

บทที่ 1

บทนำ

บทนำต้นเรื่อง

โรงกลั่นน้ำมันผาง ตั้งอยู่ที่อำเภอผาง จังหวัดเชียงใหม่ ดำเนินการโดยกองกลั่นปิโตรเลียม ศูนย์พัฒนาปิโตรเลียมภาคเหนือ กรมการพลังงานทหาร เป็นโรงกลั่นที่ทำการกลั่นน้ำมันดิบจาก แหล่งน้ำมันที่ขุดพบในพื้นที่ใกล้เคียง โดยผลิตภัณฑ์ที่ได้จะมีช่วงอุณหภูมิจุดเดือดต่างๆ ได้แก่ แนฟทา (naphtha), น้ำมันก๊าด (kerosene), น้ำมันดีเซล (diesel oil) และผลิตภัณฑ์จากส่วน กลั่นหนักอื่นๆ แต่เนื่องจากผลิตภัณฑ์ที่ได้บางชนิดยังไม่สามารถนำไปใช้งานได้โดยตรงเนื่องจาก ไม่ผ่านเกณฑ์บางประการที่ควบคุมโดยกฎหมาย เช่น น้ำมันดีเซล ซึ่งจะมีปริมาณกำมะถันในน้ำ มันมากกว่าเกณฑ์ขั้นต่ำที่กระทรวงพาณิชย์กำหนดให้มีได้ โดยกระทรวงพาณิชย์กำหนดคุณภาพ ให้มีสารกำมะถันไม่เกิน 0.05 % โดยน้ำหนัก และผลจากการที่สารประกอบกำมะถันในน้ำมัน ดีเซลจะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst) ที่ใช้ในกระบวนการผลิตเสื่อมคุณภาพ และเมื่อเผาไหม้ แล้วจะให้กำมะถันไดออกไซด์ (SO_2) และกำมะถันไตรออกไซด์ (SO_3) ซึ่งเมื่อปล่อยสู่บรรยากาศจะมีผลเสียที่ก่อให้เกิดมลภาวะอากาศเป็นพิษ เมื่อรวมตัวกับน้ำที่เกิดในปฏิกิริยาเผาไหม้จะก่อให้เกิด กรดซัลฟิวรัส (sulfurous) และกรดซัลฟิวริก (sulfuric) ทำให้ส่วนของเครื่องยนต์ที่เย็นลงเกิดการกัดกร่อน (ปรอทโมซีย์ และนุรักร์, 2543) ด้วยเหตุผลเหล่านี้จึงจำเป็นต้องมีการจัดสรร ประกอบกำมะถันออก และเนื่องจากปัญหาการลดสารกำมะถันในน้ำมันดีเซลของโรงกลั่นส่วนใหญ่เป็นกระบวนการไฮโดรดีซัลฟิวไรเซชัน (hydrodesulfurization) ซึ่งต้องใช้แก๊สไฮโดรเจน โดย ดำเนินการภายใต้อุณหภูมิและความดันสูงร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งสารกำมะถันจะเกิดเป็นแก๊ส ไฮโดรเจนซัลไฟด์ ดังนั้นการลงทุนและค่าใช้จ่ายในการปฏิบัติงานในกระบวนการนี้จึงมีค่าสูงมาก รวมทั้งการดำเนินการในกระบวนการนี้ขึ้นอยู่กับปัจจัยหลายชนิด เช่น ปริมาณไฮโดรเจนที่สูงเพื่อ ควบคุมการเกิดปฏิกิริยา ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาและวัสดุป้อน เป็นต้น และกระบวนการนี้ยังมีข้อ จำกัดในอีกหลายประการ ที่สำคัญคือไม่สามารถลดปริมาณสารกำมะถันให้มีค่าต่ำมากโดยที่ยังมี ความคุ้มค่าทางเศรษฐศาสตร์อยู่ ดังนั้นจึงมีการทดลองวิจัยในการหากระบวนการจัดสรร กำมะถันแบบอื่นๆ เพื่อทดแทนและเสริมสร้างประสิทธิภาพในการลดสารกำมะถันในน้ำมันดีเซล อย่างต่อเนื่อง

กรมการพลังงานทหารในฐานะที่เป็นหน่วยงานที่รับผิดชอบภารกิจในการผลิตน้ำมันดิบ และกลั่นน้ำมัน ให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีคุณภาพ และเป็นไปตามมาตรฐานที่กระทรวงพาณิชย์กำหนด ได้ทำการวิจัยการขจัดสารกำมะถันในน้ำมันดีเซลในระดับห้องปฏิบัติการร่วมกับภาควิชาวิศวกรรมเคมี มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ตั้งแต่ปี 2541 และในระดับทดลอง (demonstration unit) ณ โรงกลั่นน้ำมันฝาง อำเภอฝาง จังหวัดเชียงใหม่ โดยในงานวิจัยนี้ผู้วิจัยต้องการที่จะเสนอแนวทางการขจัดสารกำมะถันแบบออกซิไดซ์เฟอโรเซชัน (oxydesulfurization) โดยใช้แก๊สไอโซนเป็นตัวออกซิไดซ์ กระบวนการนี้อาศัยปฏิกิริยาออกซิเดชันเพื่อเปลี่ยนสารประกอบกำมะถันในน้ำมันซึ่งโดยธรรมชาติเป็นสารประกอบแบบไม่มีขั้ว (nonpolar) เช่นเดียวกับสารไฮโดรคาร์บอนส่วนใหญ่ ให้เปลี่ยนเป็นสารประกอบกำมะถันในรูปอื่นที่มีความเป็นขั้วสูงมากขึ้น และมักมีจุดเดือดเพิ่มขึ้น จากนั้นจะใช้วิธีการสกัดแยกออกโดยใช้ตัวทำละลายที่มีขั้วมาแยก (ชาคริต และคณะ, 2541; เยานาญ, 2544) จุดเด่นของกระบวนการนี้อยู่ที่สภาวะของการปฏิบัติงานใกล้เคียงกับสภาวะบรรยากาศ ไม่ต้องใช้แก๊สไฮโดรเจน ซึ่งอาจใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมหรือไม่ใช้ก็ได้ ถึงแม้ว่าประสิทธิภาพในการขจัดกำมะถันวิธีนี้จะขึ้นอยู่กับปัจจัยหลายชนิด แต่ชนิดของตัวออกซิไดซ์ก็เป็นปัจจัยหลักที่มีผลต่อประสิทธิภาพการขจัดสูงมาก ในงานวิจัยนี้ไอโซนถูกเลือกนำมาใช้เนื่องจากไอโซนมีความว่องไวต่อปฏิกิริยาสูง ซึ่งเป็นสมบัติที่สำคัญในการเป็นตัวออกซิไดซ์ อีกทั้งจะไม่ปนเปื้อนในผลิตภัณฑ์สุดท้าย เนื่องจากความไม่เสถียรของตัวเองและมีสถานะเป็นแก๊สซึ่งแยกออกจากน้ำมันที่เป็นของเหลวโดยธรรมชาติอยู่แล้ว

ถึงแม้ว่าประสิทธิภาพการใช้ไอโซนในการขจัดกำมะถันจะให้ผลที่น่าพอใจในระดับหนึ่ง แต่กลไกการเกิดปฏิกิริยาที่เป็นส่วนสำคัญต่อการพัฒนากระบวนการ ยังไม่ได้มีการศึกษาอย่างชัดเจน ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงต้องการศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในกระบวนการนี้ และผลสืบเนื่องที่จะมีต่อในขั้นตอนการสกัดสารประกอบกำมะถันโดยใช้ตัวทำละลาย ผลจากการศึกษาจากงานวิจัยนี้จะเป็นแนวทางที่จะทำให้มีความเข้าใจในกลไกการเกิดปฏิกิริยาและสามารถนำไปสู่การพัฒนากระบวนการขจัดกำมะถันจากน้ำมันได้อย่างเป็นระบบ และมีประสิทธิภาพต่อไป

ตรวจเอกสาร

1. น้ำมันดีเซล (diesel oil)

เครื่องยนต์ดีเซลเป็นเครื่องยนต์แรงอัดสูง และจุดระเบิดเอง (high compression, self ignition engine) ซึ่งการจุดระเบิดของเชื้อเพลิงเกิดขึ้นจากความร้อนจากแรงอัดสูงของอากาศใน

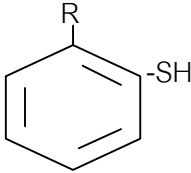
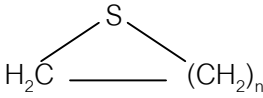
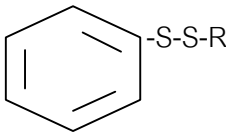
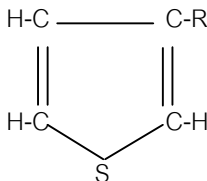
กระบอกสูบโดยไม่ต้องใช้หัวเทียน วงจรของเครื่องยนต์ประกอบด้วยชั้นตอน การส่งอากาศเข้าไปในห้องเผาไหม้ การอัดอากาศภายในกระบอกสูบ การฉีดเชื้อเพลิงเป็นฝอยเข้าไปเผาไหม้ทันที การขยายตัวของแก๊สจากการเผาไหม้ และการปล่อยแก๊สจากการเผาไหม้ออกไป

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

2. สารประกอบกำมะถัน

สารประกอบกำมะถันในน้ำมันดิบอาจมีปริมาณกำมะถันได้ตั้งแต่ 0.04 % ถึง 7.5 % โดยน้ำหนักขึ้นอยู่กับชนิดของน้ำมันดิบ (ปราโมชย์ และนุรักษ์, 2543; Gary and Handwerk, 1994) สำหรับน้ำมันดิบที่มีกำมะถันสูง ปริมาณน้ำหนักกำมะถันที่วิเคราะห์ได้อาจดูไม่สูงนัก แต่จำนวนสารประกอบที่มีกำมะถันอยู่ด้วยจะมีสูงมาก ตัวอย่างเช่นน้ำมันดิบที่มีเนื้อกำมะถันอยู่ 5 % โดยน้ำหนัก อาจมีจำนวนโมเลกุลของสารประกอบที่มีกำมะถันเป็นส่วนประกอบอยู่ด้วยมากถึง 50 % ของสารประกอบทั้งหมดที่มีอยู่ในน้ำมัน และมักปรากฏว่าน้ำมันที่มีความถ่วงจำเพาะสูงจะมีปริมาณกำมะถันสูงไปด้วย แต่ก็ไม่แน่นอนนัก สารกำมะถันในน้ำมันดิบมักมีโครงสร้างยุ่งยากซึ่งจะสลายตัวเมื่อถูกความร้อน ให้แก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H_2S) และสารอินทรีย์กำมะถันอื่นที่มีโครงสร้างง่ายกว่า (organic sulfur compounds) สารประกอบกำมะถันในน้ำมันดิบส่วนใหญ่มีจุดเดือดสูง จึงมักอยู่ในส่วนหนักๆ เช่น ส่วนที่เป็นน้ำมันดีเซลและน้ำมันเตา ในทางอุตสาหกรรมน้ำมัน แบ่งสารประกอบกำมะถันออกเป็นสองประเภท คือ ประเภทที่มีฤทธิ์กัดกร่อน และประเภทไม่มีฤทธิ์กัดกร่อน สารประกอบกำมะถันที่มีฤทธิ์กัดกร่อนได้แก่แก๊สไข่เน่าและสารประกอบพวกเมอร์แคปแทน (mercaptans) แก๊สไข่เน่ามีจุดเดือด $-62\text{ }^{\circ}C$ และละลายอยู่ในผลิตภัณฑ์เบาๆ ที่กลั่นออกมาได้ นอกจากจะเป็นกรดอ่อนแล้วยังมีพิษอย่างรุนแรง ซึ่งจำเป็นต้องกำจัดออกจากผลิตภัณฑ์ให้หมดสิ้น ส่วนสารประกอบพวกเมอร์แคปแทน ซึ่งมีสูตรทั่วๆ ไปว่า $R-S-H$ (R แทนหมู่อัลคิล) ยิ่งเล็กก็จะมีฤทธิ์กัดกร่อนมากโดยเฉพาะกับทองแดง เช่น เมทิลเมอร์แคปแทน (CH_3-S-H) และ เอทิลเมอร์แคปแทน (C_2H_5-S-H) สารทั้งสองนี้มีกลิ่นเหม็นมาก สารประกอบกำมะถันที่ไม่มีฤทธิ์กัดกร่อนได้แก่สารพวกเมอร์แคปแทนอื่นๆ ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง ซัลไฟด์ (sulfides) ไดซัลไฟด์ (disulfides) และไทโอฟิน (thiophenes) เป็นต้น แสดงดังตาราง 1 ตัวอย่างประเภทของสารประกอบกำมะถันในน้ำมัน

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	

3. กระบวนการขจัดสารกำมะถันในน้ำมันดีเซล

3.1 กระบวนการขจัดกำมะถันด้วยไฮโดรเจน (hydrotreater / hydrodesulfurization)

การปรับปรุงคุณภาพน้ำมันโดยใช้ไฮโดรเจนในช่วงแรกของอุตสาหกรรมน้ำมันไม่ค่อยให้ความสนใจมากนัก เนื่องจากไฮโดรเจนมีราคาแพง แต่ภายหลังได้มีการพัฒนากระบวนการที่ใช้แล้วได้ผลดีขึ้นโดยปรับคุณภาพด้วยไฮโดรเจน ได้มีการค้นพบน้ำมันดิบที่มีกำมะถันมากขึ้น และมีการออกข้อกำหนดเกี่ยวกับคุณภาพของผลิตภัณฑ์ที่เข้มงวดขึ้น จึงจำเป็นต้องมีการขจัดกำมะถันในโรงกลั่น อีกประการหนึ่งคือ การที่สามารถผลิตไฮโดรเจนจากกระบวนการรีฟอร์มมิง (reforming) โดยอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งทำให้ได้ไฮโดรเจนในปริมาณที่มากขึ้นและมีราคาถูก และประการสำคัญของการขจัดกำมะถันด้วยไฮโดรเจนคือ ไฮโดรเจนจะเข้าไปทำปฏิกิริยากับกำมะถันโดยตรงเกิดเป็นแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ (แก๊สไข่เน่า) และการสูญเสียผลได้ (yield loss) จะน้อยมาก ซึ่งเป็นข้อเด่นเมื่อเทียบกับกระบวนการอื่น จึงได้มีการพัฒนากระบวนการลดกำมะถันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่ๆ เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของการขจัดกำมะถัน

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

การใช้ไฮโดรเจนในกระบวนการและผลกระทบต่ออุณหภูมิในเครื่องปฏิกรณ์

ก. ปริมาณไฮโดรเจนที่ต้องใช้ในกระบวนการนี้

ในกระบวนการนี้แก๊สไฮโดรเจนจะใช้หมดไปกับสาเหตุ 3 ประการคือ

(1) ปฏิกิริยาเคมี (chemical hydrogen consumption) ได้แก่

- 1.1 ทำปฏิกิริยากับกำมะถัน ซึ่งจะใช้ไฮโดรเจน 2-3 โมลต่อ 1 อะตอมกำมะถัน
- 1.2 ทำปฏิกิริยากับไนโตรเจน ซึ่งจะใช้ไฮโดรเจน 4 โมลต่อ 1 อะตอมกำมะถัน
- 1.3 ทำปฏิกิริยากับโอเลฟินส์ ซึ่งจะใช้ไฮโดรเจน 1 โมลต่อ 1 แขนโอเลฟินส์ในโมเลกุล
- 1.4 ทำปฏิกิริยากับสารอะโรแมติก และเกิดปฏิกิริยาแตกตัวอื่นๆ

(2) ไฮโดรเจนหายไป จากการที่บางส่วนละลายปนติดไปกับน้ำมันที่ออกจากกระบวนการ

ซึ่งจะแยกตัวออกในอุปกรณ์แยกความดันต่ำและในหอกลั่น และเข้าสู่ระบบเชื้อเพลิงในโรงกลั่นต่อไป ปริมาณไฮโดรเจนที่หายไปในระบบวนการนี้มีค่าประมาณ 0.0013 % โดยน้ำหนัก

(3) ไฮโดรเจนหายไปจากการรั่วไหล ซึ่งปกติจะน้อยมาก

ข. ผลกระทบต่ออุณหภูมิที่เกิดจากปฏิกิริยา

กระบวนการที่เกิดขึ้นนี้ส่วนใหญ่จะเป็นปฏิกิริยาที่ให้ความร้อนซึ่งจะทำให้อุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์สูงขึ้น ปริมาณความร้อนที่เกิดจากปฏิกิริยาเหล่านี้ได้แก่

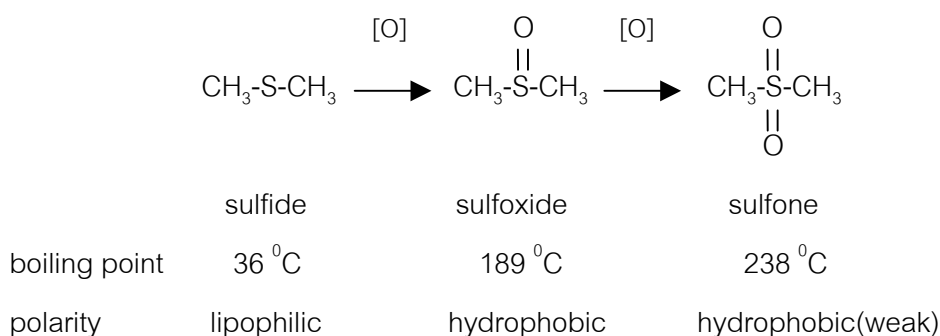
- 11000 แคลอรี / โมลของไฮโดรเจนที่ทำปฏิกิริยากับกำมะถัน
- 30000 แคลอรี / โมลของไฮโดรเจนที่ทำปฏิกิริยากับโอเลฟินส์
- 16000 แคลอรี / โมลของไฮโดรเจนที่ทำปฏิกิริยากับอะโรแมติก

3.2 กระบวนการขจัดกำมะถันโดยไม่ใช้ไฮโดรเจน

3.2.1 การขจัดกำมะถันโดยการออกซิเดชันและการสกัดด้วยตัวทำละลาย

สารประกอบกำมะถันที่มีอยู่ในน้ำมันดิบมีอยู่มากมายหลายชนิดด้วยกัน เช่น เมอร์แคปเทน (mercaptans), ซัลไฟด์ (sulfides), ไดซัลไฟด์ (disulfides), ไทโอเฟน (thiophenes) เป็นต้น สารประกอบอินทรีย์ในกลุ่มของไทโอเฟน เช่น benzothiophene และ dibenzothiophene จะมีความเสถียรที่สูง การที่จะทำให้พันธะระหว่างคาร์บอนและกำมะถัน (C-S bond) แตกออกทำได้ยาก ซึ่งปกติมักจะใช้ปฏิกิริยาไฮโดรดีซัลเฟอไรเซชันเชิงเร่งปฏิกิริยา (catalytic hydrodesulfurization) ในการทำให้พันธะแตกออก แต่ต้องเป็นสภาวะที่อุณหภูมิและความดันสูง เพื่อให้จะให้การขจัดกำมะถันมีประสิทธิภาพมากขึ้น ซึ่งต้องใช้เงินทุนในกระบวนการนี้เพิ่มขึ้น

กระบวนการออกซิเดชันซัลเฟอไรเซชัน เป็นกระบวนการลดกำมะถันโดยการออกซิไดซ์กำมะถันที่อยู่ในรูปของ divalent ของหมู่ซัลไฟด์ (sulfide) ให้เปลี่ยนไปอยู่ในรูปของ hexavalent ของหมู่ซัลโฟน (sulfone) หรือ อยู่ในรูปของ butavalent ของหมู่ซัลฟอกไซด์ (sulfoxide) ซึ่งจะช่วยให้สมบัติทางเคมีและทางกายภาพแตกต่างออกไปจากเดิม ดังปฏิกิริยา (Aida *et al.*, 1994)



สารประกอบกำมะถันที่ถูกออกซิไดซ์จะมีจุดเดือดและสภาพความเป็นขั้วสูงขึ้น ซึ่งจะง่ายต่อการขจัดออกจากสารประกอบไฮโดรคาร์บอนในน้ำมัน โดยใช้การกลั่นหรือการสกัดด้วยตัวทำละลาย

3.2.2 การขจัดกำมะถันด้วยกรด

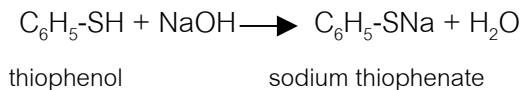
การล้างตัวทำละลายน้ำมัน (solvent oil) ด้วยสารละลายกรด จะช่วยขจัดสารอะโรแมติก R-S-H และ R-S-R กระบวนการนี้ถูกใช้ในการขจัดกำมะถันในกระบวนการผลิตตัวทำละลายบางชนิด

3.2.3 การขจัดกำมะถันโดยการใช้สารละลายคอสติก (caustic treater)

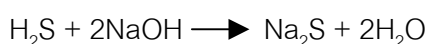
กระบวนการนี้ใช้สารละลายคอสติกทำปฏิกิริยากับสารประกอบกำมะถันที่อยู่ในน้ำมัน เช่น แก๊สโซลีนที่ผลิตได้จากกระบวนการแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยา (fluid catalytic cracking, FCC) จะประกอบด้วยแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H₂S) และสารประกอบกรดอินทรีย์ ซึ่งในกระบวนการนี้ แก๊สโซลีนจะถูกล้างด้วยสารละลาย NaOH 20 %

น้ำมันกรด (acid oil) ที่อยู่ในแก๊สโซลีน อาจแบ่งได้สองกลุ่มคือ

1. กำมะถันที่เป็นส่วนประกอบอยู่ในสารประกอบจำพวกไทโอเฟนอล (thiophenol)



2. สารประกอบกรดทั่วไป เรียกว่า อัลคิลฟีนอล



อัลคิลเมอร์แคปแทนที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำอาจเกิดจากปฏิกิริยาได้ดังต่อไปนี้



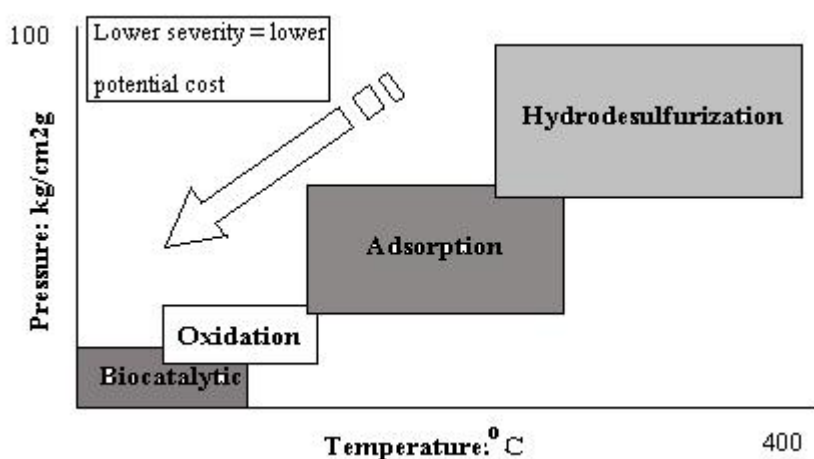
3.2.4 การขจัดกำมะถันด้วยกระบวนการดูดซับ

การขจัดกำมะถันด้วยกระบวนการดูดซับเป็นอีกวิธีการหนึ่งที่มีประสิทธิภาพในการนำไปใช้ในเชิงอุตสาหกรรม โดยค่าใช้จ่ายในการดำเนินการต่ำ และใช้ปริมาณไฮโดรเจนต่ำ จากการศึกษาของ Salem (1994) ได้ใช้ซีโอไลต์และถ่านกัมมันต์ชนิดต่างๆ มาเป็นตัวดูดซับสารประกอบกำมะถันจากเนฟทา รวมทั้งการศึกษาจาก Aida *et al.*, (1994) ได้ใช้กระบวนการดูดซับร่วมกับการออกซิเดชันในการขจัดสารกำมะถัน

3.2.5. การขจัดกำมะถันด้วยกระบวนการชีวภาพ

ในหลายปีที่ผ่านมาได้มีการศึกษาการขจัดกำมะถันด้วยกระบวนการชีวภาพ โดย Ayala *et al.*, (2000) พบว่าเอนไซม์ chloroperoxidase สามารถออกซิไดซ์สารประกอบกำมะถันใน

น้ำมันดีเซลจากการกลั่นตรง (straight run diesel fuel) ไปอยู่ในรูปของซัลฟอกไซด์ และ ซัลโฟน จากนั้นทำการขจัดกำมะถันออกโดยใช้วิธีการกลั่น ซึ่งกระบวนการดังกล่าวมีประสิทธิภาพในการขจัดกำมะถันที่ดี อย่างไรก็ตามยังต้องมีการศึกษาและพัฒนากระบวนการนี้ต่อไป

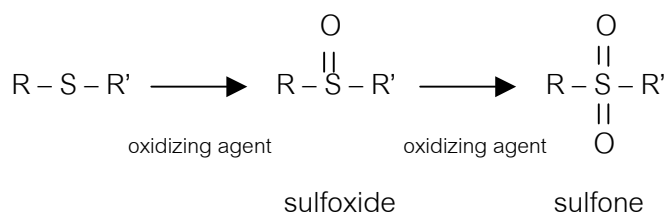


ภาพประกอบ 1 สภาวะดำเนินการของกระบวนการดีซัลเฟอร์ไรเซชัน

ที่มา : Amos and Marck, 2001

4. หลักการขจัดสารกำมะถันโดยวิธีออกซิไดส์ซัลเฟอร์ไรเซชัน (oxydesulfurization)

การลดปริมาณสารกำมะถันในน้ำมันดีเซลโดยใช้กระบวนการออกซิเดชัน และสกัดด้วยตัวทำละลาย หรือที่เรียกว่า oxydesulfurization process เป็นกระบวนการที่จะต้องใช้อัตว์ออกซิไดซ์ เพื่อไปเปลี่ยนอะตอมของกำมะถันในน้ำมันให้เป็นสารประเภทซัลฟอกไซด์ หรือ ซัลโฟน



โดยสารกำมะถันที่เปลี่ยนไปอยู่ในรูปของซัลฟอกไซด์ หรือ ซัลโฟน ซึ่งเป็นสารที่มีขั้ว (polarity) สูงขึ้นกว่าเดิม ซึ่งโดยปกติน้ำมันเป็นสารประเภทไม่มีขั้ว (nonpolar) นอกจากนั้นสารกำมะถันประเภทซัลฟอกไซด์ หรือ ซัลโฟน จะมีจุดเดือดสูงขึ้นกว่าเดิม การเปลี่ยนสมบัติของสารประกอบกำมะถันในน้ำมันให้ต่างจากสมบัติของน้ำมันทั่วไป ทำให้สามารถแยกสารประกอบกำมะถันออกจากน้ำมันได้ง่ายขึ้น เช่นการสกัดด้วยตัวทำละลาย (solvent extraction) โดยใช้ตัวทำละลายประเภทมีขั้ว เช่น เมทานอล น้ำ หรืออื่น ๆ ไปสกัดหรือละลายสารประกอบกำมะถันซึ่ง

กลายเป็นสารประเภทที่มีซัลแล้ว โดยตัวทำละลายที่ใช้สกัดนี้จะต้องไม่ละลายเป็นเนื้อเดียวกันกับน้ำมัน (เช่น น้ำกับน้ำมัน) ตัวทำละลายและน้ำมันจะแยกชั้นออกจากกันด้วยธรรมชาติของตัวเอง ผลผลิตที่ได้จากกระบวนการนี้คือ ชั้นน้ำมันที่มีสารประกอบกำมะถันต่ำลงและชั้นตัวทำละลายที่มีสารประกอบกำมะถันละลายอยู่ จากนั้นก็นำชั้นตัวทำละลายไปเข้ากระบวนการแยกสารประกอบกำมะถันและตัวทำละลายออกจากกัน ด้วยวิธีการกลั่นก็จะได้ตัวทำละลายที่สามารถนำกลับมาใช้ได้อีก และสารประกอบกำมะถันซึ่งสามารถเลือกดำเนินการด้วยวิธีที่เหมาะสมต่อไป

จากการศึกษาการขจัดกำมะถันในน้ำมันเบา (light oil) โดยกระบวนการสกัด (Horii *et al.*, 1996) พบว่ากระบวนการเดิมที่ใช้ในการลดสารกำมะถันในอุตสาหกรรมคือ กระบวนการไฮโดรดีซัลฟิวไรเซชัน (hydrodesulfurization) ซึ่งจะสามารถลดปริมาณกำมะถันในน้ำมันให้เหลือน้อยกว่า 0.05 % โดยน้ำหนักได้ แต่เนื่องจากกระบวนการนี้ต้องใช้อุณหภูมิและความดันที่สูง และใช้อุปกรณ์เพิ่มอีกมาก รวมทั้งต้องใช้พลังงานและไฮโดรเจนในจำนวนที่มากอีกด้วย ยิ่งไปกว่านั้นผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการผ่านกระบวนการนี้จะมีสีดาซึ่งจะต้องผ่านกระบวนการกำจัดสีก่อนที่จะนำมาใช้ในเชิงพาณิชย์ ทั้งนี้ที่เปลี่ยนแปลงส่งผลให้น้ำมันมีกลิ่นอีกด้วย ปัญหาเหล่านี้จึงทำให้ผลผลิตที่ได้ไม่เป็นที่ยอมรับในทางการค้า ซึ่งวัตถุประสงค์ของการทดลองนี้ก็เพื่อหากระบวนการซึ่งง่ายในการลดกำมะถันออกจากน้ำมันเบาโดยไม่ใช้กระบวนการที่ต้องอาศัยไฮโดรเจน และผลผลิตที่ได้จะต้องไม่มีสีหรือกลิ่นใดๆ

น้ำมันเบาจะมีสารประกอบกำมะถันในรูปอะลิฟาติก และอะโรแมติก พบว่าน้ำมันที่ผ่านการลดกำมะถันโดยใช้ไฮโดรเจนจะมีสารประกอบกำมะถันอะโรแมติกคงเหลืออยู่ในผลผลิต ดังนั้นจึงได้มีการขยายการศึกษาเพื่อนำสารประกอบกำมะถันประเภทอะโรแมติกออกจากน้ำมันเบา และพบว่าการสกัดสามารถลดกำมะถันในน้ำมันได้ง่ายและมีประสิทธิภาพ น้ำมันเบาที่ผ่านการลดกำมะถันด้วยกระบวนการนี้จะไม่มีการกลั่นรุนแรง เนื่องจากจะเป็นการขจัด thiophenes ซึ่งเป็นสาเหตุของการมีกลิ่นออกไป ยิ่งไปกว่านั้น กระบวนการนี้ยังสามารถใช้ลดสีของน้ำมันที่ผ่านการลดกำมะถันแล้วอีกด้วย โดยเฉพาะอย่างยิ่ง การลดสีจะได้ผลดีถ้าตัวทำละลายที่เลือกใช้ในการสกัดเป็นจำพวกสารประกอบ heterocyclic ที่มีไนโตรเจนเช่น pyrrolidones, pyrimidinones, imidazolidinones และ acid amide กระบวนการนี้ยังสามารถนำตัวทำละลายที่ใช้ในการสกัดมาใช้ใหม่ได้อีก และยังสามารถที่จะแยกคืนตัวทำละลายในการสกัดที่มีค่าใช้จ่ายต่ำลงโดยการเพิ่มน้ำลงในตัวทำละลายเพื่อใช้กับน้ำมันเบาได้อีกด้วย น้ำมันเบาที่จะนำมาลดกำมะถันและตัวทำละลายต้องผสมกันในสัดส่วนที่เหมาะสม และจัดให้มีการกวนผสมด้วยเวลาที่นานพอในอุณหภูมิห้อง ถึงแม้ว่าการสกัดจะสามารถทำได้ที่อุณหภูมิห้อง แต่ก็เป็นไปได้ที่จะให้ความร้อนแก่สารผสม

ของเหลวเพื่อให้ได้ประสิทธิภาพในการสกัดที่สูงขึ้น สัดส่วนการผสมกันของน้ำมันเบาและตัวทำละลายขึ้นอยู่กับปริมาณกำมะถันที่มีอยู่ในน้ำมันเบาและธรรมชาติของตัวทำละลาย โดยจะใช้ตัวทำละลายน้อยที่สุดเท่าที่เป็นไปได้และเมื่อทำการสกัดแบบ multistage ผลผลิตที่ได้จะมีปริมาณกำมะถันต่ำ แม้ว่าจะใช้อัตราส่วนตัวทำละลายที่ต่ำก็ตาม

ในการดำเนินการวิจัยขั้นต้น (ชาคริต และคณะ, 2541) ได้ศึกษาถึงความเป็นไปได้ในการขจัดสารกำมะถันในห้องปฏิบัติการ ได้เลือกใช้ไอโซนเป็นตัวออกซิไดซ์เนื่องจากไอโซนเป็นตัวออกซิไดซ์ที่รุนแรง และอยู่ในสถานะแก๊สซึ่งจะแยกออกจากน้ำมันโดยธรรมชาติอยู่แล้ว ทำให้ไม่มีปัญหาในการแยกตัวออกซิไดซ์ออกจากน้ำมันและไม่มีปัญหาเรื่องสารออกซิไดซ์ตกค้าง เนื่องจากไอโซนเป็นสารที่ไม่เสถียร สำหรับตัวทำละลายได้เลือกใช้เมทานอลเพราะเป็นสารที่ละลายได้เพียงบางส่วนกับน้ำมัน ราคาถูก หาได้ง่าย จุดเดือดในการกลั่นแยกเมื่อสกัดแล้วต่ำ และมีความหนาแน่นที่แตกต่างจากน้ำมันดีเซลโดยสามารถแยกชั้นออกจากกันได้เองเมื่อตั้งทิ้งไว้ แม้ว่าจะมีข้อด้อยในด้านการระเหยได้ง่ายและไวไฟมากก็ตาม

กระบวนการขจัดกำมะถันด้วยกรรมวิธีไฮโดรดีซัลเฟอไรเซชันที่ใช้ในอุตสาหกรรมในปัจจุบันได้ถูกนำมาเปรียบเทียบกับกระบวนการออกซิไดซ์ซัลเฟอไรเซชัน แสดงดังตาราง 2

ตาราง 2 การเปรียบเทียบกระบวนการไฮโดรดีซัลไฟเอโรเซชัน และออกซิไดซ์ซัลไฟเอโรเซชัน

	รายการ	Hydrodesulfurization	Oxydesulfurization
1	หลักการลดสารกำมะถัน	การเกิดปฏิกิริยาระหว่างอะตอมกำมะถันกับแก๊สไฮโดรเจนเกิดเป็นแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์	เปลี่ยนสถานะอะตอมกำมะถันจากไม่มีขั้วเป็นสถานะมีขั้วด้วยกระบวนการออกซิเดชันแล้วแยกสารกำมะถันออกด้วยตัวทำละลายมีขั้ว
2	หน่วยหลักกระบวนการ	หน่วย Hydrodesulfurization และ กระบวนการ Claus	หน่วยออกซิเดชัน, หน่วยสกัด และหน่วยแยกคืนตัวทำละลาย
3	ผลิตภัณฑ์	น้ำมันดีเซลกำมะถันต่ำและสารกำมะถัน	น้ำมันดีเซลกำมะถันต่ำและน้ำมันดีเซลกำมะถันสูง
4	ร้อยละผลได้หลัก(น้ำมันดีเซลกำมะถันต่ำ)	>99 %	≈96 % ขึ้นกับปริมาณสารกำมะถันตั้งต้น
5	สารเข้าทำปฏิกิริยาหลัก	แก๊สไฮโดรเจน	ตัวออกซิไดซ์ เช่นโอโซน, กรดเปอร์เอซิติค อื่น ๆ
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	ไม่เหมาะกับการลดสารกำมะถันที่มีปริมาณสูง เพราะจะได้ร้อยละของผลิตภัณฑ์ต่ำ แต่ตัวออกซิไดซ์มีขนาดเล็ก สามารถเข้าถึงอะตอมสารกำมะถันได้ จะทำให้สามารถลดสารกำมะถันได้ในระดับต่ำมาก (ultra-low)

5. การสกัดของเหลว-ของเหลว

กระบวนการสกัดของเหลว-ของเหลว (liquid-liquid extraction) เป็นกระบวนการหนึ่งที่ใช้สำหรับการแยกสารประกอบในสารละลาย โดยอาศัยหลักการแยกชั้นระหว่างของเหลวสองเฟสซึ่งไม่ละลายซึ่งกันและกัน กระบวนการนี้อาจเรียกอย่างง่าย ๆ ว่า การสกัดของเหลว (liquid extraction) หรือ การสกัดตัวทำละลาย (solvent extraction) อย่างไรก็ตาม การกำหนดชื่อแรกเริ่มเดิมทีนั้นอาจจะทำให้สับสน เนื่องจากคำว่า liquid extraction นี้ยังสามารถใช้ได้กับกระบวนการชะละลาย ซึ่งเป็นการใช้สารละลายมาชะล้างแยกเอาสารที่สามารถละลายได้ออกจากของแข็งอีกด้วย

การสกัดแบบของเหลว-ของเหลว มีความเกี่ยวข้องกับการนำพาของสารจากของเหลวเฟสหนึ่งเข้าไปในของเหลวอีกเฟสหนึ่งที่ไม่ผสมกันไม่ได้ กระบวนการนี้สามารถเกิดขึ้นได้ในหลาย ๆ วิธีการที่แตกต่างกัน ตัวอย่างที่เห็นได้ง่ายที่สุดของกระบวนการนี้คือ ตัวอย่างของการสกัดเอาวัตถุเจือปนในน้ำทิ้ง ซึ่งมีความคล้ายคลึงกับการดูดซับของมวลสารซึ่งถูกถ่ายโอนจากเฟสหนึ่งไปยังเฟสอื่น

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

5.1 การใช้งานการสกัดของเหลว-ของเหลว

การสกัดของเหลว-ของเหลว โดยทั่วไปจะใช้เมื่อกระบวนการกลั่นไม่สามารถกระทำได้ในทางปฏิบัติเช่น จุดเดือดอยู่ใกล้กัน หรือคาบเกี่ยวกัน หรือเป็นเพราะโมเลกุลที่ต้องการแยกออก

ใหญ่และหนักเกินไป หรืออาจจะเพราะการกลั่นมีค่าใช้จ่ายที่สูงมากเกินไป การสกัดจะสามารถกระทำได้ดีกว่ากระบวนการกลั่นก็ต่อเมื่อสภาพระเหยสัมพัทธ์ (relative volatility) ของส่วนประกอบทั้งสองอยู่ในช่วง 1-1.2

ในกรณีอื่นๆ สารประกอบที่จะถูกแยกนั้นอาจจะไม่ทนความร้อนหรือไวต่อความร้อน เช่น พวกราปิควีนอะซีน หรือพวกที่ไม่มีภาวะระเหย เช่น เกลือแร่ (mineral salts) การสกัดของเหลว-ของเหลว อาจเป็นกระบวนการสกัดที่มีประสิทธิภาพที่สุด อย่างไรก็ตามควรจะมีการประเมินค่าใช้จ่ายอย่างรอบคอบก่อนการตัดสินใจใช้

5.2 สมดุลของเหลว-ของเหลว (liquid-liquid equilibria)

การแยกส่วนประกอบโดยการสกัดของเหลว-ของเหลว ประการแรกขึ้นอยู่กับการกระจายสมดุลเทอร์โมไดนามิกส์ของส่วนประกอบระหว่างของเหลวทั้งสองเฟส การมีความรู้และความเข้าใจในเรื่องความสัมพันธ์ของการกระจายสมดุลเทอร์โมไดนามิกส์เป็นสิ่งจำเป็นสำหรับการพิจารณาเลือกสัดส่วนตัวทำละลายในการสกัดต่อสารป้อนที่เข้ากระบวนการ และมีประโยชน์ในการประเมินอัตราการถ่ายโอนมวลสาร

5.3 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

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

สมมติฐานที่สำคัญในการได้มาของความสัมพันธ์นี้คือ การไม่มีปฏิกิริยาเคมีใดๆ และไม่มี การรบกวนระหว่างเฟส

5.4 ตัวทำละลาย (solvent)

ตัวทำละลายที่เลือกมาใช้ต้องมีสมบัติพิเศษหลายอย่าง ที่สำคัญคือต้องผสมเป็นเนื้อเดียวกับสารที่ต้องการสกัดออกและละลายสารนั้นเข้ามา ในขณะที่เดียวกันจะต้องไม่ผสมเป็นเนื้อเดียวกับสารที่ไม่ต้องการสกัดและแยกออกเป็นชั้น ตัวทำละลายจะเลือกจากของเหลวประเภทต่างๆ ทั้ง

น้ำมันและสารเคมีอื่นๆ เพื่อให้การเลือกทำได้ไม่ยากนัก จึงมีการแบ่งสารออกเป็นกลุ่มๆ ซึ่งสารแต่ละกลุ่มเหล่านั้นจะผสมเข้าเป็นเนื้อเดียวกันอย่างดี แต่ถ้าผิวดกลุ่มก็จะเริ่มแยกตัวออกจากกัน ได้มีการนำกลุ่มเหล่านี้มาเรียงลำดับเพื่อแสดงให้เห็นว่ากลุ่มที่ยิ่งห่างลำดับกันมากเท่าใด ก็จะต้องแยกตัวออกจากกันมากขึ้นเท่านั้น กลุ่มและลำดับที่กล่าวถึงคือ

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

จะเห็นว่าน้ำแทบจะไม่สามารถละลายพาราฟินได้เลยและแยกอยู่คนละชั้น ส่วนอะโรแมติกนั้นจะละลายพาราฟินได้ดีมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับขนาดของโมเลกุล เช่นเดียวกัน น้ำก็จะละลายสารอินทรีย์กลุ่มมีขั้วได้ สารแต่ละกลุ่มก็มีลักษณะแตกต่างกันในกลุ่มของมันเองทั้งในด้านขนาดโมเลกุล และด้านคุณลักษณะอื่นๆ 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 หมายถึงความสามารถในการแยกสารประกอบออกตามกลุ่มประเภทโมเลกุลในสารผสม เช่น แยกอะโรแมติกจากพาราฟินดังกล่าวข้างต้น

สภาพการเลือกตามขนาดหนักเบาของโมเลกุล คำนึงถึงการแยกออกตามความหนักเบาหรือน้ำหนักโมเลกุลในสารผสม และพบว่าการผสมของพาราฟินที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่างๆ กันเข้ากับตัวทำละลาย จะดีก็ต่อเมื่อโมเลกุลของพาราฟินมีขนาดเท่ากับของตัวทำละลาย เช่นในกรณีของเฟอร์ฟูรอล จะดีที่สุดกับพาราฟินที่มีจำนวนคาร์บอนอะตอมอยู่ 6-7 ตัว ถ้าน้อยกว่านี้หรือมากกว่าจะไม่ดีนัก การวัดความสามารถในสภาพการเลือกเหล่านี้อาศัยการทดลองหาค่าสัมมูลที่เรียกว่า สัมประสิทธิ์การกระจาย (distribution coefficient) เข้าช่วยในการหาตัวทำละลายที่เหมาะสม

การใช้เฟอร์ฟูลและฟีนอลในการสกัดน้ำมันเครื่องก็เพราะเป็นสารที่มีความสามารถในสภาพการเลือกตามกลุ่มสำหรับแยกอะโรแมติกออกจากพาราฟิน นอกจากนี้ยังสามารถสกัดพาราฟินประเภทเบาๆออกได้ด้วย

อีกตัวอย่างที่แสดงความสามารถในสภาพการเลือกตามขนาดหนักเบาของโมเลกุลอย่างสูงคือ โพรเพนเหลว ซึ่งภายใต้อุณหภูมิและความดันที่เหมาะสมจะละลายพาราฟินหนักๆได้ดี แต่ไม่สามารถละลายพวกแอสฟัลต์ได้ จึงใช้โพรเพนเหลวในการแยกเอาแอสฟัลต์ออกจากน้ำมันหนักๆ แอสฟัลต์จะตกตะกอนออกมา ส่วนที่ไม่มีแอสฟัลต์ก็ละลายอยู่ในโพรเพน ซึ่งแยกออกได้โดยการเปลี่ยนอุณหภูมิของสารละลายนั้น

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

5.5 กระบวนการและเครื่องมือที่ใช้ในการสกัด

การออกแบบที่ใช้ในการสกัดขึ้นอยู่กับว่าการสกัดสารนั้นๆออกทำได้ยากง่ายเพียงใด ในบางกรณีสกัดเพียงครั้งสองครั้งก็ได้คุณภาพตามประสงค์แล้ว ก็จะเลือกใช้กระบวนการหรือเครื่องมืออย่างง่าย แต่ถ้าต้องสกัดซ้ำแล้วซ้ำอีกหลายครั้ง ก็จำเป็นต้องใช้กระบวนการที่สามารถให้ประสิทธิภาพในการสกัดที่สูงกว่า เพื่อประหยัดค่าใช้จ่าย

ก. การสกัดขั้นเดียวหรือการสกัดที่ละชั้นอย่างง่าย (elementary extraction process and cross-flow extraction process) วิธีนี้เริ่มด้วยการผสมของเหลวที่เป็นสารป้อนเข้ากับตัวทำละลายในอัตราที่เหมาะสมภายในเครื่องกวน (mixer) ที่ออกแบบเป็นพิเศษให้ของเหลวทั้งสองชั้นสัมผัสกันอย่างดีจนถึงสมดุล เมื่อผ่านเครื่องกวนออกมาแล้วก็จะมาเข้าเครื่องแยกตัว (settler) เพื่อแยกของเหลวกลับเป็นสองชั้นดั้งเดิม จะได้เป็นชั้นของส่วนที่สกัดได้และส่วนที่ไม่ถูกสกัดไหลออกมาแล้วจะแยกตัวเป็นสองชั้น จัดเป็นชั้นหนึ่งของการสกัด ถ้าเฟสราฟิเนตมีคุณภาพดีพอสมควรแล้ว การสกัดเพียงชั้นเดียวก็เพียงพอแล้ว แต่ถ้ายังไม่ได้คุณภาพที่เพียงพอก็ต้องนำเฟสราฟิเนตนั้นมาทำการสกัดซ้ำอีกครั้งในเครื่องสกัดชั้นที่สอง โดยทำเช่นเดียวกับชั้นแรกทุกประการ หรืออาจทำซ้ำเป็นชั้นที่สาม สี่ หรือต่อไปได้ถ้าจำเป็น เครื่องสกัดแต่ละชั้นจึงประกอบด้วย mixer และ settler หนึ่งชุดเรียงตามลำดับกันไป โดยรับราฟิเนตจากชั้นที่เหนือกว่ามาเป็นสารป้อน ส่วนตัวทำละลายทุกชั้นจะใช้ตัวทำละลายบริสุทธิ์ วิธีการนี้เรียกว่า cross-flow extraction process ซึ่งต้องการเครื่องมือหลายชุดเป็นการสิ้นเปลืองจึงไม่เป็นที่นิยม โดยเฉพาะถ้าจำเป็นต้องใช้การสกัด

หลายชั้น สำหรับส่วนที่สกัดได้ (extract) ก็นำมากลั่นแยกเอาตัวละลาย (solute) ออกเพื่อนำกลับไปใช้ในการสกัดใหม่

ข. การสกัดโดยให้ของเหลวสวนทางกัน (countercurrent extraction process) เป็นกระบวนการสกัดที่มีประสิทธิภาพสูงกว่า โดยการจัดให้ของเหลวทั้งสองเฟสไหลสวนทางกันในเครื่องสกัด ก่อให้เกิดการสกัดหลายชั้นสวนทาง (multi-stage countercurrent operation) ในเครื่องมือขึ้นเดียว สารป้อนและตัวทำละลายจะเข้าสู่เครื่องสกัดคนละด้าน ไหลสวนทางกันภายในเครื่องซึ่งมีอุปกรณ์ช่วยให้เกิดการผสมของของเหลวและการแยกเฟสสลับกันไปซึ่งเท่ากับเกิดการสกัดหลายชั้นขึ้น เครื่องสกัดที่ใช้ก็มีการออกแบบกันหลายชนิด แต่ที่นิยมใช้ส่วนมาก ได้แก่ packed column และ rotating disc contactor ซึ่ง rotating disc contactor จะมีประสิทธิภาพสูงกว่า โดยประกอบด้วยหอซึ่งมีถาด (plate) ที่มีรูตรงกลางติดอยู่เป็นระยะๆ ตลอดหอ ที่ช่องว่างระหว่างถาดมีใบกวนซึ่งติดอยู่กับแกนยาวเป็นแถว การหมุนของใบกวนปรับให้เร็วช้าได้ น้ำมันที่ต้องการแยกส่วนประกอบอาจจะเข้าทางด้านล่างของหอ ขณะที่ตัวทำละลายเข้าทางด้านบนสวนทางกัน จะได้เฟสสารป้อนออกทางยอดหอ และสารสกัดออกทางก้นหอ ความสูงของหอต้องคำนวณให้พอเหมาะ ใน packed column และ rotating disc contactor ของเหลวที่เข้าหอจะไหลผ่านเครื่องกระจายของเหลว ซึ่งจะกระจายของเหลวออกเป็นหยดเล็กๆ ในหอเรียกว่าเป็น dispersed phase ไหลสวนทางกับของเหลวที่เป็นเนื้อเดียวกันตลอด (continuous phase) การสกัดจะดีแค่ไหนขึ้นอยู่กับพื้นที่สัมผัสที่เกิดขึ้นและเวลาในการสกัด สำหรับ packed column นั้นเครื่องกระจายที่ใช้คือถาดกระจาย (distribution tray) ส่วน rotating disc contactor ได้แบ่งหอเป็นช่วงๆ และในระหว่างช่วงมีใบกวนซึ่งปรับให้หมุนเร็วหรือช้าเพื่อให้ได้การกระจายตามที่ต้องการเมื่อของเหลวไหลห่างจากใบกวนก็จะแยกออกจากกันและไหลขึ้นหรือลงไปยังสเตจอื่น

6. แก๊สโอโซน

โอโซนเป็นอันธรูปหนึ่งของออกซิเจน มีความหนาแน่นเป็น 1-1.5 เท่าของความหนาแน่น ออกซิเจนมีน้ำหนักโมเลกุล 48.00 กรัมต่อโมล เป็นแก๊สที่ไม่เสถียรที่ความดันบรรยากาศ อากาศที่มีแก๊สโอโซนผสมอยู่ (ozonized air) จะมีกลิ่นฉุนแสบจมูก ลักษณะกลิ่นที่ฉุนนี้สามารถรู้สึกได้ในบรรยากาศหลังจากมีฟ้าแลบและรอบๆ การดีสชาร์จไฟอื่นๆ โอโซนในปริมาณความเข้มข้นสูงๆ ที่ระดับอุณหภูมิปกติในสถานะแก๊สจะมีสีน้ำเงินอ่อน และหากความหนาแน่นในรูปของของเหลวจะมีสีน้ำเงินเข้มซึ่งไม่เสถียรอย่างมากและจะทำให้ระเบิดได้ ในช่วงอุณหภูมิ 0-30 °C แก๊สโอโซนละลายใน

น้ำได้ดีกว่าแก๊สออกซิเจนประมาณ 10 เท่า ในสารละลายน้ำกลั่นโอโซนจะมีค่าครึ่งชีวิตประมาณ 165 นาที

การใช้งานของโอโซน จะถูกนำไปใช้เป็นหลักในกระบวนการต่างๆ เช่น

- บำบัดน้ำในสระว่ายน้ำ
- บำบัดน้ำดื่มและน้ำที่ใช้งานในระบบต่างๆ
- บำบัดน้ำแ้ว
- ควบคุมกลิ่นเหม็น
- ใช้ในกระบวนการออกซิเดชันในอุตสาหกรรมเคมี
- การบำบัดน้ำสำหรับฟาร์มเลี้ยงปลา
- การบำบัดน้ำในอ่างเก็บน้ำ

แก๊สโอโซนมีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาเคมีทั้งในน้ำ สารละลายและอากาศ มีความสามารถในการรับอิเล็กตรอนจากสารอื่นเพิ่มเข้ามาได้อีก ทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (oxidation) โดยตัวเองทำหน้าที่เป็นตัวออกซิไดซ์ (oxidizer) อย่างแรงในบรรดาตัวออกซิไดซ์ทางเคมีที่มีอยู่มากมาย นับว่าโมเลกุลของโอโซนมีความสามารถสูงสุดเป็นอันดับสองรองลงมาจากโมเลกุลของแก๊สฟลูออรีน (fluorine) และเป็นอันดับสี่ถ้านับรวมอนุมูลไฮดรอกซิล (hydroxyl radical) และอะตอมเดี่ยวของออกซิเจน (oxygen atom) โดยมีค่าศักย์ไฟฟ้า 2.08 โวลท์ สูงกว่าแก๊สคลอรีน (chlorine) 1.52 เท่า ดังตาราง 3

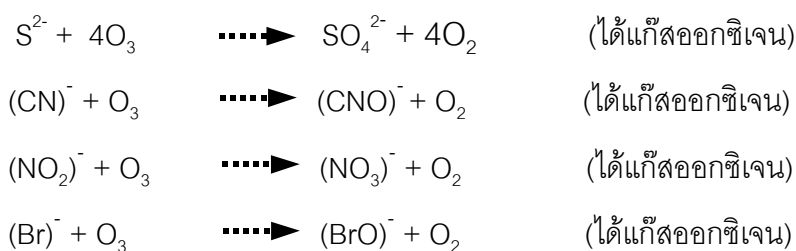
ตาราง 3 ค่าความต่างศักย์รีดอกซ์ของตัวออกซิไดซ์ต่างๆ

ตัวออกซิไดซ์	อีโอพี* (โวลท์)	เทียบกับคลอรีน (เท่า)
แก๊สฟลูออรีน (F ₂)	3.06	2.25
อนุมูลไฮดรอกซิล (OH [•])	2.8	2.05
อะตอมของออกซิเจน (O)	2.42	1.78
โอโซน (O ₃)	2.08	1.52
ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H ₂ O ₂)	1.49	1.30
แก๊สคลอรีน (Cl ₂)	1.36	1.0
แก๊สออกซิเจน (O ₂)	1.23	0.90

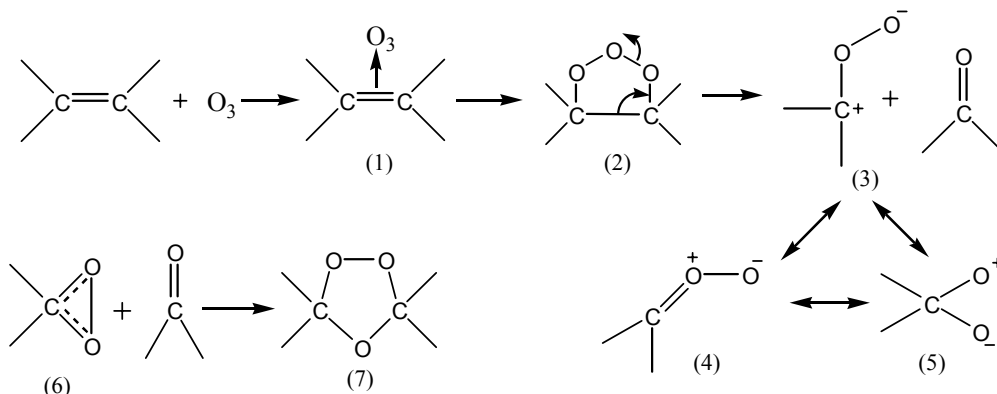
(* อีโอพี = EOP = Electrochemical oxidation potential = ความต่างศักย์รีดอกซ์)

ที่มา : สุรพล, 2543

การทำปฏิกิริยาเคมีกับสารต่างๆ จะเกิดปรากฏการณ์ที่แตกต่างกันไปตามชนิดของสาร สภาพของแก๊สไอโซนที่อยู่ในอากาศหรือสารละลาย สารที่มีอิเล็กตรอนมากหรือตัวรีดิวซ์ เช่น ซัลไฟด์ (HS^-), ซัลไฟต์ (HSO_3^-), ไนไตรต์ (NO_2^-), โบรไมด์ (Br^-), ไอโอดด์ (I^-), ไซยาไนด์ (CN^-), ไธโอไซยาไนด์ (CNS^-) และธาตุทุกชนิด ยกเว้นฟลูออไรด์ในตารางธาตุก็จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันอย่างตรงไปตรงมา มีการเติมออกซิเจนเข้าไปและส่วนมากจะได้แก๊สออกซิเจนเกิดขึ้นมา เช่น



ส่วนปฏิกิริยาออกซิเดชันกับสารอินทรีย์หรือสารอินทรีย์ที่มีโลหะ โดยเฉพาะไอโซนที่ละลายในน้ำ อาจเกิดปฏิกิริยาที่ไม่มีแก๊สออกซิเจนเหลืออยู่ เพราะโมเลกุลของแก๊สไอโซนจะเข้าร่วมตัวเป็นรูปวงแหวนที่เรียกว่า ปฏิกิริยาไดโพลไซโคลแอดดิชัน (dipolar cyclo-addition) ซึ่งมักเกิดขึ้นกับสารประกอบอะโรแมติก (aromatic compounds) ถ้าเป็นพวกอัลคีน (alkenes) ก็จะทำให้เกิดปฏิกิริยาแทนที่อิเล็กโตรฟิลิก (electrophilic substitution reaction) โดยเกิดขึ้นตรงพันธะคู่ของอะตอมของคาร์บอนซึ่งมีอิเล็กตรอนอยู่มาก (Langlais *et al.*, 1991) ทำให้เกิดสารหรือปฏิกิริยาระหว่างกลาง (intermediate) ที่ไม่คงตัวกลายเป็นโมลโซไนด์ (molozonides) ซวิทเทอเรียน (zwitterion) และโอโซไนด์ (ozonides) ปฏิกิริยาทั้งสองนี้แตกต่างกับการเกิดออกซิเดชันธรรมดา เพราะแก๊สไอโซนจะไม่แตกตัวออกเป็นอะตอมเดี่ยวหรือโมเลกุลของออกซิเจนก่อน เนื่องจากการเข้าทำปฏิกิริยาเคมีของไอโซนกับสารอื่นเกิดขึ้นเร็วกว่าการแตกตัวของแก๊สไอโซน



(1) = อัลคีน (2) = โมโลโซนไนด์ (3),(4),(5) = เรโซแนนซ์ 3 รูปแบบของซวิทเทอเรียน
 (6) = แทนสูตร 3 รูปแบบของซวิทเทอเรียน (7) = โอโซนไนด์

สำหรับแก๊สโอโซนซึ่งละลายอยู่ในน้ำ ยังสามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นทางอ้อมจากอนุมูลอิสระ โดยโมเลกุลของน้ำบางส่วนแตกตัวออกเป็นอนุมูลไฮดรอกซี (OH^{*}) แล้วทำปฏิกิริยากับโอโซนกลายเป็นอนุมูลอิสระพวาชูเปอร์ออกไซด์ (superoxide radical) และอนุมูลไฮดรอกซิล ซึ่งเป็นตัวออกซิไดซ์ที่แรงกว่าโอโซน แล้วจึงเข้าทำปฏิกิริยากับสารอื่นอีกที จะเห็นได้ว่าปฏิกิริยาเคมีของโอโซนถึงแม้ว่าโดยพื้นฐานจะอาศัยการออกซิเดชัน แต่บางครั้งก็อาจจะสิ้นสุดกระบวนการก็อาจมีความซับซ้อนหลายขั้นตอน นอกจากจะขึ้นกับสารที่จะทำปฏิกิริยายังขึ้นกับสภาพความเป็นกรด-ด่าง (pH) ความเข้มข้นของโอโซน ระยะเวลาในการสัมผัส อุณหภูมิ และความชื้น การศึกษาวิจัยเกี่ยวกับโอโซนจึงต้องมีห้องปฏิบัติการที่ทันสมัย ซึ่งสามารถตรวจสอบและวิเคราะห์สารต่างๆ ได้อย่างละเอียด เนื่องจากแก๊สโอโซนมีทั้งความว่องไวในการทำปฏิกิริยาและสลายตัวได้อย่างรวดเร็ว จนนักวิทยาศาสตร์ยุคใหม่หลายคนถึงกับเสนอว่าแก๊สโอโซนน่าจะเป็นแก๊สในอุดมคติ (ideal gas) มากกว่าแก๊สที่จะอยู่อย่างอิสระหรือมีความบริสุทธิ์ได้อย่างแท้จริง

งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Heimlich และ Wallace (1966) ศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชันของ dibenzothiophene (DBT) ใน white oil โดยทำปฏิกิริยากับสารละลายผสมระหว่าง hydrogenperoxide และ acetic acid ที่อุณหภูมิ 50-100 °C พบว่าลำดับปฏิกิริยาของปฏิกิริยา dibenzothiophene จะเป็นลำดับหนึ่งใน acetic acid ลำดับสองใน hydrogen peroxide และเป็นส่วนกลับต่อความเข้มข้นของน้ำ

Guth *et al.*, (1974) ศึกษาการขจัดกำมะถันและไนโตรเจนออกจาก petroleum oils โดยใช้กระบวนการออกซิเดชัน และใช้ตัวทำละลายในการขจัดกำมะถันและไนโตรเจนออกจากร้ำมัน ตัวทำละลายที่ใช้ได้แก่ เมทานอล ซึ่งกำมะถันและไนโตรเจนที่ถูกออกซิไดซ์จะถูกย่อยสลายจากปฏิกิริยา hydrolysis กับ dilute base เปลี่ยนเป็น inorganic sulfate และ sulfite ที่แยกสกัดออกมา กับสารประกอบ nitrate และสารประกอบ nitride ที่อยู่ในส่วนไฮโดรคาร์บอน

Guth *et al.*, (1975) ศึกษาการใช้ไนโตรเจนออกไซด์เป็นตัวออกซิไดซ์และใช้เมทานอลเป็นตัวทำละลายในการสกัด ซึ่งพบว่ากระบวนการดีซัลเฟอไรเซชันนี้สามารถลดปริมาณได้ทั้งสารกำมะถันและไนโตรเจน

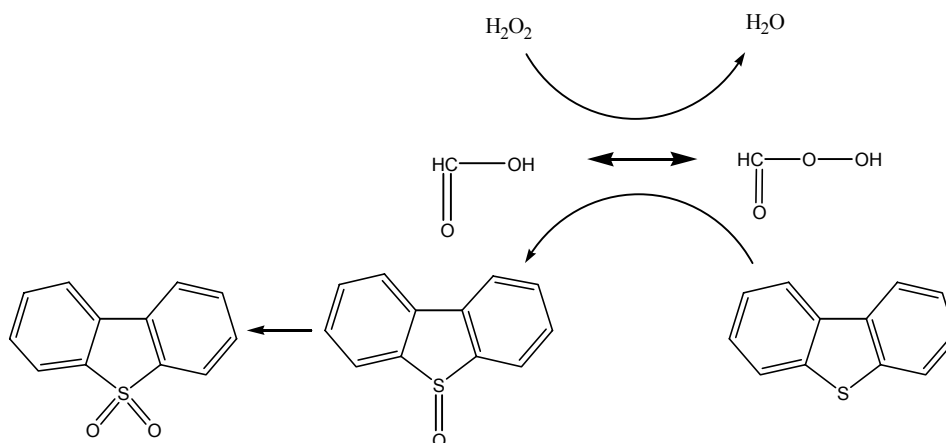
Lacount และ Friedman (1977) ศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชันโดย dibenzothiophene จะถูกออกซิไดซ์ด้วย hydrogenperoxide และ hydroperoxide กับตัวเร่งปฏิกิริยาและอากาศ ในตัวทำละลายอินทรีย์ เกิดเป็น dibenzothiophene sulfone

Vasilakos *et al.*, (1981) ทำการศึกษาผลของการเกิดปฏิกิริยาของ dibenzothiophene ไปอยู่ในรูปของ dibenzothiophene sulfoxide และ dibenzothiophene sulfone โดยทำปฏิกิริยากับ chlorine และน้ำ ที่อุณหภูมิ 70 °C

Tam *et al.*, (1990) ได้เสนอผลการศึกษาระบวนการดีซัลเฟอไรเซชันในการลดปริมาณกำมะถันในแก๊สออยล์ โดยใช้กรดไนตริกหรือไนโตรเจนออกไซด์เป็นตัวออกซิไดซ์ และตามด้วยการสกัดโดยใช้ตัวทำละลาย γ -Butyrolactone พบว่าในระบบนั้นสารประกอบกำมะถันที่มีจุดเดือดต่ำจะสามารถขจัดออกได้หมดภายในเวลา 3 นาที และเกิดสารประกอบกำมะถันตัวใหม่ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงภายหลังช่วงเวลา 15 นาที ซึ่งจะเป็นส่วนที่จะสกัดออกมาจากระบบ

Aida *et al.*, (1994) ศึกษาการออกซิไดซ์สารประกอบกำมะถันอินทรีย์ เช่น dibenzothiophene ด้วยกรดเปอร์ฟอร์มิก (สารผสมระหว่างกรดฟอร์มิกและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์) กลไกการเกิดปฏิกิริยาคือ กรดเปอร์ฟอร์มิกเข้าทำปฏิกิริยากับ dibenzothiophene เกิดการออกซิไดซ์ได้เป็น dibenzothiophene sulfoxide และทำการออกซิไดซ์ต่อไปอีกจะได้เป็น dibenzothiophene sulfone ซึ่งปฏิกิริยาออกซิเดชันทั้งหมดจะอาศัยเพียงไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และกรดฟอร์มิกที่ได้จากการรีไซเคิลเท่านั้น

กลไกการออกซิเดชันสารประกอบกำมะถันอินทรีย์ เช่น dibenzothiophene ด้วยสารผสมระหว่างกรดฟอร์มิกและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ได้แสดงไว้ดังภาพประกอบ 2 (Aida *et al.*, 1994)



ภาพประกอบ 2 กลไกการออกซิเดชันสารประกอบกำมะถันอินทรีย์

จากการวิเคราะห์โดยใช้แก๊สโครมาโทกราฟี ได้แสดงให้เห็นถึงการเลื่อน (shift) ของเวลารีเทนชัน (retention time) ที่แตกต่างกันออกไปของ dibenzothiophene sulfone กับ dibenzothiophene อย่างชัดเจนซึ่งแสดงให้เห็นได้ชัดว่าจุดเดือดของซัลโฟนและสภาพมีขั้วสูงขึ้นเมื่อมีการออกซิเดชัน

การศึกษาการลดปริมาณกำมะถันโดย Salem (1994) ได้ใช้ซีโอไลต์และใช้ถ่านกัมมันต์ชนิดต่างๆ มาเป็นตัวดูดซับสารประกอบกำมะถันจากเนฟทา รวมทั้งการศึกษาจาก Kikkinides *et al.*, (1995) ได้ใช้ถ่านกัมมันต์ประเภทต่างๆ ในการลดปริมาณกำมะถันของแก๊สธรรมชาติ

Zannikos *et al.*, (1995) พบว่าปฏิกิริยาออกซิเดชันจะทำให้สารประกอบกำมะถันในน้ำมันซึ่งมักเป็นชนิด divalent sulfur atom เปลี่ยนไปเป็นชนิด hexavalent sulfur atom ซึ่งจะมีความเป็นขั้วและจุดเดือดสูงกว่า และทำให้ง่ายต่อการแยกซึ่งสามารถใช้การสกัดโดยใช้ตัวทำละลาย โดยกระบวนการดีซัลเฟอร์ไรเซชันในการลดปริมาณกำมะถันในแก๊สออยล์ชนิด straight run ได้ใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นตัวออกซิไดซ์ในสารละลายกรดแอซิดิก และใช้เมทานอลเป็นตัวทำละลายสกัด จะสามารถลดปริมาณกำมะถันลงได้ถึง 90 % โดยน้ำหนัก จากปริมาณกำมะถันเริ่มต้น 0.87 % โดยน้ำหนัก ลงเหลือ 0.05 % โดยน้ำหนัก และไม่ทำให้สมบัติอื่นๆ ของแก๊สออยล์เปลี่ยนไปในเชิงลบอีกด้วย ทั้งนี้อาจเนื่องจากน้ำมันแก๊สออยล์ที่ใช้ทดสอบมีพาราฟินเป็นองค์ประกอบหลัก

Hirai *et al.*, (1996) ศึกษากระบวนการดีซัลเฟอไรเซชันของ dibenzothiophene (DBT) และอนุพันธ์ของ dibenzothiophene เช่น 4-methyldibenzothiophene (4-DBT) และ 4,6-dimethyldibenzothiophene (4,6-DBT) โดยใช้ปฏิกิริยาโฟโตเคมีคัล (photochemical reaction) ร่วมกับการสกัดของเหลว-ของเหลว (liquid-liquid extraction) โดยอนุพันธ์ dibenzothiophene จะละลายใน tetradecane ซึ่งจะทำปฏิกิริยากับแสงจาก high-pressure mercury lamp และถูกขจัดออกด้วยน้ำในรูปของ SO_4^{2-} ความว่องไวของอนุพันธ์ dibenzothiophene จะมีค่าลดลงจาก 4,6-DBT, 4-DBT และ DBT ตามลำดับ อย่างไรก็ตามวิธีนี้จะสามารถขจัดสารประกอบกำมะถันได้เพียง 22 % ที่เวลาการทำปฏิกิริยาโฟโตเคมีคัลนาน 30 ชั่วโมง ซึ่งสาเหตุหลักเกิดจากการที่สารประกอบอะโรแมติกดูดซับแสงที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาโฟโตเคมีคัล

Collins *et al.*, (1997) ศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชันของ dibenzothiophene กับ hydrogen peroxide โดยใช้ phosphotungstic acid เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา tetraethyl ammonium bromide เป็น phase transfer agent ในสารละลายผสมระหว่างน้ำกับทูลอีน ซึ่งจะได้ออก dibenzothiophene sulfone และสามารถกำจัดออกจากน้ำมันโดยการดูดซับด้วย silica gel

ชาคริต และคณะ (2541) ทำการศึกษาประสิทธิภาพของกระบวนการต่างๆ ในการลดปริมาณกำมะถัน พบว่าการใช้โอโซนเป็นตัวออกซิไดซ์ สามารถขจัดกำมะถันและสกัดออกโดยใช้ตัวทำละลายเมทานอล จะสามารถขจัดกำมะถันได้ดีกว่าเกณฑ์มาตรฐานกำหนดของประเทศ ไทย (ไม่เกิน 0.05 % โดยน้ำหนัก) โดยที่สารกำมะถันในน้ำมันดีเซลลดลงจาก 0.08 % โดยน้ำหนัก ลงเหลือ 0.023 % โดยน้ำหนัก และลดจาก 0.058 % โดยน้ำหนัก ลงเหลือ 0.017 % โดยน้ำหนัก ในน้ำมันก๊าด

Ayala *et al.*, (2000) ศึกษาการออกซิไดซ์สารประกอบกำมะถันในน้ำมันดีเซลจากการกลั่นตรง ด้วยการใส่เอนไซม์ chloroperoxidase จาก *Caldariomyces fumago* โดย organosulfur compounds จะถูกออกซิไดซ์ไปอยู่ในรูปของซัลฟอกไซด์ และซัลโฟน และทำการขจัดออกโดยใช้วิธีการกลั่น สามารถลดปริมาณกำมะถันจาก 1.60 % โดยน้ำหนัก ลงเหลือ 0.27 % โดยน้ำหนัก

Chapados *et al.*, (2000) ได้กล่าวไว้ว่ากระบวนการ selective oxidation ของสารประกอบ organo-sulfur เป็นปัจจัยสำคัญเบื้องต้นต่อประสิทธิภาพการสกัดสารกำมะถัน มีงานเพียงน้อยชิ้นที่ศึกษากระบวนการ selective oxidation ของสารประกอบกำมะถัน โดยเฉพาะอย่างยิ่งออกซิเดชันที่เกิดในน้ำมันเชื้อเพลิงยิ่งหาได้ยากมาก โดยได้สรุปเลือกใช้ระบบออกซิเดชัน

เป็น peroxyacetic acid เจริญเร่งปฏิกิริยา (catalysed peroxyacetic acid) และได้เลือก dibenzothiophene เป็นสารประกอบตัวอย่างในการศึกษาขั้นตอนการออกซิเดชัน และพบว่าไม่มีสารประกอบ intermediate ประเภทซัลฟอกไซด์ (sulfoxide) และปฏิกิริยาออกซิเดชันเป็นไปตามปริมาณสัมพันธ์ (stoichiometric) กับ peracid ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 100 °C ที่ความดันบรรยากาศในเวลาไม่ถึง 25 นาที และได้กล่าวว่าการสกัดเป็นส่วนสำคัญอันดับสองในกระบวนการนี้

นอกจากนี้ยังได้มีการแสดงข้อมูลการลดกำมะถันจากน้ำมัน LAGO ซึ่งน้ำมันที่ผ่านกระบวนการนี้จะไม่มีการเปลี่ยนแปลงคุณภาพอย่างมีนัยสำคัญ ระดับสารกำมะถันลดลงจาก 0.472 % โดยน้ำหนัก เหลือเพียง 0.007 % โดยน้ำหนัก และมีสมบัติที่ดีขึ้นคือค่าซีเทนและ API gravity นอกจากนั้น % อะโรแมติกยังลดลงจาก 25 % เหลือเพียง 17 % ซึ่งสารประกอบกำมะถันที่ถูกแยกออกไปส่วนหนึ่งเป็นสารอะโรแมติก เช่น benzothiophene หรือ dibenzothiophene และโดยหลักการที่ว่าเครื่องยนต์ดีเซลจะเผาไหม้สารประกอบประเภทอะโรแมติกได้อย่างไม่ค่อยมีประสิทธิภาพ ดังนั้นเมื่อส่วนประกอบของอะโรแมติกลดลงจึงเป็นผลทำให้ค่าซีเทนเพิ่มขึ้น นอกจากนั้นตามธรรมชาติเชิงเคมีและโครงสร้างของสารประกอบอะโรแมติกที่ค่อนข้างแบน (flat) จึงทำให้รวมตัวเข้ากัน (pack) ได้ดี ซึ่งทำให้ API gravity ต่ำ การลดลงของสารอะโรแมติกจึงทำให้ API gravity สูงขึ้น สมบัติอื่นๆเช่น จุดควั่น และการก่อเกิดสารประเภทกัม (gum formation) ไม่ได้แตกต่างไปจากค่าปกติ แต่ปริมาณไนโตรเจนจะต่ำลงตามความคาดหมาย

บทความนี้ได้แสดงความเห็นว่ากระบวนการ conversion extraction desulfurization เป็นกระบวนการที่มีความคุ้มค่าทางเศรษฐศาสตร์ และเป็นอีกทางเลือกคู่กับกระบวนการไฮโดรดีซัลฟอไรเซชัน ซึ่งสามารถใช้ได้เพียงลำพังหรือควบคู่ไปกับกระบวนการไฮโดรดีซัลฟอไรเซชัน เพื่อผลิตเป็นเชื้อเพลิงชนิด ultra-low sulfur ซึ่งอาจถูกบังคับใช้โดย United State Environmental Protection Agency ดังการทำนายแสดงในตาราง 4

ตาราง 4 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 : Chapados *et al.*, 2000

Otsuki *et al.*, (2000) ศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารประกอบกำมะถันตัวอย่าง (thiophene derivatives) ใน straight run-light gas oil (SR-LGO, S:1.35 % wt.) และ vacuum gas oil (VGO, S:2.17 % wt.) โดยทำปฏิกิริยากับสารผสมระหว่าง ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ กับ กรดฟอสฟอริก พบว่าอนุพันธ์ของ thiophene ที่มีค่าความหนาแน่นอิเล็กตรอน (electron density) บนอะตอมกำมะถัน เท่ากับ 5.696 - 5.716 จะไม่สามารถถูกออกซิไดซ์ได้ที่อุณหภูมิ 50 °C ส่วนอนุพันธ์ของ benzothiophene และ dibenzothiophene อื่นๆ ที่ค่าความหนาแน่นอิเล็กตรอนมากกว่า 5.739 จะสามารถถูกออกซิไดซ์ได้ จากนั้นทำการสกัดโดยใช้ตัวทำละลาย เช่น

N,N-dimethylformamide (DMF), acetonitrile (ACN), methanol และตัวทำละลายอื่นๆ ซึ่งพบว่าตัวทำละลายที่มีประสิทธิภาพในการสกัดสารประกอบกำมะถันคือ DMF

เยาวนาฏ (2544) ทำการศึกษาการลดสารประกอบกำมะถันโดยใช้ไอโซนเป็นตัวออกซิไดซ์ในกระบวนการออกซิเดชัน และสกัดด้วยตัวทำละลายเมทานอล พบว่าสามารถลดปริมาณสารประกอบกำมะถันจาก 0.09 % โดยน้ำหนัก ลงเหลือน้อยกว่า 0.05 % โดยน้ำหนัก ซึ่งประสิทธิภาพการขจัดสารกำมะถันจะขึ้นอยู่กับประสิทธิภาพใน 2 หน่วยปฏิบัติการ คือ หน่วยออกซิเดชันและหน่วยสกัด

นักวิจัยสถาบัน USC และ Sulphco (Amos and Mark, 2001) ได้ทำการพัฒนากระบวนการขจัดกำมะถันในน้ำมัน โดยใช้กระบวนการอัลตราโซนิกในการออกซิไดซ์สารประกอบกำมะถันในสารผสมระหว่าง straight run diesel และ FCC light cycle oil ร่วมกับการใช้ตัวทำละลายในการสกัด พบว่าปริมาณกำมะถันจะลดลงต่ำกว่า 15 ppm จากค่าเริ่มต้น 3000 ppm และค่า cetane index จะเพิ่มขึ้นในช่วง 9 -15, pour point เพิ่มขึ้น +20 °F, CCR ลดลงเหลือ 1 % โดยน้ำหนัก, color (ASTM) ลดลงต่ำกว่า 0.05, ไม่มีการเปลี่ยนแปลง flash point และจะให้ผลิตภัณฑ์ประมาณ 100 % โดยน้ำหนัก ส่วนใน light vacuum gas oil สามารถขจัดกำมะถันจาก 8500 ppm ลดลงเหลือ 12 ppm

วัตถุประสงค์

1. ศึกษาการขจัดปริมาณกำมะถันโดยใช้กระบวนการออกซิเดชันด้วยไอโซน และการสกัดด้วยตัวทำละลาย
2. ศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารประกอบกำมะถันกับไอโซน เพื่อใช้เป็นข้อมูลเริ่มต้นในการปรับปรุงประสิทธิภาพกระบวนการขจัดกำมะถันต่อไป