การลดสารกำมะถันในน้ำมันดีเซลโดยกระบวนการออกซิเดชันและสกัดด้วยตัวทำละลาย

Desulfurization from Diesel Oil by Oxidation and Solvent Extraction

เยาวนาฏ ยกรัตน์

Yaovanart Yokrat

เลขหมู่ TP156.09 ย45 2544 ก.1

Bib Key 211275

26 มิ.ย. 2544

วิทยานิพนธ์วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี

มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

Master of Engineering Thesis in Chemical Engineering

Prince of Songkla University

2544

ชื่อวิทยานิพนธ์ การลดสารกำมะถันในน้ำมันดีเซลโดยกระบวนการออกซิเดชันและสกัดด้วยตัวทำละลาย

ผู้เขียน นางสาวเยาวนาฏ ยกรัตน์

สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี

คณะกรรมการที่ปรึกษา

.....ประธานกรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ชาคริต ทองอุไร)

.....กรรมการ
(ดร.จรัญ บุญกาญจน์)

คณะกรรมการสอบ

.....ประธานกรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ชาคริต ทองอุไร)

.....กรรมการ
(ดร.จรัญ บุญกาญจน์)

.....กรรมการ
(ดร.ลือพงศ์ แก้วศรีจันทร์)

.....กรรมการ
(ดร.สุรจิตร ทีฆสกุล)

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ อนุมัติให้นับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา ตามหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี

.....
(รองศาสตราจารย์ ดร.ปิติ ทฤษฎิคุณ)
คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

ชื่อวิทยานิพนธ์ การลดสารกำมะถันในน้ำมันดีเซลโดยกระบวนการออกซิเดชันและสกัดด้วยตัวทำละลาย

ผู้เขียน นางสาวเยาวนาฏ ยกรัตน์

สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี

ปีการศึกษา 2543

บทคัดย่อ

การศึกษาการลดสารกำมะถันในน้ำมันดีเซลโดยกระบวนการออกซิเดชันและสกัดด้วยตัวทำละลายนี้ เป็นการศึกษาถึงความเป็นไปได้ในการลดสารกำมะถันในน้ำมันดีเซลและสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมโรงกลั่นน้ำมันขนาดเล็ก โดยใช้โอโซนเป็นสารออกซิแดนซ์ เพื่อเปลี่ยนสารประกอบกำมะถันในน้ำมันดีเซลจากสภาพไม่มีขั้วให้เป็นสภาพมีขั้ว แล้วใช้ เมทานอลเป็นตัวทำละลายในการสกัด น้ำมันดีเซลที่ใช้ในการศึกษาครั้งนี้ ได้จากโรงกลั่นน้ำมันฝาง จังหวัดเชียงใหม่ ซึ่งมีปริมาณสารกำมะถัน 0.09 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

จากการศึกษาพบว่า มีความเป็นไปได้ที่จะพัฒนากระบวนการลดสารกำมะถันในน้ำมันดีเซลด้วยกระบวนการออกซิดีซัลฟูไรเซชัน (oxydesulfurization) จากระดับห้องปฏิบัติการมาสู่ระดับอุตสาหกรรม ซึ่งประสิทธิภาพการขจัดสารกำมะถันจะขึ้นอยู่กับประสิทธิภาพใน 2 หน่วยปฏิบัติการสำคัญ คือ หน่วยออกซิเดชันและหน่วยสกัด ผลการทดลองสรุปได้ว่าการดำเนินการนี้สามารถลดปริมาณสารกำมะถันในน้ำมันดีเซลลงให้เหลือน้อยกว่า 0.05 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักได้ตามเกณฑ์มาตรฐานกระทรวงพาณิชย์ และนอกจากนี้สมบัติพื้นฐานของน้ำมันดีเซลหลังผ่านกระบวนการไม่ได้เปลี่ยนไปอย่างมีนัยสำคัญ โดยค่าที่ทดสอบได้ยังอยู่ในเกณฑ์กำหนดตามคุณภาพของน้ำมันดีเซลสำหรับใช้กับเครื่องยนต์หมุนเร็วตามประกาศกระทรวงพาณิชย์ พุทธศักราช 2541

สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ได้รับ

Thesis Title	Desulfurization from Diesel Oil by Oxidation and Solvent Extraction
Author	Miss Yaovanart Yokrat
Major Program	Chemical Engineering
Academic Year	2000

Abstract

The desulfurization of diesel oil by oxidation and solvent extraction was studied. If effective, this process would have possible applications to a small refinery. Ozone was used as the oxidant for changing the sulfur component in diesel oil from non-polar to polar. Methanol was used as the extracting solvent. Oil from Fang refinery in Chiangmai province, containing 0.09% by weight, was used for this experiment.

The research indicated that it was possible to apply the oxydesulfurization process in laboratory testing to industrial plants. Efficiency of desulfurization depends on two main operating units. One is the oxidation unit and the other is the extraction unit. The results showed that the sulfur content in diesel oil could be reduced by 0.05% by weight, while the properties of the diesel oil after the oxydesulfurization process did not change significantly. The results were within the standard set by Ministry of Commerce in 1998 for diesel oil in high-speed engine.

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดีโดยความกรุณาให้คำปรึกษา เสนอแนวทางในการวิจัยและการตรวจแก้วิทยานิพนธ์ ตลอดจนชี้แนะแนวทางในการแก้ไขปัญหาที่พบในการทำวิจัย จากผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ชาคริต ทองอุไร ประธานกรรมการที่ปรึกษา ดร.จรัญ บุญกาญจน์ กรรมการที่ปรึกษาร่วม ดร.ลือพงศ์ แก้วศรีจันทร์ และ ดร.สุรจิตร ทีฆสกุล กรรมการ ที่ได้ช่วยแก้ไขวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ให้มีความถูกต้องสมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ขอขอบพระคุณคณะผู้ดำเนินงานของกองการกลั่นปิโตรเลียม ศูนย์พัฒนาปิโตรเลียมภาคเหนือ ที่มีส่วนช่วยและให้คำแนะนำในการวิจัยตลอดจนชี้แนะแนวทางแก้ไขปัญหาในระหว่างการทดลอง

ขอขอบพระคุณกองการกลั่นปิโตรเลียม ศูนย์พัฒนาปิโตรเลียมภาคเหนือ อำเภอฝาง จังหวัดเชียงใหม่ ที่ให้ความอนุเคราะห์วัตถุดิบ อุปกรณ์การวิจัยและสถานที่ในการวิจัย ขอบพระคุณสถาบันวิจัยและเทคโนโลยีการปิโตรเลียมแห่งประเทศไทย และแผนกวิเคราะห์คุณภาพ ฝ่ายการผลิต บริษัทบางจากปิโตรเลียมจำกัด (มหาชน) ที่ให้ความอนุเคราะห์ตรวจวัดปริมาณกำมะถันในน้ำมันดีเซล

ขอขอบพระคุณบุคคลากรในภาควิชาวิศวกรรมเคมีทุกๆท่านที่ให้ความช่วยเหลือในด้านต่างๆ ทำให้การวิจัยดำเนินไปได้ด้วยดี และขอขอบพระคุณบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ที่จัดสรรเงินทุนการศึกษาเพื่อสนับสนุนการทำวิจัยในครั้งนี้

ขอกราบขอบพระคุณ คุณพ่อ คุณแม่ และสมาชิกในครอบครัวด้วยความเคารพรักที่ให้การสนับสนุนและเป็นกำลังใจในการศึกษามาโดยตลอด ขอขอบพระคุณเพื่อนๆ พี่ๆ และน้องๆทุกคน สำหรับกำลังใจและความช่วยเหลือต่างๆ ตลอดจนทุกๆท่านที่มิได้กล่าวนามมา ณ ที่นี้ ที่มีส่วนช่วยให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จสมบูรณ์ขึ้นได้

เยาวนาฏ ยกรัตน์

สารบาญ

	หน้า
บทคัดย่อ	(3)
Abstract	(4)
กิตติกรรมประกาศ	(5)
สารบาญ	(6)
รายการตาราง	(10)
รายการภาพประกอบ	(11)
ตัวย่อและสัญลักษณ์	(12)
บทที่	
1.บทนำ	1
1.1 บทนำต้นเรื่อง	1
1.2 ตรวจเอกสาร	2
1.2.1 น้ำมันดีเซล	2
1.2.2 สารประกอบกำมะถัน	2
1.2.3 การสกัดของเหลว-ของเหลว	4
1.2.4 กระบวนการขจัดสารกำมะถันในน้ำมันดีเซล	9
1.2.5 การขจัดกำมะถันในน้ำมันเบา (light oil) โดยกระบวนการสกัด	12
1.2.6 หลักการขจัดสารกำมะถันโดยวิธีออกซิดีซัลฟูไรเซชัน (oxydesulfurization)	13
1.2.7 กระบวนการออกซิดีซัลฟูไรเซชัน	14
1.2.8 โอโซน	18
1.2.9 การเปรียบเทียบกระบวนการขจัดสารกำมะถัน	20
1.3 วัตถุประสงค์	21
2. การออกแบบอุปกรณ์วิจัยและวัสดุ	22
2.1 สารออกซิไดส์และตัวทำละลาย	22
2.2 หน่วยกระบวนการ	22
2.2.1 คอลัมน์ออกซิเดชัน (oxidation column)	22
2.2.2 คอลัมน์สกัด (extraction column)	22

สารบาญ (ต่อ)

		หน้า
2.2.3	คอลัมน์กลั่น (distillation column)	23
2.3 รายละเอียดหน่วยดำเนินการ		23
2.3.1	คอลัมน์ออกซิเดชัน	23
2.3.2	คอลัมน์สกัด	23
2.3.3	คอลัมน์กลั่น	24
2.3.4	ถังเก็บน้ำมันดีเซลที่ผ่านการออกซิไดส์ (treated diesel tank) ถังเก็บเมทานอล (methanol tank) และถังเก็บน้ำมันดีเซลที่ผ่านกระบวนการ (diesel accumulator tank)	24
2.3.5	ถังเก็บดีเซลเรสสิดิว (diesel residue tank)	24
2.3.6	หน่วยควบแน่น (condensing unit)	24
2.3.7	อีเจคเตอร์ปั๊มมอเตอร์ (ejector pump motor)	24
2.3.8	ปั๊มมอเตอร์ (pump motor)	24
2.3.9	เครื่องวัดอัตราการไหลของเมทานอล (methanol flow meter)	25
2.3.10	แผงควบคุม (panel control)	25
2.3.11	หัวฉีดโอโซน (ozone ejector)	25
2.3.12	อุปกรณ์ท่อทาง	25
2.3.13	เครื่องผลิตก๊าซโอโซน (ozone generator)	25
2.4	แนวคิดพื้นฐานการคำนวณปริมาณโอโซนที่ใช้ในปฏิกิริยา	26
3. วิธีการวิจัย		28
3.1	วัตถุดิบ	28
3.1.1	น้ำมันดีเซล	28
3.1.2	เมทานอล	29
3.1.3	ก๊าซโอโซน	29
3.2	อุปกรณ์	29
3.2.1	เครื่องกำเนิดโอโซน	29
3.2.2	ชุดดำเนินการทดลอง	29
3.2.3	อุปกรณ์เครื่องแก้ว	30

สารบาญ (ต่อ)

	หน้า
3.3 วิธีดำเนินการ	30
3.3.1 ระดับห้องปฏิบัติการ	30
3.3.1.1 ศึกษาเวลาที่ใช้ในการสกัดสารประกอบกำมะถัน	30
3.3.1.2 ศึกษาสัดส่วนน้ำมันที่ผ่านกระบวนการออกซิไดส์แล้วต่อเมทานอลที่ใช้ในการสกัด	31
3.3.2 ระดับ pilot scale	31
3.3.2.1 คอลัมน์ออกซิเดชัน	31
3.3.2.2 คอลัมน์สกัด	31
3.3.2.3 คอลัมน์กลั่น	31
3.4 การวิเคราะห์	34
4. ผลการทดลองและบทวิจารณ์	35
4.1 ระดับห้องปฏิบัติการ	35
4.2 ระดับ pilot scale	42
5. สรุปและการวิเคราะห์	59
ข้อเสนอแนะ	60
ประโยชน์ที่ได้รับจากการวิจัย	61
บรรณานุกรม	62
ภาคผนวก	65
ภาคผนวก ก. สมบัติพื้นฐานของน้ำมันดีเซล	65
ภาคผนวก ข. ประกาศ	76
ข 1. ประกาศกระทรวงพาณิชย์ เรื่องการกำหนดคุณภาพของน้ำมันดีเซลสำหรับใช้กับเครื่องยนต์หมุนเร็ว	76
ข 2. ประกาศกรมทะเบียนการค้าเรื่อง หลักเกณฑ์การขอความเห็นชอบการเติมสารเติมแต่งในน้ำมันดีเซลสำหรับใช้กับเครื่องยนต์หมุนเร็ว	79
ภาคผนวก ค. การวิเคราะห์สมบัติของน้ำมัน	81
ค1. ตัวอย่างผลการวิเคราะห์ สมบัติพื้นฐานของน้ำมัน	81

สารบาญ (ต่อ)

	หน้า
ค2. ตัวอย่างผลการวิเคราะห์ปริมาณกำมะถัน	82
ภาคผนวก ง. ภาพประกอบชุดอุปกรณ์ดำเนินการทดลอง	83
ง1. เครื่องผลิตโอโซน	83
ง2. ชุดอุปกรณ์ภายในเครื่องผลิตโอโซน	84
ง3. คอลัมน์ออกซิเดชันและคอลัมน์สกัด	85
ง4. คอลัมน์กลั่นและชุดควบแน่น	86
ประวัติผู้เขียน	87

รายการตาราง

ตาราง		หน้า
1	ตัวอย่างประเภทสารประกอบกำมะถันในน้ำมัน	3
2	การเปรียบเทียบข้อกำหนดที่สำคัญของน้ำมันดีเซลในอนาคต	18
3	การเปรียบเทียบกระบวนการไฮโดรดีซัลฟูไรเซชันและกระบวนการออกซิดีซัลฟูไรเซชัน	20
4	สมบัติพื้นฐานของน้ำมันดีเซล	28
5	ผลของเวลาที่ใช้ในการสกัดสารประกอบกำมะถันต่อปริมาณกำมะถันที่คงเหลืออยู่ในน้ำมัน	35
6	ผลของสัดส่วนน้ำมันดีเซลที่ผ่านการออกซิไดส์กับเมทานอลต่อปริมาณกำมะถันที่คงเหลืออยู่ในน้ำมัน	37
7	ปริมาณกำมะถันคงเหลือในน้ำมันดีเซลหลังผ่านกระบวนการกลั่นเปรียบเทียบกับกระบวนการสกัด	38
8	ผลการทดลองเมื่อทดสอบการทำงานของหน่วยดำเนินการในขั้น pilot scale	43
9	ผลการทดลองเมื่อเพิ่ม retention time โดยการลดอัตราป้อนเข้าของดีเซล	45
10	ผลการทดลองเมื่อใช้น้ำมันดีเซลหมุนเร็ว (high speed diesel oil) เป็นวัตถุดิบ	47
11	ผลการทดลองเมื่อปรับปรุงชุดอุปกรณ์การทดลอง	49
12	ผลการทดลองเมื่อเพิ่ม retention time ในเฟสของเหลวโดยการเพิ่มปริมาณของเหลวในคอลัมน์	50
13	ผลการทดลองเมื่อปรับปรุงประสิทธิภาพใน oxidation column	52
14	เปรียบเทียบผลของกรรมวิธีการสกัดต่ออัตราการลดสารประกอบกำมะถัน	54
15	สมบัติของน้ำมันดีเซลก่อนและหลังผ่านกระบวนการขจัดกำมะถันด้วยกรรมวิธีออกซิดีซัลฟูไรเซชัน	56
16	ปริมาณกำมะถันในน้ำมันหลังผ่านกระบวนการ 3 เฟส (โอโซน-ดีเซล-เมทานอล)	58
17	ชนิดของน้ำมันกับความถ่วงจำเพาะที่ 60°F	65

รายการภาพประกอบ

ภาพประกอบ		หน้า
1	กลไกการออกซิเดชันสารประกอบกำมะถันอินทรีย์	15
2	ภาพแสดงกระบวนการออกซิดีซัลฟูไรเซชัน	32
3	ไดอะแกรมของกระบวนการออกซิดีซัลฟูไรเซชัน	33
4	กราฟแสดงผลของเวลาที่ใช้ในการสกัดสารประกอบกำมะถันต่อปริมาณกำมะถันที่คงเหลืออยู่ในน้ำมัน	35
5	กราฟแสดงผลของสัดส่วนน้ำมันดีเซลที่ผ่านการออกซิไดส์กับเมทานอลต่อปริมาณกำมะถันที่คงเหลืออยู่ในน้ำมัน	37
6	กราฟแสดงปริมาณกำมะถันคงเหลือในน้ำมันดีเซลหลังผ่านกระบวนการกลั่นเปรียบเทียบกับกระบวนการสกัด	39
7	แสดงลักษณะสเปคตรัมของน้ำมันดีเซลก่อนเข้ากระบวนการ น้ำมันดีเซลหลังผ่านการออกซิไดส์ และน้ำมันดีเซลหลังจากผ่านการสกัด	41
8	เปรียบเทียบอิทธิพลของการสกัดด้วยการกวนด้วยอุปกรณ์กวนแม่เหล็กและการสกัดในกรวยแยกด้วยการเขย่ามือ	55
9	เปรียบเทียบอิทธิพลของสัดส่วนเมทานอลต่อการลดสารกำมะถันในน้ำมันดีเซล	55
10	เครื่องมือการกลั่นในห้องปฏิบัติการ	70
11	เครื่องผลิตโอโซน	83
12	ชุดอุปกรณ์ภายในเครื่องผลิตโอโซน	84
13	คอลัมน์ออกซิเดชันและคอลัมน์สกัด	85
14	คอลัมน์กลั่นและชุดควบแน่น	86

ตัวย่อและสัญลักษณ์

C	=	จำนวนส่วนประกอบ
cSt	=	หน่วยของความหนืดเป็น centistokes
DMF	=	N,N-dimethylformamide
HDS	=	กระบวนการขจัดกำมะถันโดยใช้ไฮโดรเจน (hydrodesulfurization)
NMP	=	N-methyl pyrrolidone
ODS	=	กระบวนการขจัดกำมะถันโดยการออกซิเดชันและสกัดด้วยตัวทำละลาย (oxydesulfurization)
Sp.Gr.	=	ความถ่วงจำเพาะ (specific gravity)
XRF	=	X-Ray Fluorescence spectrometer
f	=	ระดับขั้นความเสรี (degree of freedom)
ϕ	=	จำนวนวัฏภาค

บทที่ 1

บทนำ

1.1 บทนำต้นเรื่อง

กองการกลั่นปิโตรเลียม ศูนย์พัฒนาปิโตรเลียมภาคเหนือ กรมการพลังงานทหาร หรือที่เรียกกันโดยทั่วไปว่า โรงกลั่นน้ำมันฝาง ตั้งอยู่ที่อำเภอฝาง จังหวัดเชียงใหม่ เป็นโรงกลั่นที่ทำการกลั่นน้ำมันดิบจากแหล่งน้ำมันที่ขุดพบในพื้นที่ใกล้เคียง เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีช่วงอุณหภูมิจุดเดือดต่างๆ ได้แก่ แนฟทา (naphtha), น้ำมันก๊าด (kerosene), น้ำมันดีเซล (diesel oil) และผลิตภัณฑ์จากส่วนกลั่นหนักอื่นๆ แต่ทั้งนี้ผลิตภัณฑ์ที่ได้บางชนิดยังไม่สามารถนำไปใช้งานได้โดยตรง เนื่องจากไม่ผ่านเกณฑ์บางประการที่ควบคุมโดยกฎหมาย เช่น น้ำมันดีเซล ซึ่งจะมีปริมาณกำมะถันในน้ำมันมากกว่าเกณฑ์ขั้นต่ำที่กระทรวงพาณิชย์อนุญาตให้มีได้ ซึ่งโรงกลั่นน้ำมันโดยทั่วไปจะมีกระบวนการในการขจัดกำมะถันออกจากน้ำมันดีเซลหลังจากผ่านกระบวนการกลั่นแล้วอีกหน่วยหนึ่ง เพื่อให้สามารถนำมาใช้งานได้โดยไม่ขัดกับข้อบังคับทางกฎหมาย โดยกระบวนการที่ใช้ส่วนใหญ่แล้วมักจะเป็นการลดสารกำมะถันโดยใช้ไฮโดรเจนร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยา หรือที่เรียกว่า ไฮโดรดีซัลฟูไรเซชัน (hydrodesulfurization) และต้องกระทำที่ความดันและอุณหภูมิสูง ซึ่งมีค่าใช้จ่ายในการดำเนินการสูงทำให้ไม่เหมาะสมกับโรงกลั่นขนาดเล็ก

เพื่อให้สามารถนำน้ำมันดีเซลที่ได้จากการกลั่นมาใช้โดยไม่ขัดต่อข้อกำหนดของกระทรวงพาณิชย์ซึ่งกำหนดให้มีค่าปริมาณกำมะถันสูงสุดในน้ำมันดีเซลไม่เกิน 0.05% โดยน้ำหนัก โรงกลั่นน้ำมันฝางจึงมีความต้องการที่จะพัฒนาคุณภาพของน้ำมันดีเซลในด้านปริมาณกำมะถันให้มีปริมาณน้อยกว่าค่าสูงสุดที่ยอมให้มีได้ ในขณะเดียวกันก็จะต้องไม่ทำให้สมบัติพื้นฐานของน้ำมันเปลี่ยนไปจากเดิมมากนัก โดยจะศึกษาถึงความเป็นไปได้ในการออกแบบกระบวนการในระดับอุตสาหกรรม และขั้นตอนในการดำเนินการให้ได้ผลผลิตที่มีประสิทธิภาพและคุ้มค่าทางด้านเศรษฐศาสตร์ในขณะเดียวกันด้วย และเนื่องด้วยทางภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ต้องการที่จะศึกษาและพัฒนาองค์ความรู้ทางด้านปิโตรเลียมและกระบวนการปิโตรเคมี เพื่อพัฒนาอุตสาหกรรมในขั้นต่อไป ดังนั้นการวิจัยในครั้งนี้จึงมีประโยชน์ต่อการเพิ่มองค์ความรู้ทางด้านกระบวนการปิโตรเลียม ตลอดจนเพิ่มทักษะการศึกษากระบวนการการพัฒนาผลิตภัณฑ์ให้อยู่ในเกณฑ์ที่ดี สามารถนำผลิตภัณฑ์มาใช้ประโยชน์ได้สูงสุดและไม่เป็น

มลภาวะต่อสิ่งแวดล้อม รวมทั้งเป็นการศึกษาความเป็นไปได้สำหรับโรงกลั่นน้ำมันฝางในการดำเนินการจัดสร้างอุปกรณ์การขจัดสารกำมะถันในน้ำมันดีเซลต่อไป

1.2 ตรวจเอกสาร

1.2.1 น้ำมันดีเซล (diesel fuels)

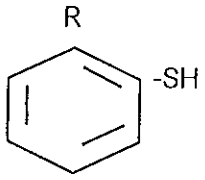
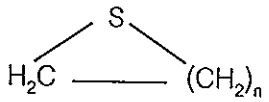
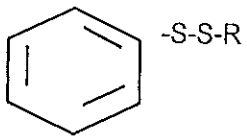
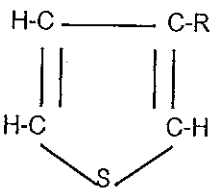
เครื่องยนต์ดีเซลเป็นเครื่องยนต์แรงอัดสูง และจุดระเบิดเอง (high compression, self ignition engine) ซึ่งการจุดระเบิดของเชื้อเพลิงเกิดขึ้นจากความร้อนจากแรงอัดสูงของอากาศในกระบอกสูบ น้ำมันดีเซลมีทั้งประเภทน้ำมันดีเซลหมุนเร็ว (automotive diesel oil หรือ gas oil) และน้ำมันดีเซลหมุนช้า (industrial diesel oil) น้ำมันสองประเภทนี้แม้จะคล้ายคลึงกัน แต่ก็มีความต้องการด้านคุณภาพผิดกัน โดยน้ำมันดีเซลหมุนเร็วจะมีข้อกำหนดคุณภาพที่เข้มงวดกว่าเพื่อให้เหมาะกับเครื่องยนต์และการใช้งาน

1.2.2 สารประกอบกำมะถัน

ปริมาณกำมะถันในน้ำมันดิบอาจมีได้ตั้งแต่ 0.04% ถึง 7.5% โดยน้ำหนักขึ้นอยู่กับชนิดของน้ำมันดิบ (ปราโมทย์ ไชยเวช, 2537) สำหรับน้ำมันดิบที่มีกำมะถันสูง ปริมาณเนื้อกำมะถันที่วิเคราะห์ได้อาจดูไม่สูงนัก แต่จำนวนสารประกอบที่มีกำมะถันอยู่ด้วยจะมีสูงมาก ตัวอย่างเช่น น้ำมันดิบที่มีเนื้อกำมะถันอยู่ 5%โดยน้ำหนัก อาจมีจำนวนโมเลกุลของสารประกอบที่มีกำมะถันเป็นส่วนประกอบอยู่ด้วยมากถึง 50%ของสารประกอบทั้งหมดที่มีอยู่ในน้ำมัน และมักปรากฏว่าน้ำมันที่มีความถ่วงจำเพาะสูงจะมีปริมาณกำมะถันสูงไปด้วย แต่ก็ไม่แน่นอนนัก สารกำมะถันในน้ำมันดิบมักมีโครงสร้างยุ่งยากซึ่งจะสลายตัวออกเมื่อถูกความร้อน ให้ก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H_2S) และสารอินทรีย์ที่มีกำมะถันอื่นที่มีโครงสร้างง่ายกว่า (organic sulfur compounds) สารประกอบกำมะถันในน้ำมันดิบส่วนใหญ่มีจุดเดือดสูง จึงมักอยู่ในส่วนหนักๆ เช่น ส่วนที่เป็นน้ำมันดีเซลและน้ำมันเตา ในทางอุตสาหกรรมน้ำมัน แบ่งสารประกอบกำมะถันออกเป็นสองประเภท คือ ประเภทที่มีฤทธิ์กัดกร่อน และประเภทไม่มีฤทธิ์กัดกร่อน สารประกอบกำมะถันที่มีฤทธิ์กัดกร่อนได้แก่ก๊าซไข่เน่าและสารประกอบพวกเมอร์แคบแทน (mercaptans) ก๊าซไข่เน่ามีจุดเดือด –62 องศาเซลเซียส และละลายอยู่ในผลิตภัณฑ์เบาๆที่กลั่นออกมาได้ นอกจากจะเป็นกรดอ่อนแล้วยังมีพิษอย่างรุนแรง ซึ่งจำเป็นต้องกำจัดออกจากผลิตภัณฑ์ให้หมดสิ้น ส่วนสารประกอบพวกเมอร์แคบแทน ซึ่งมีสูตรทั่วๆไปว่า R-S-H (R แทนหมู่อัลคิล) ยิ่งเล็กก็จะมีฤทธิ์กัดกร่อนมากโดยเฉพาะกับทองแดง เช่น เมทิลเมอร์แคบแทน (CH_3-S-H) และ เอทิลเมอร์แคบแทน (C_2H_5-S-H) สารทั้งสองนี้

มีกลิ่นเหม็นมาก สารประกอบกำมะถันที่ไม่มีฤทธิ์กัดกร่อนได้แก่สารพวกเมอร์แคบแทนอื่นๆ ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง ซัลไฟด์ (sulfides) ไดซัลไฟด์ (disulfides) และไทโอฟีน (thiophenes) เป็นต้น

ตาราง 1 ตัวอย่างประเภทของสารประกอบกำมะถันในน้ำมัน

Hydrogen Sulfide	H_2S
Mercaptans	
Aliphatic	R-SH
Aromatic	
Sulfides	
Aliphatic	R-S-R
Cyclic	
Disulfides	R-S-S-R
	
Polysulfides	$R-(S)_n-R$
Thiophene	

สารประกอบกำมะถันจะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst) ที่ใช้ในกระบวนการผลิตเสื่อมคุณภาพ จึงจำเป็นต้องกำจัดออก นอกจากนี้สารประกอบกำมะถันทุกประเภทเมื่อเผาไหม้แล้วจะได้ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO_2) และซัลเฟอร์ไตรออกไซด์ (SO_3) ซึ่งมีผลเสียสองประการ คือ ประการแรกเมื่อปล่อยออกสู่บรรยากาศทำให้มลภาวะอากาศเป็นพิษ ประการที่สองมันจะรวมตัวกับน้ำที่เกิดในปฏิกิริยาเผาไหม้ ก่อให้เกิดกรดซัลฟิวรัส (sulfurous) และซัลฟิวริก (sulfuric) ทำให้ส่วนของอุปกรณ์ที่เย็นลงถูกกัดกร่อน โดยเหตุนี้จึงต้องมีการกำจัดกำมะถันออกจากน้ำมัน

1.2.3 การสกัดของเหลว-ของเหลว

การสกัดของเหลว-ของเหลว (liquid-liquid extraction) เป็นกระบวนการหนึ่งที่ใช้สำหรับการแยกสารประกอบในสารละลาย โดยอาศัยหลักการแยกตัวระหว่างของเหลวสองเฟสซึ่งไม่ละลายซึ่งกันและกัน กระบวนการนี้อาจเรียกอย่างง่ายๆว่า การสกัดของเหลว (liquid extraction) หรือ การสกัดตัวทำละลาย (solvent extraction) อย่างไรก็ตาม การกำหนดชื่อแรกเริ่มเดิมที่นั้นอาจจะทำให้สับสน เนื่องจากคำว่า liquid extraction นี้ยังสามารถใช้ได้กับกระบวนการชะละลาย ซึ่งเป็นการใช้สารละลายมาชะล้างแยกเอาสารที่สามารถละลายได้ออกจากของแข็งอีกด้วย

การสกัดแบบ liquid-liquid มีความเกี่ยวข้องกับการนำพาของสารจากของเหลวเฟสหนึ่งเข้าไปในของเหลวอีกเฟสหนึ่งที่ผสมกันไม่ได้ กระบวนการนี้สามารถเกิดขึ้นได้ในหลายๆวิธีการที่แตกต่างกัน ตัวอย่างที่เห็นได้ง่ายที่สุดของกระบวนการนี้คือ ตัวอย่างของการสกัดเอาวัตถุเจือปนในน้ำทิ้ง ซึ่งมีความคล้ายคลึงกับการดูดซับของมวลสารซึ่งถูกถ่ายโอนจากเฟสหนึ่งๆไปยังเฟสอื่น

ในการแยกส่วนประกอบหรือกลุ่มของส่วนประกอบบางอย่างออกจากน้ำมันเพื่อการปรับปรุงคุณภาพ จำเป็นต้องใช้กระบวนการสกัดด้วยตัวทำละลายเข้าช่วย กระบวนการนี้อาศัยความสามารถในการทำให้ส่วนประกอบที่ต้องการสกัดออก ละลายในตัวทำละลายที่ไม่ผสมเป็นเนื้อเดียวกับสารผสมเดิมหรือผสมกันได้เพียงเล็กน้อยเท่านั้น ดังนั้นเมื่อเติมตัวทำละลายลงในสารผสมแล้วทำการสกัด และปล่อยทิ้งไว้ก็จะเกิดของเหลวสองชั้นขึ้นซึ่งอาจแยกออกจากกันได้ ชั้นที่มีตัวทำละลายอยู่มากเรียกว่า ส่วนที่สกัดได้ (extract) ส่วนชั้นที่มีตัวทำละลายติดอยู่น้อยเรียกว่า ส่วนที่ไม่ถูกสกัด (raffinate) กล่าวโดยรวมแล้ว ความสำคัญหลักๆของการสกัดของเหลว-ของเหลว คือ สามารถใช้ในกระบวนการแยกสารสองอย่างออกจากกันได้ดีที่สุด โดยสารที่ใช้ในการสกัดจะทำหน้าที่สกัดตัวละลายหนึ่งๆออกจากของผสม (คล้ายกับกระบวนการ stripping ในการกลั่น) ส่วนสารที่ใช้ในการชะล้าง (wash solvent) จะทำหน้าที่สกัดอย่างละเอียดเพื่อแยกเอาสารสกัดที่หลงเหลืออยู่ออกจากตัวทำละลาย (คล้ายกับกระบวนการ rectification ในการกลั่น) ทำให้ผลผลิตสุดท้ายมีความบริสุทธิ์ และมีสารที่ใช้ในการสกัดคงค้างอยู่น้อยมาก

1.2.3.1 คำนิยาม (definition)

สารป้อนเข้าสู่กระบวนการสกัดของเหลว-ของเหลว คือสารละลายที่ประกอบไปด้วยส่วนประกอบที่ต้องการแยก

ส่วนประกอบที่เป็นของเหลวหลักในกระบวนการสกัดอาจเรียกว่าสารละลายป้อน (feed solvent)

สารประกอบรองในสารละลายจะเรียกว่าตัวละลาย (solute)

ตัวทำละลายสกัด (extraction solvent) ใช้เรียกของเหลวหรือสารละลายที่ไม่ละลายกับสารละลายป้อน ใส่เข้าไปในกระบวนการเพื่อจุดประสงค์ในการสกัดตัวละลายออกจากสารป้อน

เฟสตัวทำละลายในการสกัดที่แยกออกมาจากการสัมผัสกันของของเหลวสองชนิดเรียกว่าเฟสสกัด (extract) ส่วนเฟสราฟฟิเนต (raffinate) เป็นเฟสของเหลวที่แยกออกจากสารป้อนหลังจากสัมผัสกับตัวทำละลาย

ตัวทำละลายล้าง (wash solvent) เป็นของเหลวที่ใส่เพิ่มเข้าไปเป็นกระบวนการปลีกย่อยเพื่อชะล้างหรือทำผลผลิตให้มีความบริสุทธิ์มากขึ้น

1.2.3.2 การใช้งานการสกัดของเหลว-ของเหลว

การสกัดของเหลว-ของเหลว โดยทั่วไปจะใช้เมื่อกระบวนการกลั่นไม่สามารถกระทำได้ในทางปฏิบัติหรืออาจจะเพราะการกลั่นมีค่าใช้จ่ายที่สูงมากเกินไป การสกัดจะสามารถกระทำได้ผลดีกว่ากระบวนการกลั่นก็ต่อเมื่อสภาพระเหยสัมพัทธ์ (relative volatility) ของส่วนประกอบทั้งสองอยู่ในช่วง 1-1.2

ในกรณีอื่นๆ สารประกอบที่จะถูกแยกนั้นอาจจะไม่ทนความร้อนหรือไวต่อความร้อน เช่น พวกยาปฏิชีวนะ หรือพวกที่ไม่มีการระเหย เช่นเกลือแร่ (mineral salts) การสกัดของเหลว-ของเหลว อาจเป็นกระบวนการสกัดที่มีประสิทธิภาพที่สุด อย่างไรก็ตาม ควรจะมีการประเมินค่าใช้จ่ายอย่างรอบคอบก่อนการตัดสินใจใช้

1.2.3.3 สมดุลของเหลว-ของเหลว (liquid liquid equilibria)

การแยกส่วนประกอบโดยการสกัดของเหลว-ของเหลว ประการแรกขึ้นอยู่กับการกระจายของสมดุลเทอร์โมไดนามิกส์ของส่วนประกอบระหว่างของเหลวทั้งสองเฟส การมีความรู้และความเข้าใจในเรื่องความสัมพันธ์ของการกระจายสมดุลเทอร์โมไดนามิกส์เป็นสิ่งจำเป็นสำหรับการพิจารณาเลือกสัดส่วนตัวทำละลายในการสกัดต่อสารป้อนที่เข้ากระบวนการ และมีประโยชน์ในการประเมินอัตราการถ่ายโอนมวลสาร

1.2.3.4 กฎของวัฏภาค (phase rule)

ในระบบสมดุลซึ่งตัวแปรที่มีนัยสำคัญอย่างมากคือ อุณหภูมิ ความดัน และศักย์เคมี (chemical potential) กฎของเฟสจะบ่งบอกถึงวิธีของการพิจารณาจำนวนตัวแปรที่มีความสำคัญที่สามารถผันแปรอย่างอิสระโดยไม่ต้องอาศัยการเปลี่ยนสถานะ (state) ของระบบ จำนวนของตัวแปรนี้เรียกว่า จำนวนระดับขั้นความเสรี (number of degree of freedom:f) และสัมพันธ์กับจำนวนส่วนประกอบ (c) และจำนวนเฟส (ϕ) ดังนี้

$$f = c + 2 - \phi$$

สมมุติฐานที่สำคัญในการได้มาของความสัมพันธ์นี้คือ การไม่มีปฏิกิริยาเคมีใดๆ และไม่มีการรบกวนระหว่างเฟส

1.2.3.5 ตัวทำละลาย (solvent)

ตัวทำละลายที่เลือกมาใช้ต้องมีสมบัติพิเศษหลายอย่าง ที่สำคัญคือต้องผสมเป็นเนื้อเดียวกับสารที่ต้องการสกัดออกและละลายสารนั้นเข้ามา ในขณะเดียวกันจะต้องไม่ผสมเป็นเนื้อเดียวกับสารที่ไม่ต้องการสกัดและแยกออกเป็นชั้น ตัวทำละลายจะเลือกจากของเหลวประเภทต่างๆทั้งน้ำมันและสารเคมีอื่นๆ เพื่อให้การเลือกทำได้ไม่ยากนัก จึงมีการแบ่งสารออกเป็นกลุ่มๆซึ่งสารแต่ละกลุ่มเหล่านั้นจะผสมเข้าเป็นเนื้อเดียวกันอย่างดี แต่ถ้าผิดกลุ่มก็จะเริ่มแยกตัวออกจากกัน ได้มีการนำกลุ่มเหล่านี้มาเรียงลำดับเพื่อแสดงให้เห็นว่ากลุ่มที่ยิ่งห่างลำดับกันมากเท่าใด ก็จะยิ่งแยกตัวออกจากกันมากขึ้นเท่านั้น กลุ่มและลำดับที่กล่าวถึงคือ

1. พาราฟิน (paraffins)
2. อะโรแมติก (aromatics)
3. สารอินทรีย์กลุ่มมีขั้วต่างๆ (various polar organic compounds)
4. น้ำ (water)

จะเห็นว่าน้ำแทบจะไม่สามารถละลายพาราฟินได้เลยและแยกอยู่คนละชั้น ส่วนอะโรแมติกนั้นจะละลายพาราฟินได้ดีมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับขนาดของโมเลกุล เช่นเดียวกัน น้ำก็จะละลายสารอินทรีย์กลุ่มมีขั้วได้ สารแต่ละกลุ่มก็มีลักษณะแตกต่างกันในกลุ่มของมันเองทั้งในด้านขนาดโมเลกุล และด้านคุณลักษณะอื่นๆ จะเห็นได้จากสารอินทรีย์กลุ่มมีขั้วนั้น ถ้าส่วนที่เป็นสารอินทรีย์หรือไฮโดรคาร์บอนในโมเลกุลมีน้อยลงเท่าไหร่ ก็จะแสดงลักษณะมีขั้วมากขึ้น ดังนั้นจึงสามารถเลือกสารที่เหมาะสมเพื่อใช้เป็นตัวทำละลายได้ โดยเฉพาะในการสกัดสารอะโรแมติกออก

จากพาราฟิน ซึ่งสารอินทรีย์มีขั้วจะละลายอะโรแมติกแต่จะแยกเป็นคนละชั้นกับพาราฟิน สารละลายที่นิยมใช้มากคือ ฟีนอล (phenol) และเฟอร์ฟูรอล (furfural)

ตัวทำละลายจะทำงานได้ดีหรือไม่ขึ้นอยู่กับสภาพการเลือก(selectivity)ซึ่งในอุตสาหกรรมน้ำมันจะมีสภาพการเลือกที่สำคัญอยู่สองอย่าง คือ

1. สภาพการเลือกตามกลุ่ม (group selectivity)
2. สภาพการเลือกตามขนาดหนักเบาของโมเลกุล (light-heavy selectivity)

สภาพการเลือกตามกลุ่ม หมายถึงความสามารถในการแยกสารประกอบออกตามกลุ่มประเภทโมเลกุลในสารผสม เช่น แยกอะโรแมติกจากพาราฟินดังกล่าวข้างต้น

สภาพการเลือกตามขนาดหนักเบาของโมเลกุล คำนึงถึงการแยกออกตามความหนักเบาหรือน้ำหนักโมเลกุลในสารผสม และพบว่าการผสมของพาราฟินที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่างๆกันเข้ากับตัวทำละลาย จะดีก็ต่อเมื่อโมเลกุลของพาราฟินมีขนาดเท่าๆกับของตัวทำละลาย เช่นในกรณีของเฟอร์ฟูรอล จะดีที่สุดกับพาราฟินที่มีจำนวนคาร์บอนอะตอมอยู่ 6-7 ตัว ถ้าน้อยกว่านี้หรือมากกว่าจะไม่ดีนัก การวัดความสามารถในสภาพการเลือกเหล่านี้อาศัยการทดลองหาค่าสมดุลที่เรียกว่าสัมประสิทธิ์การกระจาย (distribution coefficient) เข้าช่วยในการหาตัวทำละลายที่เหมาะสม

การใช้เฟอร์ฟูรอลและฟีนอลในการสกัดน้ำมันเครื่องก็เพราะเป็นสารที่มีความสามารถในสภาพการเลือกตามกลุ่มสำหรับแยกอะโรแมติกออกจากพาราฟิน นอกจากนั้นยังสามารถสกัดพาราฟินประเภทเบาๆออกได้ด้วย

อีกตัวอย่างที่แสดงความสามารถในสภาพการเลือกตามขนาดหนักเบาของโมเลกุลอย่างสูงคือ โพรเพนเหลว ซึ่งภายใต้อุณหภูมิและความดันที่เหมาะสมจะละลายพาราฟินหนักๆได้ดี แต่ไม่สามารถละลายพวกแอสฟัลต์ได้ จึงใช้โพรเพนเหลวในการแยกเอาแอสฟัลต์ออกจากน้ำมันหนักๆ แอสฟัลต์จะตกตะกอนออกมา ส่วนที่ไม่มีแอสฟัลต์ก็ละลายอยู่ในโพรเพน ซึ่งแยกออกได้โดยการเปลี่ยนอุณหภูมิของสารละลายนั้น

นอกจากสภาพการเลือกแล้ว สมบัติที่สำคัญอื่นๆของตัวทำละลายก็ได้แก่ความหนาแน่น ความตึงผิว ความหนืด จุดเดือด ความอยู่ตัว ความร้อนจำเพาะ ความร้อนแฝงของการกลายเป็นไอ ความเป็นพิษ ความไวไฟ การกัดกร่อน ราคา และความยากง่ายในการหา

1.2.3.6 กระบวนการและเครื่องมือที่ใช้ในการสกัด

การออกแบบที่ใช้ในการสกัดขึ้นอยู่กับว่าการสกัดสารนั้นๆออกทำได้ยากง่ายเพียงใด ในบางกรณีสกัดเพียงครั้งสองครั้งก็ได้คุณภาพตามประสงค์แล้ว ก็จะเลือกใช้กระบวนการหรือเครื่อง

มีออย่างง่ายๆ แต่ถ้าต้องสกัดซ้ำแล้วซ้ำอีกหลายๆครั้ง ก็จำเป็นต้องใช้กระบวนการที่สามารถให้ประสิทธิภาพในการสกัดที่สูงกว่า เพื่อประหยัดค่าใช้จ่าย

ก. การสกัดขั้นเดียวหรือการสกัดทีละขั้นอย่างง่าย (elementary extraction process and cross-flow extraction process) วิธีนี้เริ่มด้วยการผสมของเหลวที่เป็นสารป้อนเข้ากับตัวทำละลายในอัตราที่เหมาะสมภายในเครื่องกวน (mixer) ที่ออกแบบเป็นพิเศษให้ของเหลวทั้งสองชั้นสัมผัสกันอย่างดีจนถึงสมดุล เมื่อผ่านเครื่องกวนออกมาแล้วก็จะมาเข้าเครื่องแยกตัว (settler) เพื่อแยกของเหลวกลับเป็นสองชั้นดังเดิม จะได้เป็นชั้นของส่วนที่สกัดได้และส่วนที่ไม่ถูกสกัดไหลออกมาแล้วจะแยกตัวเป็นสองชั้น จัดเป็นขั้นหนึ่งของการสกัด ถ้าเฟสราฟฟิเนตมีคุณภาพดีพอสมควรแล้ว การสกัดเพียงขั้นเดียวก็เพียงพอแล้ว แต่ถ้ายังไม่ได้คุณภาพที่เพียงพอก็ต้องนำเฟสราฟฟิเนตนั้นมาทำการสกัดซ้ำอีกครั้งในเครื่องสกัดขั้นที่สอง โดยทำเช่นเดียวกับขั้นแรกทุกประการ หรืออาจทำซ้ำเป็นขั้นที่สาม สี่ หรือต่อๆไปได้ถ้าจำเป็น เครื่องสกัดแต่ละขั้นจึงประกอบด้วย mixer และ settler หนึ่งชุดเรียงตามลำดับกันไป โดยรับราฟฟิเนตจากขั้นที่เหนือกว่ามาเป็นสารป้อน ส่วนตัวทำละลายทุกขั้นจะใช้ตัวทำละลายบริสุทธิ์ วิธีการนี้เรียกว่า cross-flow extraction process ซึ่งต้องการเครื่องมือหลายชุดเป็นการสิ้นเปลืองจึงไม่เป็นที่นิยม โดยเฉพาะถ้าจำเป็นต้องใช้การสกัดหลายขั้น สำหรับส่วนที่สกัดได้ (extract) ก็นำมากลั่นแยกเอาตัวละลาย (solute) ออกเพื่อนำกลับไปใช้ในการสกัดใหม่

ข. การสกัดโดยให้ของเหลวสวนทางกัน (countercurrent extraction process) เป็นกระบวนการสกัดที่มีประสิทธิภาพสูงกว่า โดยการจัดให้ของเหลวทั้งสองเฟสไหลสวนทางกันในเครื่องสกัด ก่อให้เกิดการสกัดหลายขั้นสวนทาง (multi-stage countercurrent operation) ในเครื่องมือชิ้นเดียว สารป้อนและตัวทำละลายจะเข้าสู่เครื่องสกัดคนละด้าน ไหลสวนทางกันภายในเครื่องซึ่งมีอุปกรณ์ช่วยให้เกิดการผสมของของเหลวและการแยกเฟสสลับกันไปซึ่งเท่ากับเกิดการสกัดหลายขั้นขึ้น เครื่องสกัดที่ใช้ก็มีการออกแบบกันหลายชนิด แต่ที่นิยมใช้ส่วนมาก ได้แก่ packed column และ rotating disc contactor ซึ่ง rotating disc contactor จะมีประสิทธิภาพสูงกว่า โดยประกอบด้วยหอซึ่งมีถาดหรือ plate ที่มีรูตรงกลางติดอยู่เป็นระยะๆตลอดหอ ที่ช่องว่างระหว่างถาดมีใบกวนซึ่งติดอยู่กับแกนยาวเป็นแถว การหมุนของใบกวนปรับให้เร็วช้าได้ น้ำมันที่ต้องการแยกส่วนประกอบอาจจะเข้าทางด้านล่างของหอ ขณะที่ตัวทำละลายเข้าทางด้านบนสวนทางกัน จะได้เฟสสารป้อนออกทางยอดหอ และสารสกัดออกทางก้นหอ ความสูงของหอต้องคำนวณให้พอเหมาะ ใน packed column และ rotating disc contactor ของเหลวที่เข้าหอจะไหลผ่านเครื่องกระจายของเหลว ซึ่งจะกระจายของเหลวออกเป็นหยดเล็กๆในหอเรียกว่าเป็น

dispersed phase ไหลสวนทางกับของเหลวที่เป็นเนื้อเดียวกันตลอด (continuous phase) การสกัดจะดีแค่ไหนขึ้นอยู่กับพื้นที่สัมผัสที่เกิดขึ้นและเวลาในการสกัด สำหรับ packed column นั้น เครื่องกระจายที่ใช้คือถาดกระจาย (distribution tray) ส่วน rotating disc contactor ได้แบ่งหอเป็นช่วงๆ และในระหว่างช่วงมีใบกวนซึ่งปรับให้หมุนเร็วหรือช้าเพื่อให้ได้การกระจายตามที่ต้องการ เมื่อของเหลวไหลห่างจากใบกวนก็จะแยกออกจากกันและไหลขึ้นหรือลงไปยังสเตจอื่น

1.2.4 กระบวนการขจัดสารกำมะถันในน้ำมันดีเซล

1.2.4.1 กระบวนการขจัดกำมะถันด้วยไฮโดรเจน(hydrotreater / hydrodesulfurization)

ในช่วงแรกอุตสาหกรรมน้ำมันไม่ค่อยมีความสนใจในการปรับปรุงคุณภาพโดยใช้ไฮโดรเจนกันมากนัก เนื่องจากไฮโดรเจนมีราคาแพง แต่ในภายหลัง ได้มีการพัฒนากระบวนการที่ใช้แล้วได้ผลดีขึ้นโดยปรับปรุงคุณภาพด้วยไฮโดรเจน เนื่องจากมีการค้นพบน้ำมันที่มีปริมาณกำมะถันมากขึ้นและมีการออกข้อกำหนดเกี่ยวกับคุณภาพของน้ำมันที่เข้มงวดขึ้น จึงจำเป็นต้องมีการขจัดกำมะถันในโรงกลั่น อีกประการหนึ่งก็คือ การที่สามารถผลิตไฮโดรเจนจากกระบวนการรีฟอร์มมิง (reforming) โดยอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้ได้ไฮโดรเจนในปริมาณที่มากขึ้นและมีราคาถูก และจุดเด่นของการขจัดกำมะถันด้วยไฮโดรเจน ก็คือ ไฮโดรเจนจะเข้าไปทำปฏิกิริยาโดยตรงกับกำมะถันแล้วได้ก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H_2S) และมีการสูญเสียผลได้ (yield loss) น้อยมาก ซึ่งเป็นข้อได้เปรียบเมื่อเทียบกับกระบวนการอื่น ทำให้กระบวนการลดกำมะถันด้วยไฮโดรเจนนี้มีการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่ๆ เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของกระบวนการต่อไป

หน่วยไฮโดรทรีตเตอร์ (hydrotreater unit) เป็นหน่วยสำคัญในการขจัดกำมะถันออกจากแนฟทา ก่อนนำป้อนเข้าสู่กระบวนการรีฟอร์มมิงต่อไป สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาสมัยใหม่นี้จะต้องลดปริมาณกำมะถันให้ได้ต่ำกว่า 1 ppm จึงสามารถนำไปใช้ในหน่วยรีฟอร์มมิงได้ (reforming unit) และยังใช้ในการลดปริมาณกำมะถันในน้ำมันก๊าดด้วย ในก๊าซออยล์ซึ่งเป็นส่วนที่มีกำมะถันและจุดเดือดสูง กระบวนการที่ใช้จึงต้องมีลักษณะพิเศษกว่าเดิม ทำให้มีการพัฒนากระบวนการจนสามารถขจัดกำมะถันในส่วนหนักได้จนกระทั่งถึงขั้น heavy vacuum gas oil สำหรับสารป้อนหนักๆเหล่านี้มักจะเรียกว่าเป็นกระบวนการ hydrodesulfurization นอกจากจะมีการขจัดกำมะถันในกระบวนการปรับปรุงคุณภาพแล้ว ยังมีการขจัดไนโตรเจน และออกซิเจนด้วย

การใช้ไฮโดรเจนในกระบวนการและผลกระทบต่ออุณหภูมิในเครื่องปฏิกรณ์

ก. ปริมาณของไฮโดรเจนที่ต้องใช้ในกระบวนการนี้

ในกระบวนการนี้ก๊าซไฮโดรเจนจะใช้หมดไปกับสาเหตุ 3 ประการคือ

(1) ปฏิกิริยาเคมี (chemical hydrogen consumption) ซึ่งได้แก่

1.1 ทำปฏิกิริยากับกำมะถัน ซึ่งจะใช้ไฮโดรเจน 2-3 โมลต่อ 1 โมลอะตอมกำมะถัน

1.2 ทำปฏิกิริยากับไนโตรเจน ซึ่งจะใช้ไฮโดรเจน 4 โมลต่อ 1 โมลอะตอมไนโตรเจน

1.3 ทำปฏิกิริยากับโอเลฟินส์ ซึ่งจะใช้ไฮโดรเจน 1 โมลต่อ 1 แขนโอเลฟินส์ในโมเลกุล

1.4 ทำปฏิกิริยากับสารอะโรแมติกและเกิดปฏิกิริยาแตกตัวอื่นๆ

(2) ไฮโดรเจนหายไปจากการที่บางส่วนละลายปนติดไปกับน้ำมันที่ออกจากกระบวนการ ซึ่งจะแยกตัวออกในอุปกรณ์แยกความดันต่ำและในหอกลั่น และเข้าสู่ระบบเชื้อเพลิงในโรงกลั่นต่อไป ปริมาณไฮโดรเจนที่หายไปในกระบวนการนี้มีค่าประมาณเป็น 0.0013%โดยน้ำหนัก

(3) ไฮโดรเจนหายไปจากการรั่วไหล ซึ่งปกติจะน้อยมาก

ข. ผลกระทบต่ออุณหภูมิที่เกิดจากปฏิกิริยา

ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในกระบวนการนี้ล้วนเป็นปฏิกิริยาที่ให้ความร้อนทั้งสิ้นส่งผลให้อุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์สูงขึ้น ความร้อนที่เกิดจากปฏิกิริยาเคมีจำแนกได้ดังนี้

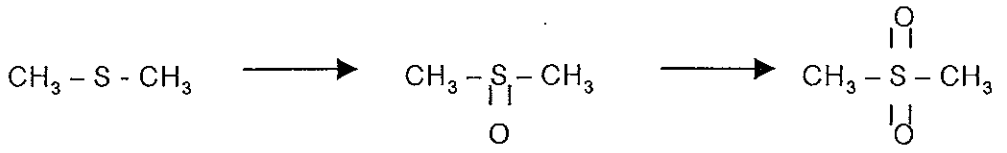
- 11000 ตันแคลอรี / ตันโมลของไฮโดรเจนที่ทำปฏิกิริยากับกำมะถัน
- 30000 ตันแคลอรี / ตันโมลของไฮโดรเจนที่ทำปฏิกิริยากับโอเลฟินส์
- 16000 ตันแคลอรี / ตันโมลของไฮโดรเจนที่ทำปฏิกิริยากับอะโรแมติก

1.2.4.2. กระบวนการขจัดกำมะถันโดยไม่ใช้ไฮโดรเจน

ก. การขจัดกำมะถันโดยการออกซิเดชันและสกัดด้วยตัวทำละลาย

สารประกอบกำมะถันที่อยู่ในน้ำมันดิบมีอยู่มากมายหลายชนิดด้วยกัน เช่น thiophene, benzothiophene, dibenzothiophene ซึ่งเชื่อกันว่าเป็นส่วนประกอบหลัก ซึ่งสารประกอบอินทรีย์ของซัลเฟอร์เหล่านี้มีความเสถียร การที่จะทำให้พันธะระหว่าง C-S แตกออกทำได้ยาก ปกติมักจะใช้ปฏิกิริยา catalytic hydrogenation ในการทำให้พันธะแตกออก แต่ต้องเป็นสภาวะที่อุณหภูมิและความดันสูงเพื่อที่จะทำให้การขจัดซัลเฟอร์มีประสิทธิภาพมากขึ้น ซึ่งต้องใช้เงินทุนจำนวนมาก

กระบวนการ oxy-desulfurization เป็นกระบวนการลดกำมะถันโดยอาศัยการออกซิไดส์กำมะถัน divalent ของหมู่ซัลไฟด์ (sulfide) ให้เป็น hexavalent ของหมู่ซัลโฟน (sulfone) ซึ่งจะมีสมบัติทางเคมีและทางกายภาพแตกต่างออกไปจากเดิม ดังปฏิกิริยา



	sulfide	sulfoxide	sulfone
จุดเดือด	36 ^{o}C	189 ^{o}C	238 ^{o}C

ซึ่งทำให้จุดเดือดและสภาพความเป็นขั้วเพิ่มขึ้นหลังจากถูกออกซิไดส์ ซึ่งจะง่ายต่อการแยกออกจากสารประกอบไฮโดรคาร์บอนตัวอื่นๆโดยใช้การกลั่นหรือใช้การสกัดโดยใช้ตัวทำละลาย

ข. การขจัดกำมะถันด้วยกรด

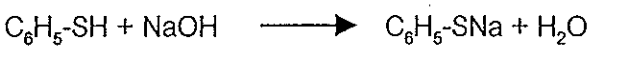
การล้างตัวทำละลายน้ำมัน (solvent oil) ด้วยกรด จะช่วยขจัดสารอะโรแมติกส์ ,R-S-H, R-C=CH_2 และ R-S-R กระบวนการนี้ถูกใช้ในการขจัดกำมะถันในกระบวนการผลิตตัวทำละลายบางชนิด

ค. การใช้สารละลายคอสติก (caustic treater)

กระบวนการนี้ใช้สารละลายคอสติกเข้าทำปฏิกิริยากับสารประกอบกำมะถันที่อยู่ในน้ำมัน เช่น ก๊าซโซลีนที่ผลิตได้จากกระบวนการการแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยา (fluid catalytic cracking, FCC) จะประกอบด้วยก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ สารประกอบกรดอินทรีย์ ซึ่งในกระบวนการนี้ก๊าซโซลีนจะถูกล้างด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) 20%

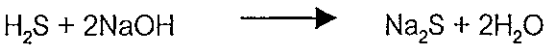
น้ำมันกรด (acid oil) ที่อยู่ในก๊าซโซลีนอาจแบ่งได้เป็น 2 กลุ่ม คือ

1. กำมะถันที่เป็นส่วนประกอบอยู่ในสารประกอบจำพวกไทโอฟีนอล (thiophenol)

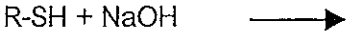


thiophenol — sodium thiophenate

2. สารประกอบกรดทั่วไป เรียกว่า อัลคิลฟีนอล



อัลคิลเมอร์แคปแทนที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำอาจเกิดปฏิกิริยาได้ดังต่อไปนี้



1.2.5 การขจัดกำมะถันในน้ำมันเบา (light oil) โดยกระบวนการสกัด

กำมะถันไม่ได้มีผลกระทบต่อสมบัติของผลผลิตปิโตรเลียมเท่านั้น แต่ยังมีผลต่อการเผาไหม้ให้เกิดเป็นซัลเฟอร์ไดออกไซด์ซึ่งเป็นมลภาวะต่อสิ่งแวดล้อม ดังนั้นจึงทำการลดกำมะถันเพื่อที่จะสามารถนำมาใช้งานในช่วงที่กว้างขึ้น การลดกำมะถันจากน้ำมันเบาส่วนใหญ่เป็นผลมาจากกระบวนการใช้ไฮโดรเจน ซึ่งกระทำที่อุณหภูมิในช่วงระหว่าง 280 °C - 340 °C และใช้ความดันสูงในช่วงระหว่าง 20-50 บาร์ และมีตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมด้วยเพื่อที่จะขจัดสารกำมะถันโดยการเปลี่ยนให้อยู่ในรูปไฮโดรเจนซัลไฟด์

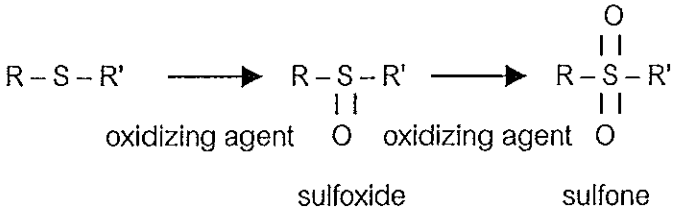
กระบวนการเดิมที่ใช้ในการลดสารกำมะถันในอุตสาหกรรมคือกระบวนการไฮโดรดีซัลฟูไรเซชัน (hydrodesulfurization) ซึ่งจะสามารถลดปริมาณกำมะถันในน้ำมันให้เหลือน้อยกว่า 0.05%โดยน้ำหนักได้ แต่เนื่องจากกระบวนการนี้ต้องใช้อุณหภูมิและความดันที่สูงและใช้อุปกรณ์เพิ่มอีกมาก รวมทั้งต้องใช้พลังงานและไฮโดรเจนในจำนวนที่มากอีกด้วย ยิ่งไปกว่านั้น ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการผ่านกระบวนการนี้จะมีสีดำซึ่งจะต้องผ่านกระบวนการกำจัดสีก่อนที่จะนำมาใช้ในเชิงพาณิชย์ ทั้งนี้สีที่เปลี่ยนยังส่งผลให้น้ำมันมีกลิ่นอีกด้วย ปัญหาเหล่านี้จึงทำให้ผลผลิตที่ได้ไม่เป็นที่ยอมรับในทางการค้า ซึ่งวัตถุประสงค์ของการทดลองนี้ก็เพื่อหากระบวนการซึ่งง่ายในการลดกำมะถันออกจากน้ำมันเบาโดยไม่ใช้กระบวนการที่ต้องอาศัยไฮโดรเจน และผลผลิตที่ได้จะต้องไม่มีสีหรือกลิ่นใดๆ

น้ำมันเบาจะมีสารประกอบกำมะถันในรูปอะลิฟาติกและอะโรแมติก พบว่าน้ำมันที่ผ่านการลดกำมะถันโดยใช้ไฮโดรเจนจะมีสารประกอบกำมะถันอะโรแมติกคงเหลืออยู่ในผลผลิต ดังนั้นจึงได้มีการขยายการศึกษาเพื่อนำสารประกอบกำมะถันประเภทอะโรแมติกออกจากน้ำมันเบา และพบว่าการสกัดสามารถลดกำมะถันในน้ำมันได้ง่ายและมีประสิทธิผล น้ำมันเบาที่ผ่านการลดกำมะถันด้วยกระบวนการนี้จะไม่มีกลิ่นรุนแรง เนื่องจากจะเป็นการขจัด thiophenes ซึ่งเป็นสาเหตุของการมีกลิ่นออกไป ยิ่งไปกว่านั้น กระบวนการนี้ยังสามารถใช้ลดสีของน้ำมันที่ผ่านการลดกำมะถันแล้วอีกด้วย โดยเฉพาะอย่างยิ่ง การลดสีจะได้ผลดีถ้าตัวทำละลายที่เลือกใช้ในการสกัดเป็นจำพวก pyrrolidones, imidazolidinones และ acid amide กระบวนการนี้ยังสามารถนำตัวทำละลายที่ใช้ในการสกัดมาใช้ใหม่ได้อีก และยังสามารถที่จะแยกคืนตัวทำละลายในการสกัดที่มีค่าใช้จ่ายต่ำลงโดยการเพิ่มน้ำลงในตัวทำละลายเพื่อใช้กับน้ำมันเบาได้อีกด้วย น้ำมันเบาที่จะนำมาลดกำมะถันและตัวทำละลายต้องผสมกันในสัดส่วนที่เหมาะสม และจัดให้มีการสั่นด้วยเวลาที่นานพอในอุณหภูมิห้อง แต่ถึงแม้ว่าการสกัดจะสามารถทำได้ที่อุณหภูมิห้อง แต่ก็เป็นไปได้ที่จะให้ความร้อนแก่สารผสมของเหลวเพื่อให้ได้ประสิทธิภาพในการสกัดที่สูงขึ้น สัดส่วนการผสมกัน

ของน้ำมันเบาและตัวทำละลายขึ้นอยู่กับปริมาณกำมะถันที่มีอยู่ในน้ำมันเบาและธรรมชาติของตัวทำละลาย โดยจะใช้ตัวทำละลายน้อยที่สุดเท่าที่เป็นไปได้และเมื่อทำการสกัดแบบ multistage ผลผลิตที่ได้จะดีแม้ว่าจะใช้อัตราส่วนตัวทำละลายที่ต่ำก็ตาม

1.2.6 หลักการขจัดสารกำมะถันโดยวิธีออกซิดีซัลฟูไรเซชัน(oxydesulfurization)

การลดสารกำมะถันในน้ำมันดีเซลโดยใช้กระบวนการออกซิเดชันและสกัดด้วยตัวทำละลาย หรือที่เรียกว่า oxydesulfurization process เป็นกระบวนการที่จะต้องใช้ตัวออกซิไดส์เพื่อไปเปลี่ยนอะตอมของกำมะถันในน้ำมันให้เป็นสารประเภท sulfoxide หรือ sulfone



ซึ่งสารกำมะถันประเภท sulfoxide หรือ sulfone เป็นสารที่มีสภาพมีขั้ว (polarity) สูงขึ้นกว่าเดิม ซึ่งโดยปกติน้ำมันเป็นสารประเภทไม่มีขั้ว (non-polar) นอกจากนั้นสารกำมะถันประเภท sulfoxide หรือ sulfone จะมีจุดเดือดสูงขึ้นกว่าเดิม การเปลี่ยนสมบัติ (property) ของสารประกอบกำมะถันในน้ำมันให้ต่างจากสมบัติของน้ำมันทั่วไป ทำให้สามารถแยกสารประกอบกำมะถันออกจากน้ำมันได้ง่ายขึ้น เช่นการสกัดด้วยตัวทำละลาย (solvent extraction) โดยใช้ตัวทำละลายประเภทมีขั้ว เช่น เมทานอล น้ำ หรืออื่น ๆ ไปสกัดหรือละลายสารประกอบกำมะถันซึ่งกลายสภาพเป็นสารประเภทที่มีขั้วแล้ว โดยตัวทำละลายที่ใช้สกัดนี้จะต้องไม่ละลายเป็นเนื้อเดียวกันกับน้ำมัน (เช่น น้ำกับน้ำมัน) ตัวทำละลายและน้ำมันจะแยกชั้นออกจากกันด้วยธรรมชาติของตัวเอง ผลผลิตที่ได้จากกระบวนการนี้คือ ชั้นน้ำมันที่มีสารประกอบกำมะถันต่ำลงและชั้นตัวทำละลายที่มีสารประกอบกำมะถันละลายอยู่ จากนั้นก็นำชั้นตัวทำละลายไปเข้ากระบวนการแยกสารประกอบกำมะถันและตัวทำละลายออกจากกัน เช่น ด้วยการกลั่น ก็จะได้ตัวทำละลายที่สามารถนำกลับมาใช้ได้อีก และสารประกอบกำมะถันซึ่งสามารถเลือกดำเนินการด้วยวิธีที่เหมาะสมต่อไป

ในการดำเนินการวิจัยขั้นต้น (นริศ และคณะ, 2541) เพื่อหาความเป็นไปได้ในการขจัดสารกำมะถันในห้องปฏิบัติการ ได้เลือกใช้โอโซนเป็นตัวออกซิไดส์ เนื่องจากโอโซนเป็นตัวออกซิไดส์ที่รุนแรงมาก และอยู่ในสถานะแก๊สซึ่งจะแยกออกจากน้ำมันโดยธรรมชาติอยู่แล้ว ทำให้ไม่มีปัญหาในการแยกตัวออกซิไดส์ออกจากน้ำมันและไม่มีปัญหาเรื่องสารออกซิไดส์ตกค้าง เนื่องจากโอโซนเป็นสารที่ไม่เสถียร สำหรับตัวทำละลายได้เลือกใช้เมทานอลเพราะเป็นสารที่ละลายได้เพียง

บางส่วนกับน้ำมัน, ราคาถูก, หาได้ง่าย, จุดเดือดในการกลั่นแยกเมื่อสกัดแล้วต่ำ มีความหนาแน่นที่แตกต่างจากน้ำมันดีเซลโดยสามารถแยกชั้นออกจากกันได้เองเมื่อตั้งทิ้งไว้ แม้ว่าจะมีข้อด้อยในด้านการระเหยได้ง่ายและไวไฟมากก็ตาม

1.2.7 กระบวนการออกซิดีซัลฟูไรเซชัน (oxy-desulfurization)

กรรมวิธีที่เรียกว่า oxydesulfurization อาศัยข้อเท็จจริงที่ว่า กำมะถันในสภาวะไดวาเลนซ์ของหมู่ซัลไฟด์ (sulfide) สามารถถูกออกซิไดส์ให้เป็นเฮกซะวาเลนซ์ ในหมู่ซัลโฟน (sulfone) ซึ่งภายใต้การกระทำด้วยความร้อนสามารถให้ก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ออกมาได้

กระบวนการดังกล่าวสามารถขจัดกำมะถันได้โดยไม่ต้องใช้ไฮโดรเจน แต่อุณหภูมิที่ใช้ในการสลายซัลโฟนส่วนมากจะสูงเกินกว่า 500°C ซึ่งจะทำให้เกิดการแตกตัวด้วยความร้อนของโมเลกุลไฮโดรคาร์บอน

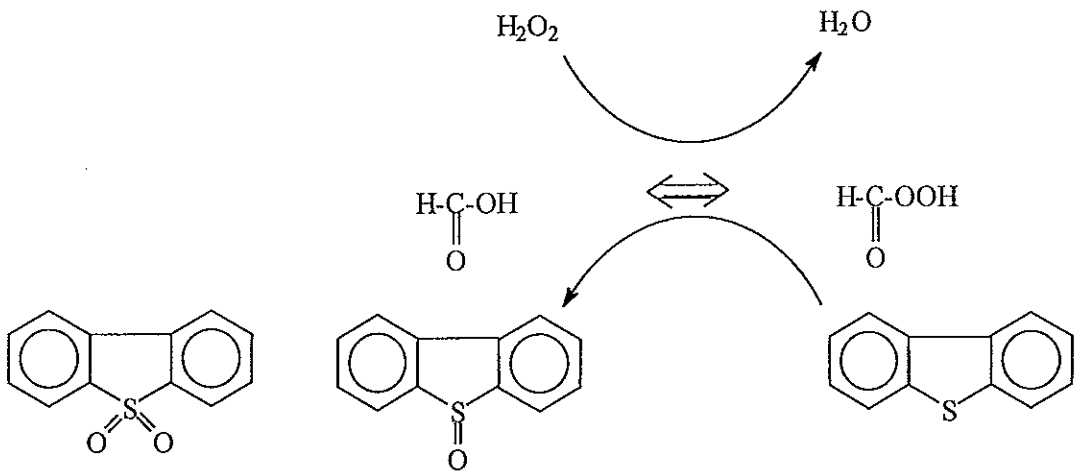
อีกลักษณะหนึ่งของอะตอมกำมะถันก็คือจะเพิ่มสภาพมีขั้ว (polar) ขึ้นมาอีกเล็กน้อย ซึ่งทำให้สามารถแยกคืนสารประกอบกำมะถันโดยใช้ตัวทำละลาย ซึ่งได้สังเกตพบหลายปีมาแล้วในกระบวนการคล้ายการสกัด furfural ซึ่งเฟสราฟฟิเนตจะมีปริมาณกำมะถันที่น้อยลงอย่างมากจากสารป้อนแรกเริ่ม (F.Zannikos et al, 1995) ได้พบว่าเมื่อใช้ไฮโดรเจนฟลูออไรด์ (HF) เป็นตัวทำละลายในเฟสสกัดสามารถขจัดสารประกอบกำมะถันจากส่วน middle distillate ได้ สารประกอบกำมัน เช่น ซัลโฟน และซัลฟอกไซด์ (sulfoxide) จะมีสภาพมีขั้ว (polar) มากกว่าซัลไฟด์มาก และจากการร่วมกันของการออกซิเดชันและการสกัดด้วยตัวทำละลายจะมีประสิทธิผลในการลดปริมาณกำมะถันของเชื้อเพลิงปิโตรเลียม โดยให้สารประกอบกำมะถันมีความเข้มข้นในเฟสตัวทำละลายแทน ซึ่งอาจส่งผลให้เกิดการลดปริมาณอะโรแมติกอีกด้วย ปริมาณที่น้อยกว่ามากของเฟสสกัด (เฟสตัวทำละลาย)ที่มีปริมาณกำมะถันและอะโรแมติกสูงอาจถูกผ่านเข้ากระบวนการความร้อนเพื่อกำจัดกำมะถันต่อไป ผลผลิตพลอยได้ของก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์อาจถูกรวมกับก๊าซเปรี้ยวอื่นๆ แล้วถูกเปลี่ยนเป็นธาตุกำมะถันในหน่วย Claus ต่อไป

Zannikos et al,1995 ได้ทำการศึกษาการลดสารกำมะถันในน้ำมันโดยทำการออกซิไดส์สารประกอบกำมะถันของแก๊สออยล์ (gas oil) ในกรดน้ำส้ม (acetic acid) ที่อุณหภูมิ 90°C โดยใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) เป็นตัวออกซิไดส์ภายในเวลา 30 นาทีแล้วล้างออกด้วยน้ำและสารละลายโซเดียมไบคาร์บอเนต 5% ทำให้แห้งบนแมกนีเซียมซัลเฟตปราศจากน้ำ แล้วนำไปสกัดด้วยตัวทำละลาย 3 ชนิดคือ methanol, N-methyl pyrrolidone (NMP) และ N,N-dimethylformamide (DMF) เป็นเวลา 30 นาที แยกชั้นก๊าซออยล์แล้วล้างด้วยน้ำกลั่นหลายครั้ง

แล้วจึงนำไปวิเคราะห์หาปริมาณสารกำมะถันต่อไป พบว่า การสกัดด้วยตัวทำละลายเมทานอล สามารถลดปริมาณกำมะถันได้ถึง 90% จากปริมาณกำมะถันเริ่มต้น 0.87 %โดยน้ำหนัก จนเหลือ 0.05 %โดยน้ำหนัก และไม่ทำให้สมบัติอื่นๆของก๊าซออยล์เปลี่ยนไปในเชิงลบอีกด้วย

Aida et al,1994 ได้ทำการศึกษาการออกซิไดส์สารประกอบกำมะถันอินทรีย์ เช่น dibenzothiophene ด้วยกรดเปอร์ฟอร์มิก (สารผสมระหว่างกรดฟอร์มิกและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์) กลไกการเกิดปฏิกิริยาคือ กรดเปอร์ฟอร์มิกเข้าทำปฏิกิริยากับ dibenzothiophene เกิดการออกซิไดส์ได้เป็น dibenzothiophene sulfoxide และการออกซิเดชันต่อไปจะได้เป็น dibenzothiophene sulfone ซึ่งปฏิกิริยาออกซิเดชันทั้งหมดจะอาศัยเพียงไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และกรดฟอร์มิกที่ได้จากการรีไซเคิลเท่านั้น

กลไกการออกซิเดชันสารประกอบกำมะถันอินทรีย์ เช่น dibenzothiophene ด้วยสารผสมระหว่างกรดฟอร์มิกและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ได้แสดงไว้ดังภาพประกอบ 1 (Aida et al, 1994)



ภาพประกอบ 1 กลไกการออกซิเดชันสารประกอบกำมะถันอินทรีย์

จากการวิเคราะห์โดยใช้แก๊สโครมาโตกราฟได้แสดงให้เห็นถึงการเลื่อน (shift) ของเวลารีเทนชัน (retention time) ที่แตกต่างออกไปของซัลโฟนกับ dibenzothiophene อย่างชัดเจนซึ่งแสดงให้เห็นได้ชัดว่าจุดเดือดของซัลโฟนและสภาพมีขั้วสูงขึ้นเมื่อมีการออกซิเดชัน

จากการทดลองขจัดสารกำมะถันในน้ำมันที่มีปริมาณกำมะถันอยู่ 0.56% โดยน้ำหนักด้วยการออกซิเดชันแล้วสกัดด้วยตัวทำละลาย (นริศ และคณะ, 2541) พบว่าสามารถลดกำมะถันให้เหลือ 0.057%โดยน้ำหนักเมื่อใช้ acetonitrile เป็นตัวทำละลาย และสามารถลดกำมะถันเหลือเพียง 0.018%โดยน้ำหนักได้เมื่อใช้ N,N-dimethylformamide (DMF) เป็นตัวทำละลาย และ

ศึกษาต่อถึงผลของการดูดซับต่อน้ำมันที่ผ่านการสกัดด้วย DMF แล้วหนึ่งครั้ง พบว่าสามารถลดกำมะถันลงได้เหลือ 0.0046%เมื่อใช้ silica gel เป็นตัวดูดซับ และเหลือ 0.0038% เมื่อใช้อะลูมินาเป็นตัวดูดซับ

National Petrochemical & Refiners Association (NPRA) (Bonde et al.,2000) ได้เสนอกรรมวิธีการขจัดสารกำมะถันด้วยกระบวนการ selective oxidation and extraction และได้สรุปเลือกการใช้ระบบออกซิเดชันเป็น peroxyacetic acid เชิงเร่งปฏิกิริยา (catalysed peroxyacetic acid) และได้เลือก dibenzothiophene เป็นสารประกอบตัวอย่างในการศึกษาขั้นตอนการออกซิเดชันด้วยระบบ peroxyacetic acid เชิงเร่งปฏิกิริยา และพบว่าไม่มีสารประกอบ intermediate ประเภท sulfoxide และปฏิกิริยาออกซิเดชันเป็นไปตามปริมาณสัมพันธ์ (stoichiometric) กับ peracid ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 100°C ที่ความดันบรรยากาศในเวลาไม่ถึง 25 นาที และได้กล่าวว่าการสกัดเป็นสิ่งสำคัญอันดับสองของกระบวนการนี้

การฟอก (polishing) ได้ถูกใช้เพื่อขจัดสาร oxidized organo-sulfur ที่ยังเหลืออยู่ (Bonde et al., 2000) หลังจากที่กระบวนการสกัดของเหลว-ของเหลวได้แยกเอาสารประกอบซัลโฟนและสารประกอบมีขั้ว (polar) ส่วนใหญ่ออกไปแล้ว เฟสของแข็งที่ใช้ในการฟอกนี้จะมีสมบัติสภาพมีขั้วและจะดูดซับจำนวนเล็กน้อยของซัลโฟนและสารมีขั้วที่หลงเหลืออยู่ เฟสของแข็งที่ใช้ได้ผลดีคือ refining clay, ซิลิกาเจล และอลูมินา การพิจารณาสารดูดซับนี้จะคำนึงถึงราคา ประสิทธิภาพ และความง่ายในการแยกคืนกลับมาใช้ใหม่ อายุการใช้งานของสารดูดซับจะขึ้นกับปริมาณสารประกอบมีขั้ว ซัลโฟน สารไนเตรท และอื่นๆที่คงเหลืออยู่ในเฟสราฟฟิเนต

ในกระบวนการ conversion extraction desulfurization นี้จะได้ผลผลิต 2 กระแส (Bonde et al., 2000) คือ เฟสราฟฟิเนตที่ขจัดกำมะถันแล้วซึ่งจะส่งต่อเข้ากระบวนการฟอก และเฟสสกัดกำมะถันสูงซึ่งมีปริมาณ 15% ของกระแสป้อนที่เข้า กระแสนี้อาจถูกส่งต่อไปยังหน่วย coker ผสมเข้ากับ asphalt หรือเผาเป็นเชื้อเพลิงในโรงกลั่นโดยมี stack scrubbing ซึ่งได้มีการเสนอทางเลือกที่จะเพิ่มมูลค่าให้สูงขึ้น 2 กรรมวิธี คือ กรรมวิธีทางเคมี ให้เกิดเป็นซัลเฟตอิสระ ซัลไฟต์ (sulfite) หรือซัลโฟเนตต่อไป และกรรมวิธีทางชีวภาพ ซึ่งจะผลิตเป็นสารลดแรงตึงผิวซัลโฟเนต

นอกจากนี้ยังได้มีการแสดงข้อมูลการลดสารกำมะถันจากน้ำมัน LAGO ซึ่งน้ำมันที่ผ่านกระบวนการโดยไม่มีการเปลี่ยนแปลงคุณภาพอย่างมีนัยสำคัญ ระดับสารกำมะถันลดลงจาก 4720 ppmw เหลือเพียง 70 ppmw และมีสมบัติที่ดีขึ้นคือค่าซีเทนและ API gravity นอกจากนั้นเปอร์เซ็นต์อะโรแมติกยังลดลงจาก 25 เหลือเพียง 17 ซึ่งสารประกอบกำมะถันที่ถูกแยกออกไป

ส่วนหนึ่งเป็นสารอะโรแมติก เช่น benzothiophene หรือ dibenzothiophene และโดยหลักการที่ว่าเครื่องยนต์ดีเซลจะเผาไหม้สารประกอบประเภทอะโรแมติกได้อย่างไม่ค่อยมีประสิทธิภาพ ดังนั้นเมื่อส่วนประกอบของอะโรแมติกลดลงจึงเป็นผลทำให้ค่าซีเทนเพิ่มขึ้น นอกจากนั้นตามธรรมชาติเชิงเคมีและโครงสร้างของสารประกอบอะโรแมติกที่ค่อนข้างแบน (flat) จึงทำให้รวมตัวเข้ากัน (pack) ได้ด้วยดี ซึ่งทำให้ API gravity ต่ำ การลดลงของสารอะโรแมติกจึงทำให้ API gravity สูงขึ้น สมบัติอื่นๆเช่น จุดควัน และการก่อเกิดสารประเภทกัม (gum formation) ไม่ได้แตกต่างไปจากค่าปกติ แต่ปริมาณไนโตรเจนจะต่ำลงตามความคาดหมาย

ได้มีการทดสอบเสถียรภาพของเชื้อเพลิง (fuel stability) พบว่ามีเสถียรภาพที่ดีขึ้นตามที่คาดหมายไว้ เนื่องจากสันนิษฐานว่าสารประกอบ organo-sulfur เป็นสาเหตุของความไม่เสถียรของน้ำมันเชื้อเพลิง

NPRA ได้สรุปว่ากระบวนการ conversion extraction desulfurization มีความเป็นไปได้และเป็นทางเลือกที่สามารถแข่งขันกันได้ในด้านราคากับกระบวนการ hydrodesulfurization (HDS) ซึ่งอาจจะดำเนินการเป็นกระบวนการเดี่ยวเอกเทศหรือเป็นกระบวนการสืบเนื่องต่อจากกระบวนการ HDS เพื่อผลิตเป็นเชื้อเพลิงชนิด ultra-low sulfur ซึ่งอาจถูกบังคับใช้โดย United State Environmental Protection Agency ดังการทำนายแสดงในตาราง 2

ตาราง 2 การเปรียบเทียบข้อกำหนดที่สำคัญของน้ำมันดีเซลในอนาคต

		Property							
		Sulfur,	Aromatics,	Polycyclic	Natural	Distillation, °F			
		ppm.	vol%	Aromatics,	Cetane Number	IBP	T50	T90	EP
Test Method ASTM		D2622-84	D1319	D2425-83	D613-84	D86-82			
Specification	US-EPA	500 max.	36 max.	-	40 min.	-	-	640 max.	0
	Actual								
	CARB Ref.	500 max.	10 max.	1.4 max.	48 min.	340-420	470-490	550-610	580-660
	Unocal Tosco	487-496	23.3-23.9	6.3-8.6	50.7-55.6	311-315	467-489	607-616	654-663
	Chevron A2-G2	54-202	15.1-18.8	2.2-4.3	54.8-58.9	N/A	N/A	N/A	N/A
	EEC Proposed	50-350	-	11 max.	51 min.	-	-	680 max.	0
	AAMA* Charter	30-300	15-25 max.	2-5 max.	45-52 min.	-	-	608-670	660-690
	Range** Forecast	10-100	10-25	2-8	45-55	315	-	600	640
[*] Collaborative charter developed by AAMA, ACEA, JAMA, EMA and NCWM									
[**] NPRA's forecast range for fuel specifications based on above data									

ที่มา : NPRA 2000 Annual Meeting March 26-28, 2000 Convention Center, San Antonio, Texas

1.2.8 โอโซน

ก๊าซโอโซน (O_3) คือก๊าซออกซิเจนซึ่งถูกปรับโครงสร้างให้มีพลังงานมากขึ้น เมื่อก๊าซโอโซนถูกอัดให้มีความหนาแน่นสูงขึ้นจะเป็นก๊าซที่มีสีน้ำเงินสามารถมองเห็นได้อย่างชัดเจน ก๊าซโอโซนมีแนวโน้มจะสลายตัวเองกลายเป็นก๊าซออกซิเจนได้ง่ายเมื่อโดนความร้อน ทำให้ไม่สามารถผลิต

ก๊าซโอโซนให้มีความหนาแน่นสูงๆและเก็บไว้ได้นานๆ ดังนั้นจึงมีความจำเป็นจะต้องทำการผลิตโอโซน ณ แหล่งที่จะใช้งานนั้นเลย

สมบัติที่สำคัญประการหนึ่งของโอโซนคือมันเป็นตัวออกซิไดส์ที่แรงมาก โอโซนจะออกซิไดส์หรือเติมออกซิเจนให้กับสารประกอบทางเคมีได้หลายชนิด

การใช้งานของโอโซน

ก๊าซโอโซนจะถูกนำไปใช้เป็นหลักในกระบวนการต่างๆเช่น

- บำบัดน้ำในสระว่ายน้ำ
- บำบัดน้ำดื่มและน้ำที่ใช้งานในระบบต่างๆ
- บำบัดน้ำแร่
- บำบัดน้ำเสีย
- ควบคุมกลิ่นเหม็น
- ใช้ในกระบวนการออกซิเดชันในอุตสาหกรรมเคมี
- การบำบัดน้ำสำหรับฟาร์มเลี้ยงปลา
- การบำบัดน้ำในอ่างเก็บน้ำ

ก๊าซโอโซน (O_3) เป็น allotropic form ของออกซิเจน ซึ่งไม่มีสีที่อุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส มีกลิ่นคาว สามารถละลายน้ำได้ดีกว่าก๊าซออกซิเจนถึง 10 เท่า ก๊าซโอโซนเป็นก๊าซที่ไม่เสถียรนำมาอัดตัวโดยให้อยู่ในในสถานะของเหลวได้ยาก และเมื่ออยู่ในสถานะของเหลวจะง่ายต่อการเกิดระเบิด ดังนั้นการผลิตก๊าซโอโซนจึงต้องผลิต ณ บริเวณที่ต้องการใช้งาน กระบวนการผลิตก๊าซโอโซนที่นิยมใช้มีหลายวิธี ซึ่งแบ่งเป็นกระบวนการผลิตได้เป็น 2 วิธีการใหญ่ๆได้แก่ วิธีทางกายภาพและวิธีทางเคมี ซึ่งพบว่าวิธีการผลิตก๊าซโอโซนทางกายภาพเป็นที่นิยมแพร่หลายและมีการศึกษามากกว่า ทั้งนี้เพราะสามารถผลิตโอโซนได้ทีละมากๆ และเหมาะสมกับการนำไปประยุกต์ใช้งานจริง ปัจจุบันก๊าซโอโซนเข้ามามีบทบาทในประเทศไทยอย่างมาก ทั้งนี้เพราะก๊าซโอโซนเป็นตัวออกซิไดส์ที่รุนแรงและมีสมบัติหลายอย่างที่เหมาะสมในการบำบัดมลภาวะทั้งทางอากาศ เช่น กำจัดกลิ่น สี และออกไซด์ของกำมะถัน รวมทั้งกำจัดมลภาวะในเรื่องน้ำทิ้ง น้ำเสีย เช่น การฆ่าเชื้อโรคจุลินทรีย์และแบคทีเรียได้เกือบทุกชนิด การกำจัดสารอินทรีย์ที่ปนเปื้อนมากับน้ำเสีย ตลอดจนช่วยลดปริมาณ COD เป็นต้น สำหรับในประเทศไทยมีบริษัทเอกชนได้นำเครื่องมือและเทคโนโลยีการผลิตโอโซนเข้ามาจำหน่าย โดยเป็นการนำเข้าเทคโนโลยีมาใช้โดยตรง ซึ่งได้มีการประยุกต์ใช้ในด้านต่างๆ อาทิเช่น ใช้ในการฆ่าเชื้อโรคของน้ำดื่มก่อนบรรจุภัณฑ์ ใช้ในการกำจัดกลิ่นในรถยนต์หรือบริเวณโรงงาน ฆ่าเชื้อโรคและบำบัดน้ำในสระว่ายน้ำ เป็นต้น โดยสภาพความเป็นจริง

CENTRAL LIBRARY
PRINCE OF SONGKLA UNIVERSITY

แล้วกระบวนการผลิตโอโซนเป็นเทคนิคของพลาสมาดิสชาร์จไฟฟ้าแบบไม่สมดุล (คืออุณหภูมิของอนุภาคอิเล็กตรอนและไอออนของก๊าซในพลาสมาไม่เท่ากัน) โดยก๊าซโอโซนมีกระบวนการเกิดและการสลายตัวในอากาศแห้งปกติได้ประมาณ 70 ปฏิกิริยา

1.2.9 การเปรียบเทียบกระบวนการขจัดสารกำมะถัน

กระบวนการขจัดสารกำมะถันด้วยกรรมวิธีไฮโดรดีซัลฟูไรเซชันที่ใช้ในอุตสาหกรรมในปัจจุบันได้ถูกนำมาเปรียบเทียบกับกระบวนการออกซิดีซัลฟูไรเซชันแสดงดังตาราง 3

ตาราง 3 การเปรียบเทียบกระบวนการไฮโดรดีซัลฟูไรเซชันและกระบวนการออกซิดีซัลฟูไรเซชัน

	กรรมวิธีไฮโดรดีซัลฟูไรเซชัน	กรรมวิธีออกซิดีซัลฟูไรเซชัน
หลักการลดสารกำมะถันในน้ำมันดีเซล	การเกิดปฏิกิริยาระหว่างอะตอมกำมะถันกับก๊าซไฮโดรเจนเกิดเป็นก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์	เปลี่ยนสถานะอะตอมกำมะถันจากสถานะไม่มีขั้วเป็นสถานะมีขั้วด้วยกระบวนการออกซิเดชันแล้วแยกสารกำมะถันออกจากน้ำมันด้วยตัวทำละลายมีขั้ว
หน่วยดำเนินการหลัก	หน่วย hydrodesulfurization และกระบวนการ Claus	หน่วยออกซิเดชัน, หน่วยสกัดและหน่วยแยกคืนตัวทำละลาย
ผลิตภัณฑ์	น้ำมันดีเซลกำมะถันต่ำและสารกำมะถัน	น้ำมันดีเซลกำมะถันต่ำและน้ำมันดีเซลกำมะถันสูง
ร้อยละผลได้หลัก (น้ำมันดีเซลกำมะถันต่ำ)	มากกว่า 99%	ประมาณ 96% ขึ้นกับปริมาณสารกำมะถันตั้งต้น
สารเข้าทำปฏิกิริยาหลัก	ก๊าซไฮโดรเจน	ตัวออกซิไดส์เช่นโอโซน,กรดเปอร์แอซิติก และอื่นๆ
ตัวเร่งปฏิกิริยา	จำเป็นต้องมี	ไม่จำเป็นแต่อาจมีได้
ความดันในกระบวนการ	สูงกว่า 4 MPa	ความดันบรรยากาศ
อุณหภูมิดำเนินการ	สูงกว่า 300 °C	อุณหภูมิห้อง

ตาราง 3(ต่อ)

	กรรมวิธีไฮโดรดีซัลฟูไรเซชัน	กรรมวิธีออกซิดีซัลฟูไรเซชัน
ความเหมาะสมทางเศรษฐศาสตร์	เหมาะกับโรงกลั่นขนาดใหญ่ที่มีกำลังการผลิตมากกว่า 100000 บาร์เรลต่อวัน ไม่เหมาะกับโรงกลั่นขนาดเล็ก	เหมาะกับโรงกลั่นขนาดเล็ก
ข้อจำกัดในการลดสารกำมะถัน	สามารถลดปริมาณกำมะถันในน้ำมันดีเซลที่มีกำมะถันตั้งต้นสูงได้ แต่อาจไม่เหมาะในการลดสารกำมะถันให้เหลือในระดับต่ำ (ultra-low) เพราะโครงสร้างของสารกำมะถันบางตัวไม่เอื้อต่อการเข้าถึงของตำแหน่ง active site ของตัวเร่งปฏิกิริยา	ไม่เหมาะกับการลดสารกำมะถันที่มีปริมาณสูงเพราะจะได้ร้อยละของผลิตภัณฑ์หลักต่ำ แต่ตัวออกซิไดส์มีขนาดเล็ก สามารถเข้าถึงอะตอมสารกำมะถันได้ จะทำให้สามารถลดสารกำมะถันได้ในระดับต่ำ (ultra-low)

1.3 วัตถุประสงค์

1. เพื่อศึกษาการลดสารกำมะถันในน้ำมันดีเซลโดยใช้กระบวนการออกซิเดชันและการสกัดด้วยตัวทำละลาย
2. เพื่อศึกษาสมบัติของน้ำมันดีเซลที่เปลี่ยนไปโดยกระบวนการ oxydesulfurization
3. เพื่อนำความรู้ที่ได้ไปประยุกต์ใช้ในกระบวนการลดสารกำมะถันในน้ำมันดีเซลของโรงกลั่น

บทที่ 2

การออกแบบอุปกรณ์วิจัยและวัสดุ

2.1 สารออกซิไดส์และตัวทำละลาย

ในการทดลองนี้ได้เลือกใช้โอโซนเป็นตัวออกซิไดส์ เนื่องจากโอโซนเป็นตัวออกซิไดส์ที่รุนแรงมาก และอยู่ในสถานะก๊าซซึ่งจะแยกออกจากน้ำมันได้โดยธรรมชาติ ทำให้ไม่มีปัญหาในการแยกตัวออกซิไดส์ออกจากน้ำมันและไม่มีปัญหาเรื่องสารออกซิไดส์ตกค้างเนื่องจากโอโซนเป็นสารที่ไม่เสถียร สำหรับตัวทำละลายได้เลือกใช้เมทานอลเพราะเป็นสารที่ละลายได้เพียงบางส่วนกับน้ำมัน ราคาถูก หาได้ง่าย จุดเดือดในการกลั่นแยกเมื่อสกัดแล้วต่ำ มีความหนาแน่นที่แตกต่างจากน้ำมันดีเซลทำให้สามารถแยกชั้นออกจากกันได้เองเมื่อตั้งทิ้งไว้

2.2 หน่วยกระบวนการ

การออกแบบกระบวนการจะประกอบด้วย 3 หน่วยดำเนินการอย่างง่าย คือ

2.2.1 คอลัมน์ออกซิเดชัน (oxidation column)

ได้ออกแบบคอลัมน์ออกซิเดชันเป็นคอลัมน์สเปรย์แบบง่ายเนื่องจากผลการทดลองในขั้นต้น (นริศ และคณะ, 2541) ได้แสดงถึงความเป็นไปได้ของกระบวนการออกซิดีซัลฟูไรเซชัน และได้เสนอแผนผังกระบวนการนี้ไว้ด้วย ซึ่งคอลัมน์ออกซิเดชันมีหน้าที่หลักคือ การจัดให้โอโซนเข้าไปทำปฏิกิริยากับสารประกอบกำมะถันในน้ำมันดีเซล เพื่อเปลี่ยนสถานะของสารประกอบกำมะถันจากสภาพไม่มีขั้วให้อยู่ในสภาพมีขั้ว โดยจะทำการปล่อยโอโซนเข้าทางช่วงล่างของคอลัมน์ และอาศัยแรงดูดจากกระแสการไหลของน้ำมันผ่านอีเจคเตอร์ (ejector) เป็นตัวพาโอโซนในกระแสอากาศเข้าคอลัมน์ไปสัมผัสกับดีเซลที่อยู่ในคอลัมน์ การจัดการไหลของน้ำมันผ่านอีเจคเตอร์กระทำโดยการใช้ปั๊มดูดน้ำมันในคอลัมน์ให้ไหลหมุนเวียน ในคอลัมน์จะเกิดการสัมผัสที่ดีระหว่างโอโซนและน้ำมันดีเซลโดยเกิดเป็นฟองขนาดเล็กจำนวนมาก ฟองอากาศและโอโซนนี้จะไหลขึ้นด้านบนและสัมผัสกับน้ำมันดีเซลตลอดช่วงความสูงของน้ำมันดีเซลในคอลัมน์ โดยจัดป้อนน้ำมันดีเซลให้ไหลเข้าทางด้านบนของคอลัมน์

2.2.1 คอลัมน์สกัด (extraction column)

หน้าที่หลักของหน่วยกระบวนการนี้คือแยกสารประกอบกำมะถันที่เปลี่ยนสถานะเป็นสารมีขั้วแล้วจากเฟสน้ำมันดีเซลให้มาอยู่ในชั้นหรือเฟสของตัวทำละลายเมทานอล เนื่องจากชั้นหรือ

เฟสของน้ำมันดีเซลหนักกว่า (ความหนาแน่นสูงกว่า) ชั้นของเมทานอล จึงจัดให้น้ำมันดีเซลไหลเข้าทางด้านบนของคอลัมน์และให้เมทานอลไหลเข้าทางด้านล่างของคอลัมน์ โดยให้ชั้นน้ำมันดีเซลเป็นเฟสกระจาย (disperse phase) ซึ่งจะกระจายเป็นหยดเล็กๆและเฟสเมทานอลเป็นเฟสต่อเนื่อง (continuous phase) หลังจากสัมผัสกันแล้ว น้ำมันดีเซลและเมทานอลจะแยกชั้นกันโดยอาศัยความหนาแน่นที่ต่างกัน น้ำมันดีเซลซึ่งมีความหนาแน่นมากกว่าจะไหลออกทางด้านล่างของคอลัมน์ ส่วนเมทานอลก็จะลอยขึ้นด้านบนของคอลัมน์ การศึกษาในหน่วยดำเนินการนี้จะศึกษาอัตราส่วนที่เหมาะสมระหว่างน้ำมันดีเซลกับเมทานอล เพื่อให้ได้ค่าที่เหมาะสมโดยให้การแยกมีประสิทธิภาพสูง แต่ต้องไม่ใช้เมทานอลมากเกินไปเพราะจะสิ้นเปลืองค่าใช้จ่ายในการกลั่นแยกเมทานอลกลับมาใช้ใหม่ รวมทั้งค่าใช้จ่ายในขนาดของอุปกรณ์และค่าใช้จ่ายดำเนินการอีกด้วย

2.2.3 คอลัมน์กลั่น (distillation column)

คอลัมน์กลั่นมีหน้าที่กลั่นแยกคืนเมทานอลที่ผ่านมาจากกระบวนการสกัดจากคอลัมน์สกัดให้กลับคืนมาเป็นเมทานอลบริสุทธิ์ทางด้านบนของหอกลั่น โดยสามารถนำกลับมาใช้ในกระบวนการต่อไปใหม่ และได้สารประกอบกำมะถันทางด้านล่างของหอกลั่น

2.3 รายละเอียดหน่วยดำเนินการ

การออกแบบและการจัดสร้างอุปกรณ์การทดลองได้ดำเนินการโดยให้มีระบบการทำงานแบบต่อเนื่อง ซึ่งประกอบด้วยชุดอุปกรณ์ดังต่อไปนี้

2.3.1 คอลัมน์ออกซิเดชัน

คอลัมน์ทำจากเหล็กกล้าไร้สนิม (stainless steel) มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 150 มิลลิเมตร สูง 3 เมตร ฝาด้านบนสามารถเปิดออกได้ ยึดติดกับคอลัมน์ ด้วยสกรูโดยรอบ ภายในบรรจุอุปกรณ์ชลอการไหลของของเหลวและโอโซน ทำจากเหล็กกล้าไร้สนิมหรือวัสดุบรรจุ (packing) ชนิดราชชิกริง (raschig ring) ที่ทำจากเหล็กกล้าไร้สนิม มีความสูง 60 เซนติเมตร ด้านข้างมีช่องมอง (sight glass) ทำด้วยวัสดุใสมีสมบัติทนต่อการกัดกร่อนของน้ำมันดีเซลและโอโซน ด้านข้างของส่วนบนและส่วนล่างมีท่อดูดน้ำมันดีเซลเข้าออก (ดูภาพประกอบ 3 หน้า 33)

2.3.2 คอลัมน์สกัด

คอลัมน์ทำจากเหล็กกล้าไร้สนิม (stainless steel) มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 150 มิลลิเมตร สูง 3 เมตร ฝาด้านบนสามารถเปิดออกได้ ยึดติดกับคอลัมน์ ด้วยสกรูโดยรอบ ภายในบรรจุอุปกรณ์ชลอการไหลของของเหลวและโอโซน ทำจากเหล็กกล้าไร้สนิมหรือวัสดุบรรจุ (packing) ชนิดราชชิกริง (raschig ring) ที่ทำจากเหล็กกล้าไร้สนิม มีความสูง 60 เซนติเมตร ด้านข้างมีช่อง

มอง (sight glass) ทำด้วยวัสดุใสมีสมบัติทนต่อการกัดกร่อนของน้ำมันดีเซลและเมทานอลพร้อมทั้งท่อทางเข้าออกของน้ำมันและเมทานอลตามรูปแบบ (ดูภาพประกอบ 3 หน้า 33)

2.3.3 คอลัมน์กลั่น

คอลัมน์ทำจากเหล็กกล้าไร้สนิม (stainless steel) มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 150 มิลลิเมตร สูง 1 เมตร ติดตั้งเทอร์โมมิเตอร์แบบตัวเลขพร้อมเข็มวัด (0-100°C) เพื่อวัดอุณหภูมิภายในคอลัมน์ มีช่องมองเช่นเดียวกับคอลัมน์ออกซิเดชันและคอลัมน์สกัด ด้านบนของคอลัมน์เจาะรูขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 3/8 นิ้ว

2.3.4 ถังเก็บน้ำมันดีเซลที่ผ่านการออกซิไดส์ (treated diesel tank), ถังเก็บเมทานอล (methanol tank) และถังเก็บน้ำมันดีเซลที่ผ่านกระบวนการ (diesel accumulator tank)

ทำจากวัสดุชนิดเดียวกับคอลัมน์ทั้งสาม มีขนาดความจุ 40 ลิตร มีช่องสำหรับดูระดับของเหลวด้านข้าง ทำด้วยวัสดุทนต่อการกัดกร่อนของน้ำมันดีเซลและเมทานอล มีรูเข้าและออกของของเหลว 2 ทาง ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 3/8 นิ้ว

2.3.5 ถังเก็บดีเซลเรสสิดิว (diesel residue tank)

เป็นถังเก็บน้ำมันดีเซลที่มีปริมาณกำมะถันสูง ทำจากเหล็กกล้าไร้สนิม มีขนาดบรรจุ 20 ลิตร

2.3.6 หน่วยควบแน่น (condensing unit)

ทำจากเหล็กและทองแดงโดยต้องสามารถลดอุณหภูมิของไอเมทานอลที่ได้จากการกลั่นเมทานอลที่คอลัมน์กลั่น จนควบแน่นกลายเป็นของเหลวเพื่อนำไปเก็บในถังเก็บเมทานอล ความสามารถในการควบแน่นไม่ต่ำกว่าชั่วโมงละ 2 ลิตร

2.3.7 อีเจคเตอร์ปั๊มมอเตอร์ (ejector pump motor)

เครื่องสูบถ่ายหมุนเวียนน้ำมันดีเซลและผสมโอโซน (circulating & mixing pump) จำนวน 1 ชุด ขนาดปริมาณการไหล 80 ลิตรต่อชั่วโมง ขับเคลื่อนด้วยมอเตอร์ไฟฟ้า ตัวเครื่องสูบ (pump) ทนต่อการกัดกร่อนของดีเซลและโอโซน ใช้กับไฟฟ้ากระแสสลับ 220 โวลต์ ¼ แรงม้า จำนวน 1 ชุด

2.3.8 ปั๊มมอเตอร์ (pump motor)

เครื่องสูบน้ำมันดีเซลเข้าคอลัมน์ออกซิเดชัน คอลัมน์สกัด และสูบเมทานอลเข้าคอลัมน์สกัด สูบถ่ายได้ชั่วโมงละ 20 ลิตร ขับเคลื่อนด้วยมอเตอร์ไฟฟ้า เครื่องสูบ (pump) ทนต่อการกัดกร่อนของน้ำมันดีเซล และใช้ไฟฟ้ากระแสตรง 12 โวลต์ (พร้อม transformer 220/12) จำนวน 3 ชุด

2.3.9 เครื่องวัดอัตราการไหลของเมทานอล (methanol flow meter)

โรตามิเตอร์วัดอัตราการไหลของเมทานอล สามารถวัดอัตราการไหลระหว่างชั่วโมงละ 0-40 ลิตร ทำจากวัสดุที่ทนต่อการกัดกร่อนของน้ำมันและเมทานอล

2.3.10 แผงควบคุม (panel control)

แผงวงจรไฟฟ้าควบคุมการทำงานของปั๊มสูบจำนวน 4 วงจร พร้อมเครื่องป้องกันไฟฟ้าลัดวงจร (circuit breaker) จำนวน 1 ชุด

2.3.11 หัวฉีดโอโซน (ozone ejector)

เป็นหัวฉีดเพื่อผสมโอโซนกับน้ำมันดีเซล สามารถดูดก๊าซได้ไม่น้อยกว่า 1 ลูกบาศก์เมตรต่อชั่วโมง

2.3.12 อุปกรณ์ท่อทาง

ท่อทางที่ใช้กับโอโซนเป็นวัสดุที่ทนต่อการกัดกร่อนของโอโซน

2.3.13 เครื่องผลิตก๊าซโอโซน (ozone generator)

เป็นเครื่องผลิตโอโซนโดยการเปลี่ยนแปลงก๊าซออกซิเจนในอากาศให้กลายเป็นอากาศที่มีก๊าซโอโซน โดยมีอัตราการผลิตก๊าซโอโซนได้สูงสุด 20 กรัมต่อชั่วโมง ที่ความเข้มข้นของก๊าซโอโซน 18 กรัมต่อลูกบาศก์เมตร และสามารถปรับปริมาณของการผลิตก๊าซดังกล่าวได้ในระดับต่างๆ ตามต้องการ ส่วนประกอบของอุปกรณ์เครื่องผลิตโอโซนประกอบด้วยส่วนประกอบหลักจำนวน 3 ชุด คือ ระบบเตรียมอากาศ ระบบผลิตก๊าซโอโซนและระบบไฟฟ้า บรรจุอยู่ในตู้เหล็กขนาดมาตรฐานโดยมีอุปกรณ์ภายในประกอบด้วย

1) หลอดแก้วสำหรับผลิตก๊าซโอโซนไม่น้อยกว่า 10 หลอด

2) คอลัมน์ดูดความชื้น (desiccant adsorber) 1 ชุด สามารถทำงานได้ต่อเนื่องไม่น้อยกว่า 8 ชั่วโมง มีระบบฟื้นสภาพ (regeneration) อัตโนมัติ และอุปกรณ์ตั้งเวลา (timer) ทำงานโดยการให้ความร้อนจากชุดขดลวดความร้อนและพัดลมเป่าเพื่อขจัดความชื้นในตัวดูดซับความชื้น และมีเทอร์โมสแตทซึ่งสามารถตั้งอุณหภูมิให้ตัดการทำงานได้ตั้งแต่ 50-200 องศาเซลเซียส

3) หม้อแปลงไฟฟ้าแรงสูงไม่น้อยกว่า 10,000 โวลต์ เพื่อการผลิตโอโซนให้มีประสิทธิภาพ

4) มีอุปกรณ์วัดอัตราการไหลของอากาศซึ่งสามารถควบคุมการทำงานของหม้อแปลงไฟฟ้าแรงสูง โดยจะตัดการทำงานเมื่อมีอากาศไหลผ่านน้อยกว่าค่าที่กำหนดไว้

5) มีระบบตัดการทำงานโดยอัตโนมัติเมื่อเปิดฝาตู้ของเครื่องผลิตโอโซน

6) มีระบบไฟฟ้าแสดงการทำงาน เช่น เครื่องผลิตโอโซนทำงาน เครื่องผลิตโอโซนมีความผิดปกติ ระบบน้ำหล่อเย็นผิดปกติ ระบบเตรียมอากาศทำงาน ระบบเตรียมอากาศผิดปกติ และมีปุ่มเซ็ตระบบไฟฟ้า

7) มีระบบน้ำหล่อเย็นเพื่อแลกเปลี่ยนความร้อนรอบๆหลอดผลิตโอโซน มีอัตราการไหล 60 ลิตรต่อชั่วโมง

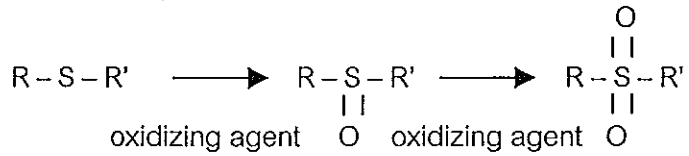
8) ระบบเตรียมอากาศ มีคอลัมน์ดูดซับความชื้นเพื่อทำหน้าที่ดูดความชื้นในอากาศ โดยมีการฟื้นสภาพสารดูดความชื้นโดยอัตโนมัติตามระยะเวลาของการใช้งานเพื่อให้ได้อากาศแห้งที่มีคุณภาพตามมาตรฐานก่อนส่งไปสู่ระบบผลิตก๊าซโอโซน

9) ระบบผลิตก๊าซโอโซน ทำหน้าที่เปลี่ยนอากาศแห้งให้เป็นอากาศที่มีก๊าซโอโซน ประกอบด้วยหลอดแก้วซึ่งมีแกนประจุไฟฟ้า แกนประจุไฟฟ้าจะทำหน้าที่เปลี่ยนก๊าซออกซิเจนในอากาศให้กลายเป็นก๊าซโอโซนด้วยแรงไฟฟ้า สำหรับการปล่อยประจุที่สูงสุด 10,000 โวลต์ ตามปริมาณความต้องการของการผลิตก๊าซโอโซนโดยมีการระบายความร้อนด้วยน้ำรอบๆท่อแก้วด้วย

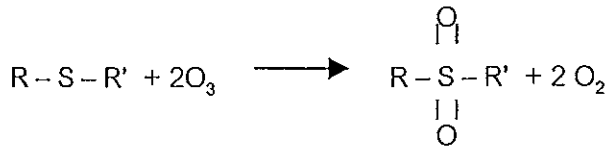
10) ระบบไฟฟ้า ประกอบด้วยระบบควบคุมการทำงานเพื่อปรับเปลี่ยนสภาวะการทำงานแบบอัตโนมัติ (electrical switching system) และหม้อแปลงไฟฟ้าป้อนกระแสไฟฟ้าเข้าสู่ระบบการผลิตก๊าซโอโซน

2.4 แนวคิดพื้นฐานการคำนวณปริมาณโอโซนที่ใช้ในปฏิกิริยา

จากหลักการเปลี่ยนสารประกอบกำมะถันจากสถานะไม่มีขั้วเป็นสถานะมีขั้วโดยการออกซิไดส์ด้วยโอโซน ได้ใช้ฐานการคำนวณปริมาณโอโซนที่ใช้ทำปฏิกิริยากับสารประกอบกำมะถันดังนี้



ในการเปลี่ยนสารประกอบกำมะถัน 1 อะตอมให้เป็นสารประกอบ sulfone จะต้องใช้โอโซน 2 โมเลกุลดังสมการ



บนสมมติฐานนี้แสดงว่า โอโซนที่ผลิตได้จำนวน 96 กรัม จะทำปฏิกิริยากับธาตุกำมะถันจำนวน 32 กรัม ดังนั้นหากเครื่องผลิตโอโซนในการทดลองนี้มีกำลังการผลิต 20 กรัมต่อชั่วโมง ก็จะสามารถขจัดกำมะถันได้เท่ากับ 6.667 กรัม/ชั่วโมง

หากสมมติให้น้ำมันดีเซลที่ต้องการลดกำมะถันมีปริมาณกำมะถัน 0.09% โดยน้ำหนัก และความหนาแน่นน้ำมันดีเซลเท่ากับ 0.82 กรัม/มิลลิลิตร ดังนั้นน้ำมันดีเซล 1 ลิตรจะมีธาตุกำมะถันหนักเท่ากับ 1000x0.82x0.09/100 = 0.738 กรัม

หากสมมติว่าต้องการลดปริมาณกำมะถันให้เหลือเพียงครึ่งหนึ่งของปริมาณเริ่มต้น นั่นคือให้เหลือกำมะถัน 0.045% โดยน้ำหนัก จากน้ำมันดีเซล 1 ลิตรจะต้องลดกำมะถันไป 0.369 กรัม หากพิจารณาจากปริมาณโอโซนที่ผลิตได้ก็จะสามารถลดกำมะถันในน้ำมันดีเซลได้เท่ากับ 6.667/0.369 = 18.068 ลิตรต่อชั่วโมง

บทที่ 3

วิธีการวิจัย

3.1 วัตถุดิบ

วัตถุดิบหลักที่ใช้ในการทำวิจัยครั้งนี้ ประกอบด้วย น้ำมันดีเซล เมทานอล และก๊าซโอโซน โดยมีรายละเอียดของวัตถุดิบต่างๆดังนี้

3.1.1 น้ำมันดีเซล

น้ำมันดีเซลที่ใช้เป็นวัตถุดิบในการทำวิจัยนี้ได้จากโรงกลั่นน้ำมันฝาง อำเภอฝาง จังหวัดเชียงใหม่ ซึ่งกลั่นได้โดยตรงจากน้ำมันดิบ โดยน้ำมันดีเซลที่ได้มีสมบัติพื้นฐานดังนี้

ตาราง 4 สมบัติพื้นฐานของน้ำมันดีเซล

Test Item	Result
Ignition Quality:	
Flash Point , °C	92
Flow Properties:	
Viscosity,Kinematic,cSt. @ 40°C	5.95
Pour Point, °C	15
Gravity,API @ 15.6°C	40.2
Specific Gravity @ 15.6/15.6°C	0.8241
Cleanliness:	
Color ASTM	1
Cetane Index	51
Boiling Range: Distillation °C	
IBP.	185
10%	235
50%	308
90%	345
EP.	378

3.1.2 เมทานอล

เมทานอลที่ใช้เป็นตัวทำละลายในการสกัดกำมะถันออกจากน้ำมันดีเซล เป็นเมทานอลเชิงการค้า (commercial grade)

3.1.3 ก๊าซโอโซน

ก๊าซโอโซนได้มาจากเครื่องผลิตโอโซนรุ่น OZ 20 ECONOTO ของบริษัทโพรมิเนนท์ ฟลูอิดคอลโทรล โดยอาศัยออกซิเจนในอากาศเป็นวัตถุดิบ ซึ่งอากาศที่ถูกดูดเข้ามาจะผ่านชุดดูดความชื้น (adsorber) และไส้กรองจนเป็นอากาศที่ปราศจากความชื้นหรืออากาศแห้ง แล้วไหลผ่านชุดวัดอัตราการไหลของอากาศ (flow meter) เข้าสู่ชุดกำเนิดโอโซน ที่ประกอบด้วยหลอดกำเนิดโอโซน ซึ่งมีแท่งอิเล็กโทรดอยู่ภายในหลอดกำเนิดโอโซนเป็นตัวปล่อยกระแสไฟฟ้าเพื่อให้เกิดการแลกเปลี่ยนประจุ ทำให้ออกซิเจนในอากาศกลายเป็นโอโซน โดยมีปริมาณการผลิตโอโซนสูงสุด 20 กรัมต่อชั่วโมง

3.2 อุปกรณ์

3.2.1 เครื่องกำเนิดโอโซน รุ่น OZ 20 ECONOTO ซึ่งผลิตโอโซนได้ในปริมาณสูงสุด 20 กรัมต่อชั่วโมง จากบริษัทโพรมิเนนท์ ฟลูอิดคอลโทรล จำกัด

3.2.2 ชุดดำเนินการทดลอง ซึ่งประกอบด้วย

3.2.2.1 คอลัมน์ออกซิเดชัน ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 15 เซนติเมตร ความสูง 3 เมตร ทำด้วยเหล็กกล้าไร้สนิม ซึ่งมีอุปกรณ์ที่สำคัญประกอบอยู่ด้วยคือ

- อีเจคเตอร์ (ejector)
- ปั๊ม
- วัสดุบรรจุ (packing)
- โรตามิเตอร์
- ตัวกระจายน้ำมัน (distributor)

3.2.2.2 คอลัมน์สกัด ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 15 เซนติเมตร ความสูง 3 เมตร ทำด้วยเหล็กกล้าไร้สนิม

3.2.2.3 คอลัมน์กลั่น สำหรับแยกคืนเมทานอลกลับมาใช้ในกระบวนการอีกครั้ง ซึ่งประกอบด้วยหอกลั่นและชุดเครื่องควบแน่น

3.2.3 อุปกรณ์เครื่องแก้ว ซึ่งประกอบด้วย

- กระบอกตวง
- บีกเกอร์
- กรวยแยก (separatory funnel)
- อื่นๆ

3.3 วิธีดำเนินการ

น้ำมันดีเซลก่อนเข้ากระบวนการกำจัดกำมะถันจากโรงกลั่นน้ำมันฝาง ถูกนำมาวัดสมบัติพื้นฐาน และนำมาออกซิไดส์ด้วยตัวออกซิไดส์ที่เหมาะสมเช่น โอโซน แล้วทำการศึกษาอิทธิพลของปัจจัยในกระบวนการออกซิเดชัน เช่น อัตราส่วนของตัวออกซิไดส์ต่อน้ำมันดีเซล, เวลาในการสัมผัสหรือ space time, ความเข้มข้นของตัวออกซิไดส์ น้ำมันดีเซลที่ผ่านกระบวนการออกซิเดชันแล้วจะถูกนำไปแยกเป็นส่วนที่มีกำมะถันต่ำ และส่วนที่มีกำมะถันสูง โดยการสกัดด้วยตัวทำละลายชนิดมีขั้ว (polar) ที่เลือกไว้แล้วคือเมทานอล แล้วจะศึกษาอิทธิพลสัดส่วนตัวทำละลายต่อน้ำมันดีเซล, เวลาที่ใช้ในการสกัด ที่มีต่อเปอร์เซนต์การสกัดสารประกอบกำมะถัน และเปอร์เซนต์ผลได้ (yield) ของน้ำมันดีเซลที่ได้ น้ำมันดีเซลที่ได้หลังจากผ่านกระบวนการสกัดด้วยตัวทำละลายจะถูกนำไปวัดสมบัติพื้นฐานต่างๆ เปรียบเทียบสมบัติของน้ำมันดีเซลก่อนและหลังการเข้ากระบวนการลดสารกำมะถัน

3.3.1 ระดับห้องปฏิบัติการ

3.3.1.1 ศึกษาเวลาที่ใช้ในการสกัดสารประกอบกำมะถัน

- นำตัวอย่างน้ำมันดีเซลมาออกซิไดส์ด้วยโอโซนในปริมาณที่มากเกินพอ
- น้ำมันดีเซลที่ผ่านการออกซิไดส์แล้วนำมาสกัดด้วยเมทานอลในสัดส่วนปริมาตร 1:1 ที่อุณหภูมิห้องโดยใช้เวลาในการสกัด 2 นาที 5 นาที และ 10 นาที
- ปล่อยให้แยกชั้นในกรวยแยก จะได้ส่วนของน้ำมันดีเซลที่มีปริมาณกำมะถันต่ำในส่วนล่าง
- นำน้ำมันที่ได้มาล้างด้วยน้ำกลั่น
- นำไปวิเคราะห์หาปริมาณกำมะถันโดยใช้เครื่อง XRF (X-ray Fluorescence Spectrometer)

3.3.1.2 ศึกษาสัดส่วนน้ำมันที่ผ่านการออกซิไดส์แล้วต่อเมทานอลที่ใช้ในการสกัด

- นำน้ำมันดีเซลที่ผ่านการออกซิไดส์ด้วยโอโซนในปริมาณที่เกินพอมาสกัดด้วยเมทานอล โดยใช้สัดส่วนน้ำมันต่อเมทานอลเป็น 1:3 1:1 และ 2:1 และใช้เวลาในการสกัดเท่ากันคือ 2 นาที

- ปล่อยให้แยกชั้นในกรวยแยก จะได้ส่วนของน้ำมันดีเซลที่มีปริมาณกำมะถันต่ำในส่วนล่าง

- นำน้ำมันที่ได้มาล้างด้วยน้ำกลั่น

- นำไปวิเคราะห์หาปริมาณกำมะถันโดยใช้เครื่อง XRF (X-ray Fluorescence Spectrometer)

3.3.2 ระดับ pilot scale

วิธีการทดลอง ในหน่วยต่างๆ ประกอบด้วย

3.3.2.1 คอลัมน์ออกซิเดชัน (oxidation column)

- ปั๊มน้ำมันเข้าสู่ออกซิเดชันคอลัมน์ด้วยปริมาตร 15-20 ลิตร

- ปล่อยโอโซนไปทำปฏิกิริยากับน้ำมันในคอลัมน์ โดยจัดให้มีการหมุนเวียนของน้ำมันดีเซลผ่านอีเจคเตอร์เป็นเวลาหนึ่ง ซึ่งขึ้นอยู่กับปริมาตรน้ำมันดีเซลตอนเริ่มต้นและอัตราการไหลของน้ำมันดีเซลที่จะใช้ทำการทดลอง

- ป้อนน้ำมันดีเซลเข้าสู่คอลัมน์ทางด้านบนด้วยอัตราการไหลที่กำหนดไว้ พร้อมทั้งปล่อยน้ำมันส่วนที่ทำการออกซิไดส์แล้วทางด้านล่างของคอลัมน์เข้าสู่ถังพักด้วยอัตราการไหลที่เท่ากันกับอัตราการไหลเข้า

3.3.2.2 คอลัมน์สกัด (extraction column)

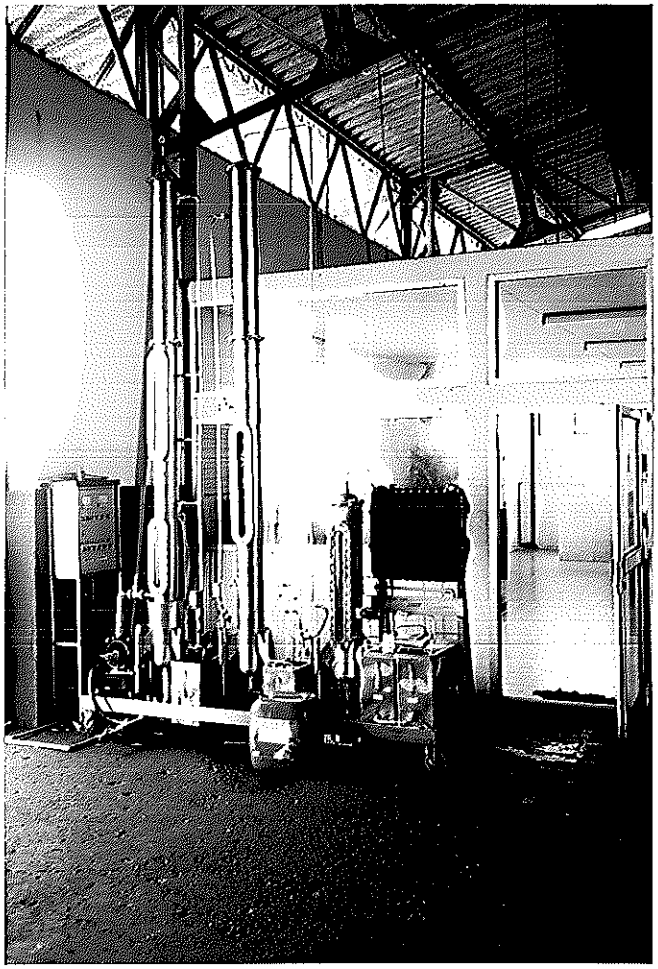
- ป้อนเมทานอลเข้าคอลัมน์ประมาณ 3 ใน 4 ส่วนของคอลัมน์

- ป้อนน้ำมันที่ผ่านการออกซิไดส์แล้วเข้าคอลัมน์สกัดทางด้านบนของคอลัมน์และป้อนเมทานอลเข้าทางด้านล่างของคอลัมน์ในอัตราส่วนต่างๆ

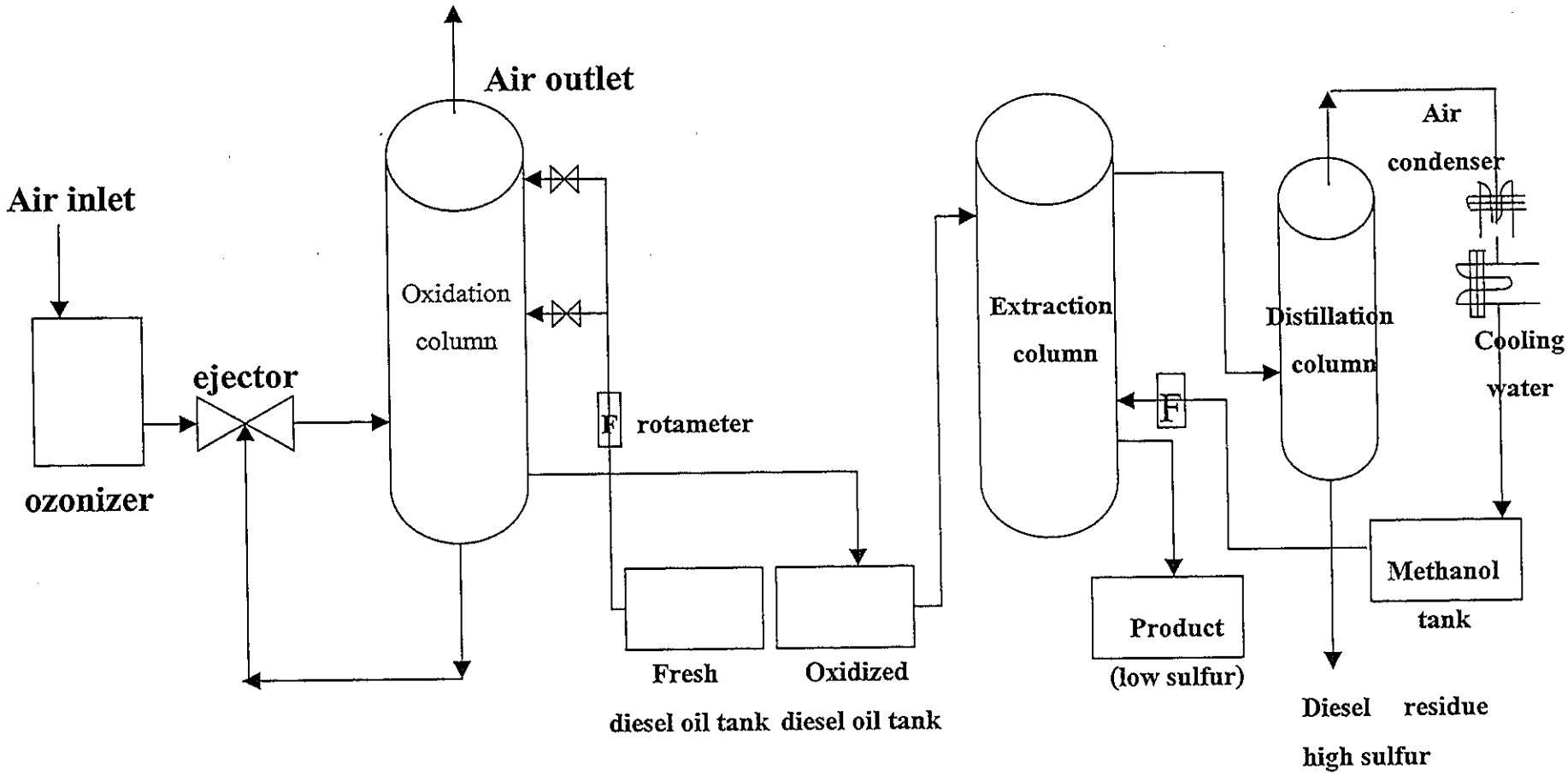
- รักษาระดับของน้ำมันดีเซลในหอสกัดโดยปรับอัตราการไหลออกของน้ำมันที่ผ่านการสกัดแล้ว (product) สู่ถังเก็บ พร้อมกันนี้จะมีเมทานอลไหลล้นออกทางด้านบนของคอลัมน์สกัดลงมายังคอลัมน์กลั่น (distillation column)ด้วย

3.3.2.3 คอลัมน์กลั่น (distillation column)

- เปิดชุดให้ความร้อน (heater),พัดลม และน้ำหล่อเย็นของเครื่องควบแน่นเพื่อกลั่นแยกเมทานอลกลับคืนมาใช้ในกระบวนการใหม่ และได้สารประกอบกำมะถันในส่วนล่าง



ภาพประกอบ 2 ภาพแสดงกระบวนการออกซิดีซัลฟูไรเซชัน



Oxy-desulfurization process

ภาพประกอบ 3 ไดอะแกรมของกระบวนการออกซิดีซัลฟูไรเซชัน

3.4 การวิเคราะห์

ทำการวิเคราะห์สมบัติพื้นฐานของน้ำมันดีเซลในสมบัติต่อไปนี้

- ความหนาแน่น ตามมาตรฐาน ASTM D1298
- จุดวาบไฟ (flash point) ตามมาตรฐาน ASTM D93
- ปริมาณกำมะถัน

  ตามมาตรฐาน ASTM D3120 (PTT Research and Technology Institute Petroleum Authority of Thailand,Wangnoi)

  ตามมาตรฐาน ASTM D4294 (Petroleum Authority of Thailand,Klongtoey)

  ตามมาตรฐาน IP 336/81 reapproved 1986 (Prince of Songkla University)
- จุดไหลเท (pour point) ตามมาตรฐาน ASTM D97
- ความหนืด ตามมาตรฐาน ASTM D445
- สี ตามมาตรฐาน ASTM D976
- จำนวนซีเทน (cetane number) ตามมาตรฐาน ASTM D1500
- อุณหภูมิการกลั่น ตามมาตรฐาน ASTM D86

บทที่ 4

ผลการทดลองและบทวิจารณ์

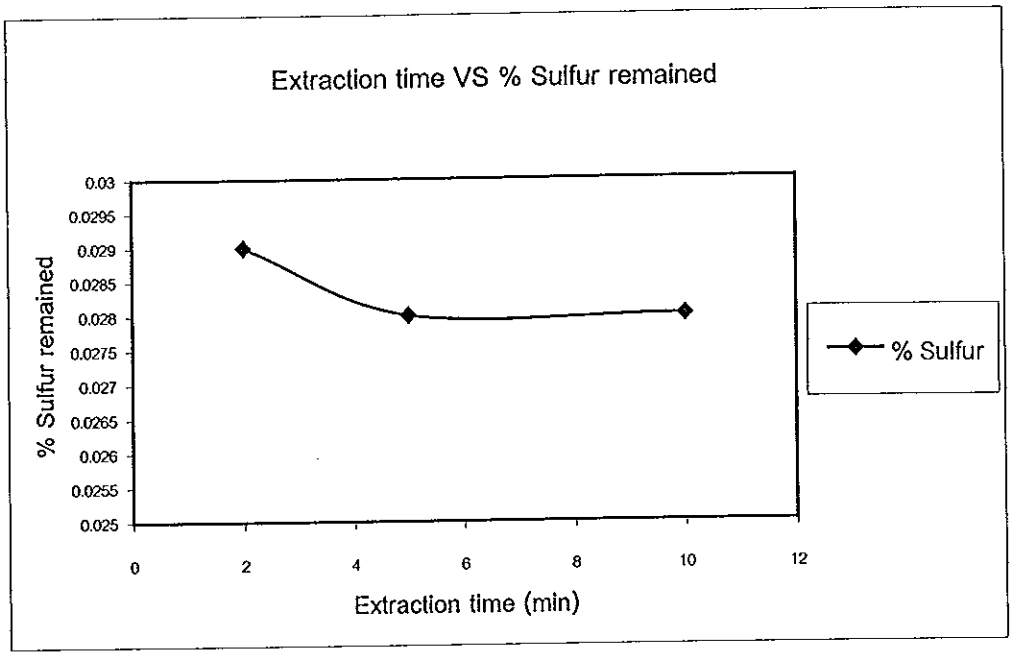
ผลการทดลองในการวิจัยครั้งนี้แบ่งการพิจารณาออกเป็น 2 ระดับด้วยกัน คือ ระดับห้องปฏิบัติการและระดับ pilot scale

4.1 ระดับห้องปฏิบัติการ

จากการศึกษาผลของเวลาที่ใช้ในการสกัดสารประกอบกำมะถันโดยนำน้ำมันที่ผ่านการออกซิไดส์ด้วยโอโซนในปริมาณที่เกินพอมาทำการสกัดด้วยเมทานอลด้วยสัดส่วนน้ำมันต่อเมทานอลเป็นหนึ่งต่อหนึ่ง แล้วนำน้ำมันส่วนที่สกัดได้ไปทำการวัดปริมาณกำมะถันที่คงเหลืออยู่ในน้ำมัน ผลการทดลองที่ได้แสดงดังตาราง 5

ตาราง 5 ผลของเวลาที่ใช้ในการสกัดสารประกอบกำมะถันต่อปริมาณกำมะถันที่คงเหลืออยู่ในน้ำมัน

ตัวอย่างที่	ปริมาตร oxidized oil (ml)	ปริมาตร MeOH (ml)	สัดส่วน Oil:MeOH	Extraction time (min)	Result %S
1	100	100	1:1	2	0.029
2	100	100	1:1	5	0.028
3	100	100	1:1	10	0.028

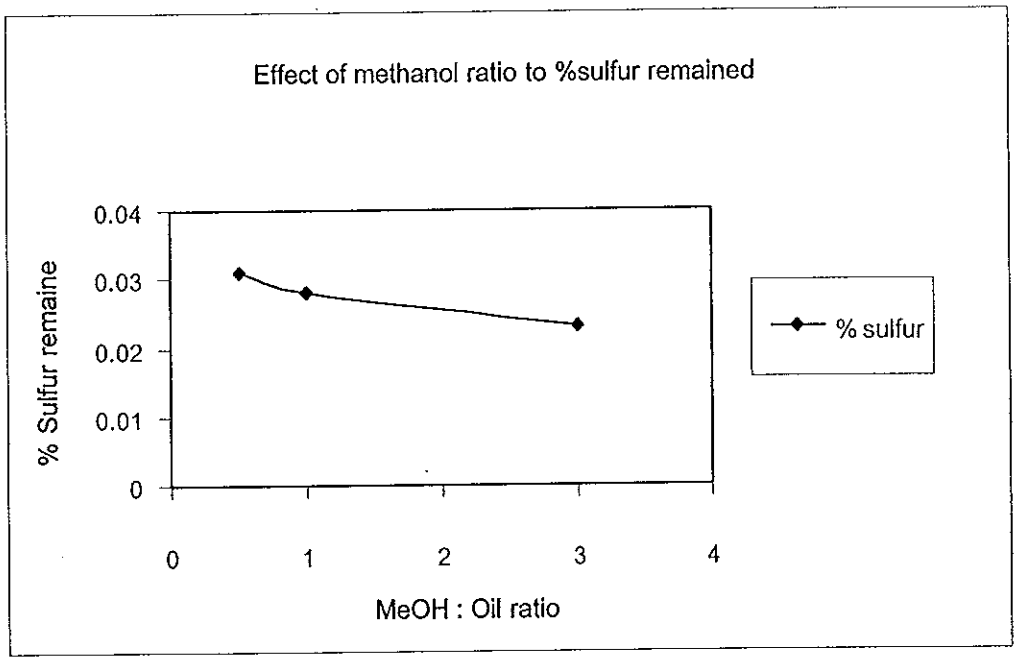


ภาพประกอบ 4 กราฟแสดงผลของเวลาที่ใช้ในการสกัดสารประกอบกำมะถันต่อปริมาณกำมะถันที่คงเหลืออยู่ในน้ำมัน

จากผลการทดลองสกัดสารประกอบกำมะถันในน้ำมันดีเซลโดยใช้สัดส่วนน้ำมันต่อเมทานอลเป็น 1:1 ซึ่งในที่นี้ใช้ปริมาตร 100 มิลลิลิตร และใช้เวลาในการสกัด 2 นาที 5 นาที และ 10 นาที พบว่าการใช้เวลาในการสกัดเพียงแค่ 2 นาที ก็ได้ผลที่ไม่แตกต่างกันกับการใช้เวลาในการสกัดเป็น 5 นาที หรือ 10 นาที อาจจะกล่าวได้ว่า โมเลกุลของน้ำมันและเมทานอลสามารถสัมผัสกันได้ทั่วถึงอย่างสมบูรณ์โดยการกวนด้วยแท่งกวนแม่เหล็ก (magnetic stirrer bar) ในเวลาเพียง 2 นาที ดังนั้นจึงสามารถสรุปได้ว่า เวลาที่ใช้ในการสกัดไม่ได้ส่งผลต่อเปอร์เซ็นต์การลดลงของกำมะถันอย่างมีนัยสำคัญเมื่อผ่านเวลาการสกัดไปแล้วประมาณ 2 นาที

ตาราง 6 ผลของสัดส่วนน้ำมันดีเซลที่ผ่านการออกซิไดส์กับเมทานอลต่อปริมาณกำมะถันที่คงเหลืออยู่ในน้ำมัน

ตัวอย่างที่	ปริมาตร oxidized oil (ml)	ปริมาตร MeOH (ml)	สัดส่วน Oil:MeOH	Extraction time (min)	Result %S
4	50	150	1:3	2	0.023
5	100	100	1:1	2	0.028
6	50	25	1:0.5	2	0.031



ภาพประกอบ 5 กราฟแสดงผลของสัดส่วนน้ำมันดีเซลที่ผ่านการออกซิไดส์กับเมทานอลต่อปริมาณกำมะถันที่คงเหลืออยู่ในน้ำมัน

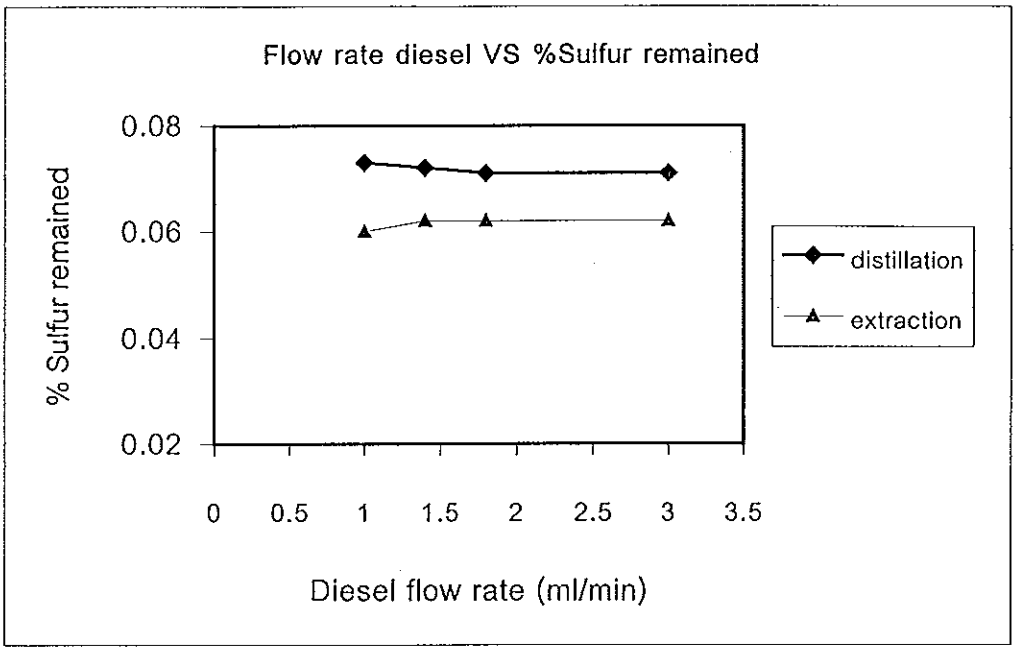
จากผลการทดลองศึกษาสัดส่วนน้ำมันดีเซลที่ผ่านการออกซิไดส์ ต่อ เมทานอล โดยใช้สัดส่วนน้ำมันต่อเมทานอลเป็น 1:3,1:1 และ 2:1 และใช้เวลาในการสกัดเท่ากันคือ 2 นาที จะได้ว่าสัดส่วนน้ำมันต่อเมทานอลมีผลต่อเปอร์เซ็นต์การขจัดกำมะถัน นั่นคือเมื่อใช้สัดส่วนเมทานอลที่น้อยลง ประสิทธิภาพในการสกัดจะลดลงด้วย ซึ่งสังเกตได้จากปริมาณกำมะถันที่เหลือในน้ำมันเพิ่มขึ้น

จาก 0.023 เป็น 0.028 และ 0.031 เมื่อสัดส่วนน้ำมันต่อเมทานอลเป็น 1:3,1:1 และ 2:1 ตามลำดับ โดยสถานะสมดุลอาจจะเป็นปัจจัยที่กำหนดปริมาณกำมะถันที่เหลืออยู่ในเฟสทั้งสอง แต่ทั้งนี้ปริมาณกำมะถันที่เหลืออยู่ในน้ำมันก็ยังอยู่ในเกณฑ์ที่ยอมรับได้ ในที่นี้จะใช้สัดส่วนน้ำมันต่อเมทานอลที่ใช้ในการสกัดเป็น 1:1 ในการออกแบบการสกัดในระดับโรงงานทดลองต่อไป

นอกจากนี้ยังได้ทำการทดลองนำน้ำมันที่ผ่านการออกซิไดส์ด้วยโอโซนที่อัตราการไหลของดีเซลต่างๆไปทำการกลั่นด้วยเครื่องกลั่น D-86 แล้วนำน้ำมันส่วนที่กลั่นได้ไปทำการวัดหาปริมาณกำมะถันที่คงเหลืออยู่ในน้ำมัน เปรียบเทียบผลที่ได้จากการกลั่นกับการสกัดด้วยเมทานอล ซึ่งใช้อัตราส่วนน้ำมันต่อเมทานอลเป็น 1:1 และใช้เวลาในการสกัดคือ 2 นาที ผลที่ได้แสดงดังตาราง 7

ตาราง 7 ปริมาณกำมะถันคงเหลือในน้ำมันดีเซลหลังผ่านกระบวนการกลั่นเปรียบเทียบกับกระบวนการสกัด

อัตราการไหลโอโซน (l/min)	อัตราการไหลดีเซล (ml/min)	กลั่นด้วย D-86 % sulfur remained	สกัดด้วยเมทานอล % sulfur remained
2.5	1.0	0.073	0.060
2.5	1.4	0.072	0.062
2.5	1.8	0.071	0.062
2.5	3.0	0.071	0.062



ภาพประกอบ 6 กราฟแสดงปริมาณกำมะถันคงเหลือในน้ำมันดีเซลหลังผ่านกระบวนการกลั่นเปรียบเทียบกับกระบวนการสกัด

เมื่อเปรียบเทียบกรรมวิธีการกลั่นและการสกัด พบว่าการสกัดให้ประสิทธิภาพในการลดปริมาณกำมะถันได้ดีกว่า ซึ่งพิจารณาได้จากเปอร์เซ็นต์กำมะถันที่ลดลง การศึกษาในขั้นต่อไปจึงมุ่งไปที่การสกัดมากกว่าการกลั่น

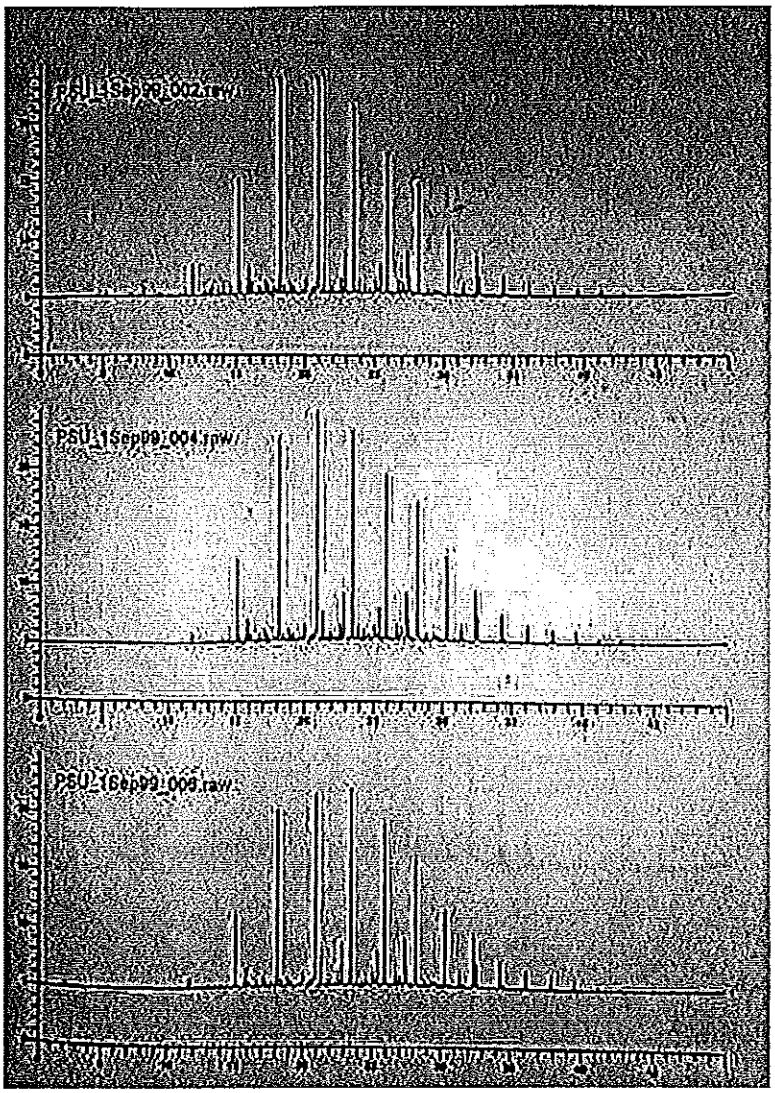
เมื่อสังเกตปริมาณกำมะถันที่ยังคงเหลืออยู่ในน้ำมันหลังจากผ่านกระบวนการกลั่นหรือการสกัดแล้ว ยังมีค่าสูงเกินกว่าความต้องการที่ยอมรับได้และสังเกตจากกราฟได้กราฟเกือบเป็นเส้นตรง ซึ่งกล่าวได้ว่าไม่มีนัยสำคัญหรือมีนัยสำคัญน้อยมาก

การลดกำมะถันในกรณีนี้ไม่เป็นผลเนื่องมาจากความเข้มข้นของโอโซนต่ำเกินไป ทำให้การออกซิไดส์ไม่สมบูรณ์ ปริมาณกำมะถันบางส่วนยังไม่ได้สัมผัสกับโอโซน แก้ไขปัญหานี้ได้ด้วยการเพิ่มเวลาในการออกซิไดส์เพื่อให้โอโซนได้มีโอกาสทำปฏิกิริยากับกำมะถันได้มากขึ้น

นอกจากนี้ยังได้ทำการทดลองสกัดน้ำมันซ้ำในส่วนของผลผลิตที่ได้จากการสกัดแล้วหนึ่งครั้ง เพื่อทดสอบถึงประสิทธิภาพในการสกัด โดยใช้สัดส่วนน้ำมันต่อเมทานอลเป็น 1:1 และใช้เวลาในการสกัด 2 นาทีเช่นเดียวกัน ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่า การสกัดซ้ำในครั้งที่สองสามารถลดปริมาณกำมะถันจากเดิมได้มาก โดยลดลงจาก 0.028 เหลือเพียง 0.014% โดยน้ำหนัก ซึ่งจะสังเกตเห็นได้ว่า การสกัดซ้ำในครั้งที่สองมีผลต่อประสิทธิภาพการลดสารกำมะถันในน้ำ

มันดีเซล โดยจะเป็นการเพิ่มประสิทธิภาพการลดกำมะถันได้มากถึง 50% แต่ในบางครั้งการสกัดซ้ำในครั้งที่สองก็ไม่เป็นที่พึงปรารถนาเนื่องจากค่ากำมะถันที่คงเหลือในน้ำมันหลังจากผ่านการสกัดหนึ่งครั้งเป็นค่าที่น่าพอใจในระดับหนึ่ง ซึ่งถ้าเพิ่มการสกัดซ้ำก็จะเป็นการเพิ่มค่าใช้จ่าย ทำให้ไม่คุ้มค่าทางด้านเศรษฐศาสตร์ แต่ในกรณีที่ค่ากำมะถันคงเหลือในน้ำมันดีเซลหลังการสกัดแล้วหนึ่งครั้งไม่เป็นที่พอใจ ก็ควรพิจารณาการสกัดซ้ำในครั้งที่สอง ซึ่งก็เป็นแนวทางหนึ่งที่จะทำให้ค่ากำมะถันคงเหลือในน้ำมันดีเซลเป็นไปตามมาตรฐานที่กำหนด และก็เป็นแนวทางในการดำเนินการในกระบวนการแบบต่อเนื่องต่อไป

การเปรียบเทียบสมบัติของน้ำมันดีเซลก่อนและหลังผ่านกระบวนการลดกำมะถันก็ได้ศึกษาไว้เช่นกัน โดยวัดด้วย gas chromatography และพบว่าลักษณะของสเปคตรัม (peak) ของน้ำมันดีเซลก่อนเข้ากระบวนการ น้ำมันดีเซลหลังจากผ่านการออกซิเดชันและน้ำมันดีเซลหลังผ่านกระบวนการสกัดมีลักษณะเดียวกัน ซึ่งแสดงให้เห็นว่าสมบัติของน้ำมันดีเซลส่วนใหญ่ไม่ได้เปลี่ยนไปมากหลังผ่านกระบวนการลดสารกำมะถันแล้ว แต่อาจจะสังเกตว่าส่วนของไฮโดรคาร์บอนเบาจะหายไปบ้างหลังจากการออกซิเดชัน ซึ่งก็เป็นเหตุเนื่องมาจากการระเหยของไฮโดรคาร์บอนระหว่างการออกซิไดส์นั่นเอง ลักษณะของสเปคตรัมแสดงดังภาพประกอบ 4



ภาพประกอบ 4 แสดงลักษณะสเปคตรัมของน้ำมันดีเซลก่อนเข้ากระบวนการ, น้ำมันดีเซลหลังจากผ่านการออกซิไดส์ และน้ำมันดีเซลหลังจากผ่านการสกัด

4.2 ระดับ pilot scale

สภาพทางกายภาพของการทดลองทั่วไป

สภาพทางกายภาพของการทดลองจะมีอิทธิพลต่อการทดลองอย่างมาก โดยเฉพาะอย่างยิ่งต่อการผลิตโอโซนป้อนเข้าออกซิเดชันคอลัมน์ เนื่องจากการออกแบบการป้อนโอโซนเป็นระบบดูดโดยใช้อีเจคเตอร์ที่มีกระแสของเหลว(ดีเซล)ไหลผ่านเป็นตัวดูดโอโซนจากเครื่องกำเนิดโอโซน ซึ่งระดับความดันลดที่เกิดขึ้นภายในคอลัมน์ (ปริมาณวัสดุบรรจุในคอลัมน์ ระดับความสูงของของเหลวในคอลัมน์ ปริมาณฟองอากาศ และอื่นๆ) ความเร็วของเหลวที่ผ่านอีเจคเตอร์ และปริมาณ

ฟองอากาศที่ไหลผ่านปั๊มและเข้าอีเจคเตอร์ต่อไป มีผลกระทบต่อปริมาณโอโซนที่ป้อนเข้าออกซิเดชันคอลัมน์(ซึ่งแสดงได้ด้วยอัตราการไหลอากาศ) ปริมาตรอากาศที่ผ่านเข้าเครื่องผลิตโอโซนควรอยู่ในช่วง 400-800 ลิตรต่อชั่วโมง ปริมาณอากาศที่ไหลเข้าจะเกี่ยวพันกับปริมาณโอโซนที่ผลิตได้ โดยประมาณการได้ว่าเครื่องผลิตโอโซนจะผลิตโอโซนได้ 20 กรัมต่อชั่วโมง เมื่อมีอากาศเข้าเต็มที่ 800 ลิตรต่อชั่วโมง และนอกจากนั้นความเข้มข้นหรือปริมาณโอโซนที่ผลิตได้ยังขึ้นอยู่กับอุณหภูมิและความชื้นของอากาศในขณะนั้นอีกด้วย

ในการดำเนินการทดลองไม่สามารถกระทำที่อัตราการป้อนอากาศในระดับที่สูงถึง 800 ลิตรต่อชั่วโมงได้ เนื่องจากขนาดของปั๊มที่อาจจะเล็กเกินไป ปริมาณฟองอากาศในคอลัมน์ ระดับความดันลดที่สูง และสาเหตุอื่น ๆ ที่ไม่รู้ที่มา ทำให้เสียเวลาในการทดลองเพื่อปรับปรุงอุปกรณ์อย่างมาก

ปัญหาหลักอีกประการคือปริมาณฟองอากาศที่เกิดขึ้นมีมากกว่าที่คาดการณ์ไว้ ทำให้เกิดการล้นของฟองอากาศที่ด้านบนของคอลัมน์ ความสูงของชั้นฟองอากาศอาจสูงได้ถึง 1 เมตร

อุณหภูมิของออกซิเดชันคอลัมน์จะสูงขึ้นในระหว่างการทดลอง เนื่องจากความเสียดทานของของเหลวในการไหลผ่านอีเจคเตอร์ และการคายความร้อนจากปฏิกิริยาออกซิเดชัน อุณหภูมิในคอลัมน์อาจสูงถึง 54 องศาเซลเซียส

ตาราง 8 ผลการทดลองเมื่อทดสอบการทำงานของหน่วยดำเนินการในขั้น pilot scale

Sample no.	Air Flow rate (l/hr)	Diesel flow rate (l/hr)	Retention Time (min)	Oxidized oil: MeOH Ratio	% sulfur remained (by wt.)	Sulfur removed (g/hr)	Remark
1	-	-	-	-	0.090	-	Raw material
2	600	7.2	96	1:1	0.062	1.653	stir by magnetic stirrer
3	600	7.2	96	1:1	0.090	1.181	2 hrs.
4	600	18.95	38	1:1	0.079	1.709	1 hr.
5	600	18.95	38	1:1	0.076	2.175	2 hrs.
6	600	12	60	1:1	0.072	1.771	1 hr.
7	600	12	60	1:1	0.074	1.574	2 hrs.
8	600	12	60	1:1	0.078	1.181	3 hrs.
9	600	6.9	87	1:1	0.08	0.566	1 hr.
10	600	6.9	87	1:1	0.073	0.962	2 hrs.
11	600	6.9	87	1:1	0.054	2.037	3 hrs.
12	600	18.95	32	2:1	0.081	1.399	1 hr.
13	600	18.95	32	2:1	0.079	1.709	2 hrs.
14	600	18.95	32	2:1	0.084	0.932	3 hrs.
15	600	12	30	2:1	0.068	2.165	1 hr.
16	600	12	30	2:1	0.068	2.165	2 hrs.
17	600	12	30	2:1	0.066	2.302	3 hrs.
18	600	6.9	87	2:1	0.08	0.566	1 hr.
19	600	6.9	87	2:1	0.06	1.697	2 hrs.
20	600	6.9	87	2:1	0.06	1.697	3 hrs.
21	600	15.4	39	1:1	0.08	1.263	2 hrs.
22	600	12	60	1:1	0.06	2.952	2 hrs.

หมายเหตุ 1 hr. หมายถึง ผลผลิตที่ได้ ณ เวลาที่ได้ดำเนินการสกัดไปแล้วในระบบต่อเนื่องเป็นเวลา 1 ชั่วโมง

2 hrs. หมายถึง ผลผลิตที่ได้ ณ เวลาที่ได้ดำเนินการสกัดไปแล้วในระบบต่อเนื่องเป็นเวลา 2 ชั่วโมง

3 hrs. หมายถึง ผลผลิตที่ได้ ณ เวลาที่ได้ดำเนินการสกัดไปแล้วในระบบต่อเนื่องเป็นเวลา 3 ชั่วโมง

จากการทดลอง 22 ตัวอย่างในชุดแรกดังตารางที่ 6 ทุกตัวอย่างให้ปริมาณสารกำมะถันเมื่อผ่านกระบวนการแล้วสูงกว่า 0.05% โดยน้ำหนัก ซึ่งวิเคราะห์สาเหตุได้คือ

1. ประสิทธิภาพในออกซิเดชันคอลัมน์ต่ำ
2. ประสิทธิภาพในคอลัมน์สกัดต่ำ
3. ทั้งข้อ 1 และ 2

ข้อบกพร่องในข้อ 1 อาจเกิดจากปริมาณโอโซนที่ผลิตได้น้อยกว่าคุณลักษณะจำเพาะของอุปกรณ์ผลิตโอโซน หรือ เวลาการสัมผัสหรือทำปฏิกิริยาต่ำ สาเหตุในข้อ 2 อาจมาจากการสัมผัสที่ไม่ดีของเฟสดีเซลและเฟสเมทานอลในคอลัมน์สกัด สัดส่วนเมทานอลต่อดีเซลต่ำเกินไปทำให้สารประกอบกำมะถันละลายในเฟสเมทานอลได้น้อย และยังหลงเหลืออยู่ในเฟสดีเซลเป็นจำนวนมาก

ได้ทำการตรวจสอบประสิทธิภาพในคอลัมน์สกัด (extraction column) ด้วยการนำตัวอย่างน้ำมันดีเซลที่ผ่านการออกซิไดส์แล้วมาสกัดด้วยอุปกรณ์ในห้องทดลอง โดยการผสมน้ำมันดีเซลและเมทานอลด้วยอุปกรณ์กวน magnetic stirrer และแยกด้วยกรวยแยก แล้วนำตัวอย่างน้ำมันดีเซลไปวิเคราะห์ปริมาณกำมะถันเปรียบเทียบกับการสกัดในคอลัมน์ (ตัวอย่าง 2 และ 3 ในตาราง 8) จะเห็นได้ว่า การสกัดด้วย magnetic stirrer จะให้ผลดีกว่าทำการสกัดในคอลัมน์ได้ถึง 29.5% ซึ่งนับว่าเป็นเปอร์เซ็นต์ที่สูงมาก ดังนั้นจึงสรุปในขั้นต้นว่าผลการทดลองไม่สามารถลดปริมาณกำมะถันได้ดีเท่าที่ควรก็เพราะสาเหตุหลักมาจากสภาวะในการสกัดในคอลัมน์สกัดไม่เหมาะสม การสัมผัสกันระหว่างน้ำมันที่ผ่านการออกซิไดส์แล้วและเมทานอลไม่สมบูรณ์ จำนวนมากของสารประกอบกำมะถันในน้ำมันไม่ได้ละลายมาอยู่ในเฟสเมทานอล ผลของการลดกำมะถันจึงต่ำ แนวทางการแก้ไขปรับปรุงเพิ่มประสิทธิภาพในการสัมผัสกันระหว่างเมทานอลกับน้ำมันที่ผ่านการออกซิไดส์แล้ว อาจกระทำโดยการเพิ่มใบกวนเข้าไปในระบบ หรือเปลี่ยนเป็นเครื่องสกัดแบบเครื่องกวน-เครื่องแยก (mixer-settler) โดยเพิ่มอุปกรณ์การสัมผัสเชิงกลเพื่อให้น้ำมันและเมทานอลสามารถสัมผัสอย่างทั่วถึง และสารประกอบกำมะถันสามารถละลายหรือถ่ายโอนมายังเฟสเมทานอลได้อย่างสมบูรณ์

การลดปริมาณกำมะถันในน้ำมันดีเซลให้มีองค์ประกอบต่ำลงในออกซิเดชันคอลัมน์อาจกระทำด้วยการเพิ่มเวลาสัมผัสระหว่างน้ำมันดีเซลกับโอโซนให้มากขึ้น เวลาในการสัมผัสของน้ำ

มันดีเซลอาจแสดงด้วยเทอม retention time ซึ่งจะเท่ากับปริมาตรน้ำมันดีเซลที่อยู่ในคอลัมน์หารด้วยอัตราการไหลเข้าของน้ำมันดีเซล (V/Q) ซึ่งในการดำเนินการที่สถานะคงตัว (steady-state) อัตราการไหลเข้าและออกจากคอลัมน์ของน้ำมันดีเซลจะเท่ากัน ดังนั้นการเพิ่ม retention time จึงกระทำได้ 2 วิธีคือการเพิ่มปริมาตรในคอลัมน์ ซึ่งในกรณีที่คอลัมน์มีเส้นผ่านศูนย์กลางคงตัวก็จะทำให้ระดับความสูงของน้ำมันดีเซลเพิ่มขึ้น และการลดอัตราการป้อน(Q) โดยการป้อนน้ำมันดีเซลเข้าคอลัมน์ในอัตราที่ต่ำลง ซึ่งการเพิ่ม retention time ทั้งสองวิธีมีผลกระทบต่อการดำเนินการคือในการลดอัตราการป้อน โดยไม่เปลี่ยนปริมาตรในคอลัมน์จะทำให้กำลังการผลิตต่ำ ในขณะที่การเพิ่มปริมาตรน้ำมันดีเซล(V)ให้สูงขึ้น จะส่งผลกระทบให้คอลัมน์มีขนาดสูงขึ้นซึ่งต้องลงทุนมากขึ้นและค่าใช้จ่ายในด้านพลังงานที่ใช้ในการสูบของเหลวป้อนเข้าด้านบนของคอลัมน์จะสูงขึ้น

ในขั้นแรกได้ทำการทดลองเพิ่ม retention time ให้สูงขึ้นด้วยการให้ปริมาตรของเหลวในคอลัมน์คงตัวและลดอัตราการป้อนเข้าของดีเซล ผลการทดลองเมื่อกระทำที่ปริมาตรคงตัว 15 ลิตรของดีเซลในคอลัมน์ โดยเปลี่ยนการสกัดจากคอลัมน์สกัดมาสกัดแยกสารประกอบกำมะถันในน้ำมันดีเซลด้วยเมทานอลในกรวยแยก(separatory funnel) เป็นเวลา 1 นาที แล้วปล่อยให้แยกชั้นก่อนแยกเฟสทั้งสองออกจากกัน เฟสน้ำมันดีเซลที่ได้ถูกนำไปล้างด้วยน้ำก่อนนำไปวิเคราะห์ค่าสมบัติต่าง ๆ ต่อไป ผลการทดลองที่ได้มีดังนี้

ตาราง 9 ผลการทดลองเมื่อเพิ่ม retention time โดยการลดอัตราป้อนเข้าของดีเซล

Sample No.	Air Flow rate (l/hr)	Diesel Flow rate (l/hr)	Retention time (min)	Oxidized oil: MeOH Ratio	% sulfur remained (by wt.)	Sulfur removed (g/hr)	Remark
23	600	18.95	48	1:1	0.060	4.662	magnetic stirrer
24	550	6.9	130	1:1	0.050	2.262	manual ext.
25	600	12	75	1:1	0.059	3.050	manual ext.
26	600	12	75	2:1	0.062	2.755	manual ext.
27	600	6.9	130	2:1	0.047	2.432	manual ext.
28	600	5.13	175	1:1	0.047	1.808	manual ext.
29	500	2.56	328	1:1	0.029	1.280	manual ext.

หมายเหตุ magnetic stirrer หมายถึงการสกัดโดยใช้ชุดแท่งแม่เหล็กในการกวนผสมระหว่างน้ำมันที่ผ่านการออกซิไดส์แล้วกับเมทานอล แล้ววางให้แยกชั้นในกรวยแยก
manual ext. หมายถึงการสกัดโดยการเขย่าน้ำมันที่ผ่านการออกซิไดส์กับเมทานอลในกรวยแยกด้วยมือ แล้ววางให้แยกชั้น

จากผลการทดลองที่ 23 ในตารางที่ 9 แม้ว่าเปอร์เซ็นต์กำมะถันที่เหลืออยู่ในน้ำมันดีเซลจะสูงกว่าค่าควบคุมของกระทรวงพานิชย์ (0.05%โดยน้ำหนัก) แต่เมื่อพิจารณาจากปริมาณสารกำมะถันที่ลดลงจำนวน 4.662 กรัม/ชั่วโมง ซึ่งเป็นจำนวนที่สูงเมื่อเปรียบเทียบกับการทดลองที่ 25 ซึ่งดำเนินการที่อัตราการไหลของน้ำมันดีเซลที่ต่ำกว่าซึ่งทำให้ retention time สูงกว่า ความแตกต่างนี้เกิดจากกรรมวิธีการสกัดที่ต่างกัน ซึ่งชี้ให้เห็นว่าการสัมผัสที่ดีในขั้นตอนการสกัดมีผลต่อการลดสารประกอบกำมะถันในน้ำมันอย่างยิ่ง นอกจากนั้นผลการทดลองที่ 25 และ 26 (ตาราง 9) ก็แสดงให้เห็นถึงอิทธิพลของสัดส่วนน้ำมันดีเซลและตัวทำละลายเมทานอลในการสกัดแยกอีกด้วย

การเพิ่ม retention time ด้วยการลดอัตราการป้อน(Q) ทำให้สามารถลดปริมาณกำมะถันให้ต่ำกว่าค่ากำหนด 0.05% โดยน้ำหนักได้ดังแสดงในการทดลองที่ 27 28 และ 29 (ตาราง 9) หากแต่เมื่อพิจารณาจากปริมาณที่ลดลงของสารกำมะถันจากการดำเนินการจะพบว่ามีค่าต่ำซึ่งลดได้เท่ากับ 2.432 1.808 และ1.280 กรัม/ชั่วโมงตามลำดับ ซึ่งแสดงได้ว่ามีโอโซนสูญเสียหรือไม่ได้ใช้เต็มประสิทธิภาพ หรือแสดงว่าได้ใช้โอโซนมากเกินพอในการดำเนินการ ดังนั้นจึงไม่น่าเป็นสภาวะการดำเนินการที่ควรพึงพอใจเช่นกัน

การทดลองด้วยการใช้น้ำมันดีเซลหมุนเร็ว (high speed diesel oil) แทนน้ำมันดีเซลได้ถูกศึกษาไว้เช่นกัน โดยน้ำมันดีเซลหมุนเร็วมีสมบัติหลายประการที่ต่างไปจากน้ำมันดีเซล เช่นมีความหนาแน่นต่ำกว่า, ความหนืดต่ำกว่า ชนิดของสารประกอบกำมะถันที่ต่างกันแม้ว่าปริมาณสารกำมะถันในน้ำมันจะเท่ากัน แต่ขนาดของโมเลกุลสารประกอบกำมะถันจะแตกต่างกัน ผลการทดลองได้แสดงในตารางข้างล่างดังนี้

ตาราง 10 ผลการทดลองเมื่อใช้น้ำมันดีเซลหมุนเร็ว (high speed diesel oil) เป็นวัตถุดิบ

Sample No.	Air Flow rate	Diesel Flow rate (l/hr)	Retention time (min)	Oxidized oil: MeOH Ratio	% sulfur remained (by wt.)	Sulfur removed (g/hr)	Remark
30	-	-	-	-	0.090	-	raw material
31	500	6.9	130	1:1	0.045	2.547	manual ext.
32	500	6.9	130	2:1	0.046	2.490	manual ext.
33	500	12	75	1:1	0.062	2.755	manual ext.
34	500	12	75	2:1	0.059	3.050	manual ext.
35	780	15.4	47	1:1	0.050	5.052	manual ext.
36	780	15.4	47	2:1	0.060	3.789	manual ext.

ผลการทดลองชุดนี้แสดงแนวโน้มของอิทธิพลพารามิเตอร์ในการดำเนินการเช่นเดียวกับผลการทดลองก่อนหน้านี้ เช่นการเพิ่ม retention time ด้วยการลดอัตราการไหล(Q)ในการออกซิเดชันจะทำให้ค่าองค์ประกอบกำมะถันในน้ำมันดีเซลต่ำลง เช่นในการทดลองที่ 31 และ 33 หรือ 32 กับ 34 (ตาราง 10) อย่างไรก็ตามหากพิจารณาความสามารถในการขจัดสารกำมะถันจะพบว่า การดำเนินการที่อัตราการไหลต่ำจะให้ประสิทธิภาพในการขจัดสารกำมะถันที่ต่ำกว่าเช่นกัน ข้อสังเกตนี้อาจเป็นข้อชี้แนะได้ว่า หากต้องการเพิ่ม retention time อาจกระทำด้วยการเพิ่มปริมาตร(V) ของของเหลวในคอลัมน์ ข้อสังเกตที่สำคัญในการทดลองชุดนี้ก็คือฟองอากาศที่เกิดในคอลัมน์จะน้อยลงกว่าเมื่อใช้น้ำมันดีเซล ซึ่งมีผลให้สามารถเพิ่มอัตราการไหลของอากาศผ่านเครื่องผลิตโอโซนได้สูงขึ้น ค่าอัตราการไหลของอากาศสูงสุดที่ทำการทดลองได้จะเท่ากับ 780 ลิตร/ชั่วโมง ผลการทดลองในตัวอย่างที่ 35 และ 36 (ตาราง 10) ให้แนวคิดในการทดลองที่สำคัญ 2 ประการคือ อัตราการผลิตโอโซน(จำนวนกรัม/ชั่วโมง)ขึ้นกับอัตราการไหลของอากาศอย่างมาก และสัดส่วนตัวทำละลายต่อน้ำมันดีเซลมีผลต่อการแยกสารประกอบกำมะถันออกจากเฟสน้ำมัน ดังแสดงในตัวอย่างที่ 35 และ 36 ซึ่งแสดงว่าในการทดลองที่ 36 ได้ใช้สัดส่วนตัวทำละลายเมทานอลต่ำเกินไป ทำให้การขจัดสารกำมะถันทั้งกระบวนการได้เพียง 3.789 กรัม/ชั่วโมง ในขณะที่เมื่อใช้สัดส่วนตัวทำละลายต่อน้ำมันดีเซลหมุนเร็วเพิ่มขึ้นเป็น 1:1 ปริมาณสารกำมะถันที่ขจัดได้จะเท่ากับ 5.052 กรัม/ชั่วโมง ดังในตัวอย่างทดลองที่ 35 นอกจากนั้น เมื่อเปรียบเทียบกับค่าที่ได้ตั้งสมมติฐานไว้ว่า เมื่อเครื่องโอโซนทำงานได้เต็มประสิทธิภาพและผลิตโอโซนออกมา 20 กรัม/ชั่ว

โมง ควรจะขจัดสารกำมะถันได้ 6.667 กรัม/ชั่วโมง ซึ่งการขจัดสารกำมะถันอาจเทียบได้เป็น 75.78 % ของความเป็นไปได้สูงสุด และหากเพิ่มประสิทธิภาพในการสกัดแยกสารประกอบกำมะถันออกจากเฟสน้ำมันโดยการใช้สัดส่วนเฟสเมทานอลที่สูงกว่านี้ ก็อาจจะได้ผลการขจัดสารกำมะถันที่สูงมากขึ้น

จากปัญหาการดำเนินการที่เกิดขึ้นทำให้ต้องปรับปรุงชุดอุปกรณ์การทดลอง โดยได้ทำการเพิ่มความสูงของคอลัมน์ทั้งออกซิเดชันคอลัมน์(oxidation column) และคอลัมน์สกัด(extraction column) เปลี่ยนตัวกระจาย(distributor) ในออกซิเดชันคอลัมน์ให้มีขนาดรูเล็กลงเพื่อให้น้ำมันเกิดการกระจายตัวดีขึ้น พร้อมทั้งใส่วัสดุบรรจุ(packing) ในคอลัมน์ทั้งสอง เพื่อเพิ่มพื้นที่ผิวในการสัมผัส ผลการทดลองโดยการใช้น้ำมันดีเซลแสดงในตารางต่อไปนี้

หมายเหตุ การทดลองที่ 38-46 ใช้ปริมาตรน้ำมันดีเซลในคอลัมน์(V) เท่ากับ 10 ลิตร
การทดลองที่ 47-55 ใช้ปริมาตรน้ำมันดีเซลในคอลัมน์(V) เท่ากับ 15 ลิตร

ตาราง 11 ผลการทดลองเมื่อปรับปรุงชุดอุปกรณ์การทดลอง

Sample No.	Air Flow rate (l/hr)	Diesel Flow rate (l/hr)	Retention time (min)	Oxidized oil: MeOH Ratio	% sulfur remained (by wt.)	Sulfur removed (g/hr)	Remark
37	-	-	-	-	N/A	N/A	Raw Material
38	500	12	50	1:1	N/A	N/A	column ext.
39	500	12	50	1:1	N/A	N/A	manual ext.
40	500	12	50	2:1	N/A	N/A	manual ext.
41	600	15.4	39	1:1	N/A	N/A	column ext.
42	600	15.4	39	1:1	0.067	2.906	manual ext.
43	600	15.4	39	2:1	N/A	N/A	manual ext.
44	600	18.95	32	1:1	N/A	N/A	column ext.
45	600	18.95	32	1:1	0.075	2.330	manual ext.
46	600	18.95	32	2:1	N/A	N/A	manual ext.
47	600	15.4	58	1:1	N/A	N/A	column ext.
48	600	15.4	58	1:1	0.066	3.030	manual ext.
49	600	15.4	58	2:1	N/A	N/A	manual ext.
50	600	10.25	88	1:1	0.066	2.016	column ext.
51	600	10.25	88	1:1	0.055	2.941	manual ext.
52	600	10.25	88	2:1	0.06	2.522	manual ext.
53	580	12	75	1:1	0.068	2.166	column ext.
54	580	12	75	1:1	0.063	2.656	manual ext.
55	580	12	75	2:1	0.069	2.067	manual ext.

หมายเหตุ N/A หมายถึง ไม่มีผลการวิเคราะห์ปริมาณกำมะถันในน้ำมัน

column ext.หมายถึงการสกัดผ่านคอลัมน์สกัดของชุดหน่วยดำเนินการที่ออกแบบไว้โดยดำเนินการแบบต่อเนื่อง

ผลการทดลองในตารางที่ 11 แสดงให้เห็นว่า ไม่มีการทดลองใดให้การขจัดสารกำมะถันที่เหลืออยู่ในน้ำมันต่ำกว่า 0.05% โดยน้ำหนัก ซึ่งอาจเนื่องมาจาก 1) ปริมาณโอโซนที่ผลิตได้น้อย

กว่าspecificationที่ระบุไว้เนื่องจากอัตราการไหลอากาศเข้าไม่สูงถึงค่าสูงสุด 2) ประสิทธิภาพในออกซิเดชันคอลัมน์ต่ำเพราะระดับความสูงของของเหลวต่ำ ทำให้ฟองโอโซนลอยพ้นระดับของเหลวออกสู่บรรยากาศในเวลาที่รวดเร็ว หรือ retention time ของเฟสแก๊สต่ำ และ 3) ประสิทธิภาพการสกัดแยกสารประกอบกำมะถันด้วยตัวทำละลายเมทานอลไม่ดีเพียงพอ อย่างไรก็ตามแนวโน้มของอิทธิพลแฟกเตอร์ดำเนินการก็แสดงไปในทิศทางเดียวกับการทดลองก่อนหน้านี้ เช่น การสกัดด้วยการเขย่าในห้องทดลองได้ผลดีกว่าการสกัดในคอลัมน์สกัด สัดส่วนของตัวทำละลายเมทานอลที่สูงกว่าในการสกัดแยกมีบทบาทที่สำคัญในการแยกสารประกอบกำมะถัน

การทดลองชุดต่อไปได้ปรับปรุงสภาวะการดำเนินการด้วยการเพิ่ม retention time ในเฟสของเหลวโดยการเพิ่มปริมาตรของเหลวในคอลัมน์(ระดับความสูงของเหลวเพิ่มขึ้น) เป็น 20 ลิตร

ตาราง 12 ผลการทดลองเมื่อเพิ่ม retention time ในเฟสของเหลวโดยการเพิ่มปริมาณของเหลวในคอลัมน์

Sample No.	Air flow rate (l/hr)	Diesel Flow rate (l/hr)	Retention time (min)	Oxidized oil: MeOH Ratio	% sulfur remained (by wt.)	Sulfur removed (g/hr)	Remark
56	500	10.25	117	1:1	0.059	2.605	manual ext.
57	500	10.25	117	2:1	0.065	2.102	manual ext.
58	500	10.25	117	1:2	0.051	3.277	manual ext.
59	500	10.25	117	1:3	0.046	3.699	manual ext.
60	520	7.7	155	1:1	0.048	2.653	manual ext.
61	520	7.7	155	2:1	0.055	2.211	manual ext.
62	520	7.7	155	1:2	0.041	3.094	manual ext.
63	520	7.7	155	1:3	0.037	3.347	manual ext.
64	500	12	100	1:1	0.071	1.869	manual ext.
65	500	12	100	2:1	0.074	1.574	manual ext.
66	440	6.4	187	1:1	0.030	3.149	manual ext.
67	440	6.4	187	2:1	0.050	2.099	manual ext.

การทดลองชุดนี้ได้เพิ่มการศึกษาประสิทธิภาพในการสกัดแยกสารประกอบกำมะถันออกจากน้ำมันดีเซลโดยการเพิ่มสัดส่วนตัวทำละลายเมทานอลต่อดีเซลให้สูงถึง 3:1 ผลการทดลองแสดงค่าที่ชัดเจนว่าแฟกเตอร์นี้มีบทบาทอย่างสูงต่อการขจัดสารกำมะถันในกระบวนการโดยรวม

การทดลองชุดนี้มีบางการทดลองที่น่าสนใจ เช่นการทดลองที่ 59 (ตาราง 12) ซึ่งดำเนินการที่อัตราการไหลอากาศ 500 ลิตร/ชั่วโมง อัตราการไหลน้ำมันดีเซล 10.25 ลิตร/ชั่วโมง เมื่อสกัดแยกสารประกอบกำมะถันด้วยสัดส่วนเมทานอล 3:1 ให้ผลการขจัดสารประกอบกำมะถัน 3.699 กรัม/ชั่วโมง ซึ่งเท่ากับ 55.48% ของประสิทธิภาพสูงสุด จุดน่าสนใจของการทดลองนี้คือการที่อัตราการไหลของอากาศเพียง 500 ลิตร/ชั่วโมง ซึ่งต่ำกว่าอัตราการไหลสูงสุดของอากาศ 800 ลิตร/ชั่วโมง อยู่มาก ซึ่งหากสามารถดำเนินการได้ที่อัตราการไหลอากาศสูงสุดได้ก็ควรจะได้ประสิทธิภาพการขจัดสารกำมะถันสูงขึ้นอีกมาก

การทดลองในชุดถัดไป ได้พยายามปรับปรุงประสิทธิภาพในออกซิเดชันคอลัมน์ให้ดีขึ้นโดยการเปลี่ยนปั๊มให้มีกำลังมากยิ่งขึ้น เพื่อให้สามารถดึงอัตราการไหลของอากาศให้ได้มากขึ้น ผลการทดลองสรุปได้ดังนี้

ตาราง 13 ผลการทดลองเมื่อปรับปรุงประสิทธิภาพใน oxidation column

Sample no.	Air flow (l/hr)	Diesel flow rate (l/hr)	Retention time (min)	Oxidized oil:MeOH Ratio	% sulfur remained (by wt.)	sulfur removed (g/hr)	Remark
68	700	-	80	1:1	0.075	N/A	(batch)manual ext.
69	700	-	100	1:1	0.071	N/A	(batch)manual ext.
70	700	12	100	1:1	0.066	2.7552	manual ext.
71	700	12	100	2:1	0.071	2.2632	manual ext.
72	700	10.25	117	1:1	0.057	3.1099	manual ext.
73	700	10.25	117	2:1	0.063	2.6056	manual ext.
74	700	15.4	78	1:1	0.067	3.4096	manual ext.
75	700	15.4	78	2:1	0.077	2.1468	manual ext.
76	700	18.95	63	1:1	0.075	2.9524	manual ext.
77	700	18.95	63	2:1	0.079	2.3309	manual ext.
78	650	18.95	63	1:1	0.064	4.6617	magnetic stirrer
79	650	18.95	63	2:1	0.071	3.5740	magnetic stirrer
80	650	18.95	63	1:2	0.057	5.7494	magnetic stirrer
81	650	18.95	63	1:3	0.052	6.5264	magnetic stirrer
82	650	18.95	63	1:4	0.049	6.9926	magnetic stirrer
83	650	15.4	78	1:1	0.046	6.0614	magnetic stirrer
84	650	15.4	78	2:1	0.053	5.1775	magnetic stirrer
85	650	15.4	78	1:2	0.036	7.3242	magnetic stirrer
86	650	15.4	78	1:3	0.031	7.9556	magnetic stirrer
87	-	-	-	-	0.094	N/A	raw material

หมายเหตุ (batch) manual ext. หมายถึงการออกซิไดส์น้ำมันปริมาตรคงที่โดยไม่มีการป้อนดีเซลเพิ่มเติม และทำการสกัด เช่นเดียวกับกรณี manual ext.

จากการทดลองจะสังเกตเห็นว่าอัตราการไหลของอากาศมีผลต่อการลดปริมาณกำมะถันในน้ำมันดีเซล พิจารณาจากการทดลองที่ 70 (ตาราง 13) เปรียบเทียบกับการทดลองที่ 64 (ตาราง 12) ที่อัตราการไหลดีเซล 12 ลิตรต่อชั่วโมง retention time 100 นาที อัตราส่วนน้ำมันที่ผ่านการออกซิไดส์ต่อเมทานอลเป็น 1:1 การทดลองที่ 64 กระทำที่อัตราการไหลอากาศ 500 ลิตรต่อชั่วโมง

สามารถลดกำมะถันลงเหลือ 0.071 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ส่วนการทดลองที่ 70 กระทำที่อัตราการไหล 700 ลิตรต่อชั่วโมง สามารถลดกำมะถันลงเหลือ 0.066 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ซึ่งสามารถลดกำมะถันได้มากกว่ากรณีที่อัตราการไหลอากาศเป็น 500 ลิตรต่อชั่วโมง เนื่องจากปริมาณโอโซนที่ผลิตได้มีความเข้มข้นมากกว่า ทำให้สามารถทำปฏิกิริยากับกำมะถันในน้ำมันดีเซลได้มากกว่า ประสิทธิภาพในการออกซิเดชันจึงสมบูรณ์มากกว่า และการทดลองที่ 71 72 และ 73 (ตาราง 13)เปรียบเทียบกับการทดลองที่ 65 56 และ 57 (ตาราง 12) ตามลำดับ ก็แสดงถึงผลของอัตราการไหลอากาศต่อการลดปริมาณกำมะถันด้วยแนวโน้มเดียวกัน

ในการทดลองที่สภาวะการสกัดเดียวกัน และอัตราการไหลอากาศเท่ากัน จะเห็นได้ว่า retention time มีผลต่อการลดปริมาณกำมะถัน สังเกตจากการทดลองที่ 70 72 74 และ 76 ซึ่งทำการทดลองที่อัตราการไหลอากาศ 700 ลิตรต่อชั่วโมง และสกัดโดยการเขย่าใน separatory funnel แล้ววางให้แยกชั้น ด้วยอัตราส่วนน้ำมันที่ผ่านการออกซิไดส์แล้วต่อเมทานอลเป็น 1:1 จะได้ว่า ที่ retention time สูง จะสามารถลดกำมะถันในน้ำมันดีเซลได้มากกว่าที่ retention time ต่ำ เนื่องจากโอโซนทำปฏิกิริยากับกำมะถันในน้ำมันได้มากกว่า

เปรียบเทียบการทดลองที่ 76 กับ 78 (ตาราง 13) และการทดลองที่ 77 เทียบกับการทดลองที่ 79 (ตาราง 13) จะเห็นได้ชัดเจนว่าการใช้ magnetic stirrer ช่วยในการกวนจะทำให้ประสิทธิภาพในการสกัดดียิ่งขึ้น การทดลองที่ 78 และ 79 แม้กระทำที่อัตราการไหลอากาศน้อยกว่าการทดลองที่ 76 และ 77 แต่สามารถลดกำมะถันได้มากกว่า เนื่องจากมีการสัมผัสกันระหว่างเฟสเมทานอลและเฟสน้ำมันที่ดีกว่านั่นเอง

จากการสังเกตเห็นว่า กรรมวิธีการสกัดมีผลอย่างยิ่งต่ออัตราการลดสารประกอบกำมะถัน เมื่อเปรียบเทียบการทดลองระหว่างตัวอย่างที่ 74 กับ 83 และ 75 กับ 84 ดังตารางต่อไปนี้

ตาราง 14 เปรียบเทียบผลของกรรมวิธีการสกัดต่ออัตราการลดสารประกอบกำมะถัน

Sample no.	Air flow (l/hr)	Diesel flow rate (l/hr)	Retention time (min)	Oxidized oil:MeOH Ratio	% sulfur remained (by wt.)	sulfur removed (g/hr)	Remark
74	700	15.4	78	1:1	0.067	3.4096	manual ext.
83	650	15.4	78	1:1	0.046	6.0614	magnetic stirrer
75	700	15.4	78	2:1	0.077	2.1468	manual ext.
84	650	15.4	78	2:1	0.053	5.1775	magnetic stirrer
87	-	-	-	-	0.094	N/A	raw material

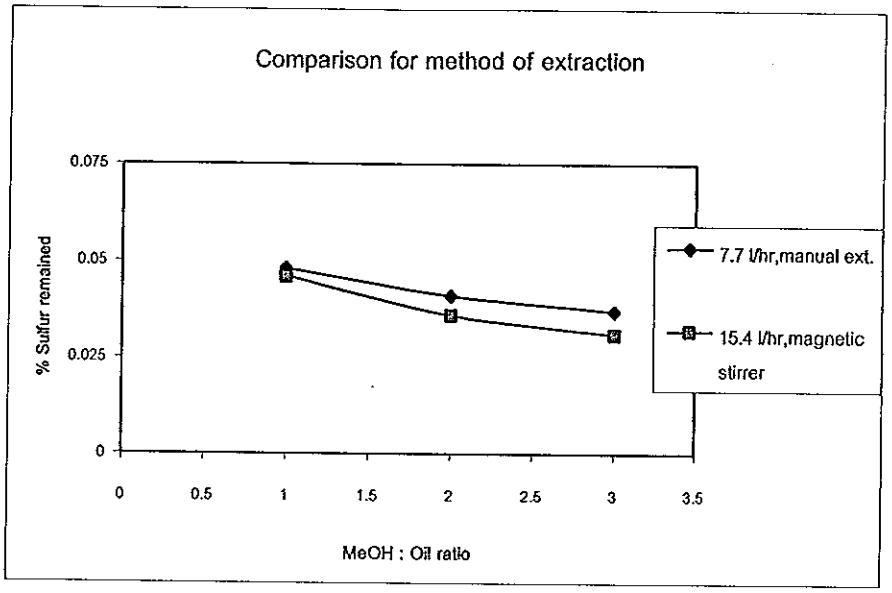
จากน้ำมันดีเซลตั้งต้น 940 ppmw. กรรมวิธีการสกัดสารประกอบกำมะถันที่ผ่านการออกซิเดชันแล้วจากน้ำมันดีเซลด้วยตัวทำละลายเมทานอล ด้วยการกวนผสมด้วย magnetic stirrer สามารถให้ค่าจำนวนสารประกอบกำมะถันที่สกัดออกมาแตกต่างกันประมาณ 2 เท่า นอกจากนั้นการใช้ปริมาณตัวทำละลายเมทานอลที่สูงกว่ายังช่วยให้ประสิทธิภาพในการสกัดดีขึ้นอีกด้วย และหากเราตั้งสมมติฐานว่า หากจัดการดำเนินการในกระบวนการสกัดให้ได้ประสิทธิภาพสูงเช่นเดียวกับการใช้ magnetic stirrer ในการทดลอง ตัวอย่างการทดลองที่น่าพิจารณาก็จะอยู่ระหว่างตัวอย่างที่ 78-86 (ตาราง 13) ซึ่งตัวอย่างที่ 78-82 กระทำที่อัตราการไหลของดีเซลที่สูงกว่า ทำให้ retention time ต่ำกว่าเล็กน้อย ในขณะที่อัตราการไหลโอโซนเท่ากัน ผลการทดลองแสดงให้เห็นอิทธิพลของสัดส่วนตัวทำละลายอย่างมาก การเพิ่มสัดส่วนตัวทำละลายเมทานอลจาก 0.5 – 4.0 เท่าโดยปริมาตร สามารสกัดสารประกอบกำมะถันจาก 3.574 เป็น 6.993 กรัมต่อชั่วโมง ในชุดการทดลองที่ 78-82 และในการเพิ่มสัดส่วนตัวทำละลายเมทานอลจาก 0.5-3.0 เท่าโดยปริมาตร ในชุดการทดลองที่ 83-86 สามารถสกัดสารประกอบกำมะถันจาก 5.178 เป็น 7.956 กรัมต่อชั่วโมง

ชุดการทดลองที่ 83-86 แสดงการขจัดสารประกอบกำมะถันมากเกินกว่าสมมติฐานที่ตั้งไว้ จากสมมติฐานที่ตั้งไว้ว่า โอโซนที่ผลิตได้ 20 กรัมต่อชั่วโมงจะสามารถขจัดสารประกอบกำมะถันได้เพียง 6.667 กรัมต่อชั่วโมง ในผลการทดลองนี้ได้ค่าที่สูงกว่าซึ่งอาจมาจากปริมาณโอโซนอาจผลิตได้เกินกว่าที่กำหนด สารกำมะถันบางส่วนเพียงถูกออกซิไดส์เป็นซัลฟอกไซด์ ซึ่งใช้ปริมาณโอโซนเพียงครึ่งเดียวของการออกซิไดส์เป็นซัลโฟน และความคลาดเคลื่อนในการทดลอง

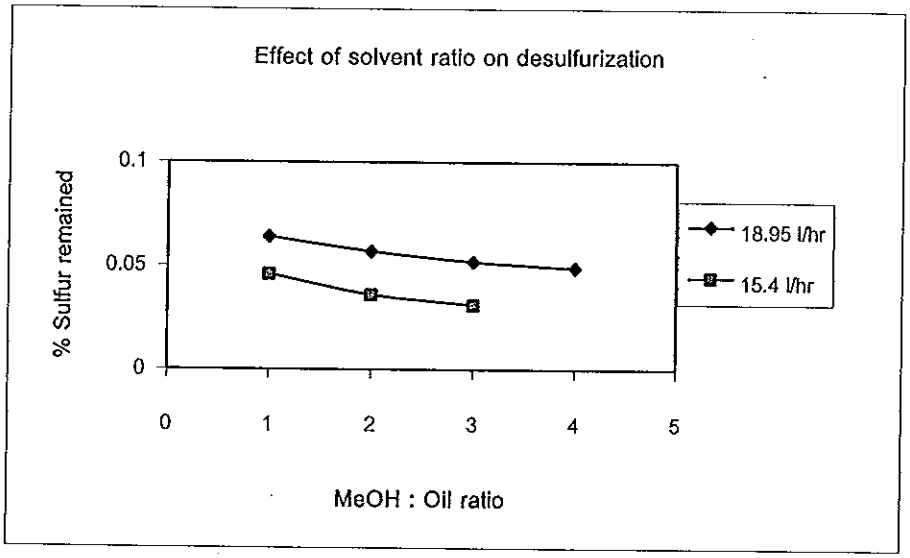
การทดลองชุดที่ 78-86 ให้แนวโน้มสภาวะการดำเนินการที่มีประสิทธิภาพสูงสุด แสดงการใช้โอโซนที่มีประสิทธิภาพ สามารถผลิตน้ำมันดีเซลที่มีคุณภาพตามมาตรฐานที่ต้องการ และให้อัตราการผลิตที่สูงเหมาะสมกับการดำเนินการเชิงพาณิชย์

จากข้อมูลการทดลองทั้งหมดที่ได้กระทำนั้นจะเป็นการยากที่จะได้ข้อสรุปที่ชัดเจนออกมา เพราะมีความแตกต่างของแฟกเตอร์หลายประการ เช่น ปริมาณโอโซนที่ใช้ในแต่ละการทดลองอาจแตกต่างกัน ซึ่งส่งผลให้การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันไม่สมบูรณ์เท่าเทียมกัน การวัดปริมาณสารกำมะถันในน้ำมันดีเซลหลังการสกัดมีความแตกต่างกัน เนื่องจากอิทธิพลของกรรมวิธีการสกัดมีผลสูงมากต่อการแยกสารกำมะถันจากเฟสน้ำมันมาสู่เฟสตัวทำละลาย เช่น อัตราส่วนตัวทำละลายต่อน้ำมันดีเซล การสัมผัสของเฟสสกัด (ตัวทำละลาย)กับเฟสราฟฟิเนต (เฟสน้ำมัน) ซึ่งมีประสิทธิภาพต่ำมากในคอลัมน์สกัด มีประสิทธิภาพดีปานกลางเมื่อใช้การสกัดในกรวยแยกด้วย

การเขย่าด้วยมือ และมีประสิทธิภาพสูงสุดเมื่อให้เฟสทั้งสองสัมผัสกันอย่างดีด้วยการกวนด้วยอุปกรณ์กวนแม่เหล็ก (magnetic stirrer)



ภาพประกอบ 8 เปรียบเทียบอิทธิพลของการสกัดด้วยการกวนด้วยอุปกรณ์กวนแม่เหล็กและการสกัดในกรวยแยกด้วยการเขย่ามือ



ภาพประกอบ 9 เปรียบเทียบอิทธิพลของสัดส่วนเมทานอลต่อการลดสารกำมะถันในน้ำมันดีเซล

จากภาพประกอบ 9 แสดงอิทธิพลของสัดส่วนตัวทำละลายที่มีต่อการสกัดสารกำมะถันออกจากเฟสน้ำมัน เมื่อใช้อัตราการป้อนน้ำมันดีเซลสูงถึง 18.95 ลิตรต่อชั่วโมง โดยการทดลองโดยทั่วไปไม่สามารถลดสารกำมะถันในน้ำมันดีเซลให้ต่ำกว่าร้อยละ 0.05 โดยน้ำหนักได้ แต่เมื่อใช้สัดส่วนเมทานอลเป็น 4 เท่าของน้ำมันดีเซลและใช้การสกัดด้วยอุปกรณ์กวนแม่เหล็ก จะสามารถลดปริมาณกำมะถันในน้ำมันดีเซลในอัตราที่ต่ำกว่าที่ 15.4 ลิตรต่อชั่วโมง การสกัดด้วยเมทานอลในสัดส่วน 1 ต่อ 1 โดยปริมาตรกับน้ำมันดีเซลและสกัดด้วยอุปกรณ์กวนแม่เหล็ก ก็สามารถลดปริมาณกำมะถันให้ต่ำกว่าร้อยละ 0.05 โดยน้ำหนักได้

การศึกษาสมบัติของน้ำมันดีเซลก่อนและหลังผ่านกระบวนการขจัดกำมะถัน ได้ผลดังนี้

ตาราง 15 สมบัติของน้ำมันดีเซลก่อนและหลังผ่านกระบวนการขจัดสารกำมะถัน

			Result	
Test Items	ASTM	Spec.	Before Treatment	After Treatment
Ignition Quality:				
Flash Point , °C	D-93	min 52	97	95
Flow Properties:				
Viscosity,Kinematic,cSt. @ 40°C	D-445	1.6-4.1	3.75	3.7
Pour Point, °C	D-97	max 10	11	9
Gravity,API @ 15.6°C	D-1298	31.2-43.2	40.5	41.4
Specific Gravity @ 15.6/15.6°C	D-1298	0.8100-0.8700	0.8227	0.8184
Cleanliness:				
Color ASTM	D-1500	max 2.5	1	1
Cetane Index	D-976	min 50	61	61
Boiling Range: Distillation, °C	D-86			
IBP.			240	170
10%			268	249
50%			291	282
90%		max 357	328	315
EP.			360	331

จากผลการทดสอบสมบัติพื้นฐานของน้ำมันดีเซลทั้งก่อนและหลังผ่านกระบวนการลดสารกำมะถันโดยการออกซิเดชันและสกัดด้วยตัวทำละลายนี้ จะเห็นได้ว่าค่าต่างๆหลังผ่านกระบวนการไม่เปลี่ยนแปลงไปมากนักเมื่อเปรียบเทียบกับค่าก่อนเข้ากระบวนการและค่าต่างๆยังอยู่ในเกณฑ์ที่ยอมรับได้ตามมาตรฐาน

ทั้งนี้ยังได้ทำการทดลองหาเปอร์เซ็นต์ผลได้ (%yield) ของกระบวนการ ซึ่งมีค่าประมาณ 95% น้ำมันดีเซลส่วนหนึ่งที่หายไปเนื่องมาจากการปนไปกับส่วนที่มีกำมะถันสูง เป็น residue diesel oil ซึ่งน้ำมันส่วนนี้จะสามารถนำไปใช้ประโยชน์ด้านอื่นอีกเช่นรวมกับน้ำมันเตาใช้เป็นเชื้อเพลิงได้

อีกประเด็นหนึ่งที่น่าสนใจคือ ประเภทของสารกำมะถันที่ต่างชนิดกันที่มีอยู่ในน้ำมันดีเซล เมื่อทำการป้อนน้ำมันดีเซลในอัตราที่ต่ำมากๆ เราอาจสมมติได้ว่าโอโซนที่ใช้จะต้องมีอยู่ในปริมาณที่มากเกินพอและควรออกซิไดส์สารประกอบกำมะถันซัลไฟด์เป็นสารกำมะถันซัลโฟนได้ทั้งหมด ดังนั้นเมื่อผ่านกระบวนการสกัดแยกแล้วควรเหลือสารกำมะถันที่น้อยมากในเฟสน้ำมัน อย่างไรก็ตามผลการทดลองได้แสดงว่าปริมาณสารกำมะถันยังเหลืออยู่มากพอสมควร ซึ่งอาจเนื่องมาจากสารกำมะถันที่เหลือมีโครงสร้างที่ยากต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน หรือเกิดปฏิกิริยาเป็นสารกำมะถันซัลโฟนแล้ว แต่โครงสร้างที่ต่างกันทำให้มีระดับสภาพมีขั้วที่ต่ำจะสกัดแยกได้ยาก ทำให้สารกำมะถันซัลโฟนยังคงค้างอยู่ในเฟสน้ำมัน

นอกจากนี้ยังได้ทำการศึกษาความเป็นไปได้ในการลดสารกำมะถัน และลดปัญหาการเกิดกัมในกระบวนการ ซึ่งจะเป็นการทำปฏิกิริยาใน 3 เฟส โดยจะให้น้ำมันดีเซล เมทานอล และโอโซนทำปฏิกิริยาในเวลาเดียวกัน ด้วยการใส่น้ำมันดีเซลและเมทานอลเข้าไปในคอลัมน์พร้อมทั้งให้โอโซนเข้าไปทำปฏิกิริยากับน้ำมันและเมทานอลพร้อมๆกัน แล้วนำน้ำมันที่ได้ใส่กรวยแยก วางทิ้งไว้ให้แยกตัวแล้วนำไปวิเคราะห์ปริมาณกำมะถันในน้ำมัน ผลที่ได้แสดงดังตาราง 16

ตาราง 16 ปริมาณกำมะถันในน้ำมันหลังผ่านกระบวนการ 3 เฟส (โอโซน-ดีเซล-เมทานอล)

การทดลองที่	ปริมาตรน้ำมัน (ml)	ปริมาตรเมทานอล (ml)	ปริมาตรน้ำมันที่ได้ (ml)	%sulfur remained
1	100	100	80	0.071
2	100	200	80	0.071
3	100	300	80	0.067
4	100	400	80	0.073
5	100	500	80	0.064
6	100	600	80	0.068
7	100	800	75	0.046

จากการทดลองจะเห็นว่าปริมาณกำมะถันที่คงเหลือหลังผ่านกระบวนการยังมีค่าสูงกว่า 0.05 %โดยน้ำหนัก และเปอร์เซ็นต์ผลได้ (%yield) มีค่าประมาณ 80% ซึ่งน้อยมากเมื่อเทียบกับกระบวนการ oxydesulfurization ที่แยกกระบวนการออกซิเดชันและการสกัดเป็นแต่ละหน่วยดำเนินการ ในการทดลองนี้น้ำมันส่วนหนึ่งที่หายไปเนื่องจากการจับตัวกลายเป็นตะกอนของเมทานอลและน้ำมันที่ออกซิไดส์ด้วยโอโซนในเวลาเดียวกัน และจุดด้อยของกระบวนการนี้อีกอย่างก็คือการทำให้แยกชั้นจะใช้เวลานานมาก กรรมวิธีนี้จะไม่เหมาะที่จะใช้ในกระบวนการผลิตต่อไป แนวทางหนึ่งที่มีความเป็นไปได้ก็คือการสร้างหน่วยขจัดกัมหลังจากผ่านกระบวนการออกซิเดชัน

บทที่ 5

สรุปและการวิเคราะห์

จากผลการทดลองภายในห้องปฏิบัติการ สามารถสรุปได้ว่า

1. เวลาที่ใช้ในการสกัดไม่ได้เป็นแฟกเตอร์จำกัดสำหรับกระบวนการนี้ เมื่อมีการผสมเป็นอย่างดีระหว่างเฟสทั้งสอง เช่น การสกัดโดยใช้เครื่องกวนแม่เหล็ก
2. สัดส่วนน้ำมันดีเซลต่อเมทานอลที่ใช้ในการสกัดมีผลต่อประสิทธิภาพการลดสารกำมะถัน โดยการลดสัดส่วนเมทานอลลงจะทำให้ประสิทธิภาพในการสกัดลดลงเนื่องจากข้อจำกัดของสถานะสมดุล
3. การเพิ่มจำนวนครั้งในการสกัดจะสามารถช่วยลดปริมาณกำมะถันในน้ำมันดีเซลได้มากยิ่งขึ้น
4. ส่วนประกอบและปริมาณของไฮโดรคาร์บอนในน้ำมันดีเซลที่ผ่านกระบวนการ oxydesulfurization เปลี่ยนแปลงไปน้อยมาก

ผลสรุปจากการทดลองในห้องปฏิบัติการสามารถนำไปสู่การทดลองในระดับ pilot scale ได้ ซึ่งในการทดลองขจัดสารกำมะถันในระดับ pilot scale ด้วยกระบวนการ oxydesulfurization นี้ สามารถสรุปว่าประสิทธิภาพการขจัดสารกำมะถันจะขึ้นอยู่กับประสิทธิภาพใน 2 หน่วยปฏิบัติการสำคัญคือ

1) หน่วยคอลัมน์ออกซิเดชัน
2) หน่วยคอลัมน์สกัด

ประสิทธิภาพในหน่วยคอลัมน์ออกซิเดชันจะขึ้นอยู่กับแฟกเตอร์ดังนี้คือ

1) อัตราการไหลอากาศซึ่งมีผลต่อปริมาณโอโซนที่ผลิตได้จากเครื่องกำเนิดโอโซน เนื่องจากอุปกรณ์ผลิตโอโซนที่ใช้เป็นแบบระบบดูด

2) แฟกเตอร์ดำเนินการซึ่งส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยา เช่น เวลาที่ของเหลวอยู่ในคอลัมน์ หรือเวลาการสัมผัสของของเหลวกับเฟสแก๊ส หรือ retention time ซึ่งขึ้นอยู่กับระดับของเหลวเริ่มต้นในคอลัมน์(หรือปริมาตรเริ่มต้น) และอัตราการไหลของดีเซลที่ป้อนเข้าสู่ออกซิเดชันคอลัมน์ พื้นที่ผิวการสัมผัส เช่นขนาดของฟองโอโซน, การไหลหมุนเวียนของฟองโอโซน

ประสิทธิภาพในหน่วยคอลัมน์สกัดขึ้นอยู่กับแฟกเตอร์ดังนี้คือ

1) สัดส่วนของน้ำมันดีเซลต่อเมทานอลที่ใช้ในการสกัด

2) แฟกเตอร์ดำเนินการซึ่งส่งผลต่อการถ่ายโอนมวล เช่น การกวน, เวลาในการสัมผัส, พื้นที่ผิวการถ่ายโอนมวล เป็นต้น

การสรุปผลงานวิจัยในครั้งนี้มีความยากที่จะชี้ผลการทดลองที่แน่นอนให้ออกมาได้ เนื่องจากอุปสรรคสำคัญอันดับแรก คือการไม่รู้ปริมาณหรือความเข้มข้นของโอโซนที่ผลิตออกมาจากเครื่องผลิต โดยคณะวิจัยไม่มีอุปกรณ์เครื่องมือวัดปริมาณโอโซนในอากาศ อุปกรณ์การวัดมีราคาแพง อีกทั้งการดำเนินการไม่สามารถกระทำที่อัตราการไหลอากาศสูงสุดที่ไหลผ่านเครื่องผลิตโอโซนได้ จึงส่งผลให้ไม่สามารถคำนวณอัตราโอโซนที่เข้ากระบวนการได้อย่างแม่นยำ

ปัญหาหลักในการดำเนินการครั้งนี้คือการปรับปรุงอุปกรณ์เพื่อให้ผลิตโอโซนได้สูงสุด ซึ่งใช้การปรับปรุงในวิธีต่างๆ อย่างมาก แต่ไม่ได้ผลลัพธ์ที่น่าพอใจ

ปัญหาอีกประการที่ส่งผลให้การทดลองดำเนินไปอย่างไม่มีประสิทธิภาพเท่าที่ควร คือความล่าช้าในการวิเคราะห์ผลปริมาณสารกำมะถันที่มีอยู่ในน้ำมัน ซึ่งกว่าจะทราบผลจะต้องใช้เวลามากกว่า 2 สัปดาห์ ซึ่งเกิดจากการขนส่งตัวอย่าง การรอผลการวิเคราะห์จากหน่วยงาน ทำให้การกำหนดทิศทางการทดลองล่าช้าและผิดทิศทางในบางครั้ง

ข้อเสนอแนะ

การทดลองได้ชี้ให้เห็นถึงอุปสรรค/ปัญหา ที่จะต้องดำเนินการปรับปรุงแก้ไขคือ

1. ระบบการขจัดกัม(gum) ซึ่งเป็นผลผลิตที่ได้จากการออกซิไดส์น้ำมันดีเซล ซึ่งกัมนี้เกิดจากการออกซิไดส์สารประกอบกำมะถันและสารประกอบไนโตรเจน ที่มีอยู่ในน้ำมันดีเซล กัมจะก่อให้เกิดปัญหาในด้านการอุดตันของอุปกรณ์เครื่องใช้ต่าง ๆ เช่น วาล์ว, อีเจคเตอร์, โรตามิเตอร์, ท่อ, ปั๊ม และอุปกรณ์อื่น ๆ จึงต้องมีชุดอุปกรณ์ขจัดกัม หลังหน่วยออกซิเดชันคอลัมน์ทันที ข้อดีของการเกิดกัมก็คือ เราจะได้น้ำมันที่มีคุณภาพสูงขึ้น โดยไม่เกิดกัมในภายหลัง เช่นในถังเก็บน้ำมันเป็นต้น

2. ระบบการป้อนโอโซนเข้าอาจต้องปรับเปลี่ยนจากระบบดูดเป็นระบบอัด ทั้งนี้สืบเนื่องจากการเกิดกัมและการไม่สามารถดำเนินการที่อัตราการไหลอากาศสูงสุดโดยการใช้ระบบดูดด้วยอีเจคเตอร์ การเกิดกัมทำให้เกิดการอุดตันในอีเจคเตอร์ ซึ่งทำให้ประสิทธิภาพลดลง รวมถึงการต้องทำความสะอาดอยู่เสมอ ๆ ซึ่งไม่สะดวกในการปฏิบัติงานจริง การฉีดของเหลวผ่านอีเจคเตอร์อาจก่อให้เกิดความร้อนเพิ่มขึ้นในระบบอีกด้วย

3. ในออกซิเดชันคอลัมน์ ควรออกแบบให้มีแพกกิง เพื่อเป็นการช่วยเพิ่ม retention time ของเฟสแก๊ส และลดปัญหาการที่มีฟองไหลล้นออกซิเดชันคอลัมน์

4. การออกแบบระบบการสกัดแยกสารประกอบกำมะถันจากเฟสน้ำมันด้วยตัวทำละลายเมทานอล จากระบบคอลัมน์สเปรย์ (spray column) ที่ได้ออกแบบไว้ครั้งแรกเพื่อประหยัดพลังงานเชิงกลในการกวน พบว่าให้ผลการแยกไม่เป็นที่น่าพอใจ เนื่องจากขนาดของหยดน้ำมันมีขนาดใหญ่ทำให้พื้นที่ถ่ายโอนมวลต่ำ การสกัดแยกอาจต้องพิจารณาระบบที่ใช้พลังงานเชิงกลเข้ามาร่วม เช่น mixer-settler หรือ extraction column ที่มีการกวนเชิงกลเพิ่มเพื่อทำให้เกิดการสัมผัสกันดีขึ้นระหว่างเฟสน้ำมันและเฟสเมทานอล และสามารถสกัดแยกสารประกอบกำมะถันออกจากน้ำมันได้ดียิ่งขึ้น

5. การออกแบบหน่วยแยกคืนเมทานอลออกจากเฟสดีเซลหลังการสกัด เนื่องจากมีเมทานอลปนเปื้อนอยู่ในเฟสดีเซลหลังผ่านกระบวนการ ซึ่งจะทำให้มีผลเสียต่อสมบัติพื้นฐานของน้ำมันดีเซล จึงควรจะเพิ่มหน่วยแยกคืนเมทานอลอีกหนึ่งหน่วย โดยอาจจะใช้ความร้อนในการระเหยเมทานอลที่ปนอยู่ออกจากน้ำมันและควบแน่นเมทานอลกลับมาใช้ในกระบวนการได้อีกครั้ง

6. เพิ่มหน่วยควบแน่นสารไฮโดรคาร์บอนจากเฟสแก๊สที่ออกจากออกซิเดชันคอลัมน์ เนื่องจากในเฟสแก๊สนี้จะสามารถพาไอน้ำมันส่วนที่ระเหยง่ายออกไปด้วย ทำให้เป็นการสูญเสียน้ำมันไปส่วนหนึ่ง หน่วยนี้จะช่วยแยกคืนน้ำมันและช่วยป้องกันมลภาวะทางอากาศได้อีกด้วย

ประโยชน์ที่ได้จากการวิจัยครั้งนี้

1) ผลการทดลองยืนยันความเป็นไปได้ของการลดปริมาณสารกำมะถันในน้ำมันดีเซลด้วยกระบวนการออกซิดีซัลฟูไรเซชัน จากระดับห้องทดลองมาสู่ระดับอุตสาหกรรม

2) ผลการทดลองชี้ให้เห็นถึงอุปสรรค/ปัญหา อันจะนำไปสู่การพัฒนา/ออกแบบ/ปรับปรุงกระบวนการให้เหมาะสมกับระดับอุตสาหกรรมมากขึ้น

3) ผลการทดลองได้ชี้ให้เห็นถึงบางประเด็นที่อาจต้องทำการวิจัยเพิ่มเติมเพื่อความสมบูรณ์ เช่นกระบวนการที่เหมาะสมในการสกัดแยกสารประกอบกำมะถันออกจากน้ำมันดีเซลที่ผ่านการออกซิไดส์แล้ว

บรรณานุกรม

นริศ เขียวแก้ว และคณะ. 2541. "การขจัดสารกำมะถันในน้ำมันดีเซลหมุนเร็ว" กรมการพลังงานทหาร ศูนย์การอุตสาหกรรมป้องกันประเทศและพลังงานทหาร กระทรวงกลาโหม.

ปราโมทย์ ไชยเวช. 2537. ปิโตรเลียมเทคโนโลยี . โรงพิมพ์สุนทรออฟเซท กรุงเทพฯ.

ยุทธนา ฏิระวณิชย์กุล ชัยวิทย์ ศิลาวัชนาไนย และธวัฒน์ชัย เทพนวล. 2541."การออกแบบและสร้างระบบพลาสมาโอโซนไนเซอร์ที่ความดันบรรยากาศ" ว.สงขลานครินทร์ วทท. ปีที่20 ฉ.3,355-366.

Aida,T., 1993. Method of recovering organic sulfur compounds from liquid fuel. Euro. Patent Appl.No.565324.

Chapados,D.,Bonde,S.E.,Gore,W.L.,Dolbear,G.,and Skov,E.2000.Desulfurization by Selective Oxidation and Extraction of Sulfur-Containing Compounds to economically Achieve Ultra-Low Proposed Diesel Fuel Sulfur. NPRA 2000 Annual Meeting., San Antonio,Texas.U.S.A.,Mar.26-28,2000:AM-00-25.

Eugene Daniel Guth, Norman L. Helgeson, Kenneth W. Arledge and Anthony R. Brienza. 1975. Petroleum oil desulfurization process. US.Patent Appl.No.3919402.

Forte, Paulino (Yonkers,NY). 1996. Process for the removal of sulfur from petroleum fractions. US. Patent Appl.No.407457.

Frances M. Collins, Andrew R. Lucy, Christopher Sharp. 1996. "Oxidative desulphurisation of oils via hydrogen peroxide and heteropolyanion catalysis",Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 117(1996), 397-403.

Grossman. Matthew J. (Flemington,NJ) , Siskin. Michael (Randolph,NJ), Ferrughelli, David T. (Flemington,NJ) , Lee, M. Kathryn (Plainfield,NJ) , Senius, James D. (Seabrook,TX). 1998. US. Patent Appl.No.632040.

Horii, Yuji (Kawasaki,JP), Onuki, Hitoshi (Kawasaki,JP), Doi, Sadaaki(Kawasaki,JP), Mori, Toshiatsu (Kawasaki,JP), Takatori, Takeo (Kawasaki,JP), Sato, Hideaki (Kawasaki,JP), Ookuro, Tsuyoshi (Kawasaki,JP), Sugawara, Toru (Kawasaki,JP). 1996. Desulfurization and denitration of light oil by extraction. US. Patent Appl.No.458554.

Irvine, Robert L.(Overland Park, KS).1998.Process for desulfurizing gasoline and hydrocarbon feedstocks. US. Patent Appl.No.514948.

Lyapin, Andrei G.(Moscow, RU) , Khait, Zakhar R. (Brooklyn, NY). 1998. Method and apparatus for oxidizing an organic liquid. US. Patent Appl.No.643074.

Nagji, Moez M. (Yonkers, NJ), Holmes, Ervine S. (Yorktown Heights, NY). 1989. Integrated process for the removal of sulfur compounds from fluid streams. US. Patent Appl.No.104099.

Patrick S. Tam, James R. Kittrell, and John W.Eldridge. 1990. "Desulfurization of fuel oil by oxidation and extraction 1. Enhancement of Extraction oil yield", Ind.Eng.Chem.Res. 29(1990), 321-324.

Patrick S. Tam, James R. Kittrell, and John W.Eldridge. 1990. "Desulfurization of fuel oil by oxidation and extraction 2. Kinetic Modeling of oxidation reaction", Ind.Eng.Chem.Res. 29(1990), 324-329.

Zannikos, F., Lois, E. and Stournas. 1995. "Desulfurization of petroleum fractions by oxidation and solvent extraction", Fuel Processing Technology. 42(1995), 35-45.

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก. สมบัติพื้นฐานของน้ำมันดีเซล

1. ความถ่วงจำเพาะ (specific gravity) และความถ่วงเอพีไอ (API gravity)

1.1 ความถ่วงจำเพาะ (Sp.Gr. หรือ ถ.พ.)

ความถ่วงจำเพาะ คือ อัตราส่วนที่แสดงให้เห็นว่า สารนั้นๆหนักกว่าน้ำบริสุทธิ์กี่เท่า เมื่อมีปริมาณเท่ากัน ณ อุณหภูมิเท่ากัน

ความถ่วงจำเพาะของของเหลว (น้ำมัน) จะเปลี่ยนไปตามการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิ หมายความว่า น้ำมันจะมีการขยายตัวและหดตัวโดยปริมาตรเมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนไป ดังนั้นในการซื้อขายในด้านธุรกิจของน้ำมัน จึงจำเป็นต้องกำหนดไว้ ณ อุณหภูมิหนึ่งอุณหภูมิใดโดยเฉพาะ คือ กำหนดที่อุณหภูมิ 60 ^{0}F เป็นมาตรฐาน ถ้าหากมีการวัดความถ่วงจำเพาะในอุณหภูมิที่อื่นแล้วต้องแก้ไขหรือเปลี่ยนเข้าหาที่อุณหภูมิ 60 ^{0}F อันเป็นมาตรฐานที่ใช้ทั่วโลก ทั้งนี้เพื่อป้องกันการเอารัดเอาเปรียบในเรื่องปริมาตรของน้ำมันจากผู้ซื้อและผู้ขายซึ่งกันและกัน

โดยทั่วไปแล้ว น้ำมันหรือผลิตภัณฑ์น้ำมันปิโตรเลียมจะเบากว่าน้ำ ดังนั้นความถ่วงจำเพาะของน้ำมันจึงน้อยกว่า 1 ดังตาราง

ตาราง 17 ชนิดของน้ำมันกับความถ่วงจำเพาะที่ 60 ^{0}F

ชนิดน้ำมัน	ความถ่วงจำเพาะที่ 60 ^{0}F
เบนซินอากาศยาน	0.713
เบนซินพิเศษ	0.747
เบนซินธรรมดา	0.715
เจพี 4	0.759
เจพี 1	0.788
ก๊าด	0.786
ดีเซลหมุนเร็ว	0.865
ดีเซลหมุนช้า	0.865
เตา	0.990

ตัวเลขของความถ่วงจำเพาะนี้มีประโยชน์หลายอย่าง ที่ใช้มากที่สุดก็คือการคำนวณเป็นน้ำหนักปอนด์ต่อแกลลอนในการถ่ายเทหรือบรรจุน้ำมันลงในภาชนะต่างๆ

1.2. ความถ่วงเอพีไอ (API gravity) หรือ องศาเอพีไอ (API = American Petroleum Institute)

ในอุตสาหกรรมน้ำมันเรานิยมใช้ API gravity อีกวิธีหนึ่งนอกเหนือจากความถ่วงจำเพาะ ทั้งนี้เพื่อใช้สำหรับวัดน้ำมันโดยเฉพาะโดยมีช่วงตัวเลขยาวขึ้น ทราบความแตกต่างของน้ำมันได้ดีขึ้น เราวัดด้วยเครื่องมือที่เรียกว่า ไฮโดรมิเตอร์ (hydrometer)

สูตร API Gravity = $$\frac{141.5}{Sp.Gr.60/60^{0}F} - 131.5$$

จากสูตรข้างบนนี้ ถ้าความถ่วงจำเพาะของน้ำมันที่ 60 ^{0}F เท่ากับ 1 องศา API ของน้ำมันจะเท่ากับ 10 ซึ่งส่วนใหญ่แล้วผลิตภัณฑ์น้ำมันปิโตรเลียมจะมีค่าความถ่วงจำเพาะต่ำกว่า 1 ดังตารางข้างต้น ดังนั้นองศาเอพีไอของผลิตภัณฑ์น้ำมันนั้นๆจะมีตัวเลขมากกว่า 10 และส่วนใหญ่ก็จะไม่เกิน 100 เพราะฉะนั้น ช่วงการวัดองศาเอพีไอของผลิตภัณฑ์น้ำมันปิโตรเลียมส่วนใหญ่จะมีตัวเลขอยู่ในช่วงระหว่าง 10-100 เท่านั้น

สรุปแล้วก็คือ ถ้าค่าขององศาเอพีไอต่ำ (ตัวเลขน้อย) น้ำมันชนิดนั้นก็จะหนักหรือข้น และถ้าค่าองศาเอพีไอสูง (ตัวเลขมาก)น้ำมันชนิดนั้นก็จะเบากว่าน้ำมนที่มีองศาเอพีไอต่ำ

2. จุดวาบไฟ (flash point) และจุดติดไฟ (fire point)

น้ำมันดิบหรือผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียมทุกชนิด เมื่อได้รับความร้อนถึงจุดหนึ่งจะระเหยกลายเป็นไอ (แต่น้ำมันชนิดเบา เช่นน้ำมันเบนซินหรือ gasoline ไม่ต้องได้รับความร้อนก็ระเหยกลายเป็นไอได้) ซึ่งไอระเหยของน้ำมันนี้อาจเป็นอันตรายเกิดระเบิดหรือไฟไหม้ขึ้นได้ เมื่อสัมผัสกับประกายไฟ (spark) หรือเปลวไฟ (flame) ดังนั้นเราจึงจำเป็นต้องทราบถึงอุณหภูมิที่น้ำมันระเหยกลายเป็นไอเอาไว้เพื่อจะระมัดระวังเกี่ยวกับความปลอดภัย

2.1 จุดวาบไฟ (flash point)

จุดวาบไฟ คือ อุณหภูมิต่ำสุดของน้ำมันที่เกิดจากการให้ความร้อนโดยวิธีที่กำหนดทำให้เกิดไอระเหยออกมาผสมได้ส่วนที่พอเหมาะกับอากาศ และเมื่อสัมผัสกับประกายไฟก็จะลุกติดไฟขึ้นวาบหนึ่งแล้วดับไป

หากอุณหภูมิสูงขึ้นเล็กน้อย ก็จะเกิดไอระเหยทำให้ลุกติดไฟติดต่อกันกว่า 5 วินาที ก็จะเรียกอุณหภูมินั้นว่า จุดติดไฟ (fire point)

- ผลิตภัณฑ์น้ำมันเบาจะมีจุดวาบไฟต่ำ
- ผลิตภัณฑ์น้ำมันหนักขึ้นเรื่อยๆก็จะมีจุดวาบไฟสูงขึ้นไปตามลำดับ

2.2 ความสำคัญในการหาจุดวาบไฟ

2.2.1 ในด้านความปลอดภัยเกี่ยวกับการเก็บรักษา การขนย้าย และการใช้ผลิตภัณฑ์น้ำมันปิโตรเลียม จุดวาบไฟจะแสดงให้ทราบได้ว่า น้ำมันชนิดนี้เป็นน้ำมันที่มีอันตรายมากน้อยเพียงใด

- น้ำมันที่มีจุดวาบไฟต่ำกว่า 100 $^{\circ}$F ไวไฟมากต้องระมัดระวังในการเก็บรักษาและการใช้
- น้ำมันที่มีจุดวาบไฟสูงกว่า 150 $^{\circ}$F จัดอยู่ในจำพวกไม่ไวไฟ การเก็บรักษาและการใช้ก็ง่ายและสะดวกกว่า
- จุดวาบไฟยังบอกถึงการเจือปนของน้ำมันอีก เช่น น้ำมันชนิดหนึ่งเกิดมีจุดวาบไฟต่ำกว่าที่ควรจะเป็น เราก็ทราบได้ว่าน้ำมันนั้นต้องมีน้ำมันที่เบากว่าเจือปนอยู่แน่ๆ

น้ำมันเบนซินทุกชนิดมีจุดวาบไฟต่ำมากไม่จำเป็นต้องหา

น้ำมันก๊าด (kerosene) จุดวาบไฟมีความสำคัญมากพอๆกับคุณภาพของน้ำมันทีเดียว ทั้งนี้เพราะเกี่ยวกับอันตรายที่จะเกิดการลุกติดไฟของน้ำมันได้ ในการใช้ในสถานที่และสภาวะสิ่งแวดล้อมต่างๆจึงต้องกำหนดจุดวาบไฟของน้ำมันก๊าดเอาไว้เพื่อให้เกิดอันตรายน้อยที่สุด โดยมากกำหนดไว้ไม่ต่ำกว่า 100 $^{\circ}$F

น้ำมันดีเซล (diesel fuel) ต้องกำหนดจุดวาบไฟไว้เช่นกัน เพื่อตรวจว่ามีน้ำมันเบาปลอมปนลงไปหรือไม่ น้ำมันดีเซลควรจะมีจุดวาบไฟไม่ต่ำกว่า 125 $^{\circ}$F

น้ำมันเตา (fuel oil) ต้องการให้มีจุดวาบไฟที่สูงเพื่อความปลอดภัยในการใช้กับหัวจุดเตา (burner) จึงจำเป็นเป็นต้องมีการตรวจหาจุดวาบไฟด้วย น้ำมันเตาควรจะมีจุดวาบไฟสูงต่ำตามชนิดของมันแต่ไม่ควรต่ำกว่า 140 $^{\circ}$F

น้ำมันหล่อลื่น (lubricating oil) มีหลายชนิดซึ่งก็มีจุดวาบไฟต่างกันออกไปขึ้นอยู่กับลักษณะการใช้งานการตรวจหาจุดวาบไฟของน้ำมันหล่อลื่นหรือน้ำมันเครื่องในห้อง crankcase ของเครื่องยนต์ จะทำให้ทราบได้ว่ามีน้ำมันเชื้อเพลิงรั่วลงไปผสมด้วยหรือไม่ เช่นถ้าตรวจพบว่าน้ำมันเครื่องที่ใช้แล้วมีจุดวาบไฟต่ำกว่าก่อนการใช้งานหรือที่ควรจะเป็นแล้ว แสดงว่าได้มีน้ำมันเชื้อเพลิง (เบนซินหรือดีเซล) ได้รั่วลงไปผสมอยู่ด้วย ซึ่งก็หมายความว่าการเผาไหม้ของน้ำมันเชื้อเพลิง

ไม่สมบูรณ์ หรือไม่ดีพอ สปริงของลูกสูบอาจจะหลุดหักชำรุดเป็นต้น ตามปกตินำ้มันหล่อลื่นควรมีจุดวาบไฟไม่ต่ำกว่า 178 °F

2.2.2 การหาจุดวาบไฟของน้ำมัน

มีวิธีการหาจุดวาบไฟของน้ำมันอยู่ 2 ชนิด คือ

- แบบของ Cleveland ใช้กับน้ำมันชนิดหนัก เช่น ยางมะตอย น้ำมันหล่อลื่น ซึ่งมีจุดวาบไฟสูง
- แบบของ Pensky-Martens,Tag ชนิดนี้ใช้กับน้ำมันที่มีจุดวาบไฟต่ำกว่า 175 °F

3. การกลั่น (distillation)

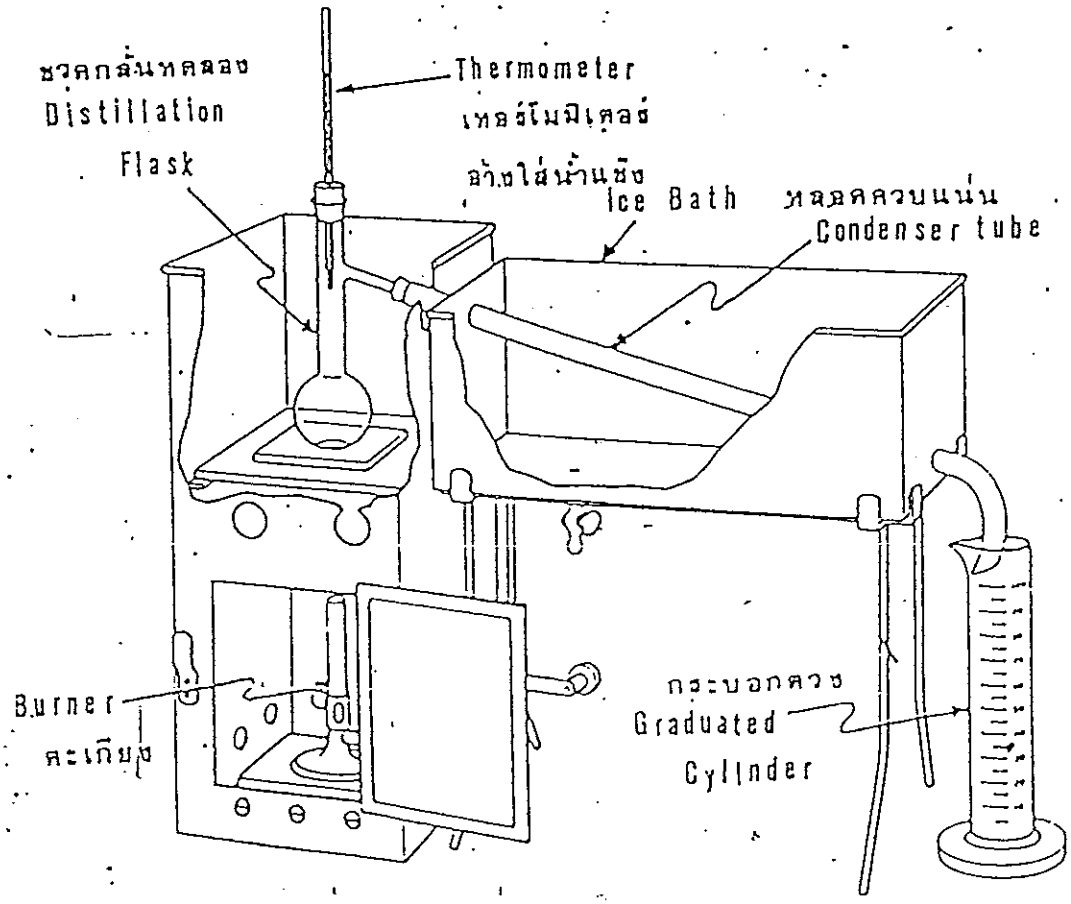
3.1 การทดลองหาการกลั่น

จากรูปกล่าวได้ว่าเมื่อให้ความร้อนแก่น้ำมันตัวอย่างที่ใส่ไว้ในขวดกลั่นทดลอง (distillation flask) ใช้ปริมาตรของน้ำมัน 100 มิลลิลิตร โดยเสียบเทอร์โมมิเตอร์อยู่ที่ปากขวด ให้ความร้อนจากตะเกียงจุดไฟแก่น้ำมันอย่างสม่ำเสมอ ความร้อนจะทำให้น้ำมันตัวอย่างกลายเป็นไอลอยไปเข้าหลอดควบแน่นเพื่อกลั่นตัวกลายเป็นหยดน้ำมันลงในกระบอกตวง ซึ่งมีขีดบอกปริมาตร 100 มิลลิลิตร เช่นกัน ซึ่งเราก็ทราบปริมาตรของน้ำมันตัวอย่างที่กลั่นออกมาได้ ณ ที่อุณหภูมิหนึ่งๆที่อ่านได้จากเทอร์โมมิเตอร์

จุดเริ่มเดือด (initial boiling point – I.B.P) ของน้ำมันตัวอย่างก็คืออุณหภูมิที่อ่านได้จากเทอร์โมมิเตอร์เมื่อเริ่มมีน้ำมันกลั่นตัวเป็นหยดแรกจากปลายหลอดควบแน่นลงในกระบอกตวง

เมื่อเพิ่มความร้อนให้แก่น้ำมันนั้นในอัตราสม่ำเสมอ ทำการสังเกตและจดบันทึก เราก็จะได้ตัวเลขของอุณหภูมิน้ำมันหยดลงในกระบอกตวงทุกๆอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นจากปริมาตรของน้ำมันที่กลั่นตัวออกมาทุกๆ10% หรือ 10 ml เราก็จะได้อุณหภูมิที่ 10%,20%,...50%...90% ตามลำดับ ซึ่งเราเรียกว่า ช่วงความเดือด (boiling range)

จุดเดือดสุดท้าย (end point-E.P) บางครั้งเรียกว่า final boiling point –F.B.P ก็คืออุณหภูมิสูงสุดที่อ่านได้จากการกลั่นเมื่อก้นขวดกลั่นแห้ง อาจจะมีกากหลงเหลืออยู่ในขวดกลั่นประมาณ 1-2% หรือเมื่ออุณหภูมิขึ้นสูงสุดและลดลงอย่างรวดเร็ว



ภาพประกอบ 10 เครื่องมือการกลั่นในห้องทดลอง

3.2 ความสำคัญของการกลั่น

จากรายงานในการกลั่นทราบได้ว่า เมื่อใช้น้ำมันเชื้อเพลิงนั้นเดินเครื่องยนต์แล้วจะเกิดอะไรขึ้นบ้าง หรือเมื่อใช้แล้วจะมีความเสียหายอย่างใดหรือไม่

- จุดกลั่นที่ 10% ทำให้ทราบว่าการติดเครื่องยนต์ยากง่ายเพียงใดหรือการอุ่นเครื่องนั้นจะใช้ในการสตาร์ทเครื่องได้ดีหรือไม่ จุดกลั่นนี้จึงไม่ควรมีอุณหภูมิสูงมากนัก
- จุดกลั่นที่ 50% ,90% หรือจุดกลั่นอื่นๆก็จะบอกได้ว่าการเดินเครื่องจะมีความเงียบเรียบร้อยสม่ำเสมอเพียงใด
- จุดเดือดสุดท้าย จะบอกให้ทราบว่าน้ำมันเชื้อเพลิงนั้นๆเผาไหม้สมบูรณ์หรือไม่เพียงใด ถ้าสูงมากนักการเผาไหม้ไม่สมบูรณ์ซึ่งจะเกิดเขม่าควันและมีก๊าซอันตราย คือ คาร์บอนมอนอกไซด์เกิดขึ้นได้

ความสำคัญของการกลั่นในห้องทดลองของน้ำมันต่างๆ

น้ำมันเบนซิน (gasoline) หากมีส่วนผสมของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มี B.P สูงจะมีความดันไอต่ำ ทำให้ติดหรือสตาร์ทเครื่องได้ยาก และเมื่อติดได้ก็เร่งเครื่องได้ช้า การที่เราจะทราบถึงส่วนผสมของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนอย่างหยาบๆจึงใช้วิธีกลั่นและช่วงของการกลั่นที่ออกมาทุกๆ 10%เพื่อจะได้ทราบถึงการเผาไหม้ในการเดินเครื่องยนต์ดังกล่าวแล้ว ข้อกำหนดของน้ำมันเบนซินพิเศษ ก็คือ

- จุดกลั่นที่ 10% อุณหภูมิสูงสุด 75^{o}C
- จุดกลั่นที่ 50% อุณหภูมิต่ำสุด 75^{o}C
- จุดกลั่นที่ 90% อุณหภูมิสูงสุด 190^{o}C
- E.P อุณหภูมิสูงสุด 215 ^{o}C

ข้อกำหนดของน้ำมันก๊าด มีดังนี้

- จุดกลั่นที่ 10% อุณหภูมิสูงสุด 205^{o}C
- E.P จุดเดือดสุดท้าย อุณหภูมิสูงสุด 300^{o}C

น้ำมันเชื้อเพลิงรถยนต์ (high speed diesel – HSD) การระเหยตัวขึ้นอยู่กับอัตราเร่งของเครื่องยนต์และสภาพอากาศแวดล้อมด้วย ข้อกำหนดของ HSD จะกำหนดให้จุดกลั่นที่ 90%ไว้สูงสุด 357 ^{o}C เพราะหากสูงมากกว่านี้แล้ว จะเกิดกลิ่นและควันดำทางท่อไอเสียเป็นมลภาวะทางอากาศ แต่ถ้าน้อยเกินไปอัตรากำลังในการเดินเครื่องก็จะน้อยลงไปเช่นกัน น้ำมันพวก HSD นี้ ได้ออกแบบมาเพื่อมีอัตราเร่งให้สูง ดังนั้น จึงมีการเปลี่ยนแปลงอัตราเร่งอยู่เสมอ เช่น น้ำมันดีเซลรถบรรทุก สำหรับน้ำมันดีเซลที่ระเหยได้ง่ายจะได้ผลดีกว่า คือการเผาไหม้ได้เร็วในการสตาร์ทเครื่องโดยความร้อนที่เกิดจากการอัดตัวของลูกสูบในกระบอกสูบเครื่องยนต์

ในบางกรณีเราอาจจะกลั่นทดลองน้ำมันเตาใส (light fuel oil – LFO) ด้วยเหมือนกันแต่ก็ไม่จำเป็นมากนัก

นอกจากนี้ในการทดลองกลั่นน้ำมันตัวอย่างที่ส่งมาทดลอง อาจจะทราบได้ว่าน้ำมันนั้นๆ มีน้ำมันเบาเจือปนลงมาด้วยหรือไม่ โดยดู I.B.P ซึ่งต่ำกว่าที่ควรจะเป็น

4. ความหนืด

4.1 viscosity , kinematic

<u>วัตถุประสงค์</u> การทำงานของเครื่องยนต์ต่างๆต้องอาศัย viscosity ของน้ำมันที่เหมาะสม ดังนั้น การที่สามารถหาค่า viscosity ได้อย่างถูกต้องจะมีประโยชน์ต่อการใช้งานของน้ำมันชนิดนั้นๆ อย่างมาก

<u>สรุปวิธีการทดลอง</u> วัดเวลาเป็นวินาทีของการไหลของน้ำมันตัวอย่าง อย่างอิสระภายใต้แรงดึงดูดของโลกผ่าน capillary tube ของ viscosmeter ที่ผ่านการสอบเทียบแล้วที่อุณหภูมิที่กำหนด

<u>วิธีการทดลอง</u>

1) ตั้งอุณหภูมิของ Bath ไว้ที่อุณหภูมิที่ต้องการทดลอง
2) เลือก viscosmeter ที่สะอาดและเหมาะสมกับการใช้งานที่จะเลือกใช้ คือ ถ้าน้ำมันตัวอย่างมีความหนืดมาก ใช้ viscosmeter ชนิดที่มี capillary กว้าง ถ้าน้ำมันตัวอย่างมีความหนืดน้อย ใช้ capillary แบบแคบ อย่างไรก็ตามเวลาที่ใช้ในการทดลองในช่วงวัดเวลาเป็นวินาที ไม่ควรต่ำกว่า 200 วินาที
3) นำตัวอย่างน้ำมันมา 100 มิลลิลิตร อุ่นจนถึงอุณหภูมิ 50 °C แล้วกรอง
4) นำน้ำมันตัวอย่างใส่ใน viscosmeter โดยวิธีการคว่ำ viscosmeter ให้ทางที่ไม่มีจุดวัดเวลาจุ่มในตัวอย่างน้ำมันแล้วใช้ suction ดูดอีกทางด้านหนึ่งจนได้ปริมาณตามกำหนดของ viscosmeter นั้นๆ
5) นำ viscosmeter ที่ได้มาแขวนไว้ในอ่างที่ตั้งอุณหภูมิไว้แล้วโดย viscosmeter holder เป็นเวลา 30 นาที
6) ใช้ pressure หรือ suction ในการปรับให้ระดับบนของน้ำมันตัวอย่างอยู่สูงกว่าประมาณ 5 มิลลิลิตร ของจุดวัดจุดแรก
7) ทำการบันทึกเวลาเป็นวินาทีเมื่อปล่อยให้น้ำมันตัวอย่างไหลอย่างอิสระ ภายใต้แรงดึงดูดของโลกจากจุดวัดเวลาจุดแรกจนผ่านจุดวัดเวลาจุดที่ 2

รายงานผล จาก $V = Ct$

V = kinematic viscosity มีหน่วยเป็น CST

C = calibration constant ของ viscosmeter ในหน่วย CST/S

T = flow time เป็นวินาที

4.2 viscosity , saybolt

<u>วัตถุประสงค์</u> การทำงานของเครื่องยนต์จำเป็นต้องใช้ความหนืดของน้ำมันที่เหมาะสม ซึ่งการวัดความหนืดของน้ำมันอย่างรวดเร็วนั้นสามารถวัดแบบ Saybolt ได้ ซึ่งค่าที่ได้จะมีความถูกต้องเที่ยงตรงสูง

<u>สรุปวิธีการทดลอง</u> วัดเวลาเป็นวินาทีของการไหลของน้ำมันตัวอย่างในปริมาณหนึ่งๆอย่างอิสระภายใต้แรงดึงดูดของโลกผ่านช่องของ viscosmeter ที่อุณหภูมิที่กำหนด

<u>วิธีการทดลอง</u>

1) นำน้ำมันตัวอย่างมาประมาณ 100 มิลลิลิตร แล้วเพิ่มอุณหภูมิให้สูงกว่าอุณหภูมิของเครื่องวัดความหนืดที่ตั้งไว้ประมาณ 1-2 °C
2) อุดจุกคอร์กทางช่องที่จะให้น้ำมันตัวอย่างใน viscosmeter ผ่าน
3) เทตัวอย่างน้ำมันจากข้อ 1 ลงไปในช่องของ viscosmeter ให้ถึงขีดที่กำหนด
4) นำถ้วยวัดปริมาตรที่สะอาดไปรองรับน้ำมันตัวอย่างที่จะผ่านออกมาทางช่องของ viscosmeter
5) ดึงจุกคอร์กให้น้ำมันตัวอย่างไหลออกมาทางช่องของ viscosmeter พร้อมกับจับเวลาเป็นวินาที

5. จุดขุ่น (cloud point) และจุดไหลเท (pour point)

5.1 จุดขุ่นและจุดไหลเทคืออะไร

นำน้ำมันหนักมาใส่ภาชนะและแช่ให้เย็นทีละน้อย พอถึงอุณหภูมิหนึ่งไขพาราฟินที่ละลายปนอยู่ในน้ำมันนั้น จะเริ่มเกิดผลึกหรือแยกตัวออกจากน้ำมัน ทำให้เห็นเป็นสีขุ่นขาวเราเรียกอุณหภูมิที่จุดนั้นว่า จุดขุ่น (cloud point) และเราแช่ให้เย็นลงไปอีกจนน้ำมันนั้นเหนียวข้นอุณหภูมิที่ทำให้น้ำมันนั้นไม่ไหล เมื่อเราเอียงหรือเทภาชนะที่บรรจุน้ำมันนั้นเราเรียกว่า จุดไหลเท (pour point) หรือเป็นอุณหภูมิต่ำสุดที่น้ำมันนั้นหยุดไหล แต่ถ้าเพิ่มอุณหภูมิให้ร้อนขึ้นเล็กน้อยก็จะเริ่มไหลได้ (ตามมาตรฐานโดยบวกอุณหภูมิเข้าไป 3°C จากจุดที่น้ำมันไม่ไหล)

5.2 ความสำคัญของจุดขุ่นและจุดไหลเท

โดยทั่วไปจุดขุ่นและจุดไหลเทของน้ำมันจะมีประโยชน์ในการทำให้ทราบคร่าวๆว่าในน้ำมันนั้นมีไขพาราฟินปนอยู่มากน้อยเพียงใด ถ้าจุดขุ่นและจุดไหลเทมีอุณหภูมิสูง ไขพาราฟินปนอยู่มาก โอกาสแข็งตัวจะมีมาก เมื่ออุณหภูมิรอบตัวเย็นเกินไปจะเกิดปัญหายุ่งยากต่อการเก็บ การ

สูบถ่ายและการใช้ประโยชน์ซึ่งถ้าหากเกิดขึ้นเช่นสูบถ่ายไม่ออกเพราะแข็งตัวมากก็จะก่อให้เกิดผลเสีย ยุ่งยากต่อการปฏิบัติการและต้องมีการอุ่นก่อนเสมอ

เพราะฉะนั้นถ้าเราทราบว่าจุดไหลเทของน้ำมันนั้นๆมากจะต้องมีการอุ่นด้วย หน่วยให้ความร้อน (heating unit) มีการหุ้มขดลวดให้ความร้อน (heating coil) ของท่อทางน้ำมันหรือมี steam coil อยู่ในถังน้ำมันนั้นเป็นการอุ่นให้ความร้อนอยู่เสมอเพื่อที่จะสูบถ่ายได้สะดวก

จำพวกน้ำมันเบาเช่น น้ำมันเบนซิน น้ำมันก๊าด มีจุดไหลเทต่ำมากจึงไม่มีความจำเป็นต้องตรวจหาหรือมีข้อมูลกำหนดเอาไว้

น้ำมันดีเซล (diesel fuel) นั้นจุดขุ่นตัวจะบอกถึงอุณหภูมิที่ทำให้น้ำมันไหลผ่านเครื่องกรองไม่สะดวกเนื่องจากไขพาราฟินแยกตัวออกจะเกาะที่เครื่องกรอง ซึ่งจำเป็นและสำคัญอย่างในประเทศหนาว แต่สำหรับบ้านเรามีข้อกำหนดไว้เหมือนกัน คือจุดไหลเทสูงสุดของน้ำมันดีเซลหมุนเร็ว (high speed diesel) ไม่เกิน 10 °C ส่วนน้ำมันดีเซลหมุนช้า (low speed diesel) กำหนดให้จุดไหลเทไม่เกิน 10 °F

6 สี (colour)

สีของน้ำมันไม่ได้มีความสำคัญต่อคุณภาพน้ำมันมากนัก แต่อาจจะมีความหมายสำหรับผู้ที่จำเป็นต้องใช้น้ำมันนั้นๆก็ได้ เพราะเคยใช้น้ำมันที่มีสีอย่างหนึ่งซึ่งมีคุณภาพดีและทราบมาก่อนแล้ว นั่นคือ เป็นความเคยชินของผู้บริโภคในการใช้ประโยชน์จากน้ำมันนั้นๆนั่นเอง

เราเคยได้ทราบกันมาแล้วว่าผลิตภัณฑ์น้ำมันปิโตรเลียมมีสีต่างๆกัน นับตั้งแต่ใสเหมือนน้ำไปจนกระทั่งสีดำไม่โปร่งแสง ทั้งนี้ในด้านการค้าจึงมีการแบ่งน้ำมันตามลักษณะของสีไว้ 2 พวก คือ

ก. น้ำมันใส (white product) ซึ่งเริ่มตั้งแต่น้ำมันไม่มีสี (colourless) ไปจนถึงที่มีสีเหลืองอ่อนคล้ายสีฟางข้าว (pale straw colour)

ข. น้ำมันที่มีสีเหลืองอ่อนคล้ายสีฟางข้าว ไปจนถึงน้ำมันที่มีสีแก่หรือเข้มข้นขึ้นตนเป็นสีน้ำตาลแก่และค่อนข้างดำ

การตรวจหาสีของน้ำมัน

ในการตรวจหาสีของน้ำมันในห้องทดลอง สำหรับน้ำมันตั้งแต่น้ำมันก๊าด (kerosene) ลงมาจนใสถึงน้ำมันเบนซิน (gasoline) เราใช้เครื่องมือที่เรียกว่า เซบอลท์ โครโมมิเตอร์ (Saybolt chromometer) และเราเรียกสีของน้ำมันว่า เซบอลท์คัลเลอร์ (Saybolt colour) ซึ่งหมายถึงตัวเลขที่เทียบได้กับความสูงของกระบอกแก้วสูงที่ใส่น้ำมันตัวอย่าง (เป็นนิ้ว) เทียบสีกับกระบอกแก้วสูงที่

มีความสูงเท่าเทียมกันโดยเปลี่ยนแผ่นแก้วมาตรฐานที่กำหนดไว้ และใช้ไฟแสงสว่างแบบที่สร้างขึ้นเป็นตัวให้ความสว่างแก่ปผ่นแก้วมาตรฐาน เมื่อปฏิบัติตามข้อทดลองแล้วก็เทียบสีให้เทียบเท่าหรือใกล้เคียงกัน ซึ่งน้ำมนที่ใช้วัดแบบนี้เรียกว่า พวก water white (สีในเหมือนน้ำ) ซึ่งตัวเลขที่อ่านออกมาจะเป็น +21 (ของน้ำมันก๊าดเท่ากับ7) หรือหากใสกว่านี้ตัวเลขก็จะยิ่งสูงขึ้นเรื่อยๆเป็น +22,+23,+24,...จนกระทั่งถึง +30 ซึ่งแสดงว่าน้ำมันนั้นใสที่สุด แต่ถ้าน้ำมันนั้นมีสีเข้มกว่าน้ำมันพวก water white ตัวเลขก็จะลดน้อยลงเป็น +20,+19,+18,... ไปเรื่อยๆจนติดลบ และเข้มที่สุดเป็น –16

สำหรับน้ำมันตั้งแต่ก๊าซออยล์เบา (light gas oil) ซึ่งหนักขึ้นและเข้มขึ้นเรื่อยๆก็ตรวจหาโดยเครื่องมือวัดด้วยสายตาชนิดเทียบสีที่รเยกว่า เอ.เอส.ที.เอ็ม. คัลเลอร์มิเตอร์ (ASTM colourimeter) ซึ่งจะมีสีมาตรฐานคือ เอ.เอส.ที.เอ็ม.คัลเลอร์ (ASTM colour) จากเหลืองอ่อนไปจนถึงสีน้ำตาลเข้มเกือบดำ ตัวเลขมีตั้งแต่ 0,0.5,1.0,1.5,2.0,...ไปเรื่อยๆจนถึง 8.0 ซึ่งเป็นตัวเลขสูงสุด

colour ; ASTM colour of petroleum products

<u>วัตถุประสงค์</u>

การวัดสีของน้ำมันมีจุดมุ่งหมายใหญ่ๆก็คือ เพื่อควบคุมการผลิตในกรณีของลูกค้าผู้ใช้น้ำมันจะมองดูสีในการบ่งบอกลักษณะของน้ำมันด้วย คือ ถ้ามีสีผิดแปลกไปจากเดิม อาจหมายถึงว่าเป็นผลิตภัณฑ์ชนิดอื่น หรือมีสิ่งแปดเปื้อนปนอยู่ด้วย

<u>อุปกรณ์และสารเคมี</u>

1. colorimeter ประกอบด้วย
   - light source
   - glass colour standard
   - sample container housing
   - viewing piece
2. sample container
3. kerosene ที่มีสีจากกว่า +21 Saybolt color (ตามวิธี ASTM D 156) kerosene นี้จะใช้ในการเจือจางน้ำมันตัวอย่างที่มีความเข้มมาก

การเตรียมสารเคมี

1. liquid petroleum เช่น lubricating oils ใส่น้ำมันตัวอย่างใน sample container จนมีระดับสูงจากก้นภาชนะขึ้นมา 50 มิลลิลิตร แล้ววัดสี ถ้าน้ำมันตัวอย่างไม่ใสให้อุ่นน้ำมันตัวอย่าง 10°F หรือ 6°C เหนือ cloud point แล้ววัดสี แต่ถ้ายังเข้มกว่า 8 แล้ว ให้ผสม 15% ของน้ำมันตัวอย่างใน 85% ของ kerosene แล้ววัดสี
2. เปิดไฟที่ใช้ส่องตัวอย่างในการทดลอง แล้วเปรียบเทียบสีของน้ำมันตัวอย่างกับข้างที่มีกระจกเทียบสี เมื่อใกล้เคียงหรือเท่ากันแล้วจึงบันทึกค่า

ภาคผนวก ข. ประกาศ

ข1. ประกาศกระทรวงพาณิชย์ เรื่องการกำหนดคุณภาพของน้ำมันดีเซลสำหรับใช้กับเครื่องยนต์หมุนเร็ว

(ประกาศในราชกิจจานุเบกษา ฉบับประกาศทั่วไป เล่ม 115 ตอนพิเศษ 71 ง วันที่ 19 สิงหาคม พุทธศักราช 2541)

(สำเนา)

ประกาศกระทรวงพาณิชย์

ฉบับที่ 2 (พ.ศ.2541)

เรื่อง การกำหนดคุณภาพของน้ำมันดีเซลสำหรับใช้กับเครื่องยนต์หมุนเร็ว

อาศัยอำนาจตามความในมาตรา 13 แห่งพระราชบัญญัติน้ำมันเชื้อเพลิง พ.ศ. 2521 รัฐมนตรีว่าการกระทรวงพาณิชย์ออกประกาศไว้ ดังต่อไปนี้

ข้อ 1 ให้ยกเลิกประกาศกระทรวงพาณิชย์ ฉบับที่ 3 (พ.ศ.2539) เรื่อง กำหนดคุณภาพของน้ำมันดีเซลสำหรับใช้กับเครื่องยนต์หมุนเร็ว ลงวันที่ 23 สิงหาคม 2539

ข้อ 2 ให้กำหนดคุณภาพของน้ำมันดีเซลสำหรับใช้กับเครื่องยนต์หมุนเร็ว ตามรายละเอียดแนบท้าย

ข้อ 3 สารเติมแต่งซึ่งมีคุณสมบัติในการทำความสะอาดหัวฉีด (Detergent Additive) ตามรายละเอียดแนบท้ายในข้อกำหนดที่ 13 ต้องผ่านการทดสอบการใช้งานกับเครื่องยนต์มาตรฐาน Cummins L-10 ในระดับสูงสุด (Superior Level) และได้รับความเห็นชอบจากกรมทะเบียนการค้าตามหลักเกณฑ์ที่กำหนด

ข้อ 4 คุณสมบัติในการหล่อลื่น (Lubricity) ตามรายละเอียดแนบท้ายในข้อกำหนดที่ 14 ต้องได้รับความเห็นชอบจากกรมทะเบียนการค้าตามหลักเกณฑ์ที่กำหนด

ข้อ 5 ในกรณีที่มีการเติมสารเติมแต่งอื่น ต้องได้รับความเห็นชอบจากกรมทะเบียนการค้าตามหลักเกณฑ์ที่กำหนด

ข้อ 6 ประกาศฉบับนี้ให้ใช้บังคับตั้งแต่วันที่ 1 มกราคม 2542 เป็นต้นไป

ประกาศ ณ วันที่ 28 กรกฎาคม 2541

(ลงชื่อ) ศุภชัย พานิชภักดิ์

(นายศุภชัย พานิชภักดิ์)

รัฐมนตรีว่าการกระทรวงพาณิชย์

สำเนาถูกต้อง

(นางอุษา ผ่องลักษณา)

นักวิทยาศาสตร์ 7 ว

รายละเอียดแนบท้ายประกาศกระทรวงพาณิชย์ ฉบับที่ 2 (พ.ศ. 2541)
เรื่อง การกำหนดคุณภาพของน้ำมันดีเซลสำหรับใช้กับเครื่องยนต์หมุนเร็ว

ข้อกำหนด	อัตราสูงต่ำ	วิธีทดสอบ
1. ความถ่วงจำเพาะ ณ อุณหภูมิ 15.6/15.6 °C (Specific Gravity at 15.6/15.6 °C)	ไม่ต่ำกว่า 0.81และ ไม่สูงกว่า 0.87	ASTM D 1298
2. จำนวนซีเทน (Cetane Number)	ไม่ต่ำกว่า 47	ASTM D 613
หรือดัชนีซีเทน (Calculated Cetane Index)	ไม่ต่ำกว่า 47	ASTM D 976
3. ความหนืด ณ อุณหภูมิ 40 องศาเซนติสโตกส์ (Viscosity at 40 °C,cSt)	ไม่ต่ำกว่า 1.8 และ ไม่สูงกว่า 4.1	ASTM D 445
4. จุดไหลเท (Pour Point , °C)	ไม่สูงกว่า 10	ASTM D 97
5. ธาตุกำมะถัน ร้อยละโดยน้ำหนัก (Sulphur Content ,%wt)	ไม่สูงกว่า 0.05	ASTM D 2622หรือ วิธีอื่นที่เทียบเท่า
6 การกัดกร่อนแผ่นทองแดง หมายเลข (Copper Strip Corrosion,number)	ไม่สูงกว่า 1	ASTM D 130
7 กากถ่าน ร้อยละโดยน้ำหนัก (Carbon Residue,%wt)	ไม่สูงกว่า 0.05	ASTM D 189
8 น้ำและตะกอน ร้อยละโดยปริมาตร (Water and Sediment,%Volume)	ไม่สูงกว่า 0.05	ASTM D 2709
9 เถ้า ร้อยละโดยน้ำหนัก (Ash,%wt)	ไม่สูงกว่า 0.01	ASTM D 482
10 จุดวาบไฟ องศาเซลเซียส (Flash Point,°C)	ไม่ต่ำกว่า 52	ASTM D 93
11 การกลั่น (Distillation) อุณหภูมิของส่วนที่กลั่นได้โดยปริมาตรในอัตราร้อยละเก้าสิบ องศาเซลเซียส (90%recovered, °C)	ไม่สูงกว่า 357	ASTM D 86
12 สี (Colour)	ไม่สูงกว่า 4.0	ASTM D 1500
13 มีสารเติมแต่ง * (Detergent Additive) ซึ่งมีคุณสมบัติในการทำความสะอาดหัวฉีด	-	
14 คุณสมบัติในการหล่อลื่น * ทดสอบโดยวิธีเอชเอฟอาร์อาร์ ไมโครเมตร (Lubricity by HFRR,μm)	ไม่สูงกว่า 460	CEC F-06-A-96

หมายเหตุ : * เป็นไปตามหลักเกณฑ์ที่กำหนดไว้ในประกาศกรมทะเบียนการค้า

ข2.ประกาศกรมทะเบียนการค้าเรื่อง หลักเกณฑ์การขอความเห็นชอบการเติมสารเติมแต่งในน้ำมันดีเซลสำหรับใช้กับเครื่องยนต์หมุนเร็ว

(ประกาศในราชกิจจานุเบกษา ฉบับประกาศทั่วไป เล่ม 115 ตอนพิเศษ 97ง วันที่ 20 สิงหาคม พุทธศักราช 2541)

(สำเนา)

ประกาศกรมทะเบียนการค้า

เรื่อง หลักเกณฑ์และวิธีการขอความเห็นชอบในการใส่สารเติมแต่งในน้ำมันดีเซลสำหรับใช้กับเครื่องยนต์หมุนเร็ว

อนุสนธิประกาศกระทรวงพาณิชย์ ฉบับที่ 2 (พ.ศ.2541) เรื่อง กำหนดคุณภาพของน้ำมันดีเซลสำหรับใช้กับเครื่องยนต์หมุนเร็ว ลงวันที่ 28 กรกฎาคม 2541 อธิบดีกรมทะเบียนการค้าจึงออกประกาศไว้ ดังต่อไปนี้

1. ให้ยกเลิกประกาศกรมทะเบียนการค้าเรื่องหลักเกณฑ์การขอความเห็นชอบการเติมสารเติมแต่งในน้ำมันดีเซลสำหรับใช้กับเครื่องยนต์หมุนเร็ว ลงวันที่ 8 ตุลาคม 2539

2. ให้ผู้ค้าน้ำมันตามมาตรา 6 แห่งพระราชบัญญัติน้ำมันเชื้อเพลิง พ.ศ. 2541 หรือผู้ค้าน้ำมันที่กรมทะเบียนการค้าเห็นชอบ ซึ่งมีความประสงค์จะใช้สารเติมแต่งต่อกองน้ำมันเชื้อเพลิง กรมทะเบียนการค้า และต้องได้รับความเห็นชอบจากกรมทะเบียนการค้าก่อนการใช้สารเติมแต่ง

สารเติมแต่งที่จะใช้เติมความในวรรคหนึ่งต้องเป็นสารเติมแต่งที่มีอยู่ในบัญชีรายชื่อสารเติมแต่งที่กรมทะเบียนการค้าได้พิจารณาขึ้นบัญชีไว้ตามประกาศกรมทะเบียนการค้า เรื่อง กำหนดหลักเกณฑ์และวิธีปฏิบัติสำหรับการขอรับความเห็นชอบการจำหน่ายสารเติมแต่งที่ใช้ในน้ำมันดีเซลสำหรับใช้กับเครื่องยนต์ดีเซลหมุนเร็ว

3. ในการขอรับความเห็นชอบตามความในข้อ 2 ให้ยื่นแบบ นพ.26 ข และแบบแจ้งการใช้สารเติมแต่งที่แนบท้ายประกาศฉบับนี้ พร้อมแสดงรายละเอียดข้อมูลประกอบดังนี้

3.1 แบบ นพ.26 ข

(1) ชื่อทางการค้าสารเติมแต่ง

(2) ปริมาณการใช้

(3) กรณีที่เติมสารเติมแต่งอื่นๆด้วย ให้ระบุชื่อและปริมาณการใช้สารเติมแต่งนั้นๆ

(4) ค่า HFRR ก่อนเติมและหลังเติมสารเติมแต่งและสถานที่ทดสอบ

3.2 แบบแจ้งการใช้สารเติมแต่งในน้ำมันเชื้อเพลิง

(1) รายชื่อคลังน้ำมัน (ระบุว่าเป็นสถานที่เติมสารเติมแต่งหรือไม่)

(2) กรณีเป็นคลังน้ำมันที่ไม่เติมสารเติมแต่งให้ระบุชื่อคลังน้ำมันที่รับมา

(3) วิธีการเติมสารเติมแต่ง

4. เมื่อได้รับความเห็นชอบในการใช้สารเติมแต่งในน้ำมันดีเซลสำหรับใช้กับเครื่องยนต์ดีเซลหมุนเร็ว จากกรมทะเบียนการค้าแล้ว ให้ผู้ได้รับความเห็นชอบเติมสารเติมแต่งก่อนส่งจำหน่าย

การจำหน่ายโดยวิธีการจัดส่งทางท่อหรือทางเรือที่ไม่สามารถเติมสารเติมแต่ง ณ จุดต้นทางให้ทำการเติมสารเติมแต่ง ณ จุดปลายทาง โดยให้ผู้เติมสารเติมแต่งเป็นผู้รายงานข้อมูลการใช้สารเติมแต่งตามความในข้อ 5

5. ให้ผู้ค้าน้ำมันที่ได้รับความเห็นชอบจัดทำรายงานข้อมูลการใช้สารเติมแต่งตามแบบ นพ.26 ข(1)-(3) ที่แนบท้ายประกาศฉบับนี้ และให้รายงานข้อมูลดังกล่าวต่อกองน้ำมันเชื้อเพลิง กรมทะเบียนการค้า ภายในวันที่ 15 ของเดือนถัดไปทุกเดือน

ประกาศ ณ วันที่ 5 ตุลาคม พ.ศ.2541

(ลงชื่อ) นรวัฒน์ สุวรรณ

(นายนรวัฒน์ สุวรรณ)

อธิบดีกรมทะเบียนการค้า

สำเนาถูกต้อง

(นางอุษา ฝ่องลักษณา)

นักวิทยาศาสตร์ 7 ว

ภาคผนวก ค. การวิเคราะห์สมบัติของน้ำมัน

ค1. ตัวอย่างผลการวิเคราะห์สมบัติพื้นฐานของน้ำมัน

NORTHERN PETROLEUM DEVELOPMENT CENTER
DEFENCE ENERGY DEPARTMENT
TEL. (053)451261-2, 452007-9

REFINERY DIVISION
DIRECTOR TEL.401
QUALITY CONTROL SECTION TEL.472

LABORATORY TEST REPORT

PRODUCT : DIESEL

TANK : flow rate = 15.4 l/min, DO:MeOH =1:1

DATE RECEIVED : 27 MAR.,2000

TEST ITEMS	ASTM	SPEC.	RESULT	REMARK
Ignition Quality:				
Flash Point	D-93	min 52	110	
Flow Properties:				
Viscosity,Kinematic,Cst. @ 40°C	D-445	1.6/4.1	3.89	
Pour Point, °C	D-97	max 10	13	
Gravity,API @ 15.6°C	D-1298	31.2-43.2	41	43.4-88
Specific Gravity @ 15.6/15.6°C	D-1298	0.8100-0.8700	0.8203	
Cleanliness:				
Color ASTM	D-1500	max 2.5	1	
Cetane Index	D-976	min 50	58	
Boiling Range: Distillation °C	D-86			
IBP.			61	
10%			189	
50%			252	
90%		max 357	265	
EP.			281	

REPORTED BY.....
DATE....28 MAR., 2000

APPROVED BY.....
CHIEF OF QUALITY CONTROL SECTIOM
DATE.....

ค2. ตัวอย่างผลการวิเคราะห์ปริมาณกำมะถัน

ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

ใบรายงานผลการวิเคราะห์

วันที่ 21 มิถุนายน 2543

ข้าพเจ้า นางสาวพัชรา ศุกลรัตน์

ขอรายงานผลการวิเคราะห์ตัวอย่างจาก โครงการการลดปริมาณสารกำมะถันในน้ำมันดีเซล

ตามแบบฟอร์มการขอใช้บริการฯเลขที่ 01085/43 ลงวันที่ 13 มิถุนายน 2543 ดังต่อไปนี้

ตัวอย่าง น้ำมัน จำนวน 5 ตัวอย่าง

เครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์ เอ็กซ์เรย์ ฟูลออเรสเซนต์ สเปกโตรมิเตอร์ (PHILIPS PW2400)

สภาวะการวิเคราะห์

X-ray tube : Rh tube X-ray path : He

Application : S in Oil 2 Sample type : Liquid

Objective : Quantitative Measurement of Sulfur

ผลการวิเคราะห์

ลำดับที่	ตัวอย่าง	S (%)				RMS*
		วัดครั้งที่ 1	วัดครั้งที่ 2	วัดครั้งที่3	เฉลี่ย	
1	No.1	0.053	0.053	0.053	0.053	$2.358*10^{-4}$
2	No.1/1	0.049	0.049	0.048	0.049	$2.680*10^{-4}$
3	No.2	0.047	0.047	0.047	0.047	$2.388*10^{-4}$
4	No.2/1	0.053	0.053	0.052	0.052	$9.724*10^{-5}$
5	No.3	0.059	0.059	0.059	0.059	$5.133*10^{-5}$

* $RMS = \frac{1}{N-1} \times \sqrt{\sum_{i=1}^{N} (Vi - Average)^2}$ N=จำนวนครั้งในการวัด, V_i=ค่าที่ได้จากการวัด

ลงชื่อ.....ผู้วิเคราะห์

(พัชรา ศุกลรัตน์)

นักวิทยาศาสตร์ 4

คำรับรองของผู้อำนวยการศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์

ข้าพเจ้าขอรับรองว่าผลการวิเคราะห์เป็นจริงทุกประการ

ลงชื่อ.....

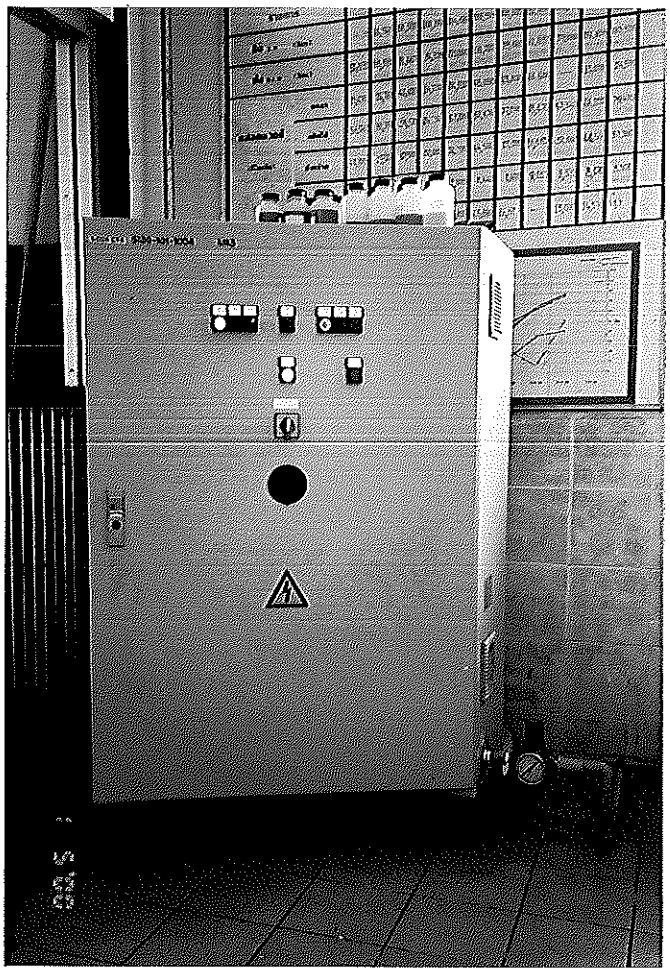
(นายไพบูลย์ นวลนิล)

รักษาการในตำแหน่งผู้อำนวยการศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์

SCIENTIFIC EQUIPMENT CENTER • PRINCE OF SONGKLA UNIVERSITY •

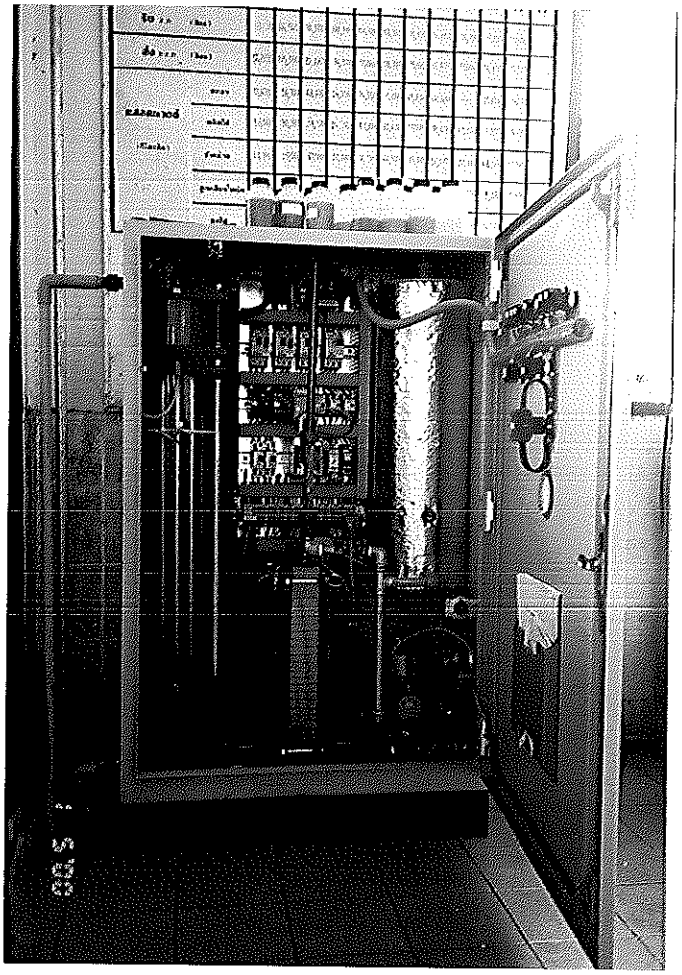
ภาคผนวก ง. ภาพประกอบชุดอุปกรณ์ดำเนินการทดลอง

ง1. เครื่องผลิตโอโซน



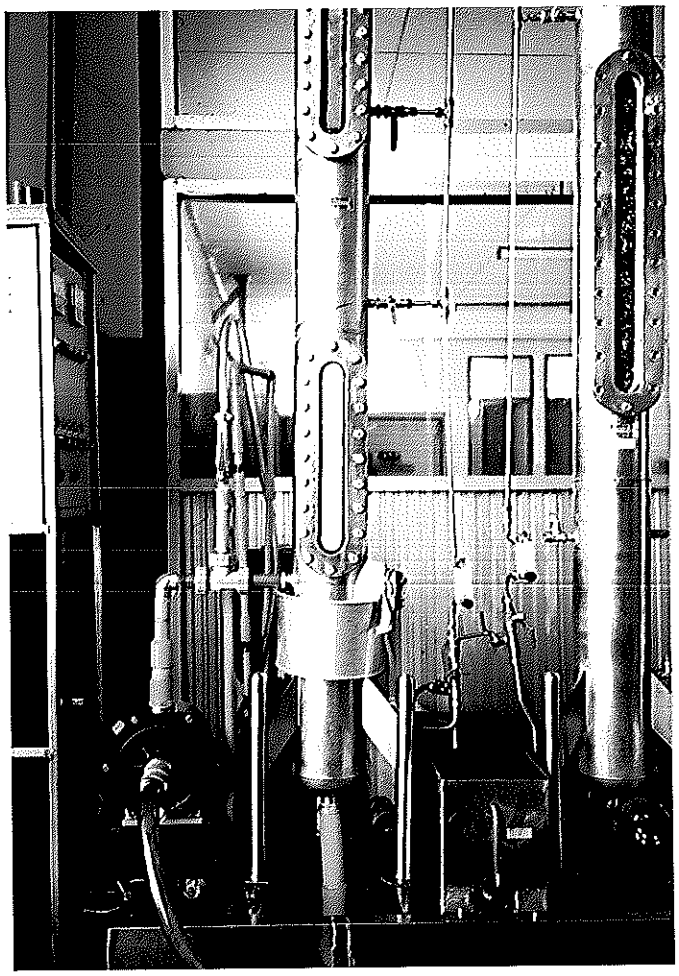
ภาพประกอบ 11 เครื่องผลิตโอโซน

ง2. ชุดอุปกรณ์ภายในเครื่องผลิตโอโซน



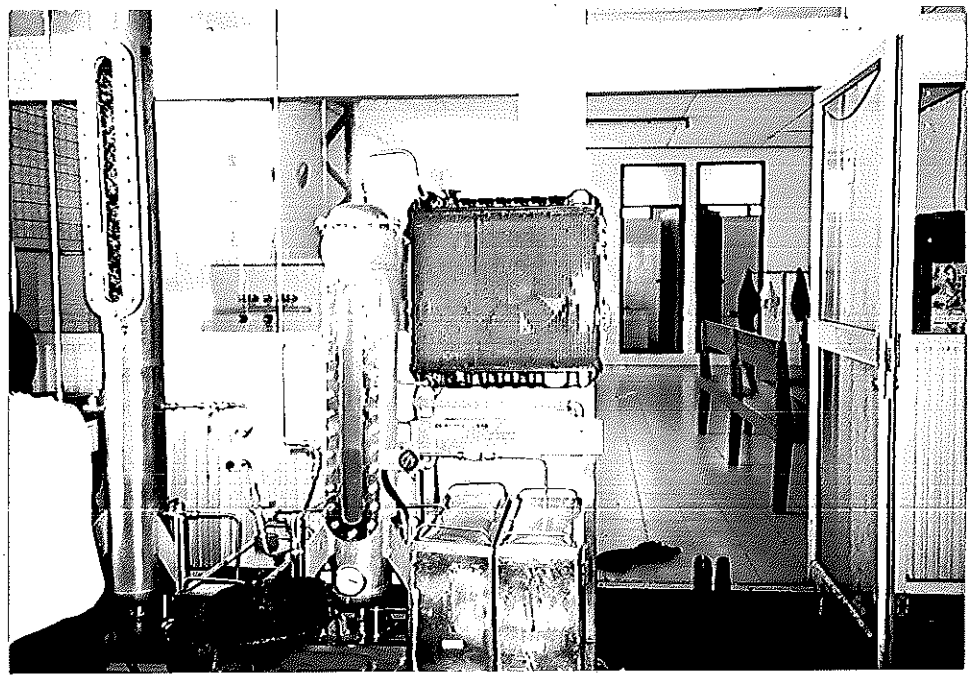
ภาพประกอบ 12 ชุดอุปกรณ์ภายในเครื่องผลิตโอโซน

ง3. คอลัมน์ออกซิเดชันและคอลัมน์สกัด



ภาพประกอบ 13 คอลัมน์ออกซิเดชันและคอลัมน์สกัด

ง4. คอลัมน์กลั่นและชุดควบแน่น



ภาพประกอบ 14 คอลัมน์กลั่นและชุดควบแน่น

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ นางสาวเยาวนาฏ ยกรัตน์

วัน เดือน ปี เกิด 20 กรกฎาคม 2518

วุฒิการศึกษา

วุฒิ	ชื่อสถาบัน	ปีที่สำเร็จการศึกษา
วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต	มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์	2540

ทุนการศึกษา

ทุนผู้ช่วยสอน คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์