บทที่ 2

การกำจัดกำมะถันจากน้ำมันปิโตรเลียม

สารประกอบกำมะถันในน้ำมันปิโตรเลียมมักพบในส่วนของน้ำมันปิโตรเลียมที่มีจุดเดือดสูงที่อุณหภูมิมากกว่า 300 องศาเซลเซียส [2] สารประกอบกำมะถันที่พบเป็นสารประกอบกลุ่มซัลไฟด์ (sulfide) ไดซัลไฟด์ (disulfide) และไธอัล (thiols) เช่น thiophene, benzothiophene, dibenzothiophene และอนุพันธ์ของสารประกอบดังกล่าว [2,3,4,5,6]

สารประกอบกำมะถันในก๊าซออยล์มักเป็นกลุ่ม alkylbenzothiophene และ alkyldibenzothiophene และอนุพันธ์ของสารประกอบดังกล่าว อัตราการเกิดปฏิกิริยากับธาตุกำมะถันในสารประกอบกำมะถันแต่ละชนิดแตกต่างกัน โดยที่ปฏิกิริยากับสารประกอบกำมะถันกลุ่ม alkylbenzothiophene สามารถเกิดขึ้นได้เร็วที่สุด ณ สภาวะเดียวกัน [7]

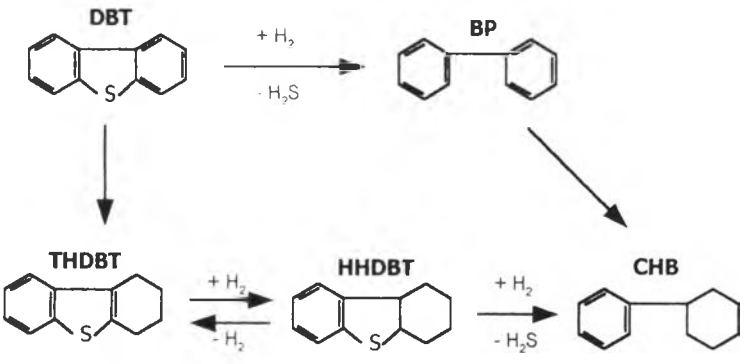
2.1 ปฏิกิริยาเคมีของการกำจัดกำมะถัน

สารประกอบ dibenzothiophene (DBT) และ alkyldibenzothiophene มักถูกเลือกเป็นตัวแทนของสารประกอบกำมะถันในน้ำมันปิโตรเลียม เพื่อการศึกษาวิจัยและพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการกำจัดกำมะถันจากน้ำมันปิโตรเลียม เนื่องจากสัดส่วนของสารประกอบกำมะถันกลุ่มนี้มีมากกว่ากลุ่มอื่นๆ ที่พบในน้ำมันปิโตรเลียม

ปฏิกิริยาการกำจัดกำมะถันจำเป็นต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโคบอลท์ (Co) และโมลิบดีนัม (Mo) เป็นองค์ประกอบสำคัญในอะลูมินา (Al_2O_3) ปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้ดีที่อุณหภูมิ 275 - 400 องศาเซลเซียส และความดัน $3 \times 10^6 - 2 \times 10^7$ Pa แม้ว่าผลลัพธ์ของปฏิกิริยาเคมีดังกล่าวจะได้ก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ BP และ CHB แต่ลำดับเส้นทางการเกิดปฏิกิริยาแตกต่างกัน ดังแสดงในรายละเอียดต่อไปนี้

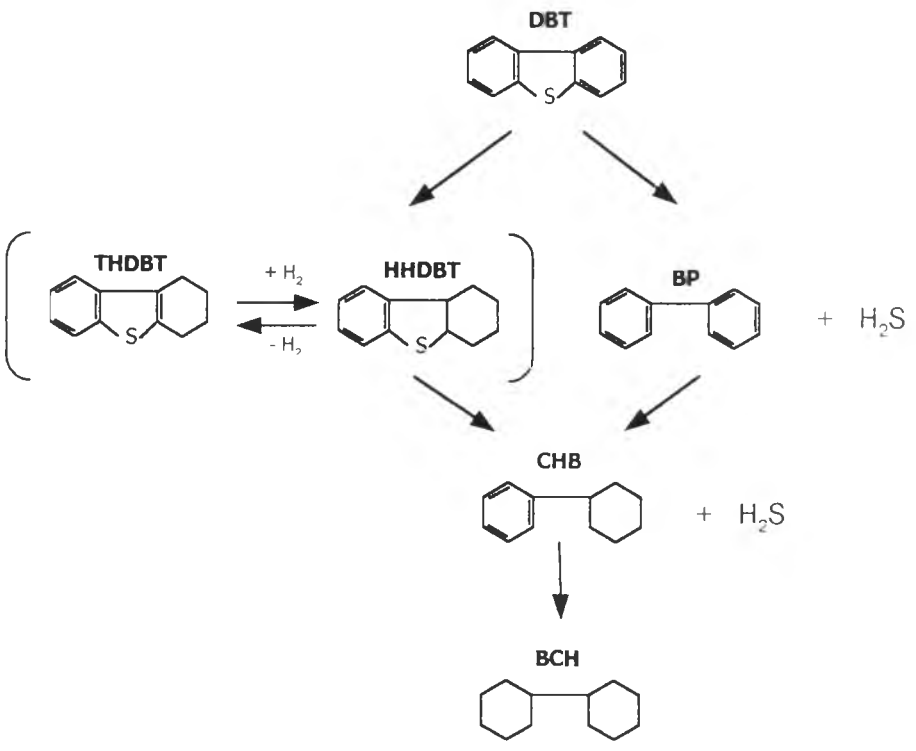
1) ปฏิกิริยาการกำจัดกำมะถันจากสารประกอบ dibenzothiophene

(ก)



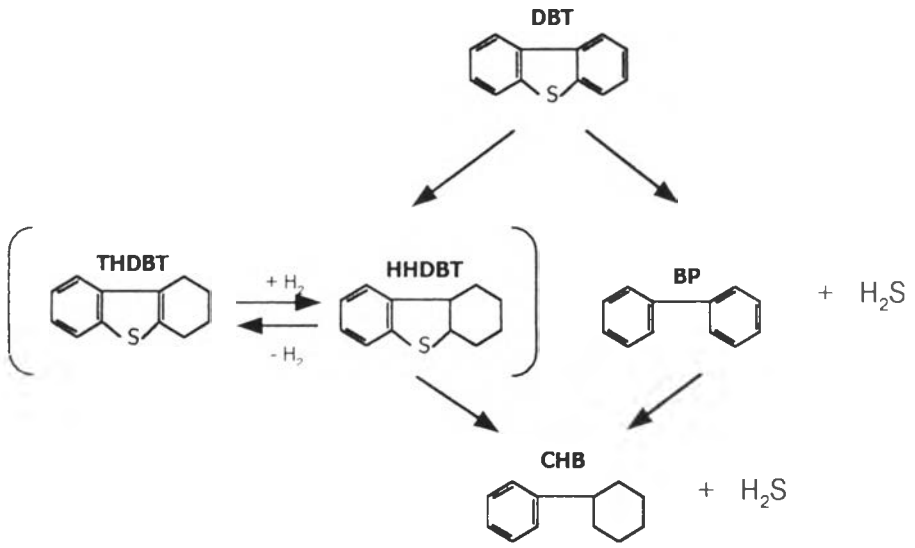
สภาวะของการเกิดปฏิกิริยาเคมีประกอบด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีชนิด CoO-MoO_3/γ-Al_2O_3 อุณหภูมิ 275-325 องศาเซลเซียส และความดัน 1.8×10^7 Pa [8]

(ข)



สภาวะของการเกิดปฏิกิริยาเคมีประกอบด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีชนิด Co-Mo/Al_2O_3 อุณหภูมิ 240-300 องศาเซลเซียส และความดัน $5\text{-}8 \times 10^6$ Pa [9]

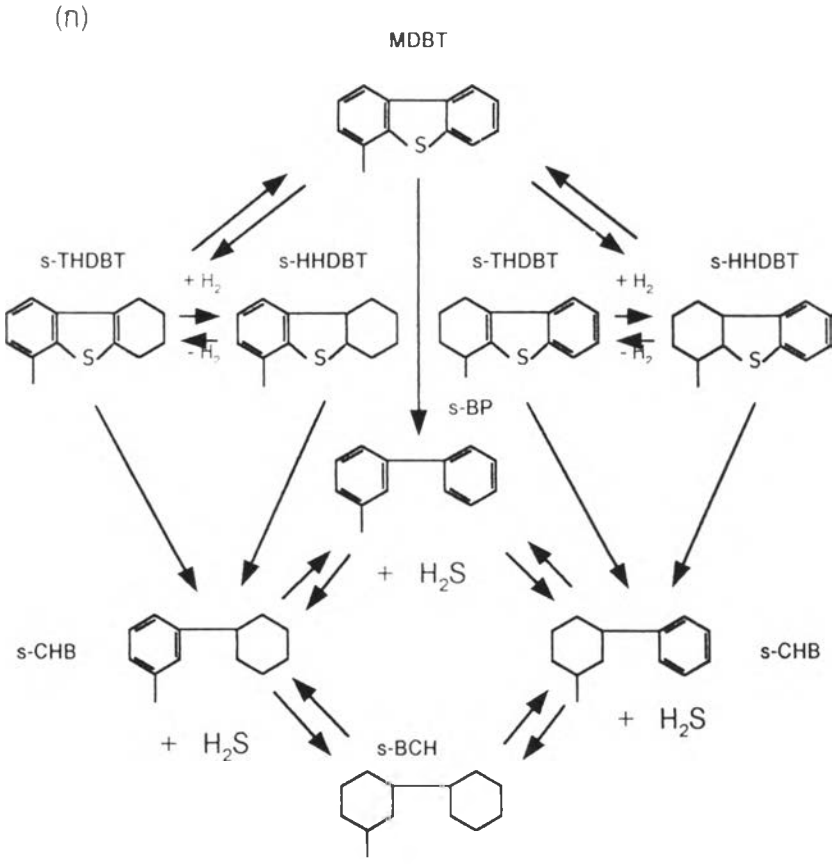
(ค)



สภาวะของการเกิดปฏิกิริยาเคมีประกอบด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีชนิด Co-Mo/Al_2O_3 อุณหภูมิ 280-400 องศาเซลเซียส และความดัน 3 x 10^6 Pa [10]

2) ปฏิกิริยาการกำจัดกำมะถันจากสารประกอบ 4-methyldibenzothiophene

(ก)

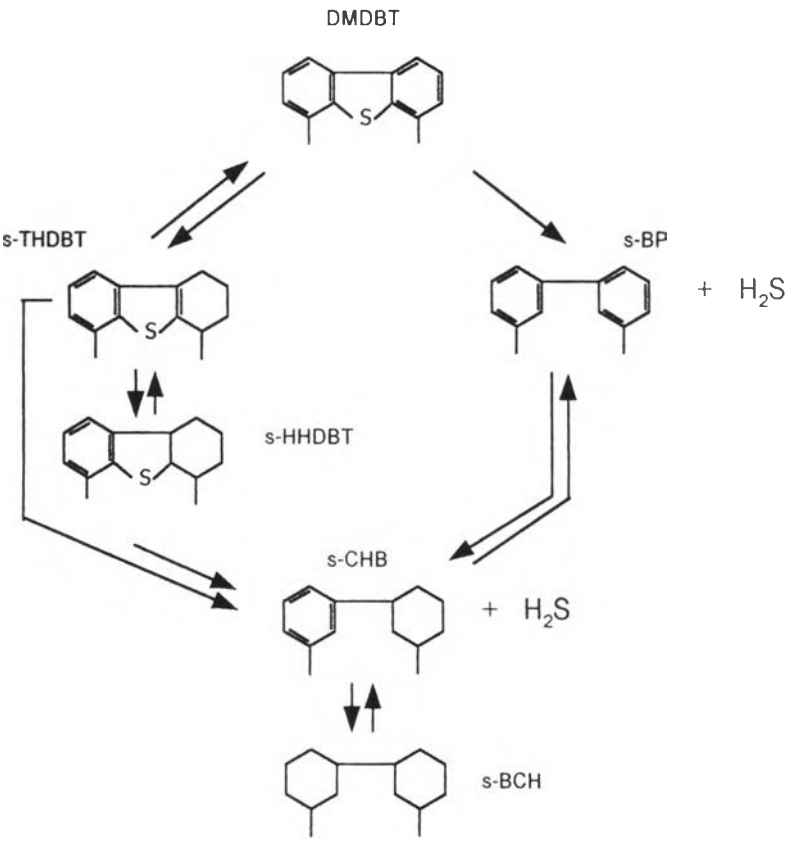


สภาวะของการเกิดปฏิกิริยาเคมีประกอบด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีชนิด Co-Mo/Al_2O_3 อุณหภูมิ 317 องศาเซลเซียส และความดัน 5.0 x 10^6 Pa [3]

3) ปฏิกิริยาการกำจัดกำมะถันจากสารประกอบ

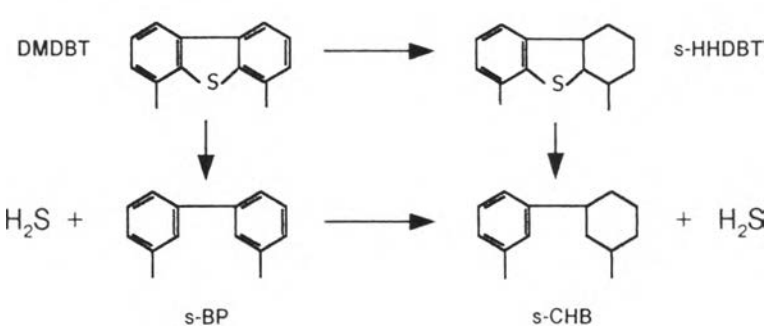
4,6-dimethyldibenzothiophene

(ก)



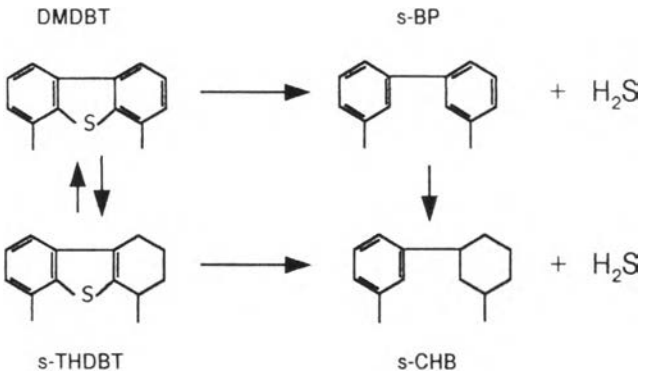
สภาวะของการเกิดปฏิกิริยาเคมีประกอบด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีชนิด Co-Mo/Al_2O_3 อุณหภูมิ 317 องศาเซลเซียส และความดัน 5.0 x 10^6 Pa [3]

(ข)



สภาวะของการเกิดปฏิกิริยาเคมีประกอบด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีชนิด Ni-Mo/Al_2O_3 อุณหภูมิ 360 องศาเซลเซียส และความดัน 6.9 x 10^6 Pa [7]

(ค)



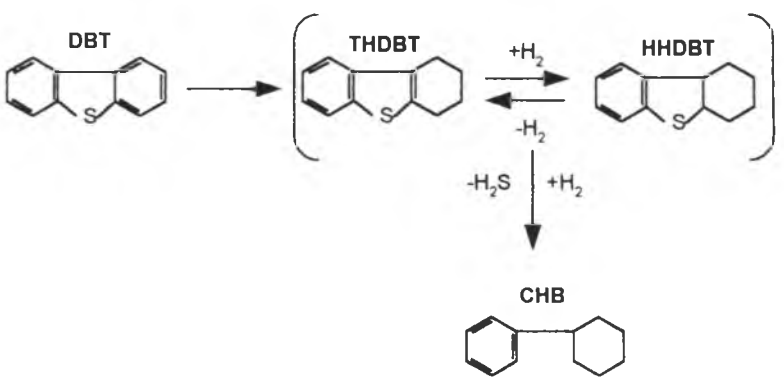
สภาวะของการเกิดปฏิกิริยาเคมีประกอบด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีชนิด Co-Mo/C อุณหภูมิ 340 องศาเซลเซียส และความดัน 2.9 x 10^6 Pa [11]

จากการศึกษาวิจัยการกำจัดกำมะถันทั้งหมดตามที่กล่าวมาข้างต้น จะเห็นว่ามีเส้นทางการเกิดปฏิกิริยาหลายเส้นทางและเกิดปฏิกิริยาข้างเคียง (Side reaction) ที่เกิดขึ้นพร้อมๆ กัน สามารถสรุปได้ดังนี้

(1) ปฏิกิริยาการกำจัดกำมะถัน ซึ่งเป็นปฏิกิริยาเคมีหลัก

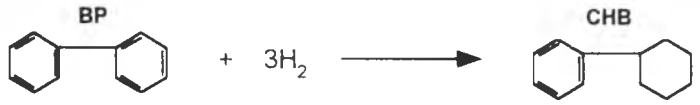
(ก)

(ข)

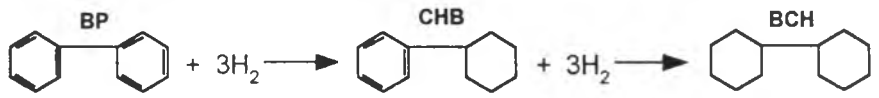


(2) Hydrogenation

(ก)



(ข)



Xiaoliang Ma, Kinya Sakanishi, Takaaki Isoda และ Isao Mochida[12] ได้ทำการศึกษาการเปรียบเทียบความสามารถในการเกิดกระบวนการกำจัดกำมะถันด้วยไฮโดรเจนของก๊าซออยล์ที่มีช่วงอุณหภูมิ 227-377 องศาเซลเซียส ระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีชนิด Co-Mo/Al_2O_3 กับ Ni-Mo/Al_2O_3 ที่ 320 องศาเซลเซียส ความดัน 2.5 x 10^6 Pa โดยนำก๊าซออยล์มากลั่นแยก พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีชนิด Co-Mo/Al_2O_3 และ Ni-Mo/Al_2O_3 มีความสามารถในการเกิดกระบวนการกำจัดกำมะถันด้วยไฮโดรเจนใกล้เคียงกัน แสดงว่า สามารถใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีทั้งสองชนิดแทนกันได้

2.2 กระบวนการกำจัดกำมะถันด้วยไฮโดรเจน (Hydrotreating/Hydrodesulfurization)

เครื่องปฏิกรณ์เคมีสำหรับกระบวนการกำจัดกำมะถันด้วยไฮโดรเจนแบ่งตามลักษณะของผลิตภัณฑ์ของหอกลั่นสุญญากาศ

(1) ผลิตภัณฑ์ยอดหอกลั่น

เครื่องปฏิกรณ์เคมีบรรจุด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีไว้กับที่และอาจประกอบด้วยชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีชั้นเดียว 2 ชั้น หรือ 3 ชั้น ดูรูปที่ 2.1 ประกอบ เพื่อความสะดวกในการควบคุมอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์เคมี

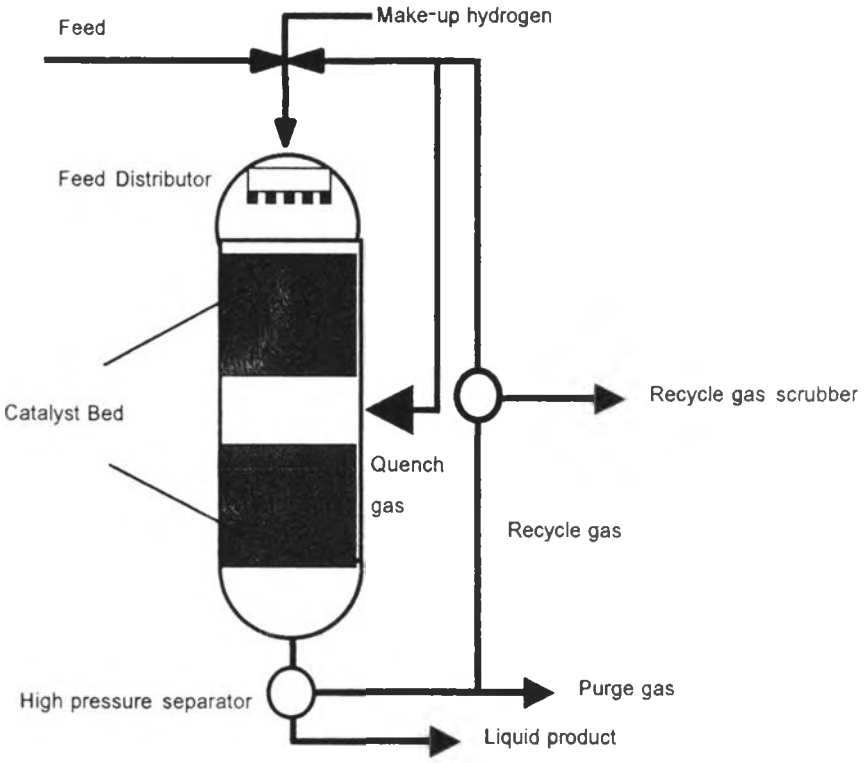
(2) ผลิตภัณฑ์ก้นหอกลั่นสุญญากาศ

เนื่องจากผลิตภัณฑ์ก้นหอกลั่นเป็นของเหลวที่มีความหนืดสูงและมักมีสารปนเปื้อนมากกว่าผลิตภัณฑ์อื่นๆ จากหอกลั่น ซึ่งมักส่งผลให้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีลดลงอย่างรวดเร็ว จึงจำเป็นต้องฟื้นฟูสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีบ่อยมากขึ้น นอกจากนี้ สารปน

เป็นและสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีความหนืดมากๆ ยังส่งผลต่อความดันลดของเครื่องปฏิกรณ์เคมี ดังนั้น เครื่องปฏิกรณ์เคมีสำหรับการกำจัดกำมะถันจากผลิตภัณฑ์ก้นหอกลั่นสุญญากาศจึงแบ่งออกได้ 3 ประเภท ดังนี้

(ก) เครื่องปฏิกรณ์เคมีชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีอยู่กับที่

เครื่องปฏิกรณ์เคมีชนิดนี้มีลักษณะคล้ายคลึงกับเครื่องปฏิกรณ์เคมีสำหรับผลิตภัณฑ์ยอดหอกลั่นดังที่ได้กล่าวแล้วข้างต้น แต่ให้ไหลขึ้นด้านบน เพื่อลดปัญหาการเพิ่มขึ้นของค่าความลด

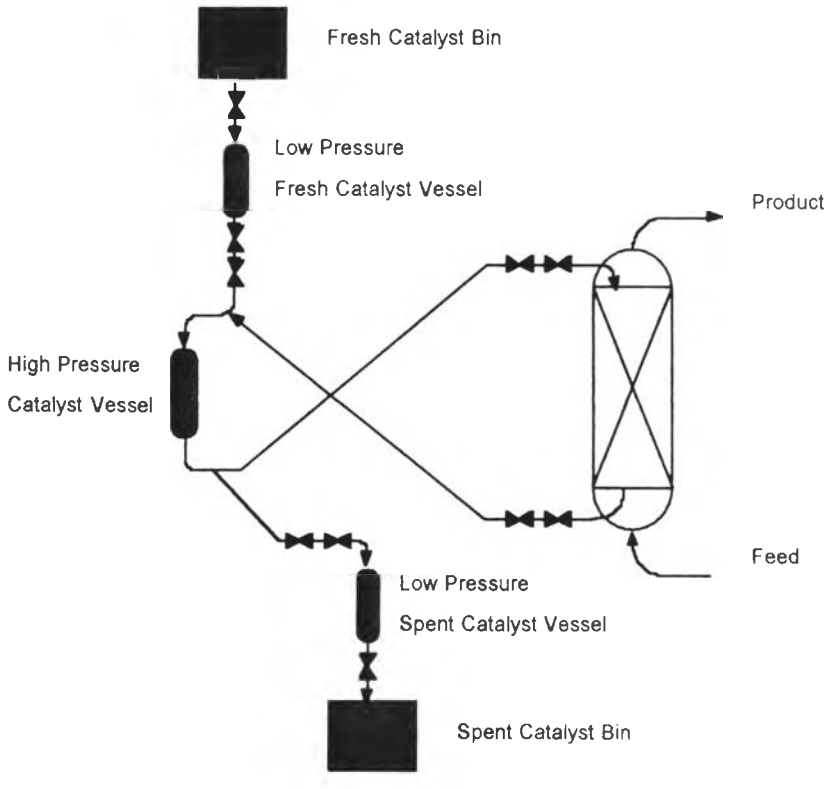


รูปที่ 2.1 เครื่องปฏิกรณ์เคมีชนิดบรรจุด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีที่แบ่งออกเป็น 2 ชั้น

(ข) เครื่องปฏิกรณ์เคมีชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีเคลื่อนที่สวนทาง

ตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีใหม่เคลื่อนที่เข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์เคมีชนิดนี้ทางด้านบน ด้วยแรงโน้มถ่วงโลก ดูรูปที่ 2.2 ประกอบ เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีนี้ยังคงมีความไวต่อปฏิกิริยาเคมีสูง จะช่วยเพิ่มหรือรักษาอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีความเข้มข้นลดลงให้ค่อนข้างสม่ำเสมอตลอดช่วงเวลาที่เกิดปฏิกิริยาเคมี แม้ว่าความไวของตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีจะลดลงเนื่องจากการใช้งานและสารปนเปื้อน อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมียังคงรักษาไว้ให้สม่ำเสมอคงเดิมด้วยความเข้มข้นของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่เข้ามาใหม่ทางด้านล่างของเครื่อง

อุปกรณ์ชนิดนี้ ตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีเมื่อผ่านการใช้งานแล้วจะถูกนำไปฟื้นฟูสภาพให้มีความไวต่อปฏิกิริยาเคมีเทียบเท่าเดิมแล้วจึงนำกลับเวียนใช้อีกครั้ง



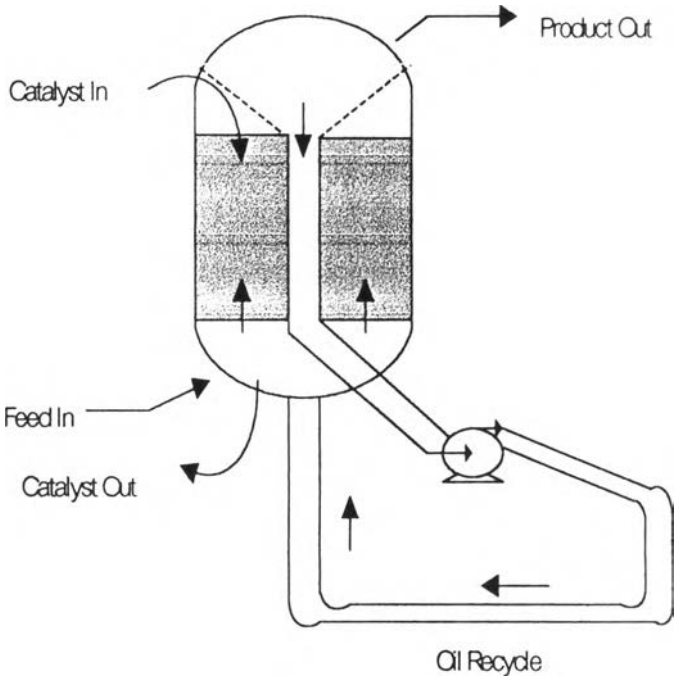
รูปที่ 2.2 เครื่องปฏิกรณ์เคมีชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีเคลื่อนที่สวนทาง

(ค) เครื่องปฏิกรณ์เคมีชนิดกวนผสมตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี

สารตั้งต้นและตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีไหลเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์เคมีชนิดนี้อย่างต่อเนื่อง โดยที่สารตั้งต้นและตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีถูกกวนผสมให้กระจายอย่างสม่ำเสมอ ตลอดทั้งเครื่องปฏิกรณ์เคมี ดูรูปที่ 2.3 ประกอบ สารตั้งต้นไหลเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์เคมีทางด้านล่างและไหลล้นออกทางด้านบน ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีไหลเข้าทางด้านบนและออกทางด้านล่างด้วยแรงโน้มถ่วง ตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีที่ออกจากเครื่องปฏิกรณ์เคมีถูกนำไปฟื้นฟูความไวต่อปฏิกิริยาเคมีเพื่อนำกลับมาเวียนใช้อีกครั้ง

2.3 กระบวนการย่อยโมเลกุลโดยใช้ไฮโดรเจนร่วม (Hydro Cracking)

กระบวนการย่อยโมเลกุลใหญ่ให้เล็กลง ด้วยการเติมไฮโดรเจนเข้าไปในปฏิกิริยาเพื่อแตกพันธะของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนโมเลกุลใหญ่ ให้กลายเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนโมเลกุลเล็กลงโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีที่เหมาะสม กระบวนการย่อยโมเลกุลโดยใช้ไฮโดรเจนร่วม และกระบวนการกำจัดกำมะถันด้วยไฮโดรเจนจะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีชนิดเดียวกัน คือ



รูปที่ 2.3 เครื่องปฏิกรณ์เคมีชนิดกวนผสมตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี

โคบอลท์-โมลิบดีนัม และ นิกเกิ้ล-โมลิบดีนัม ในขณะที่อุณหภูมิและความดันของกระบวนการย่อยโมเลกุลโดยใช้ไฮโดรเจนร่วมอยู่ที่ 288 – 399 องศาเซลเซียส 1,000 – 2,000 psig และของกระบวนการกำจัดกำมะถันด้วยไฮโดรเจนอยู่ที่ 260 – 371 องศาเซลเซียส 200 – 1,200 psig จากสภาวะการทำงานของกระบวนการทั้งสองจึงนำไปสู่แนวทางการศึกษาวิจัยที่ได้เสนอไว้ นั่นคือทำการศึกษาการกำจัดกำมะถันและการลดขนาดโมเลกุลในเครื่องปฏิกรณ์เดียวกัน