

## บทที่ 1

### บทนำ

#### บทนำสั้นเรื่อง

ปัจจุบันนี้อุตสาหกรรมของโลกมีความเจริญก้าวหน้าอย่างต่อเนื่อง ในขณะที่ปริมาณความต้องการที่จะใช้น้ำมันเชื้อเพลิงซึ่งถือได้ว่าเป็นทรัพยากรที่ให้พลังงานที่มีความสำคัญได้เพิ่มมากขึ้นตามไปด้วย จากปริมาณการใช้น้ำมันเชื้อเพลิงที่เพิ่มมากขึ้นได้ส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมเป็นอย่างมาก น้ำมันเชื้อเพลิงที่ได้จากแหล่งฟอสซิล (fossil) เมื่อเผาไหม้หรือเกิดการสันดาปจะปล่อยแก๊สมลภาวะ ได้แก่  $\text{CO}$   $\text{NO}_x$   $\text{HC}$   $\text{SO}_2$  และเขม่าควันต่าง ๆ สู่อากาศ (สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี, 2535) เป็นเหตุให้เกิดมลพิษทางอากาศและผลเสียต่อสิ่งแวดล้อมด้านต่าง ๆ อย่างมาก

จากแนวโน้มการรักษาสภาพแวดล้อมทำให้มีการกำหนดและควบคุมปริมาณสารกำมะถันในน้ำมันเชื้อเพลิง ด้วยเหตุนี้เองกระทรวงพาณิชย์ได้ประกาศบังคับให้ปริมาณสารกำมะถันในน้ำมันดีเซลมิได้ไม่เกินร้อยละ 0.05 โดยน้ำหนัก ซึ่งในธรรมชาติปริมาณกำมะถันในน้ำมันดิบอาจมีได้ตั้งแต่ร้อยละ 0.04 ถึง 7.5 โดยน้ำหนักขึ้นอยู่กับชนิดของน้ำมัน (ปราโมทย์ ไซยเวช, 2543) น้ำมันดิบที่มีกำมะถันสูง เมื่อพิจารณาจากปริมาณกำมะถันที่วิเคราะห์ได้อาจจะไม่สูงมากนัก แต่หากวัดเป็นมวลสารประกอบที่มีกำมะถันรวมอยู่ด้วยจะมีค่าสูงมาก สารประกอบกำมะถันในน้ำมันดิบมักมีโครงสร้างที่ซับซ้อนและสลายตัวเมื่อได้รับความร้อนที่อุณหภูมิสูงซึ่งจะให้แก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ ( $\text{H}_2\text{S}$ ) และสารอินทรีย์ที่มีโครงสร้างเล็กลง นอกจากนี้สารประกอบกำมะถันยังมีผลทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst) ที่ใช้ในกระบวนการผลิตเสื่อมคุณภาพอย่างรวดเร็ว อย่างไรก็ตามสารประกอบกำมะถันทุกประเภทเมื่อเผาไหม้จะได้แก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ( $\text{SO}_2$ ) และแก๊สซัลเฟอร์ไตรออกไซด์ ( $\text{SO}_3$ ) ซึ่งมีผลเสียคือจะเกิดการรวมตัวกับน้ำที่เกิดในปฏิกิริยาเผาไหม้ก่อให้เกิดเป็นกรดซัลฟิวรัส ( $\text{H}_2\text{SO}_3$ ) และซัลฟิวริก ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) เป็นเหตุให้อุปกรณ์เกิดการกัดกร่อนได้ ดังนั้นจึงจำเป็นที่จะต้องขจัดหรือลดปริมาณสารกำมะถันออก

อย่างไรก็ตามกรรมวิธีการลดปริมาณสารกำมะถัน (desulfurisation technology) ในน้ำมันเชื้อเพลิงได้มีการศึกษาและพัฒนาขึ้นอย่างต่อเนื่องไม่ว่าจะเป็นกรรมวิธี conventional hydrotreating ซึ่งผลที่ได้จากวิธีการนี้จะให้ค่า volumetric yield ประมาณร้อยละ 100 แต่ค่าออกเทนในน้ำมันลดลงประมาณร้อยละ 10

กรรมวิธี selective hydrotreating เป็นกระบวนการที่ได้จากการปรับปรุงชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst) และการใช้ isomerization catalyst ให้มีส่วนช่วยในการเพิ่มค่าออกเทนกลับคืนมา กรรมวิธี adsorption เป็นเทคโนโลยีใหม่ที่มีข้อดีคือสามารถดำเนินการโดยใช้อุณหภูมิและความดันต่ำ กรรมวิธี oxidation เป็นวิธีที่สามารถเปลี่ยนโครงสร้างของสารประกอบกำมะถันในน้ำมันอย่างมีประสิทธิภาพ และกรรมวิธี bio-desulfurization กระบวนการนี้สามารถกระทำได้ที่ความดันและอุณหภูมิไม่สูงมากนัก (Avidan & Cullen, 2001) กรรมวิธีการลดปริมาณสารกำมะถันเหล่านี้ได้ถูกวิจัยและพัฒนาอย่างเร่งด่วนในปัจจุบัน เพื่อใช้เป็นทางเลือกใหม่ในการลดสารกำมะถันในน้ำมันเชื้อเพลิงในเชิงอุตสาหกรรม

สำหรับประเทศไทยปัจจุบันมีโรงกลั่นน้ำมันดิบเชิงพาณิชย์ทั้งสิ้น 6 โรงกลั่น คือ โรงกลั่นน้ำมันเอสโซ่ โรงกลั่นน้ำมันไทยออยล์ โรงกลั่นน้ำมันบางจาก โรงกลั่นน้ำมันระยอง โรงกลั่นน้ำมันสตาร์ปิโตรเลียม และโรงกลั่นน้ำมันทีพีไอ ซึ่งมีกำลังการผลิตโดยรวมประมาณ 960,000 บาร์เรลต่อวัน สามารถกลั่นน้ำมันดิบให้เป็นผลิตภัณฑ์สำเร็จรูปชนิดต่าง ๆ ได้แก่ แก๊สปิโตรเลียมเหลว น้ำมันเบนซิน น้ำมันอากาศยาน น้ำมันก๊าด น้ำมันดีเซล น้ำมันเตา ยางมะตอย และยังใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตน้ำมันหล่อลื่น จาระบี รวมทั้งเคมีภัณฑ์ต่าง ๆ เช่น พาราไซลีน เบนซิน โทลูอีน เป็นต้น

(<http://www.ptit.org/oilbusiness/history03.htm>)

ในการวิจัยครั้งนี้ได้เลือกกรรมวิธี oxidation มาศึกษาการลดสารกำมะถันในน้ำมันดีเซลโดยใช้โอโซนเป็นตัวออกซิไดส์ ทั้งนี้กระบวนการออกซิเดชันจะทำให้สารประกอบกำมะถันในน้ำมันเปลี่ยนสภาพจากไม่มีขั้ว (nonpolar) เป็นสภาพมีขั้ว (polar) ซึ่งจะช่วยให้ง่ายต่อการสกัดโดยใช้ตัวทำละลายมีขั้ว การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าร่วมในการเกิดปฏิกิริยาจึงเป็นอีกทางเลือกหนึ่งในการปรับปรุงพัฒนากระบวนการ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้อาจเป็นสารเคมี แสงเหนือม่วง (ultra violet) อัลตราโซนิก และอื่น ๆ สำหรับการวิจัยครั้งนี้ได้เลือกใช้เฟอร์ริกออกไซด์บนถ่านกัมมันต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

## การตรวจเอกสาร

### 1. การกลั่นน้ำมัน

การกลั่นน้ำมัน คือ การแยกน้ำมันดิบออกเป็นส่วนต่าง ๆ ที่มีจุดเดือดใกล้เคียงกันตามลำดับ ตั้งแต่ แก๊สหุงต้ม น้ำมันเบนซิน น้ำมันก๊าด น้ำมันดีเซล น้ำมันเตา และยางมะตอย เป็นต้น กระบวนการกลั่นจะแตกต่างกันไปขึ้นอยู่กับน้ำมันดิบและผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ ซึ่งขั้นตอนของกระบวนการที่สำคัญประกอบด้วย

1.1 การแยก (Separation) เป็นการแยกน้ำมันโดยใช้วิธีการกลั่นลำดับส่วน (Fractional Distillation) โดยการนำน้ำมันที่แยกน้ำและเกลือแร่แล้วมาให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 368-385 °C แล้วผ่านเข้าไปในหอกกลั่น น้ำมันที่ร้อนจะกลายเป็นไอลอยขึ้นไปยอดหอ และกลายเป็นของเหลวตกลงบนถาดรองรับที่มีอยู่ภายในหอกกลั่นในแต่ละช่วงของผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ ของไหลในถาดก็จะไหลออกมาตามท่อเพื่อนำไปเก็บแยกตามประเภทและนำไปใช้ต่อไป

1.2 การเปลี่ยนโครงสร้าง (Conversion) เนื่องจากผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการต่าง ๆ มาปรุงแต่งหรือเติมสารที่เหมาะสมเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์สำเร็จรูปตามมาตรฐานที่กำหนด เช่น ผสมน้ำมันเบนซินเพิ่มค่าออกเทน หรือผสมน้ำมันเตาที่ขึ้นเหนียวกับน้ำมันเตาที่เบากว่า เพื่อให้ได้ความหนืดตามที่ต้องการ

1.3 การปรับคุณภาพ (Treating) เป็นการกำจัดสิ่งแปลกปลอมออกจากน้ำมัน โดยเฉพาะกำมะถันซึ่งใช้วิธีการฟอกด้วยไฮโดรเจนหรือฟอกด้วยโซดาไฟ

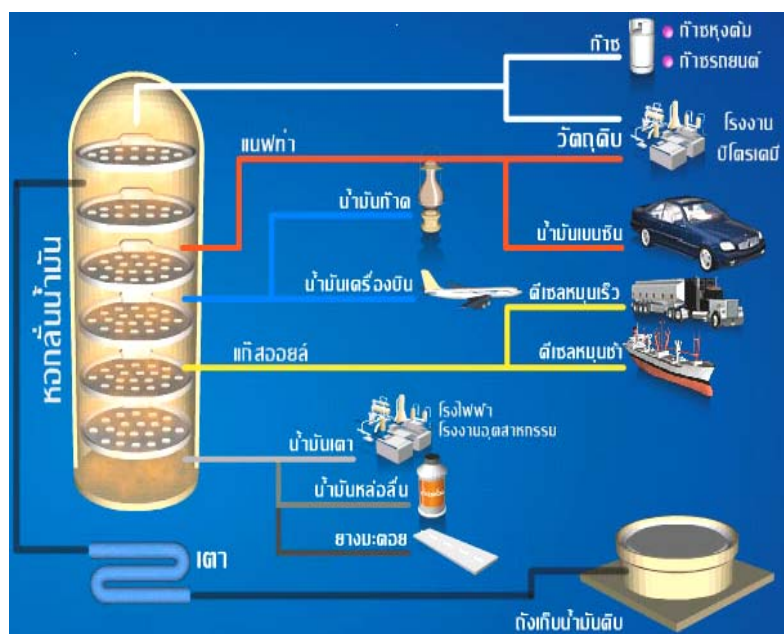
1.4 การผสม (Blending) คือ การนำผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการต่าง ๆ มาปรุงแต่งหรือเติมสารที่เหมาะสมเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์สำเร็จรูปตามมาตรฐานที่กำหนด เช่น ผสมน้ำมันเบนซินเพิ่มค่าออกเทน หรือผสมน้ำมันเตาที่ขึ้นเหนียวกับน้ำมันเตาที่เบากว่า เพื่อให้ได้ความหนืดตามที่ต้องการ



ภาพประกอบ 1-1 แสดง โรงกลั่นน้ำมัน

ที่มา: (<http://www.npdc.mi.th/Rf/Refinery.htm>)

ในกระบวนการกลั่นน้ำมันจะได้ผลิตภัณฑ์น้ำมันดีเซลในส่วนหนักซึ่งมีสถานะเป็นของเหลว โดยมีจุดเดือดอยู่ในช่วงระหว่าง 250-340 °C และมีจำนวนคาร์บอนในโมเลกุลประมาณ 14-19 อะตอม



ภาพประกอบ 1-2 แสดงหอกลั่นน้ำมัน

ที่มา: (<http://www.ptit.org/oilbusiness/history/imaggs/photo/base.oil.jpg>)

## 2. น้ำมันดีเซล (diesel oil)

เครื่องยนต์ดีเซลเป็นเครื่องยนต์แรงอัดสูง และจุดระเบิดเอง (high compression, self ignition engine) ซึ่งการจุดระเบิดของเชื้อเพลิงเกิดขึ้นจากความร้อนจากแรงอัดสูงของอากาศในกระบอกสูบ โดยไม่ต้องใช้หัวเทียน วงจรของเครื่องยนต์ประกอบด้วยขั้นตอน การส่งอากาศเข้าไปในห้องเผาไหม้ การอัดอากาศภายในกระบอกสูบ การฉีดเชื้อเพลิงเป็นฝอยเข้าไปเผาไหม้ทันที การขยายตัวของแก๊สจากการเผาไหม้ และการปล่อยแก๊สจากการเผาไหม้ออกไป

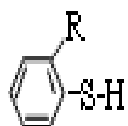
น้ำมันดีเซลมีทั้งประเภทน้ำมันดีเซลหมุนเร็ว (automotive diesel oil) และน้ำมันดีเซลหมุนช้า (industrial diesel oil) ซึ่งน้ำมันสองประเภทนี้แม้จะมีความคล้ายคลึงกัน แต่ก็มีความต้องการด้านคุณภาพต่างกัน โดยน้ำมันดีเซลหมุนเร็วจะมีข้อกำหนดคุณภาพที่เข้มงวดกว่า เพื่อให้เหมาะกับเครื่องยนต์และการใช้งาน (ปราโมทย์ และนุรักษ์, 2543)


### 3. สารประกอบกำมะถัน

สำหรับน้ำมันดิบที่มีกำมะถันสูง ปริมาณน้ำหนักรวมกำมะถันที่วิเคราะห์ได้อาจดูไม่สูงนัก แต่จำนวนสารประกอบที่มีกำมะถันอยู่ด้วยจะมีสูงมาก ตัวอย่างเช่น น้ำมันดิบที่มีเนื้อกำมะถันอยู่ร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก อาจมีจำนวนโมเลกุลของสารประกอบที่มีกำมะถันเป็นส่วนประกอบอยู่ด้วยมากถึงร้อยละ 50 ของสารประกอบทั้งหมดที่มีอยู่ในน้ำมัน และมักปรากฏว่าน้ำมันที่มีความถ่วงจำเพาะสูง จะมีปริมาณกำมะถันสูงไปด้วย แต่ก็ไม่แน่นอนนัก สารกำมะถันในน้ำมันดิบมักมีโครงสร้างซับซ้อนซึ่งจะสลายตัวเมื่อถูกความร้อน ให้แก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ ( $H_2S$ ) และสารอินทรีย์กำมะถันอื่นที่มีโครงสร้างง่ายกว่า (organic sulfur compounds) สารประกอบกำมะถันในน้ำมันดิบส่วนใหญ่มีจุดเดือดสูง จึงมักอยู่ในส่วนหนัก ๆ เช่น ส่วนที่เป็นน้ำมันดีเซลและน้ำมันเตา ในทางอุตสาหกรรมน้ำมัน แบ่งสารประกอบกำมะถันออกเป็นสองประเภท คือ ประเภทที่มีฤทธิ์กัดกร่อน และประเภทที่ไม่มีฤทธิ์กัดกร่อน สารประกอบกำมะถันที่มีฤทธิ์กัดกร่อนได้แก่ แก๊สไข่เน่าและสารประกอบพวกเมอร์แคปแทน (mercaptans) แก๊สไข่เน่ามีจุดเดือด  $-62\text{ }^{\circ}C$  และละลายอยู่ในผลิตภัณฑ์เบา ๆ ที่กลั่นออกมาได้ นอกจากจะเป็นกรดอ่อนแล้วยังมีพิษอย่างรุนแรง ซึ่งจำเป็นต้องกำจัดออกจากผลิตภัณฑ์ให้หมดสิ้น ส่วนสารประกอบพวกเมอร์แคปแทนซึ่งมีสูตรทั่วไปว่า  $R-S-H$  (R แทนหมู่อัลคิล) โมเลกุลยิ่งเล็กก็จะมีฤทธิ์กัดกร่อนมากโดยเฉพาะกับทองแดง เช่น เมทิลเมอร์แคปแทน ( $CH_3-S-H$ ) และเอทิลเมอร์แคปแทน ( $C_2H_5-S-H$ ) สารทั้งสองนี้มีกลิ่นเหม็นมาก สารประกอบกำมะถันที่ไม่มีฤทธิ์กัดกร่อนได้แก่สารพวกเมอร์แคปแทนอื่นๆ ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง ซัลไฟด์ (sulfides) ไดซัลไฟด์ (disulfides) และไทโอฟิน (thiophenes) เป็นต้น แสดงดังตาราง 1-1 ตัวอย่างประเภทของสารประกอบกำมะถันในน้ำมัน

ตาราง 1-1 ตัวอย่างประเภทของสารประกอบกำมันในน้ำมัน

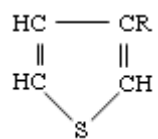
Hydrogen Sulfide	$H_2S$
Mercaptans	



Aliphatic	$R-SH$
Aromatic	
Sulfides	
Aliphatic	$R-S-R$
Cyclic	 $S$ $H_2C \quad (CH_2)_n$
Disulfide	



Aliphatic	$R-S-S-R$
Cyclic	
Polysulfides	$R-(S)_n-R$
Thiophene	



--	--

ที่มา: ปราโมทย์ และอนุรักษ์, 2543

#### 4. กระบวนการขจัดสารกำมะถันในน้ำมันดีเซล

##### 4.1 กระบวนการขจัดกำมะถันด้วยไฮโดรเจน (hydrotreating / hydrodesulfurization)

การปรับปรุงคุณภาพน้ำมันโดยใช้ไฮโดรเจนในช่วงแรกของอุตสาหกรรมน้ำมันไม่ค่อยให้ความสนใจมากนัก เนื่องจากไฮโดรเจนมีราคาแพง แต่ภายหลังได้มีการพัฒนากระบวนการที่ใช้แล้วได้ผลดีขึ้นโดยปรับคุณภาพด้วยไฮโดรเจน เนื่องจากได้มีการค้นพบน้ำมันดิบที่มีกำมะถันมากขึ้นรวมถึงมีการออกข้อกำหนดเกี่ยวกับคุณภาพของผลิตภัณฑ์ที่เข้มงวดขึ้น จึงจำเป็นต้องมีการขจัดกำมะถันในโรงกลั่น อีกประการหนึ่ง คือ การที่สามารถผลิตไฮโดรเจนจากกระบวนการรีฟอร์มมิ่ง (reforming) โดยอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งทำให้ได้ไฮโดรเจนในปริมาณที่มากขึ้นและมีราคาถูก และประการสำคัญของการขจัดกำมะถันด้วยไฮโดรเจน คือ ไฮโดรเจนจะเข้าไปทำปฏิกิริยากับกำมะถันโดยตรงเกิดเป็นแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ (แก๊สไข่เน่า) และการสูญเสียผลได้ (yield loss) จะน้อยมาก ซึ่งเป็นข้อเด่นเมื่อเทียบกับกระบวนการอื่น จึงได้มีการพัฒนากระบวนการลดกำมะถันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่ ๆ เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของการขจัดกำมะถัน

กระบวนการขจัดกำมะถันด้วยไฮโดรเจน ทั้งกระบวนการชนิด vapor phase และ trickle phase จะมีรูปแบบของกระบวนการคล้ายคลึงกัน โดยสารป้อนจะผสมกับแก๊สไฮโดรเจนที่เดิมเข้ามาใหม่และกับแก๊สย้อนกลับ (recycle) ที่มาจากในหน่วยเอง แล้วจึงผ่านเครื่องถ่ายเทความร้อนเพื่อรับความร้อนจากสารป้อนที่ออกจากเครื่องปฏิกรณ์ จากนั้นจึงถูกทำให้ร้อนเพิ่มขึ้นในเตาจนได้อุณหภูมิที่ต้องการก่อนที่จะผ่านเข้าไปในเครื่องปฏิกรณ์ที่ใส่ตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่เต็ม อุณหภูมิที่ใช้ในเครื่องปฏิกรณ์จะอยู่ระหว่าง 300-380 °C และความดันประมาณ 30-60 บรรยากาศ สารกำมะถันและไฮโดรเจนที่มีอยู่ในสารป้อนจะถูกเปลี่ยนเป็นไฮโดรเจนซัลไฟด์และแอมโมเนีย ตามลำดับ

การใช้ไฮโดรเจนในกระบวนการและผลกระทบต่ออุณหภูมิในเครื่องปฏิกรณ์

ก. ปริมาณไฮโดรเจนที่ต้องใช้ในกระบวนการนี้

ในกระบวนการนี้แก๊สไฮโดรเจนจะใช้หมดไปกับสาเหตุ 3 ประการ คือ

1. ปฏิกิริยาเคมี (chemical hydrogen consumption) ได้แก่
  - 1.1 ทำปฏิกิริยากับกำมะถัน ซึ่งจะใช้ไฮโดรเจน 2 - 3 โมล ต่อ 1 อะตอมกำมะถัน
  - 1.2 ทำปฏิกิริยากับไนโตรเจน ซึ่งจะใช้ไฮโดรเจน 4 โมล ต่อ 1 อะตอมไนโตรเจน
  - 1.3 ทำปฏิกิริยากับโอเลฟินส์ ซึ่งจะใช้ไฮโดรเจน 1 โมล ต่อ 1 แขนโอเลฟินส์ในโมเลกุล
  - 1.4 ทำปฏิกิริยากับสารอะโรแมติก และเกิดปฏิกิริยาแตกตัวอื่นๆ



2. ไฮโดรเจนหายไปจากการที่บางส่วนละลายปนติดไปกับน้ำมันที่ออกจากกระบวนการซึ่งจะแยกตัวออกในอุปกรณ์แยกความดันต่ำและในหอกลั่น และเข้าสู่ระบบเชื้อเพลิงในโรงกลั่นต่อไป ปริมาณไฮโดรเจนที่หายไปในกระบวนการนี้มีค่าประมาณร้อยละ 0.0013 โดยน้ำหนัก

3. ไฮโดรเจนหายไปจากการรั่วไหล ซึ่งปกติจะน้อยมาก

ข. ผลกระทบต่ออุณหภูมิที่เกิดจากปฏิกิริยา

กระบวนการที่เกิดขึ้นนี้ส่วนใหญ่จะเป็นปฏิกิริยาที่ให้ความร้อน ซึ่งจะทำให้อุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์สูงขึ้น ปริมาณความร้อนที่เกิดจากปฏิกิริยาเหล่านี้ได้แก่

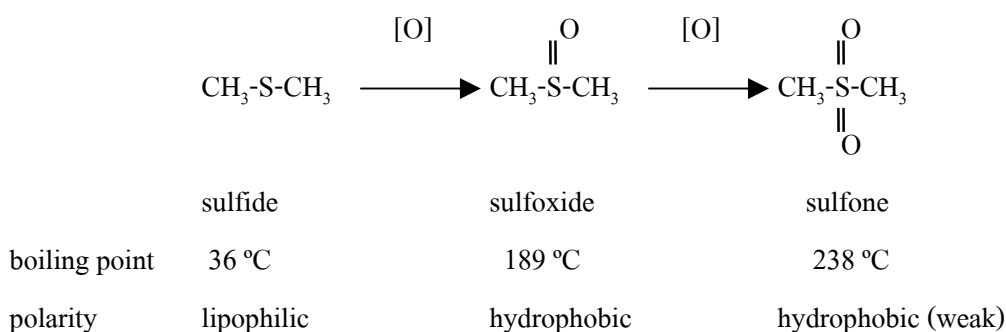
- 11000 แคลอรี / โมลของไฮโดรเจนที่ทำปฏิกิริยากับกำมะถัน
- 30000 แคลอรี / โมลของไฮโดรเจนที่ทำปฏิกิริยากับ โอเลฟินส์
- 16000 แคลอรี / โมลของไฮโดรเจนที่ทำปฏิกิริยากับอะโรแมติก

## 4.2 กระบวนการขจัดกำมะถันโดยไม่ใช้ไฮโดรเจน

### 4.2.1 การขจัดกำมะถันโดยการออกซิเดชัน และการสกัดด้วยตัวทำละลาย

สารประกอบกำมะถันที่มีอยู่ในน้ำมันดิบมีอยู่มากมายหลายชนิดด้วยกัน เช่น เมอร์แคปแทน (mercaptans) ซัลไฟด์ (sulfides) ไดซัลไฟด์ (disulfides) ไทโอฟิน (thiophenes) เป็นต้น สารประกอบอินทรีย์ในกลุ่มของไทโอฟิน เช่น benzothiophene และ dibenzothiophene จะมีความเสถียรที่สูง การที่จะทำให้พันธะระหว่างคาร์บอนและกำมะถัน (C-S bond) แยกออกทำได้ยาก ซึ่งปกติมักจะใช้ปฏิกิริยาไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชันเชิงเร่งปฏิกิริยา (catalytic hydrodesulfurization) ในการทำให้พันธะแตกออก แต่ต้องเป็นสภาวะที่อุณหภูมิและความดันสูง เพื่อที่จะให้การขจัดกำมะถันมีประสิทธิภาพมากขึ้น ซึ่งต้องใช้งบลงทุนการกระบวนการเพิ่มขึ้น

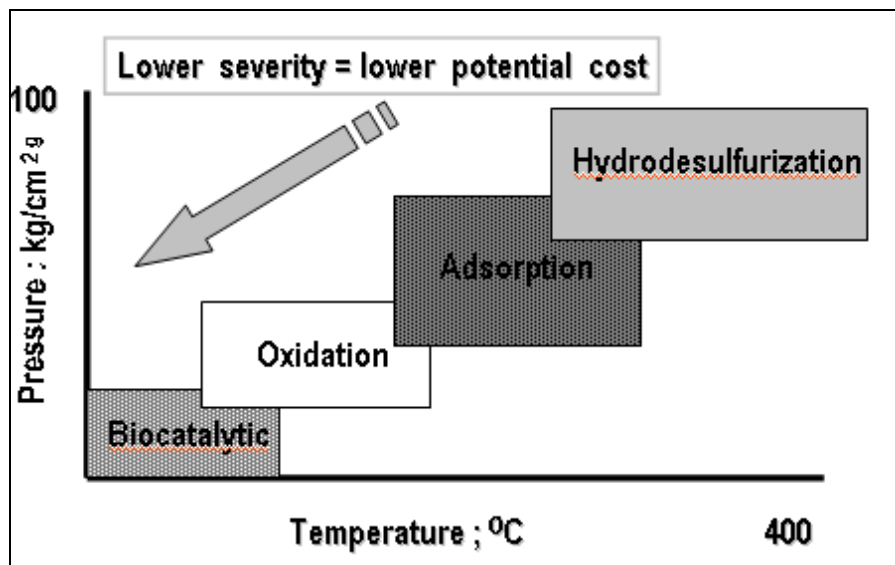
กระบวนการออกซิเดชันซัลเฟอร์ไรเซชัน เป็นกระบวนการลดกำมะถันโดยการออกซิไดส์กำมะถันที่อยู่ในรูปของ divalent ของหมู่ซัลไฟด์ (sulfide) ให้เปลี่ยนไปอยู่ในรูปของ hexavalent ของหมู่ซัลโฟน (sulfone) หรืออยู่ในรูปของ tetravalent ของหมู่ซัลฟอกไซด์ (sulfoxide) ซึ่งจะช่วยให้สมบัติทางเคมีและทางกายภาพแตกต่างออกไปจากเดิม ดังปฏิกิริยา (Aida et al., 1994)





#### 4.2.5 การขจัดกำมะถันด้วยกระบวนการชีวภาพ

ในหลายปีที่ผ่านมาได้มีการศึกษาการขจัดกำมะถันด้วยกระบวนการชีวภาพ โดย Ayala et al., (2000) พบว่าเอนไซม์ chloroperoxidase สามารถออกซิไดส์สารประกอบกำมะถันในน้ำมันดีเซลจากการกลั่นตรง (straight run diesel fuel) ไปอยู่ในรูปของซัลฟอกไซด์ และซัลโฟน จากนั้นทำการขจัดกำมะถันออกโดยใช้วิธีการกลั่น ซึ่งกระบวนการดังกล่าวมีประสิทธิภาพในการขจัดกำมะถันที่ดี อย่างไรก็ตามยังต้องมีการศึกษาและพัฒนากระบวนการนี้ต่อไป

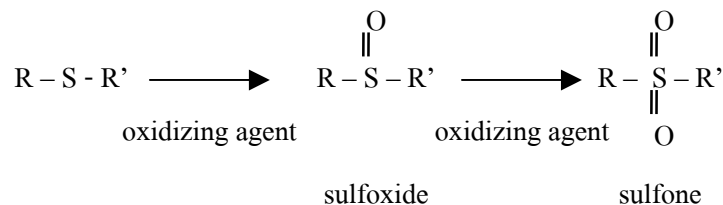


ภาพประกอบ 1-3 แสดงสถานะดำเนินการของกระบวนการดีซัลเฟอร์ไรเซชัน

ที่มา: Amos and Marck, 2001

#### 5. หลักการขจัดสารกำมะถันโดยวิธีออกซิดิซัลเฟอร์ไรเซชัน (oxydesulfurization)

การลดปริมาณสารกำมะถันในน้ำมันดีเซลโดยใช้กระบวนการออกซิเดชัน และสกัดด้วยตัวทำละลาย หรือที่เรียกว่า oxydesulfurization process เป็นกระบวนการที่จะต้องใช้ออกซิไดส์เพื่อไปเปลี่ยนอะตอมของกำมะถันน้ำมันให้เป็นสารประเภทซัลฟอกไซด์ หรือ ซัลโฟน



โดยสารกำมะถันที่เปลี่ยนไปอยู่ในรูปของซัลฟอกไซด์ หรือ ซัลโฟน ซึ่งเป็นสารที่มีขั้ว (polarity) สูงขึ้นกว่าเดิม ซึ่งโดยปกติน้ำมันเป็นสารประเภทไม่มีขั้ว (nonpolar) นอกจากนี้สารกำมะถันประเภทซัลฟอกไซด์ หรือ ซัลโฟน จะมีจุดเดือดสูงขึ้นกว่าเดิม การเปลี่ยนสมบัติของสารประกอบกำมะถันในน้ำมันให้ต่างจากสมบัติของน้ำมันทั่วไป ทำให้สามารถแยกสารประกอบกำมะถันออกจากน้ำมันได้ง่ายขึ้น เช่น การสกัดด้วยตัวทำละลาย (solvent extraction) โดยใช้ตัวทำละลายประเภทมีขั้ว เช่น เมทานอล น้ำ หรืออื่น ๆ ไปสกัดหรือละลายสารประกอบกำมะถันซึ่งกลายเป็นสภาพเป็นสารประเภทที่มีขั้วแล้ว โดยตัวทำละลายที่ใช้สกัดนี้จะต้องไม่ละลายเป็นเนื้อเดียวกันกับน้ำมัน (เช่น น้ำกับน้ำมัน) ตัวทำละลายและน้ำมันจะแยกชั้นออกจากกันด้วยธรรมชาติของตัวเอง ผลผลิตที่ได้จากกระบวนการนี้คือ ชั้นน้ำมันที่มีสารประกอบกำมะถันต่ำลงและชั้นตัวทำละลายที่มีสารประกอบกำมะถันละลายอยู่ จากนั้นก็นำชั้นตัวทำละลายไปเข้ากระบวนการแยกสารประกอบกำมะถันและตัวทำละลายออกจากกันด้วยวิธีการกลั่นก็จะได้ตัวทำละลายที่สามารถนำกลับมาใช้ได้ อีก และสารประกอบกำมะถันซึ่งสามารถเลือกดำเนินการด้วยวิธีที่เหมาะสมต่อไป

จากการศึกษาการจัดกำมะถันในน้ำมันเบา (light oil) โดยกระบวนการสกัด (Horii et al., 1996) พบว่ากระบวนการเดิมที่ใช้ในการลดสารกำมะถันในอุตสาหกรรมคือ กระบวนการไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชัน (hydrodesulfurization) ซึ่งจะสามารถลดปริมาณกำมะถันในน้ำมันให้เหลือน้อยกว่าร้อยละ 0.05 โดยน้ำหนักได้ แต่เนื่องจากกระบวนการนี้ต้องใช้อุณหภูมิและความดันสูง และใช้อุปกรณ์เพิ่มอีกมาก รวมทั้งต้องใช้พลังงานและไฮโดรเจนในจำนวนมากอีกด้วย ยิ่งไปกว่านั้นผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการผ่านกระบวนการนี้จะมีสีดำซึ่งจะต้องผ่านกระบวนการกำจัดสีก่อนที่จะนำมาใช้เชิงพาณิชย์ ทั้งนี้สีที่เปลี่ยนยังส่งผลให้น้ำมันมีกลิ่นอีกด้วย ปัญหาเหล่านี้จึงทำให้ผลผลิตที่ได้ไม่เป็นที่ยอมรับในทางการค้า ซึ่งวัตถุประสงค์ของการทดลองนี้ก็เพื่อหากระบวนการซึ่งง่ายในการลดกำมะถันออกจากน้ำมันเบาโดยไม่ใช้กระบวนการที่ต้องอาศัยไฮโดรเจน และผลผลิตที่ได้จะต้องไม่มีสีหรือกลิ่นใด ๆ

น้ำมันเบาจะมีสารประกอบกำมะถันในรูปอะลิฟาติก และอะโรแมติก พบว่าน้ำมันที่ผ่านการลดกำมะถันโดยใช้ไฮโดรเจนจะมีสารประกอบกำมะถันอะโรแมติกคงเหลืออยู่ในผลผลิต ดังนั้นจึงได้มีการขยายการศึกษาเพื่อนำสารประกอบกำมะถันประเภทอะโรแมติกออกจากน้ำมันเบา และพบว่า การสกัดสามารถลดกำมะถันในน้ำมันได้ง่ายและมีประสิทธิภาพ น้ำมันเบาที่ผ่านการลดกำมะถันด้วยกระบวนการนี้จะไม่มีการขจัด thiophenes ซึ่งเป็นสาเหตุของการมีกลิ่นออกไป ยิ่งไปกว่านั้นกระบวนการนี้ยังสามารถใช้ลดสีของน้ำมันที่ผ่านการลดกำมะถันแล้วได้อีกด้วย โดยเฉพาะอย่างยิ่งการลดสีจะได้ผลดีถ้าตัวทำละลายที่เลือกใช้ในการสกัด

เป็นสารประกอบ heterocyclic ที่มีไนโตรเจน เช่น pyrrolidones pyrimidinones imidazolidinones และ acid amide กระบวนการนี้ยังสามารถนำตัวทำละลายที่ใช้ในการสกัดมาใช้ใหม่ได้อีก และยังสามารถที่จะแยกคืนตัวทำละลายในการสกัดที่มีค่าใช้จ่ายต่ำลงโดยการเพิ่มน้ำลงในตัวทำละลายเพื่อใช้กับน้ำมันเบาได้อีกด้วย น้ำมันเบาที่จะนำมาลดกำมะถันและตัวทำละลายต้องผสมกันในสัดส่วนที่เหมาะสม และจัดให้มีการกวนผสมด้วยเวลาที่นานพอในอุณหภูมิห้อง ถึงแม้ว่าการสกัดจะสามารถทำได้ที่อุณหภูมิห้อง แต่ก็เป็นไปได้ที่จะให้ความร้อนแก่สารผสมของเหลวเพื่อให้ได้ประสิทธิภาพในการสกัดที่สูงขึ้น สัดส่วนการผสมกันของน้ำมันเบาและตัวทำละลายของน้ำมันเบาและตัวทำละลายขึ้นอยู่กับปริมาณกำมะถันที่มีอยู่ในน้ำมันเบาและธรรมชาติของตัวทำละลาย โดยจะใช้ตัวทำละลายน้อยที่สุดเท่าที่เป็นไปได้ และเมื่อทำการสกัดแบบ multistage ผลผลิตที่ได้จะมีปริมาณกำมะถันต่ำ แม้ว่าจะใช้อัตราส่วนตัวทำละลายที่ต่ำก็ตาม

ในการดำเนินการวิจัยขั้นต้น (นริศ และคณะ, 2541) ได้ศึกษาถึงความเป็นไปได้ในการขจัดสารกำมะถันในห้องปฏิบัติการ ได้เลือกใช้โอโซนเป็นตัวออกซิไดส์เนื่องจากโอโซนเป็นตัวออกซิไดส์ที่รุนแรง และอยู่ในสถานะแก๊สซึ่งจะแยกออกจากน้ำมันโดยธรรมชาติอยู่แล้ว ทำให้ไม่มีปัญหาในการแยกตัวออกซิไดส์ออกจากน้ำมันและไม่มีปัญหาเรื่องสารออกซิไดส์ตกค้าง เนื่องจากโอโซนเป็นสารที่ไม่เสถียร สำหรับตัวทำละลายได้เลือกใช้เมทานอลเพราะเป็นสารที่ละลายได้เพียงบางส่วนกับน้ำมัน ราคาถูก หาได้ง่าย จุดเดือดในการกลั่นแยกเมื่อสกัดแล้วต่ำ และมีความหนาแน่นที่แตกต่างจากน้ำมันดีเซลโดยสามารถแยกชั้นออกจากกันได้เองเมื่อตั้งทิ้งไว้ แม้ว่าจะมีข้อด้อยในด้านการระเหยได้ง่ายและไวไฟมากก็ตาม

กระบวนการขจัดกำมะถันด้วยกรรมวิธีไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชันที่ใช้ในอุตสาหกรรมในปัจจุบันได้ถูกนำมาเปรียบเทียบกับกระบวนการออกซิไดส์ซัลเฟอร์ไรเซชัน แสดงดังตาราง 1-2

ตาราง 1-2 การเปรียบเทียบกระบวนการไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชัน และออกซิเดซัลเฟอร์ไรเซชัน

	รายการ	Hydrodesulfurization	Oxydesulfurization
1	หลักการลดสารกำมะถัน	การเกิดปฏิกิริยาระหว่างอะตอมกำมะถันกับแก๊สไฮโดรเจนเกิดเป็นแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์	เปลี่ยนสถานะอะตอมกำมะถันจากไม่มีขั้วเป็นสถานะมีขั้วด้วยกระบวนการออกซิเดชันแล้วแยกสารกำมะถันออกด้วยตัวทำละลายมีขั้ว
2	หน่วยหลักกระบวนการ	หน่วย Hydrodesulfurization และกระบวนการ Claus	หน่วยออกซิเดชัน, หน่วยสกัดและหน่วยแยกคืนตัวทำละลาย
3	ผลิตภัณฑ์	น้ำมันดีเซลกำมะถันต่ำและสารกำมะถัน	น้ำมันดีเซลกำมะถันต่ำและน้ำมันดีเซลกำมะถันสูง
4	ร้อยละผลได้หลัก (น้ำมันดีเซลกำมะถันต่ำ)	> 99%	≈ 96% ขึ้นอยู่กับปริมาณสารกำมะถันตั้งต้น
5	สารเข้าทำปฏิกิริยาหลัก	แก๊สไฮโดรเจน	ตัวออกซิไดส์ เช่น โอโซน, กรดเปอร์เอซิติค อื่นๆ
6	ตัวเร่งปฏิกิริยา	จำเป็น	ไม่จำเป็น แต่อาจมีได้
7	ความดันในกระบวนการ	สูง > 4 MPa	บรรยากาศ
8	อุณหภูมิดำเนินการ	สูง > 300 °C	อุณหภูมิห้อง
9	ความเหมาะสมทางเศรษฐศาสตร์	เหมาะกับโรงกลั่นขนาดใหญ่ กำลังกลั่น > 100,000 บาร์เรล ไม่เหมาะกับโรงกลั่นขนาดเล็ก	เหมาะกับโรงกลั่นขนาดเล็ก
10	ข้อจำกัดในการลดสารกำมะถัน	สามารถลดน้ำมันดีเซลที่มีปริมาณสารกำมะถันที่สูงได้ แต่อาจไม่เหมาะในการลดสารกำมะถันให้เหลือในระดับต่ำมาก (ultra-low) เพราะโครงสร้างสารกำมะถันบางตัวไม่เอื้อต่อการเข้าถึงของตำแหน่ง active site ของตัวเร่งปฏิกิริยา	ไม่เหมาะกับการลดสารกำมะถันที่มีปริมาณสูงเพราะจะได้ร้อยละของผลิตภัณฑ์ต่ำ แต่เนื่องจากตัวออกซิไดส์มีขนาดเล็ก สามารถเข้าถึงอะตอมสารกำมะถันได้ จะทำให้สามารถลดสารกำมะถันได้ในระดับต่ำมาก (ultra-low)

ที่มา: Amos and Marck, 2001

## 6. การสกัดของเหลว-ของเหลว

กระบวนการสกัดของเหลว-ของเหลว (liquid-liquid extraction) เป็นกระบวนการหนึ่งที่ใช้สำหรับการแยกสารประกอบในสารละลาย โดยอาศัยหลักการแยกชั้นระหว่างของเหลวสองเฟสซึ่งไม่ละลายซึ่งกันและกัน กระบวนการนี้อาจเรียกอย่างง่าย ๆ ว่า การสกัดของเหลว (liquid extraction) หรือ การสกัดตัวทำละลาย (solvent extraction)

การสกัดแบบของเหลว-ของเหลว มีความเกี่ยวข้องกับการนำพาของสารจากของเหลวเฟสหนึ่งเข้าไปในของเหลวอีกเฟสหนึ่งที่ผสมกันไม่ได้ กระบวนการนี้สามารถเกิดขึ้นได้ในหลาย ๆ วิธี การที่แตกต่างกัน ตัวอย่างที่เห็นได้ง่ายที่สุดของกระบวนการนี้คือ ตัวอย่างของการสกัดเอาวัตถุเจือปนน้ำทิ้ง ซึ่งมีความคล้ายคลึงกับการดูดซับของมวลสารซึ่งถูกถ่ายโอนจากเฟสหนึ่ง ๆ ไปยังเฟสอื่น

ในการแยกส่วนประกอบหรือกลุ่มของส่วนประกอบบางอย่างออกจากน้ำมันเพื่อการปรับปรุงคุณภาพ จำเป็นต้องใช้กระบวนการสกัดด้วยตัวทำละลายเข้าช่วย กระบวนการนี้อาศัยความสามารถในการทำให้ส่วนประกอบที่ต้องการสกัดออกละลายในตัวทำละลายที่ไม่ผสมเป็นเนื้อเดียวกับสารผสมเดิมหรือผสมกันได้เพียงเล็กน้อยเท่านั้น ดังนั้นเมื่อเติมตัวทำละลายลงในสารผสมแล้วทำการสกัดและปล่อยให้ไวกี้ก็จะเกิดของเหลวสองชั้นขึ้นซึ่งอาจแยกออกจากกันได้ ชั้นที่มีตัวทำละลายอยู่มากเรียกว่าส่วนสกัด (extract) ส่วนชั้นที่มีตัวทำละลายติดอยู่น้อยเรียกว่า ส่วนที่ไม่ถูกสกัด (raffinate) กล่าวโดยรวมแล้วความสำคัญหลัก ๆ ของการสกัดของเหลว-ของเหลว คือ สามารถใช้ในกระบวนการแยกสารสองอย่างออกจากของผสม (คล้ายกับกระบวนการ stripping ในการกลั่น) ส่วนสารที่ใช้ในการชะล้าง (wash solvent) จะทำหน้าที่สกัดอย่างละเอียดเพื่อแยกเอาสารสกัดที่หลงเหลืออยู่ออกจากตัวทำละลาย (คล้ายกระบวนการ rectification ในการกลั่น) ทำให้ผลผลิตสุดท้ายมีความบริสุทธิ์ และมีสารที่ใช้ในการสกัดคงค้างอยู่น้อยมาก

## 7. ตัวทำละลาย (solvent)

ตัวทำละลายที่เลือกมาใช้ต้องมีสมบัติพิเศษหลายอย่าง ที่สำคัญคือต้องผสมเป็นเนื้อเดียวกับสารที่ต้องการสกัดออกและละลายสารนั้นเข้ามาในขณะที่เดียวกันจะต้องไม่ผสมเนื้อเดียวกับสารที่ต้องการสกัดและแยกออกเป็นชั้น ตัวทำละลายจะเลือกจากของเหลวประเภทต่างๆ ทั้งน้ำมันและสารเคมีอื่น ๆ เพื่อให้การเลือกทำได้ไม่ยากนัก จึงมีการแบ่งสารออกเป็นกลุ่ม ๆ ซึ่งสารแต่ละกลุ่มเหล่านั้นจะผสมเข้าเป็นเนื้อเดียวกันอย่างดี แต่ถ้าผิดกลุ่มก็จะเริ่มแยกตัวออกจากกัน ด้วยเหตุนี้ได้มีการนำกลุ่มเหล่านี้มาเรียงลำดับเพื่อแสดงให้เห็นว่ากลุ่มที่ยังห่างลำดับกันมากเท่าใดก็จะยังแยกตัว

ออกจากกันมากขึ้นเท่านั้น กลุ่มและลำดับที่กล่าวถึงคือ

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

จะเห็นว่า น้ำแทบจะไม่สามารถละลายพาราฟินได้เลยและแยกอยู่คนละชั้น ส่วนอะโรแมติกนั้นจะละลายพาราฟินได้ดีมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับขนาดของโมเลกุล เช่นเดียวกันน้ำก็จะละลายสารอินทรีย์กลุ่มมีขั้วได้ สารแต่ละกลุ่มก็มีลักษณะแตกต่างกันในกลุ่มของมันเองทั้งในด้านขนาดโมเลกุล และด้านคุณลักษณะอื่น ๆ จะเห็นได้จากสารอินทรีย์กลุ่มมีขั้วนั้น ถ้าส่วนที่เป็นสารอินทรีย์หรือไฮโดรคาร์บอนในโมเลกุลมีน้อยลงเท่าไร ก็จะแสดงลักษณะมีขั้วมากขึ้น ดังนั้นจึงสามารถเลือกสารที่เหมาะสมเพื่อใช้เป็นตัวทำละลายได้ โดยเฉพาะในการสกัดสารอะโรแมติกออกจากพาราฟิน ซึ่งสารอินทรีย์มีขั้วจะละลายอะโรแมติกแต่จะแยกเป็นคนละชั้นกับพาราฟิน สารละลายที่นิยมใช้มากคือ ฟีนอล (phenol) และเฟอร์ฟูรอล (furfural)

ตัวทำละลายจะทำงานได้ดีหรือไม่ขึ้นอยู่กับสภาพการเลือก (selectivity) ซึ่งในอุตสาหกรรมน้ำมันจะมีสภาพการเลือกที่สำคัญอยู่สองอย่าง คือ

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

สภาพการเลือกตามกลุ่ม หมายถึง ความสามารถในการแยกสารประกอบออกตามกลุ่มประเภทโมเลกุลในสารผสม เช่น แยกอะโรแมติกจากพาราฟิน ดังกล่าวข้างต้น

สภาพการเลือกตามขนาดหนักเบาของโมเลกุล คำนึงถึงการแยกออกตามความหนักเบาหรือน้ำหนักโมเลกุลในสารผสม และพบว่าการผสมของพาราฟินที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่างๆ กันเข้ากับตัวทำละลายจะดีก็ต่อเมื่อโมเลกุลของพาราฟินมีขนาดเท่ากับของตัวทำละลาย เช่นในกรณีของเฟอร์ฟูรอล จะดีที่สุดกับพาราฟินที่มีจำนวนคาร์บอนอะตอมอยู่ 6-7 ตัว ถ้าน้อยกว่านี้หรือมากกว่าจะไม่ดีนัก การวัดความสามารถในสภาพการเลือกเหล่านี้อาศัยการทดลองหาค่าสมดุลที่เรียกว่าสัมประสิทธิ์การกระจาย (distribution coefficient) เข้าช่วยในการหาตัวทำละลายที่เหมาะสม

การใช้เฟอร์ฟูรอลและฟีนอลในการสกัดน้ำมันเครื่องก็เพราะเป็นสารที่มีความสามารถในการเลือกตามกลุ่มสำหรับแยกอะโรแมติกออกจากพาราฟิน นอกจากนั้นยังสามารถสกัดพาราฟินประเภทเบา ๆ ออกได้ด้วย

อีกตัวอย่างที่แสดงความสามารถในสภาพการเลือกตามขนาดหนักเบาของโมเลกุลอย่างสูงคือ โพรเพนเหลว ซึ่งภายใต้อุณหภูมิและความดันที่เหมาะสมจะละลายพาราฟินหนักๆ ได้ดี แต่ไม่



สามารถละลายพวกแอสฟัลต์ได้ จึงใช้โพรเพนเหลวในการแยกเอาแอสฟัลต์ออกจากน้ำมันหนัก ๆ แอสฟัลต์จะตกตะกอนออกมา ส่วนที่มีแอสฟัลต์ก็ละลายอยู่ในโพรเพน ซึ่งแยกออกได้โดยการเปลี่ยนอุณหภูมิของสารละลายนั้น

นอกจากสภาพการเลือกแล้ว สมบัติที่สำคัญอื่น ๆ ของตัวทำละลายก็ได้แก่ ความหนาแน่น ความตึงผิว ความหนืด จุดเดือด ความอยู่ตัว ความร้อนจำเพาะ ความร้อนแฝงของการกลายเป็นไอ ความเป็นพิษ ความไวไฟ การกัดกร่อน ราคา และความยากง่ายในการหา

## 8. ตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst)

คือ สารที่ช่วยเร่งอัตราเร็วของปฏิกิริยาโดยลดพลังงานก่อกัมมันต์ (activation energy) ของปฏิกิริยาให้น้อยลง หรือกล่าวได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีอิทธิพลต่อจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยา แต่ไม่มีอิทธิพลต่ออุณหพลศาสตร์ของปฏิกิริยา

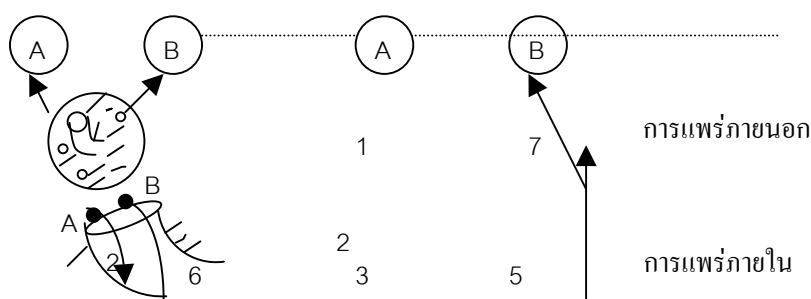
ตัวเร่งปฏิกิริยาแบ่งออกเป็น 2 ประเภทใหญ่ ๆ ตามวิธการใช่งาน คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ (homogeneous catalyst) และ ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ (heterogeneous catalyst)

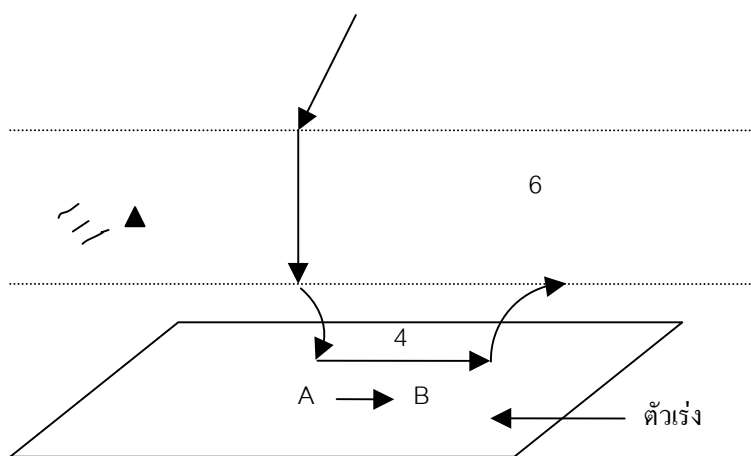
### 8.1 การดูดซับบนตัวเร่งปฏิกิริยา

กลไกการเกิดปฏิกิริยาโดยตัวเร่งปฏิกิริยาแตกต่างกับกลไกปฏิกิริยาที่ไม่มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโดยทั่วไปกลไกการเกิดปฏิกิริยาที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็งสามารถอธิบายเป็นขั้นตอน ดังนี้

- (1) สารทำปฏิกิริยาถ่ายโอนมวลมายังชั้นฟิล์มของไหลบริเวณผิวตัวเร่งปฏิกิริยา
- (2) สารทำปฏิกิริยาแพร่เข้ารูพรุน
- (3) สารทำปฏิกิริยาดูดซับบนตำแหน่งกัมมันต์ (active site) ของตัวเร่งปฏิกิริยา
- (4) ปฏิกิริยาของสารทำปฏิกิริยาบนตำแหน่งกัมมันต์
- (5) การคายซับของสารผลิตภัณฑ์จากตำแหน่งกัมมันต์
- (6) สารผลิตภัณฑ์แพร่ออกจากรูพรุน
- (7) สารผลิตภัณฑ์ถ่ายโอนมวลมายังชั้นฟิล์มของไหลบริเวณผิวตัวเร่งปฏิกิริยา

ในขั้นตอนที่ (1), (2), (6) และ (7) เป็นกระบวนการเชิงกายภาพ ส่วน (3), (4) และ (5) เป็นกระบวนการเชิงเคมี ดังแสดงในภาพประกอบ 1-4





ภาพประกอบ 1-4 แสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยาที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็ง

ที่มา: Fogler, 1999

การดูดซับมีสองแบบ คือ การดูดซับเชิงกายภาพ (physical adsorption) และการดูดซับเชิงเคมี (chemical adsorption) (วิโรจน์ บุญอำนวยวิทยา, 2544)

8.1.1 การดูดซับเชิงกายภาพ (physical adsorption) เกิดขึ้นอย่างไม่เจาะจง (nonspecific) ที่ใดก็ได้ ปรากฏการณ์คล้ายกับการควบแน่นที่เกิดได้ทุกจุดบนผิวของแข็ง แรงยึดเกาะระหว่างโมเลกุลที่ผิวของแข็งมีไม่มาก ส่วนมากเป็นแรง van der Waals ความร้อนเนื่องจากการดูดซับหรือพลังงานก่อกัมมันต์อยู่ในช่วงต่ำประมาณ  $4-40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  การดูดซับเข้าสู่สมดุลได้เร็วและผันกลับได้ (reversible) เช่น ปริมาณการดูดซับของโมเลกุลแก๊สลดน้อยลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ดังนั้นการดูดซับเชิงกายภาพจึงไม่สามารถใช้เป็นกลไกในการเกิดปฏิกิริยาของโมเลกุลที่มีความเสถียรได้ อีกทั้งพลังงานก่อกัมมันต์ต่ำเกินไป แต่อาจใช้ในปฏิกิริยาของอะตอมหรืออนุมูลอิสระ (free radicals) ที่ไม่ต้องการพลังงานก่อกัมมันต์มากก็ได้ โดยทั่วไปการดูดซับเชิงกายภาพมักใช้กับการศึกษาคุณสมบัติทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น ปริมาตรรูพรุน พื้นที่ผิว เป็นต้น

8.1.2 การดูดซับเชิงเคมี (chemical adsorption) การดูดซับเกิดขึ้นอย่างจำเพาะบนจุดกัมมันต์ (active sites) ของผิวของแข็งโดยพันธะทางเคมี ความร้อนเนื่องจากการดูดซับหรือพลังงานก่อกัมมันต์อยู่ในช่วง  $40-200 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  ซึ่งมากกว่าการดูดซับเชิงกายภาพ เนื่องจากการดูดซับเกิดขึ้นเพราะเป็นแบบพันธะทางเคมี ดังนั้น โมเลกุลที่มาดูดซับเกิดขึ้นเพียงชั้นเดียว (monolayer)

## 9. ถ่านกัมมันต์ (Activated Carbon)

### 9.1 ความหมายของถ่านกัมมันต์

ถ่านกัมมันต์ เป็นถ่านที่มีความสามารถในการดูดซับสูงเพราะมีรูพรุนขนาด 18-1000 Å เป็นจำนวนมาก (อุไรวรรณ, 2523) นอกจากนี้ตามผิวของรูพรุนยังมีอิเล็กตรอนอิสระที่พร้อมจะแลกเปลี่ยนประจุ และยึดเหนี่ยวโมเลกุลของสารต่าง ๆ ได้อย่างดี เนื่องจากถ่านกัมมันต์มีสมบัติในการดูดซับจึงมีการใช้ถ่านกัมมันต์ในอุตสาหกรรมหลาย ๆ ประเภท เช่น โรงงานน้ำตาลมีการใช้ถ่านกัมมันต์ในการฟอกสีน้ำตาล โรงงานไขมันและน้ำมันใช้ถ่านกัมมันต์ในการดูดซับสิ่งแปลกปลอมที่มีอยู่ในน้ำมันพืช โรงงานเครื่องคั้นแอลกอฮอล์ใช้ถ่านกัมมันต์ในการกำจัดคราบและกลิ่นที่ไม่ต้องการออกจากไวน์ โรงงานอาหารใช้ถ่านกัมมันต์ในการดูดซับสีและกลิ่นออกจากเจลาตินทำให้เจลาตินใสและสะอาด เป็นต้น ถ่านกัมมันต์จึงมีประโยชน์ต่ออุตสาหกรรมอย่างกว้างขวางสามารถใช้ถ่านกัมมันต์ดูดซับสารทั้งที่อยู่ในสภาพของเหลวและแก๊สได้ (ดำรงและอภิสิทธิ์, 2533)

## 9.2 ชนิดของถ่านกัมมันต์

แบ่งได้หลายแบบ โดยขึ้นอยู่กับความสะอาดของผู้ใช้

### 9.2.1 แบ่งตามชนิดตัวกระตุ้น

ก. กระตุ้นเชิงเคมี (chemical activated carbon) เป็นถ่านกัมมันต์ที่ได้จากการใช้สารเคมีทำปฏิกิริยากับคาร์บอน มักเป็นถ่านกัมมันต์ที่มีรูพรุนขนาดใหญ่ ตัวกระตุ้นที่ใช้ได้แก่ ซิงค์คลอไรด์ กรดฟอสฟอริก โซเดียมคลอไรด์ เป็นต้น

ข. กระตุ้นเชิงฟิสิกส์ (physical activated carbon) เป็นถ่านกัมมันต์ที่ได้จากการใช้แก๊สออกซิไดส์ เช่น ใช้น้ำร้อนอ้อมด้วยวูดชิ่ง คาร์บอนไดออกไซด์ เป็นต้น เป็นตัวกระตุ้น ถ่านกัมมันต์ที่ได้จะมีรูพรุนขนาดเล็กนิยมใช้ในการดูดซับแก๊สและไอระเหย

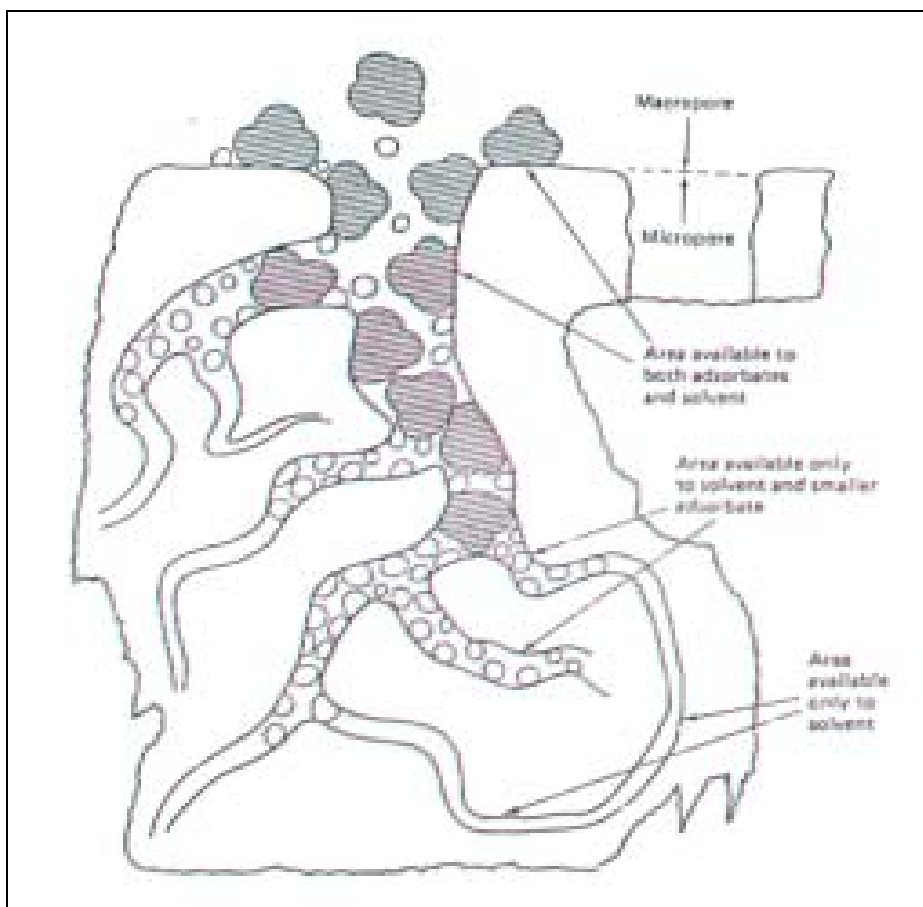
### 9.2.2 แบ่งตามขนาดรูพรุนของถ่านกัมมันต์ (ดังแสดงในภาพประกอบ 1-5)

ก. ขนาดเล็ก (micropore) คือ ถ่านที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนน้อยกว่า 20 Å มักใช้ในการดูดซับแก๊สและไอระเหย

ข. ขนาดกลาง (transitional pore หรือ mesopore) คือ ถ่านกัมมันต์ที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนอยู่ในช่วง 20 ถึง 50 Å นำไปใช้ประโยชน์ในปฏิกิริยาที่มีตัวเร่งปฏิกิริยา (catalytic reaction) ใช้ดูดซับสารที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่ เช่น ใช้ฟอกสี

ค. ขนาดใหญ่ (macropore) คือ ถ่านกัมมันต์ที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนมากกว่า 50 Å โดยปกติรูพรุนขนาดใหญ่ไม่มีความสำคัญในการดูดซับสารต่าง ๆ แต่เป็นตัวช่วยให้สารที่ถูกดูดซับสามารถเคลื่อนที่ผ่านไปยังรูพรุนขนาดเล็กได้ง่าย ใช้ประโยชน์ในการฟอกสีและการผลิตยา





ภาพประกอบ 1-5 แสดงการวางตัวของรูพรุนขนาดต่าง ๆ ของถ่านกัมมันต์

ที่มา: มั่นสิน, 2538

### 9.2.3 แบ่งตามลักษณะรูปร่าง

ก. ประเภทผง (powder) เป็นถ่านกัมมันต์ที่ผ่านตะแกรงร่อนขนาด 150 นาโนเมตร ไม่น้อยกว่าร้อยละ 99 โดยน้ำหนัก ใช้ฟอกสีในของเหลวและดูดกลิ่นสารละลาย

ข. ประเภทเม็ด (pellet) เป็นถ่านกัมมันต์ที่ผ่านตะแกรงร่อนขนาด 150 นาโนเมตร ไม่น้อยกว่าร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก มีลักษณะเป็นเม็ดซึ่งเกิดจากการอัด หรือทำเป็นเกล็ด ใช้สำหรับทำแก๊สให้บริสุทธิ์ ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และใช้ทำหน้าที่กักป้องกันแก๊สและไอพิษ

### 9.2.4 แบ่งตามความหนาแน่นของถ่านกัมมันต์

ก. ความหนาแน่นต่ำ มักใช้ประโยชน์ในสถานะที่เป็นสารละลาย เช่น การฟอกสีน้ำตาลดิบ หรือทำให้น้ำบริสุทธิ์

ข. ความหนาแน่นสูง ใช้ในการดูดซับแก๊สและไอระเหย

### 9.2.5 แบ่งตามชนิดของสารที่ถูกดูดซับ

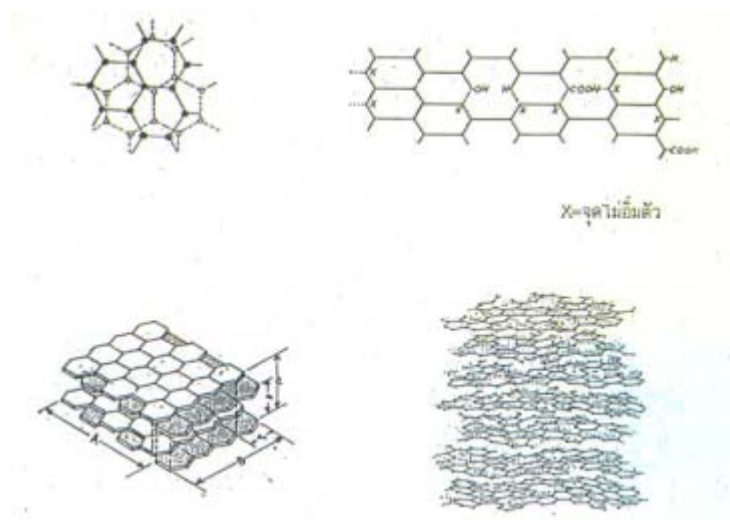
ก. gas adsorbents หมายถึงถ่านกัมมันต์ที่ใช้ในการดูดซับแก๊สพิษ กลิ่นและไอระเหยของสารอินทรีย์ ส่วนใหญ่เป็นถ่านกัมมันต์ที่ได้จากการกระตุ้นถ่านที่ได้จากเมล็ดผลไม้และถ่านไม้ที่เผาที่ความดันสูง

ข. color adsorbents หมายถึงถ่านกัมมันต์ที่ใช้ฟอกสี เป็นถ่านกัมมันต์ที่ได้จากการกระตุ้นถ่านที่ได้จากถ่านไม้ ฆานอ้อย ถ่านแกลบ ถ่านจากหินน้ำมันและถ่านจากกากน้ำตาล

ค. metal adsorbents หมายถึงถ่านกัมมันต์ที่ทำหน้าที่แยกโลหะต่าง ๆ เช่น ถ่านที่ใช้ในการแยกทอง เงิน และแพลตินัม จากแร่

### 9.3 โครงสร้างทางเคมีของถ่านกัมมันต์

สารจำพวกถ่านหรือถ่านกัมมันต์จัดเป็นคาร์บอนที่มีโครงสร้างแบบอัญรูป (amorphous carbon) และมีโครงสร้างเป็นผลึกคล้ายผลึกกราฟไฟต์อยู่บ้าง จึงมีชื่อเรียกว่า crystallite จากการศึกษาด้วยเอกซเรย์พบว่าอะมอร์ฟัสคาร์บอนประกอบด้วยระนาบแบนราบของอะตอมของคาร์บอนเรียงตัวอยู่ในเสกซะโกนัลแลททิซ แต่ละอะตอมของคาร์บอนยกเว้นอะตอมที่อยู่บริเวณขอบจะสร้างพันธะโควาเลนต์กับอะตอมคาร์บอนข้างเคียงอีก 3 อะตอม โดยใช้ซิกมาอเล็กตรอนสร้างพันธะเดี่ยว (single bond) อเล็กตรอนที่เหลืออีก 1 ตัว เป็นไพออิเล็กทรอนิกส์ใช้ในการสร้างพันธะคู่ (double bond) แต่โดยทั่วไปถ่านหรือถ่านกัมมันต์มีอิเล็กทรอนิกส์ไม่ครบคู่ คาร์บอนบางอะตอมจึงต้องรับอิเล็กทรอนิกส์ดังกล่าวไว้ ทำให้มีความหนาแน่นประจุสูง อะตอมดังกล่าวจึงปล่อยให้อิเล็กทรอนิกส์เคลื่อนที่ไปยังอะตอมข้างเคียงเพื่อลดความหนาแน่นประจุ ทำให้โครงสร้างเสถียรขึ้น แต่ละระนาบของคาร์บอนมีระยะห่างประมาณ 0.335 นาโนเมตร มีแรงแวนเดอร์วาลส์เป็นแรงยึดเหนี่ยวระหว่างชั้นซึ่งมีความแข็งแรงไม่มากนัก ระยะระหว่างอะตอมแต่ละอะตอมภายในชั้นประมาณ 0.144 นาโนเมตร (ดังแสดงในภาพประกอบ 1-6)



ภาพประกอบ 1-6 แสดงโครงสร้างของถ่านกัมมันต์

ที่มา: บุญชัย, 2537

## 10. แก๊สโอโซน

โอโซนเป็นอัญรูปหนึ่งของออกซิเจน มีความหนาแน่นเป็น 1-1.5 เท่า ของความหนาแน่น ออกซิเจนมีน้ำหนักโมเลกุล 48.00 กรัมต่อโมล เป็นแก๊สที่ไม่เสถียรที่ความดันบรรยากาศ อากาศที่มี แก๊สโอโซนผสมอยู่ (ozonized air) จะมีกลิ่นฉุนแสบจมูก ลักษณะกลิ่นที่ฉุนนี้สามารถรู้สึกได้ใน บรรยากาศหลังจากที่มีฟ้าแลบและรอบ ๆ การดิสชาร์จไฟอื่น ๆ โอโซนในปริมาณความเข้มข้นสูง ๆ ที่ระดับอุณหภูมิก่อกติในสถานะแก๊สจะมีสีน้ำเงินอ่อน และหากควบแน่นในรูปของของเหลวมีสีน้ำเงินเข้มซึ่งไม่เสถียรอย่างมากและจะทำให้ระเบิดได้ ในช่วงอุณหภูมิก่อกติ 0-30 °C แก๊สโอโซนละลายใน น้ำได้ดีกว่าแก๊สออกซิเจนประมาณ 10 เท่า ในสารละลายน้ำกลิ่นโอโซนจะมีค่าครึ่งชีวิตประมาณ 165 นาที

การใช้งานของโอโซนจะถูกนำไปใช้เป็นหลักในกระบวนการต่าง ๆ เช่น

- บำบัดน้ำในสระว่ายน้ำ
- บำบัดน้ำดื่มและน้ำที่ใช้งานในระบบต่าง ๆ
- บำบัดน้ำแร่
- ควบคุมกลิ่นเหม็น
- ใช้ในกระบวนการออกซิเดชันในอุตสาหกรรมเคมี
- การบำบัดน้ำสำหรับฟาร์มเลี้ยงปลา
- การบำบัดน้ำในอ่างเก็บน้ำ



แก๊สโอโซนมีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาเคมีทั้งในน้ำ สารละลาย และอากาศ มีความสามารถในการรับอิเล็กตรอนจากสารอื่นเพิ่มเข้ามาได้อีก ทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (oxidation) โดยตัวเองทำหน้าที่เป็นตัวออกซิไดส์ (oxidize) อย่างแรงในบรรดาตัวออกซิไดส์ทางเคมีที่มีอยู่มากมาย นับว่าโมเลกุลของโอโซนมีความสามารถสูงสุดเป็นอันดับสองรองลงมาจากโมเลกุลของแก๊สฟลูออรีน (fluorine) และเป็นอันดับสี่ถ้านับรวมอนุมูลไฮดรอกซิล (hydroxyl radical) และอะตอมเดี่ยวของออกซิเจน (oxygen atom) โดยมีค่าศักย์ไฟฟ้า 2.08 โวลต์ สูงกว่า แก๊สคลอรีน (chlorine) 1.52 เท่า ดังตาราง 1-3

ตาราง 1-3 ค่าความต่างศักย์รีดอกซ์ของตัวออกซิไดส์ต่าง ๆ

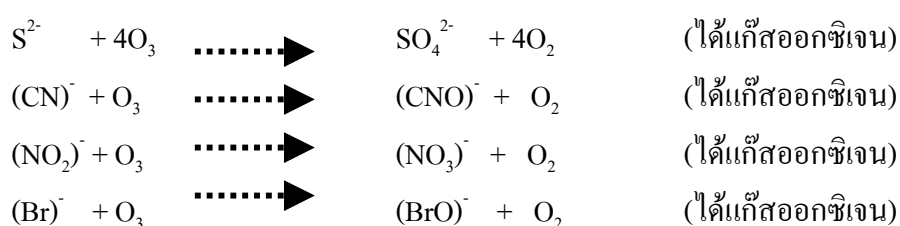
ตัวออกซิไดส์	อีโอพี* (โวลต์)	เทียบกับคลอรีน (เท่า)
แก๊สฟลูออรีน (F <sub>2</sub> )	3.06	2.25
อนุมูลไฮดรอกซิล (OH <sup>•</sup> )	2.8	2.05
อะตอมของออกซิเจน (O)	2.42	1.78
โอโซน (O <sub>3</sub> )	2.08	1.52
ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	1.49	1.30
แก๊สคลอรีน (Cl <sub>2</sub> )	1.36	1.0
แก๊สออกซิเจน (O <sub>2</sub> )	1.23	0.90

(\*อีโอพี = EOP = Electrochemical oxidation potential = ค่าความต่างศักย์รีดอกซ์)

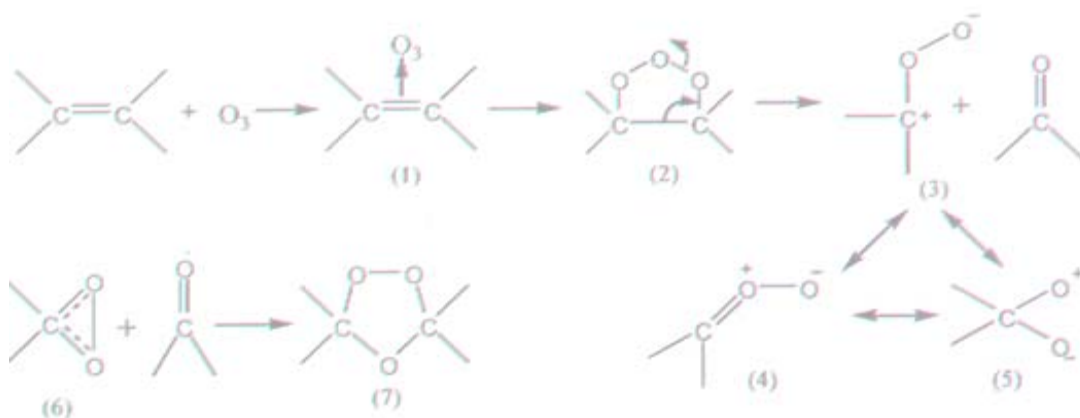
ที่มา: สุรพล, 2543

การทำปฏิกิริยาเคมีกับสารต่าง ๆ จะเกิดปรากฏการณ์ที่แตกต่างกันไปตามชนิดของสาร สภาพของแก๊สโอโซนที่อยู่ในอากาศหรือสารละลาย สารที่มีอิเล็กตรอนมากหรือตัวรีดิวซ์ เช่น ซัลไฟด์ (HS<sup>-</sup>) ไนไตรต์ (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) โบรไมด์ (Br<sup>-</sup>) ไอโอดีน (I<sup>-</sup>) ไซยาไนด์ (CN<sup>-</sup>) ไซโอไซยาไนด์ (CNS<sup>-</sup>) และธาตุทุกชนิด ยกเว้นฟลูออไรด์ในตารางธาตุก็จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยตรงไปตรงมา มีการเติมออกซิเจนเข้าไปและส่วนมากจะได้แก๊สออกซิเจนเกิดขึ้นมา

เช่น



ส่วนปฏิกิริยาออกซิเดชันกับสารอินทรีย์หรือสารอินทรีย์ที่มีโลหะ โดยเฉพาะโอโซนที่ละลายในน้ำ อาจเกิดปฏิกิริยาที่ไม่มีแก๊สออกซิเจนเหลืออยู่ เพราะโมเลกุลของแก๊สโอโซนจะเข้าร่วมตัวเป็นรูปวงแหวนที่เรียกว่า ปฏิกิริยาไดโพลไซโคลแอดดิชัน (dipolar cyclo-addition) ซึ่งมักเกิดขึ้นกับสารประกอบอะโรมาติก (aromatic compound) ถ้าเป็นพวกอัลคีน (alkenes) ก็จะเกิดปฏิกิริยาแทนที่อิเล็กโตรฟิลิก (electrophilic substitution reaction) โดยเกิดขึ้นตรงพันธะคู่ของอะตอมของคาร์บอนซึ่งมีอิเล็กตรอนอยู่มาก (Langlais et al., 1991) ทำให้เกิดสารหรือปฏิกิริยาระหว่างกลาง (intermediate) ที่ไม่คงตัวกลายเป็นโมลโซไนด์ (molozonides) ซวิตเทอร์เรียน (zwitterions) และโอโซน (ozonides) ปฏิกิริยาทั้งสองนี้แตกต่างกับการเกิดออกซิเดชันธรรมดา เพราะแก๊สโอโซนจะไม่แตกตัวออกเป็นอะตอมเดี่ยวหรือโมเลกุลของออกซิเจนก่อน เนื่องจากการเข้าทำปฏิกิริยาเคมีของโอโซนกับสารอื่นเกิดขึ้นเร็วกว่าการแตกตัวของแก๊สโอโซน



(1) = อัลคีน      (2) = โมลโซไนด์      (3), (4), (5) = เรโซแนนซ์ 3 รูปแบบของซวิตเทอร์เรียน  
(6) = แทนสูตร 3 รูปแบบของซวิตเทอร์เรียน      (7) = โอโซนไนด์

สำหรับแก๊สโอโซนซึ่งละลายอยู่ในน้ำยังสามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นทางอ้อมจากอนุมูลอิสระ โดยโมเลกุลของน้ำบางส่วนแตกตัวออกเป็นอนุมูลไฮดรอกซี ( $\text{OH}^\bullet$ ) แล้วทำปฏิกิริยากับโอโซนกลายเป็นอนุมูลอิสระพวกซูเปอร์ออกไซด์ (superoxide radical) และอนุมูลไฮดรอกซิล ซึ่งเป็นตัวออกซิไดส์ที่แรงกว่าโอโซนแล้วจึงเข้าทำปฏิกิริยากับสารอื่นอีกที จะเห็นได้ว่าปฏิกิริยาเคมีของโอโซนถึงแม้ว่าโดยพื้นฐานจะอาศัยการออกซิเดชัน แต่บางครั้งกว่าจะสิ้นสุดกระบวนการก็อาจมีความซับซ้อนหลายขั้นตอน นอกจากจะขึ้นกับสารที่จะทำปฏิกิริยายังขึ้นกับสภาพความเป็นกรด-ด่าง (pH) ความเข้มข้น ระยะเวลาในการสัมผัส อุณหภูมิ และความชื้น

### งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

พรพิมล (พรพิมล ฉัตรปญญานนท์, 2545) ได้ทำการศึกษาประสิทธิภาพของการกำจัดสีในน้ำเสียสังเคราะห์ของสีรีแอกทีฟ โดยใช้ปฏิกิริยาออกซิเดชันของโอโซนร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยา คือ ถ่านกัมมันต์ จากการทดลองพบว่าปฏิกิริยาออกซิเดชันของโอโซนสามารถกำจัดสีได้เป็นอย่างดีและกำจัด COD ได้เป็นบางส่วน และเมื่อใช้โอโซนร่วมกับถ่านกัมมันต์คาดว่าประสิทธิภาพการบำบัดสีและ COD จะเพิ่มขึ้น

พีรจิต (พีรจิต วิทยา, 2545) ได้ศึกษาพบว่า สารประกอบกำมะถันที่ถูกออกซิไดส์ด้วยโอโซนมีร้อยละการเกิดปฏิกิริยาไม่เท่ากัน โดยผลการศึกษาแสดงว่า p-thiocresol และ dibutyl sulfide ถูกออกซิไดส์ได้ดีในขณะที่ dibutyl disulfide และ dibenzothiophene เกิดปฏิกิริยาได้ต่ำมาก ซึ่งปัจจัยสำคัญที่ส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันคือประจุลบบนอะตอมกำมะถัน ผลของตำแหน่ง ขนาด และรูปร่างของโครงสร้าง (steric effect) และพบว่า dibutyl sulfide เมื่อถูกออกซิไดส์ด้วยโอโซนมากเกินไปจะเปลี่ยนไปอยู่ในรูป dibutyl sulfoxide และ dibutyl sulfone

Hai Mei (Hai Mei et al, 2002) ได้ศึกษาการลดสารกำมะถันในน้ำมันดีเซลโดยใช้วิธีการออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาร่วมกับอัลตราโซนิก และตามด้วยการสกัดด้วยตัวทำละลาย ในสารกำมะถันตัวอย่างคือ dibenzothiophene ซึ่งสามารถออกซิไดส์ได้ในปริมาณมากโดยใช้ระยะเวลาไม่นานนัก ผลจากการทดลองพบว่าประสิทธิภาพในการขจัดสารประกอบกำมะถันได้ใกล้เคียงหรือมากกว่าร้อยละ 99 ที่อุณหภูมิห้องและความดันบรรยากาศ

เขาวนาฏ (เขาวนาฏ ยกรัตน์, 2544) ได้ศึกษาการลดสารกำมะถันในน้ำมันดีเซลโดยกระบวนการออกซิเดชันและสกัดด้วยตัวทำละลาย พบว่ามีความเป็นไปได้ที่จะพัฒนากระบวนการลดสารกำมะถันในน้ำมันดีเซลด้วยกระบวนการออกซิเดชันฟิวไรเซชัน (oxydesulfurization) จากระดับห้องปฏิบัติการมาสู่ระดับอุตสาหกรรม ซึ่งประสิทธิภาพการขจัดสารกำมะถันจะขึ้นอยู่กับประสิทธิภาพใน 2 หน่วยปฏิบัติการสำคัญ คือ หน่วยออกซิเดชันและหน่วยสกัด ผลการทดลองสรุปได้ว่าการดำเนินการนี้สามารถลดปริมาณสารกำมะถันในน้ำมันดีเซลลงให้เหลือน้อยกว่าร้อยละ 0.05 โดยน้ำหนักได้ตามเกณฑ์มาตรฐานกระทรวงพาณิชย์

National Petrochemical & Refiners Association โดย Avidan และ Cullen, 2001 ได้นำเสนอการลดสารกำมะถันจากกระบวนการออกซิเดชันโดยการใช้ Ultrasonic ร่วมกับตัวออกซิ-ไดต์ และการสกัดด้วยตัวทำละลายรวมถึงการแยกคืนตัวทำละลายและนำกลับมาใช้ใหม่ พบว่าการทดลองป้อนน้ำมันดีเซลซึ่งประกอบด้วยสารกำมะถันประมาณ 3000 ppm เข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ Ultrasonic ทำให้ปริมาณสารกำมะถันลดลงเหลือต่ำกว่า 15 ppm และมีการเพิ่มขึ้นของดัชนีซีเทน (cetane index) ซึ่งเพิ่มระหว่างค่า 9-15 ส่วนสมบัติอื่น ๆ ที่เปลี่ยนไป คือ การเพิ่มขึ้นของจุดไหลเท (pour point) ประมาณ 20 °F CCR (Conradson Carbon Residue) ลดลง 1%, สี (ASTM) ลดลง แต่ไม่มีการเปลี่ยนแปลงของจุดวาบไฟ (flash point) และผลได้มีค่าประมาณร้อยละ 100 โดยปริมาตร

สุเมธ (สุเมธ ชวเดช, 2543) ศึกษาการกำจัดสารอินทรีย์และสีโดยใช้กระบวนการโอโซนในชั้นเชิงเร่งปฏิกิริยาพบว่า โอโซนสามารถบำบัดน้ำเสียจากโรงกลั่นวิสกีได้ทั้งในส่วนของ % COD และสี โดยประสิทธิภาพในการบำบัดจะเพิ่มขึ้นเมื่อ hydraulic retention time หรือ ozone flow rate เพิ่มขึ้น และเมื่อใช้เหล็กออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (impregnation บน alumina ball) ก็จะทำให้โอโซนมีประสิทธิภาพในการบำบัดสูงขึ้น เนื่องจากโอโซนจะสลายตัวเป็นอนุมูลอิสระ (free radical) หลายชนิด เช่น  $\text{OH}^\bullet$  (hydroxyl)  $\text{HO}_3^\bullet$ ,  $\text{HO}_4^\bullet$ , และ  $\text{O}_2^-$  (super oxide) โดยไฮดรอกซิลจะเป็นรูปฟอร์มของอนุมูลอิสระที่รุนแรงมากที่สุดในการทำปฏิกิริยากับสารประกอบอินทรีย์

NPRA (Bonde et al, 2000) ได้เสนอกรรมวิธีกำจัดสารกำมะถันด้วยกระบวนการ selective oxidation and extractian และได้สรุปทางเลือกการใช้ระบบออกซิเดชันเป็น peroxyacetic acid เชิงเร่งปฏิกิริยา (catalyzed peroxyacetic acid) และได้เลือก dibenzothiophene เป็นสารประกอบตัวอย่างในการศึกษาขั้นตอนการออกซิเดชันด้วยระบบ peroxyacetic acid เชิงเร่งปฏิกิริยา และพบว่าไม่มีสารประกอบ intermediate ประเภท sulfoxide และปฏิกิริยาออกซิเดชันเป็นไปตามปริมาณสัมพันธ์กับ peracid ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 100°C ที่ความดันบรรยากาศในเวลาไม่ถึง 25 นาที

นอกจากนี้ NPRA ได้สรุปว่ากระบวนการ conversion extraction desulfurization มีความเป็นไปได้และเป็นทางเลือกที่สามารถแข่งขันกันได้ในด้านราคากับกระบวนการ hydrodesulfurization (HDS) ซึ่งอาจจะดำเนินการเป็นกระบวนการเดี่ยวแบบเอกเทศหรือกระบวนการสืบเนื่องต่อจากกระบวนการ HDS เพื่อผลิตเป็นเชื้อเพลิงชนิด ultra-low sulfur ซึ่งอาจถูกบังคับใช้โดย United State Environment Protection Agency ดังแสดงในตาราง 1-4

ตาราง 1-4 การเปรียบเทียบข้อกำหนดที่สำคัญของน้ำมันดีเซลในอากาศยาน

		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

นริศและคณะ (นริศ และคณะ, 2541) ได้ศึกษาถึงความเป็นไปได้ในการกำจัดสารกำมะถันในห้องปฏิบัติการ โดยเลือกโอโซนเป็นตัวออกซิไดส์ เนื่องจากโอโซนเป็นตัวออกซิไดส์ที่รุนแรงมากและอยู่ในสถานะแก๊ส ซึ่งจะแยกออกจากร้ำมันโดยธรรมชาติและไม่ทำให้มีปัญหาในการแยกตัวออกซิไดส์ออกจากน้ำมัน สำหรับตัวทำละลายเลือกเมทานอล เพราะเป็นสารที่ละลายได้เพียงบางส่วนกับน้ำมัน, ราคาถูก, หาได้ง่าย, จุดเดือดในการกลั่นแยกเมื่อผ่านการสกัดแล้วมีค่าต่ำ และมีความหนาแน่นที่แตกต่างจากน้ำมันดีเซล โดยสามารถแยกชั้นออกจากกันได้เมื่อตั้งทิ้งไว้

Collins และคณะ (Collins et.al, 1997) ศึกษาการขจัดสารกำมะถันโดยใช้ปฏิกิริยาออกซิเดชันในน้ำมันเชื้อเพลิงโดยใช้ hydrogen peroxide และ heteropolyanion เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่า การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา hydrogen peroxide กับปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยใช้ dibenzothiophene เป็นสารตัวอย่าง การทดลองได้ผลการออกซิไดส์ของ dibenzothiophene เกือบ 100% และได้นำวิธีการดังกล่าวมาใช้กับ Gas Oil พบว่าสารประกอบกำมะถันถูกออกซิไดส์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าว สารประกอบกำมะถันที่ถูกออกซิไดส์แล้วสามารถแยกออกจากระบบน้ำมันโดยใช้กระบวนการดูดซับบนซิลิกาเจล (silica gel)

Zannikos (Zannikos et. al, 1995) ศึกษาการขจัดสารกำมะถันของเชื้อเพลิงปิโตรเลียมโดยกระบวนการออกซิเดชันและการสกัดด้วยตัวทำละลาย พบว่า กำมะถันเชื้อเพลิงปิโตรเลียมสามารถจะถูกออกซิไดส์จาก divalent state (sulfide) ไปเป็น hexavalent (sulfone) โดยจะไม่มีผลต่อการตกค้างของสารออกซิเดชัน และใช้ตัวทำละลายเมทานอลเป็นตัวทำละลาย เนื่องจากไม่มีผลต่อการสกัดสารประกอบกำมะถันที่ไม่ถูกออกซิไดส์ (unoxidized sulfur compound) จากการใช้กรรมวิธีร่วมกันทั้ง 2 กระบวนการสามารถขจัดสารประกอบกำมะถันออกได้ร้อยละ 90 ของกำมะถันที่มีอยู่ในเชื้อเพลิงปิโตรเลียม

### วัตถุประสงค์ของโครงการ

1. เพื่อศึกษากระบวนการออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาของสารประกอบกำมะถันในน้ำมันดีเซล โดยใช้โอโซนเป็นตัวออกซิไดส์และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาประกอบการเกิดปฏิกิริยา
2. เพื่อศึกษาอิทธิพลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีผลต่อกระบวนการออกซิเดชัน
3. เพื่อศึกษาอิทธิพลของแฟกเตอร์ดำเนินการในกระบวนการลดสารกำมะถันด้วยกระบวนการออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยา

### ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. สามารถรู้และเข้าใจกรรมวิธีการลดปริมาณสารกำมะถันในน้ำมันดีเซล โดยกระบวนการออกซิเดชันซึ่งใช้โอโซนเป็นตัวออกซิไดส์ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยา
2. ทราบถึงอิทธิพลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีผลต่อกระบวนการออกซิเดชัน รวมถึงแฟกเตอร์ดำเนินการ เช่น retention time หรือระยะเวลาที่เกิดการสัมผัสระหว่างน้ำมันดีเซลกับโอโซน
3. นำข้อมูลที่ได้ไปใช้ในการพัฒนาปรับปรุงอย่างมีประสิทธิภาพในการลดปริมาณสารกำมะถันในน้ำมันดีเซล