

บทที่ 2

งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 สารประกอบกำมะถันในน้ำมัน

น้ำมันนอกจากจะมีองค์ประกอบที่เป็นไฮโดรเจนและคาร์บอนแล้วยังมีสารปนเปื้อนประกอบอยู่ด้วยเช่น กำมะถัน ไนโตรเจน ออกซิเจน และ โลหะ ในบรรดาสารปนเปื้อนดังกล่าวกำมะถันเป็นสารปนเปื้อนหลักที่มีอยู่ในน้ำมัน กระบวนการกลั่นน้ำมันมีความจำเป็นอย่างยิ่งในการบำบัดปริมาณกำมะถันให้มีปริมาณลดน้อยลง สาเหตุหลักของความจำเป็นในการบำบัดกำมะถันคือ สารประกอบกำมะถันมีฤทธิ์เป็นกรดซึ่งอาจก่อให้เกิดอันตรายต่อกระบวนการผลิตเช่นกัดกร่อนท่อหรืออุปกรณ์ต่างๆ ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพหรือมีอายุการใช้งานลดลง ประกอบกับข้อกำหนดทางสิ่งแวดล้อมที่เข้มงวดมากยิ่งขึ้นในการจำกัดปริมาณกำมะถันที่ปนเปื้อนในน้ำมัน

ในกระบวนการบำบัดกำมะถันมีความจำเป็นอย่างยิ่งที่ต้องทราบถึงรูปแบบของสารประกอบกำมะถันในน้ำมันว่าอยู่ในรูปแบบใดเพื่อใช้ในการออกแบบและเลือกกระบวนการบำบัดกำมะถันให้มีประสิทธิภาพ Bjerregaard, A.P. (1925) ได้ทำการวิจัยข้อมูลการกระจายตัวของปริมาณกำมะถันในน้ำมันดิบแหล่งต่างๆ ในสหรัฐอเมริกาพบว่าปริมาณกำมะถันมีแนวโน้มการกระจายตัวลงในน้ำมันในคาบจุดเดือดที่สูงขึ้นและจะพบก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ในปริมาณที่สูงในคาบจุดเดือดต่ำโดยเฉพาะอย่างยิ่งในคาบจุดเดือดของก๊าซ (คาบจุดเดือดที่ต่ำกว่าจุดเดือดของก๊าซเพนเทน) Eccleston, B.H. (1952) ได้ทำการวิจัยน้ำมันดิบเพื่อพิสูจน์หาธาตุกำมะถันในน้ำมันดิบพบว่าในน้ำมันดิบชนิดต่างๆ มีปริมาณธาตุกำมะถันน้อยมากเมื่อเปรียบเทียบกับปริมาณสารประกอบกำมะถันในน้ำมันดิบ

Ronald, L.P. (1965) ได้ทำการวิจัยหาการกระจายตัวของปริมาณสารประกอบกำมะถันพบว่ารูปแบบกำมะถันที่มีอยู่ในเนฟตามีปริมาณไรออล (Thiols) อยู่ร้อยละ 36 ไดซัลไฟด์ (Disulfides) ร้อยละ 6 ซัลไฟด์ (Sulfides) ร้อยละ 57 และไทโอฟินส์ (Thiophenes) ร้อยละ 1 คาบจุดเดือดในช่วงน้ำมันก๊าดมีปริมาณไรออลอยู่ร้อยละ 6 ไดซัลไฟด์ร้อยละ 3 ซัลไฟด์ร้อยละ 42 และไทโอฟินส์ร้อยละ

49 และคาบจุดเดือดในช่วงน้ำมันดีเซลมีปริมาณไฮโดรเจนอยู่ร้อยละ 1 ซัลไฟด์ร้อยละ 22 และไฮโอฟินส์ ร้อยละ 77 พบว่าน้ำมันในคาบจุดเดือดที่สูงขึ้นจะพบปริมาณไฮโอฟินส์มากขึ้น

นริศรา ทองมากชู (2536) ได้กล่าวว่าน้ำมันดิบมีปริมาณกำมะถันแตกต่างกันไปขึ้นอยู่กับแหล่งกำเนิดของน้ำมันดิบ และพบว่าปริมาณกำมะถันจะมีการกระจายตัวในปริมาณมากในคาบจุดเดือดที่สูงขึ้น โดยน้ำมันที่มีคาบจุดเดือดต่ำเช่นก๊าซปิโตรเลียมเหลวจะมีปริมาณไฮโดรเจนซัลไฟด์อยู่ในปริมาณสูงและในน้ำมันที่มีคาบจุดเดือดที่สูงขึ้นจะพบปริมาณของสารประกอบอินทรีย์กำมะถัน เช่น ซัลไฟด์ ไดซัลไฟด์ และไฮโอฟินส์สูงขึ้นตามลำดับ

Insitutit Francais du Petrole Publications [IFP] (1995) ได้จำแนกรูปแบบของกำมะถันเป็น 6 รูปแบบใหญ่ดังนี้

1. ธาตุกำมะถัน (Elemental Sulfur)

โดยปกติธาตุกำมะถันแทบจะไม่สามารถตรวจพบได้ในน้ำมันดิบแต่ธาตุกำมะถันที่ตรวจพบดังกล่าวถูกปนเปื้อนมาจากการสัมผัสกับหินน้ำมันที่มีธาตุกำมะถันในระหว่างการขุดเจาะซึ่งจะพบได้ในปริมาณที่น้อยมาก

2. ก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H_2S)

ก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่พบในน้ำมันดิบมาจากการละลายของก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ในก๊าซธรรมชาติลงในเนื้อน้ำมันดิบ

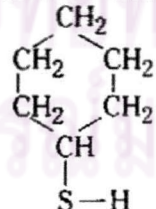
3. ไฮออลล์ (Thiols)

ไฮออลล์มีสูตรเคมีรูปทั่วไปคือ R-S-H โดย R คือหมู่อัลคิล ซึ่งอาจเป็นโซ่ตรงหรือกิ่งก็ได้ ไฮออลล์ มีชื่อเรียกอีกชื่อว่า เมอร์แคพแทน (Mercaptans) มีฤทธิ์เป็นกรดและมักพบในน้ำมันที่อยู่ในคาบจุดเดือดต่ำดังแสดงในตารางที่ 2.1 และในตารางที่ 2.2 แสดงถึงรูปแบบของสารเมอร์แคพแทนในน้ำมันดิบ

ตารางที่ 2.1 การกระจายตัวของปริมาณเมอร์แคปแทนซัลเฟอร์ในคาบจุดเดือดต่างๆ ของน้ำมันดิบ อาราเบียนไลท์ (Insitutit Francais du Petrole Publications [IFP], 1995:323)

Nature of cut (temperature interval, °C)	Mercaptan sulfur, %	Total sulfur, %	% mercaptan sulfur total sulfur
Crude petroleum	0.0110	1.8	0.6
Butane	0.0228	0.0228	100
Light gasoline (20-70°C)	0.0196	0.0240	82
Heavy gasoline (70-150°C)	0.0162	0.026	62
Naphtha (150-190°C)	0.0084	0.059	14
Kerosene (190-250°C)	0.0015	0.17	0.9
Gas oil (250-370°C)	0.0010	1.40	< 0.1
Residue (370+°C)	0	3.17	0

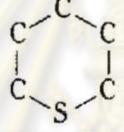
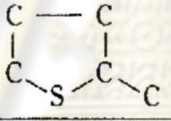
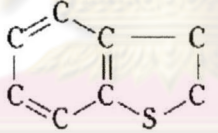
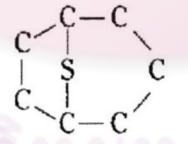
ตารางที่ 2.2 รูปแบบของเมอร์แคปแทนซัลเฟอร์ในน้ำมันดิบ (IFP, 1995:323)

Name	Chemical formula	Boiling point, °C	Cut
Methanethiol	$\text{CH}_3 - \text{SH}$	6	Butane Gasoline
Ethanethiol	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{SH}$	34	Gasoline
2 methylpropanethiol	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{SH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	85	Gasoline
2 methylheptanethiol	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - (\text{CH}_2)_5 - \text{SH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	186	Kerosene
Cyclohexanethiol		159	Gasoline

4. ซัลไฟด์ (Sulfides)

ซัลไฟด์มีโครงสร้างที่เป็นโซ่ตรงและเป็นวงแหวน มีจุดเดือดสูงกว่าเมอร์แคปแทน และมักพบมากในน้ำมันที่มีคาบจุดเดือดในช่วงน้ำมันก๊าดและน้ำมันดีเซล

ตารางที่ 2.3 รูปแบบของซัลไฟด์ในน้ำมันดิบ (IFP, 1995:324)

Name	Chemical formula	Boiling point, °C	Cut
3 Thiapentane	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{S} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	92	Gasoline
2 Methyl - 3 thiapentane	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{S} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	108	Gasoline
Thiacyclohexane		141.8	Gasoline
2 Methylthiacyclo- pentane		133	Gasoline
Thiaindane		235.6	Kerosene
Thiabicyclooctane		194.5	Kerosene and gas oil

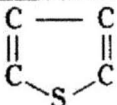
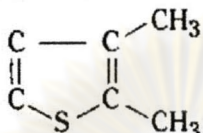
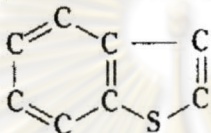
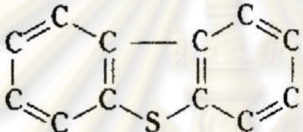
5. ไดซัลไฟด์ (Disulfides)

รูปแบบของไดซัลไฟด์ค่อนข้างที่จะจัดแบ่งได้ยากมีรูปแบบที่สามารถจำแนกได้ดังนี้คือ ไดเมธิลไดซัลไฟด์ และไดเอธิลไดซัลไฟด์

6. ไทโอฟีนส์และอนุพันธ์ (Thiophenes)

เกิดขึ้นเนื่องจากการสลายตัวของซัลไฟด์และจะพบมากขึ้นในคาบจุดเดือดที่มีอุณหภูมิสูงขึ้นดังแสดงในตารางที่ 2.4

ตารางที่ 2.4 รูปแบบของไฮโอฟินส์ในน้ำมันดิบ (IFP ,1995:325)

Name	Chemical formula	Boiling point °C	Cut
Thiophene		84	Gasoline
Dimethylthiophene		141.6	Gasoline and Kerosene
Benzothiophene		219,9	Kerosene
Dibenzothiophene		300	Gas oil

จากผลการวิจัยที่กล่าวมาแล้วข้างต้นพบว่าปริมาณกำมะถันที่มีอยู่ในน้ำมันดิบจะมีการกระจายตัวที่ค่อนข้างสูงในน้ำมันที่มีคาบจุดเดือดสูงขึ้นดังแสดงในตารางที่ 2.5

ตารางที่ 2.5 การกระจายตัวของปริมาณกำมะถันในคาบจุดเดือดต่างๆ กันในน้ำมันดิบอาราเบียไนล์ท์ (IFP ,1995:325)

Cut	Light gasoline	Heavy gasoline	Kerosene	Gas oil	Residue	Crude
Temperature interval, °C	20-70	70-180	180-260	260-370	370 ⁺	
Specific gravity d_4^{15}	0.648	0.741	0.801	0.856	0.957	
Average molecular weight	75	117	175	255	400	
Total sulfur, weight %	0.024	0.032	0.202	1.436	3.167	1.80
Number of moles of sulfides	$\frac{1}{1800}$	$\frac{1}{855}$	$\frac{1}{90}$	$\frac{1}{9}$	$\frac{1}{2.5}$	
Total number of moles	1800	855	90	9	2.5	

2.2 การบำบัดกำมะถันในน้ำมัน

กระบวนการในการบำบัดกำมะถันในน้ำมันที่นิยมใช้ในปัจจุบันที่มีประสิทธิภาพในการบำบัดกำมะถันคือกระบวนการบำบัดกำมะถันโดยใช้ก๊าซไฮโดรเจนทำปฏิกิริยากับสารประกอบอินทรีย์กำมะถันบนตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งมักใช้โลหะโคบอลต์และโมลิบดีนัมเคลือบบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยามีผลงานวิจัยหลายเรื่องที่กำลังถึงเงื่อนไขที่เหมาะสมในการบำบัดปริมาณกำมะถันด้วยวิธีดังกล่าวและมักกล่าวถึงการควบคุมปริมาณก๊าซไฮโดรเจนในอัตราที่เหมาะสมต่อกระบวนการในการบำบัดกำมะถัน ปริมาณของก๊าซไฮโดรเจนที่ใช้ไปในปฏิกิริยาส่วนใหญ่ถูกใช้ไปในการบำบัดกำมะถันและใช้ไปในการบำบัดสิ่งปนเปื้อนอื่นเช่นสารประกอบไนโตรเจน ออกซิเจน ซึ่งมีปริมาณน้อยมากเมื่อเปรียบเทียบกับปริมาณที่ถูกใช้ไปในกระบวนการบำบัดกำมะถัน ต่อไปนี้คือผลการวิจัยที่ศึกษาภาวะที่เหมาะสมต่อกระบวนการในการบำบัดกำมะถัน

Lawrence, B.V. (1962) ได้วิจัยพบว่าการบำบัดกำมะถันในน้ำมันก๊าดโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโคบอลต์ร้อยละ 4 และโมลิบดีนัมร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก เคลือบอยู่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้ความดัน 420 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว เหนืออุณหภูมิ 675 องศาฟาเรนไฮต์ โดยใช้ก๊าซไฮโดรเจนที่ 320 ลูกบาศก์ฟุตต่อบาร์เรลของน้ำมันก๊าดสามารถบำบัดปริมาณกำมะถันในน้ำมันก๊าดดังกล่าวจากปริมาณร้อยละ 0.1 เหลือเพียงร้อยละ 0.002 คิดเป็นร้อยละ 98 ของความสามารถในการบำบัดกำมะถันและพบว่าอัตราส่วนในการใช้ปริมาณก๊าซไฮโดรเจนในการบำบัดกำมะถันจะใช้ไฮโดรเจน 3 - 4 โมลต่อปริมาณกำมะถันในน้ำมันก๊าดที่ต้องการบำบัด

Hatano T. และคณะ (1974) ได้ศึกษากระบวนการในการบำบัดกำมะถันโดยใช้น้ำมันดีเซลที่มีคาบจุดเดือดในช่วง 169 - 320 องศาเซลเซียส ความถ่วงจำเพาะ 0.8261 ปริมาณกำมะถันเริ่มต้นร้อยละ 0.12 โดยน้ำหนัก ที่อัตราการป้อน 83 มิลลิลิตรต่อชั่วโมง อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 50 กิโลกรัมต่อตารางเซนติเมตรเกจ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณโคบอลต์ร้อยละ 1.61 โดยน้ำหนักและโมลิบดีนัมร้อยละ 3.64 โดยน้ำหนักเคลือบอยู่บนตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ปริมาณก๊าซไฮโดรเจนที่ 360 ลิตรต่อลิตรของน้ำมันดีเซล พบว่าน้ำมันดีเซลที่ผ่านกระบวนการบำบัดมีปริมาณกำมะถันเหลือเพียง 0.9 ส่วนในล้านส่วนโดยปริมาตร

Gary, J.H. (1994) พบว่าการปรับเพิ่มลด อุณหภูมิ ความเร็วสเปซ และปริมาณความดันของ ไฮโดรเจน เป็นตัวแปรหลักในหน่วยบำบัดกำมะถันที่สามารถเพิ่มลดอัตราการบำบัดปริมาณกำมะถัน ได้และยังพบว่าค่าใช้จ่ายหลักในการบำบัดกำมะถันคือค่าใช้จ่ายของปริมาณก๊าซไฮโดรเจนที่ใช้ใน การเกิดปฏิกิริยาซึ่งขึ้นอยู่กับปริมาณกำมะถันในวัตถุดิบที่ป้อนเข้าสู่กระบวนการบำบัดกำมะถัน



ศูนย์วิจัยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย