน การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาก็จะสามารถเกิดขึ้นได้ ซึ่งจากข้อมูลจากผู้ผลิตนั้นตัวเร่งปฏิกิริยานี้จะมีอายุการใช้งานประมาณ 5

ปี ผลของอายุการใช้งานที่จำกัดนี้ ทางผู้ผลิตจึงได้ตระหนักถึงปัญหาที่จะเกิดขึ้น จึงได้ทำการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนการหยุดกระบวนการจากลมร้อนเพื่อไล่สิ่งสกปรกที่อุดตันและเคลือบผิวออกไปอย่างไรก็ตาม แม้ว่าทางผู้ผลิตจะทำการไล่สิ่งสกปรกออกจากตัวเร่งปฏิกิริยาแล้ว จากการเก็บข้อมูลปริมาณของกำมะถันที่เหลืออยู่จากกระบวนการคลอสนี้ก็พบว่ายังคงมีการเพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญ ทางผู้วิจัยจึงได้ตระหนักถึงการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยานี้ ดังนั้น จึงได้ทำการศึกษาคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานและการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาในสภาวะที่แตกต่างกัน เพื่อให้เข้าใจถึงการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินานี้ นอกจากนี้ยังได้ศึกษาการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาจากสารละลายที่มีความสามารถในการกำจัดกำมะถันและเศษสิ่งสกปรกที่มีอยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยาโดยมีการใช้ สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) และสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) เพื่อที่จะนำไปประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมจริงต่อไป

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1.2.1 ศึกษาคุณลักษณะการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่ผ่านการใช้งานจริงในกระบวนการคลอส จากการหยุดกระบวนการผลิตและการใช้งานในสภาวะที่แตกต่างกัน

1.2.2 ศึกษาหาอุณหภูมิที่เหมาะสมในการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาจากการหยุดกระบวนการผลิต (Shutdown Plant)

1.2.3 ศึกษาการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาหลังจากผ่านการบำบัดแล้วด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2)

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

3.2.1. ศึกษางานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับ ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาในกระบวนการคลอส

3.2.2. ศึกษาคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่ยังไม่ได้ใช้งานด้วยเครื่องมือแตกต่างกันได้แก่ Confocal Microscopy, XRF, BET, SEM-EDX, XRD, CHN/S, XPS

3.2.3. ศึกษาคุณลักษณะตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่ผ่านการใช้งานและผ่านการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาจากการหยุดกระบวนการผลิตแล้วในสภาวะที่แตกต่างกันด้วยเทคนิค Confocal Microscopy, XRF, XRD, BET, SEM-EDX, CHN/S, XPS

3.2.5. เปรียบเทียบผลการศึกษาคุณลักษณะตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่สภาวะการใช้งานและการฟื้นฟูที่แตกต่างกันและตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่ไม่ผ่านการใช้งาน

3.2.6. วิเคราะห์สาเหตุการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่เกิดจากการใช้งาน และการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาที่สภาวะที่แตกต่างกัน และนำมาเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่ยังไม่ผ่านการใช้งาน

3.2.6. ศึกษาความเป็นไปได้ในการใช้สารละลายฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้สารละลาย 2 ชนิดคือ สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) และ สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) ที่ความเข้มข้นต่างๆกัน และนำไปทดสอบด้วยเครื่อง XRF เพื่อวิเคราะห์ถึงปริมาณกำมะถัน

3.2.7. วิเคราะห์และสรุปผลการทดลอง

บทที่ 2

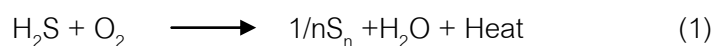
เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 แนวคิดและทฤษฎี

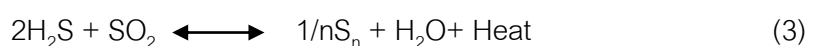
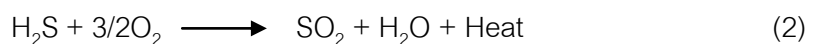
แหล่งของก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่เกิดขึ้นในอุตสาหกรรมนั้นมักพบในอุตสาหกรรมกลั่น, ก๊าซธรรมชาติ และการผลิตสารเคมีบางประเภท ก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์เป็นก๊าซที่ไม่พึงประสงค์ต่อผู้ผลิต บางครั้งมักจะปนเปื้อนมาจากผลิตภัณฑ์หรือวัตถุดิบ มีกระบวนการทำให้ก๊าซธรรมชาติมีความปนเปื้อนน้อยลงเพื่อเพิ่มคุณค่าของผลิตภัณฑ์ ด้วยสารละลายดูดซับต่างๆ เช่น methyl diethanolamine (MDEA) เป็นต้น [1,2,3] เมื่อก๊าซธรรมชาติผ่านการเอาก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ออกแล้วจะถูกเรียกว่า “Sweet gas” [1] จากนั้นสารละลายที่ถูกดูดซับไฮโดรเจนซัลไฟด์จะถูกนำไปต้มด้วยไอน้ำเพื่อระเหยก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ไปยังระบบบำบัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ต่อไป [3] ระบบ Claus process เป็นระบบที่บำบัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่ใช้กันอย่างแพร่หลายทั่วโลกนอกจากระบบนี้จะสามารถบำบัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ได้อย่างมีประสิทธิภาพแล้ว ระบบนี้ยังสามารถดึงธาตุกำมะถันมาใช้ประโยชน์ได้อีกด้วย [4,5,6,7]

2.1.1 ระบบบำบัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ (Claus process)

เป็นกระบวนการที่เปลี่ยนรูปก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์เป็นกำมะถันและไอน้ำออกมา โดยการเกิดปฏิกิริยาก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์จะถูกออกซิไดซ์ด้วยออกซิเจนตั้งปฏิกิริยาที่ (1)

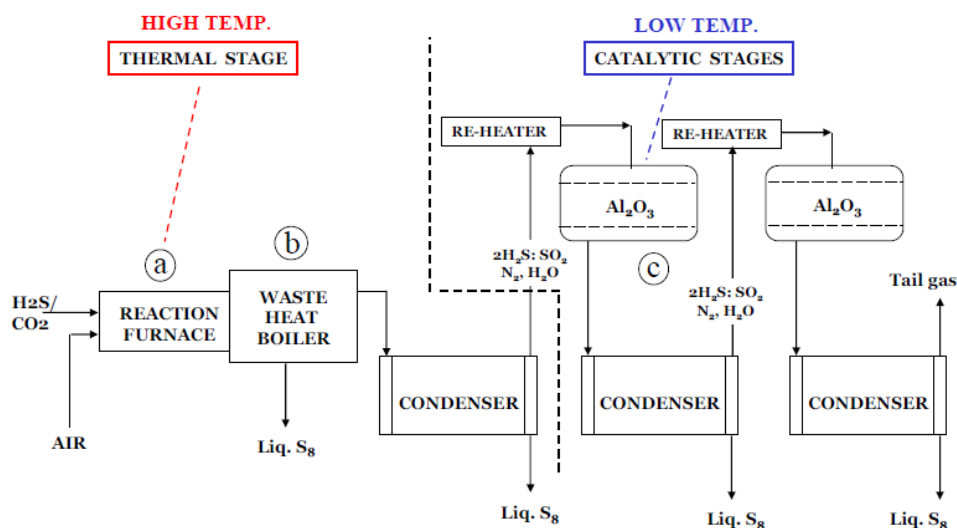


ปฏิกิริยาที่ (1) เป็นปฏิกิริยา overall reaction ปฏิกิริยาในระบบ Claus process จาก Overall reaction นี้จะมีปฏิกิริยาย่อย (Side Reaction) ดังนี้คือ



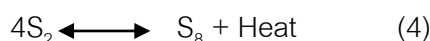
รูปที่ 2.1 การเกิดปฏิกิริยาใน Claus process เริ่มต้นก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์จะป้อนเข้าไปยังเตาเผาที่อุณหภูมิมากกว่า 900 องศาเซลเซียส ขึ้นไป [3,4] ก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์บางส่วนจะถูกออกซิไดซ์กับออกซิเจนเกิดเป็นก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ จากนั้นก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์บางส่วนที่ไม่ถูกออกซิไดซ์ จะทำปฏิกิริยากับก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ได้เป็น ก๊าซกำมะถันกับไอน้ำ เมื่อปฏิกิริยา

ดำเนินต่อไป ก๊าซกำมะถันจะเพิ่มมากขึ้นเรื่อยๆจนกระทั่งระบบจะปรับเข้าสู่สภาวะสมดุล การนำ ก๊าซกำมะถันออกจากระบบในส่วนนี้สามารถทำได้โดยการลดอุณหภูมิต่ำลงจากตัวควบแน่น (Condenser) จนกำมะถันควบแน่นเป็นของเหลวและถ่ายออกจากระบบ



รูปที่ 2.1 การแสดงระบบบำบัดก๊าซไข่เน่า (Claus Process) [3]

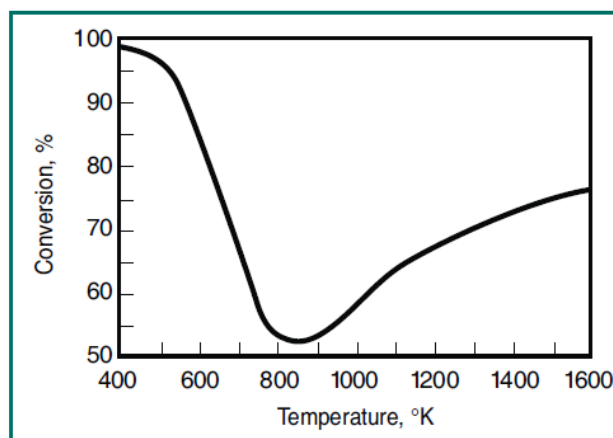
ความซับซ้อนการเกิดปฏิกิริยาคลอสนี้คือเปลี่ยนรูปของกำมะถันที่อุณหภูมิสูงกว่า 500 องศาเซลเซียส โดยจะเปลี่ยนรูปจาก S_8 เป็น S_2 ดังปฏิกิริยาที่ 4 การเกิดขึ้นของ S_2 ที่อุณหภูมิสูงมีผลทำให้พฤติกรรมของสมดุลปฏิกิริยา Claus process เปลี่ยนไปกับอุณหภูมิ [3] ดังรูปที่ 2.2



P.D. Clark ได้แบ่งองค์ประกอบของระบบ Claus process เป็น 2 ส่วนหลักๆคือส่วนเตาเผา (Thermal stage) และส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalytic stage) [3] ส่วนเตาเผาจะเป็นส่วนที่คุมอุณหภูมิสูงมากกว่า 900 องศาเซลเซียส ขึ้นไป ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาจะควบคุมอุณหภูมิต่ำ ต่ำกว่า 350 องศาเซลเซียส [7] เมื่อดำเนินปฏิกิริยาจนสิ้นสุดกระบวนการระบบ Claus process นี้จะสามารถบำบัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ได้ถึง 94 – 97% [7,8]

2.1.1.1 ส่วนของเตาเผา (Thermal Stage)

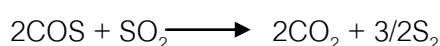
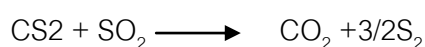
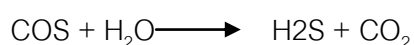
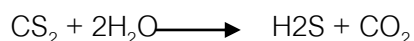
ส่วนของเตาเผาจะประกอบด้วยส่วนของหัวไฟ(burner) และตัวกั้นภายในเตา (chamber) ถูกออกแบบมาเพื่อที่จะควบคุมรูปทรงเปลวไฟและให้อากาศผสมกับก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ได้อย่างดี [3] ตามรูปที่ 3 แต่ความจริงในเตาเผา ระบบจะมีความยุ่งยากซับซ้อนมากกว่าที่กล่าวมาก่อนหน้านี้เนื่องมาจากการมีอยู่ของก๊าซไฮโดรเจน,คาร์บอนมอนนอกไซด์,คาร์บอนิลซัลไฟด์และคาร์บอนไดซัลไฟด์ที่เกิดขึ้นภายในเตาเผา

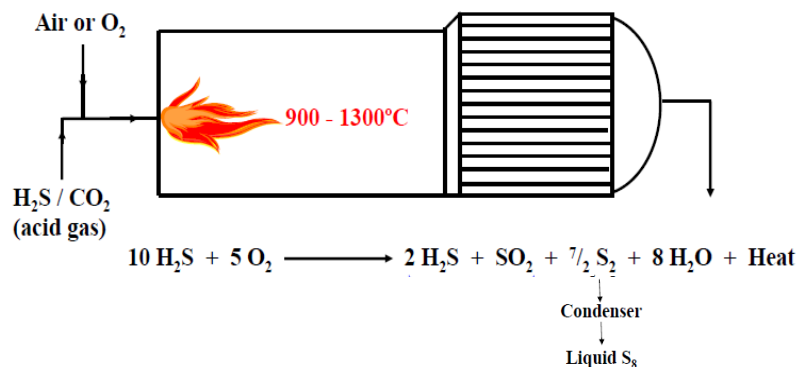


รูปที่ 2.2 แสดง conversion ของปฏิกิริยา Claus process กับอุณหภูมิ [9]

คาร์บอนนิลซัลไฟด์และคาร์บอนไดซัลไฟด์ที่เกิดขึ้นในกระบวนการคลอสจะมีผลทำให้ประสิทธิภาพการทำงานของ กระบวนการคลอส เสื่อมลงไป ดังนั้นการกำจัดคาร์บอนนิลซัลไฟด์ และ คาร์บอนไดซัลไฟด์ในกระบวนการคลอส จึงเป็นสิ่งที่สำคัญ

ถ้าจำนวนของคาร์บอนมอนอกไซด์ และก๊าซมีเทน ในแก๊สที่ป้อนมีไม่มากนัก การเผาในเตาเผาที่อุณหภูมิสูงเพียงพอก็จะสามารถกำจัดคาร์บอนนิลซัลไฟด์และคาร์บอนไดซัลไฟด์ในระบบภายในเตาเผาได้จากปฏิกิริยาดังต่อไปนี้ [3]

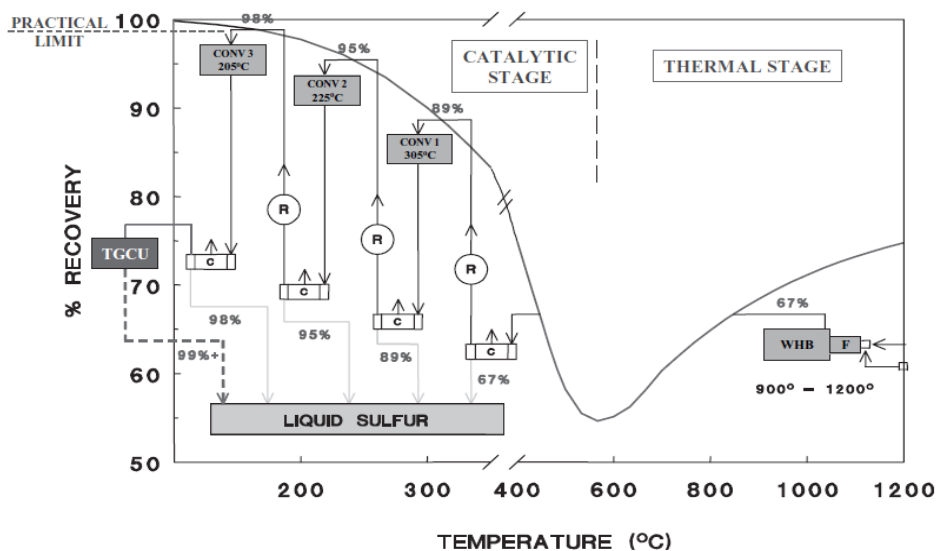




รูปที่ 2.3 เตาเผาในระบบคลอส [3]

แต่ถ้าจำนวนของแก๊ส คาร์บอนไดออกไซด์และก๊าซมีเทนของแก๊สที่ป้อนเข้ามามีมากเกินไป จนมีผลทำให้เตาเผาไม่สามารถกำจัดคาร์บอนิลซัลไฟด์ และคาร์บอนไดซัลไฟด์ ในระบบได้ [1] ปัญหาเหล่านี้สามารถแก้ได้ในตัวเร่งปฏิกิริยาต่อไป

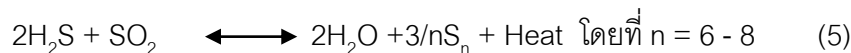
ในส่วนของเตาเผาในระบบ Claus process นี้จะสามารถบำบัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์เป็นกำมะถันได้ประมาณ 65 – 75 % [3,4,5,7] ดังรูปที่ 2.4



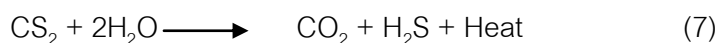
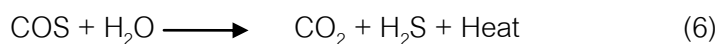
รูปที่ 2.4 ความสัมพันธ์เปอร์เซ็นต์การคืนรูปกำมะถันในกระบวนการคลอสโดยแบ่งเป็นส่วนของเตาเผาและส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยากับอุณหภูมิ [3]

2.1.1.2 ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalytic stage)

ก๊าซที่เหลือจากส่วนเตาเผาจะเข้าสู่ส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาดังรูปที่ 1 โดยตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำให้เกิดปฏิกิริยาคลอสที่อุณหภูมิต่ำได้ตั้งปฏิกิริยาที่ 5



ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในกระบวนการคลอส คืออะลูมินา(Al_2O_3) และไทเทเนีย (TiO_2) [7] เพราะนอกจากจะสามารถบำบัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ได้แล้วยังสามารถกำจัดคาร์บอนิลซัลไฟด์และคาร์บอนไดซัลไฟด์ มาจากส่วนของตัวเผาของระบบอีกด้วย ดังปฏิกิริยาต่อไปนี้ [3,7,10]



ในตัวเร่งปฏิกิริยาก๊าซคาร์บอนิลซัลไฟด์และก๊าซคาร์บอนไดซัลไฟด์ที่เกิดขึ้นจะถูกไฮโดรไลซิสด้วยไอน้ำตามปฏิกิริยาที่ (6),(7) ได้เป็นก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์เกิดขึ้นก่อนที่ก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์จะทำปฏิกิริยากับก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ได้กำมะถันและน้ำต่อไป

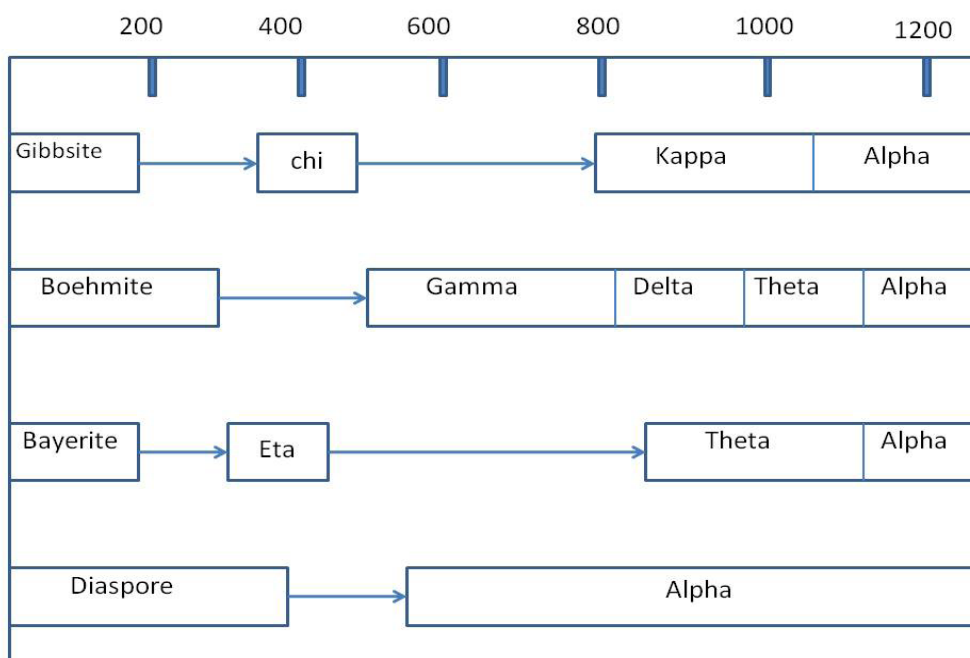
จากรูปที่ 1 ในถังปฏิกรณ์ตัวเร่งปฏิกิริยาดังรูปที่ 1 มักที่จะควบคุมอุณหภูมิสูงกว่าถังปฏิกรณ์ตัวเร่งปฏิกิริยาดังรูปที่ 2 ทั้งนี้ก็เพราะว่าปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส COS และ CS_2 ในตัวเร่งปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นได้ดีที่อุณหภูมิสูง (ประมาณ 350 องศาเซลเซียส) ส่วนถังปฏิกรณ์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ 2 จะคุมอุณหภูมิต่ำกว่า เนื่องจากปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์เป็นกำมะถันจะเกิดได้ดีที่อุณหภูมิต่ำกว่า 250 องศาเซลเซียส [3,7] แต่ทั้งนี้ถ้าควบคุมอุณหภูมิต่ำเกินไปจะมีผลทำให้ก๊าซกำมะถันที่เกิดขึ้นควบแน่นจุดในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งจะมีผลทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพลง [3,7,9,11,12]

เมื่อก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ผ่านระบบบำบัด Claus process แล้วจะสามารถบำบัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ได้ทั้งหมดถึง 94 – 97 % [3,7] อย่างไรก็ตามก๊าซเสียที่ปล่อยสู่บรรยากาศยังคงเกินกว่ากฎหมายที่กำหนดไว้ ปัจจุบันจึงได้มีการพัฒนาระบบ Claus process ขึ้นมากมายเพื่อที่จะให้บำบัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ได้มากขึ้น เช่น Shell Claus Off-gas Treating (SCOT) process สามารถบำบัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ได้ 99.8 % [2,8] , Cold bed adsorption (CBA) process สามารถบำบัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ได้ 97.5 -99.5 % [8] เป็นต้น

2.1.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในกระบวนการคลออส

2.1.2.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินา (Alumina)

อะลูมินาเป็นตัวรองรับที่มีการใช้งานมากเนื่องจากมีความเสถียรทางความร้อนสูงและมีสมบัติทางกายภาพ เคมี และสมบัติในการเร่งปฏิกิริยาที่หลากหลาย มีทั้งโครงสร้างแบบ อสังฐาน และโครงสร้างผลึก มีสูตรทั่วไปคือ Al_2O_3 พื้นที่ผิวมีค่าตั้งแต่ 0.5-600 ตร.ม.ต่อกรัม อะลูมินา ที่ได้จะประกอบไปด้วยเฟสต่างๆ ได้แก่ เฟสเบต้า (β - Al_2O_3) เฟสแกมมา (γ - Al_2O_3) เฟสเอต้า (η - Al_2O_3) เฟสไคโน (χ - Al_2O_3) เฟสแคปป์ปา (κ - Al_2O_3) เฟสเดลต้า (δ - Al_2O_3) เฟสเทตา (θ - Al_2O_3) และ เฟสแอลฟา (α - Al_2O_3) โดยที่แกมมาอะลูมินา มีความพรุนและพื้นที่ผิวสูง ส่วนเฟสที่เสถียรที่สุด คือ แอลฟาอะลูมินา ซึ่งไม่มีรูพรุนการเปลี่ยนแปลงเฟสของอะลูมินาแสดงได้ดังรูป



รูปที่ 2.5 แสดงความเสถียรทางความร้อนของอะลูมินาเฟสต่างๆ [13]

ในส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่ใช้ในกระบวนการคลอสนั้นคือเฟส แกมมา อะลูมินา เพราะมีความเป็นรูพรุนสูง ทนความร้อนได้ดี และขนาดของรูพรุนไม่เล็กจนเกินไปและ ดังนั้นจึงสามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาได้คือปฏิกิริยาที่ (5),(6),(7) อย่างไรก็ตามในกรณีที่ก๊าซที่นำมาบำบัดมีปริมาณของก๊าซคาร์บอนิลซัลไฟด์และคาร์บอนไดซัลไฟด์ปริมาณมากนั้น ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินา จะไม่สามารถทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส คาร์บอนิลซัลไฟด์และคาร์บอนไดซัลไฟด์ได้หมด ซึ่งจะมีผล

ทำให้เกิดการหลุดไปของปริมาณกำมะถันมากขึ้น ดังนั้นโดยทั่วไปผู้ผลิตจะทำการเพิ่มตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนีย (Titania) เพื่อช่วยในปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสนี้

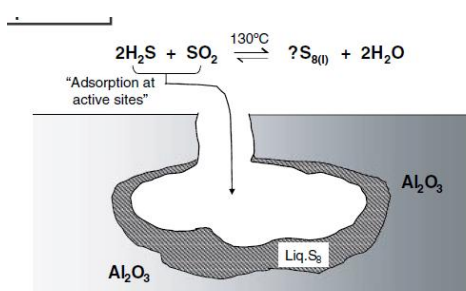
2.1.2.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนีย (Titania)

ไทเทเนีย หรือไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) อยู่ในหมวดหมู่ของออกไซด์ของโลหะ ทราเนชัน สามารถใช้เป็นที่ตั้งตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวรองรับ มีโครงสร้างผลึก 3 แบบ คือ อานาเตส (Anatase) รูไทล์ (Rutile) และบรูไคต์ (Brookite) ซึ่งไม่พบบ่อยนัก โดยโครงสร้างทั้งสามแบบนี้แตกต่างกันที่การประกอบกันของ TiO_2 ⁶⁻ ออกตะฮีดรอล (TiO_2 ⁶⁻ octahedral)

ในส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียที่ใช้ในกระบวนการคลอส นั้น จะถูกใช้เป็นตัวช่วยสำหรับปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสคาร์บอนิลซัลไฟด์และคาร์บอนไดซัลไฟด์ เป็นก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ แทน ทั้งนี้เพราะตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียสามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสได้ดีมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินา [3,7,10,14]

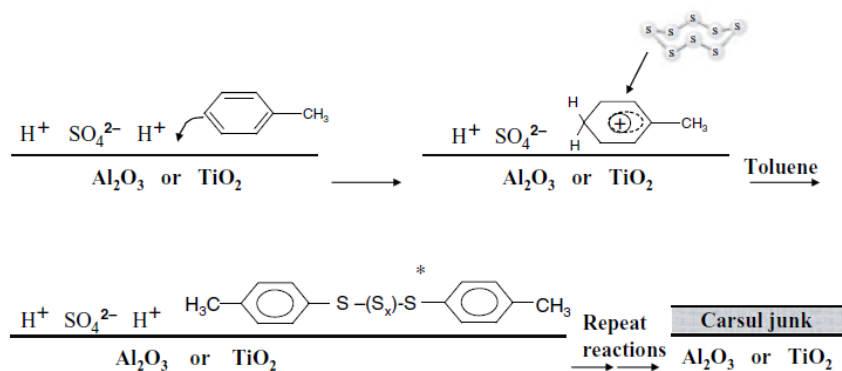
2.1.3 การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาในกระบวนการคลอส

การเสื่อมสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาในกระบวนการคลอสมีสาเหตุหลักมาจากกำมะถัน ที่เกิดขึ้นในกระบวนการได้เข้าไปอุดตันรูพรุนขนาดเล็ก ทำให้พื้นที่ผิวที่เกิดปฏิกิริยาลดลงซึ่งเรียกว่า Sulfur condensation [3,7,9,15] ดังรูปที่ 2.6 การอุดตันกำมะถันจากรูพรุนนั้น บางครั้งก็เกิดจากการควบคุมการอุณหภูมิเกิดปฏิกิริยาในกระบวนการคลอสที่ต่ำเกินไปทำให้กำมะถันไม่ระเหยออกจากรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา [3,7,9,15] นอกจากการเสื่อมสภาพจากรูพรุนแล้ว ยังมีงานวิจัยที่ได้เผยแพร่งถึงการเสื่อมสภาพจากองค์ประกอบของหมู่ไฮโดรคาร์บอน [16] ทำปฏิกิริยากับกำมะถันเกิดการเคลือบบนพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาหรือที่อีกชื่อหนึ่งว่า Carsul Junk [3] ดังรูป 2.7 การเกิดการเคลือบบนพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินานี้จะทำให้ประสิทธิภาพของปฏิกิริยาคลอสนี้ลดลงเนื่องมาจากการปิดพื้นที่ผิวส่วนที่เกิดปฏิกิริยา



รูปที่ 2.6 แสดงให้เห็นถึงการเสื่อมสภาพแบบ sulfur condensation [3]

นอกจากกำมะถันและหมู่คาร์บอนแล้วที่เกิดขึ้นทำให้เกิดเสื่อมประสิทธิภาพของปฏิกิริยาคอลลอสแล้ว การเกิดหมู่ซัลเฟตเคลือบพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาจะทำให้การประสิทธิภาพของปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสลดลงด้วยเช่นกัน [3,10,14] แต่อย่างไรก็ตามไม่พบหลักฐานการเพิ่มขึ้นของหมู่ซัลเฟตนั้นทำให้ปฏิกิริยาคอลลอสลดลง



รูปที่ 2.7 แสดงให้เห็นถึงการเสื่อมสภาพแบบ BTX Degradation [3]

2.1.4 การฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาในกระบวนการคอลลอส

ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาเมื่อถูกใช้ระยะเวลาหนึ่งจะเกิดสารปนเปื้อนต่างๆเคลือบพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้น ก่อนการหยุดกระบวนการผลิตทางผู้ผลิตจึงต้องกำจัดสารปนเปื้อนนี้ด้วยออกซิเจนทำการ ออกซิเดชัน เพื่อที่จะกำจัดสารปนเปื้อนให้หมดออกไป อย่างไรก็ตามการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาจากการเผาด้วยลมร้อนนี้ควรจะต้องควบคุมอุณหภูมิให้เหมาะสม และปริมาณความเข้มข้นของออกซิเจนเริ่มต้นในการทำปฏิกิริยา [17]

นอกจากนี้แล้ว การฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินายังสามารถทำได้จากการใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ โดยสารละลายนี้จะทำการชะล้างหมู่ของซัลเฟต และ กำมะถันออกไปจากตัวเร่งปฏิกิริยาได้อีกด้วย [17]

2.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Bahman ZareNezhad [7]

ได้ทำการวิเคราะห์อิทธิพลต่างๆของตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการคลอส โดยได้สรุปอิทธิพลที่มีผลต่อตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินา ในกระบวนการคลอส ดังนี้

- ขนาดของรูพรุน ที่มีขนาดเล็กจะต้องควบคุมอุณหภูมิที่สูงกว่าจุดควบแน่นก้ำมะถันมากกว่า ขนาดของรูพรุน ที่มีขนาดใหญ่กว่า เนื่องมาจากการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาจากการควบแน่นก้ำมะถันในปฏิกิริยา (Capillary condensation)
- พื้นที่ผิวจำเพาะที่มากยิ่งส่งผลดีต่อการเกิดปฏิกิริยาในกระบวนการคลอส ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินา ควรจะต้องมี พื้นที่ผิว มากกว่า 325 ตร.ม.ต่อกรัม จึงจะสามารถเกิดปฏิกิริยาได้ดี
- การกระจายตัวของขนาดรูพรุนที่มีมากในตัวเร่งปฏิกิริยาจะเกิดการเสื่อมสภาพที่เร็วกว่าการกระจายของรูพรุนขนาดเล็กที่มีน้อย ดังนั้นการเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาในกระบวนการคลอสไม่เพียงแต่ต้องคำนึงถึง พื้นที่ผิวจำเพาะ เท่านั้นแต่ต้องคำนึงถึงการกระจายตัวของรูพรุนขนาดเล็กที่มีมากหรือน้อยในตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย
- ขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยายังมีขนาดที่เล็กลงจะมีผลทำให้การเกิดปฏิกิริยาคลอส ดียิ่งขึ้นเนื่องจากผลกระทบของการถ่ายเทมวลสาร (mass transfer) ลดลง แต่ทั้งนี้การที่ใช้ขนาด particle ที่เล็กเกินไปจะทำให้เกิด pressure drop ในถังปฏิกรณ์ได้ จากการศึกษาพบว่าขนาด particle ที่ควรใช้ควรมีขนาด 1/8 ถึง 1/4 นิ้ว
- Mechanic strength and attrition resistance ตัวเร่งปฏิกิริยา 5 ตัวเมื่อนำมาทดสอบรวมกันต้องสามารถทนความดันมากกว่า 30 lb/cm (140 N/cm) ได้และการหายไปเนื่องมาจากการสึกกร่อนต้องน้อยกว่า 4 % wt ของน้ำหนักรวมทั้งหมด
- Classification of Claus catalyst มีตัวเร่งปฏิกิริยา 2 ชนิดที่มักจะใช้ในกระบวนการคลอส คือ activated alumina (UOP product numbers S-201 และ S-2001) และ titania catalyst (UOP product number S-7001) เนื่องมาจากตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้สามารถทนต่อการเสื่อมสภาพเนื่องมาจากสารที่ผิด(poisoning)จากก้ำมะถัน(sulfation) และ ยังสามารถเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสกับ คาร์บอนนิลซัลไฟด์และ คาร์บอนไดซัลไฟด์ ได้อีกด้วย

G.R. Schoofs [9]

ได้ทำการคิดค้นสูตรการประมาณการหาขนาดของรูพรุนที่เหมาะสมในตัวเร่งปฏิกิริยา Claus process โดยได้คำนวณเป็นสมการทางคณิตศาสตร์ว่าขนาดของรูพรุนตัวเร่งปฏิกิริยาที่น้อยกว่า 15 อังสตรอม ($^{\circ}\text{A}$) จะมีผลทำให้ปฏิกิริยาไม่สามารถเกิดขึ้นได้เนื่องมาจากการอุดตันของกัมมะถันที่จะขัดขวางสารตั้งต้นเข้าไปยังรูพรุน และ G.R. Schoofs ยังได้คิดค้นสูตรสมการหาความปลอดภัยการควบคุมการเกิดปฏิกิริยาอุณหภูมิเหนือจุดควบแน่นกัมมะถันต่อขนาดของรูพรุนในตัวเร่งปฏิกิริยา (Safety-margin parameter) จากสมการพบว่าความปลอดภัยการควบคุมอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาเหนือกว่าจุดควบแน่นกัมมะถันได้ประมาณ 5-10 องศาเซลเซียสเมื่อเทียบกับขนาดรูพรุนตัวเร่งปฏิกิริยาในทางการค้าทั่วไปคือประมาณ 40 อังสตรอม

M.Paneda, J.M. Palacios [11]

ได้ศึกษาประสิทธิภาพตัวเร่งอะลูมินาใน ปฏิกิริยาคลอส ที่อุณหภูมิต่ำ (100 องศาเซลเซียส) และศึกษาประสิทธิภาพตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่ถูกปรับคุณสมบัติพื้นที่ผิวสัมผัส (Surface properties) เล็กน้อยแบบไม่มีการเปลี่ยนแปลงคุณลักษณะเนื้อสัมผัส (textural properties) ทำโดยผ่านการเตรียมแบบเคลือบฝัง (impregnation) ด้วย กรดฟอสฟอริก (phosphoric acid) และแลนทารมออกไซด์ (lanthanum oxide) ใน ปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิต่ำ (100 องศาเซลเซียส) เช่นกัน จากการศึกษพบว่า

- ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินา เมื่อผ่านการไล่น้ำที่อุณหภูมิที่ต่ำกว่า 550 องศาเซลเซียส จะไม่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงคุณลักษณะเนื้อสัมผัส (textural properties) ของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ถ้าตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินา ผ่านการไล่น้ำที่อุณหภูมิสูงกว่านั้นคือ 1000 องศาเซลเซียส พบว่าเกิดการเปลี่ยนแปลงคุณลักษณะเนื้อสัมผัสอย่างชัดเจน คือ พื้นที่ผิวสัมผัสจะลดลง, ปริมาตรของรูพรุนจะลดลงและรัศมีรูพรุนจะมีขนาดใหญ่ขึ้น
- ผลจากการวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินา ที่ผ่านการเตรียมแบบเคลือบฝังกรดฟอสฟอริก (phosphoric acid) และแลนทารมออกไซด์ (lanthanum oxide) ที่ความเข้มข้น 0.1, 0.8 wt% ตามลำดับพบว่า จากการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{P}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{La}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ที่ความเข้มข้น 0.1 % จะไม่สามารถตรวจจับได้ด้วยเครื่อง SEM-EDX แต่ที่ความเข้มข้น 0.8 % จะสามารถตรวจจับได้ด้วยเครื่องกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและเอ็กซ์เรย์สเปกโตรสโกปีแบบกระจายพลังงาน

(SEM-EDX) และจากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องวัดพื้นที่ผิว (BET) พบว่าผลของ คุณลักษณะผิวสัมผัส (textural properties) ไม่มีความแตกต่างกันกับตัวเร่งปฏิกิริยา Al_2O_3 ที่ไม่ผ่านการเตรียมแบบเคลือบฝัง

- พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่ผ่านการ ที่ผ่านการเตรียมแบบเคลือบฝังกรดฟอสฟอริก (phosphoric acid) และแลนทารัมออกไซด์ (lanthanum oxide) เมื่อเทียบกับ ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่ยังไม่ผ่านการเตรียมแบบเคลือบฝัง นั้นประสิทธิภาพการ เกิดปฏิกิริยาที่กระบวนการคลอส ที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส มีประสิทธิภาพในการ บำบัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ไม่ต่างกัน แต่ที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส พบว่าตัวเร่ง ปฏิกิริยา P/Al_2O_3 และ La/Al_2O_3 มีประสิทธิภาพการบำบัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่ ดีกว่าอะลูมินาที่ไม่ผ่านการเตรียมแบบเคลือบฝัง ในช่วงเริ่มต้นการเกิดปฏิกิริยา

Zacheria M.George, Edmonton [17]

ได้ศึกษาทดลองฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่เกิดการเสื่อมสภาพจากกระบวนการคลอส โดยทำการเผาด้วยอากาศที่อุณหภูมิ 500 – 530 องศาเซลเซียส จากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปทำการชะล้างด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ที่ความเข้มข้นต่างกัน ผลการทดลองพบ การชะล้างตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ พบว่าที่ความเข้มข้น 0.75 – 1.25 molarity จะ สามารถฟื้นฟูสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุด และเมื่อนำไปทดสอบปฏิกิริยาคลอส พบว่าสามารถ บำบัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ได้ใกล้เคียงกันเมื่อเทียบกับ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยังไม่ถูกใช้งาน

P.N. Kalinkin, O.N. Kovalenko, and O.I. Platonov [12]

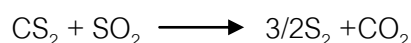
ได้ทำการศึกษาการเสื่อมสภาพตัวเร่งปฏิกิริยา AO-NKZ-2 (Al_2O_3) ในโรงงาน Magnitogorsk Metallurgical Combine (MMC) จากกระบวนการคลอสในช่วงอุณหภูมิระหว่าง 230 – 260 องศาเซลเซียส โดยศึกษาคุณลักษณะตัวเร่งปฏิกิริยาและประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นเป็นเวลา 4 ปี จากผลการเก็บข้อมูลพบว่า

- ตัวเร่งปฏิกิริยา AO-NKZ-2 เมื่อถูกใช้งานระยะเวลาหนึ่งเดือนพบว่า conversion ของ ก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่เปลี่ยนรูปเป็นกำมะถันลดลงอย่างชัดเจน ผู้ทำการศึกษาค้นคว้า ได้ สันนิษฐานว่า การเสื่อมสภาพนี้เกิดจากกำมะถันควบแน่นสะสมไปยังรูพรุนของตัวเร่ง ปฏิกิริยาที่ Active Surface จึงมีผลทำให้ conversion ลดลง

- ตัวเร่งปฏิกิริยา AO-NKZ-2 เมื่อถูกใช้งานระยะเวลาสองเดือนพบว่า conversion ของก๊าซคาร์บอนิลซัลไฟด์ลดลงไปถึง 50 % ผู้ทำการศึกษาค้นคว้าได้สันนิษฐานว่า การเสื่อมสภาพนี้ เกิดจากการสะสมของหมู่กำมะถันในพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งมีผลทำให้พื้นที่ผิวจำเพาะตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง สอดคล้องกับผลการศึกษาก่อนหน้าพบว่า เมื่อพื้นที่ผิวจำเพาะตัวเร่งปฏิกิริยาจะลดลงจะทำให้ conversion ของก๊าซคาร์บอนิลซัลไฟด์ลดลงตามไปด้วย
- ตัวเร่งปฏิกิริยา AO-NKZ-2 เมื่อเกิดการเสื่อมสภาพจะถูกนำมาฟื้นฟูสภาพเป็นระยะ โดยการผ่านลมร้อนที่อุณหภูมิระหว่าง 280 – 300 องศาเซลเซียส จากนั้นจะถูกนำมาผ่านก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่อุณหภูมิมากกว่า 260 องศาเซลเซียส ขึ้นไป และจากผลการเก็บตัวอย่างตัวเร่งปฏิกิริยา AO-NKZ-2 เป็นเวลา 4 ปีหลังจากทำการฟื้นฟูเป็นช่วงๆพบว่า conversion ของก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่เปลี่ยนรูปเป็นกำมะถันเมื่อเวลาผ่านไป 4 ปีไม่ลดลงมากนักแต่ conversion ของคาร์บอนิลซัลไฟด์ลดลงอย่างชัดเจนแม้ว่าจะผ่านการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยามาหลายครั้งแล้วก็ตาม และยังพบอีกว่า พื้นที่ผิวจำเพาะตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อเทียบก่อนและหลังใช้ลดลงไปจาก 250 ตร.ม.ต่อกรัมเหลือประมาณ 150 ตร.ม.ต่อกรัม หลังจากใช้งานเป็นเวลา 4 ปี

P.D. Clark, N.I. Dowling, M. Huang [14]

ได้ทำการศึกษาความสามารถในการเกิดปฏิกิริยา (conversion) ของคาร์บอนไดซัลไฟด์ที่เกิดขึ้นกับซัลเฟอร์ไดออกไซด์ได้ตั้งสมมุติฐานขึ้นว่าอาจเป็นไปได้ในกระบวนการคลอส conversion ของก๊าซคาร์บอนไดซัลไฟด์ไม่ได้ทำปฏิกิริยากับน้ำอย่างเดียวกว่าที่อาจจะทำปฏิกิริยากับก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ด้วยก็ได้ตั้งปฏิกิริยาที่ โดยมีก๊าซคาร์บอนิลซัลไฟด์ที่เกิดขึ้นเป็นสารมัธยันต์ (intermediate) ในปฏิกิริยา



จากการศึกษา P.D. Clark และคณะเพื่อสนับสนุนข้อสมมุติฐาน จึงได้ทำการทดลองดังต่อไปนี้

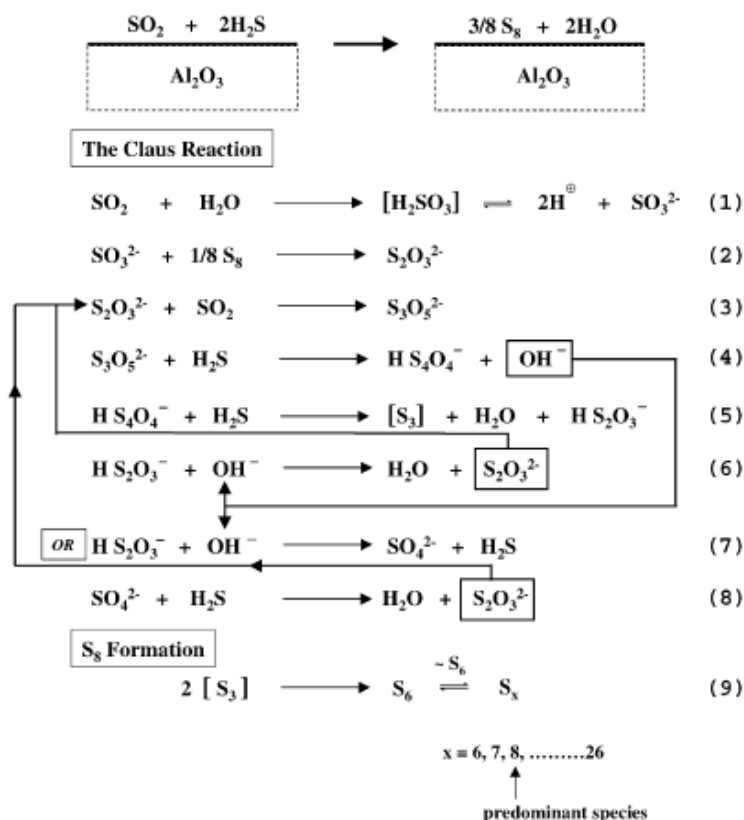
- ได้ทำการทดลองปฏิกิริยาของคาร์บอนไดซัลไฟด์และคาร์บอนไดซัลไฟด์ที่อุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยา 330 องศาเซลเซียสกับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาและไทเทเนียพบว่าทั้งสองตัวเร่งนั้นสามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้ โดยจะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาจะได้ผลิตภัณฑ์เริ่มต้นถึง 80 % (initial conversion) แต่อย่างไรก็

ตามเวลาผ่านไป 3 ผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นมีแนวโน้มลดลงอย่างชัดเจน ซึ่งผิดกับตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมที่ถูกใช้ในปฏิกิริยาพบว่าผลิตภัณฑ์เริ่มต้น 99 % และไม่ได้มีแนวโน้มลดลงเมื่อเวลาผ่านไป 4 ชั่วโมง

- ได้ทำการทดลองปฏิกิริยาของคาร์บอนไดซัลไฟด์และคาร์บอนไดซัลไฟด์ที่อุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยา 250 องศาเซลเซียสกับตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียม พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมสามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้และเกิดผลิตภัณฑ์เริ่มต้นประมาณ 65 % นอกจากนี้ทางคณะวิจัยยังพบก๊าซคาร์บอนไดซัลไฟด์เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาที่อุณหภูมินี้ ดังนั้นจึงสรุปได้ว่า คาร์บอนไดซัลไฟด์เป็น สารมัธยันต์ (intermediate) ของปฏิกิริยาคาร์บอนไดซัลไฟด์กับซัลไฟด์ไดออกไซด์โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยา คือ ไทเทเนียม
- ได้ทำการทดลองปฏิกิริยาคาร์บอนไดซัลไฟด์และซัลไฟด์ไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 330 องศาเซลเซียส กับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาและไทเทเนียมพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมสามารถเกิดขึ้นได้ดีและสามารถทำผลิตภัณฑ์เริ่มต้นจากปฏิกิริยาเกือบ 100 % และยังไม่ลดลงเมื่อเวลาผ่านไป ผิดกับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาพบว่าสามารถทำผลิตภัณฑ์เริ่มต้นได้ประมาณ 90 % แต่เมื่อเวลาผ่านไปประสิทธิภาพจะลดลง
- ได้ทำการทดลองปฏิกิริยาคาร์บอนไดซัลไฟด์และซัลไฟด์ไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส กับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาและไทเทเนียมพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมสามารถเกิดขึ้นได้และสามารถทำผลิตภัณฑ์เริ่มต้นจากปฏิกิริยาประมาณ 90 % แต่อย่างไรก็ตามพบว่าเมื่อเวลาผ่านไปความสามารถในการทำปฏิกิริยากับลดลงอย่างเห็นได้ชัดเจน ในส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาในช่วงของอุณหภูมินี้ พบว่าการเกิดปฏิกิริยาเริ่มต้นน้อยมากคือ เพียงแค่ 15 % เมื่อเวลาผ่านไปประสิทธิภาพมีแนวโน้มที่จะลดลงประมาณ 3 ชั่วโมงก่อนที่จะคงที่ความสามารถในการเกิดผลิตภัณฑ์ประมาณ 10 %
- ทางผู้คณะวิจัยได้สรุปในทางปฏิบัติในโรงงานอุตสาหกรรมจริงว่า แม้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาจะมีประสิทธิภาพน้อยกว่าไทเทเนียมในการกำจัดคาร์บอนไดซัลไฟด์ คาร์บอนไดซัลไฟด์ กับ ซัลไฟด์ไดออกไซด์นั้น แต่ความเป็นจริงในกระบวนการจะมีไอน้ำอยู่มาก ซึ่งไอน้ำนั้นจะเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสอย่างรวดเร็ว บางทีประสิทธิภาพจริงๆนั้นอยู่ที่สารตั้งต้นคืออะไรในการกำจัดคาร์บอนไดซัลไฟด์และคาร์บอนไดซัลไฟด์จากตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาและไทเทเนียม

P.D. Clark, N.I. Dowling, M. Huang, O. Okemona, G.D. Butlin, R. Hou [10]

P.D. Clark และ คณะ ได้ศึกษาการเกิดซัลเฟตในตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาจากปฏิกิริยาคลอส โดยได้นำเสนอกลไกการเกิดปฏิกิริยา (mechanisim for the conversion) ของก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์และซัลเฟอร์ไดออกไซด์ที่อัตราส่วน 2 ต่อ 1 โมลได้ดังนี้



รูปที่ 2.8 แสดงให้เห็นถึงกลไกการเกิดปฏิกิริยาคลอสที่ P.D. Clark และคณะได้นำเสนอขึ้น [P.D. Clark, 2002)

จากกลไกการเกิดปฏิกิริยาที่ P.D. Clark และคณะได้นำเสนอพบว่า หนึ่งในแ่งมุมที่ น่าสนใจของกลไกที่นำเสนอขึ้นคือ ไตโอซัลเฟต (thiosulfate) เพราะจากกลไกจะเห็นว่า ไตโอซัลเฟตเป็นตัวทำให้เกิดวงจรในกลไกในตัวเร่งปฏิกิริยานี้ นอกจากนี้แล้ว P.D. Clark และคณะยัง ได้ตั้งข้อสังเกตแ่งมุมที่สนใจของซัลเฟต (sulfate) ที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาก่อนที่ซัลเฟตจะถูกทำ ปฏิกิริยารีดักชันกับก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ ลดรูปได้ ไตโอซัลเฟตต่อไป

ในแ่งมุมของกลไกการเกิดปฏิกิริยานี้ P.D. Clark และคณะได้ทำการสมมุติฐานว่าการเกิด หมูซัลเฟตไม่ได้เกิดการมีอยู่ของออกซิเจนที่เข้าไปทำปฏิกิริยาอย่างเดียวที่มีความเข้าใจก่อนหน้านี้ การเกิดหมูซัลเฟตในตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินานั้นสามารถเกิดขึ้นได้จากกลไกปฏิกิริยาที่นำเสนอขึ้น

เอง เพื่อเป็นการสมมุติฐาน กลไกการเกิดปฏิกิริยาที่นำเสนอนี้ P.D. Clark และผู้วิจัยจึงได้ออกแบบการทดลองเพื่อที่จะอธิบาย หมู่ซัลเฟตต่างๆที่เกิดขึ้นในตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาโดยการทดลองปฏิกิริยาของไฮโดรเจนซัลไฟด์และซัลเฟอร์ไดออกไซด์ที่อุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยา 320, 260, 220 องศาเซลเซียสกับความเข้มข้นของก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์และก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ที่ปฏิกิริยาต่างกันคือ 8 กับ 4 % , 3 กับ 1.5 % , 1 กับ 0.5 % ตามลำดับโดยทั้งหมดจะทดสอบในระบบที่ไม่มีออกซิเจนและการมีอยู่ของออกซิเจน นอกจากนี้ยังได้ทำการทดลองป้อนเฉพาะก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์กับไนโตรเจน และ ก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์กับไนโตรเจน อย่างเดียว เข้าไปยังตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาเพื่อศึกษาผลของหมู่ซัลเฟตต่างๆที่เกิดขึ้นในตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินา จากการทดลองทั้งหมด P,D. Clark และคณะจึงได้สรุปผลการศึกษามุ่ซัลเฟตที่เกิดขึ้นดังนี้

ปฏิกิริยาระหว่างก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์และซัลเฟอร์ไดออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่ไม่มีออกซิเจนพบว่า

- ไม่พบไดโอซัลเฟตและกำมะถันในตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่ความเข้มข้นของก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์และก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ที่ 8 กับ 4 % และ 1.5 กับ 1 % ที่อุณหภูมิการควบคุมปฏิกิริยา 320 และ 260 ตามลำดับ แต่อย่างไรก็ตามยังคงพบซัลเฟตในตัวเร่งปฏิกิริยานี้ จากข้อสันนิษฐานของผู้วิจัยได้สันนิษฐานว่า เป็นไปได้ที่ไม่พบไดโอซัลเฟตและซัลเฟอร์นั้นเนื่องมาจากช่วงขั้นตอนของการหยุดปฏิกิริยาทางผู้วิจัยได้พยายามทำให้มีซัลเฟต และ กำมะถันในตัวเร่งปฏิกิริยาน้อยที่สุด โดยการใช้น้ำกับไนโตรเจนที่อุณหภูมิสูงเป็นเวลา 16 ชั่วโมงนั้นสามารถกำจัดกำมะถันและหมู่กำมะถันได้หมด
- พบไดโอซัลเฟต,ซัลเฟตและกำมะถันที่ความเข้มข้นของก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์และก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ที่ 1 กับ 0.5 % ที่อุณหภูมิการทดลองทั้งหมดคือ 320, 260, 220 องศาเซลเซียส โดยจะพบ ไดโอซัลเฟต, ซัลเฟตและกำมะถันเยอะที่สุดที่ช่วงอุณหภูมิการควบคุมปฏิกิริยาที่ 220 องศาเซลเซียส
- จากงานวิจัยหลายๆงานวิจัยก่อนหน้านี้ว่าการเกิดซัลเฟตนั้นเกิดเนื่องมาจากการมีอยู่ของออกซิเจนที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยา แต่อย่างไรก็ตาม ทางผู้คณะวิจัยไม่ได้สนับสนุนแนวคิดโดย โดยได้สนับสนุนว่าการซัลเฟตเกิดเนื่องมาจากในกรณีของการเกิดขึ้นเฉพาะปฏิกิริยาไฮโดรเจนซัลไฟด์และซัลเฟอร์ไดออกไซด์อย่างเดียวด้วย ซึ่งได้สนับสนุนกลไกการเกิดปฏิกิริยาที่นำเสนอมาก่อนหน้านี้
- จากการทดลองพบว่ายิ่งควบคุมอุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยาสูงเท่าไร ยิ่งพบหมู่ของซัลเฟตน้อยลงเท่านั้น ซึ่งทางคณะผู้วิจัยคาดว่าเป็นผลเนื่องมาจากการเพิ่มอุณหภูมิจะ

เป็นการเร่งปฏิกิริยาที่ 8 ให้ดำเนินได้ดีมากยิ่งขึ้นจากกลไกปฏิกิริยาที่นำเสนอมาก่อนหน้านี้

- จากการทดลองพบว่าการเกิดซัลเฟตที่พื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาจากกระบวนการคลอสนั้นเกิดขึ้นได้เร็วมาก (อย่างน้อยที่สุด น้อยกว่า 6 ชั่วโมง) เพราะจากการทดลองซ้ำได้เพิ่มเวลาในการทำปฏิกิริยามากขึ้นพบว่า การเกิดซัลเฟตที่พื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาไม่ได้แตกต่างกันมากนัก

การเกิดซัลเฟตที่เกิดขึ้นโดยการป้อนก๊าซเฉพาะไฮโดรเจนซัลไฟด์และซัลเฟอร์ไดออกไซด์อย่างเดียวไปยังตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินา

- การทดลองนี้ได้ตั้งสมมุติฐานว่าจะต้องไม่พบซัลเฟต, ไตโอซัลเฟตและกำมะถันซึ่งสอดคล้องกับกลไกการเกิดปฏิกิริยาที่คณะผู้วิจัยได้นำเสนอขึ้น แต่ผลจากการทดลองพบว่า ยังคงมีซัลเฟตและไตโอซัลเฟตกับกำมะถันที่พื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ หนึ่งในเหตุผลที่เป็นไปได้คือ กระบวนการของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินานั้นทำการออกซิเดชันในแต่ละก๊าซที่ป้อนเข้ามาด้วยตัวมันเองอยู่แล้ว และบางทีเหตุผลอื่นที่สันนิษฐานเป็นไปได้คือ การมีอยู่ของออกซิเจนในตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาโดนยึดเหนี่ยวไว้ก่อนที่จะทำปฏิกิริยากับก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์หรือก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่ป้อนเข้ามาได้ถึงแม้ว่าทางคณะผู้วิจัยจะพยายามกำจัดออกซิเจนในตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาให้มากที่สุดแล้วก็ตาม หรือ เหตุผลที่เป็นไปได้อีกหนึ่งนัยคือ ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาได้ทำการเก็บน้ำในตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งการมีอยู่ของน้ำเมื่อทำปฏิกิริยากับซัลเฟอร์ไดออกไซด์หรือไฮโดรเจนซัลไฟด์นั้นจะทำให้เกิดหมู่ของซัลเฟต และกำมะถันได้เช่นกันและนอกจากนี้ยังพบอีกว่า ที่ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินากับก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์จะมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินากับก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์อย่างชัดเจน ซึ่งทางผู้วิจัยได้สรุปว่ามันเป็นไปได้ที่เกิดจากปฏิกิริยาที่ 2 ของกลไกนั้นที่ซึ่งเป็นแหล่งกำมะถันก่อนที่จะทำปฏิกิริยากับน้ำในตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินา

ปฏิกิริยาระหว่างก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์และซัลเฟอร์ไดออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่มีออกซิเจนพบว่า

- จากการทดลองผ่านตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินากับปฏิกิริยาระหว่างก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์และซัลเฟอร์ไดออกไซด์ที่มีออกซิเจนนั้นพบว่า มี ซัลเฟต ที่เกิดขึ้นมากกว่าการทดลองที่ไม่มีออกซิเจนที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส แต่ที่อุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยา 320 องศาเซลเซียสพบว่าไม่มีซัลเฟตที่แตกต่างกันมากนัก ซึ่งการทดลองนี้ได้สนับสนุนในหลายๆงานวิจัยก่อนหน้านี้ว่า การมีออกซิเจนอยู่ในกระบวนการคลอส จะเป็นการเพิ่มซัลเฟตที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส

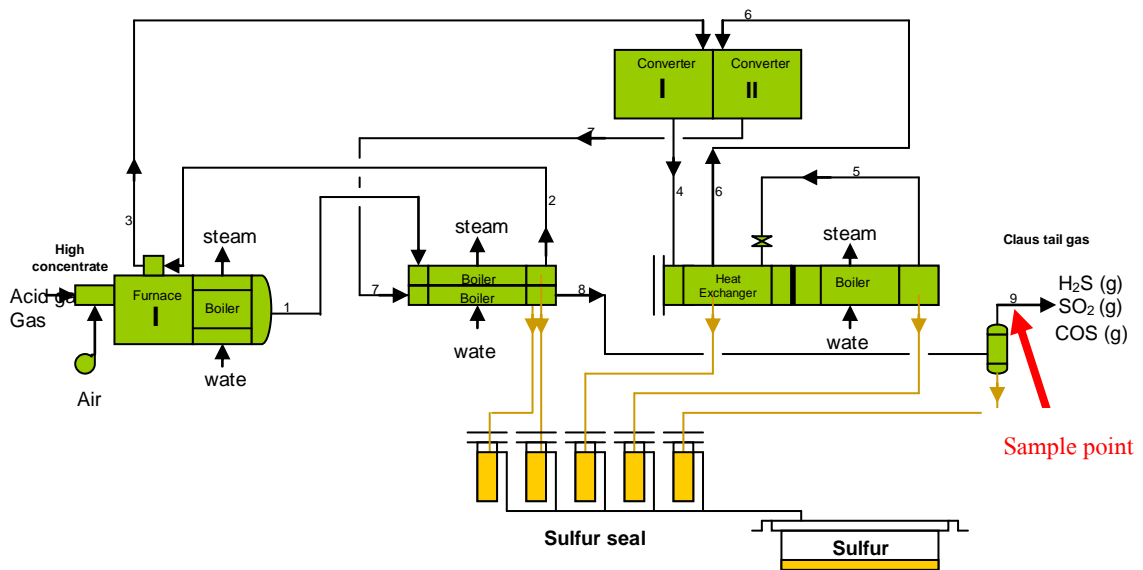
กล่าวโดยสรุปคือ ทางผู้คณะวิจัยพบว่า การเกิดขึ้นของหมู่ซัลเฟตสามารถเกิดขึ้นได้แม้ว่าจะไม่มีออกซิเจนในระบบก็สามารถเกิดขึ้นได้ อย่างไรก็ตาม การมีออกซิเจนอยู่ในระบบก็เป็นตัวเร่งทำให้เกิดหมู่ซัลเฟตในตัวเร่งปฏิกิริยามากขึ้น การเพิ่มอุณหภูมิในระบบจะเป็นการลดหมู่ซัลเฟตได้เช่นกัน ในข้อสมมุติฐานของผู้วิจัยพบว่า ไดโอซัลเฟต เป็นปัจจัยหลักของปฏิกิริยา (cycle catalytic) ของการเร่งปฏิกิริยานี้ โดยมีเศษเหลือคือซัลเฟต เกิดขึ้นซึ่งสามารถตรวจพบได้

บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

3.1 การเก็บข้อมูลเกี่ยวกับการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

3.1.1 การเก็บข้อมูลเกี่ยวกับประสิทธิภาพของกระบวนการคลอส โดยทำการเก็บก๊าซจากออกจากกระบวนการคลอสทั้งหมดเป็นเวลาประมาณ 3 ปี คือเริ่มตั้งแต่วันที่ 1 กรกฎาคม 2552 จนถึงวันที่ 30 สิงหาคม 2555 โดยจะเก็บก๊าซที่ตำแหน่งที่สิ้นสุดกระบวนการคลอสดังรูป



รูปที่ 3.1 แสดงให้เห็นถึงจุดเก็บตัวอย่างโดยจะเก็บเมื่อผ่านผ่านกระบวนการคลอส

ในกระบวนการคลอสนั้นจะถูกควบคุมให้ตัวแปรต่างๆของระบบคงที่ อุณหภูมิทางเข้าของ Converter I และ II ประมาณ 330 และ 220 องศาเซลเซียส และอุณหภูมิเตาเผา เป็นต้น แต่อย่างไรก็ตามจะมี 2 ตัวแปรที่มีผลการเปลี่ยนแปลงของประสิทธิภาพในกระบวนการคลอสคือ ก๊าซที่ต้องการบำบัด หรือ Acid Gas และสายป้อนอากาศ เนื่องด้วยมาจากระบบการควบคุมการเกิดปฏิกิริยาในเตาเผาจะควบคุมแบบอัตราส่วนระหว่าง Acid gas กับสายป้อนอากาศ ในอัตราส่วนระหว่าง 2.00 - 2.20 ซึ่งผลที่ได้จากการเก็บข้อมูลจะได้ว่า ก๊าซ Acid Gas จะมีอัตราการไหลเฉลี่ยประมาณ 1800 – 2000 ลูกบาศก์เมตรต่อชั่วโมง และ สายป้อนอากาศประมาณจะมีอัตราการไหลเฉลี่ยประมาณ 3600 – 4400 ลูกบาศก์เมตรต่อชั่วโมง

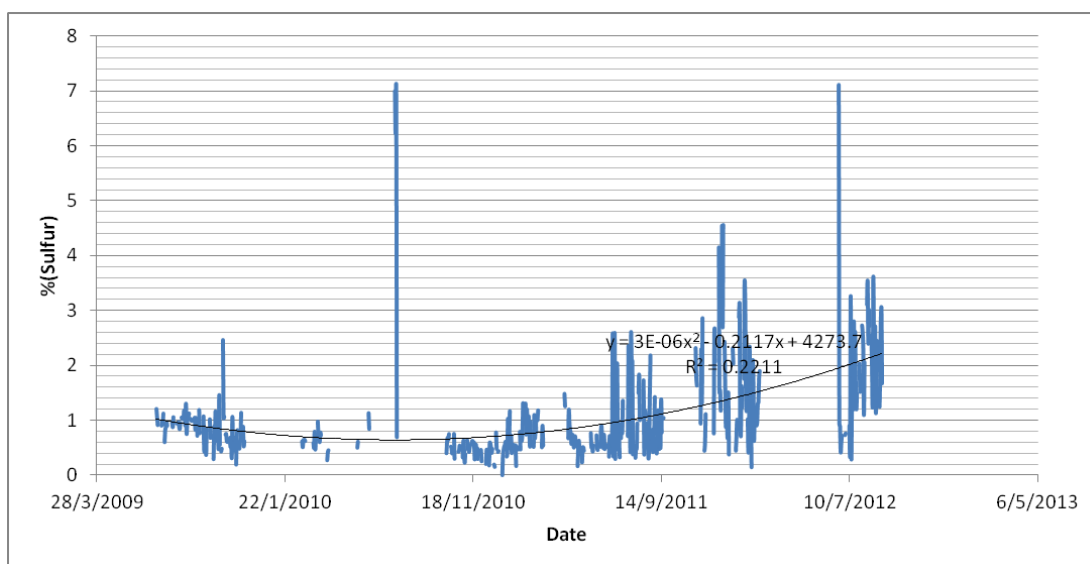
การเก็บก๊าซที่จุดเก็บตัวอย่าง (Sample point) จะเก็บเพื่อตรวจสอบหาก๊าซ ไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H_2S), ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO_2) และ ก๊าซคาร์บอนิลซัลไฟด์ (COS) ด้วย

เครื่อง Gas Chromatography (GC) เพื่อศึกษาประสิทธิภาพของกระบวนการคลอส ผลจากการเก็บข้อมูลจะถูกนำมาหาปริมาณของกำมะถันที่ยังเหลืออยู่ในระบบต่อร้อยละทั้งหมดโดยจะคำนวณจากมวลโมเลกุลย่อย (กำมะถัน) ต่อมวลโมเลกุลทั้งหมด คูณกับ % ปริมาตรที่วัดได้จากเครื่อง Gas Chromatography ดังสมการต่อไปนี้ (ค่าประมาณ)

$$\% \text{ Sulfur} = \% \text{Volume sulfur from hydrogen sulfide} + \% \text{Volume sulfur from sulfur dioxide} + \% \text{Volume sulfur from carbonyl sulfide}$$

$$\% \text{ Sulfur} = (32/34) * \text{Volume of H}_2\text{S}(\%) + (32/64) * \text{Volume of SO}_2(\%) + (32/60) * \text{Volume of COS}$$

เมื่อนำข้อมูลทั้งหมดมาพล็อตหาความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณกำมะถันที่ยังหลงเหลือพบว่าประสิทธิภาพการทำงานของระบบคลอสดลดลงตามรูปที่ 3.2



รูปที่ 3.2 แสดงแนวโน้มความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณกำมะถันที่ออกจากกระบวนการคลอสแล้วกับเวลา *

จากกราฟจะเห็นว่าเมื่อกระบวนการคลอสถูกใช้ไประยะเวลาเวลานานมากขึ้น ประสิทธิภาพในการบำบัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ลดลง ถึงแม้ว่าตัวแปรของ Acid gas และ สายป้อนอากาศจะมีผลต่อประสิทธิภาพในการบำบัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ แต่อย่างไรก็ตาม ในการควบคุมอัตราการไหลของสายป้อนนั้นจะเป็นระบบที่ควบคุมด้วยระบบอัตโนมัติและยังควบคุมจากอัตราส่วนของ Acid gas และสายป้อน ในระยะยาวจากการเก็บข้อมูลนั้นควรมีประสิทธิภาพหรือแนวโน้มที่ไม่ต่างการกันมาก แต่ผลจากกราฟนั้นจะเห็นได้ว่าประสิทธิภาพการบำบัดแก๊สเมื่อเวลาผ่านไป 3 ปี

มีแนวโน้มสูงขึ้นอย่างชัดเจนโดยทำสมการการประมาณจาก polynomial ผลจากประสิทธิภาพลดลงนี้จึงสรุปได้ว่าเนื่องมาจากการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

หมายเหตุ (*) ค่าก๊าซที่เก็บจากตำแหน่ง Sample point จะไม่ได้เก็บทุกวันซึ่งจะเก็บเฉลี่ยจะประมาณ 3-4 ครั้ง ต่ออาทิตย์ และช่วงหยุดซ่อมบำรุงประจำปี จะไม่ได้เก็บตัวอย่างก๊าซด้วย

3.1.2 การเก็บข้อมูลสภาวะการใช้งานและการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาจากการหยุดกระบวนการผลิต ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาจะถูกเก็บที่สภาวะการใช้งานที่แตกต่างกันเพื่อนำมาศึกษาการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่ถูกลำมาศึกษา 4 ตัวอย่างโดยแต่ละตัวอย่างที่ถูกลำมาศึกษาจะมีสภาวะการใช้งานที่แตกต่างกันดังนี้

- ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยังไม่ผ่านการใช้งาน (fresh)
- ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่ผ่านใช้งานเป็นเวลา 2.5 ปี ควบคุมอุณหภูมิ 230 องศาเซลเซียส ความดัน 0.5 บาร์
- ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่ผ่านใช้งานเป็นเวลา 3.5 ปี ควบคุมอุณหภูมิ 230 องศาเซลเซียส ความดัน 0.5 บาร์
- ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่ผ่านใช้งานเป็นเวลา 3.5 ปี ควบคุมอุณหภูมิ 320 องศาเซลเซียส ความดัน 0.5 บาร์

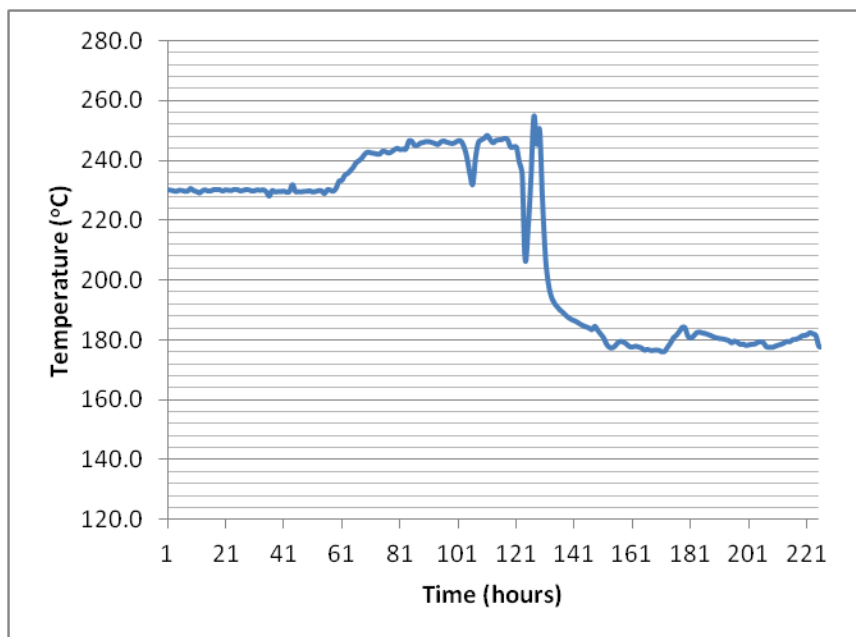
โดยแต่ละตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกลำมาศึกษาจะผ่านการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการเผาได้ สิ่งสกปรกออกก่อนการหยุดกระบวนการผลิตทุกครั้งตาม 3 ขั้นตอนดังนี้

ขั้นตอนที่ 1 จะทำการเพิ่มความร้อนปฏิกิริยามากขึ้น 10 – 20 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 50 – 60 ชั่วโมง โดยจะเรียกขั้นตอนนี้ว่า “ Heating by H₂S ”

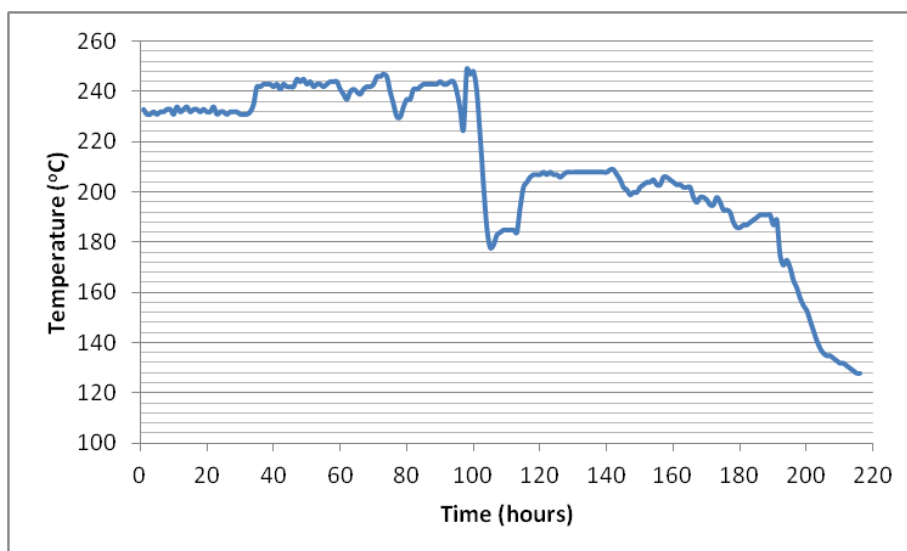
ขั้นตอนที่ 2 จะทำการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อไล่สิ่งสกปรกออกแต่ในระยะเริ่มต้นต้องควบคุมปริมาณของออกซิเจนที่นำไปเผานั้นน้อยกว่า 5 % เพื่อป้องกันการเผาไหม้ที่รุนแรงเกินไป ช่วงนี้จะไม่กำหนดเวลา โดยจะทำจนกว่าเพิ่มปริมาณ ออกซิเจนไปเรื่อยๆจนไม่เกิดปฏิกิริยาการเผาไหม้แล้ว โดยจะเรียกขั้นตอนนี้ว่า “ Start feed air”

ขั้นตอนที่ 3 เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาถูกเผาทำปฏิกิริยากับออกซิเจนแล้วอัตราการไหลของก๊าซร้อนที่ป้อนไปทำปฏิกิริยาจะยังคงแม้ว่าจะไม่เกิดการเผาที่มีปฏิกิริยาที่รุนแรงแล้วก็ตาม แต่ยังคงให้อุณหภูมิที่สูงในระดับหนึ่งนั้นโดยมีปริมาณของออกซิเจน เกือบเท่ากับปริมาณของออกซิเจนในอากาศ ขั้นตอนนี้จะเรียกว่า “Maintain Air”

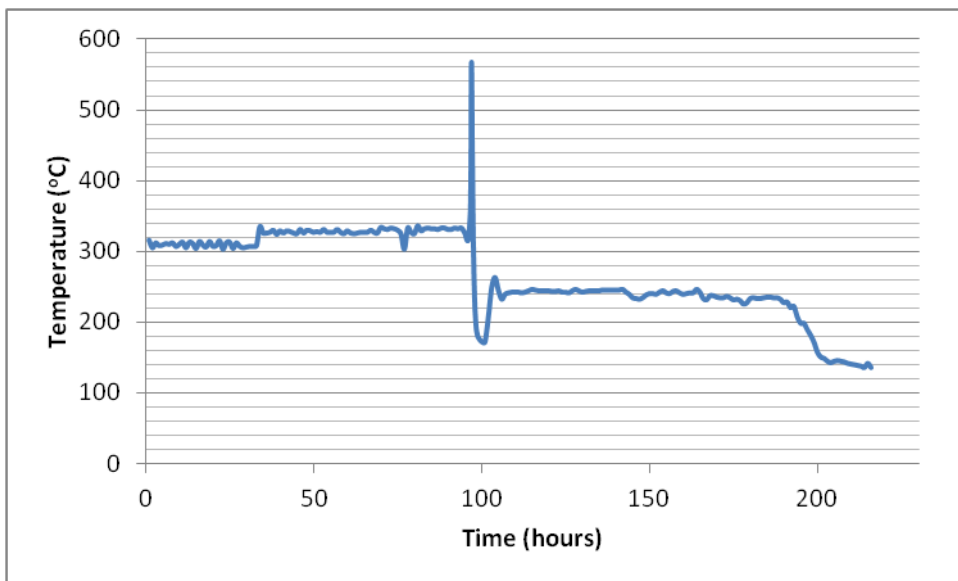
ทุกชั้นตอนจะถูกนำมาในการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนการหยุดกระบวนการผลิตโดยมีความสัมพันธ์ที่เกิดขึ้นแต่ละตัวเร่งปฏิกิริยาที่เก็บดังนี้



รูปที่ 3.3 สภาวะการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่ผ่านใช้งานเป็นเวลา 2.5 ปี ควบคุมอุณหภูมิ 230 องศาเซลเซียส ความดัน 0.5 บาร์ (R-I) โดยเริ่มทำการวันที่ 7 มีนาคม 2554



รูปที่ 3.4 สภาวะการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่ผ่านใช้งานเป็นเวลา 3.5 ปี ควบคุมอุณหภูมิ 230 องศาเซลเซียส ความดัน 0.5 บาร์ (R-II) โดยเริ่มทำการวันที่ 17 พฤษภาคม 2555



รูปที่ 3.5 สถานะการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่ผ่านใช้งานเป็นเวลา 3.5 ปี ควบคุมอุณหภูมิ 320 องศาเซลเซียส ความดัน 0.5 บาร์ (R-III) โดยเริ่มทำการวันที่ 17 พฤษภาคม 2555

ในตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกเก็บบรรจุในขวดแก้วเพื่อรอนำไปทดสอบต่อไป ซึ่งการเก็บบรรจุในขวดแก้วก่อนนำไปทดลองจะต้องรอการตรวจวิเคราะห์ข้อมูล การรอการทดลองตัวอย่างแต่ละตัวเร่งปฏิกิริยาจะแสดงได้ดังต่อไปนี้

- ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยังไม่ผ่านการใช้งาน (fresh) เก็บบรรจุก่อนนำไปทดลองใช้เวลา 1 ปี
- ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่ผ่านใช้งานเป็นเวลา 2.5 ปี ควบคุมอุณหภูมิ 230 องศาเซลเซียส ความดัน 0.5 บาร์ เก็บบรรจุก่อนนำไปทดลองใช้เวลา 1 ปี
- ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่ผ่านใช้งานเป็นเวลา 3.5 ปี ควบคุมอุณหภูมิ 230 องศาเซลเซียส ความดัน 0.5 บาร์ เก็บบรรจุก่อนนำไปทดลองใช้เวลา 2 ปี
- ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่ผ่านใช้งานเป็นเวลา 3.5 ปี ควบคุมอุณหภูมิ 320 องศาเซลเซียส ความดัน 0.5 บาร์ เก็บบรรจุก่อนนำไปทดลองใช้เวลา 2 ปี

เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านสภาวะการควบคุมการเกิดปฏิกิริยาและการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาและการเก็บรักษาก่อนการวิเคราะห์การทดลอง นั้นสามารถนำมาทำได้ดังตารางที่ 3.1 โดยจะกำหนดตัวแปรใหม่คือ “ R-I”, “R-II”, “R-III” “Fresh” ตามสภาวะที่แตกต่างกันดังต่อไปนี้

Sample	operating condition		regenerating condition						Storage time
			Heating by H ₂ S		*Start feed Air		Maintain Air		
	Temperature (°C)	duration	Temperature (°C)	duration	Temperature (°C)	duration	Temperature (°C)	duration	
Fresh	-	-	-	-	-	-	-	-	1 year
R-I	230	2.5 years	245	50 hours	248 -255	4 hours	175 - 185	82 hours	1 year
R-II	230	3.5 years	248	62 hours	245 - 260	4 hours	200 - 210	60 hours	1 week
R-III	320	3.5 years	338	62 hours	>567	26 min	245	60 hours	1 week

ตารางที่ 3.1 แสดงผลของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่ถูกนำมาศึกษา โดยแต่ละตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่นำศึกษาจะมีสภาวะการใช้งานและสภาวะการฟื้นฟูที่ต่าง

หมายเหตุ (*) เนื่องจากการวัดอุณหภูมิในเตาปฏิกรณ์ (converter) สามารถวัดช่วงได้สูงสุดคือ 567 องศาเซลเซียส ดังนั้นในช่วงอุณหภูมิขั้นตอน “Start feed air” ของ R-III จะวัดค่าสูงสุดได้ 567 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 26 นาที

3.2 การศึกษาการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาด้วยการวิเคราะห์คุณลักษณะตัวเร่งปฏิกิริยา

3.2.1 กล้องชนิดแบบ คอนโฟกัล (Confocal Microscopy)

พื้นที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกศึกษาด้วยกล้องชนิดแบบ คอนโฟกัล โดยจะศึกษาลักษณะทางกายภาพที่มีความคมชัดสูง

3.2.2 เครื่องเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์ (XRF)

ตัวอย่างตัวเร่งปฏิกิริยาได้ถูกศึกษาด้วยวิธี X-ray fluorescent spectra analyzer เพื่อศึกษาปริมาณองค์ประกอบทางเคมี (Chemical composition) ของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้เครื่องยี่ห้อ Phillips ระบบ PW2400 XRF system

3.2.3 เครื่องวิเคราะห์ผลึก (XRD)

ตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกนำมาศึกษาโครงสร้างของผลึกเพื่อที่จะระบุองค์ประกอบของสารในตัวเร่งปฏิกิริยานั้นๆ โดยจะทำการศึกษาที่เครื่อง SIEMENS D-5000 (Cu K_{α} , $\lambda = 0.1544$ nm) powder X-ray diffractometer

3.2.4 เครื่องวัดพื้นที่ผิว (BET)

พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาหาได้โดยใช้การดูดซับและการควบแน่นของแก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิไนโตรเจนเหลวในบรรยากาศที่เป็นสุญญากาศ ไนโตรเจน 1 โมเลกุลดูดซับบนพื้นที่เท่ากับ 0.162 ตารางนาโนเมตร งานวิจัยนี้จะทำการศึกษา Surface Area, Total pore volume and Average pore diameter โดยการใช้ a Micromeritic ASAP 2010 system

3.2.5 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและเอ็กซ์เรย์สเปกโตรสโกปีแบบกระจายพลังงาน (SEM-EDX)

ตัวเร่งปฏิกิริยาจะนำมาศึกษาหาพื้นฐานวิทยาและการกระจายของธาตุที่สนใจจากเครื่องกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและเอ็กซ์เรย์สเปกโตรสโกปีแบบกระจายพลังงาน โดยใช้เครื่อง Hitachi S3400

3.2.6 เครื่องมือวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุ (CHN/O)

ตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกนำมาหาองค์ประกอบของธาตุคือ คาร์บอน, ไฮโดรเจน, ไนโตรเจน และ ออกซิเจน ในตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้เครื่อง Perkin Elmer ชนิด PE2400 Series

3.2.7 เครื่องเอกซเรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโคปี (XPS)

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

3.3 การศึกษาการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาโดยการชะล้างด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ และ สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์

ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่ถูกใช้งานในสภาวะที่แตกต่างกัน (R-I, R-II, R-III) จะถูกนำมาศึกษา การฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) และสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) โดยมีขั้นตอนดังนี้

1. นำตัวอย่างตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกใช้งานแล้วในสภาวะที่แตกต่างกันมาซึ่งน้ำหนักก่อนการทดลอง จากนั้นใส่สารละลายที่สนใจลงไปให้ท่วมตัวอย่างตัวเร่งปฏิกิริยาในขวดรูปชมพู่ นำไปติดตั้งที่เครื่องกวน (Stirrer) ดังรูป 3.6



รูปที่ 3.6 ตัวอย่างตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกใช้งานแล้วถูกทดลองการฟื้นฟูสภาพด้วยสารละลายโดยติดตั้งที่เครื่องกวน (Stirrer)

2. ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกใช้งานและถูกกวนที่ความเร็วรอบ 120 รอบต่อนาที เป็นเวลา 2 ชั่วโมงที่อุณหภูมิห้อง ด้วยสารละลายที่มีความเข้มข้นแตกต่างกันดังนี้ คือ
 - สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ที่มีความเข้มข้น 0.5 Molarity และ 1.0 Molarity
 - สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) ที่มีความเข้มข้น 0.5 Molarity และ 1.0 Molarity
3. เมื่อครบ 2 ชั่วโมง การกวนจะถูกหยุด เทสารละลายทิ้ง นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ชุ่มด้วยสารละลายไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียสเป็นเวลาหนึ่งชั่วโมง
4. นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการชะล้างแล้ว นำไปศึกษา ปริมาณองค์ประกอบทางเคมี (Chemical composition) ด้วยเครื่อง X-ray fluorescent (XRF)
5. วิเคราะห์และสรุปผลการทดลอง

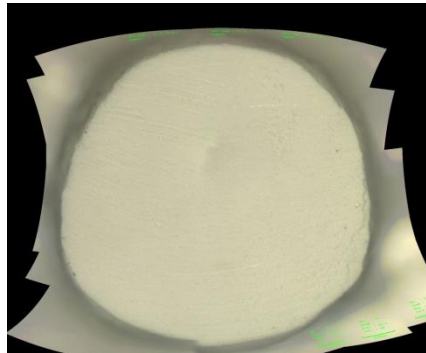
บทที่ 4

ผลการทดลองและการอภิปรายผล

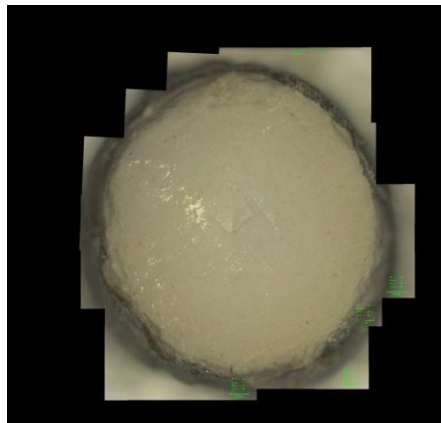
4.1 การหาคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา (Characterization of the Catalysts)

4.1.1 กล้องชนิดแบบ คอนโฟกัล (Confocal Microscopy)

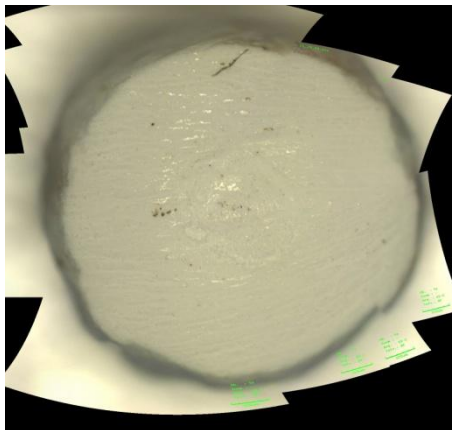
ผลจากการศึกษาพื้นที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความคมชัดสูงจะได้รูปต่อไปนี้



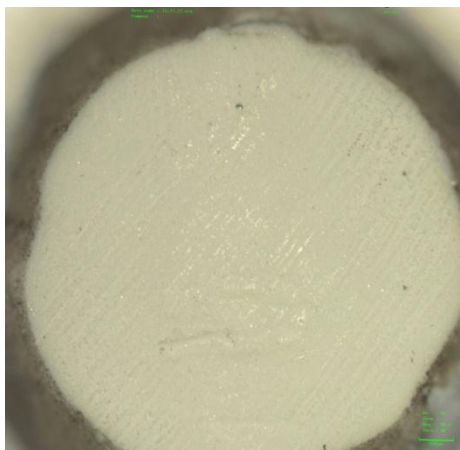
รูปที่ 4.1 ผลของการถ่ายภาพพื้นที่ผิวที่มีความคมชัดสูงของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยังไม่ได้ใช้งาน
(fresh alumina)



รูปที่ 4.2 ผลของการถ่ายภาพพื้นที่ผิวที่มีความคมชัดสูงของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาแบบที่ 1 (R-I)



รูปที่ 4.3 ผลของการถ่ายภาพพื้นที่ผิวที่มีความคมชัดสูงของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาแบบที่ 2 (R-II)



รูปที่ 4.4 ผลของการถ่ายภาพพื้นที่ผิวที่มีความคมชัดสูงของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาแบบที่ 3 (R-III)

จากผลของการศึกษาพื้นที่ผิวที่มีความคมชัดสูงพบว่าพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยังไม่ได้ใช้งานมีความสกรปรกโดยดูจากพื้นผิวจะเห็นว่ามีส่วนบนเนียนน้อยที่สุด ในขณะที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบที่ 1 เมื่อทำการถ่ายภาพด้วยวิธีคอนโฟกัล นั้นพบว่ามีสารปนเปื้อนมากที่สุดเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาแบบอื่นๆ โดยจะมีลักษณะออกเป็นสีเหลืองอย่างชัดเจน

จากสภาวะการควบคุมปฏิกิริยาและการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่ใช้งานแล้วตามตารางที่ 3.1 นั้นเราจะพบว่า สาเหตุที่ชัดเจนในการพบสารปนเปื้อนเป็นอะลูมินาแบบที่ 1 นั้นเนื่องมาจาก คุณสมบัติช่วง “ maintain air “ ในขั้นตอนของการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยามีอุณหภูมิต่ำเกินไป โดยมีอุณหภูมิช่วงนี้เพียงแค่ว่า 175 – 185 °C เมื่อพิจารณาปัจจัยอื่นๆเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาแบบที่ 2 ที่มีสภาวะใกล้เคียงกันนั้น มีสภาวะการใช้งานและการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่

แตกต่างกันมากนักกับนอกจากชั้นตอน “maintain air” เท่านั้นที่ต่างกัน ดังนั้นจึงสรุปได้ว่า อุณหภูมิช่วง “maintain air” ในขั้นตอนของการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาแบบที่ 1 มีสาเหตุของการพบ สารปนเปื้อนอย่างชัดเจนโดยมีลักษณะออกสีเหลือง

ในขณะที่ฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาแบบที่ 2 และ 3 เมื่อทำการถ่ายภาพด้วยวิธีคอนโฟกัลนั้น พบว่าไม่ได้มีความแตกต่างกันมากนักกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยังไม่ได้ใช้งาน มีเพียงแค่เฉพาะขอบ พื้นที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยาแบบที่ 2 และ 3 จะมีลักษณะมีสารปนเปื้อนสีดำ ซึ่งแตกต่างจะตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่ยังไม่ได้ผ่านการใช้งานที่จะไม่พบลักษณะนี้

4.1.2 เครื่องเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์ (XRF)

ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมด คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยังไม่ได้ใช้งาน, ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบที่ 1, ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบที่ 2 และตัวเร่งปฏิกิริยาแบบที่ 3 ได้ถูกนำมาทดสอบด้วยวิธี X ray fluorescent spectra analyzer เพื่อศึกษาปริมาณองค์ประกอบทางเคมี (Chemical composition) ของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่อง XRF จะได้ผลดังตารางต่อไปนี้

Chemical composition (%)	Al ₂ O ₃ (Fresh)	Al ₂ O ₃ (R-I)	Al ₂ O ₃ (R-II)	Al ₂ O ₃ (R-III)
Na ₂ O	0.119	0.264	0.418	0.566
Al ₂ O ₃	99.215	83.2	89.046	93.986
SiO ₂	0.173	0.19	0.226	0.229
SO ₃	0.251	16.025	10.098	4.894
K ₂ O	0.034	-	0.018	0.04
CaO	0.174	0.137	0.093	0.116
Fe ₂ O ₃	0.034	0.184	0.046	0.073
P ₂ O ₅	-	-	0.048	-
NiO	-	-	0.009	0.009

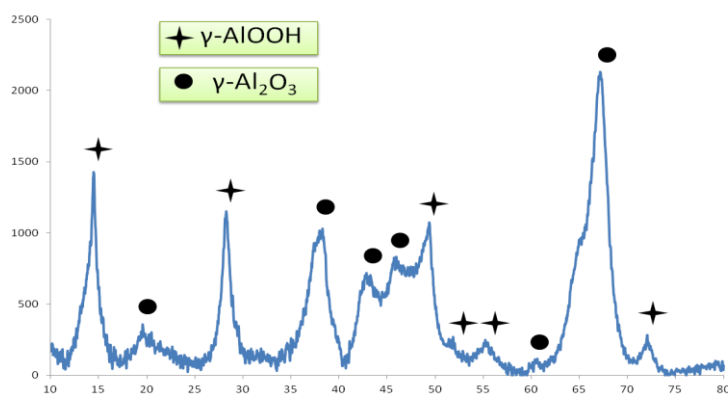
ตารางที่ 4.1 ผลขององค์ประกอบทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยังไม่ได้ใช้งานและใช้งานผ่านสภาวะที่ต่างๆกัน

จากตารางที่ 4.1 พบปริมาณองค์ประกอบทางเคมีของกำมะถันของตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อผ่านการใช้งานแล้วจะมีปริมาณขององค์ประกอบทางเคมีของกำมะถันเพิ่มขึ้นทุกแบบเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยังไม่ผ่านการใช้งาน (fresh catalyst) โดยเราจะพบว่าแบบที่ 1 นั้นมีองค์ประกอบของกำมะถันมากที่สุด ทั้งนี้ด้วยเหตุผลเดียวกันจากก่อนหน้านี้นี้เมื่อเทียบกับแบบที่ 2 เนื่องจากว่าขั้นตอนการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาโดยเฉพาะช่วงของ “maintain air” ที่ใช้อุณหภูมิต่ำ จึงทำให้มีองค์ประกอบทางเคมีของกำมะถันถึง 16 % (SO_3) การใช้อุณหภูมิต่ำเกินไปนั้นไม่สามารถกำจัดกำมะถันและหมู่ของกำมะถันได้หมด นอกจากนี้เป็นที่น่าสังเกตว่าเรายังพบองค์ประกอบของธาตุเหล็กในตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานแบบที่ 1 มากที่สุดด้วย

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานทั้งหมดแล้วนั้นเราจะพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแบบที่ 3 จะมีองค์ประกอบของกำมะถันน้อยที่สุดคือ 4.894 % ทั้งนี้ เราจะเห็นได้ว่ามีขั้นตอนฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาโดยเฉพาะขั้นตอนของ “start feed air” นั้นทางผู้ผลิตได้ใช้อุณหภูมิที่สูงมากถึง $>567^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 26 นาที จากอุณหภูมิดังกล่าวนี้เองจะมีผลทำให้กำมะถันและองค์ประกอบของหมู่ซัลเฟต สามารถถูกกำจัดไปได้ ดังนั้นการกำจัดกำมะถันจากตัวเร่งปฏิกิริยาการให้อุณหภูมิสูงจึงเป็นสิ่งที่น่าพิจารณาเช่นกัน อย่างไรก็ตาม การให้อุณหภูมิสูงเกินไปอาจมีผลทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพ หรือ เปลี่ยนเฟสได้ ซึ่งจะต้องทำการศึกษาวิเคราะห์คุณลักษณะต่อไป

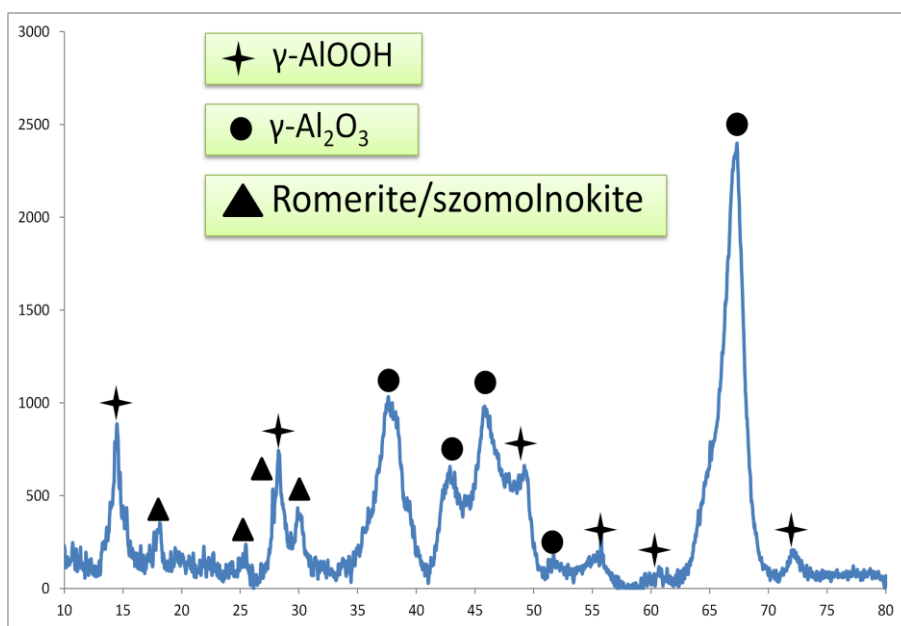
4.1.3 เครื่องวิเคราะห์ผลึก (XRD)

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยังไม่ได้ผ่านการใช้งานและผ่านการใช้งานจริงแล้วได้ถูกนำมาศึกษาวิเคราะห์หาโครงสร้างของผลึก ผลจากการวิเคราะห์หาโครงสร้างผลึกได้ผลดังนี้



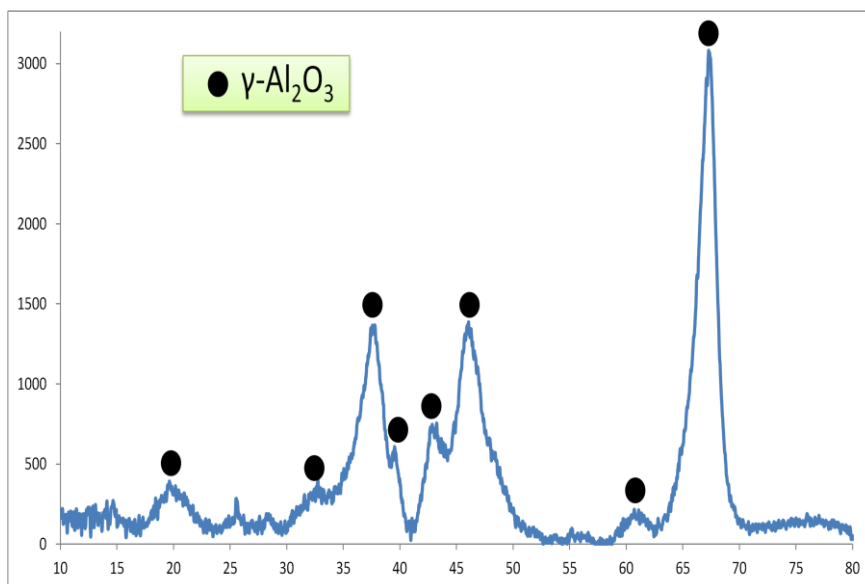
รูปที่ 4.5 แสดงโครงสร้างของผลึกตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่ยังไม่ผ่านการใช้งาน (fresh)

จากรูปที่ 4.5 ซึ่งเป็นการวิเคราะห์ผลึกเราพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่ยังไม่ผ่านการใช้งานจะมีผลึก แกมมาอะลูมินา (gamma-alumina) [18] มีสูตรโครงสร้างคือ Al_2O_3 และ โบรฮีไมต์ (Boehmite) [19] มีสูตรโครงสร้างคือ $\text{AlO}(\text{OH})$ การเกิดผลึกของ โบรฮีไมต์ น่าจะปนอยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินานี้อยู่แล้ว โดยผลึกของโบรฮีไมต์ ไม่สามารถเปลี่ยนเป็นรูป แกมมาได้โดยการอบที่แอดอุณหภูมิ 110 – 120 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 12 ชั่วโมง



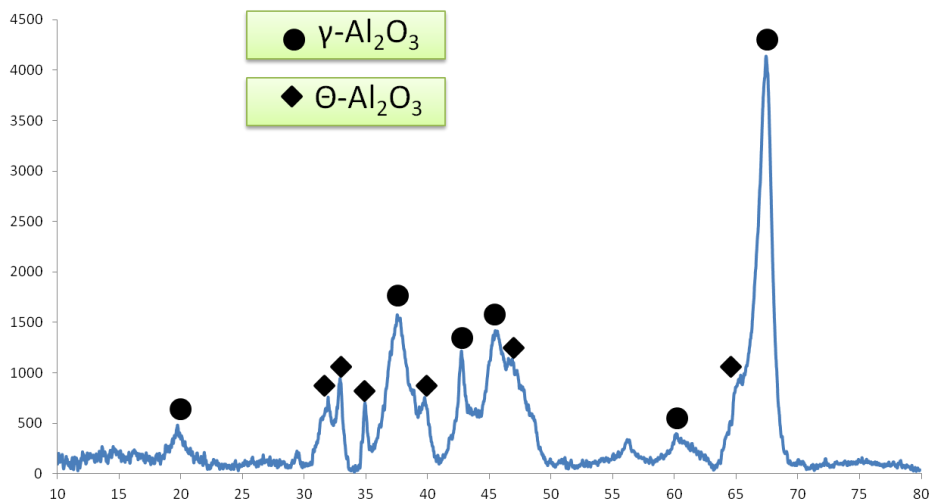
รูปที่ 4.6 แสดงโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาแบบที่ 1 (R-I)

จากรูปที่ 4.6 คือตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่ผ่านการใช้งานและการฟื้นฟูแบบที่ 1 ผลจากการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกจะพบผลึกอยู่ 3 ผลึกที่เกิดขึ้นคือ คือ แกมมาอะลูมินา (gamma-alumina) มีสูตรโครงสร้างทางผลึกคือ Al_2O_3 , โบรฮีไมต์ (Boehmite) มีสูตรโครงสร้างทางผลึกคือ $\text{AlO}(\text{OH})$ และ Romerite/szomolnokite [20] มีสูตรโครงสร้างทางผลึกคือ $\text{Fe}^{2+}\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ / $\text{Fe}^{2+}\text{SO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ การพบสารปนเปื้อนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานและการฟื้นฟูแบบที่ 2 นี้ สรุปลงได้มาจากการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาในการกำจัดสารปนเปื้อนในอุณหภูมิที่ต่ำเกินไป โดยเฉพาะช่วง “maintain air” นั้นไม่สามารถกำจัดสารปนเปื้อน Romerite/szomolnokite ($\text{Fe}^{2+}\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ / $\text{Fe}^{2+}\text{SO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$) ได้หมดซึ่งใช้อุณหภูมิช่วงนี้คือ 175 – 185 องศาเซลเซียส



รูปที่ 4.7 แสดงโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาแบบที่ 2 (R-II)

จากรูปที่ 4.7 แสดงผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาผ่านการใช้งานและการฟื้นฟูแบบที่ 2 นั้นพบว่าพบเพียงผลึกเดียวนั้นก็คือ แกมมาอะลูมินา (gamma-alumina) มีสูตรทางโครงสร้างคือ Al_2O_3 เมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานและการฟื้นฟูแบบที่ 1 นั้นพบว่าในช่วงของ “maintain air.” ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาแบบที่ 2 ได้คุณสมบัติที่สูงกว่าคือประมาณ 200 – 210 องศาเซลเซียส ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าคุณสมบัติการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาในช่วงของ “maintain air” สามารถกำจัดสารปนเปื้อน Romerite/szomolnokite ($\text{Fe}^{2+}\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ / $\text{Fe}^{2+}\text{SO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$) ได้ และเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาแบบที่ 2 นั้นเมื่อเทียบกับแบบที่ 1 นั้นจะไม่พบผลึกของ โบรฮีไมต์ (Boehmite) ทั้งนี้เนื่องจากเปลี่ยนเป็นเฟนของ แกมมา ที่ภายใต้สภาวะการทำลองจึงไม่พบผลึกของโบรฮีไมต์ (Boehmite)



รูปที่ 4.8 แสดงโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาแบบที่ 3 (R-III)

จากรูปที่ 4.8 แสดงผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาผ่านการใช้งานและการฟื้นฟูแบบที่ 3 นี้พบโครงสร้างผลึกที่เกิดขึ้นอยู่ 2 ผลึกคือ แกมมาอะลูมินา (gamma-alumina) มีสูตรทางโครงสร้างคือ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ และที่ต้าอะลูมินา (theta-alumina) มีสูตรโครงสร้างทางผลึกคือ $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ การเกิดขึ้นของที่ต้าอะลูมินา สามารถเกิดขึ้นได้จากตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่ผ่านความร้อนสูงเกิน 500 องศาเซลเซียส มีผลทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินานี้เกิดการเปลี่ยนแปลงจาก แกมมา เป็น เต้า [21] ซึ่งสอดคล้องกับช่วงการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาแบบที่ 3 นั้นในขั้นตอนของ “Start feed air” ในขั้นตอนนี้พบว่าอุณหภูมิจะสูงมากกว่า 567 องศาเซลเซียสโดยใช้เวลาถึง 26 นาที ผลลัพธ์จึงทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาเกิดการเสื่อมสภาพแบบเปลี่ยนแปลง (Phase Transformation) ที่ซึ่งถึงแม้ว่าการฟื้นฟูแบบที่ 3 นี้จากผลวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRF จะสามารถกำจัดกำมะถันและองค์ประกอบของกำมะถันได้ก็มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแบบอื่นก็ตาม

4.1.4 เครื่องวัดพื้นที่ผิว (BET)

ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่ยังไม่ได้ผ่านการใช้งานและผ่านการใช้งานแล้วจะถูกนำมาศึกษาหาพื้นที่ผิว (Surface area), ปริมาตรทั้งหมดของรูพรุน (Total pore volume) และค่าเฉลี่ยขนาดของรูพรุน (Average pore diameter) ด้วยเครื่องวัดพื้นที่ผิว (BET) จากผลการศึกษาจะได้ดังตารางต่อไปนี้

จากตารางที่ 4.2 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่ยังไม่ผ่านการใช้งานจะมีพื้นที่ผิว 341.5 ตร.ม.ต่อกรัม โดยเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาโดยผ่านการใช้งานและการฟื้นฟูแบบต่างๆกันพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาแบบที่ 1 มีพื้นที่ผิวลดลง 51.04 % ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิ

แบบที่ 2 มีพื้นที่ผิวลดลง 51.59 % และตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาแบบที่ 3 มีพื้นที่ผิวลดลงมากที่สุด 69.39 % ทั้งนี้สาเหตุที่พื้นที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยาแบบที่ 3 น้อยมากนั้นจะสรุปได้ว่าเนื่องมาจากการผลวิเคราะห์โครงสร้างผลึก XRD นั้นจะพบว่าการเปลี่ยนแปลงเกิดขึ้นของตัวเร่งปฏิกิริยาจากเฟสแกมมาอะลูมินา เป็น ที่ต้าอะลูมินาซึ่งมีผลทำให้พื้นที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาลดลงเนื่องมาจากการเสื่อมสภาพแบบการเปลี่ยนเฟส (Phase Transformation)

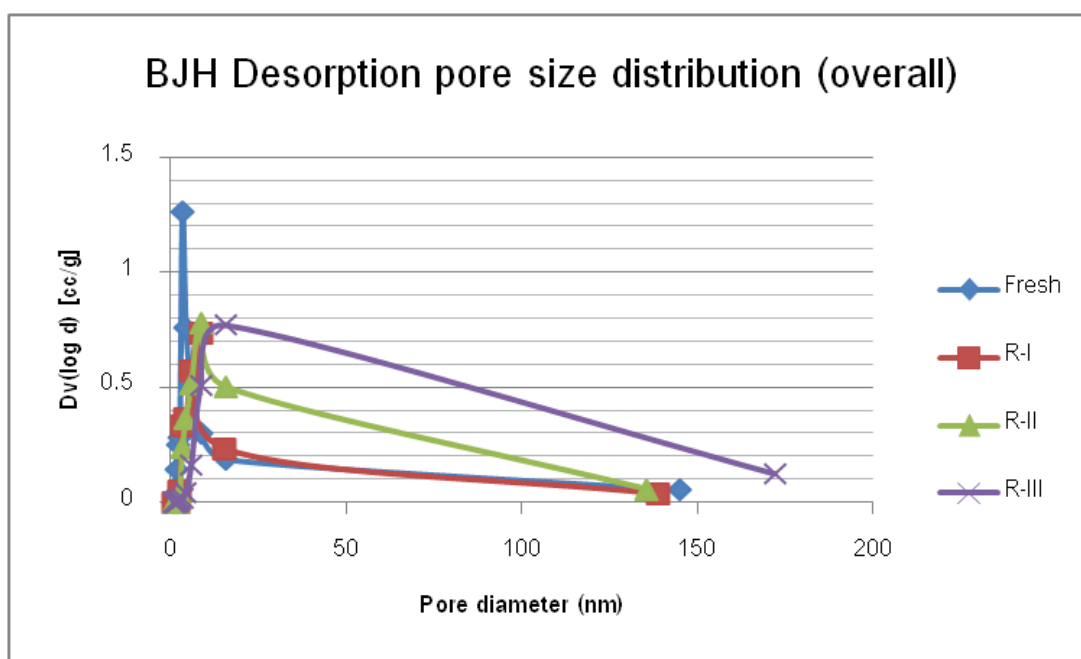
สำหรับปริมาตรรูพรุนทั้งหมดของตัวเร่งปฏิกิริยาจะพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยังไม่ได้รับการใช้งานและผ่านการใช้งานแล้ว ไม่ได้ค่ามีปริมาตรทั้งหมดของรูพรุน (Total pore volume) แตกต่างกันมากนัก ยกเว้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานและการฟื้นฟูแบบที่ 1 จะพบว่าการปริมาตรของรูพรุนทั้งหมดลดลงอย่างเห็นได้ชัดเจน ทั้งนี้ก็เพราะว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแบบที่ 1 ไม่ได้ทำการฟื้นฟูในช่วงการฟื้นฟูที่ดีพอ ทำให้ไม่สามารถกำจัดกำมะถันที่อุดตันยังรูพรุนและองค์ประกอบของหมู่ซัลเฟตได้หมด สอดคล้องกับผลการทดลอง XRF และ Confocal Microscopy และ XRD ที่พบว่ามีสารปนเปื้อนที่ผิวข้างในรูพรุนตัวเร่งปฏิกิริยาและมีปริมาณองค์ประกอบของกำมะถันเยอะที่สุด

Sample Al ₂ O ₃	Multipoint BET (m ² /g)	Total pore volume (cc/g)	Average pore diameter (nm)
Fresh	341.5	0.4835	5.7
R-I	167.2	0.3759	9
R-II	165.3	0.4593	11.1
R-III	104.5	0.4779	18.3

ตารางที่ 4.2 ผลของการศึกษาพื้นที่ผิว, ปริมาตรทั้งหมดของรูพรุนและค่าเฉลี่ยขนาดของรูพรุน ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยังไม่ได้รับการใช้งานและตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานแล้วแบบต่างๆกัน

ในส่วนของค่าเฉลี่ยขนาดของรูพรุน นั้นพบว่า เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาถูกใช้งานจะมีค่าเฉลี่ยขนาดของรูพรุนที่สูงขึ้น ในทฤษฎีความเป็นไปนั้น ก็เนื่องมาจากตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาเมื่อถูกนำมาใช้งานในกระบวนการคลอซจะเกิดการอุดตันของกำมะถันที่ควบแน่นในรูพรุนและเกิดองค์ประกอบของหมู่ซัลเฟตที่เคลือบพื้นที่ผิว สำหรับค่าเฉลี่ยขนาดของรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่ผ่านการใช้งานและการฟื้นฟูแบบที่ 1 นั้นได้สรุปมาก่อนหน้านี้แล้วว่าใช้งานอุณหภูมิน้อยเกินไป จึงทำให้เกิดการอุดตันของกำมะถันที่รูพรุนขนาดเล็กมีผลทำให้ค่าเฉลี่ยขนาดของรู

พูนเพิ่มขึ้น ในขณะที่เดียวกันตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่ผ่านการใช้งานและการฟื้นฟูแบบที่ 2 นั้น จากผลของ XRF จะมีองค์ประกอบของกำมะถันน้อยกว่าและ XRD ไม่พบผลึกของสารปนเปื้อน องค์ประกอบของหมู่กำมะถัน แต่กลับพบว่ามีความเฉลี่ยขนาดของรูพูนที่สูงกว่าแบบที่ 1 ในความเป็นไปได้คือ ก็เนื่องมาจากตัวเร่งปฏิกิริยาแบบที่ 1 ที่มีหมู่องค์ประกอบของกำมะถันเกิดขึ้น จากผลการวิเคราะห์ XRD คือ Romerite/szomolnokite ($\text{Fe}^{2+}\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} / \text{Fe}^{2+}\text{SO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$) ซึ่งได้เกิดการเคลือบพื้นที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยา ผลของการเคลือบพื้นที่ผิวที่เกิดขึ้นนั้นจะทำให้เกิดการอุดตันที่รูพูนขนาดใหญ่ด้วย การอุดตันรูพูนขนาดใหญ่มีผลค่าเฉลี่ยขนาดของรูพูนลดน้อยลงนั่นเอง สอดคล้องกับปริมาตรทั้งหมดของรูพูนของแบบที่ 1 จะน้อยกว่าชนิดอื่นๆเนื่องมาจากหมู่ของกำมะถันนั่นเอง นอกจากนี้ ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบที่ 2 ที่ถูกใช้มานานกว่าแบบที่ 1 เป็นเวลา 1 ปี ทำให้เกิดการสะสมมากยิ่งขึ้น ดังรูปที่ 4.9 ช่วงรูพูนขนาดเล็กประมาณที่พบมาในแบบที่ 1 จะหายไปเมื่อเทียบกับแบบที่ 2



รูปที่ 4.9 แสดงการเปรียบเทียบการกระจายตัวขนาดของรูพูนที่พบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยังไม่ได้ผ่านการใช้งานและผ่านการใช้งานในสถานะที่แตกต่างกัน

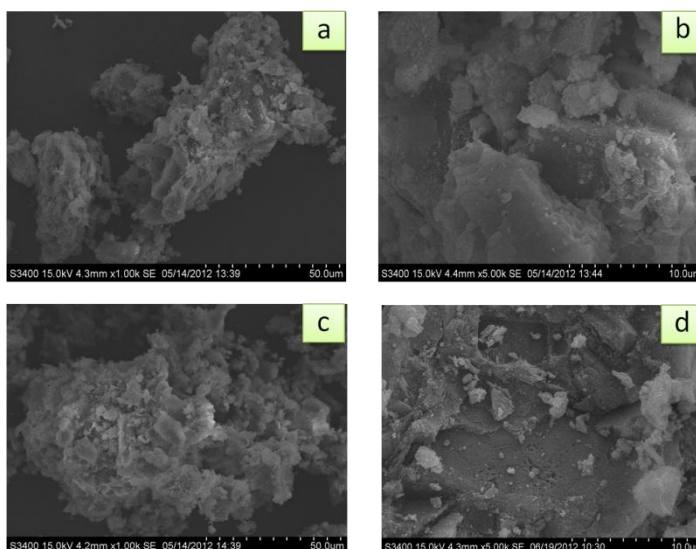
สำหรับค่าเฉลี่ยขนาดของรูพูนแบบที่ 3 พบว่ามีขนาดมากที่สุด จากผลของ XRD ของแบบที่ 3 นั้นเราพบแล้วว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาแบบที่ 3 ได้เกิดการเสื่อมสภาพจากการเปลี่ยนแปลงเฟส ผลของการเปลี่ยนแปลงเฟสนี้จะมีผลทำให้ขนาดของรูพูนเฉลี่ยตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาแบบที่ 3

สูงสุด เพราะมีผลกระทบของการเสื่อมสภาพที่มากกว่าแบบอื่นๆ ดังรูปที่ 4.9 ที่แสดงให้เห็นการเปรียบเทียบว่ารูปทรงที่มีขนาดเล็กนั้นจะพบว่ามีพื้นที่ที่เจือปนน้อยลงมาก

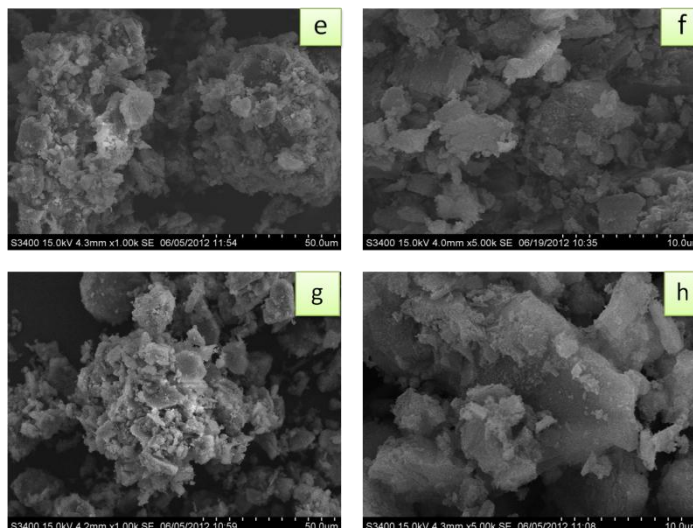
4.1.5 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและเอ็กซ์เรย์สเปกโตรสโกปีแบบกระจายพลังงาน (SEM-EDX)

ผลการศึกษาโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและเอ็กซ์เรย์สเปกโตรสโกปีแบบกระจายพลังงาน โดยจะทำการศึกษาในช่วง 500 - 20,000 เท่า ผลจากการวิเคราะห์ศึกษาหาความแตกต่างของสัณฐานวิทยา นั้นทางผู้วิจัยไม่ได้พบ ความแตกต่างทางสัณฐานวิทยาอย่างเห็นได้เด่นชัด ถึงแม้ว่าจากการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วย XRD จะพบว่ามีโครงสร้างผลึกที่แตกต่างกันแล้วก็ตาม ทั้งนี้อาจจะเนื่องมาจาก การค้นหาความแตกต่างของสัณฐานวิทยายังไม่ดีพอ เนื่องจากความละเอียดที่สูงที่จะพบความแตกต่างอย่างเห็นได้ชัด เพราะจะมีผลึกผสมกันหลายชนิดในตัวเร่งปฏิกิริยาที่เราสนใจนั้นๆ ดังรูปที่ 4.10 และ 4.11

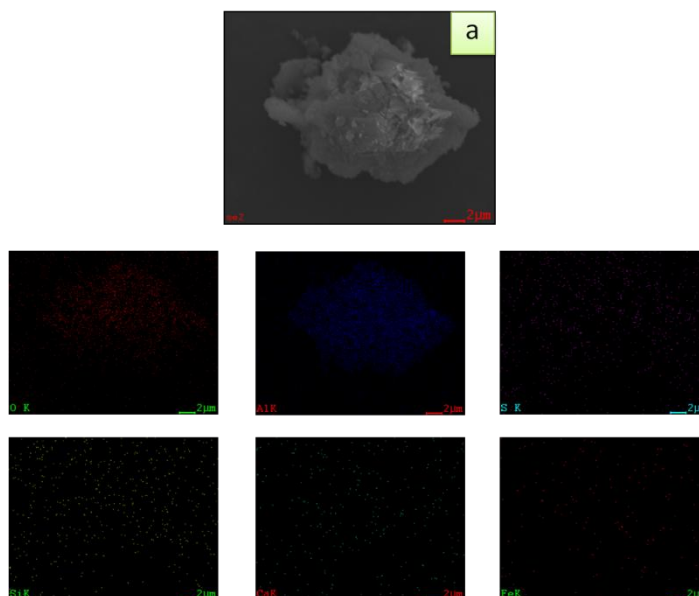
ในส่วนของการศึกษาเอ็กซ์เรย์สเปกโตรสโกปีแบบการกระจายพลังงาน โดยจะทำการศึกษาที่ก่าดัขยาย 20,000 เท่า โดยจะศึกษาการกระจายของธาตุ ออกซิเจน, อะลูมิเนียม, กำมะถัน, ซิลิกา, แคลเซียมและเหล็ก พบว่า การกระจายตัวของธาตุ ออกซิเจน และ อะลูมิเนียมมีการกระจายตัว อย่างชัดเจน ส่วนการกระจายของธาตุ กำมะถัน, ซิลิกา, แคลเซียม และ เหล็ก ไม่ได้พบการกระจายตัวที่เห็นได้อย่างชัดเจน ดังรูป 4.12 – 4.15



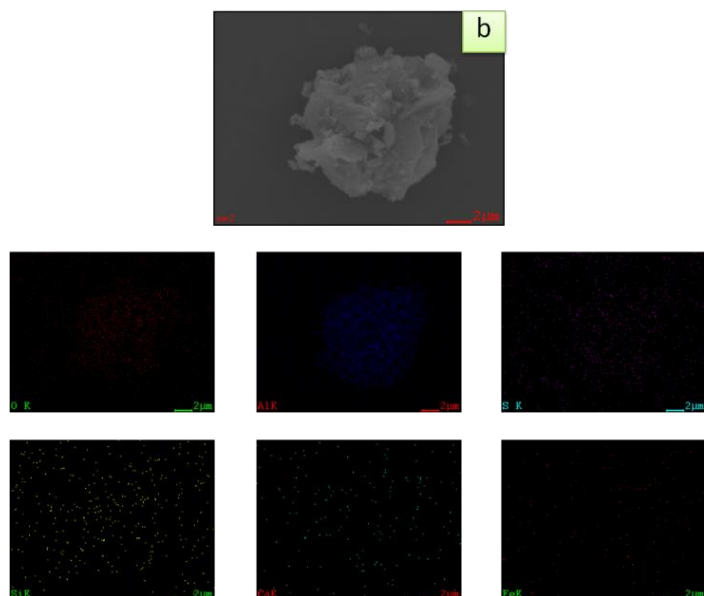
รูปที่ 4.10 แสดงสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาโดยที่ “a” และ “b” fresh alumina, “c” และ “d” R-I alumina



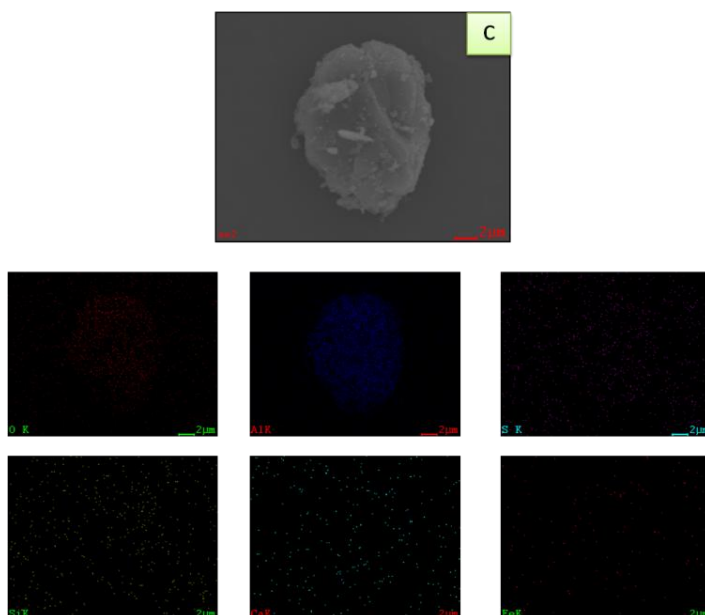
รูปที่ 4.11 แสดงสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาโดยที่ “e” และ “f” R-II alumina, “g” และ “h” R-III alumina



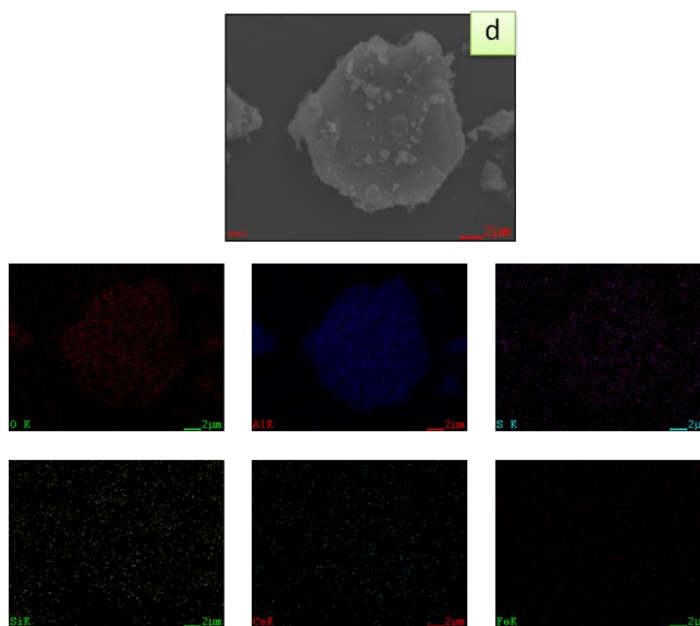
รูปที่ 4.12 แสดงผลของการกระจายตัวของธาตุ อะลูมิเนียม, ออกซิเจน, กำมะถัน, ซิลิกา, แคลเซียม และ เหล็กของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยังไม่ได้ถูกใช้งาน (fresh alumina)



รูปที่ 4.13 แสดงผลของการกระจายตัวของธาตุ อะลูมิเนียม, ออกซิเจน, กำมะถัน, ซิลิกา, แคลเซียม และ เหล็กของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกใช้งานแบบที่ 1 (R-I)



รูปที่ 4.14 แสดงผลของการกระจายตัวของธาตุ อะลูมิเนียม, ออกซิเจน, กำมะถัน, ซิลิกา, แคลเซียม และ เหล็กของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกใช้งานแบบที่ 2 (R-II)



รูปที่ 4.15 แสดงผลของการกระจายตัวของธาตุ อะลูมิเนียม, ออกซิเจน, กำมะถัน, ซิลิกา, แคลเซียม และ เหล็กของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกใช้งานแบบที่ 3 (R-III)

4.1.6 เครื่องมือวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุ (CHN/O)

การทดลองวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุในครั้งนี้จะศึกษาหาธาตุ คาร์บอน, ไฮโดรเจน และไนโตรเจน การทดลองนี้จะทดลองภายใต้สมมุติฐานของการเสื่อมสภาพแบบ BTX Degradation ที่ซึ่งมีหมู่ฟังก์ชันประกอบของไฮโดรคาร์บอนกับกำมะถันเคลือบพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่ถูกใช้งานแล้ว สารปนเปื้อนนี้จะถูกเรียกว่า “Carsul Junk” การเกิดขึ้นของสารปนเปื้อนนี้จะสามารถเกิดขึ้นได้จากการมีสารประกอบไฮโดรคาร์บอนในระบบที่เข้าสู่กระบวนการคลอส เมื่อนำมาศึกษาจะพบ % ของธาตุคาร์บอน, ไฮโดรเจนและไนโตรเจนได้ผลดังตารางที่ 4.3

จากผลการทดลองจะเห็นว่า เปอร์เซ็นธาตุคาร์บอนตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่ยังไม่ถูกใช้งานมีเปอร์เซ็นต์มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกใช้งานแล้วทุกสภาวะ ดังนั้นสามารถสรุปได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่ถูกใช้งานไม่ได้เกิดการเสื่อมสภาพเนื่องมาจากสารปนเปื้อนที่เกี่ยวข้องกับองค์ประกอบของไฮโดรคาร์บอน (BTX Degradation) ในความเป็นไปได้ของผลลัพธ์นี้ก็เพราะว่าขั้นตอนการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนหยุดกระบวนการผลิตนั้นสามารถกำจัดองค์ประกอบของ

หมู่ไฮโดรคาร์บอนได้หมด หรืออาจจะเป็นไปได้ว่าองค์ประกอบของไฮโดรคาร์บอนที่มีอยู่ในกระบวนการกลั่นนั้นน้อยมาก จึงไม่เกิดการเสื่อมสภาพของสารปนเปื้อนที่เกี่ยวข้องกับคาร์บอนนี้

Sample	%C	%H	%N
Al ₂ O ₃			
Fresh	0.38	0.34	0
R-I	0.16	0.32	0.02
R-II	0.05	0.65	0.03
R-III	0.03	0.04	0.01

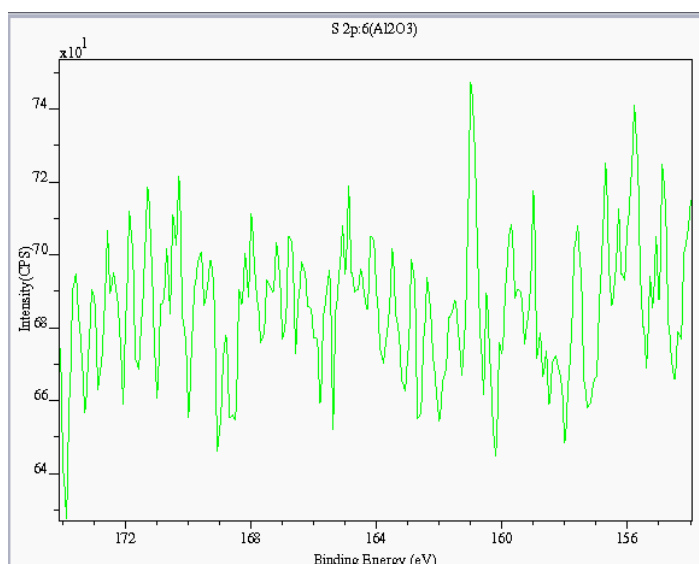
ตารางที่ 4.3 แสดงเปอร์เซ็นต์ธาตุคาร์บอน, ไฮโดรเจน และ ไนโตรเจนที่มีอยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยา

สำหรับผลของเปอร์เซ็นต์ของธาตุไฮโดรเจนไม่ได้ถูกนำมาศึกษาวิเคราะห์ เนื่องมาจากว่ามีผลของความคลาดเคลื่อนเนื่องมาจากการเก็บสารตัวอย่างที่เกิดความชื้นของการวัดผลได้ และผลของเปอร์เซ็นต์ไนโตรเจนก็พบอีกว่าไม่มีผลทางนัยยะสำคัญนี้

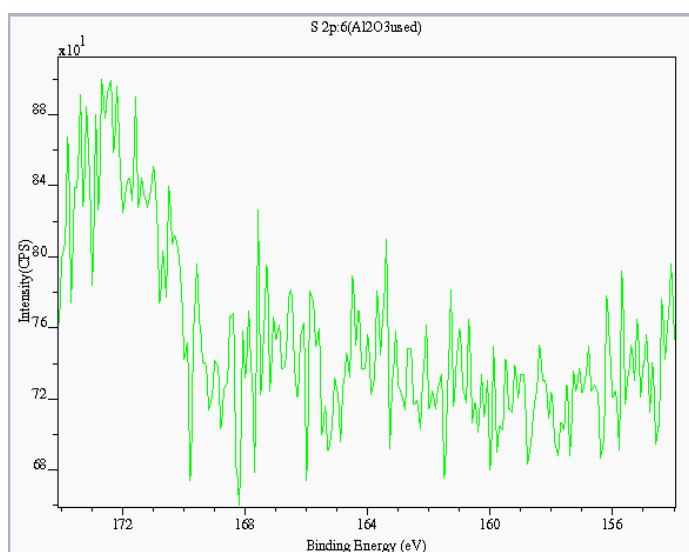
4.1.7 เครื่องเอ็กซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโคปี (XPS)

เครื่องมือ XPS ใช้สำหรับวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีที่เกิดขึ้นของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยพันธะและการปลดปล่อยพลังงานอิเล็กตรอนของธาตุชั้นต่างๆนั้น สามารถวิเคราะห์ได้ด้วยวิธีนี้ ซึ่งผลการทดลองจะแสดงในรูปที่ 4.16 - 4.19 โดยได้แสดงถึงการปลดปล่อยพลังงานของธาตุกำมะถันที่ออกจากตัวเร่งปฏิกิริยา

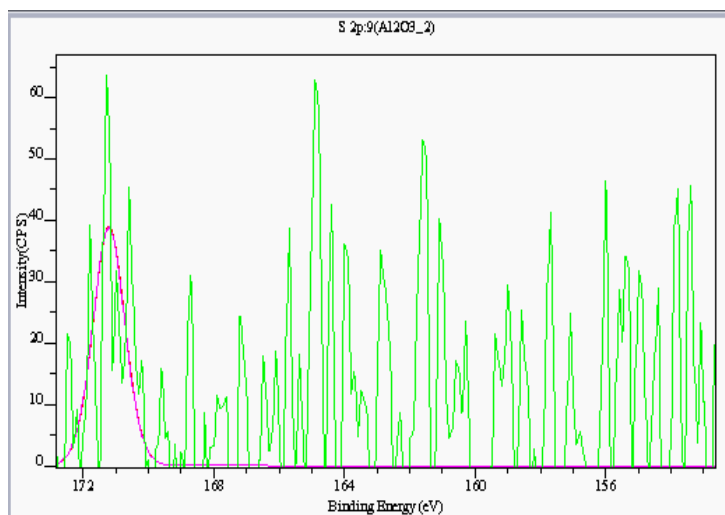
จากผลการวิเคราะห์จะเห็นว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่ยังไม่ได้ใช้งานและตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกใช้งานแบบที่ 3 ไม่ได้เกิดพีคที่แตกต่างกันชัดเจน ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาแบบที่ 1 นั้นได้เกิดที่เกิดขึ้นคือช่วงประมาณ 172 อิเล็กตรอนโวลต์ พีคที่เกิดขึ้นนั้นได้ใกล้เคียงกับพีค 171.8 และ 171.2 อิเล็กตรอนโวลต์ที่เกี่ยวข้องกับ S 2p_{1/2} และ S 2p_{3/2} ที่เกิดขึ้น ซึ่งการเกิดพีคนี้คือการพบองค์ประกอบของสารเจือปนในหมู่ของ -SO₄ [22] ที่เกิดขึ้น ซึ่งผลที่ได้นี้สอดคล้องกับผลของ XRD ที่มีโครงสร้างผลึกของ Romerite/szomolnokite (Fe²⁺SO₄ * 4H₂O / Fe²⁺SO₄ * 1H₂O) ซึ่งเป็นหมู่-SO₄ เช่นเดียวกัน



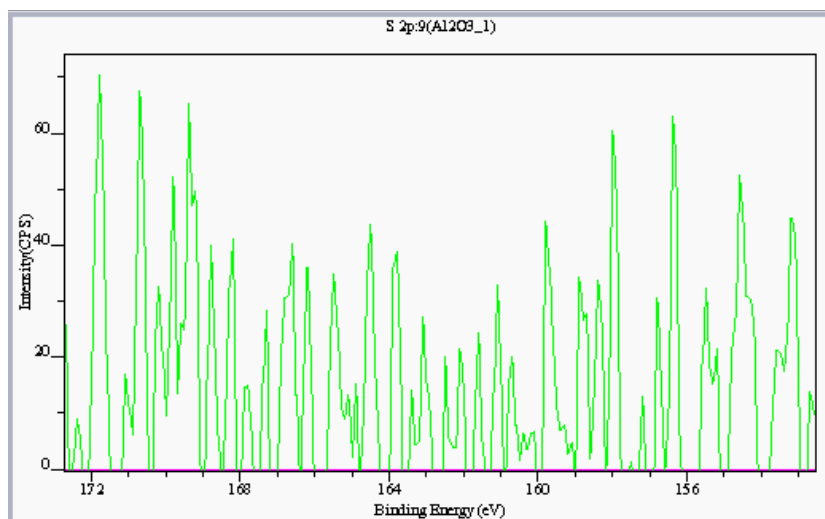
รูปที่ 4.16 แสดงผลวิเคราะห์ XPS ของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่ยังไม่ได้ถูกใช้งานสำหรับการหาองค์ประกอบของธาตุกำมะถัน



รูปที่ 4.17 แสดงผลวิเคราะห์ XPS ของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่ถูกใช้งานแบบที่ 1 (R-I) สำหรับการหาองค์ประกอบของธาตุกำมะถัน



รูปที่ 4.18 แสดงผลวิเคราะห์ XPS ของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่ถูกใช้งานแบบที่ 2 (R-II) สำหรับการหาคู่ประกอบของธาตุกำมะถัน



รูปที่ 4.19 แสดงผลวิเคราะห์ XPS ของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่ถูกใช้งานแบบที่ 3 (R-III) สำหรับการหาคู่ประกอบของธาตุกำมะถัน

ในขณะที่เดียวกันตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาแบบที่ 2 แม้จะไม่ได้เจือพีคที่ชัดเจนแต่เมื่อนำมา deconvolution จะพบพีคที่ประมาณ 171.2 อิเล็กตรอนโวลต์ ที่ซึ่งเป็นพีคที่เกี่ยวข้อกับหมู่ของ SO_4 เช่นเดียวกับกับแบบที่ 2

4.2 ผลการศึกษาการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาโดยการชะล้างด้วยสารละลาย โซเดียมไฮดรอกไซด์ และ สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์

เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่ถูกใช้งานแล้วแบบต่างๆก็นำมาทดสอบฟื้นฟูด้วย สารละลาย โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) ที่ความเข้มข้น 0.5 Molarity และ 1.0 Molarity จากนั้นจะถูกนำมาตรวจวิเคราะห์หาองค์ประกอบของธาตุที่เกิดขึ้นใน แต่ละตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานแบบต่างๆกัน

การชำระล้างด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) ถูกตั้งสมมุติฐานว่าสามารถกำจัดกำมะถันและองค์ประกอบของกำมะถันที่อยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยา [17,23] ผลของการชำระล้างนี้จะสามารถฟื้นฟูการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาจาก กำมะถันและหมู่กำมะถันที่สะสมในตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นการวิเคราะห์ด้วยผลของเครื่อง XRF จึง ถูกวิเคราะห์หาองค์ประกอบของธาตุในครั้งนี้ โดยเฉพาะอย่างยิ่ง องค์ประกอบของกำมะถัน

Chemical Composition (%)	Al_2O_3 (R-I)				
	No Solvent	NaOH		H_2O_2	
		0.5 M	1 M	0.5 M	1 M
Na_2O	0.264	4.24	7.61	0.12	0.08
Al_2O_3	83.2	87.24	85.65	85.53	85.96
SiO_2	0.19	0.39	0.81	0.08	0.13
SO_3	16.025	7.89	5.76	14.13	13.72
Cl	-	0.03	-	-	-
CaO	0.137	0.1	0.12	0.07	0.07
Fe_2O_3	0.184	0.09	0.05	0.06	0.04

ตาราง 4.4 ผลขององค์ประกอบทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาแบบที่ 1 (R-I) ที่ผ่านการฟื้นฟูด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ความเข้มข้นต่างๆกัน เทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาแบบที่ 1 (R-I) ที่ยังไม่ผ่านการฟื้นฟู

จากผลการทดลองการชำระล้างตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยสารละลาย โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) ด้วยที่ผ่านการใช้งานในรูปแบบต่าง ๆ กันดังตารางที่ 4.4 – 4.6 พบว่า สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) สามารถกำจัดกัมมะถันในตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดีมาก และเมื่อยังเพิ่มความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ยิ่งพบว่าองค์ประกอบของกัมมะถันลดลงอย่างเห็นได้ชัด โดยในทุกๆตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานแล้วหลายๆแบบนั้นจะสามารถกำจัดได้มากกว่า 50 % ขึ้นไป โดยเฉพาะในตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานแบบที่ 1 นั้นกำจัดถึง 80 -85 % ดังตารางที่ 4.7 แต่อย่างไรก็ตาม การเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์นั้น ก็พบว่าผลที่เป็นองค์ประกอบของโซเดียมเพิ่มขึ้นตามไปด้วย

Chemical Composition (%)	Al_2O_3 (R-II)				
	No Solvent	NaOH		H_2O_2	
		0.5 M	1 M	0.5 M	1 M
Na_2O	0.418	3.69	5.86	0.09	0.12
Al_2O_3	89.046	90.98	90.23	90.06	89.29
SiO_2	0.226	0.55	0.85	0.11	0.1
SO_3	10.098	4.66	2.9	9.61	10.35
K_2O	0.018	-	-	-	-
CaO	0.093	0.1	0.11	0.06	0.08
Fe_2O_3	0.046	0.02	0.04	0.07	0.06
P_2O_5	0.048	-	-	-	-
NiO	0.009	-	-	-	-

ตาราง 4.5 ผลขององค์ประกอบทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาแบบที่ 2 (R-II) ที่ผ่านการฟื้นฟูด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ความเข้มข้นต่างๆกัน เทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาแบบที่ 1 (R-II) ที่ยังไม่ผ่านการฟื้นฟู

ในการชำระล้างด้วยสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) จากตารางที่ 4.4 - 4.6 พบว่า หลังจากชำระล้างตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) แล้วแม้จะมีองค์ประกอบขององค์ประกอบกัมมะถันลดลง แต่อย่างไรก็ตาม การลดลงองค์ประกอบของกัมมะถันไม่ได้ชัดเจนมากนัก โดยเฉพาะอย่างยิ่งตัวเร่งปฏิกิริยาแบบที่ 2 ที่ความเข้มข้น 1.0 M พบว่ากลับมีองค์ประกอบของกัมมะถันเพิ่มขึ้น ในตารางที่ 4.7 ดังนั้นนี่คือผลที่ไม่ชัดเจนเหมือนสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ชัดเจนว่าองค์ประกอบของกัมมะถันลดลงมากกว่า จากผลลัพท์นี้

จึงสรุปได้ สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ไม่สามารถกำจัดกำมะถันออกจากตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาได้ที่ความเข้มข้น 0.5 Molarity และ 1.0 Molarity ได้

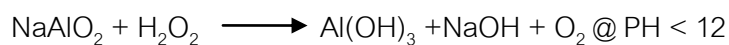
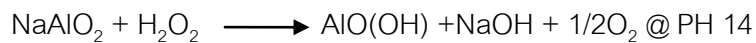
Chemical Composition (%)	Al ₂ O ₃ (R-III)				
	No Solvent	NaOH		H ₂ O ₂	
		0.5 M	1 M	0.5 M	1 M
Na ₂ O	0.566	3.08	7.09	-	0.12
Al ₂ O ₃	93.986	95.45	90.92	95.82	95.26
SiO ₂	0.229	0.58	0.85	0.11	0.21
SO ₃	4.894	0.73	0.96	3.97	4.32
K ₂ O	0.04	-	-	0.01	-
CaO	0.116	0.15	0.14	0.06	0.66
Fe ₂ O ₃	0.073	-	0.03	0.03	0.03
NiO	0.009	0.01	-	-	-

ตาราง 4.6 ผลขององค์ประกอบทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาแบบที่ 3 (R-III) ที่ผ่านการฟื้นฟูด้วยสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ความเข้มข้นต่างๆกัน เทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาแบบที่ 1 (R-III) ที่ยังไม่ผ่านการฟื้นฟู

Sample	% sulfur reduced (SO ₃)			
	NaOH		H ₂ O ₂	
	0.5 M	1.0 M	0.5 M	1.0 M
R-I	50.76	64.06	11.83	14.38
R-II	53.85	71.28	4.83	-2.50
R-III	85.08	80.38	18.88	11.73

ตารางที่ 4.7 แสดงถึงการลดลงเปอร์เซ็นต์ขององค์ประกอบของกำมะถันที่วัดผลจากเครื่อง XRF จากตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการชะล้างด้วยสารละลายชนิดและความเข้มข้นต่างๆกันเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยังไม่ได้ผ่านการชะล้าง

อย่างไรก็ตามเป็นที่น่าสังเกตว่าการชะล้างด้วยสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) นั้นพบว่าองค์ประกอบของธาตุโซเดียมลดลงอย่างชัดเจนทั้งสองความเข้มข้นคือ 0.5 และ 1.0 Molarity ทั้งนี้ในทฤษฎีที่เป็นไปได้ก็เนื่องมาจาก สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์สามารถกำจัด ผลึกโซเดียมที่มีอยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาได้อยู่แล้วดังปฏิกิริยาต่อไปนี้ [24]



บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

5.1.1 พบการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่ใช้งานในกระบวนการคลอสเนื่องมาจากการอุดตันรูพรุนของกำมะถัน (Sulfur condensation blocking) และการเกิดขึ้นของหมู่ซัลเฟตที่เกิดขึ้น

5.1.2 การฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาจากการหยุดกระบวนการผลิตด้วยลมร้อน พบว่า อุณหภูมิมีผลอย่างมากในการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยา โดยการควบคุมอุณหภูมิในการฟื้นฟูนั้น ต้องไม่เกิน 500 องศาเซลเซียส เพราะจะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาเกิดการเสื่อมสภาพเนื่องมาจากการเปลี่ยนแปลงเฟสได้ (Phase Transformation) แต่การควบคุมอุณหภูมิการหยุดกระบวนการผลิตนั้นต้องไม่น้อยไปกว่า 200 องศาเซลเซียส เพราะจะไม่สามารถกำจัดหมู่ของกำมะถันได้หมดไปคือ Romerite/szomolnokite ($\text{Fe}^{2+}\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} / \text{Fe}^{2+}\text{SO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$)

5.1.3 จากการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนหยุดกระบวนการผลิตดีพอที่จะสามารถกำจัดหมู่ไฮโดรคาร์บอนได้หรือในกระบวนการคลอสในระบบนี้ไม่มีหมู่ไฮโดรคาร์บอนมากนัก

5.1.4 การฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ สามารถกำจัดกำมะถันที่มีอยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาได้ อย่างไรก็ตามการเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์พบว่า จะเกิดองค์ประกอบของธาตุโซเดียมเพิ่มขึ้น

5.1.5 การฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ไม่สามารถกำจัดกำมะถันที่มีอยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาได้อย่างมีนัยยะสำคัญ นอกจากนี้ยังพบอีกว่า การล้างด้วยสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์นั้นจะมีผลทำให้องค์ประกอบของธาตุโซเดียมลดลงอย่างมีนัยยะสำคัญ

5.2 ข้อเสนอแนะ

5.3.1. ควรมีการทดสอบหาอุณหภูมิที่เหมาะสมในการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยา คือ ช่วงอุณหภูมิระหว่าง 200 – 500 องศาเซลเซียส ว่าช่วงไหนของอุณหภูมิสามารถกำจัดกำมะถันได้ดีที่สุดที่ไม่เกิดการเสื่อมสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาแบบการเปลี่ยนเฟส (Phase Transformation)

5.3.2. ควรจะมีการทดลองควบคุมอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาจากตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละส่วน (converter) เพื่อที่จะได้ conversion ของกระบวนการคลอสดี้ที่ดีที่สุด

5.3.3. แนวทางการทดสอบการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยสารละลายเป็นแนวทางที่น่าสนใจเป็นอย่างมาก แต่อย่างไรก็ตาม ในทางปฏิบัติ ต้องคำนึงถึงต้นทุนของสารละลายที่จะใช้ฟื้นฟู รวมถึงราคาของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด นอกจากนี้ การทดลองควรมีการควบคุมตัวแปรอื่นๆ เพื่อที่จะได้การฟื้นฟูที่เหมาะสมที่สุด เช่น อุณหภูมิ, ระยะเวลาในการฟื้นฟู, ความเร็วรอบ, ความเข้มข้นของสารละลาย รวมไปถึงสารละลายชนิดใหม่ๆ ที่นำมาทดสอบ

5.3.4. การออกแบบการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยสารละลายต่างๆที่ใช้ในโรงงานอุตสาหกรรมจริง นั้นต้องคำนึงถึงต้นทุน ความคุ้มค่า และการยืดอายุการใช้งานจริงด้วย และการออกแบบ แนวทางความเป็นไปได้ในการฟื้นฟูปริมาณมากๆ

รายการอ้างอิง

- [1] Ribhi El-Bishtawi, No'man Haimour. Claus recycle with double combustion process. Fuel Processing Thechnology 86 (2004): 245 – 260
- [2] Stephen N. Massie. Sulfiding of Tail Gas Catalyst. Brimstone Sulfur Recovery Symposium 11 – 14 (2007): 1-6
- [3] Clark, P.D. Sulfur and hydrogen sulfide recovery. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology (2006)
- [4] ZareNeahad, B., and Hosseinpour, N. Evaluation of different alternatives for increasing the reaction furnace temperature of Claus SRU by chemical equilibrium calculation. Applied Thermal Engineering 28 (2008):738-744
- [5] Zagoruiko, A.N., and Matros, Yu.Sh. Mathematical modeling of Claus reactors undergoing sulfur condensation and evaporation. Chemical Engineering Journal (2002):73-88
- [6] Christophe Nedez, Jean-Louis Ray. New concept for a new generation Claus alumina. Catalyst Today 29 (1996) 139 -142
- [7] Bahman ZareNezhad. An investigation on the most important influencing parameters regarding the selection of the proper catalysts for Claus SRU converters. Journal of Industrial and Engineering Chemistry 15 (2009):1-6.
- [8] Gavin McIntyre, Lili LyddonSang. Claus Sulfur Recovery Option. Petroleum technology Quarterly Spring (1997):57-61
- [9] Schoofs, G.R. Sulfur Condensation in Claus Catalyst. Hydrocarbon process (1985):1-6.

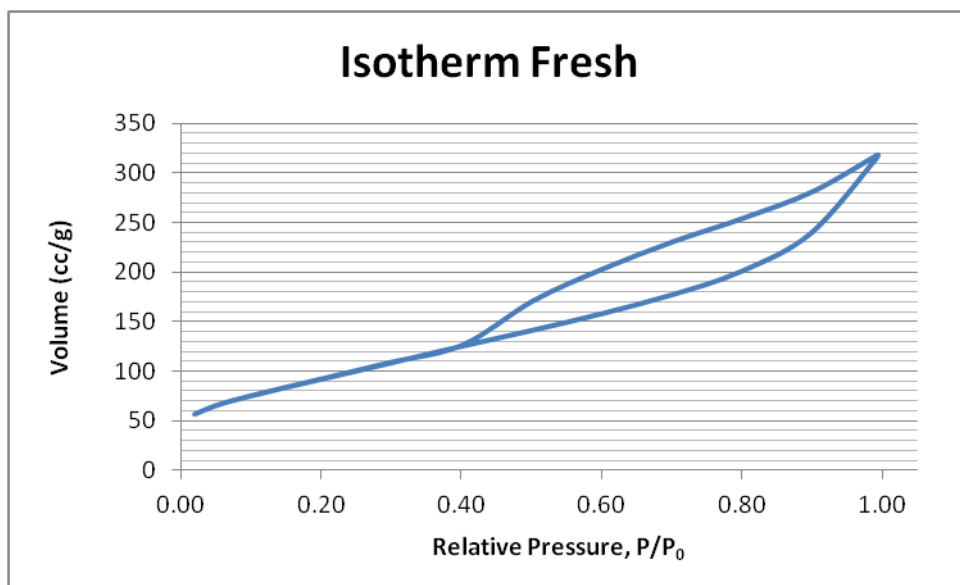
- [10] Clark, P.D., and others. Studies on sulfate formation during the conversion of H₂S and SO₂ to sulfur over activated alumina. Applied Catalysis A: General 235 (2002): 61 - 69.
- [11] Paneda, M., and Palacios J.M. The effect of surface and thermal treatments on gamma-Al₂O₃ as a catalyst of the Claus reaction at low temperature Applied Catalysis A: General 158 (1997): 307 -321
- [12] Kalinkin, P.N., Kovalenko, O.N., and Platonov, O.I. Analysis of the Deactivation of Claus Alumina Catalyst During Its Industrial Exploitation. Catalyst in Industry, Vol 3, No. 2 (2011): 183 – 188
- [13] Oberlander R.K., Aluminas for Catalysts, in Applied Industrial Catalysis, ed. B.E.Leach.Academic Press, vol. 3 chapter 4.(1984)
- [14] Clark, P.D., Dowling, N.I., Huang, M. Conversion of CS₂ and COS over alumina and titania under Claus process conditions: reaction with H₂O and SO₂. Applied Catalysis B: Environmental 31 (2001): 107 – 112
- [15] Alvarez, E., Mendioroz, S., Munoz, V., and Palacios, J.M. Sulphur recovery from sour gas by using a modified low-temperature Claus process on sepiolite. Applied Catalysis B: Environmental 9 (1996):179 – 199
- [16] Isabel Guijarro, M., Sagrario Mendioroz, Vicenta Munoz. Deactivation by fouling of a new catalyst for the low temperature Claus process. Applied Catalysis A: General 132 (1995): 335 – 351

- [17] Zacheria M. George. Regeneration process for poisoned Claus Alumina Catalyst, Including NaOH Activation. Alberta Research Council (1983): 471,198.
- [18] Seyyed Ya'ghoob Hosseini and Mohammad Reza Khosravi Nikou. Investigation the Effect of Temperature and Weight Hourly Space Velocity in Dimethyl Ether Synthesis from Methanol over the Nano-Sized Acidic Gamma-Alumina Catalyst. Journal of American Science (2012):8(3)
- [19] Guijuan Ji and others. Hydrothermal synthesis of hierarchical micron flower-like γ -AlOOH and γ -Al₂O₃ superstructures from oil shale ash. Power Technology 215 – 216 (2012): 54 - 58
- [20] Brown, A.J., Bish, D.L., and Bishop, J.L. DEHYDRATION OF FERROUS SULFATES MONITORED BY XRD – IMPLICATIONS FOR CHEMIN. Lunar and Planetary Science XXXIX (2008)
- [21] Santos, P.S., Santos, H.S., and Toledo, S. P. Mater. Res. 3 (2000) 104-1114
- [22] SAI RAM, M., PALANIAPPAN, S. A process for the preparation of polyaniline salt doped with acid and surfactant groups using benzoyl peroxide. JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE 39 (2004) 3069 - 3077
- [23] Anna Szymczycha-Madeja. Kinetics of Mo, Ni, V and Al leaching from a spent hydrodesulphurization catalyst in a solution containing oxalic acid and hydrogen peroxide. Journal of Hazardous Materials 186 (2011): 2157 – 2161
- [24] Barakat, M.A., El-Sheikh, S.M., and Farghly, F.E. Regeneration of spent alkali from aluminum washing. Separation and Purification Technology 46 (2005) 214 – 218

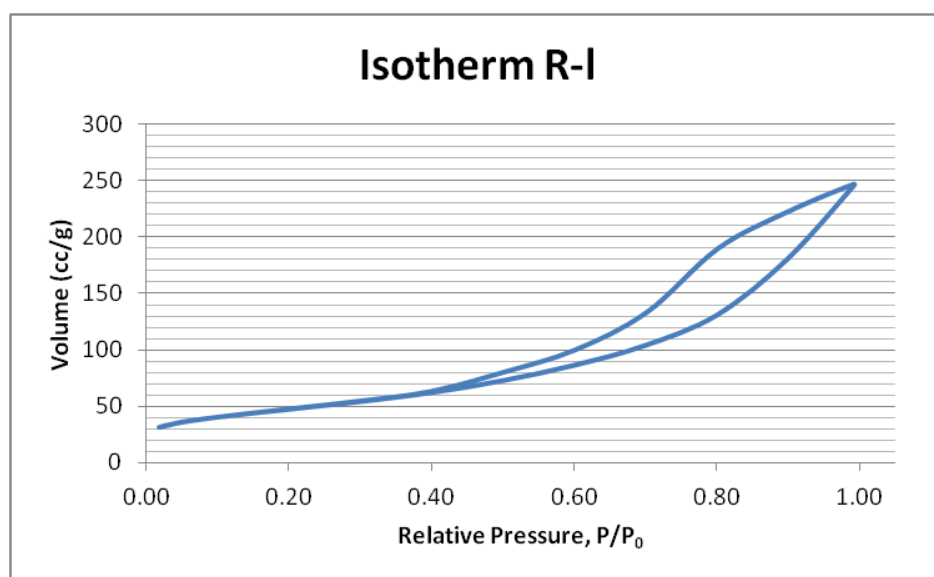
ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

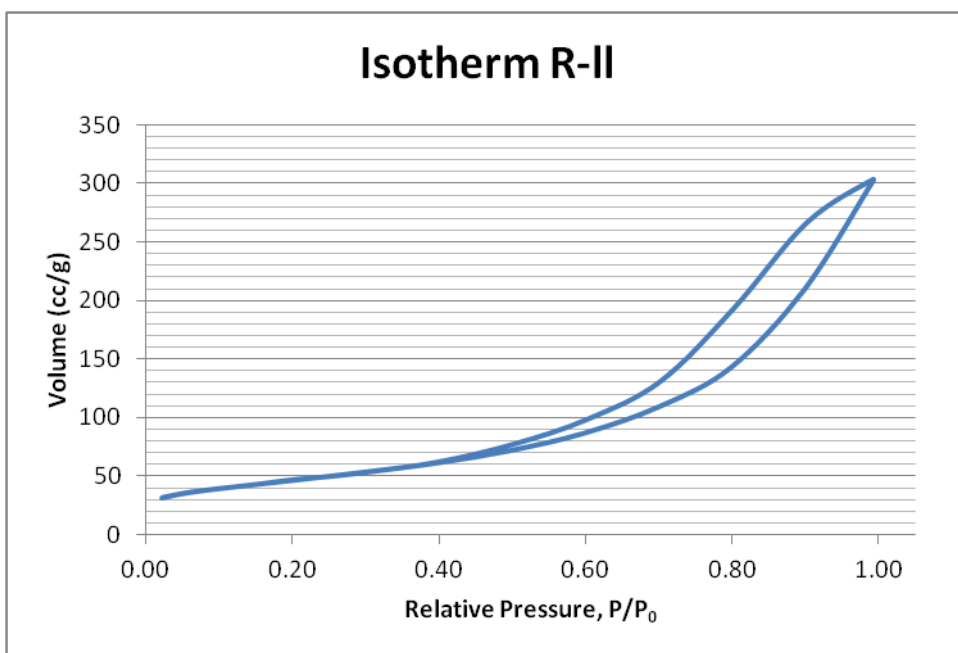
แสดงผลของ Isotherm และ Pore size distribution ของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่ยังไม่ได้
ผ่านการใช้งานและผ่านการใช้งานแล้วในรูปแบบต่างๆกัน



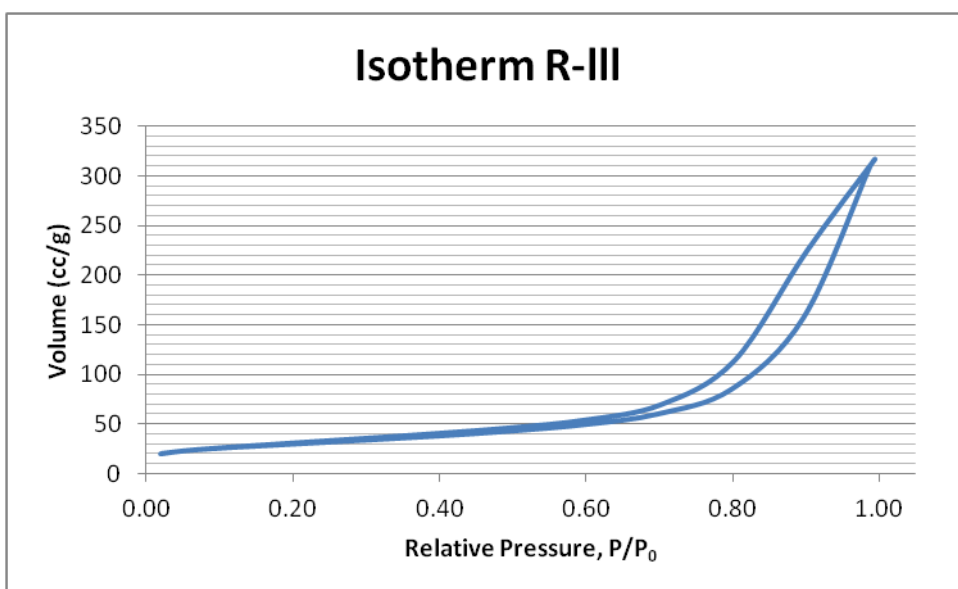
รูปที่ ก.1 แสดงผลของ isotherm ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่ยังไม่ได้ ใช้งาน (fresh)



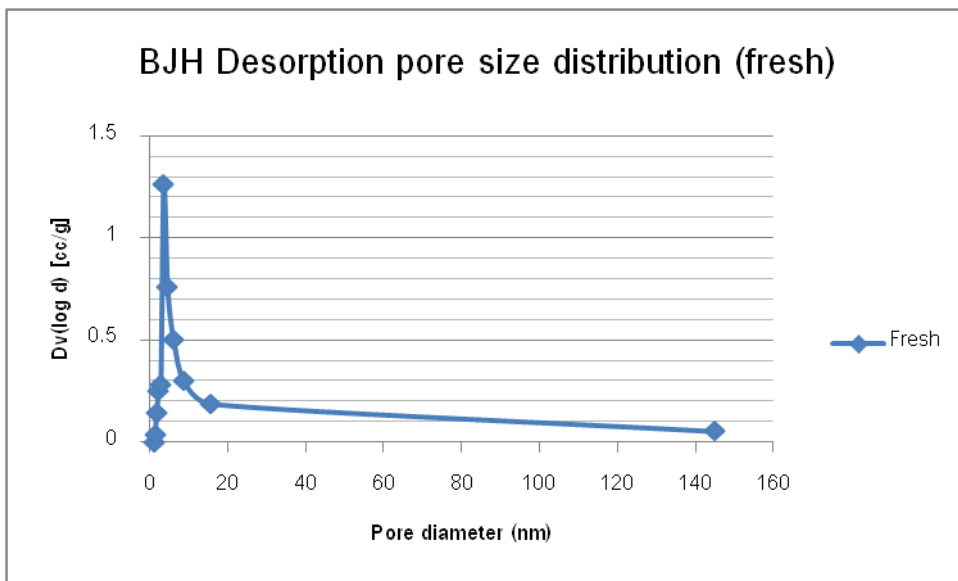
รูปที่ ก.2 แสดงผลของ isotherm ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาแบบที่ 1



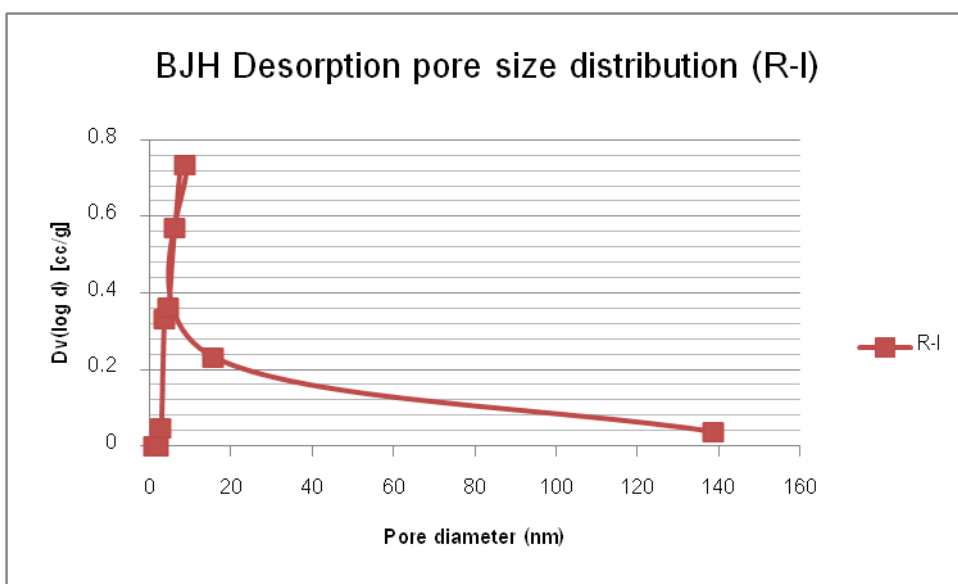
รูปที่ ก.3 แสดงผลของ isotherm ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาแบบที่ 2



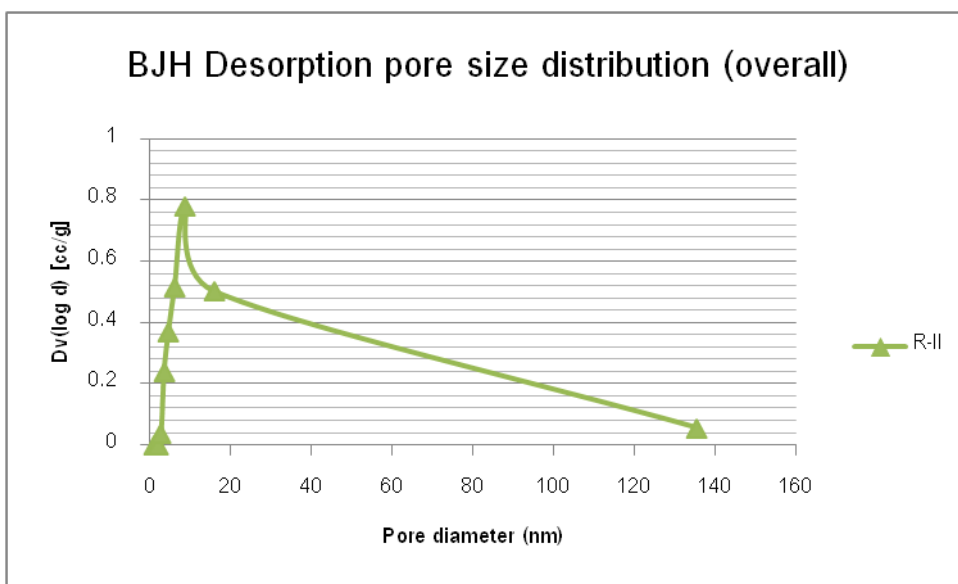
รูปที่ ก.3 แสดงผลของ isotherm ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาแบบที่ 3



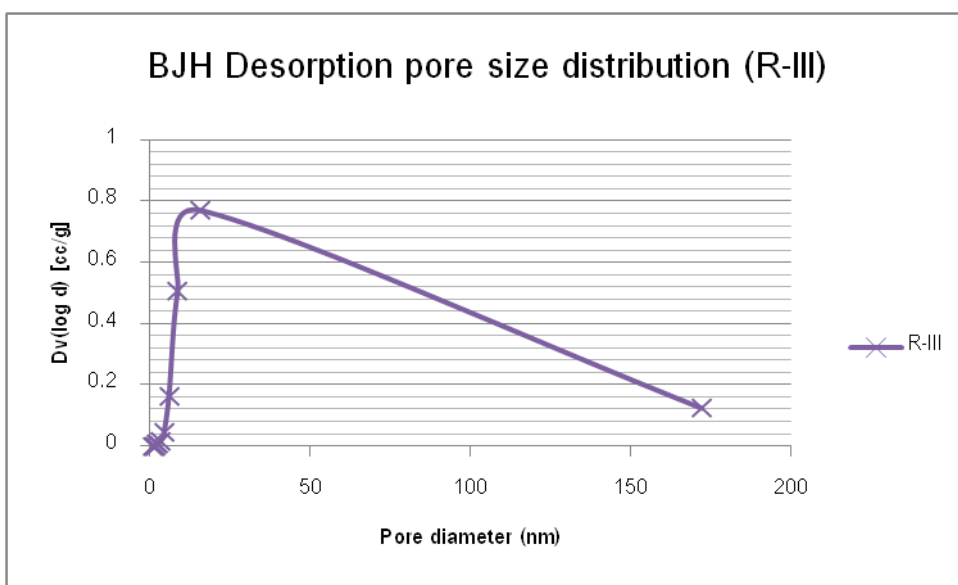
รูปที่ ก.4 แสดงผลของ การกระจายขนาดของรูพรุน ของตั้งเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่ยังไม่ได้ใช้งาน



รูปที่ ก.5 แสดงผลของ การกระจายขนาดของรูพรุน ของตั้งเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่ผ่านการใช้งานแล้วแบบที่ 1



รูปที่ ก.6 แสดงผลของ การกระจายขนาดของรูพรุน ของตังเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่ผ่านการใช้งาน แล้วแบบที่ 2



รูปที่ ก.7 แสดงผลของ การกระจายขนาดของรูพรุน ของตังเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่ผ่านการใช้งาน แล้วแบบที่ 3

ภาคผนวก ข

รูปถ่ายตัวอย่างตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยังไม่ได้ใช้งานและผ่านการใช้งานแล้วในสภาวะแตกต่างกันกับรูปถ่ายตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการฟื้นฟูแล้วตัวเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ ข.1 รูปถ่ายของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่ยังไม่ได้ผ่านการใช้งาน



รูปที่ ข.2 รูปถ่ายของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่ผ่านใช้งานแล้วแบบที่ 1



รูปที่ ข.3 รูปถ่ายของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่ผ่านใช้งานแล้วแบบที่ 2



รูปที่ ข.4 รูปถ่ายของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่ผ่านใช้งานแล้วแบบที่ 3



รูปที่ ข.5 รูปถ่ายของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาแบบที่ 1 ที่ผ่านการชะล้างด้วยสารละลายแล้ว



รูปที่ ข.6 รูปถ่ายของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาแบบที่ 2 ที่ผ่านการชะล้างด้วยสารละลายแล้ว

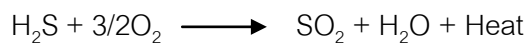


รูปที่ ข.7 รูปถ่ายของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาแบบที่ 3 ที่ผ่านการชะล้างสารละลายแล้ว

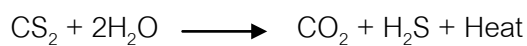
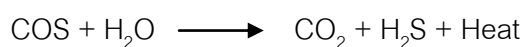
ภาคผนวก ค

Claus Reaction and Hydrolysis Reaction

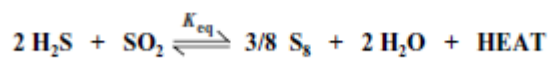
Claus Reaction



Hydrolysis Reaction



The Claus Reaction



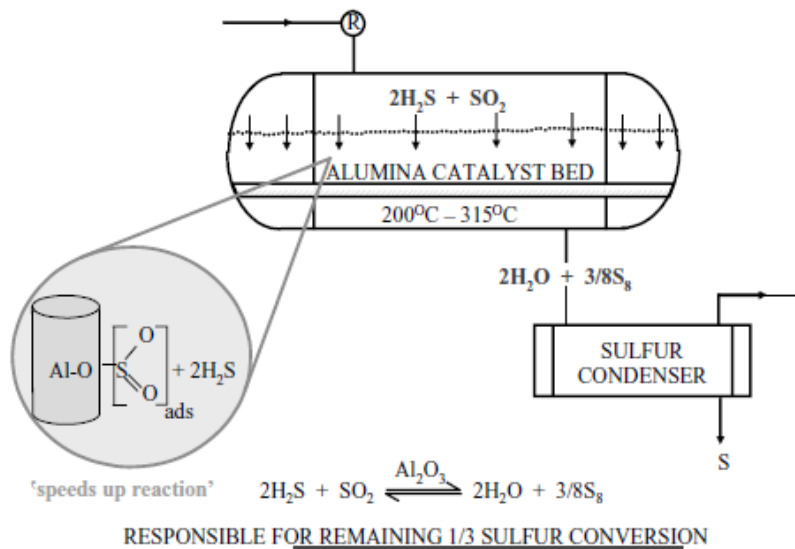
$$K_p = \frac{P_{\text{S}_8}^{3/8} P_{\text{H}_2\text{O}}^2}{P_{\text{H}_2\text{S}}^2 P_{\text{SO}_2}}$$

K varies with temperature

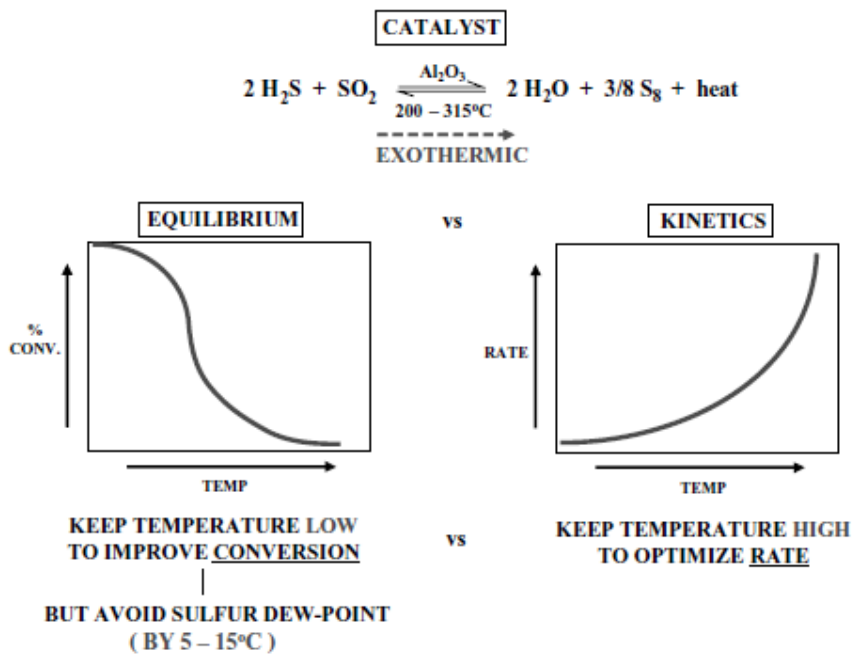
Temperature	K_p
120°C	1.26×10^8
200°C	4.84×10^5
300°C	4.41×10^3
400°C	175
500°C	16.9

becomes larger at lower temperatures for exothermic rxns
—
Le Chatelier's principle

รูปที่ ค.1 แสดงให้เห็นอัตราการเกิดปฏิกิริยาต่ออุณหภูมิจากสมการของ Le Chatelier



รูปที่ ค.2 แสดงให้เห็นถึงลักษณะภายในการเกิดปฏิกิริยาคลอสในตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินา



รูปที่ ค.3 แสดงถึงความสัมพันธ์ระหว่างค่า conversion ของกระบวนการคลอสและอัตราการเกิดปฏิกิริยาต่ออุณหภูมิ โดยปฏิกิริยาคลอสในตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน

ภาคผนวก ง

การเผยแพร่ผลงานวิจัย

นาย ธงชัย อยู่คำจันทร์ ได้นำเสนอผลงานเรื่อง “Deactivation of Al₂O₃ catalyst in Claus process and catalyst regeneration” ได้ตีพิมพ์ในวารสารงานประชุมวิชาการระดับชาติ มหาวิทยาลัยขอนแก่น วิทยาเขตหนองคาย ครั้งที่ 2 ประจำปี 2555

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นายธงชัย อยู่คำจันทร์ เกิดเมื่อวันที่ 18 กุมภาพันธ์ 2530 ที่จังหวัดอุดรธานี จบการศึกษา
ชั้นประถมที่ โรงเรียนอนุบาลอุดรธานีเมื่อปี 2542 ต่อมาได้ศึกษาระดับชั้นมัธยมศึกษาที่โรงเรียน
อุดรพิทยานุกูล จบสำเร็จการศึกษา มัธยมศึกษาปลายเมื่อปี 2548 และได้ศึกษาต่อระดับปริญญาตรีโดย
เรียนที่คณะวิศวกรรมศาสตร์ สาขา วิศวกรรมเคมี มหาวิทยาลัยขอนแก่น และจบการศึกษาระดับ
ปริญญาตรีเมื่อปี 2552

ปัจจุบัน 2555 ทำงานที่บริษัทไทยเรยอนจำกัด (มหาชน) ในตำแหน่งวิศวกรหัวหน้ากะ
(Shift-In-Charge) ที่แผนกควบคุมกระบวนการผลิต หน่วยผลิตสารคาร์บอนไดออกไซด์ จังหวัด
สระบุรี