

การหาภาวะที่เหมาะสมสำหรับการกำจัดกำมะถันในน้ำมันดีเซลโดยออกซิเดทีฟดีเซลเฟอร์ไรเซชัน
ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาแวนเดียมบนตัวรองรับซิลิกา

นายเมทังกร เสริมสุข

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมีภาควิชาวิศวกรรมเคมี

คณะวิศวกรรมศาสตร์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2555

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)

เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย

The abstract and full text of theses from the academic year 2011 in Chulalongkorn University Intellectual Repository(CUIR)
are the thesis authors' files submitted through the Graduate School.

INVESTIGATION OF SUITABLE CONDITIONS FOR SULFUR REMOVAL IN DIESEL FUEL BY
OXIDATIVE DESULFURIZATION WITH SILICA-SUPPORTED VANADIUM CATALYSTS

Mr. Maytungkorn Sermsuk

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Engineering Program in Chemical Engineering

Department of Chemical Engineering

Faculty of Engineering

Chulalongkorn University

Academic Year 2012

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์

การหาภาวะที่เหมาะสมสำหรับการกำจัดกำมะถันในน้ำมัน
ดีเซลโดยออกซิเดทีฟดีเซลเพอร์โรเซชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา
วานาเดียมบนตัวรองรับซิลิกา

โดย

นายเมทังกร เสริมสุข

สาขาวิชา

วิศวกรรมเคมี

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

รองศาสตราจารย์ ดร. บรรเจิด จงสมจิตร

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็น
ส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาโทบริหารธุรกิจ

..... คณบดีคณะวิศวกรรมศาสตร์
(รองศาสตราจารย์ ดร.บุญสม เลิศหิรัญวงศ์)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร. เหมือนเดือน พิศาลพงศ์)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(รองศาสตราจารย์ ดร. บรรเจิด จงสมจิตร)

..... กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร. จุใจ ปั่นประณต)

..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(อาจารย์ ดร. เอกราชันย์ ไชยชนะ)

เมทังกร เสริมสุข : การหาภาวะที่เหมาะสมสำหรับการกำจัดกำมะถันในน้ำมันดีเซลโดยออกซิเดทีฟดีซัลเฟอร์ไรเซชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาวานาเดียมบนตัวรองรับซิลิกา. (INVESTIGATION OF SUITABLE CONDITIONS FOR SULFUR REMOVAL IN DIESEL FUEL BY OXIDATIVE DESULFURIZATION WITH SILICA-SUPPORTED VANADIUM CATALYSTS) อ. ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก : รศ.ดร. บรรเจิด จงสมจิตร, 113 หน้า.

งานวิจัยนี้ศึกษาภาวะที่เหมาะสมสำหรับการกำจัดกำมะถันในน้ำมันดีเซลหมุนเร็วโดยออกซิเดทีฟดีซัลเฟอร์ไรเซชัน โดยใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นสารออกซิแดนต์ที่อัตราส่วนสารออกซิแดนต์ต่อน้ำมันดีเซลหมุนเร็วที่ 0.02 : 1 ถึง 0.07 : 1 และสกัดด้วยตัวทำละลายเอทานอล กรดอะซิติกและอะซิโตน ที่อัตราส่วนตัวทำละลายต่อน้ำมันดีเซลหมุนเร็วในช่วง 0.25 : 1 ถึง 2 : 1 ที่ภาวะอุณหภูมิในช่วง 25 ถึง 90 องศาเซลเซียส ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาวานาเดียมบนตัวรองรับซิลิกา ที่ขนาดรูพรุนแตกต่างกัน ทำการทดสอบคุณสมบัติเปรียบเทียบปริมาณกำมะถันในน้ำมันดีเซลหมุนเร็วที่ยังไม่ผ่านกระบวนการกำจัดกำมะถันถูกใช้ในการศึกษา นี้ได้มาจากโรงกลั่นน้ำมันระยองเพียวริฟายเออร์

จากการศึกษาพบว่า ภาวะที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันสารประกอบกำมะถันถูกเปลี่ยนเป็นซัลฟอนหรือซัลฟอกไซด์ที่มีขั้วและจุดเดือดสูงขึ้นกว่าสารประกอบกำมะถัน ทำให้เกิดการย้ายเฟสของสารประกอบกำมะถันจากชั้นของน้ำมันดีเซลหมุนเร็วไปสู่ชั้นของตัวทำละลาย โดยใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ต่อน้ำมันดีเซลหมุนเร็วเป็นสารออกซิแดนต์ในอัตราส่วน 0.04 โดยมีกรดอะซิติกเป็นตัวทำละลายในอัตราส่วน 1 : 1 ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาวานาเดียมบนตัวรองรับซิลิกา ที่ขนาดรูพรุน 60 mesh ปริมาณกำมะถันในน้ำมันดีเซลหมุนเร็วลดลงประมาณ 6 0.14 เปอร์เซ็นต์ต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน 1 ครั้ง แต่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน 3 ครั้งจึงจะสามารถลดปริมาณกำมะถันได้น้อยกว่า 0.005 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของน้ำมันดีเซล

ภาควิชา วิศวกรรมเคมีลายมือชื่อนิสิต.....

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี.....ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก.....

ปีการศึกษา 2555.....

5371523221 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEYWORDS : SULFURREMOVAL / DIESEL FUEL / OXIDATIVE DESULFURIZATION

MAYTUNGKORN SERMSUK : INVESTIGATION OF SUITABLE
CONDITIONS FOR SULFUR REMOVAL IN DIESEL FUEL BY OXIDATIVE
DESULFURIZATION WITH SILICA-SUPPORTED VANADIUM CATALYSTS .
ADVISOR :ASSOC.PROF. BUNJERD JONGSOMJIT, Ph.D., 113 pp.

This article studied suitable condition for sulfur removal in high speed diesel by using oxidative desulfurization. Hydrogen peroxide was used to be the oxidant at ratio of oxidant per high speed diesel in the range of 0.02:1 to 0.07:1. Sulfur compound was extracted by solvent such as ethanol, acetic acid and acetone at ratio of solvent per high speed diesel in the range of 0.25:1 to 2:1. The temperature of this study was between 25 to 90 °C and silica-supported vanadium catalysts was used at different mesh sizes. Then, the sulfur contents of high speed diesel were evaluated and compared. High speed diesels before desulfurization unit in this study were taken from Rayong purifier Refinery.

The result of this experimental reveals that the suitable condition for oxidation reaction of sulfur compounds was oxidized to sulfone and sulfoxide forms. It had higher polarity and boiling point than sulfur compound and transfer from high speed diesel to solvent layer. Hydrogen peroxide was used to be the oxidant at ratio of high speed diesel to hydrogen peroxide of 0.04 by using acetic acid as solvent at ratio of high speed diesel to acetic acid equal to 1:1 at 70 °C. Silica-supported vanadium mesh of 60 mesh was used as the catalyst. Sulfur content in high speed diesel was reduced approximately 60.14 percent by weight in each oxidation reaction. If the oxidation reaction occurs in three times, it will reduce sulfur content in high speed diesel less than 0.005 percent by weight of diesel.

Department : Chemical Engineering..... Student's Signature

Field of Study : Chemical Engineering..... Advisor's Signature

Academic Year : 2012.....

กิตติกรรมประกาศ

กราบขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร. บรรเจิด จงสมจิตร อาจารย์ที่ปรึกษา
วิทยานิพนธ์ คณาจารย์ทุกท่านในกลุ่มวิจัยตัวเร่งปฏิกิริยา รวมถึงศาสตราจารย์ ดร. ไพศาล กิตติ
ศุภกร หัวหน้าภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่กรุณาให้
คำปรึกษา และความช่วยเหลือให้งานวิจัยลุล่วงไปได้ด้วยดี

ผู้วิจัยขอขอบพระคุณคุณมลฤดีประภากรรัตนา ผู้จัดการฝ่ายวิศวกรรมและ
เทคนิค บริษัท ระยองเพียวริฟายเออร์ จำกัด (มหาชน) ที่ให้ความช่วยเหลือสนับสนุน งาน
วิทยานิพนธ์นี้มาโดยตลอด

กราบขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร. เหมือนเดือน พิศาลพงศ์ ประธาน
กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ รองศาสตราจารย์ ดร. จุใจ บัณฑิตประณต และ ดร. เอกราชันย์ ไชยชนะ
กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่กรุณารับเชิญเป็นกรรมการสอบ ตลอดจนให้คำแนะนำ ข้อเสนอแนะ
และความคิดเห็นที่เป็นประโยชน์ต่อการทำวิทยานิพนธ์อย่างยิ่ง

กราบขอบพระคุณบิดา-มารดาและทุกคนในครอบครัวที่เป็นกำลังใจ เข้าใจ ให้
ความช่วยเหลือและให้การสนับสนุนเสมอมาจนสำเร็จการศึกษา

ขอขอบพระคุณ เจ้าหน้าที่ภาควิชาวิศวกรรมเคมีทุกท่านที่ได้ให้ความช่วยเหลือ
และอำนวยความสะดวกตลอดการทำงานวิจัย

สุดท้ายขอขอบคุณ มิตรสหายทุกท่านในภาควิชาวิศวกรรมเคมีที่ได้ให้ความ
ช่วยเหลือและให้กำลังใจ จนงานวิจัยลุล่วงไปได้ด้วยดี

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญรูป.....	ฎ
คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ.....	ฐ
บทที่	
1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญ.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย.....	3
1.4 ประโยชน์ที่ได้รับจากงานวิจัย.....	3
1.5 ขั้นตอนการดำเนินงาน.....	3
1.6 โครงสร้างวิทยานิพนธ์.....	4
2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	5
2.1 การกลั่นน้ำมัน.....	5
2.1.1 หน่วยกลั่น.....	5
2.1.2 หน่วยเปลี่ยนแปลงสภาพโมเลกุลของน้ำมัน.....	7
2.1.3 กระบวนการทรีตติ้ง.....	8
2.1.4 การผสม.....	9
2.2 น้ำมันดีเซล.....	10

บทที่	หน้า
2.2.1 องค์ประกอบในการผสมน้ำมันดีเซล.....	11
2.2.2 คุณสมบัติของน้ำมันดีเซล.....	12
2.2.3 คุณสมบัติของน้ำมันดีเซลกับปัญหามลภาวะทางอากาศ.....	12
2.3 สารประกอบกำมะถัน.....	15
2.4 กระบวนการกำจัดสารกำมะถันในน้ำมันดีเซล.....	16
2.4.1 กระบวนการกำจัดกำมะถันด้วยไฮโดรเจน.....	16
2.4.2 คาทาไลสต์และความว่องไวต่อปฏิกิริยา.....	17
2.5 กระบวนการกำจัดกำมะถันโดยไม่ใช้ไฮโดรเจน.....	19
2.5.1 การกำจัดกำมะถันโดยการออกซิเดชัน และสกัดด้วยตัวทำละลาย.....	19
2.6 หลักการกำจัดสารกำมะถันโดยวิธีออกซิเดทีฟดีซัลเฟอร์ไรเซชัน.....	20
2.7 การสกัดของเหลว-ของเหลว.....	26
2.8 องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	29
2.8.1 องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์.....	29
2.9 ตัวรองรับแบบซิลิกา.....	32
2.10 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	34
2.10.1 การเตรียมสารที่ว่องไวลงบนตัวรองรับด้วยวิธีการเคลือบฝัง.....	34
2.10.2 การเผาในอากาศที่อุณหภูมิสูง.....	35
2.11 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	36
2.11.1 งานวิจัยของEmiliano Hernandez และคณะ(2005).....	36
2.11.2 งานวิจัยของJorge F. และคณะ (2006).....	37
2.11.3 งานวิจัยของHilda Gomez-Bernal. และคณะ (2008).....	37
2.11.4 งานวิจัยของM.C. Capel-Sanchez และคณะ (2010).....	38
2.11.5 งานวิจัยของH. Gomez-Bernal และคณะ(2009).....	38
2.4.10 งานวิจัยของAsteasuain และคณะ (2006).....	39
3. วิธีการดำเนินงานวิจัย.....	40
3.1 สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย.....	40
3.2 น้ำมันดีเซลที่ใช้ในงานวิจัย.....	40
3.3 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย.....	40

บทที่	หน้า
3.4 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์.....	40
3.5 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	41
3.5.1 เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	41
3.5.2 ตัวอย่างขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา 5% Vx/Si.....	41
3.6 การเปรียบเทียบคุณสมบัติทางกายภาพของน้ำมันดีเซลหมุนเร็วก่อนและหลังทำ ปฏิกิริยาออกซิเดชัน.....	42
3.6.1 การทดสอบความหนาแน่นของน้ำมัน.....	42
3.6.2 การทดสอบค่าความหนืด.....	45
3.6.3 การทดสอบจุดวาบไฟ.....	47
3.6.4 การหาจุดไหลเท.....	50
3.6.5 การทดสอบสี.....	53
3.6.6 การทดสอบปริมาณกำมะถัน.....	53
3.7 การทดสอบปฏิกิริยาออกเดที่ฟีดซัลเฟอร์โรเซชัน.....	55
4. ผลการทดลองและการอภิปรายผลการทดลอง.....	59
4.1 ผลการทดลอง.....	60
4.2 อภิปรายผลการทดลอง.....	69
4.3 แบบจำลองสำหรับกระบวนการออกซิเดที่ฟีดซัลเฟอร์โรเซชัน.....	92
5. สรุปผลการวิจัย และข้อเสนอแนะ.....	94
5.1 สรุปผลการวิจัย.....	94
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	97
รายการอ้างอิง.....	98
ภาคผนวก.....	101
ภาคผนวก ก การทดสอบความหนาแน่นของน้ำมัน.....	102
ภาคผนวก ข การทดสอบค่าความหนืด.....	104
ภาคผนวก ค การทดสอบจุดวาบไฟ.....	106
ภาคผนวก ง การหาจุดไหลเท.....	108
ภาคผนวก จ การทดสอบสี.....	109
ภาคผนวก ฉ การทดสอบปริมาณกำมะถัน.....	110

ญ

หน้า

ภาคผนวก ซการวิเคราะห์พื้นที่ผิว ขนาดและปริมาตรรูปทรงแผ่น.....	112
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	113

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
1.1	ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย.....	4
2.1	เปรียบเทียบชื่อและหน้าที่หน่วยกลั่นหลักของโรงกลั่นน้ำมัน.....	6
2.2	ตัวอย่างกระบวนการที่ติดตั้งต่างๆ.....	9
2.3	การเปรียบเทียบระหว่างไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชัน (HDS) และออกซิเดทีฟ ดีซัลเฟอร์ไรเซชัน (ODS).....	25
2.4	ลักษณะของสารประกอบและประโยชน์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ใน กระบวนการต่างๆ.....	30
2.5	สมบัติทางกายภาพของตัวรองรับทั่วไป.....	31
2.6	สมบัติของมีโซพอร์สซิลิกาที่มีพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนสูงชนิดต่างๆ ...	33
3.1	การตั้งค่าเวลาครบรอบให้ตรงกับความเข้มข้นของปริมาณกำมะถัน.....	54
4.1	ผลการเปรียบเทียบคุณสมบัติของน้ำมันดีเซลก่อนและหลังทำปฏิกิริยา ออกซิเดชัน.....	60
4.2	ผลของสารละลายที่ใช้ในการสกัด ระหว่างเอทานอลอะซีโตน และกรดอะ ซีติก.....	62
4.3	ผลของอัตราส่วนตัวทำละลายกรดอะซีติกต่อน้ำมันดีเซลระหว่างค่า 0.25:1, 0.5:1 1:1 1.5:1 และ 2:1.....	63
4.4	ผลของอัตราส่วนสารออกซิแดนซ์ต่อน้ำมันดีเซลระหว่างค่า 0.01:1, 0.02:1, 0.03:1, 0.04:1 0.05:10.06:1 และ 0.07:1.....	64
4.5	ผลของอุณหภูมิที่ 25 35 60 70 80 และ 90 °C ต่อผลของปริมาณ กำมะถันในน้ำมันดีเซล.....	65
4.6	ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาวานาเดียมบนตัวรองรับซิลิกาที่มีขนาดรูพรุน แตกต่างกัน.....	66
4.7	ผลของอัตราส่วนวานาเดียมต่อตัวรองรับซิลิกา 5, 7.5 และ 10 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนัก.....	67
4.8	ผลการทดลองเพื่อหาเวลาที่เหมาะสมสำหรับกำจัดกำมะถันโดยวิธี ออกซิเดชัน.....	68

ตารางที่		หน้า
4.9	จำนวนการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันเพื่อลดปริมาณกำมะถันในน้ำมัน ดีเซลหมุนเร็วให้มีค่าต่ำกว่า 0.005 เปอร์เซนต์โดยน้ำหนัก.....	69
4.10	สมบัติบางประการของสารประกอบอะโรมาติก.....	71
4.11	แสดงค่าความมีขี้ของสารละลายเอทานอลอะซีโตน และกรดอะซีติก...	73
4.12	ค่าความสามารถในการละลายของเอทานอลอะซีโตน และกรดอะซีติก..	74
4.13	ค่าจุดเดือดของสารละลายกรดอะซีติกอะซีโตนและเอทานอล.....	82
4.14	ผลของการวิเคราะห์พื้นที่ผิวโดยเทคนิคการดูดซับแก๊สไนโตรเจน.....	84

สารบัญรูป

รูปที่		หน้า
2.1	การมีจุดเดือดและสภาพความเป็นขั้วสูงขึ้นของหมู่ซัลโฟนหรือหมู่ซัลโฟกไซด์.....	19
2.2	การเปลี่ยนอะตอมของกำมะถันน้ำมันเป็นสารประเภทซัลโฟกไซด์หรือซัลโฟน.....	21
2.3	ปฏิกิริยาในกระบวนการ ODS ของ DBTs และ BTs.....	22
2.4	แผนภาพกระบวนการผลิต (Process flow diagram) ของกระบวนการออกซิเดทีฟดีซัลเฟอร์ไรเซชัน.....	23
2.5	โครงสร้างของไดเบนโซไทโอพีน (DBT) และเบนโซไทโอพีน (BT).....	24
2.6	แผนภาพของการสกัดแบบ Liquid-Liquid Extraction	28
2.7	ตัวอย่างเตาเผาอุณหภูมิสูงที่ต่ออยู่กับระบบแก๊สต่างๆ.....	36
4.1	ผลปฏิกิริยาออกซิเดชันต่อจุดไหลเทของน้ำมันดีเซลหมุนเร็ว.....	70
4.2	ผลการรวมตัวของ N-paraffin (wax) ในน้ำมันดีเซลหมุนเร็ว.....	70
4.3	ผลการกำจัดกำมะถันในน้ำมันดีเซลโดยใช้ตัวทำละลายที่แตกต่างกัน คือ สารละลายเอทานอลอะซีโตนและกรดอะซีติก.....	72
4.4	ผลของสารละลายที่ใช้ในการสกัด ระหว่างเอทานอลอะซีโตน และกรดอะซีติกต่อปริมาณสูญเสียน้ำมันดีเซล (%) หลังทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน.....	75
4.5	ผลของอัตราส่วนตัวทำละลายกรดอะซีติกต่อน้ำมันดีเซลระหว่างค่า 0.25:1 0.5:1 1:1 1.5:1 และ 2:1 ต่อการกำจัดกำมะถัน.....	76
4.6	ผลของอัตราส่วนตัวทำละลายกรดอะซีติกต่อน้ำมันดีเซลระหว่างค่า 0.25:1, 0.5:1 1:1 1.5:1 และ 2:1 ต่อปริมาณสูญเสียน้ำมันดีเซล (%) หลังทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน.....	77
4.7	ผลของอัตราส่วนสารออกซิแดนซ์ต่อน้ำมันดีเซลระหว่างค่า 0.01:1, 0.02:1, 0.03:1, 0.04:1 0.05:10.06:1 และ 0.07:1 ต่อการกำจัดกำมะถัน.....	78
4.8	การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในน้ำมันดีเซล.....	79
4.9	ผลของอัตราส่วนสารออกซิแดนซ์ต่อน้ำมันดีเซลระหว่างค่า 0.01:1, 0.02:1, 0.03:1, 0.04:1 0.05:10.06:1 และ 0.07:1 ต่อความเข้มข้นของน้ำมันดีเซล.....	80
4.10	ผลของอัตราส่วนสารออกซิแดนซ์ต่อน้ำมันดีเซลระหว่างค่า 0.01:1, 0.02:1, 0.03:1, 0.04:1 0.05:10.06:1 และ 0.07:1 ต่อปริมาณสูญเสียน้ำมันดีเซล (%) หลังทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน.....	81

รูปที่	หน้า
4.11 ผลของอุณหภูมิที่ 25 35 60 70 80 และ 90 °C ต่อการกำจัดกำมะถันในน้ำมันดีเซล.....	82
4.12 ผลของอุณหภูมิที่ 25 35 60 70 80 และ 90 °C ต่อปริมาณสูญเสียน้ำมันดีเซล (%) หลังทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน.....	83
4.13 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาวาเนเดียมบนตัวรองรับซิลิกาที่มีขนาดรูพรุนแตกต่างกันต่อการกำจัดกำมะถัน.....	84
4.14 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาวาเนเดียมบนตัวรองรับซิลิกาที่มีขนาดรูพรุนแตกต่างกันต่อปริมาณสูญเสียน้ำมันดีเซล (%) หลังทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน.....	85
4.15 ผลของอัตราส่วนวาเนเดียมต่อตัวรองรับซิลิกา 5, 7.5 และ 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักต่อการกำจัดกำมะถัน.....	86
4.16 ผลของอัตราส่วนวาเนเดียมต่อตัวรองรับซิลิกา 5, 7.5 และ 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักต่อปริมาณสูญเสียน้ำมันดีเซล (%) หลังทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน.....	87
4.17 ผลของเวลาทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน 15 30 45 60 90 และ 120 นาทีต่อการกำจัดกำมะถัน.....	88
4.18 ผลของเวลาทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน 15 30 45 60 90 และ 120 นาทีต่อความเข้มข้นของน้ำมันดีเซล.....	89
4.19 ผลของเวลาทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน 15 30 45 60 90 และ 120 นาทีต่อปริมาณสูญเสียน้ำมันดีเซล (%) หลังทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน.....	90
4.20 จำนวนการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันเพื่อลดปริมาณกำมะถันในน้ำมันดีเซลหมุนเร็วให้มีค่าต่ำกว่า 0.005 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก.....	91
4.21 จำนวนการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันเพื่อลดปริมาณกำมะถันในน้ำมันดีเซลหมุนต่อปริมาณสูญเสียน้ำมันดีเซล (%) หลังทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน.....	91
4.22 แบบจำลองกระบวนการออกซิเดทีฟดีซัลเฟอร์ไรเซชันพร้อมกับกระบวนการสกัดเพื่อกำจัดกำมะถันในน้ำมันดีเซลให้ต่ำกว่า 0.005 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก.....	93
ก.1 การทำงานของเครื่อง Density meter.....	102
ข.1 รูปเครื่อง Automatic viscosity.....	104
ง.1 วิธีการทดสอบจุดไหลเท.....	108
ช.1 ไอโซเทอร์มการดูด-คายซับของ MCM-41 โดยเทคนิคการดูดซับของแก๊สไนโตรเจน	112

คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ

ADO	ดีโซลีน
ASTM	American Society for Testing and Materials
B	ตัวทำละลายที่ใช้สกัดสารที่สนใจ
BTs	เบนโซไทโอฟิน
C	องศาเซลเซียส
C	constant of the viscometer , (mm ² /s)/s
D	ไดโพลโมเมนต์มีหน่วยเป็น เดอบาย
4,6-DMDBT	4,6-ไดเมทิลไดเบนโซไทโอฟิน
DBT	ไดเบนโซไทโอฟิน
d _w	ความหนาแน่นของน้ำ ณ อุณหภูมิที่ทดสอบ
d _a	ความหนาแน่นของอากาศ ณ อุณหภูมิที่ทดสอบ
F	องศาฟาเรนไฮต์
FO	น้ำมันเตา
HDS	น้ำมันดีเซลหมุนเร็ว
HDS	กระบวนการไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชัน
HFO	น้ำมันเตาหนัก
H ₂ S	ไฮโดรเจนซัลไฟด์
IDO	น้ำมันซีโด้
K	ค่าคงที่การกระจายตัวของสารที่สนใจระหว่างตัวอย่างและตัวทำละลายที่ใช้สกัด
K ₁	ค่าคงที่สำหรับความหนาแน่น
K ₂	ค่าคงที่สำหรับความหนาแน่นสัมพัทธ์
LPG	แก๊สปิโตรเลียมเหลว
2-MT	2-เมทิลไทโอฟิน

4-MDBT	4-เมทิลไดเบนโซโทโอฟิน
n	จำนวนซ้ำของการสกัด
nm	นาโนเมตร
NH_4VO_3	แอมโมเนียมเมทาวานาเดท
ODS	ออกซิเดทีฟดีซัลเฟอร์ไรเซชัน
PAH	โพลีไซคลิกอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอน
ppm	หนึ่งในล้านในล้านส่วน
SO_2	ซัลเฟอร์ไดออกไซด์
SO_3	ซัลเฟอร์ไตรออกไซด์
T_w	คาบของการสั่นของน้ำ
T_a	คาบของการสั่นของอากาศ
V_A	ปริมาตรของตัวอย่าง
V_B	ปริมาตรของตัวทำละลายที่ใช้สกัด
V_2O_5	วานาเดียมออกไซด์
Vx/Si	วานาเดียมบนตัวรองรับซิลิกา
ULSD	น้ำมันดีเซลกำมะถันต่ำ
ν	kinematic viscosity, mm^2/s
η	dynamic viscosity, $\text{mPa}\cdot\text{s}$
ρ	density, kg/m^3

บทที่ 1

บทนำ

บทนี้จะกล่าวถึง ความเป็นมาและความสำคัญในการทำงานวิจัย วัตถุประสงค์ ของงานวิจัย ขอบเขตของงานวิจัย ประโยชน์ที่ได้รับจากงานวิจัย ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย และโครงสร้างวิทยานิพนธ์

1.1. ความเป็นมาและความสำคัญ

ปัจจุบันในโลกของยุคอุตสาหกรรมต่างๆ มีการพัฒนาความเจริญก้าวหน้าอย่างไม่หยุดยั้ง และสิ่งหนึ่งที่มีปริมาณความต้องการสูงขึ้นควบคู่กับความความเจริญก้าวหน้า นั่นคือน้ำมันเชื้อเพลิง ซึ่งเป็นทรัพยากรทางด้านพลังงานที่ขาดไม่ได้ในปัจจุบัน ทั้งทางด้านการคมนาคมขนส่ง การใช้ในภาคอุตสาหกรรม ใช้ในการผลิตกระแสไฟฟ้า รวมทั้งใช้ในด้านการพาณิชย์ เหมืองแร่ และเกษตรกรรม จากปริมาณการใช้น้ำมันเชื้อเพลิงที่เพิ่มมากขึ้น ย่อมต้องมีผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมสูงขึ้นด้วย น้ำมันเชื้อเพลิงที่ได้จากฟอสซิล เมื่อเผาไหม้จะเกิดการสันดาปและปล่อยแก๊สเสียและเขม่าออกสู่อากาศ เป็นสาเหตุให้เกิดมลพิษทางอากาศและผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมด้านต่างๆ ตามมา

จากผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมต่างๆ ที่เกิดทั่วทุกมุมโลก ทำให้มนุษยชาติเริ่มเกิดความตระหนักถึงสาเหตุของผลกระทบที่เกิดขึ้น มีการออกมาแสดงความคิดเห็นและร่วมรณรงค์จากหลายองค์กรทั่วโลก ในหลายๆประเทศได้มีการออกมาตรการควบคุมมลพิษที่เกิดขึ้นอย่างเข้มงวด รวมถึงประเทศไทย คณะกรรมการสิ่งแวดล้อมแห่งชาติได้มีมติบังคับให้คุณภาพของน้ำมันเชื้อเพลิงและรถยนต์ที่ผลิตใหม่ได้ตามมาตรฐาน EURO-4 ซึ่งเป็นกฎระเบียบต่างๆของกลุ่มประเทศในทวีปยุโรป ที่เกี่ยวข้องกับการป้องกันและแก้ไขปัญหาด้านสิ่งแวดล้อม โดยตามมติให้มีผลบังคับตั้งแต่วันที่ 1 มกราคม 2555 ซึ่งจะช่วยลดมลพิษในบรรยากาศลง สำหรับข้อกำหนดคุณภาพน้ำมันดีเซลโพลีไซคลิกอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอน (PAH) ไม่สูงกว่าร้อยละ 11 โดยน้ำหนัก และปรับลดปริมาณกำมะถันจากไม่สูงกว่า 350 ส่วนในล้านส่วน เป็นไม่สูงกว่า 50 ส่วนในล้านส่วน

ถึงแม้ว่า กระบวนการไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชัน (HDS) จะใช้อย่างแพร่หลายในการกำจัดปริมาณกำมะถันในน้ำมันเชื้อเพลิงเหลว แต่ค่าใช้จ่ายที่เพิ่มมากขึ้นเนื่องจากกฎระเบียบที่เข้มงวดมากขึ้นในการควบคุมคุณภาพของน้ำมันเชื้อเพลิง รวมถึงมีการพัฒนากระบวนการทางเลือกใน

การกำจัดกำมะถันในโรงกลั่นน้ำมันจำนวนมาก ในปัจจุบันมันค่อนข้างง่ายที่จะกำจัดกำมะถันส่วนใหญ่ออกในรูปแบบของ ซัลไฟด์ไดซัลไฟด์และเมอร์แคพแทน แต่องค์ประกอบของกำมะถันที่กำจัดได้ยาก คือ เบนโซไทโอฟิน (benzothiophenic) โดยเฉพาะอย่างยิ่งไดเบนโซไทโอฟิน (dibenzothiophene, DBT) และองค์ประกอบที่คล้ายคลึงกัน ด้วยเหตุผล หลายกลุ่มจึงพยายามพัฒนากระบวนการทางเลือกใหม่ๆ สำหรับกำจัดกำมะถันใน แก๊สโซลีน , น้ำมันดีเซล และน้ำมันเชื้อเพลิงเหลวอื่นๆ รวมถึงการใช้วิธี ดูดซับ (adsorption) กระบวนการทางไบโอ (bioprocessing) และวิธีออกซิเดชัน (oxidation) ในการศึกษาจะใช้วิธีการใช้ออกซิเดทีฟดีซัลเฟอร์ไรเซชัน (ODS) เป็นทางเลือกในการกำจัดกำมะถันเพื่อให้ได้น้ำมันดีเซลกำมะถันต่ำพิเศษ (ultra low-sulfur diesel) ได้เหมือนกับผ่านกระบวนการไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชัน (HDS)

ออกซิเดทีฟดีซัลเฟอร์ไรเซชัน (ODS) เป็นกระบวนการที่ได้รับการกล่าวถึงในช่วงไม่กี่ปีมานี้ ประโยชน์ของ ODS มีมากกว่า HDS คือ โดยทั่วไปเป็นการยากที่ไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชัน (HDS) จะกำจัดกำมะถันที่องค์ประกอบที่ทนความร้อน (refractory-substituted) เช่น ไดเบนโซไทโอฟิน (dibenzothiophene, DBT) และปฏิกิริยาออกซิไดซ์เกิดขึ้นง่ายที่สภาวะ อุณหภูมิและความดันต่ำ สารประกอบเปอร์ออกไซด์สามารถใช้เป็นตัวออกซิแดนซ์และปฏิกิริยาโดยไม่จำเป็นต้องใช้ไฮโดรเจนโดยกำมะถันถูกทำให้เปลี่ยนรูปเป็นซัลโฟน (sulfones) ซึ่งเป็นสารประกอบที่มีขั้วสูงและง่ายต่อการแยกออกจากเชื้อเพลิงโดยวิธีการสกัด (extraction) ข้อเสียของ ออกซิเดทีฟดีซัลเฟอร์ไรเซชัน (ODS) คือ ส่วนประกอบของกำมะถัน เช่น ไดซัลไฟด์ (disulfides) จะกำจัดได้ช้ากว่าวิธี HDS ดังนั้น ODS ควรใช้เป็นกระบวนการที่สองหลังจากผ่านหน่วย HDS แล้ว เพื่อให้ได้น้ำมันดีเซลกำมะถันต่ำ (500 ppm) ลดลงเหลือ 10 ppm (ULSD) วิธีการนี้จะเป็นการกำจัด กำมะถันชนิดออกซิไดซ์ยาก เช่น ไดเบนโซไทโอฟิน (dibenzothiophene, DBT) ออกหมดไปจากน้ำมันดีเซล

โดยงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษากิจกรรมออกซิเดทีฟดีซัลเฟอร์ไรเซชัน(ODS) เพื่อกำจัดสารกำมะถันในน้ำมันดีเซล เนื่องจากเป็นกรรมวิธีที่มีประสิทธิภาพในกระบวนการผลิตจริง และยังเหมาะสมกว่าหน่วย ไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชัน (HDS) สำหรับโรงกลั่นน้ำมันที่ไม่มีหน่วยผลิตหรือหน่วยการแยกคีนแก๊สไฮโดรเจนภายในโรงกลั่นน้ำมัน

1.2. วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1.2.1. เพื่อทำการศึกษากิจกรรมที่เหมาะสมสำหรับการกำจัดกำมะถันในน้ำมันดีเซลของบริษัท ระยองเพ็ญวิฟายเออร์ จำกัด (มหาชน)

1.2.2. เพื่อเป็นแนวทางสำหรับการออกแบบหน่วยกำจัดกำมะถันในน้ำมันดีเซลของบริษัท ระยะเวลาเพียงวิทยายุทธ จำกัด (มหาชน)

1.3. ขอบเขตของงานวิจัย

การวิจัยนี้ศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการกำจัดกำมะถันในน้ำมันดีเซล ที่ออกจากระบวนการผลิต โดยใช้วิธีการออกซิเดชันที่พดีซัลเฟอร์ไรเซชัน (ODS) โดยการใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นตัวออกซิเดนต์สารประกอบซัลไฟด์ ให้อยู่ในรูปของซัลโฟน โดยอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยาอานาเดียมบนตัวรองรับซิลิกาชนิดต่างๆ

1.4 ประโยชน์ที่ได้รับจากงานวิจัย

1.4.1. ทำให้ทราบถึงสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการกำจัดกำมะถันในน้ำมันดีเซลโดยวิธีการออกซิเดชันอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยาอานาเดียมบนตัวรองรับซิลิกาชนิดต่างๆ

1.4.2. เป็นแนวทางในการเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับหน่วยลดกำมะถันในน้ำมันดีเซลของบริษัท ระยะเวลาเพียงวิทยายุทธ จำกัด (มหาชน)

1.5. ขั้นตอนการดำเนินงาน

1.5.1. ศึกษาข้อมูล และงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการกำจัดกำมะถันในน้ำมันเชื้อเพลิงเหลว โดยวิธีออกซิเดชันอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยาอานาเดียมบนตัวรองรับชนิดต่างๆ

1.5.2. ศึกษาทฤษฎีและวิธีการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาวิธีต่างๆ

1.5.3. ทำการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาอานาเดียมบนตัวรองรับซิลิกาชนิดต่างๆ

1.5.4. ทำการทดสอบปฏิกิริยาออกซิเดชันสำหรับกำจัดกำมะถันในน้ำมันดีเซลที่สภาวะต่างๆ และทดลองเติมตัวเร่งปฏิกิริยาอานาเดียมบนตัวรองรับซิลิกาชนิดต่างๆ

1.5.5 ตรวจสอบคุณสมบัติทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาอานาเดียมบนตัวรองรับซิลิกาชนิดต่างๆ

1.5.6 สรุปผลที่ได้รับจากการศึกษาและจัดทำรายงานวิทยานิพนธ์

ตารางที่ 1.1 แสดงขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

ขั้นตอนการดำเนินงาน	ท.ย.	ช.ค.	ม.ค.	ก.พ.	มี.ค.	เม.ย.	พ.ค.
1. ศึกษาข้อมูล และงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการกำจัด กำมะถัน ในน้ำมันเชื้อเพลิงเหลว โดยวิธีออกซิเดชันอาศัย ตัวเร่งปฏิกิริยานาเดียมบนตัวรองรับชนิดต่างๆ							
2. ศึกษาทฤษฎีและวิธีการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาระยะ ต่างๆ							
3. ทำการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยานาเดียมบนตัว รองรับชนิดเจลชนิดต่างๆ							
4. ทำการทดสอบปฏิกิริยาออกซิเดชันสำหรับกำจัด กำมะถัน ในน้ำมันดีเซลที่สภาวะต่างๆ และทดลองเติม ตัวเร่งปฏิกิริยานาเดียมบนตัวรองรับชนิดเจลชนิดต่างๆ							
5. ตรวจสอบคุณสมบัติทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยานา เดียมบนตัวรองรับชนิดเจลชนิดต่างๆ							
6. สรุปผลที่ได้รับจากการศึกษาและจัดทำรายงาน วิทยานิพนธ์							

1.6. โครงสร้างวิทยานิพนธ์

ในรายงานวิทยานิพนธ์จะประกอบด้วยเนื้อหาต่างๆ ทั้งหมด 5 บท สามารถสรุปได้ดังนี้
 บทที่ 1 กล่าวถึงบทนำ และที่มาของงานวิจัย วัตถุประสงค์ของงานวิจัย ขอบเขตของ
 งานวิจัย ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับขั้นตอนการดำเนินการ และโครงสร้างวิทยานิพนธ์

บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย

บทที่ 4 ผลการทดลองและการอภิปรายผลการทดลอง

บทที่ 5 สรุปผลงานวิจัยและข้อเสนอแนะ

บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1. การกลั่นน้ำมัน [1]

การกลั่นน้ำมันเป็นหัวใจหลักของอุตสาหกรรมปิโตรเลียม เป็นกระบวนการแยกน้ำมันดิบซึ่งมีองค์ประกอบไฮโดรคาร์บอนต่างๆ ที่หลากหลายปนกันอยู่ แยกออกมาเป็นผลิตภัณฑ์ชนิดต่างๆ ที่มีความบริสุทธิ์ และสามารถปรับปรุงคุณภาพผลิตภัณฑ์ได้ตามต้องการ

กระบวนการกลั่นของแต่ละโรงกลั่นจะแตกต่างกันไป ขึ้นกับว่าการตลาดจะเป็นคนหาลูกค้าสำหรับการซื้อผลิตภัณฑ์ของโรงกลั่นและทำให้ทราบถึงปริมาณของผลิตภัณฑ์แต่ละชนิดที่ต้องการผลิตส่งแก่ลูกค้าหลังจากนั้นจะทำการเลือกวัตถุดิบที่ใช้ในการกลั่นที่มีองค์ประกอบที่สามารถกลั่นผลิตภัณฑ์ที่ลูกค้าต้องการได้หลังจากนั้น ฝ่ายเทคนิคจะเลือกวิธีการกลั่นที่เหมาะสมเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีคุณภาพตรงตามลูกค้าต้องการและต้องคำนึงถึงกำไรสูงสุดที่โรงกลั่นจะได้รับ ดังนั้นผู้บริหารจึงต้องทราบถึงราคาต้นทุนของน้ำมันดิบ ความยากง่ายในการจัดหา ค่าใช้จ่ายในการกลั่น และราคาผลิตภัณฑ์เพื่อใช้ประกอบในการคำนวณทางเศรษฐศาสตร์เพื่อให้เลือกวิธีการกลั่นที่เหมาะสมให้ได้กำไรสูงสุด ในปัจจุบันราคาน้ำมันผันผวนอย่างมาก จำเป็นอย่างยิ่งที่ฝ่ายเทคนิคจะต้องรู้ถึงเทคนิคการกลั่นที่หลากหลายเพื่อเลือกวิธีการกลั่นที่เหมาะสมให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีคุณภาพตรงตามลูกค้าต้องการและโรงกลั่นก็ได้รับกำไรตอบแทนสูงที่สุด ซึ่งขั้นตอนการกลั่นน้ำมันประกอบด้วยขั้นตอนดังต่อไปนี้

2.1.1 หน่วยกลั่น (Distillation unit)

น้ำมันดิบที่ผ่านกระบวนการแยกน้ำและเกลือแล้วนั้น จะถูกทำให้ร้อนขึ้นโดยการแลกเปลี่ยนความร้อนกับผลิตภัณฑ์และความร้อนจากเตาเผาจนมีอุณหภูมิระหว่าง 365-385 องศาเซลเซียส แล้วส่งเข้าสู่หอกลั่นโดยใช้วิธีการกลั่นลำดับส่วนโดยน้ำมันส่วนหนึ่งที่มีจุดเดือดต่ำที่สุดได้รับความร้อนจะระเหยกลายเป็นไอขึ้นไปสู่ยอดหอกลายเป็นผลิตภัณฑ์ยอดหอ (Top product) น้ำมันที่มีจุดเดือดสูงขึ้นมาจะควบแน่นจากสถานะไอกลายเป็นของเหลวแล้วตกลงบนถาดของหอกลั่นแต่ละชั้นตามจุดเดือดที่เหมาะสม ซึ่งจะทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่หลากหลายโดยอาศัยหลักการแยกน้ำมันที่มีจุดเดือดต่างกัน

หน่วยกลั่นจึงเป็นหัวใจสำคัญของโรงกลั่นน้ำมัน โดยการให้ความร้อนแก่น้ำมันดิบระดับหนึ่งแล้วผ่านเข้าสู่หอกลั่นเพื่อกลั่นได้ผลิตภัณฑ์ชนิดต่างๆ ตามจุดตัดที่ต้องการ โดยคุณภาพของ

ผลิตภัณฑ์จะเป็นไปตามมาตรฐาน Crude Oil Evaluation ส่วนที่แยกออกมามีคุณภาพดีสามารถผสมขายเป็นผลิตภัณฑ์ได้ ส่วนที่คุณภาพไม่ดีต้องผ่านกระบวนการปรับปรุงคุณภาพเสียก่อน ซึ่งหน่วยปรับปรุงคุณภาพประกอบด้วย หน่วยกลั่นภายใต้สุญญากาศ สำหรับกลั่นกากจากก้นหอกลั่นน้ำมันดิบ หน่วยทำน้ำมันเบนซินให้เสถียร (Stabilization) เพื่อปรับความดันไอของเบนซิน หน่วยกลั่นแยกส่วนสำหรับแยกผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการกลั่นอื่น หน่วยกลั่นเหล่านี้ใช้หลักการเดียวกันทั้งสิ้น

ตารางที่ 2.1 แสดงการเปรียบเทียบชื่อและหน้าที่หน่วยกลั่นหลักของโรงกลั่นน้ำมัน [1]

ชื่อหน่วยกลั่น	สารป้อน	หน้าที่
1) หน่วยกลั่นน้ำมันดิบ (Crude distillation Unit) หรือหน่วยทอปปีง (Topping) หรือหน่วยสกินมิง (Skimming) อาจเป็นหอเดียวหรือหลายหอรวมกันก็ได้	น้ำมันดิบ	<u>แยกน้ำมันดิบออกเป็น</u> 1) ก๊าซ และ LPG 2) ทอปและส่วนของเบนซินกลั่นตรง (Straight Run Tops หรือ Straight Run Gasoline) 3) แนฟทากลั่นตรง 4) น้ำมันก๊าด 5) น้ำมันก๊าซออยล์เบากลั่นตรง 6) น้ำมันก๊าซออยล์หนักกลั่นตรง 7) กากน้ำมันชนิด Long residue หรือ Topped Crude หรือ Reduced Crude
2) หน่วยกลั่นภายใต้สุญญากาศ (High Vacuum Unit) หรือ Vacuum Flasher	กาก Long Residue (หรือเรียก Atmospheric residue หรือ Topped Crude หรือ Reduced crude)	<u>แยกออกเป็น</u> 1) ก๊าซออยล์สุญญากาศชนิดเบา 2) ก๊าซออยล์สุญญากาศชนิดหนัก (Heavy Vacuum Gas Oil หรือ Flashed Distillate หรือ Waxy Distillate 3) กากน้ำมัน Short Residue หรือ Vacuum Residue

<p>3) หน่วยเสถียรส่วนเบนซินต่างๆ (Stabilizer) มีชื่อตามหน่วยที่ผลิต ส่วนเบนซินนั้น เช่น SR Tops Stabilizer, Platformer Stabilizer เป็นต้น</p>	<p>ส่วนเบนซินที่ยังไม่อยู่ตัว เช่น SR Tops, แพลตฟอร์เมต, เบนซินเทอร์มอล แคร็ก, เบนซินแคท แคร็ก, เบนซินไฮโดร แคร็ก</p>	<p>แยกก๊าซออกจากส่วนเบนซินทำให้เบนซินเสถียร</p>
<p>4) หน่วยแยกส่วนกลั่น (Distillate Splitter)</p>	<p>ส่วนกลั่นใดๆ ที่ต้องการแยก</p>	<p>ทำหน้าที่แยกส่วนกลั่นให้เป็นส่วนย่อย เช่น แยกส่วนผสมของทอป, แนฟทาและน้ำมันก๊าด ออกเป็นผลิตภัณฑ์แต่ละตัว</p>
<p>5) หน่วยกลั่นหลักสำหรับกระบวนการ (Main Fractionators) มีชื่อตามกระบวนการ เช่น TC Fractionators, FCC Fractionators, HC Fractionators,</p>	<p>สิ่งที่ผลิตได้จากกระบวนการ</p>	<p>สำหรับหน่วยแตกตัวด้วยความร้อน แยกเป็นก๊าซ ส่วนเบนซิน เทอร์มอลแคร็ก, ส่วนก๊าซออยล์ เทอร์มอลแคร็ก กาก TC Residue, สำหรับหน่วยแตกตัวด้วยคาตาลิสต์ได้ก๊าซ, ส่วนเบนซินแคทแคร็ก, ส่วนก๊าซออยล์ ชนิด Cycle Oils; สำหรับหน่วยไฮโดรแคร็กจะได้ก๊าซ, ส่วนเบนซินไฮโดรแคร็ก, ส่วนน้ำมันก๊าด, ส่วนก๊าซออยล์ไฮโดรแคร็ก และส่วนย้อนกลับ (Recycle)</p>

2.1.2 หน่วยเปลี่ยนแปลงสภาพโมเลกุลของน้ำมัน (Conversion)

เนื่องจากผลิตภัณฑ์ที่กลั่นได้ ไม่ได้คุณภาพตามที่ต้องการ ดังนั้นต้องอาศัยกระบวนการทางเคมีช่วยในการปรับปรุงโครงสร้าง เช่น ใช้ความร้อนในการแตกตัวโมเลกุลของน้ำมันหรือใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

มีน้ำมันดิบเพียงไม่กี่ประเภทที่ผ่านกระบวนการกลั่นแล้วได้ผลิตภัณฑ์ที่มีคุณภาพ ดังนั้นจึงต้องผ่านกระบวนการปรับปรุงคุณภาพของน้ำมันเสียก่อน เพื่อประโยชน์ คือ ได้กำไรสูงสุดและมีคุณภาพตรงตามที่ถูกค่าต้องการซึ่งอาศัยปฏิกิริยาทางเคมี ทำให้ขนาดโมเลกุลหรือจำนวนคาร์บอนอะตอมในโมเลกุลเปลี่ยนไป หรืออัตราส่วนระหว่างไฮโดรเจนต่อคาร์บอนโมเลกุลเปลี่ยนไป หรือถ้าสองอย่างไม่เปลี่ยน โครงสร้างของโมเลกุลก็เปลี่ยนไป กระบวนการส่วนใหญ่จะมีการเปลี่ยนแปลงเกิดขึ้นทั้งสามอย่าง อยู่ที่ว่าอย่างไหนจะมากกว่ากัน ซึ่งสามารถจำแนกกระบวนการดังกล่าวได้ 2 ประเภท คือ

2.1.2.1 ประเภทที่ทำการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนระหว่างไฮโดรเจนต่อคาร์บอนขนาดโมเลกุลคาร์บอน และ /หรือ เปลี่ยนแปลงโครงสร้าง โดยที่ขนาดโมเลกุล (หรือจำนวนคาร์บอนในโมเลกุล) เปลี่ยนแปลงน้อยมากหรือแทบจะไม่เปลี่ยนแปลงเลย โดยการเปลี่ยนแปลงประเภทนี้มีประโยชน์ในการปรับปรุงคุณภาพอย่างมาก เช่น ให้ค่าออกเทนสูงขึ้น และปรับปรุงคุณภาพอื่นๆ ให้ดีขึ้น

2.1.2.2 ประเภทที่ขนาดโมเลกุล หรือจำนวนคาร์บอนอะตอมในโมเลกุลเป็นหลัก โดยมีจุดประสงค์เพื่อเพิ่มปริมาณผลิตภัณฑ์ที่มีมูลค่าสูงโดยเฉพาะน้ำมันเบนซิน และน้ำมันดีเซลจากสารหนักๆ ที่มีมูลค่าต่ำกว่า อาจจะใช้วิธีแตกสารที่มีโมเลกุลใหญ่ เช่น ก๊าซออยล์สุญญากาศ และกากน้ำมัน โดยการแตกโมเลกุลให้เล็กลงหรือผลิตสารเบาๆ เช่น ก๊าซโอเลฟินส์จากกระบวนการแตกตัวต่างๆ โดยวิธีรวมโมเลกุลให้ใหญ่ขึ้นผลที่ได้ คือ ไฮโดรคาร์บอนที่มีขนาดโมเลกุลที่เหมาะสมตามความต้องการ

2.1.3 กระบวนการทรีตติง (Treating Process)

เป็นกระบวนการกำจัดสารไม่พึงประสงค์ออกจากผลิตภัณฑ์ที่กลั่นได้ โดยเฉพาะสารประกอบกำมะถัน อาศัยไฮโดรเจนหรือโซดาไฟ ส่วนมากเป็นกระบวนการทางเคมีเข้าช่วย อาจเป็นกระบวนการที่เปลี่ยนแปลงทางกายภาพ เช่น การสกัดด้วยตัวทำละลาย (Extraction) ละลายสารที่ไม่พึงประสงค์ออก กระบวนการดูดซับสารที่ไม่พึงประสงค์ออก (Absorption and Adsorption) และอีกหลายกระบวนการที่ต้องใช้ปฏิกิริยาเคมีเข้ามาเกี่ยวข้อง การกำจัดเมอร์แคปแทน ซึ่งเป็นสารพิษ มีกลิ่นเหม็นและฤทธิ์กัดกร่อน โดยการเปลี่ยนรูปเป็นสารประกอบกำมะถันชนิดอื่น คือ ไดซัลไฟด์ โดยอาศัยโซดาไฟและตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าช่วยในการทำปฏิกิริยา ซึ่งเป็นกระบวนการที่ใช้แพร่หลายในการกำจัด เมอร์แคปแทนในน้ำมันเบนซิน เคโรซีนและแนฟทา และการล้างเอาก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ออกด้วยต่างโซดาไฟ เป็นต้น กระบวนการไฮโดรทรีตติง ถือเป็นกระบวนการ

กำจัดสารไม่พึงประสงค์ คือ กำมะถันออก โดยอาศัยไฮโดรเจนซึ่งกระบวนการกำจัดสารไม่พึงประสงค์จัดเป็นกระบวนการสุดท้ายก่อนได้ผลิตภัณฑ์ที่มีคุณภาพใช้สำหรับกระบวนการผสมต่อไป ตัวอย่างกระบวนการในกลุ่มนี้สามารถแสดงในตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 แสดงตัวอย่างกระบวนการที่ติดตั้งต่างๆ [1]

กระบวนการ	สารป้อน	หน้าที่และสารที่ผลิตได้
1) Caustic Wash หรือ การล้างด้วยต่าง	LPG, ส่วนเบนซิน หรือส่วนน้ำมันอื่นที่มีสารกรด	สกัดสารกรดต่างๆ ออก เช่น ไฮโดรเจนซัลไฟด์ , กรดคาร์บอนิก
2) Sweetening Process เช่น กระบวนการเมอออกซ์	ส่วนใหญ่จะเป็นส่วนเบนซิน บางกรณีเป็นน้ำมันก๊าด	เปลี่ยนสารเมอร์แคปแทนซึ่งเหม็นเปรี้ยว (Sour) ให้เป็นสารไดซัลไฟด์ซึ่งไม่เหม็นและไม่กัดกร่อน (Sweet)
3) การทรีตด้วยกรด (Acid Treatment)	ส่วนน้ำมันเครื่อง (ปัจจุบันไม่นิยมแล้ว)	ปรับปรุงคุณภาพต่างๆ รวมทั้งสีให้ดีขึ้น
4) การแยกไขออก (Dewaxing)	ส่วนน้ำมันเครื่อง	แยกไขออกเพื่อลดจุดไหลเทลง
5) การสกัดด้วยตัวทำละลาย (Solvent Extraction)	ส่วนน้ำมันเครื่อง	ปรับปรุงดัชนีความหนืด

2.1.4 การผสม (Blending)

เป็นกระบวนการนำผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการต่างๆ ตั้งแต่กระบวนการกลั่น การแปลงสภาพและการกำจัดสารไม่พึงประสงค์ออก มาผสมกันเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีคุณภาพตรงตามลูกค้าต้องการ หรือเติมสารปรุงแต่งบางชนิดเพื่อปรับปรุงคุณภาพ เช่น การนำน้ำมันเบนซินมาผสมหรือเติมสารปรุงแต่งเพื่อเพิ่มค่าออกเทนให้ได้ตามมาตรฐาน

2.2 น้ำมันดีเซล [2]

น้ำมันดีเซล เป็น สารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีช่วงการกลั่นอยู่ที่ 180-370 องศาเซลเซียส ซึ่งมีองค์ประกอบของ แนฟทา พาราฟินและอะโรมาติกผสมกันในอัตราส่วนที่แตกต่างกันขึ้นอยู่กับชนิดของน้ำมันดิบที่ใช้ในกระบวนการผลิต เหมาะสำหรับใช้กับเครื่องยนต์ดีเซลเป็นเครื่องยนต์แรงอัดสูง (High Compression) และสามารถจุดระเบิดได้เอง (Self Ignition Engine) ซึ่งการจุดระเบิดเกิดจากความร้อนแรงดันสูงของเชื้อเพลิงในระบบอัดสูบไม่ต้องใช้หัวเทียนวงจรของเครื่องยนต์ ประกอบด้วยขั้นตอน การส่งอากาศเข้าไปในห้องเผาไหม้การอัดอากาศภายในระบบอัดสูบการฉีดเชื้อเพลิงเป็นฝอยเข้าไปเผาไหม้ทันทีที่ก๊าซจากการเผาไหม้ขยายตัว ปล่อยก๊าซจากการเผาไหม้ออกไป

เครื่องยนต์ดีเซลมีหลากหลายขนาด ขึ้นอยู่กับประเภทการใช้งานอาจมีกำลังแรงม้าไม่สูงมากนักไปจนถึงหลายพันแรงม้า มีความเร็วรอบตั้งแต่ 100 รอบต่อนาทีไปจนถึง 4,000 รอบต่อนาที ซึ่งเครื่องยนต์ดีเซลได้พัฒนามาแล้วสมบูรณ์สำหรับใช้งานในด้านขนส่ง เรือเดินทะเลและการผลิตไฟฟ้าสามารถแบ่งประเภทเครื่องยนต์ดีเซลได้ดังต่อไปนี้

ก) ชนิดรอบต่ำ ใช้สำหรับเครื่องยนต์ที่ทำงานหนักอย่างต่อเนื่องโดยมีรอบคงที่ เช่น การขับเคลื่อนเรือเดินทะเล การผลิตกำลังไฟฟ้า เป็นต้น มีความเร็วรอบน้อยกว่า 300 รอบต่อนาที

ข) ชนิดรอบปานกลาง ใช้สำหรับเครื่องยนต์ที่ทำงานค่อนข้างหนักและรอบค่อนข้างคงที่ เช่น สถานีผลิตไฟฟ้า สถานีสูบน้ำ เป็นต้น มีความเร็วรอบระหว่าง 300-1,000 รอบต่อนาที

ค) ชนิดรอบสูง ใช้สำหรับเครื่องยนต์ที่ทำงานที่มีความเปลี่ยนแปลงบ่อยๆ ความเร็วเปลี่ยนแปลงไปมา มาก เช่น รถขนส่งรถบรรทุก และรถไฟ มีความเร็วรอบ 1,000 รอบต่อนาทีขึ้นไป

เนื่องจากเครื่องยนต์ดีเซลมีหลากหลายประเภทสำหรับการใช้งาน จึงจำเป็นต้องเลือกใช้น้ำมันดีเซลให้เหมาะสมกับประเภทเครื่องยนต์ สามารถแบ่งประเภทน้ำมันดีเซลได้ดังต่อไปนี้

น้ำมันดีเซลหมุนเร็ว (Automotive Diesel Oil หรือ Gas Oil) มีชื่อเรียกแตกต่างกันมากมาย เช่น ไชล่า ADO ดีเซลีน เหมาะกับการใช้งานกับเครื่องยนต์ที่มีรอบตั้งแต่ 1,000 รอบต่อนาทีขึ้นไป เช่น รถยนต์รถบรรทุกเรือประมงเรือโดยสารรถแทรกเตอร์และเครื่องจักรกลหนักทุกชนิด เพื่อให้เครื่องยนต์เดินได้สะดวกจำเป็นต้องใช้น้ำมันที่มีค่าซีเทนสูงๆ และมีการระเหยที่เร็วน้ำมันประเภทนี้เรียกว่าน้ำมันดีเซลหมุนเร็ว (HDS; High Speed Diesel Oil) หรือเรียกกันในห้องตลาดว่า น้ำมัน ไชล่าหากใช้ในเรือเดินสมุทร เรียกว่า Marine Gas Oil

น้ำมันดีเซลหมุนช้า (Industrial Diesel Oil) มีชื่อเรียกอีกอย่างว่า น้ำมันซีดี หรือ IDO ลิน เหมาะกับการใช้งานกับเครื่องยนต์ที่มีรอบต่ำประมาณ 500-1,000 รอบต่อนาทีจึงใช้กับเครื่องยนต์ดีเซลสำหรับขับเคลื่อนกำลังที่ติดตั้งอยู่ตามโรงงานต่างๆ เครื่องยนต์ประเภทนี้ไม่ต้องการน้ำมันที่ระเหยเร็วมากนัก จึงไม่จำเป็นต้องใช้น้ำมันดีเซลที่มีค่าซีเทนสูง น้ำมันเชื้อเพลิงประเภทนี้ เรียกว่า น้ำมันดีเซลหมุนช้า (LSD; Low Speed Diesel Oil) หรือเรียกกันตามท้องตลาดว่า น้ำมันซีดี หากใช้งานกับเรือเดินสมุทรจะเรียกว่า มารีนดีเซลออยล์ ซึ่งเป็นน้ำมันที่มีส่วนผสมระหว่างน้ำมันดีเซลหมุนเร็ว (Distillate Fuel) และน้ำมันเตา (Fuel Oil, FO หรือ Heavy Fuel Oil, HFO) ในอัตราส่วนที่มีคุณภาพและคุณสมบัติภายใต้ข้อกำหนดของกระทรวงพาณิชย์

จะเห็นว่าน้ำมันดีเซลทั้งสองประเภทมีความใกล้เคียงกันมาก จึงต้องมีการควบคุม

คุณภาพน้ำมันดีเซลที่เหมาะสมเพื่อใช้ได้อย่างถูกต้องกับประเภทของเครื่องยนต์ดีเซล ดังนั้นน้ำมันดีเซลทั้งสองจึงมีราคาที่แตกต่างกันซึ่งน้ำมันดีเซลหมุนเร็วมีราคาสูงกว่า

2.2.1 องค์ประกอบในการผสมน้ำมันดีเซล

น้ำมันดีเซลเป็นน้ำมันที่สามารถผลิตได้จาก น้ำมันก๊าดสำเร็จรูปหลายประเภทผสมกันจึงทำให้น้ำมันดีเซลมีองค์ประกอบที่หลากหลายที่สุดและมีจุดเดือดที่กว้าง ส่งผลให้น้ำมันดีเซลเป็นน้ำมันที่มีราคาถูก น้ำมันดีเซลสามารถผลิตได้จากน้ำมันดีเซลหลายประเภทผสมกัน เช่น น้ำมันก๊าดน้ำมันแก๊สออยล์ที่ได้จากหอกลิ้นน้ำมันดิบ Light Gas Oil และ Heavy Gas Oil (Straight Run หรือ Virgin Gas Oils) น้ำมันเบาจากหอกลิ้นสุญญากาศ (Light Vacuum Gas Oil), น้ำมันแก๊สออยล์จากกระบวนการแตกแคว้กเกอร์ (Cat. Cracked Light Cycle Oil), น้ำมันแก๊สออยล์จากกระบวนการเทอร์มอลแตกแคว้กเกอร์ (Thermally Cracked Gas Oil), น้ำมันแก๊สออยล์จากกระบวนการไฮโดรแตกแคว้กเกอร์ (Hydrocracked Gas Oil) ในประเทศสหรัฐอเมริกาได้แบ่งประเภทน้ำมันดีเซลออกเป็น No 1 Diesel Fuel หรือเรียกว่า Super Diesel ซึ่งเป็นน้ำมันดีเซลที่ทำจากจากเวอร์จิ้นออยล์หรือ ไฮโดรแตกแคว้กเกอร์ แก๊สออยล์ (Hydrocracked Gas Oil) ซึ่งกำหนดให้มีค่าออกเทนสูงกว่า 45 มีจุดเดือดอยู่ในช่วง 182-316 องศาเซลเซียสซึ่งน้ำมันดีเซลประเภทนี้เหมาะสมกับการใช้งานกับรถยนต์หรือรถบรรทุก และอีกประเภทหนึ่ง คือ No 2 Diesel Fuel มีน้ำมันดีเซลที่มีจุดเดือดกว้างกว่า No 2 Diesel Fuel ซึ่งมีสาเหตุมาจากมีส่วนผสมของ แคว้กเกอร์ออยล์ ทำให้น้ำมันดีเซลประเภทนี้มีค่าซีเทนต่ำกว่า 40 เหมาะสมกับการใช้งานกับเครื่องยนต์ในโรงงาน นอกจากค่าซีเทนแล้ว ยังมีข้อกำหนดอื่นๆ เป็นตัวกำหนดคุณภาพของน้ำมันด้วย เช่น จุดวาบไฟ (52 องศาเซลเซียส) ปริมาณกำมะถัน (สูงสุดที่ 0.05%โดยน้ำหนัก) คาบจุดเดือด % อะโร

มาติกและจุดที่น้ำมันเป็นฝ้า ซึ่งในบางครั้งน้ำมันดีเซลที่ผลิตได้มีส่วนประกอบกำมะถันสูงกว่าข้อกำหนดคุณภาพ จำเป็นต้องกำจัดกำมะถันออกก่อน โดยวิธีไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชันหรือวิธีอื่นๆ แล้วผสมกับน้ำมันประเภทอื่นๆ ที่มีคุณภาพในอัตราส่วนที่เหมาะสมเพื่อให้ได้น้ำมันดีเซลที่มีคุณภาพตรงตามข้อกำหนด

2.2.2 คุณสมบัติของน้ำมันดีเซล

คุณสมบัติพื้นฐานของน้ำมันดีเซล คือ สามารถจุดระเบิดเองได้เร็วและเผาไหม้ได้หมดภายในห้องเผาไหม้ของเครื่องยนต์ สามารถส่งถ่ายได้ด้วยอุปกรณ์การฉีดน้ำมันสามารถขนส่งจากโรงกลั่นน้ำมันสู่ผู้บริโภคโดยคุณภาพน้ำมันไม่เปลี่ยนแปลงและน้ำมันดีเซลไม่สร้างความเสียหายแก่สภาพผิวที่มันสัมผัสอยู่

แต่เดิมน้ำมันดีเซลเป็นน้ำมันสายโซ่ตรงที่ผลิตได้จากการกลั่นน้ำมันดิบในโรงกลั่นน้ำมัน ซึ่งในโรงกลั่นน้ำมันมีกระบวนการแตกตัวอยู่หลายขั้นตอน ส่งผลให้น้ำมันดีเซลอาจมีส่วนประกอบของน้ำมันที่เกิดจากการแตกตัวผสมอยู่ เพื่อให้ได้ปริมาณน้ำมันดีเซลสอดคล้องกับความต้องการที่มากขึ้นของผู้บริโภคที่เพิ่มขึ้นทุกวัน โดยราคายังถูกที่สุดเสมอ

น้ำมันดีเซลมีช่วงจุดเดือดระหว่าง 150-400 องศาเซลเซียส แสดงให้เห็นว่าน้ำมันดีเซลประกอบด้วยน้ำมันหลากหลายประเภทที่มีคุณภาพแตกต่างกันในเรื่องของ สารระเหยง่าย คุณภาพสารอินทรีย์ค่าความหนืดความเสถียรและอื่นๆ โดยวิธีการตรวจสอบคุณภาพน้ำมัน ASTM D 975 “Classification of Diesel Fuel Oils” ได้แบ่งประเภทของน้ำมันดีเซลในประเทศไทยเป็นสองประเภทหลักๆ คือ น้ำมันดีเซลหมุนเร็วและน้ำมันดีเซลหมุนช้า

2.2.3 คุณสมบัติของน้ำมันดีเซลกับปัญหามลภาวะทางอากาศ

การใช้ น้ำมันดีเซลเป็นสาเหตุหลักอย่างหนึ่งที่ทำให้เกิดปัญหามลพิษทางอากาศ ซึ่งไอเสียที่ปล่อยออกจากเครื่องยนต์ดีเซลเป็นสารประกอบที่มีพิษมากมาย เช่น คาร์บอนมอนอกไซด์ ไฮโดรคาร์บอนฝุ่นละอองซัลเฟอร์ไดออกไซด์ออกไซด์ของไนโตรเจนและสารพิษต่างๆ แต่เมื่อเปรียบเทียบกับเครื่องยนต์ที่ใช้น้ำมันเบนซินแล้ว น้ำมันดีเซลปล่อยคาร์บอนมอนอกไซด์น้อยกว่า แต่จะมีฝุ่นละอองและควันและออกไซด์จากไนโตรเจนมากกว่า และซัลเฟอร์ไดออกไซด์เป็นสารที่มีพิษต่อสิ่งมีชีวิตและสิ่งแวดล้อมมาก อย่างไรก็ตามควันเสียที่เกิดจากเครื่องยนต์ดีเซลเป็นที่รังเกียจอย่างมากและเป็นอันตรายอย่างมากต่อสุขภาพ จึงจำเป็นต้องมีข้อกำหนดในการปรับปรุงคุณภาพของเครื่องยนต์และน้ำมันดีเซลควบคู่กันไป ในส่วนของน้ำมันดีเซลทำได้โดยการ

ลดปริมาณอะโรมาติกจะช่วยลดปริมาณควันดำที่เกิดขึ้น การลดปริมาณกำมะถันจะช่วยลดปริมาณซัลเฟอร์ไดออกไซด์และปริมาณเขม่า ในส่วนของเครื่องยนต์ปรับปรุงโดยการติดตั้ง Catalysis Converter ช่วยในการลดมลพิษอื่นๆ คุณสมบัติของน้ำมันดีเซล จำแนกได้เป็น

2.2.3.1 ความถ่วงจำเพาะ (Specific Gravity) เป็นการวัดน้ำหนักของน้ำมันดีเซล ถ้าน้ำมันมีน้ำหนักมากจะส่งผลให้ค่าความร้อนต่อน้ำหนักและค่าซีเทนมีค่าลดลง ทำให้การเผาไหม้ไม่สมบูรณ์มีคราบเขม่าของคาร์บอนสะสมอยู่มาก

2.2.3.2 ค่าความหนืด (Viscosity) คือเป็นแรงต้านทานการไหลของน้ำมัน โดยมากน้ำมันใสจะไหลง่าย และน้ำมันข้นจะไหลยาก โดยมากน้ำมันจะต้องมีความหนืดที่เหมาะสมสำหรับใช้กับระบบฉีดน้ำมัน (Injection System) เพื่อให้ น้ำมันที่ฉีดเป็นฝอยละเอียดดี แต่ถ้าใสเกินไปจะมีความหล่อลื่นไม่พอถูกปั๊มหัวฉีดอาจติดตายหรือเกิดความสึกหรอ อาจเป็นสาเหตุให้ปั๊มรั่วได้ ค่าความหนืดวัดเป็น ความหนืดไคเนมาติก (Kinematic Viscosity)

2.2.3.3 จุดไหลเท (Pour Point) เป็นอุณหภูมิต่ำสุดที่น้ำมันจะไม่ไหล ซึ่งจุดไหลเทของน้ำมันมีผลกระทบอย่างมากกับภาคเหนือในช่วงฤดูหนาวซึ่งอุณหภูมิต่ำลงอย่างมาก เป็นสาเหตุให้น้ำมันจะก่อตัวเป็นเกล็ดขี้ผึ้งติดที่กรองน้ำมันดีเซล ขัดขวางการไหลของน้ำมันที่ไปจนถึงปั๊มหัวฉีด ส่งผลให้สตาร์ทเครื่องยนต์ไม่ติด หากสตาร์ทเครื่องยนต์ไม่ติดอยู่นานปั๊มหัวฉีดอาจติดตายได้

2.2.3.4 ปริมาณกำมะถัน (Sulfur Content) กำมะถันในน้ำมันเมื่อได้ทำการเผาไหม้กับอากาศจะได้กลายเป็นซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO_2) และซัลเฟอร์ไตรออกไซด์ (SO_3) ซึ่งกลายเป็นไอเสียบ่อยออกสู่อากาศ มีส่วนทำให้เกิดมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม ซัลเฟอร์ไตรออกไซด์ (SO_3) สัมผัสกับไอน้ำและความชื้นที่เกิดขึ้นเกิดปฏิกิริยากลายเป็นกรดกำมะถัน กัดกร่อนชิ้นส่วนเครื่องยนต์ทำให้เกิดการสึกหรอและทำลายสิ่งมีชีวิตที่อยู่ในสิ่งแวดล้อม

2.2.3.5 การกัดกร่อนแผ่นทองแดง (Copper Strip Corrosion) เป็นการทดสอบเพื่อหาค่าการกัดกร่อนที่เกิดจากสารประกอบกำมะถันในน้ำมัน โดยดูจากการกัดกร่อนของน้ำมันกับแผ่นทองแดง ซึ่งค่าดังกล่าวมีความสำคัญในการป้องกันการกัดกร่อนของน้ำมันในถังเก็บ ท่อส่งน้ำมันและเครื่องยนต์ที่ใช้ น้ำมันดังกล่าว

2.2.3.6 จุดวาบไฟ (Flash Point) เป็นอุณหภูมิต่ำสุดที่น้ำมันดีเซลสามารถถูกติดไฟได้ หากสัมผัสกับประกายไฟ ซึ่งจุดวาบไฟ มีประโยชน์ในแง่ของความปลอดภัยในการจัดเก็บ

น้ำมันซึ่งน้ำมันดีเซลหมุนเร็วไม่มีความอันตรายในการจัดเก็บเพราะมีจุดวาบไฟค่อนข้างสูงสามารถเก็บในถังเก็บแบบบรรยากาศได้อย่างปลอดภัย

ประเทศไทยได้ออกข้อกำหนดในการควบคุมมาตรฐานของน้ำมันดีเซลหมุนเร็วอย่างต่อเนื่อง เพื่อลดมลพิษที่เกิดจากการเผาไหม้น้ำมันดีเซลแล้วปล่อยไอเสียออกสู่อากาศรวมถึงปรับปรุงประสิทธิภาพในการเผาไหม้ได้สมบูรณ์ยิ่งขึ้น กระทรวงพาณิชย์ได้ปรับปรุงข้อกำหนดในการควบคุมคุณภาพต่อเนื่องดังต่อไปนี้

- | | | |
|----------------|---|---|
| 15 เมษายน 2535 | - | ลดอุณหภูมิการกลั่นที่ 90% V จากไม่สูงกว่า 370 °C มาเป็นไม่สูงกว่า 357 °C |
| | - | ลดกำมะถันจากไม่สูงกว่า 1 % wt เป็นไม่สูงกว่า 0.5 % wt โดยบังคับใช้เฉพาะใน กรุงเทพฯ และปริมณฑล |
| 1 กันยายน 2535 | - | ให้ข้อกำหนดอุณหภูมิการกลั่นที่ 90 % ไม่สูงกว่า 357 C มีผลบังคับใช้ทั่วประเทศ |
| 1 มกราคม 2536 | - | ลดค่าความถ่วงจำเพาะสูงสุดจากไม่สูงกว่า 0.90 เป็นไม่สูงกว่า 0.87 |
| | - | ลดค่าความหนืดสูงสุดจากไม่สูงกว่า 5.0 เซ็นติสโตก เป็นไม่สูงกว่า 4.1 เซ็นติสโตก |
| | - | เริ่มบังคับให้เติมสารเติมแต่ง (Additive) |
| 1 กันยายน 2536 | - | ใช้ข้อกำหนดกำมะถันจากไม่สูงกว่า 0.5 % wt มีผลบังคับใช้ทั่วประเทศ |
| 1 มกราคม 2539 | - | ลดกำมะถันจากไม่สูงกว่า 0.5% wt เป็นไม่สูงกว่า 0.25% wt |
| 1 มกราคม 2542 | - | ลดกำมะถันจากไม่สูงกว่า 0.25% wt เป็นไม่สูงกว่า 0.05% wt |
| 1 มกราคม 2543 | - | ลดกำมะถันจากไม่สูงกว่า 0.05% wt เป็นไม่สูงกว่า 0.035% wt |
| 1 มกราคม 2555 | - | ลดกำมะถันจากไม่สูงกว่า 0.035% wt เป็นไม่สูงกว่า 0.005% |
- การออกข้อกำหนดปรับปรุงคุณภาพน้ำมันดังกล่าวส่งผลให้โรงกลั่นน้ำมันต้องลงทุนจำนวนมากในการปรับปรุงคุณภาพน้ำมัน โดยเฉพาะการกำจัดกำมะถันในน้ำมันต้องเสียค่าใช้จ่ายจำนวนมาก

2.3 สารประกอบกำมะถัน[1,2]

ในกระบวนการกลั่นน้ำมันดิบของโรงกลั่นน้ำมัน มักพบสารประกอบจำพวก กำมะถัน ไนโตรเจน ออกซิเจน และโลหะปนเปื้อนแม้สารประกอบดังกล่าวมีปริมาณไม่มากแต่ส่งผลกระทบต่อคุณภาพของผลิตภัณฑ์ที่กลั่นได้อย่างมาก

ปริมาณกำมะถันในน้ำมันที่สูงเกินไป เป็นสิ่งที่ไม่พึงปรารถนา ซึ่งโครงสร้างของกำมะถันในน้ำมันมีความแตกต่างกันหลากหลาย ซึ่งกำมะถันในน้ำมันดิบที่มีโครงสร้างซับซ้อนสามารถสลายตัวเมื่อได้รับความร้อนแล้วปล่อยออกมาเป็นแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H_2S) สารประกอบกำมะถันอื่นๆ ที่มีโครงสร้างซับซ้อนน้อยกว่า ซึ่งส่วนมากเป็นสารประกอบกำมะถันที่มีจุดเดือดสูง จึงมักพบสารประกอบกำมะถันดังกล่าวอยู่ในส่วนหนัก ๆ เช่น ส่วนที่เป็นน้ำมันดีเซลและน้ำมันเตา การกัดกร่อนที่เกิดจากน้ำมันเพราะสารประกอบกำมะถันเกิดขึ้นได้ด้วยทั้ง 2 ลักษณะ คือ ลักษณะแรกเป็นการกัดกร่อนที่เกิดภายหลังการเผาไหม้ โดยสารประกอบกำมะถันเมื่อถูกเผาไหม้จะกลายเป็นก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ เมื่อก๊าซดังกล่าวสัมผัสกับน้ำหรือไอน้ำจะกลายเป็นกรดกำมะถัน ซึ่งกัดกร่อนชิ้นส่วนของเครื่องยนต์และทำลายสิ่งมีชีวิตในสิ่งแวดล้อม การกัดกร่อนลักษณะที่สองเป็นการกัดกร่อนของน้ำมันอันเนื่องมาจากสารประกอบกำมะถันที่อยู่ในน้ำมันโดยตรง ซึ่งน้ำมันจะกัดกร่อนชิ้นส่วนของระบบหัวฉีดเครื่องยนต์ดีเซลโดยตรง ซึ่งปริมาณกำมะถันในน้ำมันดิบจะมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับชนิดของน้ำมันดิบและบวนการกลั่นในโรงกลั่นน้ำมัน ซึ่งสารประกอบกำมะถันที่มีคุณสมบัติกัดกร่อนจะอยู่ในรูปแบบต่างๆ เช่น เมอร์แคปแทน ไดซัลไฟด์ หรือสารประกอบเฮเตอโรไซคลิกเช่น ไทโอเฟน (thiophene)

โดยปกติน้ำมันดิบมีปริมาณกำมะถันอยู่ระหว่าง 0.04 ถึง 5% โดยน้ำหนักขึ้นกับชนิดของน้ำมันดิบ โดยน้ำมันดิบบางชนิดแม้ว่าน้ำมันดิบที่มีปริมาณกำมะถันสูงแต่ปริมาณเนื้อกำมะถันที่วิเคราะห์ได้ไม่สูง เนื่องจากกำมะถันอยู่ในรูปสารประกอบจำนวนมาก ตัวอย่างเช่นน้ำมันดิบที่มีเนื้อกำมะถันอยู่ 5 % โดยน้ำหนัก อาจมีจำนวนโมเลกุลของสารประกอบที่มีกำมะถันเป็นองค์ประกอบมากถึง 50 % ของสารประกอบทั้งหมดที่มีอยู่ในเนื้อน้ำมัน โดยมากน้ำมันที่มีความถ่วงจำเพาะสูง มักจะมีปริมาณกำมะถันสูงแต่ไม่จำเป็นต้องมีปริมาณกำมะถันสูงตลอด เมื่อน้ำมันดิบได้รับความร้อนกำมะถันที่มีโครงสร้างซับซ้อนมักจะสลายตัวได้เป็นแก๊สไฮโดรเจน และสารอินทรีย์ที่มีกำมะถัน (Organic Sulphur Compounds) อื่นที่มีโครงสร้างง่ายกว่า โดยสารประกอบกำมะถันที่มีน้ำหนักและจุดเดือดสูงมักอยู่ในส่วนหนักๆ ของน้ำมัน เช่น น้ำมันดีเซลและน้ำมันเตา โดยในทางอุตสาหกรรมแบ่งกำมะถันออกเป็นสองประเภทสารประกอบกำมะถันประเภทแรก คือ สารประกอบกำมะถันที่มีฤทธิ์กัดกร่อนซึ่งเป็นสารประกอบกำมะถันที่มีจุดเดือด

ต่ำละลายอยู่ในผลิตภัณฑ์เบาๆ ที่กลั่นออกมาได้ ได้แก่ แก๊สไฮโดรเจน (H₂S) ซึ่งมีจุดเดือดอยู่ที่ -62 องศาเซลเซียส และสารประกอบพวกเมอร์แคปแทน (Mercaptans) หรือเรียกอีกชื่อหนึ่งว่าแก๊สไข่เน่า สารประกอบพวกเมอร์แคปแทน (Mercaptans) ซึ่งมีสูตรทั่วไปว่า R-S-H (R แทนหมู่อัลคิล) ซึ่งมีกลิ่นเหม็นและมีฤทธิ์เป็นกรดอ่อนก่ดกร่อนอุปกรณ์ในโรงกลั่นน้ำมันและเครื่องยนต์ โดยเมอร์แคปแทนยังมีโมเลกุลเล็กก็จะมีฤทธิ์กัดกร่อนมาก โดยเฉพาะกับทองแดง เช่น เมทิลเมอร์แคปแทน และเอทิลเมอร์แคปแทน สารทั้งสองมีกลิ่นเหม็นมากแล้วยังมีพิษอย่างรุนแรงต่อสุขภาพและ สารประกอบกำมะถันอีกประเภทหนึ่ง คือ สารประกอบกำมะถันที่ไม่มีฤทธิ์กัดกร่อนซึ่งเป็น สารประกอบกำมะถันที่มีมวลโมเลกุลสูงได้แก่

เมอร์แคปแทน (Mercaptans) อื่นๆ ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง

ซัลไฟด์ (Sulphides)

ไดซัลไฟด์ (Disulphide)

ไทโอเฟน (Thiophenes)

ดังนั้นจำเป็นอย่างยิ่งที่ต้องกำจัดกำมะถันออกจากผลิตภัณฑ์ที่กลั่นได้ เนื่องจากกำมะถันทุกประเภทเมื่อถูกเผาไหม้จะเกิดเป็นสาร SO₂ และ SO₃ ซึ่งเมื่อปล่อยออกสู่อากาศจะสร้างมลพิษให้แก่สิ่งแวดล้อม และเมื่อสารกำมะถันสัมผัสกับไอน้ำหรือความชื้นเกิดเป็นกรดซัลเฟอร์ริก และซัลเฟอร์ริกหรือเรียกอีกอย่างหนึ่งว่า ฝนกรด ซึ่งมีฤทธิ์กัดกร่อนทำลายสิ่งมีชีวิตในสิ่งแวดล้อม นอกจากนี้สารประกอบกำมะถันจะทำให้คอลลอยด์ที่ใช้ในกระบวนการผลิตของโรงกลั่นน้ำมันเสื่อมคุณภาพทำให้ประสิทธิภาพในการกลั่นน้ำมันลดลง จึงจำเป็นอย่างยิ่งที่ต้องกำจัด สารประกอบกำมะถันออกจากผลิตภัณฑ์ที่กลั่นได้

2.4 กระบวนการกำจัดสารกำมะถันในน้ำมันดีเซล [1]

2.4.1 กระบวนการกำจัดกำมะถันด้วยไฮโดรเจเนชัน (Hydrodesulfurization)

เนื่องจากในระยะแรกน้ำมันดิบไม่สูงมากนักและไฮโดรเจเนชันมีราคาแพงมาก ดังนั้นการกำจัดกำมะถันโดยใช้ไฮโดรเจเนชันไม่เป็นที่นิยมมากนัก แต่หลังปลายสงครามโลกครั้งที่สองมีการค้นพบน้ำมันดิบที่มีกำมะถันมากขึ้นรวมถึงประเทศต่างๆ ได้ออกข้อกำหนดในการควบคุมปริมาณกำมะถันในน้ำมันเข้มงวดมากยิ่งขึ้นทำให้มีการพัฒนากระบวนการปรับปรุงคุณภาพด้วยไฮโดรเจเนชันให้มีประสิทธิภาพมากยิ่งขึ้น และโรงกลั่นน้ำมันได้พัฒนาเทคโนโลยีกระบวนการรีฟอร์มมิง โดยคอลลอยด์ผลิตได้สารไฮโดรเจเนชันปริมาณมาก ส่งผลให้มีราคาถูกลงสำหรับนำมาใช้ในการนี้ข้อได้เปรียบสำคัญของกำจัดกำมะถันด้วยไฮโดรเจเนชัน โดยปฏิกิริยามีชื่อเรียกว่า ปฏิกิริยาไฮโดร

ดีซัลเฟอร์ไรเซชัน ซึ่งไฮโดรเจนเข้าไปทำปฏิกิริยากับกำมะถันโดยตรงได้เป็นก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ โดยปฏิกิริยาไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชันแทบจะไม่มีปริมาณสูญเสียน้ำมันเมื่อเปรียบเทียบกับกระบวนการกำจัดกำมะถันวิธีอื่นๆ เช่น กระบวนการกำจัดกำมะถันโดยใช้กรด ซึ่งมีปริมาณสูญเสีย น้ำมันสูงจึงมีการพัฒนาเทคโนโลยีใหม่ๆ ขึ้นมาเพื่อใช้เพิ่มประสิทธิภาพกระบวนการอยู่เสมอ

ก่อนจะป้อนเนฟทาเข้าสู่หน่วยรีฟอร์มมิงด้วยคาตาลิสต์กำจัดกำมะถันออกจากเนฟทา กำจัดกำมะถันให้ลดลงจนเหลือต่ำกว่า 1 ส่วนในล้านส่วนด้วยหน่วยไฮโดรทรีตเตอร์ก่อน เนื่องจาก สารประกอบกำมะถันจะทำให้คาตาลิสต์สมัยใหม่ในหน่วยรีฟอร์มมิงเสื่อมสภาพได้ และได้มีการ พัฒนาหน่วยไฮโดรทรีตเตอร์สำหรับกำจัดกำมะถันในเคโรซีน กำมะถันมวลโมเลกุลสูงและจุด เดือดสูงที่อยู่ในก๊าซออยส์โดยปรับปรุงกระบวนการที่ใช้ให้มีลักษณะที่พิเศษยิ่งขึ้น ซึ่งพัฒนาจน สามารถกำจัดกำมะถันสำหรับก๊าซออยส์หนักๆ จนกระทั่งถึงขั้น ก๊าซออยส์สุญญากาศหนักได้ ซึ่ง กระบวนการสำหรับกำจัดกำมะถันในน้ำมันที่มีมวลโมเลกุลหนักๆ ว่ากระบวนการไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชัน (HDS) ซึ่งสำหรับกระบวนการไฮโดรทรีตติ้ง (Hydrotreating) เป็นค่ากลางๆ เน้นไปทางทำ น้ำมันให้บริสุทธิ์โดยการใช้ไฮโดรเจน ซึ่งนอกจากใช้กำจัดกำมะถันแล้วได้พัฒนาสำหรับปรับปรุง คุณภาพผลิตภัณฑ์ เช่น กำจัดไนโตรเจนและออกซิเจน เป็นต้น โดยเฉพาะช่วยกำจัดสารไม่อิ่มตัวที่เป็นสาเหตุให้ผลิตภัณฑ์ไม่อยู่ตัวได้ด้วย

2.4.2 คาตาลิสต์และความว่องไวต่อปฏิกิริยา

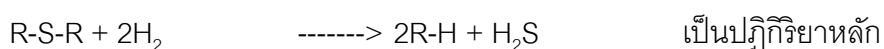
คาตาลิสต์สำคัญที่มีอยู่ 2 ประเภท คือ

(ก) โคบอลท์ – โมลิบดีนัม คาตาลิสต์

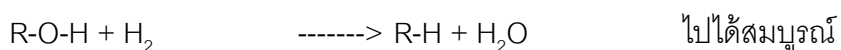
(ข) นิกเกิล – โมลิบดีนัม คาตาลิสต์

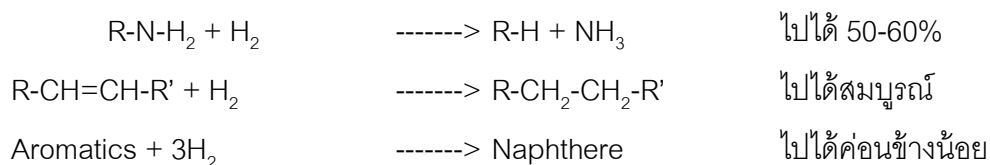
สำหรับกระบวนการกำจัดกำมะถัน ซัลไฟด์ของโลหะโคบอลท์นิกเกิลและโมลิบดีนัมทำหน้าที่เป็นคาตาลิสต์ที่มีประสิทธิภาพสูงในการเปลี่ยนสาร S O และ N ที่มีอยู่ในโมเลกุลของ สารอินทรีย์ไปเป็นสารประกอบ เป็น H_2S H_2O และ NH_3 ปฏิกิริยานี้จะเกิดขึ้นได้น้อยกับกับอะโรมาติกส์แต่เกิดปฏิกิริยากับโอเลฟินส์เปลี่ยนรูปเป็นพาราฟินได้

โลหะเหล่านี้จะเคลือบอยู่บนผิวของอลูมินาในรูปของออกไซด์ ซึ่งเปลี่ยนเป็นซัลไฟด์ก่อน นำเข้าใช้งาน ปฏิกิริยาริยาที่เกิดขึ้นในกระบวนการ คือ



และดำเนินไปได้มาก





ปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาอาจกล่าวรวมๆ ได้เป็นขั้นตอนดังนี้

- 1) โมเลกุลของน้ำมันที่มีกำมะถัน และไฮโดรเจนที่เข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ ผ่านฟิล์มบางๆ ของของเหลวที่มีอยู่รอบๆ คาทาไลสต์เข้าไปถึงผิวคาทาไลสต์
- 2) โมเลกุลเหล่านั้นจะแพร่กระจาย (Diffuse) เข้าไปในรูพรุนของคาทาไลสต์
- 3) เกิดการดูดซับของโมเลกุลเหล่านั้นบน Active Site
- 4) เกิดปฏิกิริยาขึ้นที่ Active Site
- 5) ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะถูกคาย (Desorbs) ออกจาก Active Site
- 6) เกิดการแพร่กระจายของผลิตภัณฑ์ออกจากรูพรุนของคาทาไลสต์
- 7) ผลิตภัณฑ์จะเดินทางผ่าน ฟิล์มของเหลวรอบๆ คาทาไลสต์ออกมาในเนื่อน้ำมันเพื่อออกจากปฏิกรณ์ต่อไป

ทั้ง 7 ขั้นนี้ บางอย่างก็มีการเกิดต่อกๆ กัน บางอย่างก็พร้อมกัน บางขั้นก็เร็ว บางขั้นก็ช้า โดยทั่วไปขั้น 1, 7, 3, 5 เร็วแต่ 2, 6 และ 4 ช้า ขั้น 1/2 และ 6/7 ต้องต่อเนื่องกัน แต่ 2/3 , 5/6 อาจเกิดพร้อมกันได้

จะเห็นว่าอัตราการแพร่กระจายเข้าและออกจากรูพรุนและความเร็วของปฏิกิริยาที่เกิดจะเป็นตัวกำหนดอัตราเร็วของการกำจัดกำมะถัน ซึ่งเป็นคุณสมบัติที่สำคัญมากของคาทาไลสต์ กล่าวคือ ขนาดและรูปร่างของเม็ดคาทาไลสต์และความพรุนตลอดจนขนาดของรูพรุนต้องสัมพันธ์กัน อย่างดี โดยจะบอกได้ว่าต้องเตรียมคาทาไลสต์อย่างไรให้ได้ความไวสูงโดยใช้ทฤษฎีความสัมพันธ์ระหว่างความไวของคาทาไลสต์กับคุณสมบัติอื่นๆ ของคาทาไลสต์

คาทาไลสต์ทั่วไปจะมีลักษณะดังนี้

- 1) Size and Shape-Extrudate 1.5 or 3 mm, Pellet 3 mm
Spheres 1.5 or 3 mm
- 2) Specific Pore Volume 0.50-0.60
- 3) Specific Surface Area 195-300 m_2/g
- 4) Compact Bulk Density 0.59-0.74 T/M_3
- 5) Bulk Crushing Strength 11.8-16.7 kg/cm_2
- 6) % wt Co 2.4-4.4

การล้างตัวทำละลายน้ำมัน (Solvent oil) ด้วยสารละลายกรด จะช่วยกำจัด สารอะโรแมติกส์ R-S-H และ R-S-R กระบวนการนี้ถูกใช้ในการกำจัดกำมะถันในกระบวนการผลิตตัวทำละลายบางชนิด

2.5.1.2 การกำจัดกำมะถันโดยใช้สารละลายคอสติก (caustic theater)

กระบวนการนี้ใช้สารละลายคอสติกเข้าทำปฏิกิริยากับสารประกอบกำมะถันที่อยู่ในน้ำมัน เช่น แก๊สโซลีนที่ผลิตได้จากกระบวนการแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยา (Fluid catalytic cracking, FCC) จะประกอบด้วยแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H_2S) และสารประกอบกรดอินทรีย์ ซึ่งในกระบวนการนี้ แก๊สโซลีนจะถูกล้างด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ร้อยละ 20

2.5.1.3 การกำจัดกำมะถันด้วยกระบวนการดูดซับ

เป็นวิธีการหนึ่งที่มีประสิทธิภาพในการนำไปใช้ในเชิงอุตสาหกรรม เพราะมีค่าใช้จ่ายในการดำเนินการต่ำ และใช้ปริมาณไฮโดรเจนต่ำ

2.5.1.4 การกำจัดกำมะถันด้วยกระบวนการชีวภาพ

ในหลายปีที่ผ่านมาได้มีการศึกษาการกำจัดกำมะถันด้วยกระบวนการทางชีวภาพ โดย Ayala et al., (2000) พบว่าเอนไซม์ chloroperoxidase สามารถออกซิไดส์สารประกอบกำมะถันในน้ำมันดีเซลจากการกลั่นตรงไปอยู่ในรูปของซัลฟอกไซด์ และซัลโฟน จากนั้นทำการกำจัดกำมะถันออกโดยใช้วิธีการกลั่น ซึ่งกระบวนการดังกล่าวมีประสิทธิภาพในการกำจัดกำมะถันที่ดี

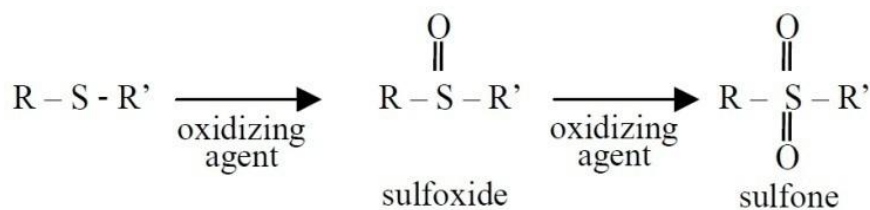
2.6 หลักการกำจัดสารกำมะถันโดยวิธีออกซิเดทีฟดีซัลเฟอร์ไรเซชัน(Oxidative desulfurization) [3,4,5]

ออกซิเดทีฟดีซัลเฟอร์ไรเซชัน (ODS) เป็นเทคโนโลยีใหม่ที่เพิ่งจะได้รับการกล่าวถึงมาไม่กี่ปีมานี้ ประโยชน์ของ ออกซิเดทีฟดีซัลเฟอร์ไรเซชัน (ODS) มีมากกว่า ไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชัน (HDS) คือ ไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชัน (HDS) จะกำจัดกำมะถันที่มีองค์ประกอบที่ทนความร้อน (refractory-substituted) ได้ยากเช่น ไดเบนโซไทโอเฟน (dibenzothiophene DBT) และปฏิกิริยาออกซิไดซ์เกิดขึ้นง่ายที่สภาวะ อุณหภูมิต่ำและความดันต่ำ โดยเปลี่ยนสารประกอบกำมะถันให้อยู่ในรูปแบบซัลโฟน (sulfones) ซึ่งสารประกอบเปอร์ออกไซด์สามารถใช้เป็นตัวออกซิแดนซ์โดยปฏิกิริยาไม่จำเป็นต้องใช้ไฮโดรเจน โดยที่ซัลโฟน (sulfones) เป็นสารประกอบที่มีขั้วสูงและง่ายต่อการแยกออกจากผลิตภัณฑ์เชื้อเพลิง โดยวิธีการสกัด แต่ออกซิเดทีฟดีซัลเฟอร์ไรเซชัน (ODS) มีข้อเสีย คือสามารถกำจัดส่วนประกอบกำมะถันชนิดออกซิไดซ์ยาก เช่น ไดซัลไฟด์ (disulfides) ได้

ยากแต่สามารถกำจัดได้ง่ายโดยวิธีไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชัน (HDS) ด้วยเหตุผลนี้ ออกซิเดทีฟดีซัลเฟอร์ไรเซชัน (ODS) จึงเหมาะสมที่จะใช้เป็นกระบวนการที่สองหลังจากผ่านกระบวนการไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชัน (HDS) มาแล้ว ซึ่งเมื่อผ่านทั้ง 2 กระบวนการทำให้น้ำมันดีเซลมีปริมาณกำมะถันจาก 500 ส่วนในล้านส่วนลดลงเหลือ 10 ส่วนในล้านส่วน (ULSD) ซึ่งจะเป็นการกำจัดกำมะถันชนิดออกซิไดซ์ยากและ สารประกอบกำมะถันจำพวกทนความร้อน เช่น ไดเบนโซไทโอฟีน (dibenzothiophene, DBT) ออกได้หมดจากน้ำมันดีเซล

ออกซิเดทีฟดีซัลเฟอร์ไรเซชัน (ODS) เป็นกระบวนการที่มี 2 ขั้นตอนเกิดขึ้นต่อเนื่องกัน คือ การกำจัดองค์ประกอบของกำมะถันจากน้ำมันโดยการสกัดและตามด้วยขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยตัวทำละลายให้อยู่รูปของซัลโฟน (sulfones) ซึ่งเป็นองค์ประกอบของสารที่มีซัลฟิวร์ ดังนั้นสารละลายมีความสำคัญมากในปฏิกิริยา ผลการวิจัยรายงานว่า องค์ประกอบ กำมะถันสามารถสกัดออกจากน้ำมันเชื้อเพลิงด้วยสารละลายมีซัลฟิวร์ แต่ได้สังเกตว่าไม่มีสารละลายที่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน จะได้รับองค์ประกอบเหล่านี้ภายในไม่กี่นาที (<60 นาที) ดังนั้นการกำจัดกำมะถันทั้งหมดขึ้นกับขั้นตอนการสกัดและขั้นตอนออกซิเดชัน (Oxidation)

การลดปริมาณสารกำมะถันในน้ำมันดีเซลโดยใช้กระบวนการออกซิเดชัน และสกัดด้วยตัวทำละลาย หรือที่เรียกว่า กระบวนการออกซิเดทีฟดีซัลเฟอร์ไรเซชัน (ODS) เป็นกระบวนการที่ใช้ตัวออกซิไดซ์เพื่อเปลี่ยนอะตอมของกำมะถันน้ำมันให้เป็นสารประเภทซัลฟอกไซด์หรือ ซัลโฟน แสดงได้ดัง รูปที่ 2.2



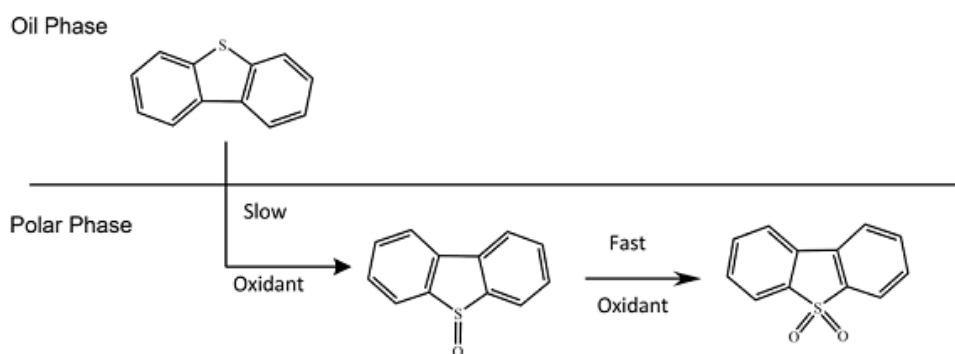
รูปที่ 2.2 แสดงการเปลี่ยนอะตอมของกำมะถันน้ำมันเป็นสารประเภทซัลฟอกไซด์หรือซัลโฟน [3]

โดยกำมะถันในรูปของซัลฟอกไซด์ หรือ ซัลโฟน จะมีจุดเดือดและสภาพความเป็นขั้วสูงขึ้นกว่าเดิม ซึ่งโดยปกติน้ำมันจะเป็นสารประเภทไม่มีขั้ว ด้วยเหตุนี้ทำให้สามารถแยกสารประกอบกำมะถันออกจากน้ำมันได้ง่ายขึ้น เช่น การสกัดด้วยตัวทำละลาย โดยใช้ตัวทำละลายประเภทมีขั้ว เช่น เมทานอล น้ำ หรืออื่นๆ ไปสกัดหรือละลายสารประกอบกำมะถันซึ่งกลายเป็นสารมีขั้วแล้ว โดยตัวทำละลายที่ใช้สกัดนี้จะต้องไม่ละลายเป็นเนื้อเดียวกันกับน้ำมัน มันแยกชั้นออกเป็นชั้นน้ำมันที่มีสารประกอบกำมะถันต่ำลง และชั้นตัวทำละลายที่มีสารประกอบกำมะถัน

ละลายอยู่ จากนั้นก็นำชั้นตัวทำละลายไปผ่านการกลั่นก็จะได้ตัวทำละลายที่สามารถนำกลับมาใช้ได้อีก และสารประกอบกำมะถัน

ตัวออกซิไดซ์สำหรับกระบวนการออกซิเดทีฟดีซัลเฟอร์ไรเซชัน (ODS) เช่น ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เปอรอกไซด์ คลอรีน ไนโตรเจนออกไซด์ออกซิเจนหรือโอโซนแต่ที่นิยมใช้มากที่สุด คือ ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์โดยทั่วไปในกรดฟอร์มิกอย่างไรก็ตาม ปฏิริยาสามารถดำเนินไปได้โดยไม่มีกรด ในการเลือกตัวเร่งปฏิริยาระหว่างทังสแตนโมลิบดีนัมหรือวาเนเดียม ใน ซิลิเกตซีโอไลท์ โมเลกุลาร์ซีฟหรือตัวรองรับอื่นๆ เช่น MoO_3 NiMo CoMo CrO_3 และ WO_3 บนตัวรองรับอลูมินา

องค์ประกอบของกำมะถันสามารถเกิดปฏิริยาออกซิไดซ์โดยอาศัยตัวออกซิแดนท์ กลายเป็นองค์ประกอบที่สามารถสกัดได้ด้วยตัวทำละลายโดยการเพิ่มความเข้มข้นให้แก่กำมะถัน ตัวออกซิแดนท์ ได้แก่ ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เปอรอกไซด์ คลอรีน ไนโตรเจนออกไซด์ออกซิเจนหรือโอโซนโดยตัวออกซิแดนท์จะให้ออกซิเจนอะตอมแก่กำมะถัน ในรูปของ เมอร์แคปแทนซัลไฟด์ไดซัลไฟด์และไทโอฟีน โดยเปลี่ยนรูปเป็น ซัลฟอกไซด์หรือซัลฟอนสามารถแสดงปฏิริยาในกระบวนการออกซิเดทีฟดีซัลเฟอร์ไรเซชัน (ODS) ของ ไดเบนโซไทโอฟีน (dibenzothiophene, DBT) และ เบนโซไทโอฟีน (BTs) ได้ดังรูปที่ 2.3

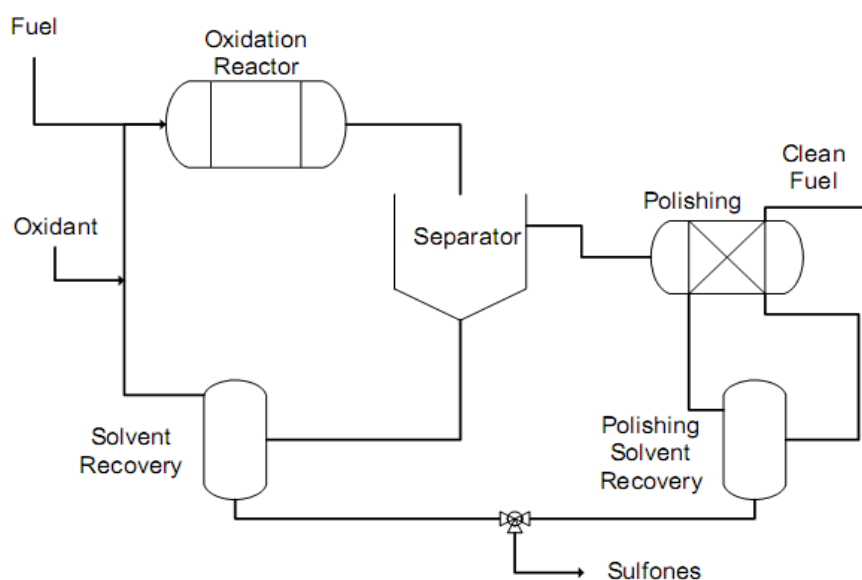


Scheme 2: The ideal reaction in ODS process for DBTs and BTs

รูปที่ 2.3 แสดงปฏิริยาในกระบวนการ ODS ของ DBTs และ BTs [3]

ปฏิริยาออกซิเดชัน เกิดขึ้นสมบูรณ์โดยการใช้ตัวออกซิแดนท์ สัมผัสกับน้ำมันภายใต้สภาวะที่ดีที่สุดและปฏิริยาเกิดขึ้นต่อเนื่องจนกระทั่ง องค์ประกอบกำมะถันถูกออกซิไดซ์ จนหมด ตัวออกซิแดนท์สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้อีก การล้าง การบำบัดและการบำบัดหลังกระบวนการสามารถกำจัดตัวออกซิแดนท์ที่ไม่ใช้แล้วที่เหลืออยู่ในน้ำมันได้มีการออกแบบกระบวนการกำจัด

กำมะถันโดยวิธี ออกซิเดทีฟดีซัลเฟอร์ไรเซชัน (ODS) แสดงเป็นแผนภาพกระบวนการผลิต (Process flow diagram) ได้ดังรูปที่ 2.4



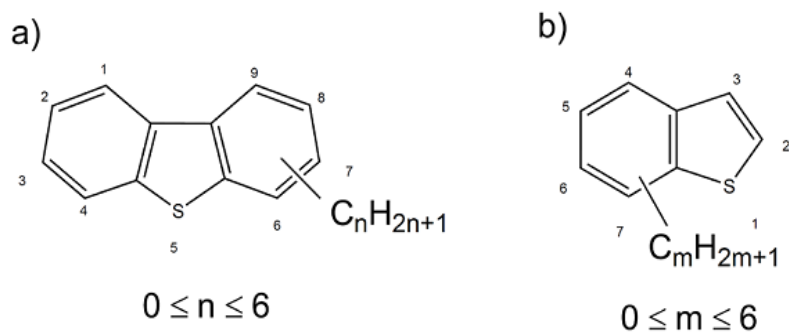
Scheme 3: ODS process.

รูปที่ 2.4 แสดงแผนภาพกระบวนการผลิต (Process flow diagram) ของกระบวนการออกซิเดทีฟดีซัลเฟอร์ไรเซชัน (ODS) [3]

กำมะถันที่ถูกออกซิไดซ์ แล้วสามารถสกัดออกจากน้ำมันโดยใช้สารละลายที่ไม่ผสมเป็นเนื้อเดียวกับน้ำมัน สารละลายและมีขั้วเหมือนกับองค์ประกอบกำมะถันที่ถูกออกซิไดซ์ แล้วองค์ประกอบออกซิไดซ์ และสารละลายสามารถแยกจากน้ำมันโดยตัวแยก (Separator) ต่อด้วยการล้างน้ำมันด้วยการใช้น้ำเพื่อละลายสารละลายที่ใช้สกัดโดยวิธีการดูดซับ โดยใช้ซิลิกาเจลและอลูมินา สารละลายที่ใช้สกัดสามารถแยกจากสารประกอบผสมระหว่างสารละลายและสารที่ถูกออกซิไดซ์ โดยวิธีการกลั่นอย่างง่าย

ไดเบนโซไทโอฟิน (DBT) 4-เมทิลไดเบนโซไทโอฟิน (4-MDBT) และ 4,6-ไดเมทิลไดเบนโซไทโอฟิน (4,6-DMDBT) เป็นองค์ประกอบกำมะถันชนิดทนไฟในน้ำมันดีเซลและ แก๊สออยล์ชนิดอื่นๆ เราคิดว่าปฏิกิริยา ไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชัน (HDS) ของไดเบนโซไทโอฟิน (DBT) ลดลงอย่างมากด้วยการเพิ่ม อนุพันธ์เมทิลที่ ตำแหน่งที่ 4 และ 6 Otsuki et al. รายงานตามแนวโน้มปฏิกิริยาออกซิเดชันขององค์ประกอบกำมะถันใน กรดฟอร์มิก/เปอร์ออกไซด์ : methyl phenyl sulfide > ไทโอฟิน > diphenylsulfide > 4,6-DMDBT > 4-MDBT > DBT > BT > thiophenes

ซึ่งสามารถแสดงโครงสร้างของไดเบนโซไทโอฟิน (DBT) และเบนโซไทโอฟิน (BT) ได้ดังรูปที่ 2.5



Scheme 1: Structure of DBTs (a), and BTs (b) present in light oils

รูปที่ 2.5 แสดงโครงสร้างของไดเบนโซไทโอฟิน (DBT) และเบนโซไทโอฟิน (BT) [3]

แนวโน้มนี้ยืนยันว่าส่วนประกอบกำมะถันทนไฟที่ไม่สามารถกำจัดได้ด้วยไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชัน (HDS) สามารถกำจัดได้ด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชัน อย่างไรก็ตาม การทดลอง polyoxometalate/H₂O₂ ปฏิกิริยาออกซิเดชัน สามารถกำจัดกำมะถันในรูป DBT >4-MDBT >4, 6-DMDBT > BT ลดลง

จะเห็นว่าข้อได้เปรียบของกระบวนการออกซิเดทีฟดีซัลเฟอร์ไรเซชัน (ODS) คือปฏิกิริยาเกิดขึ้นที่อุณหภูมิต่ำและความดันต่ำ และไม่จำเป็นต้องใช้ไฮโดรเจนซึ่งมีราคาแพงในกระบวนการนี้ มากไปกว่านั้นสามารถเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบกำมะถันที่ทนความร้อนได้ง่ายโดยออกซิเดชันเมื่อเร็ว ๆ นี้ UOP และ EniTecnologie รายงานว่า มีความคุ้มค่าที่จะดำเนินการกำจัดกำมะถันให้ใกล้เคียงกับศูนย์โดยกระบวนการออกซิเดทีฟดีซัลเฟอร์ไรเซชัน (ODS) ดังนั้นออกซิเดทีฟดีซัลเฟอร์ไรเซชัน (ODS) มีศักยภาพสูงที่จะกลายเป็นส่วนประกอบของกระบวนการไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชัน (HDS) ในการผลิตน้ำมันดีเซลกำมะถันต่ำ

สามารถเปรียบเทียบกระบวนการกำจัดกำมะถันด้วยกรรมวิธีไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชัน (HDS) กับกระบวนการออกซิเดทีฟดีซัลเฟอร์ไรเซชัน (ODS) ได้ดังตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 แสดงการเปรียบเทียบระหว่างไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชัน (HDS) และออกซิเดทีฟดีซัลเฟอร์ไรเซชัน (ODS) [6]

รายการ	ออกซิเดทีฟดีซัลเฟอร์ไรเซชัน (ODS)	ไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชัน (HDS)
หลักการลดสารกำมะถัน	เปลี่ยนสถานะอะตอมกำมะถันจากไม่มีขั้วเป็นสถานะมีขั้วด้วยกระบวนการออกซิเดชันแล้วแยกสารกำมะถันออกด้วยตัวทำละลายมีขั้ว	การเกิดปฏิกิริยาระหว่างอะตอมกำมะถันกับแก๊สไฮโดรเจนเกิดเป็นแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์
หน่วยหลักกระบวนการ	หน่วยออกซิเดชันหน่วยสกัด และหน่วยแยกคืนตัวทำละลาย	หน่วย Hydrodesulfurization และกระบวนการ Claus
สารตั้งต้นที่สามารถผ่านปฏิกิริยา	แก๊สออยล์และ HDS	แก๊สออยล์ LCO และ HCO
ปริมาณกำมะถันของสารตั้งต้น	ปริมาณกำมะถัน <4,500 ppm	ปริมาณกำมะถัน 500-9,000 ppm
ผลิตภัณฑ์หลัก	น้ำมันดีเซลกำมะถันต่ำ <10 ppm	น้ำมันดีเซลกำมะถันต่ำ <10 ppm
ผลิตภัณฑ์ข้างเคียง	น้ำมันกำมะถันสูง 1-4% โดยน้ำหนัก	อนุภาคกำมะถันสูง 0.1-0.9% โดยน้ำหนัก
ร้อยละผลได้หลัก (น้ำมันดีเซลกำมะถันต่ำ)	>96 % ขึ้นอยู่กับปริมาณสารกำมะถันตั้งต้น	> 99%
สารเข้าทำปฏิกิริยาหลัก	ตัวออกซิไดส์ เช่น โอโซน, กรดเปอร์แอกซิดิก อื่นๆ	แก๊สไฮโดรเจน
ตัวเร่งปฏิกิริยา	ไม่จำเป็นแต่อาจมีได้	จำเป็น
ความดันในกระบวนการ	บรรยากาศ	45-80 ata
อุณหภูมิดำเนินการ	อุณหภูมิต่ำ	280-350°C
ค่าใช้จ่าย (US\$/bpd)	1000 - 1500	2500 - 3500
ความเหมาะสมทางเศรษฐศาสตร์	เหมาะกับโรงกลั่นขนาดเล็ก	เหมาะกับโรงกลั่นขนาดใหญ่ กำลังกลั่น >100,000 บาร์เรล ไม่เหมาะกับโรงกลั่นขนาดเล็ก
ข้อจำกัดในการลดสาร	ไม่เหมาะกับการลดสารกำมะถันที่	สามารถลดน้ำมันดีเซลที่มีปริมาณ

กัมมะถัน	มีปริมาณสูงเพราะจะได้ร้อยละของผลผลิตหลักต่ำ แต่เนื่องจากตัวออกซิไดส์มีขนาดเล็ก สามารถเข้าถึงอะตอมสารกัมมะถันได้ จะทำให้สามารถลดสารกัมมะถันได้ในระดับต่ำมาก (ultra-low)	สารกัมมะถันที่สูงได้ แต่อาจจะไม่เหมาะในการลดสารกัมมะถันให้เหลือในระดับต่ำมาก (ultra-low) เพราะโครงสร้างสารกัมมะถันบางตัวไม่เอื้อต่อการเข้าถึงของตำแหน่ง active site ของตัวเร่งปฏิกิริยา
----------	--	---

2.7 การสกัดของเหลว-ของเหลว [6,7]

การสกัดของเหลวด้วยของเหลว ของเหลวที่ต้องการแยก ต้องประกอบด้วยของเหลวสองชนิดหรือมากกว่า ของเหลวที่ป้อนเกิดการสัมผัสกับของเหลววัฏภาคที่สองที่เรียกว่า ตัวทำละลาย ซึ่งไม่ผสมกันหรือผสมกันได้เล็กน้อยในหนึ่งหรือมากกว่าหนึ่งองค์ประกอบของของเหลวที่ป้อน และผสมกันได้เป็นอย่างดี หรือผสมเป็นบางส่วนกับอีกหนึ่งองค์ประกอบของเหลวที่ป้อน ตัวทำละลายสามารถละลายองค์ประกอบที่อยู่ในของเหลวที่ป้อนจึงทำให้เกิดการแยกขึ้น การสกัดของเหลวด้วยของเหลว บางครั้งเรียกว่า การสกัด (Extraction) หรือการสกัดด้วยตัวทำละลาย (solvent extraction) หรือการสกัดของเหลว ในที่นี้ขอใช้คำว่า การสกัดของเหลว

การสกัดของเหลว สารละลายที่ต้องการสกัดแยกเรียกว่า สารป้อน ส่วนของเหลวที่สารป้อนเกิดการสัมผัสด้วย เรียกว่าตัวทำละลาย ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสกัดของเหลวที่เป็นตัวทำละลายที่มีความเข้มข้นสูงขึ้นเรียกว่า ผลสกัด (extract) และของเหลวที่เกิดจากการดึงตัวทำละลายหลังจากการสกัดของเหลวเรียกว่า สารคงเหลือ (raffinate) ในกระบวนการสกัดของเหลวที่ซับซ้อน อาจมีการใช้ตัวทำละลายสองชนิดในการแยกองค์ประกอบจากการป้อนสารตัวอย่าง เช่น ของผสมของกรดพารา และออร์โธไนโตรเบนโซอิก (p-and o-nitrobenzoic acid) สามารถแยกออกจากกันได้โดยการกระจายตัวของสารป้อนระหว่าง ของเหลวคลอโรฟอร์มและน้ำคลอโรฟอร์ม มีแนวโน้มที่จะละลายในพาราไอโซเมอร์ ในขณะที่น้ำมีแนวโน้มที่จะละลายออร์โธไอโซเมอร์ การแยกแบบนี้ เรียกว่า การสกัดด้วยตัวทำละลายคู่ (double-solvent extraction) หรือการสกัดลำดับส่วน (fractional extraction)

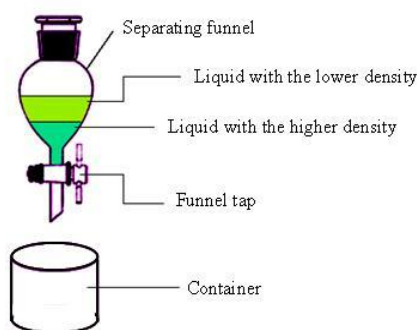
การประยุกต์ใช้กระบวนการสกัดของเหลว เมื่อเปรียบเทียบกับกระบวนการแยก หรือปฏิบัติการถ่ายโอนมวล (mass-transfer operations) แบบอื่นๆ แล้ว การพิจารณาค่าใช้จ่ายที่ใช้เป็นสำคัญ ในกระบวนการกลั่นและการระเหย เป็นวิธีการแยกโดยตรง ผลิตภัณฑ์ที่ได้ค่อนข้าง

บริสุทธิ์ ในทางตรงกันข้ามการสกัดของเหลว ผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นสารละลายใหม่ซึ่งต้องมีการแยกต่อไปอีก บ่อยครั้งการแยกสารละลายใหม่ต่อด้วยกระบวนการกลั่น หรือการระเหย ในการกลั่นเมื่อให้ความร้อนกับของเหลวจนของเหลวกลายเป็นไอ ในวัฏภาคที่เป็นไอ ของเหลวไม่จำเป็นที่ต้องเป็นสารชนิดเดียวกัน แต่อาจเป็นสารที่มีสมบัติคล้ายกันก็ได้ ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการแยก ขึ้นอยู่กับความดันไอของสาร ในการสกัดของเหลวมีวัฏภาคหลักๆ สองวัฏภาคที่มีสมบัติทางเคมีแตกต่างกัน และการแยกนี้ขึ้นอยู่กับชนิดของสารเคมี เช่น สารประกอบไฮโดรคาร์บอนแบบอะโรมาติก และและพาราฟฟินิก ที่มีน้ำหนักโมเลกุลใกล้เคียงกันมากๆ เป็นการยากที่จะแยกออกจากกันโดยการกลั่น เนื่องจากความดันไอใกล้เคียงกัน แต่สามารถแยกออกจากกันอย่างง่ายดายนมาก โดยใช้วิธีการสกัดของเหลว ตัวทำละลายที่ใช้มีหลายชนิดเช่น ซัลเฟอร์ไดออกไซด์เหลว หรือไดเอทิลีนไกลคอล

วิธีการใช้ที่สำคัญอย่างหนึ่งของกระบวนการสกัดของเหลว คือการแยกผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียมที่มีโครงสร้างทางเคมีแตกต่างกัน แต่มีช่วงอุณหภูมิที่เหมือนกัน ส่วนที่เป็นน้ำมันเครื่อง (จุดเดือดมากกว่า 300 °C) ถูกกระทำด้วยตัวทำละลายมีขั้วที่มีจุดเดือดต่ำ เช่น ฟีนอล ฟูร์ฟูรัล (furfural) เพื่อสกัดสารประกอบอะโรมาติกออกจากน้ำมัน ซึ่งส่วนใหญ่ เป็นสารจำพวกพาราฟฟินและแนฟทีน สารประกอบอะโรมาติกมีคุณลักษณะของความสัมพันธ์ระหว่างความหนืดกับอุณหภูมิที่ไม่ดี กล่าวคือเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ความหนืดของสารจะลดลงมาก ซึ่งเป็นสมบัติที่ไม่พึงประสงค์ของน้ำมันเครื่อง แต่ไม่สามารถที่จะกำจัดออกได้ด้วยการกลั่น เนื่องจากมีช่วงอุณหภูมิจุดเดือดที่ทับซ้อน

หลักการสกัดของเหลว คือของเหลวที่ต้องการสกัด หรือสารป้อน และตัวทำละลายต้องไม่ละลายซึ่งกันและกัน หรือละลายกันได้เล็กน้อย ดังนั้น จึงต้องมีการเลือกสารป้อนและตัวทำละลายให้เหมาะสม เมื่อสารป้อน และตัวทำละลายเกิดการสัมผัสกันแล้ว สารผสมทั้งสองต้องแยกออกเป็นสองวัฏภาค หลังจากนั้นเมื่อตั้งทิ้งไว้จนเกิดการแยกขึ้น และสามารถนำเอาตัว ทำละลายที่อยู่ในแต่ละวัฏภาคกลับมาใช้ใหม่

อาศัยหลักการละลายได้ของสารที่สนใจ (Analyte) ในตัวทำละลายที่แตกต่างกันระหว่างเฟสสองเฟส คือเฟสตัวอย่างและเฟสตัวทำละลายที่ใช้สกัดซึ่งแสดงแผนภาพของการสกัดได้ดังรูปที่ 2.6



รูปที่2.6แสดงแผนภาพของการสกัดแบบ Liquid-Liquid Extraction [6]

กล่าวได้ว่าถ้าเราสนใจวิเคราะห์หรืออยู่ในตัวอย่าง เช่น น้ำดินฝักหรืออื่น ๆ เราก็จะใช้ตัวทำละลายอินทรีย์ ไปละลายตัวอย่างของเราสารที่เราสนใจซึ่งส่วนมากเป็นสารอินทรีย์ที่ไม่ชอบอยู่ในตัวอย่างที่กล่าวมาอยู่แล้วก็จะเกิดการแบ่งละลาย (partition) มายังตัวทำละลายอินทรีย์ จากนั้นเราก็เอาตัวละลายอินทรีย์ที่ได้สกัดสารที่เราสนใจออกมาแล้วนำไปวิเคราะห์ต่อไป

สมการการสกัด

$$\text{fraction extracted into B} = \left(\frac{1}{1 + \frac{V_B}{V_A n K}} \right)^n$$

เมื่อ B คือตัวทำละลายที่ใช้สกัดสารที่สนใจ

V_B คือ ปริมาตรของตัวทำละลายที่ใช้สกัด

V_A คือ ปริมาตรของตัวอย่าง

n คือ จำนวนซ้ำของการสกัด

K คือ ค่าคงที่การกระจายตัวของสารที่สนใจระหว่างตัวอย่างและตัวทำละลายที่ใช้สกัด

(Distribution coefficient)

ข้อดีของวิธีการสกัด: เป็นเทคนิคที่ง่ายสะดวกและมีราคาถูก (เฉพาะราคาตัวทำละลาย)

ข้อด้อยของวิธีการสกัด: ใช้แรงงานมาก ใช้ตัวทำละลายอินทรีย์ปริมาณมากซึ่งตัวทำละลายอินทรีย์เหล่านี้มักมีความเป็นพิษทั้งต่อผู้ปฏิบัติงานและสิ่งแวดล้อม (ในกรณีที่ตั้งแบบที่ไม่มีการจัดการที่ดี)

2.8 องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา [8,9]

2.8.1 องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์

โดยทั่วไปตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ ประกอบด้วย 3 องค์ประกอบหลัก ได้แก่

- 1) ส่วนที่ว่องไว (Active Species)
- 2) ตัวรองรับ (Support)
- 3) สารเพิ่มประสิทธิภาพหรือโปรโมเตอร์ (Promoter)

2.8.1.1 ส่วนที่ว่องไว (Active Species)

เป็นส่วนที่สามารถเลือกดูดซับสารตั้งต้นและสามารถเกิดปฏิกิริยาที่พื้นผิวได้ ซึ่งจะมีความสามารถในการเร่งการเกิดปฏิกิริยาเคมี ส่วนมากเป็นโลหะทรานซิชัน หรือ สารออกไซด์, ซัลไฟด์, คาร์ไบด์และไนไตรด์ โดยเราสามารถแบ่งประเภทของส่วนที่ว่องไวได้ตามลักษณะของสารประกอบที่ใช้งาน เช่น

- โลหะทรานซิชัน เช่น Pt, Cu, Fe, Ni
- สารประกอบออกไซด์ของโลหะ เช่น CuO, V₂O₅
- สารประกอบซัลไฟด์ของโลหะ เช่น MoS₂
- สารประกอบคาร์ไบด์ของโลหะ เช่น Fe₂C

ลักษณะโครงสร้างของส่วนที่ว่องไว อาจอยู่ในรูปแบบที่ต่างกันดังต่อไปนี้

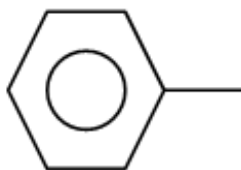
- อะตอมเดี่ยว (Single metal atom)



- กลุ่มของอะตอม (Ensemble)



- หมู่ฟังก์ชัน (Functional group)



สามารถ ตามลักษณะของสารประกอบ และประโยชน์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ใน กระบวนการต่างๆ ได้ดังตารางที่ 2.4

ตารางที่ 2.4 แสดง ลักษณะของสารประกอบ และประโยชน์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ใน กระบวนการต่างๆ [9]

สถานะตัวเร่ง	อนุภาค/องค์ประกอบ	ปฏิกิริยาตัวเร่งปฏิกิริยา
โลหะ	Fe, Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt, Au	ไฮโดรจีเนชัน, สตรีม รีฟอร์มมิ่ง, ไฮโดรคาร์บอน รีฟอร์มมิ่ง, ดีไฮโดรจีเนชัน, การสังเคราะห์แอมโมเนีย, การสังเคราะห์ฟิซเชอร์-โทรป
ออกไซด์	ออกไซด์ของ V, Mn, Fe, Cu, Mo, W, Al, Si, Sn, Pb, Bi	ออกซิเดชัน, ออกซิเดชันบางส่วน, ปฏิกิริยาตัวเร่งปฏิกิริยากรด (แคตกิ้ง, ไอโซเมอไรเซชัน, อัลคิลเรชัน), การสังเคราะห์เมทานอล
ซัลไฟด์	ซัลไฟด์ของ Co, Mo, W, Ni	ไฮโดรทรีตติ้ง (ไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชัน, ไฮโดรดีไนโตรจีเนชัน, ไฮโดรดีออกซิเจเนชัน)
คาร์ไบด์	คาร์ไบด์ของ Fe, Mo, W	ไฮโดรจีเนชัน, การสังเคราะห์ฟิซเชอร์-โทรป

2.8.1.2 ตัวรองรับ (Support)

ตัวรองรับเป็นรูพรุนโดยปกติมีปริมาตรรูพรุนอยู่ที่ 0.4 ถึง 1 cm³/g เส้นผ่านศูนย์กลางอยู่ในช่วง 0.4 และ 2,000 nm และมีพื้นที่ผิวของวัสดุเหล่านั้นอยู่ในช่วง 1.5 ถึง 1,500 m²/g โดยตัวรองรับส่วนใหญ่เป็นโลหะออกไซด์และคาร์บอนที่มีปริมาตรและความจุของรูพรุนที่จำเพาะ

ตัวรองรับมีหน้าที่สำคัญ คือ

- ช่วยให้โลหะเกิดการกระจายตัวที่ดี

- ช่วยให้ถ่ายเทความร้อนดีขึ้นป้องกันการรวมตัวกันของโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งเป็นสาเหตุให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพ
 - ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา (ความว่องไว ค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์)
 - ช่วยในการขึ้นรูปของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst forming)
การเลือกตัวรองรับปฏิกิริยาควรพิจารณาดังต่อไปนี้
 - ตัวรองรับที่มีความเฉื่อยสูง ไม่เกิดอันตรกิริยาที่แข็งแรงเกินไปกับตัวเร่งปฏิกิริยาหรือเกิดพันธะกับสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์
 - มีความเสถียรเชิงกล
 - ความเสถียรต่อความร้อนและสารเคมี
 - ในการประยุกต์ในตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะควรมีพื้นที่ผิวที่สูงและมีความเป็นรูพรุนสูงเพื่อให้โลหะกระจายตัวได้ดี
 - ราคาไม่แพงหาซื้อได้ง่ายสังเคราะห์ได้ง่าย
- สามารถแสดง สมบัติทางกายภาพของตัวรองรับทั่วไปได้ดังตารางที่ 2.5

ตารางที่ 2.5 แสดงสมบัติทางกายภาพของตัวรองรับทั่วไป [9]

ตัวรองรับ	พื้นที่ BET (m ² /g)	ขนาดรูพรุน (cm ³ /g)	เส้นผ่านศูนย์กลางรู พรุน (nm)
แอททิเวตเตด คาร์บอน	500-1500	0.6-0.8	0.6-2
ซีโอไลท์	500-1000	0.5-0.8	0.4-1.8
ซิลิกาเจล	200-600	0.4	3-20
แอททิเวตเตด เคย์	150-225	0.4-0.5	6-40
แอททิเวตเตดอลูมินา ออกไซด์	100-300	0.4-0.5	6-40

2.8.1.3 สารเพิ่มประสิทธิภาพหรือโปรโมเตอร์ (Promoter)

โดยที่ตัวโปรโมเตอร์แต่เป็นสารที่ช่วยให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพดีขึ้นโดยไม่จำเป็นต้องมีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาที่พื้นผิว ซึ่งเราสามารถจัดหมวดหมู่ของสารเพิ่มประสิทธิภาพหรือโปรโมเตอร์ได้ดังต่อไปนี้

- สารเพิ่มประสิทธิภาพทางกายภาพ (Textural Promoter)

เป็นสารที่ไม่ได้เพิ่มความไวแต่เพิ่มคุณสมบัติของโครงสร้างตัวเร่งปฏิกิริยา จะช่วยยับยั้งการเกิดการรวมตัวของโลหะ (sintering) ตัวอย่างสารเพิ่มประสิทธิภาพทางกายภาพ เช่น การเติมสารประกอบประเภทออกไซด์ อลูมินา ซิลิกา แมกนีเซียมออกไซด์ เซอร์โคเนีย

- สารเพิ่มประสิทธิภาพทางอิเล็กทรอนิกส์หรือโครงสร้าง (Electronic or Structural Promoter)

เป็นสารที่เพิ่มประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้สมบัติทางไฟฟ้าและทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาเปลี่ยนไปโดยทำหน้าที่รับถ่ายอิเล็กตรอนในส่วนของความว่องไว การปรับความเป็นกรด-เบสของพื้นผิว ตัวอย่างสารเพิ่มประสิทธิภาพทางอิเล็กทรอนิกส์ เช่น

- โลหะอัลคาไลด์ เช่น Li Na K

- สารฮาโลเจน เช่น F Cl

- สารเพิ่มประสิทธิภาพอื่นๆ

เป็นสารเพิ่มประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาอื่นๆ ที่ไม่ใช่เป็นการปรับโครงสร้างหรือเปลี่ยนแปลงสมบัติทางไฟฟ้าและเคมี มีหน้าที่ช่วยในการดูดซับ ช่วยในการทำลายผลิตภัณฑ์ข้างเคียง ตัวอย่าง เช่น Pt-Re/Al₂O₃ ในปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ

2.9 ตัวรองรับแบบซิลิกา (Silica) [8,9]

ซิลิกาเป็นตัวรองรับที่นิยมใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาในอุตสาหกรรม เป็นตัวรองรับที่มีพื้นที่ผิวสูงแต่ซิลิกามีความเสถียรทางความร้อนที่ต่ำกว่าอลูมินา มีสูตรทั่วไป คือ SiO₂ อาจเกิดสารประกอบไฮดรอกไซด์ที่ระเหยได้เมื่อสัมผัสกับไอน้ำในบรรยากาศบางประเภท นอกจากนี้ยังขึ้นรูปได้ง่ายกว่า อย่างไรก็ตามสารประกอบระหว่างอลูมินากับซิลิกา หรืออลูมิโนซิลิเกตใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่สำคัญในปฏิกิริยาคาตาลิติกแคว้งกิง เนื่องจากมีความเป็นกรดสูงเมื่อเทียบกับอลูมินาหรือซิลิกาเพียงอย่างเดียว

เราสามารถเตรียมซิลิกาที่มีพื้นที่ผิวสูงประมาณ 300-400 ตร.ม.ต่อกรัมขึ้นอยู่กับ
อุณหภูมิในการเผาได้โดยการเผาออร์แกโนซิลิเกตหรือการนิวทริลไลเซชันของสารละลายอัล
คาไลน์ของซิลิเกต เป็นกรดพอลิเมอร์ริคซิลิซิก (polymeric silicic acid) ซึ่งตกตะกอนเป็นไฮ
เดรตเจล สายโซ่ของพอลิเมอร์ริคซิลิซิกจะเกิดเป็นโครงข่ายที่มีพื้นที่ผิวสูง มีรูพรุนที่เชื่อมต่อกัน
ที่มีขนาดต่างๆ จากนั้นเมื่อนำเจลไปอบแห้งและเผา



ซิลิกา เหมาะสำหรับนำไปผลิตเป็นโมโนลิธ เช่น MCM-41 ที่มีพื้นที่ผิวสูงและมีรูพรุนรูป
หกเหลี่ยมขนาด 2-10 นาโนเมตร ซึ่งเราสามารถสังเคราะห์ซิลิกาที่มีรูพรุนที่เป็นระเบียบมีความ
เป็นรูพรุนสูงและมีความเป็นกรดน้อยกว่าอะลูมินา

ตัวอย่างตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ซิลิกาเป็นตัวรองรับ ได้แก่ ในปฏิกิริยาออกซิเดชันของ SO_2
ให้กลายเป็น SO_3 โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแวนเดียมออกไซด์ (V_2O_5) บนตัวรองรับซิลิกาและ
ปฏิกิริยาในการผลิตพอลิเอทีลีนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโครเมียมออกไซด์บนตัวรองรับซิลิกา
โดยทั่วไปตัวเร่งปฏิกิริยามักจะเกิดการเสื่อมสภาพเมื่อมีกำมะถันปนเปื้อนแต่ตัวรองรับซิลิกามี
ความทนทานต่อกำมะถันที่ปนเปื้อนมากับสารป้อนและสามารถทนทานได้มากกว่าตัว
รองรับอะลูมินา ซึ่งปัจจุบันมีการสังเคราะห์มีโซพอร์สซิลิกาที่มีพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนสูงขึ้น
มากมายหลายชนิดดังตัวอย่างในตารางที่ 2.6

ตารางที่ 2.6 สมบัติของมีโซพอร์สซิลิกาที่มีพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนสูงชนิดต่างๆ [8]

ชนิดของซิลิกา	พื้นที่ผิว (ตร.ม.ต่อกรัม)	ปริมาตรรูพรุน (ลบ.ซม.ต่อกรัม)	ขนาดรูพรุน (นาโนเมตร)
MCM-41	888	0.84	3.2
SBA-15	798	1.06	5.4
MCF	618	1.60	14.6

2.10 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst Preparation) [8,9]

โดยทั่วไปตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเตรียมได้หลายวิธี เช่น

- วิธีการต่างๆ ในการเตรียมสารว่องไว (Active component) เช่น การแลกเปลี่ยนประจุ (Ion-exchange) การตกตะกอน (Precipitation) การเคลือบฝังแบบเปียก (Wet impregnation) และการดูดซับ (Adsorption) หลังจากนั้นทำการอบให้แห้งที่ตู้อบ แล้วเผาด้วยอุณหภูมิสูงและการกระตุ้น

- การเตรียมสารที่ว่องไวลงบนสารประกอบเชิงซ้อนจำพวกออกไซด์หรือคาร์บอนेटที่มีพื้นที่ผิวสูง ต้องเตรียมโดยวิธีการตกตะกอนของสารประกอบเชิงซ้อนตามด้วยทำการอบให้แห้งที่ตู้อบ แล้วเผาด้วยอุณหภูมิสูงและการกระตุ้น

- การเตรียมสารประกอบที่มีความหนาแน่นมวลสูงและไม่มีรูพรุนหรือสารประกอบอัลเซเซียนลอยที่มีสารที่ว่องไวเป็นองค์ประกอบ ตามด้วยการแยกสารส่วนที่ไม่ว่องไวออกโดยกระบวนการแยกสาร (Extraction) ทำให้ได้ส่วนที่ว่องไวที่มีรูพรุนและพื้นที่ผิวสูง

2.10.1 การเตรียมสารที่ว่องไวลงบนตัวรองรับด้วยวิธีการเคลือบฝัง (Impregnation)

2.10.1.1 การเคลือบฝังแบบเปียก (Aqueous/Wet Impregnation) เป็นวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ง่ายที่สุดสำหรับในการกระจายพื้นผิวที่ว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาลงบนตัวรองรับ ซึ่งมีขั้นตอนดังต่อไปนี้

- การเตรียมตัวรองรับโดยการอบตัวรองรับให้แห้ง
- ใช้ตัวทำละลายน้ำปริมาณเท่ากับปริมาตรของรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst pore volume) เพื่อละลายสารตั้งต้น (อนุมูล) ของสารที่ว่องไว
- ดึงของเหลวเข้าสู่รูพรุนโดยอาศัยแรงคาปิลารีที่สูงหลายร้อยบรรยากาศด้วยวิธีค่อยๆหยดสารละลายดังกล่าวลงบนตัวรองรับ
- หยดสารละลายจนกระทั่งสังเกตเห็นว่าสารละลายมากเกินไปแสดงว่าตัวรองรับเริ่มอิ่มตัวด้วยสารละลายแล้ว
- เพื่อให้สารตั้งต้นตกผลึกในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปทำให้แห้งในอากาศหรือในบรรยากาศก๊าซเฉื่อยหรือในสภาวะสุญญากาศ (ส่วนมากที่อุณหภูมิ 80-150 °C)

ต้องทำการควบคุมอัตราการทำให้แห้งที่เหมาะสมเพื่อให้สารตั้งต้นมีการกระจายตัวที่ดี เนื่องจากอัตราการทำให้แห้งในขั้นตอนการตกผลึกมีผลกระทบต่อ การการกระจายตัว คือ ในขณะที่ผิวภายนอกแห้งสารตั้งต้นส่วนใหญ่จะค้างอยู่ในรูปพูนข้างใน ถ้าให้ความร้อนอย่างช้าๆ แต่ถ้าให้ความร้อนอย่างรวดเร็วสารตั้งต้นจะถูกดึงให้มาอยู่ที่ผิวด้านนอก ของตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการกระจายตัวเฉพาะผิวด้านนอก (Eggshell)

ข้อดีของการเตรียมแบบเคลือบฝัง

- ง่าย ใช้เวลาน้อย
- สามารถเตรียมสารตั้งต้นปริมาณมากได้ (high loading)

ข้อเสียของการเตรียมแบบเคลือบฝัง

- สารตั้งต้นมีการกระจายตัวไม่สม่ำเสมอ
- ในการเตรียมสารตั้งต้นของโลหะที่เป็นเบสที่สามารถเกิดการออกซิไดซ์เป็น โลหะออกไซด์ในน้ำจะเกิดแรงปฏิสัมพันธ์กับอะลูมินาหรือซิลิกาทำให้ยากต่อการรีดิวซ์

2.10.2 การเผาในอากาศที่อุณหภูมิสูง (Calcination)

เนื่องจากการเผาสารตั้งต้นที่อุณหภูมิสูงในอากาศใช้ในการเปลี่ยนตัวเร่งปฏิกิริยาให้อยู่ใน รูปของออกไซด์ทำให้เกิดสารประกอบไนเตรท ไฮดรอกไซด์หรือคาร์บอนเนต ดังนั้นจึงจำเป็นต้อง การกำจัดสารประกอบที่ไม่ต้องการออกโดยการทำให้แคลไซน์ การสลายสารตั้งต้นของตัวเร่ง ปฏิกิริยาบนตัวรองรับออกไซด์โดยทั่วไปทำได้โดยการเผาในอากาศที่อุณหภูมิ 300-500 °C เพื่อ สลายสารประกอบไฮดรอกไซด์หรือคาร์บอนเนตในตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีตัวรองรับ ข้อควรระวัง คือ น้ำที่อยู่ในรูปพูนขนาดเล็กของตัวเร่งปฏิกิริยาอาจทำให้เกิดความดันที่เพิ่มสูงขึ้นอย่างรวดเร็วในรูป พูนและทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาแตกออกได้จึงควรมีการทำตัวเร่งปฏิกิริยาให้แห้งก่อนนำไปเผา นอกจากนี้การคายความร้อนที่สูงในขณะที่มีการสลายตัวของสารประกอบเกลืออาจทำให้เกิด การเพิ่มของอุณหภูมิบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพเนื่องจากเกิด การรวมตัวของโลหะหรือตัวรองรับทำให้โลหะมีขนาดใหญ่ขึ้นหรือตัวรองรับเปลี่ยนสภาพไป เนื่องจากคาร์บอนสามารถสลายตัวได้ที่อุณหภูมิสูงดังนั้นเมื่อเผาตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่บนตัวรองรับ คาร์บอนต้องทำที่อุณหภูมิต่ำกว่า 200 °C นอกจากนี้เพื่อสลายสารตั้งต้นบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ บนตัวรองรับที่เป็นโลหะออกไซด์ต้องทำการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงในบรรยากาศของตัว รีดิวซ์หรือสารเฉื่อยแทนการเผาในอากาศเพื่อป้องกัน

- ปฏิกริยาระหว่างออกไซด์ของโลหะที่ว่องไวและตัวรองรับโลหะออกไซด์
 - การแยกออกจากกันของโลหะที่มีความว่องไวสองชนิดก่อนถูกรีดิวซ์
- ตัวอย่างเตาเผาอุณหภูมิสูงที่ต่อกับระบบแก๊สต่างๆ แสดงในรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 ตัวอย่างเตาเผาอุณหภูมิสูงที่ต่อกับระบบแก๊สต่างๆ[8]

2.11งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.11.1งานวิจัยของEmiliano Hernandez และคณะ (2005) [10]

ได้ทดลองกำจัดองค์ประกอบของกำมะถันที่แตกต่างกันและทดสอบกับตัวแปรที่

หลากหลาย เช่น อุณหภูมิ ชนิดของสารละลายและปริมาณของตัวออกซิเดนต์ในปฏิกริยาออกซิเดทีฟดีซัลเฟอร์ไรเซชัน (ODS) ปฏิกริยาออกซิเดชันถูกดำเนินการผ่านตัวเร่งปฏิกริยาวานาเดียมโดยใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ภายใต้สภาวะบรรยากาศ ที่ความดันบรรยากาศในช่วงอุณหภูมิระหว่าง 303-343 K องค์ประกอบของกำมะถันที่ถูกศึกษา คือ 2-เมทิลไทโอฟิน (2-MT), 2,5-ไดเมทิลไทโอฟิน (2,5-DMT), เบนโซไทโอฟิน (BT), ไดเบนโซไทโอฟิน (DBT), 4-เมทิลไดเบนโซไทโอฟิน (4-MDBT) และ 4,6-ไดเมทิลไดเบนโซไทโอฟิน (4,6-DMDBT) ซึ่งองค์ประกอบของกำมะถันดังกล่าวมีอยู่ในน้ำมันเชื้อเพลิงดีเซล ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าปฏิกริยาออกซิเดชันสามารถกำจัดกำมะถันได้ลดลงตามลำดับต่อไปนี้ DBT > BT > 4-MDBT > 2-MT > 2,5-DMT > 4,6-DMDBT อัตราส่วนของกำมะถันที่ถูกกำจัดออกจากดีเซลไม่เปลี่ยนรูปสัมพันธ์กับซัลฟอนภายใต้สภาวะการทดลอง มันเป็นเพียงการกำจัดกำมะถันโดยการสกัดเท่านั้นโดยไม่มีปฏิกริยาออกซิเดทีฟดีซัลเฟอร์

โรเซชัน (ODS) เกิดขึ้น ปริมาณของตัวออกซิแดนท์ช่วยให้เกิดสมดุลของปฏิกิริยาแต่การแตกสลายเนื่องจากความร้อนและการเกิดน้ำเนื่องจากปฏิกิริยาออกซิเดชัน มีส่วนยับยั้งการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันเฟอโรโรเซชัน (ODS) ดังนั้นควรควบคุมการเติมควบคุมการเติม H₂O₂ สำหรับปรับปรุงปฏิกิริยาออกซิเดชัน

2.11.2งานวิจัยของJorge F. และคณะ (2006) [11]

ได้ศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดทีฟที่พีดีซีแอลเฟอโรโรเซชัน (ODS) ในดีเซลสังเคราะห์ภายใต้สภาวะบรรยากาศ (ที่ความดันบรรยากาศและอุณหภูมิ 60 C) ในตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅/Al₂O₃ และ V₂O₅/TiO₂ จะเป็นตัวหลักที่ใช้ในการศึกษาในผลกระทบของสารออกซิแดนท์และองค์ประกอบของไนโตรเจนในปฏิกิริยาออกซิเดทีฟที่พีดีซีแอลเฟอโรโรเซชัน (ODS) ขององค์ประกอบ benzothiophenic ในน้ำมันดีเซล ตัวอย่างเช่น เบนโซไทโอไพนไดเบนโซไทโอไพนและอัลคิล ซึ่งเป็นอนุพันธ์ในตำแหน่งที่ 4 และ 6 ผลแสดงว่าปฏิกิริยาดีขึ้นเมื่อใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นสารออกซิแดนท์และ V₂O₅/Al₂O₃ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าการแตกสลายของเปอร์ออกไซด์เกิดจากการมีอยู่ของตัวเร่งปฏิกิริยา ในการมีอยู่ขององค์ประกอบไนโตรเจนทำให้ปฏิกิริยาออกซิเดทีฟที่พีดีซีแอลเฟอโรโรเซชัน (ODS) ลดลงตามลำดับ quinoline > indole > carbazole สามารถอธิบายผลที่เกิดขึ้นนี้โดยการดูดซับทางเคมีของไดเบนโซไทโอไพนและ quinoline ในตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅/Al₂O₃ ถูกประเมินโดย FT-IR และผลแสดงว่า ไดเบนโซไทโอไพน (DBT) ถูกแทนที่โดย quinoline เข้าแทนที่ไซต์การดูดซับของตัวเร่งปฏิกิริยา

2.11.3งานวิจัยของHilda Gomez-Bernal. และคณะ (2008) [12]

ได้ศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดทีฟที่พีดีซีแอลเฟอโรโรเซชัน (ODS) ขององค์ประกอบ เบนโซไทโอไพน ในน้ำมันดีเซลกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในตัวเร่งปฏิกิริยาหลากหลายชนิด โดยใช้ น้ำมันดีเซลสังเคราะห์ขึ้นและน้ำมันดีเซลจริง ปฏิกิริยาออกซิเดทีฟที่พีดีซีแอลเฟอโรโรเซชัน (ODS) ของไดเบนโซไทโอไพน (DBTs) ในเอกลักษณ์เคนสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาแวนเดียมออกไซด์ บนตัวรองรับ อลูมินา ไทเทเนียซีเรียเนียเปียและซิลิกา ผลการทดลองแสดงว่าปฏิกิริยาออกซิเดชันของ ไดเบนโซไทโอไพน (DBTs) ขึ้นกับตัวรองรับที่ใช้ มันสังเกตได้ว่าอัตราส่วนของซิลโฟนไม่เป็นสัดส่วนกับสมบัติของเนื้อสารหรือปริมาณแวนเดียม สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดปฏิกิริยาออกซิเดทีฟที่พีดีซีแอลเฟอโรโรเซชัน (ODS) ของ เบนโซไทโอไพน (BT), ไดเบนโซไทโอไพน (DBT), 4-เมทิลไดเบนโซไทโอไพน (4-MDBT) และ 4,6-ไดเมทิลไดเบนโซไทโอไพน (4,6-DMDBT) ลดลงตามลำดับดังต่อไปนี้ DBT > 4-MDBT > 4,6-

DMDBT > BT แนวโน้มนี้ไม่ขึ้นกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้หรือสมบัติของเนื้อสารของตัวเร่งปฏิกิริยา และตัวรองรับ การมีอยู่ของ indole ลดทอนปฏิกิริยาออกซิเดทีฟดีซัลเฟอร์ไรเซชัน (ODS) ยกเว้นกับตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับออกไซด์ผสมของอลูมินา -ไททาเนีย ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา วานาเดียมออกไซด์บนตัวรองรับไททาเนียออกไซด์ มีประสิทธิภาพสูงสุด ปฏิกิริยาออกซิเดทีฟดีซัลเฟอร์ไรเซชัน (ODS) ในน้ำมันดีเซลแม้กักกันได้ทดลองบนตัวเร่งปฏิกิริยานี้และปริมาณ กำมะถันลดลงถึง 99%

2.11.4งานวิจัยของM.C. Capel-Sanchez และคณะ (2010) [13]

ได้ศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชันกับแบบจำลองโมเลกุลของกำมะถันหลากหลายชนิดกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในระบบสถานะ ของเหลว-ของเหลวโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยารีดิวซ์ภายใต้ความดันบรรยากาศในช่วงอุณหภูมิระหว่าง 333-353 ° K องค์ประกอบโมเลกุลอินทรีย์และทั้งสเตนถูกเตรียมด้วยวิธีแลกเปลี่ยนประจุบนตัวรองรับซิลิกาเจล ตัวเร่งปฏิกิริยารีดิวซ์เหล่านั้นสามารถช่วยเพิ่มประสิทธิภาพไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในการกำจัดกำมะถันผ่านปฏิกิริยาออกซิเดทีฟดีซัลเฟอร์ไรเซชัน (ODS) ปัจจัยที่มีผลต่อปฏิกิริยาอาจเกิดขึ้นได้หลายสาเหตุ เช่น อุณหภูมิของปฏิกิริยา, ชนิดของตัวทำละลาย, อัตราส่วนของสารออกซิแดนท์, โมเลกุลของกำมะถันและชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งการทดลองนี้แสดงการกำจัดกำมะถัน ไดเบนโซไทโอฟิน200 ส่วนในด้านส่วนจนวนหมดที่อุณหภูมิ 353 K ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาน้อยกว่า 1 ชั่วโมง ตัวเร่งปฏิกิริยาโมเลกุลอินทรีย์สัมผัสกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์จาก peroxomolybdates ที่ซึ่งมีความว่องไวมาก ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาโมเลกุลอินทรีย์สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ 4 ครั้งโดยไม่สูญเสียความว่องไว

2.11.5งานวิจัยของH. Gomez-Bernal และคณะ(2009) [14]

ได้ศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดทีฟดีซัลเฟอร์ไรเซชัน (ODS) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยวานาเดียมออกไซด์บนตัวรองรับอลูมินาโดยการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน เช่น การกระจายด้วยความร้อน, การเคลือบฝังแอมโมเนียมเมทาวานาเดตและการสังเคราะห์ alkoxide ด้วยการไหลปริมาณวานาเดียมที่แตกต่างกันเพื่อที่จะเพิ่มประสิทธิภาพ ปฏิกิริยาออกซิเดทีฟดีซัลเฟอร์ไรเซชัน (ODS) ของ ไดเบนโซไทโอฟิน และตัวเร่งปฏิกิริยาถูกตรวจสอบคุณลักษณะด้วยวิธีการทางเทคนิคหลากหลายวิธี เช่น X-ray diffraction, UV-vis DRS, Raman spectroscopy, FT-IR of adsorbed pivalonitrile, และ TPR รวมถึงการวิเคราะห์ด้วย EM-EDX และเทคนิคการดูดซับของแก๊สไนโตรเจนเพื่อให้ได้มาซึ่งการวิเคราะห์อนุภาคและคุณลักษณะของเนื้อสาร ผลการทดลอง

แสดงให้เห็นว่าความแตกต่างของอนุพันธ์ของวานาเดียมที่ขึ้นกับทั้งปริมาณการไหลควา
นาเดียมและวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งมีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดทีฟดีซัลเฟอร์ไรเซชัน
(ODS)

บทที่3 อุปกรณ์และวิธีการทดลอง

3.1 สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย

สารเคมีทั้งหมดสั่งซื้อจาก Sigma/Aldrich และ Merck โดยใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นสารออกซิแดนต์ และเอทานอล กรดอะซิติกและอะซีโตนถูกใช้เป็นตัวทำละลาย

ชื่อสาร บริษัท

1. กรดอะซิติก	Sigma/Aldrich
2. สารละลายเอทานอล	Sigma/Aldrich
3. สารละลายอะซีโตน	Sigma/Aldrich
4. ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์	Sigma/Aldrich
5. แอมโมเนียมเมทาวานาเดท	Sigma/Aldrich
6. ตัวรองรับซิลิกาขนาดรูพรุน 5-15 นาโนเมตร	Sigma/Aldrich
7. ตัวรองรับซิลิกาขนาดรูพรุน 35-60 mesh	Sigma/Aldrich
8. ตัวรองรับซิลิกาขนาดรูพรุน 60 mesh	Merck

3.2 น้ำมันดีเซลที่ใช้ในงานวิจัย

น้ำมันดีเซลหมุนเร็วซึ่งเก็บในวันที่ 30 พฤศจิกายน 2554 เวลา 10.00 น. จากโรงกลั่นน้ำมันของบริษัท ระยองเพียวริฟายเออร์ จำกัด(มหาชน)

3.3 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย

1. Volumetric Flask ขนาด 50 และ 100 ml
2. Magnetic bar
3. Stirrer heat
4. Thermometer
5. Beaker
6. กรวยแยก
7. ปิเปต
8. เครื่องชั่งสารเคมี

9. หลอดหยด
10. กระบอกตวง
11. ชุดการกลั่น
12. เครื่องหมุนเหวี่ยง (Centrifuged)

3.4 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์

ได้ทำการวิเคราะห์คุณสมบัติเบื้องต้นของน้ำมันดีเซลหมุนเร็วเปรียบเทียบกับระหว่างก่อนและหลังทำปฏิกิริยาออกซิเดชันด้วยเครื่องมือวิเคราะห์ดังต่อไปนี้

1. เครื่อง Density meter ของบริษัทAnton Paar รุ่น DMA 4500
2. เครื่อง Automatic viscosity ของบริษัทHERZOG รุ่น HVU 481
3. เครื่อง Flash point unit ของบริษัทHERZOG รุ่น HFP 339
4. เครื่อง Cloud and pour point ของบริษัทStanhope-seta
5. เครื่อง X-Ray Sulfur ของบริษัทHORIBA รุ่น SLFA-2100

3.5 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

3.5.1 เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

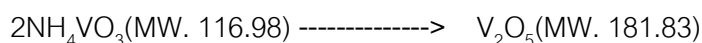
1. ตัวเร่งปฏิกิริยาวาเนเดียมบนตัวรองรับซิลิกา 5-15 นาโนเมตร
2. ตัวเร่งปฏิกิริยาวาเนเดียมบนตัวรองรับซิลิกา 35-60mesh
3. ตัวเร่งปฏิกิริยาวาเนเดียมบนตัวรองรับซิลิกา 60 mesh

เป็นการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาวาเนเดียมบนตัวรองรับซิลิกา (Vx/Si) โดยวิธีการเคลือบผงแบบเปียกโดยใช้แอมโมเนียมเมทาทานาเดทที่อัตราส่วนวาเนเดียมต่อตัวรองรับซิลิกา 5, 7.5 และ 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่ขนาดรูพรุนของตัวรองรับซิลิกาแตกต่างกันที่ 5-15 นาโนเมตร 35-60 mesh และ 60 mesh

3.5.2 ตัวอย่างขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา 5% Vx/Si

1. ต้องการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาวาเนเดียมบนตัวรองรับซิลิกา 5 %wtจำนวน 2 กรัม จะต้องใช้ วาเนเดียมออกไซด์ (V_2O_5) 5 %wtหรือจำนวน 0.1 กรัม และตัวรองรับซิลิกา 95 %wt หรือ 1.9 กรัม

2. เตรียมวาเนเดียมออกไซด์ (V_2O_5) จากสารแอมโมเนียมเมทาทานาเดท (NH_4VO_3)



คือ เตรียมวานาเดียมออกไซด์ (V_2O_5) 181.83 กรัม จากสารแอมโมเนียมเมทาวานาเดท (NH_4VO_3) 233.96 กรัม (2×116.98)

ดังนั้น ต้องการวานาเดียมออกไซด์ (V_2O_5) 5 %wtหรือจำนวน 0.1 กรัม จะต้องเตรียมสารแอมโมเนียมเมทาวานาเดท (NH_4VO_3) เท่ากับ 0.1286 กรัม ($2 \times 116.98 \times 0.1 \div 181.83$)

3. นำแอมโมเนียมเมทาวานาเดท (NH_4VO_3) 0.1286 กรัม ละลายในกรดออกซาลิก (2 M) จำนวน 50 มิลลิลิตร ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียสและปั่นกวนด้วยความเร็ว 1600 รอบต่อนาที

4. เมื่อแอมโมเนียมเมทาวานาเดท (NH_4VO_3) ละลายในกรดออกซาลิก (2 M) จนหมดแล้วหยดสารละลายดังกล่าวลงบน ตัวรองรับซิลิกา 1.9 กรัม จนกระทั่งเปียกพอดี

5. นำไปอบที่ 80-100 องศาเซลเซียส ในบรรยากาศสูญญากาศ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

6. นำไปเผาในอากาศที่อุณหภูมิสูง 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

3.6 การเปรียบเทียบคุณสมบัติ ทางกายภาพ ของน้ำมันดีเซลหมุนเร็วก่อนและหลังทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน

ได้ทำการตรวจสอบคุณสมบัติ ทางกายภาพเบื้องต้นของน้ำมันดีเซลหมุนเร็วเปรียบเทียบระหว่างก่อนและหลังทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน ประกอบด้วย ทดสอบความหนาแน่นของน้ำมันด้วยวิธีการทดสอบมาตรฐาน ASTM D 4052-96 ด้วยเครื่อง Density meter ยี่ห้อ Anton Paar รุ่น DMA 4500 ทดสอบค่าความหนืดด้วยวิธีการทดสอบมาตรฐาน ASTM D 445 ด้วยเครื่อง Automatic viscosity ยี่ห้อ HERZOG รุ่น HVU 481 ทดสอบจุดวาบไฟด้วยวิธีการทดสอบมาตรฐาน ASTM D 93 ด้วยเครื่อง Flash point unit ยี่ห้อ HERZOG รุ่น HFP 339 ทดสอบจุดไหลเทด้วยวิธีการทดสอบมาตรฐาน ASTM D 97 ด้วยเครื่อง Cloud and pour point ยี่ห้อ Stanhope-seta ทดสอบสีด้วยวิธีการทดสอบมาตรฐาน ASTM D 1500 และทดสอบปริมาณกำมะถันด้วยวิธีการทดสอบมาตรฐาน ASTM D 4294 ด้วยเครื่อง X-Ray Sulfur ยี่ห้อ HORIBA รุ่น SLFA-2100 ซึ่ง เครื่องมือที่ใช้ตรวจสอบคุณสมบัติเบื้องต้นของน้ำมันดีเซลหมุนเร็วจากโรงกลั่นน้ำมันระยอง เพียวริฟายเออร์

3.6.1 การทดสอบความหนาแน่นของน้ำมันด้วยวิธีการทดสอบมาตรฐาน ASTM D 4052-96 ด้วยเครื่อง Density meter ยี่ห้อ Anton Paar รุ่น DMA 4500 [15]

การทดสอบนี้เป็นการทดสอบเพื่อหาค่าความหนาแน่นหรือความหนาแน่นสัมพัทธ์ของผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียมที่ได้จากการกลั่น โดยจำกัดช่วงของอุณหภูมิที่ทดสอบให้อยู่ระหว่าง 15-35

องศาเซลเซียสความดันไอต้องต่ำกว่า 600 mmHg หรือ 80 kPa และค่าความหนืดจะต้องต่ำกว่า 15000 cSt ณ อุณหภูมิที่ทำการทดสอบ ซึ่งเครื่องที่ใช้ในการวัดค่าความหนาแน่นนี้ไม่ควรที่จะใช้สารที่จะทดสอบที่มีสีมืด เนื่องจากจะทำให้ไม่เห็นฟองอากาศ ซึ่งจะทำให้วัดค่าผิดพลาดได้ โดยค่าความหนาแน่นที่วัดได้จะมีหน่วยกิโลกรัมต่อลูกบาศก์เมตร หรือ กรัมต่อมิลลิลิตร ตาม ASTM D 4052 สำหรับการหาค่าความหนาแน่นของน้ำมันดิบจะต้องทดสอบตาม ASTM D 5002

อุปกรณ์การทดสอบ

1. เครื่องวัดค่าความหนาแน่นแบบดิจิตัล
2. หลอดขีดสารซึ่งต้องมีปริมาตรอย่างน้อย 2 มิลลิลิตร
3. ตัวปรับความดัน
4. เทอร์โมมิเตอร์

สารที่ใช้

1. สารที่ต้องการวัดค่าความหนาแน่น
2. น้ำบริสุทธิ์
3. ปิโตรเลียมแนฟทา
4. อะซีโตน
5. อากาศแห้ง

วิธีการทดสอบ

1. ทำ calibration โดยใช้เป็นตัวอ้างอิง
2. ใส่สารตัวอย่างที่ต้องการทดสอบประมาณ 0.7 มิลลิลิตร ลงในหลอดขีดสารที่แห้งและสะอาด
3. เปิดไฟเพื่อตรวจสอบ ระวังอย่าให้มีฟองอากาศอยู่ในหลอดขีดสาร
4. ใส่สารลงไปบนเครื่องทางด้านขวามือ จากนั้นทำการปิดไฟเนื่องจากความร้อนที่เกิดขึ้นจะส่งผลต่ออุณหภูมิที่ทำการวัด
5. หลังจากนั้นเครื่องจะวัดค่าความหนาแน่นที่ 4 ตัวเลขนัยสำคัญและ 5 ตัวเลขนัยสำคัญสำหรับอุณหภูมิ

การคำนวณ

1. การคำนวณความหนาแน่นโดยใช้เครื่องมือวิเคราะห์

ค่าบันทึกเป็นผลสุดท้ายจะแสดงไม่ว่าจะเป็นความหนาแน่นในหน่วยกรัมต่อมิลลิลิตรหรือกิโลกรัมต่อลูกบาศก์เมตรหรืออยู่ในรูปความหนาแน่นสัมพัทธ์ โดย $\text{kg/m}^3 = 1000 \times \text{g/mL}$.

2. การคำนวณความหนาแน่นโดยไม่ใช้เครื่องมือวิเคราะห์

ใช้ค่าบการสันของสารตัวอย่างและของน้ำและใช้ค่าคงที่ที่สามารถคำนวณได้จากสมการที่ 1 และ 2

และคำนวณหาค่าความหนาแน่นหรือความหนาแน่นสัมพัทธ์โดยคำนวณตัวเลขถึง 6 นัยสำคัญโดยใช้สมการที่ 3 และ 4

สำหรับความหนาแน่น

$$K_1 = \frac{[d_w - d_a]}{[T_w^2 - T_a^2]} \quad \text{สมการที่ 1}$$

สำหรับความหนาแน่นสัมพัทธ์

$$K_2 = \frac{[1.0000 - d_a]}{[T_w^2 - T_a^2]} \quad \text{สมการที่ 2}$$

โดยที่

T_w คือ คาบของการสันของน้ำ

T_a คือ คาบของการสันของอากาศ

d_w คือ ความหนาแน่นของน้ำ ณ อุณหภูมิที่ทดสอบ

d_a คือ ความหนาแน่นของอากาศ ณ อุณหภูมิที่ทดสอบ

สำหรับความหนาแน่น

$$\text{ความหนาแน่น} \frac{\text{g}}{\text{mL} \left(\frac{\text{kg}}{\text{dm}^3} \right)} = d_w + K_1 (T_s^2 - T_w^2) \quad \text{สมการที่ 3}$$

สำหรับความหนาแน่นสัมพัทธ์

$$\text{ความหนาแน่นสัมพัทธ์} = 1 + K_2(T_s^2 - T_w^2)$$

สมการที่ 4

โดยที่

T_w คือ คาบของการสั่นของน้ำ

T_s คือ คาบของการสั่นของสารตัวอย่าง

d_w คือ ความหนาแน่นของน้ำ ณ อุณหภูมิที่ทดสอบ

K_1 คือ ค่าคงที่สำหรับความหนาแน่น

K_2 คือ ค่าคงที่สำหรับความหนาแน่นสัมพัทธ์

t คือ อุณหภูมิที่ทดสอบ

3.6.2 การทดสอบค่าความหนืดด้วยวิธีการทดสอบมาตรฐาน ASTM D 445 ด้วยเครื่อง Automatic viscosity ยี่ห้อ HERZOG รุ่น HVU 481 [16]

วิธีการทดสอบนี้สำหรับใช้ในผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียมหรือผลิตภัณฑ์อื่นๆ ที่ใช้เป็นสารหล่อลื่น สามารถใช้ได้ทั้งตัวอย่างที่บดและโปร่งแสง หรือใช้ในเครื่องมือประเภทต่างๆ ขึ้นอยู่กับความหนืดของสารที่นำมาทดสอบ นอกจากนี้ความหนืดยังใช้ในการประมาณหาแหล่งเก็บที่เหมาะสม และใช้หาค่าความหนืดของสารชนิดต่างๆ เพื่อใช้ในการจุดติดระเบิดเครื่องยนต์ โดยการทดสอบนี้จะวัดเวลาเมื่อปริมาตรของสารตกลงมาในหลอดแคปิลลารีถึงขีดที่กำหนดภายใต้แรงโน้มถ่วงของโลก และอุณหภูมิที่กำหนด และทำ calibration เพื่อหาค่าคงที่ของ viscometer สามารถแสดงรูปเครื่อง

อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดสอบ

1. Viscometers ทำด้วยหลอดแก้วเพื่อหาค่าความหนืด โดยมีขนาดต่างกันเพื่อใช้กับสารแต่ละชนิด โดยชนิด Automation ใช้หาค่าความหนืดที่น้อยกว่า $10 \text{ mm}^2/\text{s}$ และมีอัตราการไหลน้อยกว่า 200 s
2. Viscometer Holders ตั้ง viscometer ในแนวตั้งฉาก เียงทำมุม 1 องศา
3. Temperature-Controlled Bath การควบคุมอุณหภูมิใน bath จะอยู่ระหว่าง 15-100 องศาเซลเซียสซึ่งมีความคลาดเคลื่อนไม่เกิน ± 0.02 องศาเซลเซียสนอกจากนี้อุณหภูมิภายนอกต้องมีค่าไม่เกิน ± 0.05 องศาเซลเซียส
4. Temperature Measuring Device จะต้องมีค่าอยู่ระหว่าง 0-100 องศาเซลเซียสหรือมีความคลาดเคลื่อนไม่เกิน ± 0.02 องศาเซลเซียส

- กรณีใช้ Thermometer ที่ทำด้วยแก้ว จะใช้ Thermometer 2 อัน ซึ่งมีค่าต่างกันไม่เกิน 0.04

องศาเซลเซียส

- Thermometer ที่ใช้จะมีค่าอยู่ระหว่าง 0-100 องศาเซลเซียสซึ่งวัดอยู่ใน bath เดียวกัน ซึ่งมีค่าต่างกันไม่เกิน 0.1 องศาเซลเซียส

5. Timing Device หรือ นาฬิกาจับเวลา ซึ่งมีความคลาดเคลื่อนไม่เกิน $\pm 0.07\%$

สารเคมีที่ใช้

1. Chromic Acid Cleaning Solution เป็นตัวทำละลายชนิดรุนแรงเพื่อสำหรับล้าง Viscometers

2. Sample Solvent (ตัวทำละลาย)

- น้ำมันใสจะใช้สารที่ระเหยง่ายหรือแนฟทาน้ำมันเตาจะใช้ตัวทำละลายแอโรมาติก เช่น toluene หรือ xylene

3. Drying Solvent เป็นตัวทำละลายที่ระเหยง่าย ละลายได้ดีใน sample solvent และ น้ำ เช่น Acetone

4. น้ำกลั่น

วิธีการทดสอบ

สำหรับน้ำมันใส

ถ้าตัวอย่างที่นำมาทดสอบมีของแข็งปนให้กรองของแข็งออก จากนั้นเลือกขนาดของ viscometer ให้เหมาะสมกับสารที่นำมาทดสอบ และใส่ลงใน bath รอให้อุณหภูมิของสารภายใน viscometer และอุณหภูมิภายนอกมีค่าเท่ากัน จากนั้นดูดสารถึงขีดที่กำหนดโดยดูดีให้เหนือขีดแรกประมาณ 7 มม. จับเวลาเมื่อสารไหลจากขีดบนลงขีดที่ 2 และจับเวลาเมื่อสารไหลจากขีดที่ 2 ลงขีดสุดท้าย นำเวลาที่ได้มาหาค่าเฉลี่ย จากนั้นนำมาคำนวณหาค่าความหนืด ถ้าความหนืดที่ได้ไม่เหมาะสมให้ทำการทดสอบใหม่ โดยทำความสะอาด viscometer ก่อนนำมาทดสอบ

สำหรับน้ำมันดำ

นำตัวอย่างมาให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 60 ± 2 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นนำมาเขย่าเป็นเวลา 1 นาที ถ้าตัวอย่างมีความหนืดมากจะให้ความร้อนที่อุณหภูมิมากกว่า 60 องศาเซลเซียส จากนั้นเทสารใส่ใน flask ปริมาตร 100 มล. และนำไปอุ่นใน bath 30 นาที จึงนำมาเขย่าเป็นเวลา 60 วินาที จึงกรองตัวอย่าง

ผ่านไส้กรองขนาด 75 ไมครอนและเทใส่ viscometer 2 อันที่แช่ในอ่างประมาณ 10 นาที เพื่อให้อุณหภูมิของสารไม่เปลี่ยนแปลงจากนั้นดูดสารให้ถึงขีดที่กำหนดจึงจับเวลาที่ตัวอย่างไหลขึ้นจากขีดล่างขึ้นขีดบนขีดแรก และจับเวลาเมื่อตัวอย่างไหลจากขีดแรกขึ้นไปขีดที่สอง นำเวลาที่ได้มาหาค่าเฉลี่ยจึงนำไปคำนวณหาค่าความหนืด

การคำนวณ

คำนวณหาค่า kinematic viscosity หาได้โดยการนำเวลาที่ได้มาคูณกับค่า viscometer constant

ตามสมการ
$$V = C \cdot t$$

เมื่อ V คือ kinematic viscosity, mm^2/s

C คือ constant of the viscometer, $(\text{mm}^2/\text{s})/\text{s}$

t คือ เวลาเฉลี่ย, sec

คำนวณหาค่า dynamic viscosity หาได้โดยการนำค่า kinematic viscosity ได้มาคูณกับค่า density ของสาร

ตามสมการ
$$\eta = v \cdot \rho \cdot 10^{-3}$$

เมื่อ η คือ dynamic viscosity, mPa·s

ρ คือ density, kg/m^3 ที่อุณหภูมิเดียวกันกับการหาค่า kinematic viscosity

v คือ kinematic viscosity, mm^2/s

3.6.3 การทดสอบจุดวาบไฟด้วยวิธีการทดสอบมาตรฐาน ASTM D 93 ด้วยเครื่อง Flash point unit ยี่ห้อ HERZOG รุ่น HFP 339 [17]

1. วิธีการทดสอบตาม ASTM D 93 นี้ครอบคลุมถึงการหาจุดวาบไฟของผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียมในช่วงอุณหภูมิจาก 40 -360 องศาเซลเซียสโดยใช้ Pensky-Marten Closed Cup Apparatus แบบ manual และ Pensky-Marten Closed Cup Apparatus แบบ auto
2. วิธี A ใช้ได้กับเชื้อเพลิงที่ได้จากการกลั่น (ดีเซล, น้ำมันก๊าด, น้ำมันร้อน, เชื้อเพลิงกั๊กัน), น้ำมันหล่อลื่นใหม่และ ของเหลวอื่น ๆ ที่เป็นเนื้อเดียวกันกับปิโตรเลียม
3. วิธี B ใช้กับน้ำมันเชื้อเพลิงที่เหลือ, cut back residua, น้ำมันหล่อลื่นที่ใช้แล้ว, สารผสมระหว่างของเหลวปิโตรเลียมกับของแข็ง, ของเหลวปิโตรเลียมที่มีแนวโน้มที่จะสร้าง film ที่

ผิวขณะทำการทดสอบ หรือ ของเหลวปิโตรเลียมที่มีความหนืดโดยจะถูกให้ความร้อนอย่างไม่ทั่วถึงภายใต้เงื่อนไขการกวนและการทำความร้อนของขั้นตอน A

4. วิธีการทดสอบนี้สามารถตรวจหาสารปนเปื้อนจำพวกสารระเหยยากหรือสารไม่ไวไฟที่อยู่ในสารระเหยง่ายหรือสารไวไฟได้

วิธีการหาจุดวาบไฟ

สารที่ต้องการจะทดสอบจะถูกใส่ในถ้วยทองเหลืองที่มีการระบุขนาดและนำไปใส่ให้พอดีกับอุปกรณ์ จากนั้นจะมีการให้ความร้อนและกวนด้วยอัตราเร็วที่กำหนด และมีการจุดไฟใส่ในถ้วยทดสอบโดยจะมีการหยุดเมื่อถึงจุดวาบไฟ

อุปกรณ์การทดสอบ

1. Pensky-Martens Closed Cup Apparatus (manual)
2. Pensky-Martens Closed Cup Apparatus (automated)
3. เทอร์โมมิเตอร์โดยขนาดของเทอร์โมมิเตอร์จะแบ่งตามช่วงอุณหภูมิ ดังนี้

ช่วงอุณหภูมิ	ขนาดเทอร์โมมิเตอร์	
	ASTM	IP
-5 ถึง +100 °C (20 ถึง 230 °F)	9C (9F)	15C
+10 ถึง 200 °C (50 ถึง 392 °F)	88C (88F)	101C
+90 ถึง 370 °C (200 ถึง 700 °F)	10C (10F)	16C

4. ตัวจุดไฟ
5. สารที่ต้องการจะทดสอบ

วิธีการทดสอบแบบ A

แบบ manual

1. นำสารที่ต้องการจะทดสอบมาใส่ในถ้วยเพนสกีให้ได้ตามปริมาณที่กำหนดโดยอุณหภูมิของถ้วยและสารจะต้องมีอุณหภูมิอย่างน้อย 18 องศาเซลเซียสถ้าใส่สารมากเกินไปให้ใช้หลอดฉีดสารดูดออก
2. วางถ้วยใส่สารลงในเครื่อง ให้ได้ในตำแหน่งที่เหมาะสมพร้อมใส่อุณหภูมิลงในเครื่อง
3. จุดไฟที่จุดเปลวไฟ และปรับให้เปลวไฟมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 3.2-4.8 มิลลิเมตร
4. เปิดใบกวนให้มีความเร็วประมาณ 90-120 rpm ในทิศทางลง
5. ให้เริ่มให้ความร้อนแก่ถ้วยและนำเปลวไฟมาผ่านถ้วยทดลอง
6. ถ้ายังไม่เกิดประกายไฟขึ้นให้ปรับเพิ่มอุณหภูมิ 5 หรือ 6 องศาเซลเซียสต่อนาทีจนกระทั่งเกิดประกายไฟ
7. เมื่อเกิดไฟวาบขึ้นที่บนผิวหน้าให้อ่านอุณหภูมิ อุณหภูมิที่อ่านได้นั้น คือ จุดวาบไฟ

แบบ automated

ใส่สารที่ต้องการทดสอบแล้วกดให้เครื่องเริ่มทำงาน ซึ่งเครื่องจะมีความสามารถในการควบคุมอัตราการเพิ่มอุณหภูมิเปลวไฟ ความเร็วของใบกวน การให้ความร้อนแก่สาร การหาจุดวาบไฟและการบันทึกจุดวาบไฟ

วิธีการทดสอบแบบ B

แบบ manual

1. นำสารที่ต้องการจะทดสอบมาใส่ในถ้วยเพนสกีให้ได้ตามปริมาณที่กำหนดโดยอุณหภูมิของถ้วยและสารจะต้องมีอุณหภูมิอย่างน้อย 18 องศาเซลเซียสถ้าใส่สารมากเกินไปให้ใช้หลอดฉีดสารดูดออก
2. วางถ้วยใส่สารลงในเครื่อง ให้ได้ในตำแหน่งที่เหมาะสมพร้อมใส่อุณหภูมิลงในเครื่อง
3. จุดไฟที่จุดเปลวไฟ และปรับให้เปลวไฟมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 3.2-4.8 มิลลิเมตร
4. เปิดใบกวนให้มีความเร็วประมาณ 250 ± 10 rpm ในทิศทางลง

5. ให้เริ่มให้ความร้อนแก่ถ้วยและนำเปลวไฟมาผ่านถ้วยทดลอง
6. ถ้ายังไม่เกิดประกายไฟขึ้นให้ปรับเพิ่มอุณหภูมิ 1-1.6 องศาเซลเซียสต่อนาทีจนกระทั่งเกิดประกายไฟ
7. เมื่อเกิดไฟวาบขึ้นที่บนผิวหน้าให้อ่านอุณหภูมิ อุณหภูมิที่อ่านได้นั้น คือ จุดวาบไฟ

แบบ automated

ใส่สารที่ต้องการทดสอบแล้วกดให้เครื่องเริ่มทำงาน ซึ่งเครื่องจะมีความสามารถในการควบคุมอัตราการเพิ่มอุณหภูมิเปลวไฟ ความเร็วของใบกวน การให้ความร้อนแก่สาร การหาจุดวาบไฟและการบันทึกจุดวาบไฟ

การคำนวณ

$$\text{Corrected flash point} = C + 0.25 (101.3 - K) \quad (1)$$

$$\text{Corrected flash point} = F + 0.06 (760 - P) \quad (2)$$

$$\text{Corrected flash point} = C + 0.033 (760 - P) \quad (3)$$

โดยที่ C คือ อุณหภูมิที่เกิดการวาบไฟเป็นองศาเซลเซียส

F คือ อุณหภูมิที่เกิดการวาบไฟเป็นองศาฟาเรนไฮต์

P คือ ความดันโดยรอบเป็นมิลลิเมตรปรอท

K คือ ความดันโดยรอบเป็นกิโลปาสคาล

Other types อุณหภูมิที่ได้ต้องไม่เกิน 10°C (18°F)

3.6.4 การหาจุดไหลเทด้วยวิธีการทดสอบมาตรฐาน ASTM D 97 ด้วยเครื่อง Cloud and pour point ยี่ห้อ Stanhope-seta [18]

วิธีการทดสอบนี้มีไว้สำหรับใช้ในผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียม เพื่อทดสอบหาจุดไหลเทของน้ำมันซึ่งเป็นอุณหภูมิต่ำสุดที่น้ำมันจะไหลหรือไหลอยู่ภายใต้เงื่อนไขที่กำหนด นอกจากนี้จุดไหลเทสามารถกำหนดเป็นอุณหภูมิต่ำสุดของของเหลวโดยเฉพาะอย่างยิ่งสารหล่อลื่น

หลักการในการทดสอบ

ให้ความร้อนกับตัวอย่างที่นำมาทดสอบ หลังจากนั้นทำการลดอุณหภูมิลงทีละ 3 องศาเซลเซียส จนถึงอุณหภูมิต่ำสุดที่สารจะเกิดการไหล คือ จุด pour point

สารเคมีที่ใช้

ตัวทำละลายสำหรับ bath ที่มีอุณหภูมิต่ำ

1. Acetone
2. Alcohol, Ethanol
3. Alcohol, Methanol
4. Petroleum Naphtha
5. Solid Carbon Dioxide

อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดสอบ

1. Test Jar เป็นหลอดแก้วรูปทรงกระบอก ด้านล่างแบนเส้นผ่านศูนย์กลางภายนอกยาว 33.2 -34.8 มม. ความสูง 115 - 125 มม. และมีเส้นผ่านศูนย์กลางภายในของขวดยาว 30.0-32.4 มม.
2. Thermometer โดยมีช่วงในการวัดดังนี้

เทอร์โมมิเตอร์ ช่วงอุณหภูมิ	ขนาดเทอร์โมมิเตอร์	
	ASTM	IP
จุดไหลเทและเกิดหมอกสูง	-38 ถึง +50 °C	5C 1C
จุดไหลเทและเกิดหมอกต่ำ	-80 ถึง +20 °C	6C 2C
จุดหลอมเหลว	+32 ถึง +127 °C	61C
63C		

3. Cork ควรเลือกให้มีขนาดพอดีกับ test jar และมีรูเพื่อใส่เทอร์โมมิเตอร์
4. Jacket มีลักษณะเป็นรูปทรงกระบอก ด้านล่างแบนทำด้วยโลหะ มีความลึก 115 ± 3 มม. เส้นผ่านศูนย์กลางภายในยาว 44.2 - 45.8 มม.
5. Disk ควรมีความหนาประมาณ 6 มม. และสามารถเคลื่อนที่ได้อย่างอิสระภายใน Jacket
6. Gasket ควรมีขนาดที่พอดีกับ test jar และสามารถเคลื่อนที่ได้อย่างอิสระภายใน Jacket วัสดุที่ใช้อาจทำจากยางหนังหรือวัสดุอื่น ๆ ที่มีความยืดหยุ่น เพื่อป้องกันไม่ให้ test jar สัมผัสกับ Jacket
7. Bath เป็นเครื่องทำความเย็น เพื่อให้สารที่ต้องการทดสอบมีอุณหภูมิตามที่กำหนด โดยแบ่งอุณหภูมิที่ต้องการทดสอบดังนี้

อุณหภูมิที่ลด

9°C น้ำแข็งและน้ำ

-12°C

ประเภทของสารที่ใช้ทดสอบ

ผลึกน้ำแข็งบดและโซเดียมคลอไรด์

-27°C ผลึกน้ำแข็งบดและแคลเซียมคลอไรด์

-57°C อะซิโตนหรือเนฟทาปีโตรเลียม ผสมกับเกลือเพื่อให้มี
อุณหภูมิ - 12 องศาเซลเซียส จากนั้นผสมด้วย
คาร์บอนไดออกไซด์แข็งเพื่อให้มีอุณหภูมิที่ต้องการ

วิธีการทดสอบ

1. นำสารที่ต้องการทดสอบใส่ใน test jar ให้ถึงขีดที่กำหนด สารประเภทน้ำมันเตา หรือน้ำมันดำ จะต้องเพิ่มอุณหภูมิมากกว่า 45 องศาเซลเซียสและทิ้งไว้เป็นเวลา 24 ชั่วโมงกรณีเป็นสารประเภทอื่น ให้ทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมงก่อนนำมาทดสอบ

2. ปิด test jar ด้วย cock ที่มี thermometer ในกรณีที่สารมีค่า pour point เกิน 36 องศาเซลเซียส จะใช้ thermometer ที่มีช่วงอุณหภูมิสูง เช่น IP 3C หรือ ASTM 61C

3. วิธีการวัดค่า pour point

3.1 สำหรับสารที่มีค่า pour point เกิน -33 องศาเซลเซียส ให้อุ่นสารจนมีอุณหภูมิอย่างน้อย 48 องศาเซลเซียส และทิ้งไว้จนสารมีอุณหภูมิลดลงเหลือ 24 องศาเซลเซียส

3.2 สำหรับสารที่มีค่า pour point ต่ำกว่าหรือเท่ากับ -33 องศาเซลเซียส ให้อุ่นสารจนมีอุณหภูมิตั้งแต่ 45-48 องศาเซลเซียส และทิ้งไว้จนสารมีอุณหภูมิลดลงเหลือ 6 องศาเซลเซียส

4. เช็ดทำความสะอาด disk gasket และ jacket ให้สะอาดและแห้ง หลังจากนั้นใส่ disk ลงไปใน jacket และสวม gasket ใส่ test jar ให้มีความสูงจากก้น 25 มิลลิเมตร จึ่งวาง test jar ใส่งใน jacket

5. ถ้าสารที่นำมาทดสอบเริ่มมีผลึกเกิดขึ้น ควรมีการกระทบกระเทือนให้น้อยที่สุด

6. ตรวจสอบจุดจุด pour point ของสารโดยเริ่มยก test jar ดูทุกๆ 3 องศาเซลเซียสโดยทุกครั้งที่ยกห้ามเขย่า เมื่อยกตัวอย่างออกเพื่อสังเกต pour point และวางกลับที่ jacket ต้องไม่เกิน 3 วินาที

6.1 หากตัวอย่างมีอุณหภูมิ 27 องศาเซลเซียส แล้วยังไม่เกิด pour point ให้อุ่นหรือปรับ bath ไปที่ bath ที่อุณหภูมิต่ำกว่าดังนี้

ตัวอย่างมีอุณหภูมิ +27 องศาเซลเซียส ให้อุ่นไป bath ที่อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส

ตัวอย่างมีอุณหภูมิ +9 องศาเซลเซียส ให้อุ่นไป bath ที่อุณหภูมิ -18 องศาเซลเซียส

ตัวอย่างมีอุณหภูมิ -6 องศาเซลเซียส ให้อุ่นไป bath ที่อุณหภูมิ -33 องศาเซลเซียส

ตัวอย่างมีอุณหภูมิ -24 องศาเซลเซียส ให้อุ่นไป bath ที่อุณหภูมิ -51 องศาเซลเซียส

ตัวอย่างมีอุณหภูมิ -42 องศาเซลเซียส ให้อุ่นไป bath ที่อุณหภูมิ -69 องศาเซลเซียส

6.2 สังเกตสารใน jar ถ้าวางในแนวนอนแล้วสารจะต้องไม่เกิดการไหลภายใน 5 วินาที แต่ถ้าสารเกิดการไหลให้ นำสารใส่ในjacket และทำการวัดต่อไป

7. บันทึกคุณสมบัติของตัวอย่างที่สารไม่เกิดการไหลภายใน 5 วินาที เป็นค่า pour point

8. สำหรับตัวอย่างที่มีสีดำ การทดสอบวิธีที่ 1-7 จะเป็นค่า maximum pour point ถ้าต้องการ ค่า minimum pour point ให้เพิ่มคุณสมบัติของตัวอย่างจนมีคุณสมบัติเป็น 105 องศาเซลเซียสและทำการวัดตามวิธีข้อที่ 4-7

3.6.5 การทดสอบสีด้วยวิธีการทดสอบมาตรฐาน ASTM D 1500ด้วยเครื่อง Color meter

การทดสอบวิธีดังกล่าวใช้การพิจารณาด้วยสายตา สามารถทดสอบได้อย่างหลากหลายกับผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียม ตัวอย่างเช่น น้ำมันหล่อลื่น น้ำมันร้อน น้ำมันดีเซลและไขปิโตรเลียม

สรุปสำหรับการทดสอบสี

จะอาศัยแหล่งของแสงอ่อนๆ เพื่อส่องผ่านสีโดยการเปรียบเทียบกับสีมาตรฐานซึ่งค่าจะอยู่ระหว่าง 0.5 – 8 เมื่อไม่มีค่าที่ตรงกันซึ่งอยู่ระหว่างสีมาตรฐาน ให้รายงานสีที่มีค่าสูงกว่า

เครื่องมือ

1 Colorimeter ประกอบด้วยแหล่งกำเนิดแสง หลอดแก้วสีมาตรฐาน

2 Sample Container ใช้ในการบรรจุสารละลายที่ใช้ในการทดสอบ

ขั้นตอนการทดลอง

1. เติมตัวอย่างที่จะทดสอบลงในหลอด เติมน้ำกลั่นลงในหลอดให้สูงอย่างน้อย 50 mm แล้ววางลงในส่วนที่วางในเครื่องทดสอบซึ่งใช้เป็นหลอดมาตรฐานในการทดสอบ ซึ่งหลอดที่ใช้เป็นมาตรฐานจะอยู่ด้านซ้ายมือส่วนหลอดของตัวอย่างอยู่ในช่วงขวามือ จากนั้นปิดฝาด้านบนไม่ให้แสงส่องผ่าน

2. เปิดสวิทช์เครื่อง เปรียบเทียบสีของตัวอย่างกับตัวมาตรฐาน เปรียบเทียบสีของตัวอย่าง ถ้ายังมีตัวที่ตรงกันกับตัวอย่างให้เปลี่ยนไปใช้สีที่เข้มกว่าถัดไป

3.6.6 การทดสอบปริมาณกำมะถันด้วยวิธีการทดสอบมาตรฐาน ASTM D 4294 ด้วยเครื่อง X-Ray Sulfur ยี่ห้อ HORIBA รุ่น SLFA-2100

การทดสอบดังกล่าววัดปริมาณกำมะถันใน ไฮโดรคาร์บอน ตัวอย่างเช่น ดีเซล แนฟธา เคโรซีน น้ำมันหล่อลื่น น้ำมันไฮดรอลิก เชื้อเพลิงเครื่องบิน น้ำมันดิบหรือ แก๊สโซลีน ความเข้มข้นของกำมะถันจะอยู่ในช่วง 0.015-5.0 %โดยมวล

สรุปสำหรับวิธีการทดสอบ

ตัวอย่างสารได้ถูกวางในที่ที่มีการแผ่ของ x-ray แผ่ผ่าน ผลจากการกระตุ้นของรังสีเอ็กซ์จะถูกเก็บสะสมแล้วนำไปเปรียบเทียบกับ calibration ผลที่ออกมาจะอยู่รูปของร้อยละโดยมวล จะมีการแบ่งตัวอย่างที่ทำ calibration ออกเป็น 2 กลุ่มคือ 0.015-0.1 % และ 0.1-5%

อุปกรณ์

- 1 Energy-dispersive X-ray Fluorescence Analyzer
2. Source of X-ray Excitation รังสีเอ็กซ์จะต้องมีค่าพลังงานสูงกว่า 2.5 keV
3. Sample Cell มีความลึกอย่างน้อย 4 mm และมันจะถูกวางรังสีเอ็กซ์ เคลื่อนที่ผ่านแผ่นฟิล์มพลาสติก
4. Filters
5. X-ray Detector
6. หน้าจอแสดงผลหรือเครื่องพิมพ์ เพื่อที่จะแสดงค่าของ ร้อยละโดยมวลของกำมะถัน

วิธีการทดลอง

1. ถึงแม้ว่ารังสีเอ็กซ์มีความสามารถในการแทรกซึมในตัวอย่างไม่เพียงระยะทางสั้นๆ การกระจายของรังสีมีความแตกต่างกัน ดังนั้น นักวิเคราะห์ที่จำเป็นต้องทำให้มั่นใจได้ว่าตัวอย่างจะต้องมีการเติมลงไปในเซลล์ให้ลึกกว่าความลึกต่ำสุดที่กำหนด มีการเติมประมาณ $\frac{3}{4}$ ของความจุของเซลล์ จะต้องปิดสนิทเพื่อสะดวกในการวัดสารระเหยง่าย

2. วิธีการวิเคราะห์ตัวอย่างที่ไม่ทราบค่า เติมตัวอย่างลงในเซลล์ ก่อนที่จะทำการเติม จะต้องมีการให้ความร้อนเพื่อให้ง่ายต่อการที่จะเทลงในเซลล์ จะต้องไม่มีฟองอากาศระหว่างฟิล์มกับตัวอย่าง ทำการวัดค่าโดยที่จะต้องตั้งค่าเวลาครบรอบให้ตรงกับความเข้มข้นของปริมาณกำมะถัน ซึ่งแสดงไว้ในตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 แสดงการตั้งค่าเวลาครบรอบให้ตรงกับความเข้มข้นของปริมาณกำมะถัน [1]

ช่วงของปริมาณกำมะถัน (%โดยมวล)	การตั้งค่าเวลา (วินาที)
0.0000 ถึง 0.1000	200 ถึง 300
0.1000 ถึง 5.0	100

จะต้องใช้เซลล์ตัวอย่างที่เพิ่งเตรียมใหม่ๆ ในการทดสอบ ค่าเฉลี่ยที่ได้มาจากการอ่านค่าของกำมะถันจากตัวอย่าง ถ้าค่าที่อ่านได้ไม่อยู่ในช่วงที่กำหนดในตารางให้ทำการทดสอบซ้ำ

3.7 การทดสอบปฏิกิริยาออกเดทีฟดิซัลเฟอร์ไรเซชัน

ทดสอบโดยใช้กรดอะซิติกเป็นตัวทำละลายที่อัตราส่วนตัวทำละลายต่อน้ำมันดีเซลหมุนเท่ากับ 1 : 1 อัตราส่วนสารออกซิแดนต์ต่อน้ำมันดีเซลหมุนเร็วที่ 0.04 : 1 ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส ความดันบรรยากาศและไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา ทุกการทดสอบจะหาปริมาณการสูญเสียน้ำมันดีเซล โดยเปรียบเทียบน้ำหนักก่อนทำปฏิกิริยากับหลังทำปฏิกิริยาคิดเป็น เปอร์เซ็นต์การสูญเสียน้ำมันดีเซล

3.7.1 การศึกษาหาตัวทำละลายที่เหมาะสม ประกอบด้วย เอทานอล กรดอะซิติก และอะซีโตน

ขั้นตอนการทดลอง

1. น้ำมันดีเซลปริมาณ 50 กรัมใส่ในบีกเกอร์ ทำการชั่งน้ำหนักของน้ำมันดีเซล
2. เติมตัวทำละลายปริมาณ 50 กรัมลงในบีกเกอร์ดีเซลแล้วนำไปกวนด้วย เครื่อง stirrer heat ด้วยความเร็ว 1600 รอบต่อนาทีพร้อมทั้งควบคุมอุณหภูมิไว้ที่ 70 องศาเซลเซียส
3. เมื่ออุณหภูมิของสารละลายขึ้นมาที่ 70 องศาเซลเซียส เติมสารไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ปริมาณ 2 ml พร้อมทั้งกวนด้วยเครื่อง stirrer heat ต่อเนื่องเป็นเวลา 60 นาที
4. ปล่อยให้เย็นลงจนกระทั่งอุณหภูมิของสารละลายเท่ากับอุณหภูมิห้อง
5. นำไปหมุนเหวี่ยงด้วยเครื่องหมุนเหวี่ยงแยก เป็นเวลา 10 นาที
6. ทำการดูดส่วนบนซึ่งเป็นส่วนของน้ำมันดีเซลที่มีปริมาณของกำมะถันต่ำแยกออกจาก ส่วนของตัวทำละลายพร้อมทั้งชั่งน้ำหนักส่วนของน้ำมันดีเซลและตัวทำละลาย
7. หลังจากนั้นนำส่วนของน้ำมันดีเซลมาทดสอบหาปริมาณกำมะถัน
8. เปลี่ยนสารละลายที่ใช้ในการทดลองจนกว่าจะครบ

3.7.2 การศึกษาผลของอัตราส่วนตัวทำละลายกรดอะซิติกต่อน้ำมันดีเซลหมุนเร็ว ระหว่างค่า 0.25:1 0.5:1 1:1 1.5:1 และ 2:1

ขั้นตอนการทดลอง

1. ทำการทดลองเหมือนตอนที่ 3. 7.1 แต่ในขั้นตอนที่ 2 ให้เติมตัวทำละลายกรดอะซิติก 12.5, 25 และ 50 กรัม (ที่อัตราส่วน 0.25:1 0.5:1 1:1 1.5:1 และ 2:1) ตามลำดับ
2. ทำการทดลองเหมือนการทดลอง ตอนที่ 3.7.1 ตั้งแต่ขั้นตอนที่ 1-8
3. นำผลการทดลองไปเปรียบเทียบกับผลการทดลองในตอนที่ 3.7.1

3.7.3 การศึกษาผลของอัตราส่วนสารออกซิแดนต์ต่อน้ำมันดีเซลหมุนเร็วระหว่าง
ค่า 0.01:1, 0.02:1, 0.03:1, 0.04:1 0.05:10.06:1 และ 0.07:1

ขั้นตอนการทดลอง

1. ทำการเตรียมสารละลายออกซิแดนต์โดยการปรับเพิ่มปริมาณของสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็น 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3 และ 3.5ml (ที่อัตราส่วน 0.0 1:1, 0.02:1, 0.03:1, 0.04:1 0.05:10.06:1 และ 0.07:1) โดยส่วนของสารอื่นก็ยังคงเท่าเดิม
2. ทำการทดลองเหมือนการทดลอง ตอนที่ 3.7.1 ตั้งแต่ขั้นตอนที่ 1-8
3. นำผลการทดลองไปเปรียบเทียบกับผลการทดลองในตอนที่ 3.7.1

3.7.4 การศึกษาผลของอุณหภูมิที่ 2 5 35 60 70 80 และ 90°C ต่อผลของการ
กำจัดปริมาณกำมะถันในน้ำมันดีเซล

ขั้นตอนการทดลอง

1. ทำการทดลองเหมือนตอนที่ 3. 7.1 แต่ในขั้นตอนที่ 2 , 3 และ 4 เมื่อมีการกวนจะต้องมีการให้ความร้อนแก่สารที่ทดลองที่ 2 5 35 60 70 80 และ 90°C โดยส่วนของสารอื่นก็ยังคงเท่าเดิม
2. ทำการทดลองเหมือนการทดลอง ตอนที่ 3.7.1 ตั้งแต่ขั้นตอนที่ 1-8
3. นำผลการทดลองไปเปรียบเทียบกับผลการทดลองในตอนที่ 3.7.1

3.7.5 การศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาวาเนเดียมบนตัวรองรับซิลิกาที่มีขนาดรู
พรุนแตกต่างกันที่ 5-15 นาโนเมตร 35-60 mesh และ 60 mesh ที่อัตราส่วนตัวเร่ง
ปฏิกิริยาต่อน้ำมันดีเซลหมุนเร็ว 0.02:1

ขั้นตอนการทดลอง

1. ทำการทดลองเหมือนตอนที่ 3.7.1 แต่ในขั้นตอนที่ 3 ให้เติมตัวเร่งปฏิกิริยาวาเนเดียมบนตัวรองรับซิลิกาขนาดรูพรุนแตกต่างกันที่ 5-15 นาโนเมตร 35-60 mesh และ 60 mesh จำนวน 0.1 กรัม (ที่อัตราส่วน 0.02 :1) พร้อมกับเติมสารไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เมื่ออุณหภูมิของสารละลายอยู่ที่ 60 °C โดยส่วนของสารอื่นก็ยังคงเท่าเดิม
2. ทำการทดลองเหมือนการทดลอง ตอนที่ 3.7.1 ตั้งแต่ขั้นตอนที่ 1-8
3. นำผลการทดลองไปเปรียบเทียบกับผลการทดลองในตอนที่ 3.7.1

3.7.6 การศึกษาผลของอัตราส่วนวานเนเดียมต่อตัวรองรับซิลิกา 5 , 7.5 และ 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

ขั้นตอนการทดลอง

1. ทำการทดลองเหมือนตอนที่ 3.7.6 แต่ในขั้นตอนที่ 3 ให้เติมตัวเร่งปฏิกิริยาวานเนเดียมต่อตัวรองรับซิลิกา 5, 7.5 และ 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก พร้อมกับเติมสารไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เมื่ออุณหภูมิของสารละลายอยู่ที่ 60 °C โดยส่วนของสารอื่นก็ยังคงเท่าเดิม
2. ทำการทดลองเหมือนการทดลอง ตอนที่ 3.7.1 ตั้งแต่ขั้นตอนที่ 1-8
3. นำผลการทดลองไปเปรียบเทียบกับผลการทดลองในตอนที่ 3.7.1

3.7.7 การศึกษาจำนวนการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันเพื่อลดปริมาณกำมะถันในน้ำมันดีเซลหมุนเร็วให้มีค่าต่ำกว่า 0.005 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของน้ำมันดีเซล

ขั้นตอนการทดลอง

1. ทำการทดลองเหมือนการทดลอง ตอนที่ 3.7.1 ตั้งแต่ขั้นตอนที่ 1-8
2. เมื่อทำครบ 8 ขั้นตอนแล้ว ทดสอบปริมาณกำมะถันในน้ำมันดีเซลดีเซลหมุนเร็ว หากปริมาณกำมะถันในน้ำมันดีเซลหมุนเร็วยังไม่มีค่าต่ำกว่า 0.005 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักให้นำส่วนบนที่ผ่านปฏิกิริยาซึ่งเป็นน้ำมันดีเซลหมุนเร็วมาผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชันอีกครั้ง
3. นำน้ำมันดีเซลหมุนเร็วผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชันจนกระทั่ง ปริมาณกำมะถันในน้ำมันดีเซลหมุนเร็วยังมีค่าต่ำกว่า 0.005 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

3.7.8 การศึกษาผลของเวลาที่เหมาะสมสำหรับกำจัดกำมะถันโดยวิธีออกซิเดชันที่ 15 30 45 60 90 และ 120 นาที

ขั้นตอนการทดลอง

1. ทำการทดลองเหมือนตอนที่ 3. 7.1 แต่ในขั้นตอนที่ 3 ให้ใช้เวลาสำหรับทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน 15 30 45 60 90 และ 120 นาที
2. ทำการทดลองเหมือนการทดลอง ตอนที่ 3.7.1 ตั้งแต่ขั้นตอนที่ 1-8
3. นำผลการทดลองไปเปรียบเทียบกับผลการทดลองในตอนที่ 3.7.1

3.7.9 การวิเคราะห์พื้นที่ผิว ขนาดและปริมาตรพรุณโดยเทคนิคการดูดซับของแก๊สไนโตรเจน

ใช้การดูดซับและการควบแน่นของแก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิไนโตรเจนเหลวในบรรยากาศที่เป็นสุญญากาศซึ่ง ไนโตรเจน 1 โมเลกุลดูดซับบนพื้นที่ผิวเท่ากับ 0.162 ตารางนาโนเมตร ดังนั้นถ้าเราทราบปริมาณแก๊สไนโตรเจนที่ดูดซับแบบชั้นเดียว เราก็จะสามารถคำนวณพื้นที่ผิวทั้งหมดได้

บทที่ 4

ผลการทดลองและการอภิปรายผลการทดลอง

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาเพื่อหาภาวะที่เหมาะสมสำหรับวิธีออกซิเดทีฟดิซัลเฟอร์ไรเซชัน สำหรับกำจัดกำมะถันในน้ำมันดีเซลหมุนเร็ว โดยตอนที่ 1 เป็นการทดสอบคุณสมบัติทางกายภาพ ของน้ำอบด้วย มันดีเซลก่อนและหลังปฏิกิริยาออกซิเดชันสำหรับกำจัดกำมะถันในน้ำมันดีเซล ซึ่ง คุณสมบัติที่ทดสอบประกอบด้วย ความหนาแน่น ค่าความหนืด จุดวาบไฟ จุดไหลเท สีและค่าการ กลั่นตอนที่ 2 เป็นการหาตัวทำละลายที่เหมาะสม ประกอบด้วย เอทานอล กรดอะซิติกและอะซี โทน ทดสอบที่อัตราส่วนตัวทำละลายต่อน้ำมันดีเซลหมุนเท่ากับ 1 :1 อัตราส่วน สารออกซิแดนซ์ ต่อน้ำมันดีเซลหมุนเร็วที่ 0.04:1 ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส ความดันบรรยากาศและไม่มีตัวเร่ง ปฏิกิริยา ตอนที่ 3 เป็นการหาอัตราส่วนตัวทำละลายต่อน้ำมันดีเซลหมุนเร็วระหว่างค่า 0.25:1 0.5:1 1:1 1.5:1 และ 2:1ทดสอบโดยใช้ตัวทำละลายกรดอะซิติก อัตราส่วน สารออกซิแดนซ์ ต่อน้ำมันดีเซลหมุนเร็วที่ 0.04 :1 ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส ความดันบรรยากาศและไม่มีตัวเร่ง ปฏิกิริยา ตอนที่ 4 เป็นการหาอัตราส่วนสารออกซิแดนซ์ต่อน้ำมันดีเซลหมุนเร็วระหว่างค่า 0.01:1 0.02:1 0.03:1 0.04:1 0.05:10.06:1 และ 0.07:1ทดสอบโดยใช้ตัวทำละลายใช้ตัวทำละลาย กรดอะซิติก ที่อัตราส่วนตัวทำละลายต่อน้ำมันดีเซลหมุนเท่ากับ 1:1 ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส ความดันบรรยากาศและไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา ตอนที่ 5 เป็นการหาค่าอุณหภูมิที่เหมาะสมของ ปฏิกิริยาระหว่างที่ 25 35 60 70 80 และ 90 องศาเซลเซียส ทดสอบโดยใช้ตัวทำละลายใช้ตัวทำ ละลายกรดอะซิติก ที่อัตราส่วนตัวทำละลายต่อน้ำมันดีเซลหมุนเท่ากับ 1 :1 อัตราส่วน สารออกซิ แแดนซ์ต่อน้ำมันดีเซลหมุนเร็วที่ 0.04:1 ความดันบรรยากาศและไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา ตอนที่ 6 เป็น การทดสอบผลของตัวเร่งปฏิกิริยาแวนเดียมบนตัวรองรับซิลิกาที่มีขนาดรูพรุนแตกต่างกันที่ 5-15 นาโนเมตร 35-60 mesh และ 60 mesh ทดสอบโดยใช้ตัวทำละลายใช้ตัวทำละลายกรดอะซิติก ที่ อัตราส่วนตัวทำละลายต่อน้ำมันดีเซลหมุนเท่ากับ 1 :1 อัตราส่วน สารออกซิแดนซ์ ต่อน้ำมันดีเซล หมุนเร็วที่ 0.04:1 ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส ความดันบรรยากาศตอนที่ 7 เป็นการทดสอบผล ของการอัตราส่วนแวนเดียมต่อตัวรองรับซิลิกา 5, 7.5 และ 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ทดสอบโดย ใช้ตัวทำละลายใช้ตัวทำละลายกรดอะซิติก ที่อัตราส่วนตัวทำละลายต่อน้ำมันดีเซลหมุนเท่ากับ 1:1 อัตราส่วน สารออกซิแดนซ์ ต่อน้ำมันดีเซลหมุนเร็วที่ 0.04 :1 ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส ความดันบรรยากาศตอนที่ 8 เป็นการทดสอบ เพื่อหาเวลาที่เหมาะสมสำหรับทำปฏิกิริยา ออกซิเดชันที่เวลา 15 30 45 60 90 และ 120 นาที ตามลำดับทดสอบที่อัตราส่วนตัวทำละลายต่อ

น้ำมันดีเซลหมุนเท่ากับ 1:1 อัตราส่วนสารออกซิแดนซ์ต่อน้ำมันดีเซลหมุนเร็วที่ 0.04:1 ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส ความดันบรรยากาศและตอนที่ 9 เป็นการหาจำนวนการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันเพื่อลดปริมาณกำมะถันในน้ำมันดีเซลหมุนเร็วให้มีค่าต่ำกว่า 0.005 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักทดสอบโดยใช้ตัวทำละลายใช้ตัวทำละลายกรดอะซิติก ที่อัตราส่วนตัวทำละลายต่อน้ำมันดีเซลหมุนเท่ากับ 1:1 อัตราส่วน สารออกซิแดนซ์ ต่อ น้ำมันดีเซลหมุนเร็วที่ 0.04 :1 ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส ความดันบรรยากาศและมีตัวเร่งปฏิกิริยา ทุกการทดสอบจะหาปริมาณการสูญเสีย น้ำมันดีเซล โดยเปรียบเทียบน้ำหนักก่อนทำปฏิกิริยากับหลังทำปฏิกิริยาคิดเป็น เปอร์เซ็นต์ การสูญเสีย น้ำมันดีเซล โดยได้ผลการทดสอบดังต่อไปนี้

4.1. ผลการทดลอง

4.1.1 ผลการเปรียบเทียบคุณสมบัติทางกายภาพของน้ำมันดีเซลหมุนเร็วก่อนและหลังทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน

ผลการเปรียบเทียบคุณสมบัติทางกายภาพของน้ำมันดีเซลหมุนเร็วก่อนและหลังทำปฏิกิริยาออกซิเดชันพบว่า หลังจากการทำ ปฏิกิริยาออกซิเดชันของน้ำมันดีเซลหมุนเร็ว ปริมาณกำมะถันในน้ำมันดีเซลหมุนเร็วมีค่าลดลงอย่างชัดเจนแต่จุดไหลเทแนวโน้มสูงขึ้น ส่วน คุณสมบัติทางกายภาพของน้ำมันดีเซลหมุนเร็วอื่นๆ เช่น ความหนาแน่น ค่าความหนืด จุดวาบไฟ สีและค่าการกลั่นไม่มีการเปลี่ยนแปลงหรือเปลี่ยนแปลงอยู่ในช่วงที่ยอมรับได้ ซึ่งแสดงผลได้ตามตารางที่

4.1

ตารางที่ 4.1 แสดงผลการเปรียบเทียบคุณสมบัติของน้ำมันดีเซลก่อนและหลังทำปฏิกิริยา
ออกซิเดชัน

คุณสมบัติทางกายภาพ	ก่อนทำปฏิกิริยา ออกซิเดชัน	หลังทำปฏิกิริยา ออกซิเดชันครั้งที่ 1	หลังทำปฏิกิริยา ออกซิเดชันครั้งที่ 2
Density @ 15 °C (g/cm ³)	0.8425	0.8384	0.8286
Viscosity (mm ² /s)	3.0403	3.2207	3.2657
Flash point (°C)	81	81	81
Pour point (°C)	15	18	21
Color (ASTM Color)	1.2	1.2	1.2
Sulfur Content (ppm)	409	163	81.4
Removal Sulfur (%)		60.15	50.06
Distillation (°C)			
IBP	193.9	195.8	198.5
10	212.1	217.6	219.3
50	246.3	249.3	249.4
90	337	337.1	340.1
End point	344.7	346	352

**4.1.2 ผลของสารละลายที่ใช้ในการสกัดสำหรับกำจัดกำมะถันโดยวิธีออกซิเดชัน
ระหว่างเอทานอลกรดอะซีติก และอะซีโตน**

ทดสอบที่อัตราส่วนตัวทำละลายต่อน้ำมันดีเซลเท่ากับ 1:1 สารออกซิแดนซ์เท่ากับ 0.04:1
อุณหภูมิ 70 °C ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าใช้กรดอะซีติกเป็นตัวทำละลายมีความสามารถในการ

กำจัดกำมะถันมากที่สุด ตามด้วยอะซีไตนและเอทานอล ตามลำดับ และการใช้กรดอะซีติกเป็นตัวทำละลายมีการสูญเสียน้ำมันดีเซลน้อยที่สุดหลังเกิดปฏิกิริยา ซึ่งแสดงผลได้ตามตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 แสดงผลของสารละลายที่ใช้ในการสกัด ระหว่างเอทานอลอะซีไตน และกรดอะซีติก

สารละลายที่ใช้	ก่อนทำปฏิกิริยา	หลังทำปฏิกิริยา	สูญเสียน้ำมันดีเซล (%)
	ออกซิเดชัน		
	ปริมาณกำมะถัน (ppm)	ปริมาณกำมะถัน (ppm)	
เอทานอล	409	343	4.2
อะซีไตน	409	339	4
กรดอะซีติก	409	245	3.6

4.1.3 ผลของอัตราส่วนตัวทำละลายกรดอะซีติกต่อน้ำมันดีเซลสำหรับกำจัด

กำมะถันโดยวิธีออกซิเดชันระหว่างค่า 0.25:1, 0.5:1, 1:1, 1.5:1 และ 2:1

ทดสอบที่อัตราส่วนสารออกซิเดนต์ต่อน้ำมันดีเซลเท่ากับ 0.04:1 อุณหภูมิ 70 °C ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าที่อัตราส่วนตัวทำละลายต่อน้ำมันดีเซลหมุนเร็วเท่ากับ 2:1 มีความสามารถในการกำจัดกำมะถันมากที่สุด โดยจะเห็นว่ายังมีปริมาณตัวทำละลายมากขึ้นเท่าไรยังสามารถกำจัดกำมะถันได้มากขึ้น ตามลำดับ และยังมีปริมาณตัวทำละลายน้อยยิ่งทำให้หลังเกิดปฏิกิริยาสูญเสียน้ำมันดีเซลมากเนื่องจากการยากที่จะแยกน้ำมันดีเซลออกจากตัวทำละลายน้ำมันดีเซลบางส่วนละลายในชั้นของตัวทำละลายมากซึ่งแสดงผลได้ตามตารางที่ 4.3

ตารางที่ 4.3 แสดงผลของอัตราส่วนตัวทำละลายกรดอะซีติกต่อน้ำมันดีเซลระหว่างค่า 0.25:1, 0.5:1 1:1, 1.5:1 และ 2:1

อัตราส่วนตัวทำละลายต่อ น้ำมันดีเซล	ก่อนทำปฏิกิริยา	หลังทำปฏิกิริยา	สูญเสียน้ำมัน ดีเซล (%)
	ออกซิเดชัน	ออกซิเดชัน	
	ปริมาณกำมะถัน (ppm)	ปริมาณกำมะถัน (ppm)	
0.25:1	409	368	5.6
0.5:1	409	327	6
1:1	409	245	3.6
1.5:1	409	205	3.8
2:1	409	170	3.7

4.1.4 ผลของอัตราส่วนสารออกซิเดนต์ต่อน้ำมันดีเซลสำหรับกำจัดกำมะถันโดยวิธีออกซิเดชันระหว่างค่า 0.01:10.02:10.03:1 0.04:1 0.05:10.06:1 และ 0.07:1

ทดสอบที่อัตราส่วนตัวทำละลายต่อน้ำมันดีเซลเท่ากับ 1:1 อุณหภูมิ 70 °C ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าเมื่อมีการเพิ่มปริมาณของตัวออกซิเดนต์มากขึ้นเป็นผลให้สามารถที่จะกำจัดสารประกอบกำมะถันซึ่งเป็นสารที่มีขั้วได้มากขึ้น จากการทดลองใช้อัตราส่วนของตัวออกซิเดนต์ต่อปริมาณของน้ำมันดีเซล เท่ากับ 0.07:1 ให้ผลในการกำจัดปริมาณกำมะถันของน้ำมันดีเซลได้มากที่สุด แต่ที่เหมาะสมที่สุด คือ ใช้อัตราส่วนของตัวออกซิเดนต์ต่อปริมาณของน้ำมันดีเซล เท่ากับ 0.04:1 เนื่องจาก สามารถกำจัดกำมะถันได้ใกล้เคียงกับที่ 0.07:1 แต่ใช้ปริมาณตัวออกซิเดนต์น้อยกว่าซึ่งช่วยประหยัดค่าใช้จ่ายและพบว่าปริมาณตัวออกซิเดนต์ส่งผลกระทบต่อสีของน้ำมันดีเซลโดยเมื่อใช้อัตราส่วนของตัวออกซิเดนต์ต่อปริมาณของน้ำมันดีเซล มากกว่า 0.05:1 สีของน้ำมันดีเซลเริ่มจะเข้มข้มและเข้มที่สุดเมื่อใช้อัตราส่วนของตัวออกซิเดนต์ต่อปริมาณของน้ำมันดีเซล เท่ากับ 0.07:1 นี้เป็นอีกเหตุผลหนึ่งที่อัตราส่วนของตัวออกซิเดนต์ต่อปริมาณของน้ำมันดีเซล เท่ากับ 0.04:1 เป็นภาวะที่เหมาะสมที่สุดเมื่อพิจารณาผลของปริมาณตัวออกซิเดนต์ต่อปริมาณการสูญเสียน้ำมันดีเซลพบว่าปริมาณตัวออกซิเดนต์ไม่มีผลต่อปริมาณการสูญเสีย น้ำมันดีเซลเนื่องจากหลังเกิดปฏิกิริยาปริมาณการสูญเสียน้ำมันดีเซลใกล้เคียงกันที่ภาวะอื่นๆ ที่เหมือนกันซึ่งแสดงผลได้ตามตารางที่ 4.4

ตารางที่ 4.4 แสดงผลของอัตราส่วนสารออกซิเดนต์ต่อน้ำมันดีเซลระหว่างค่า 0.01:1, 0.02:1, 0.03:1, 0.04:1 0.05:10.06:1 และ 0.07:1

อัตราสารออกซิ	ก่อนทำปฏิกิริยา	หลังทำปฏิกิริยา	สูญเสียน้ำมัน	ความเข้มสีของ
---------------	-----------------	-----------------	---------------	---------------

แดนต่อน้ำมันดีเซล (%m/m)	ออกซิเดชัน		ดีเซล (%)	น้ำมันดีเซล
	ปริมาณกำมะถัน	ปริมาณกำมะถัน		
	(ppm)	(ppm)		
0.01:1	409	300	3.5	1.2
0.02:1	409	270	3.4	1.2
0.04:1	409	245	3.6	1.2
0.05:1	409	230	3.6	1.4
0.06:1	409	210	3.8	1.5
0.07:1	409	203	3.7	1.7

4.1.5 ผลของอุณหภูมิที่ 25 35 60 70 80 และ 90 °C สำหรับกำจัดกำมะถันโดยวิธีออกซิเดชัน

ทดสอบที่อัตราส่วนตัวทำละลายต่อน้ำมันดีเซลเท่ากับ 1:1 สารออกซิแดนตต์เท่ากับ 0.04:1 ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าที่อุณหภูมิ 70 °C ปฏิกิริยาออกเดที่ฟิตซ์ลเฟอร์ไรเซชัน มีความสามารถในการกำจัดกำมะถันในน้ำมันดีเซลมากที่สุดแต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิถึง 80 °C จะเริ่มกำจัดกำมะถันได้แยลง และที่อุณหภูมิ 90 °C กำจัดกำมะถันได้แยที่สุดและสูญเสียปริมาณน้ำมันดีเซลมากที่สุดด้วยเนื่องจากสูญเสียตัวทำละลายบางส่วนจากการระเหยทำให้แยกน้ำมันดีเซลออกจากตัวทำละลายได้ยากซึ่ง แสดงผลได้ตามตารางที่ 4.5

ตารางที่ 4.5 แสดงผลของอุณหภูมิที่ 25 35 60 70 80 และ 90 °C ต่อผลของปริมาณกำมะถันในน้ำมันดีเซล

อุณหภูมิ (°C)	ก่อนทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน	หลังทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน	สูญเสียน้ำมันดีเซล (%)
	ปริมาณกำมะถัน (ppm)	ปริมาณกำมะถัน (ppm)	

25	409	295	3.6
35	409	280	3.4
60	409	253	3.6
70	409	245	3.6
80	409	270	4.2
90	409	340	7.4

4.1.6 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาวาเนเดียมบนตัวรองรับซิลิกาที่มีขนาดรูพรุนแตกต่างกันสำหรับกำจัดกำมะถันโดยวิธีออกซิเดชัน

ทดสอบที่อัตราส่วนตัวทำละลายต่อน้ำมันดีเซลเท่ากับ 1:1 สารออกซิแดนซ์เท่ากับ 0.04:1 อุณหภูมิ 70°C ใส่วาเนเดียมต่อตัวรองรับซิลิกา 5เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก พบว่าขนาดรูพรุนไม่มีผลต่อประสิทธิภาพของปฏิกิริยาออกเดทีฟดิซัลเฟอร์ไรเซชัน เนื่องจากใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวาเนเดียมบนตัวรองรับซิลิกาที่มีขนาดรูพรุน 5-15 นาโนเมตร ขนาดรูพรุน 35-60 mesh และ ขนาดรูพรุน 60 mesh ให้ผลการกำจัดกำมะถันในน้ำมันดีเซลใกล้เคียงกันและขนาดรูพรุนที่แตกต่างกันไม่มีผลต่อปริมาณการ สูญเสียน้ำมันดีเซลเนื่องจากหลังเกิดปฏิกิริยาปริมาณการ สูญเสียน้ำมันดีเซลใกล้เคียงกันที่ภาวะอื่นๆ ที่เหมือนกัน ซึ่งแสดงผลได้ตามตารางที่ 4.6

ตารางที่ 4.6 แสดงผลของตัวเร่งปฏิกิริยาวาเนเดียมบนตัวรองรับซิลิกาที่มีขนาดรูพรุนแตกต่างกัน

ขนาดรูพรุน	ก่อนทำ	หลังทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน	สูญเสียน้ำมันดีเซล (%)
ตัวเร่งปฏิกิริยา	ปฏิกิริยา		
	ออกซิเดชัน		
	ปริมาณ	ปริมาณกำมะถัน (ppm)	

	กำมะถัน (ppm)		
5-15 นาโน เมตร	409	166	3.8
35-60 mesh	409	165	3.6
60 mesh	409	163	3.4

4.1.7 ผลของอัตราส่วนวาเนเดียมต่อตัวรองรับซิลิกา 5, 7.5 และ 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักสำหรับกำจัดกำมะถันโดยวิธีออกซิเดชัน

ทดสอบที่อัตราส่วนตัวทำละลายต่อน้ำมันดีเซลเท่ากับ 1:1 สารออกซิแดนต์ เท่ากับ 0.04:1 อุณหภูมิ 70°C พบว่าเมื่อใส่ปริมาณวาเนเดียมต่อตัวรองรับซิลิกามากจะยิ่งช่วยให้ปฏิกิริยา ออกเดที่พีดีซีลเฟอร์ไรเซชันเกิดได้ดีมากขึ้น ตามลำดับ โดยที่ใส่ปริมาณวาเนเดียมต่อตัวรองรับซิลิกา 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จะสามารถกำจัดกำมะถันได้มากที่สุดตามด้วยปริมาณการใส่วาเนเดียมต่อตัวรองรับซิลิกา 7.5 และ 5 เปอร์เซ็นต์ตามลำดับ แต่ที่เหมาะสมที่สุด คือ ใส่ปริมาณวาเนเดียมต่อตัวรองรับซิลิกา 5 เปอร์เซ็นต์เนื่องจาก สามารถกำจัดกำมะถันได้ใกล้เคียงกับที่ 10 เปอร์เซ็นต์แต่ใช้ปริมาณตัววาเนเดียมน้อยกว่าซึ่งช่วยประหยัดค่าใช้จ่าย และอัตราส่วนวาเนเดียมต่อตัวรองรับซิลิกา ไม่มีผลต่อปริมาณการ สูญเสียน้ำมันดีเซลเนื่องจากหลังเกิดปฏิกิริยาปริมาณการ สูญเสียน้ำมันดีเซลใกล้เคียงกันที่ภาวะอื่นๆ ที่เหมือนกันซึ่งแสดงผลได้ตามตารางที่ 4.7

ตารางที่ 4.7 แสดงผลของอัตราส่วนวาเนเดียมต่อตัวรองรับซิลิกา 5, 7.5 และ 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

อัตราส่วนวาเนเดียมต่อตัว รองรับซิลิกา (%m/m)	ก่อนทำปฏิกิริยา	หลังทำปฏิกิริยา	สูญเสียน้ำมัน ดีเซล (%)
	ออกซิเดชัน	ออกซิเดชัน	
	ปริมาณกำมะถัน (ppm)	ปริมาณกำมะถัน (ppm)	

5	409	163	3.8
7.5	409	154	4
10	409	146	3.6

4.1.8 ผล การทดลองเพื่อหาเวลาที่เหมาะสม สำหรับกำจัดกำมะถันโดยวิธี ออกซิเดชันที่ 15 30 45 60 90 และ 120 นาที

ทดสอบที่อัตราส่วนตัวทำละลายต่อน้ำมันดีเซลเท่ากับ 1:1 สารออกซิแดนต์ เท่ากับ 0.04:1 อุณหภูมิ 70°C มีตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าที่เวลาสำหรับทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน 120 นาที สามารถกำจัดกำมะถันในน้ำมันดีเซลได้ดีที่สุด แต่สีของน้ำมันดีเซลหลังทำปฏิกิริยาเข้มที่สุด โดยพบว่าสีของน้ำมันดีเซลเริ่มเข้มขึ้นตั้งแต่หลัง 90 นาที ดังนั้น เวลาที่เหมาะสม สำหรับทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน แล้วกำจัดกำมะถันได้มากที่สุดโดยไม่ทำให้สีของน้ำมันดีเซลเปลี่ยนแปลง คือที่ 60 นาที ซึ่งเป็นเวลาที่ทำปฏิกิริยาออกซิเดชันแล้วสามารถกำจัดกำมะถันได้ใกล้เคียงกับที่ 120 นาที แต่ไม่กระทบต่อสีของน้ำมันดีเซลและพบว่าเวลาในการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันไม่มีผลต่อ ปริมาณการ สูญเสียน้ำมันดีเซลเนื่องจากหลังเกิดปฏิกิริยาปริมาณการ สูญเสียน้ำมันดีเซลใกล้เคียงกันที่ภาวะอื่นๆ ที่เหมือนกันซึ่งแสดงผลได้ตามตารางที่ 4.8

ตารางที่ 4.8 แสดงผลการทดลองเพื่อหาเวลาที่เหมาะสมสำหรับกำจัดกำมะถันโดยวิธี ออกซิเดชัน

เวลาสำหรับทำ ปฏิกิริยาออกซิเดชัน (นาที)	ก่อนทำปฏิกิริยา ออกซิเดชัน ปริมาณกำมะถัน (ppm)	หลังทำปฏิกิริยา ออกซิเดชัน ปริมาณกำมะถัน (ppm)	สูญเสียน้ำมัน ดีเซล (%)	ความเข้มสี ของน้ำมัน ดีเซล
15	409	323	3.8	1.2

30	409	264	3.4	1.2
45	409	187	3.4	1.2
60	409	163	3.6	1.2
90	409	154	3.8	1.5
120	409	143	3.6	1.7

4.1.9 จำนวนการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันเพื่อลดปริมาณกำมะถันในน้ำมันดีเซลหมุนเร็วให้มีค่าต่ำกว่า 0.005 เปอร์เซนต์โดยน้ำหนัก

ทดสอบที่อัตราส่วนตัวทำละลายต่อน้ำมันดีเซลเท่ากับ 1:1 สารออกซิแดนต์เท่ากับ 0.04:1 อุณหภูมิ 70 °C มีตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าเมื่อเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันครั้งแรกสามารถกำจัดกำมะถันลดลงเหลือ 163 ppm คือ สามารถกำจัดกำมะถันได้ 60.14 % เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันครั้งที่สองสามารถกำจัดกำมะถันลดลงเหลือ 81.4 ppm คือ สามารถกำจัดกำมะถันได้ 80.09 % และเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันครั้งที่สามสามารถกำจัดกำมะถันลดลงเหลือ 21 ppm คือ สามารถกำจัดกำมะถันได้ 94.86% ซึ่งการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน 3 ครั้ง จะช่วยกำจัดกำมะถันได้ต่ำกว่า 0.005 เปอร์เซนต์โดยน้ำหนักของน้ำมันดีเซลและปริมาณกาสูญเสียน้ำมันดีเซลใกล้เคียงกันที่ 4 เปอร์เซนต์โดยน้ำมันดีเซลต่อการเกิดปฏิกิริยาหนึ่งครั้งแสดงผลได้ตามตารางที่ 4.9

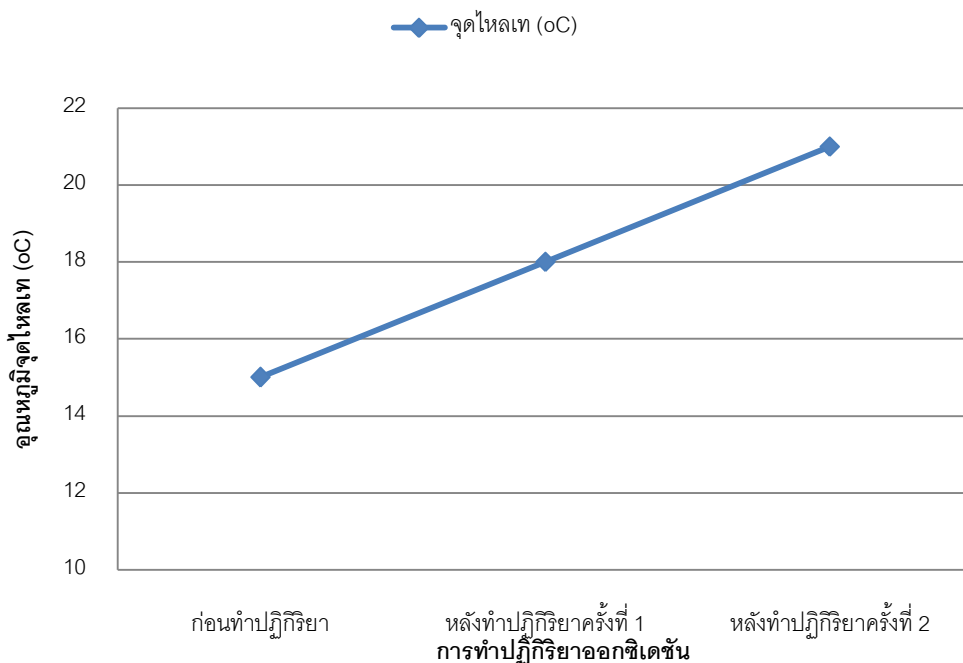
ตารางที่ 4.9 แสดงจำนวนการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันเพื่อลดปริมาณกำมะถันในน้ำมันดีเซลหมุนเร็วให้มีค่าต่ำกว่า 0.005 เปอร์เซนต์โดยน้ำหนัก

ครั้งที่	ก่อนทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน	หลังทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน	สูญเสียน้ำมันดีเซล (%)
	ปริมาณกำมะถัน (ppm)	ปริมาณกำมะถัน (ppm)	
1	409	163	3.8
2	163	81.4	3.7
3	81.4	21	3.9

4.2. อภิปรายผลการทดลอง

4.2.1 การเปรียบเทียบคุณสมบัติทางกายภาพของน้ำมันดีเซลหมุนเร็วก่อนและหลังทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน

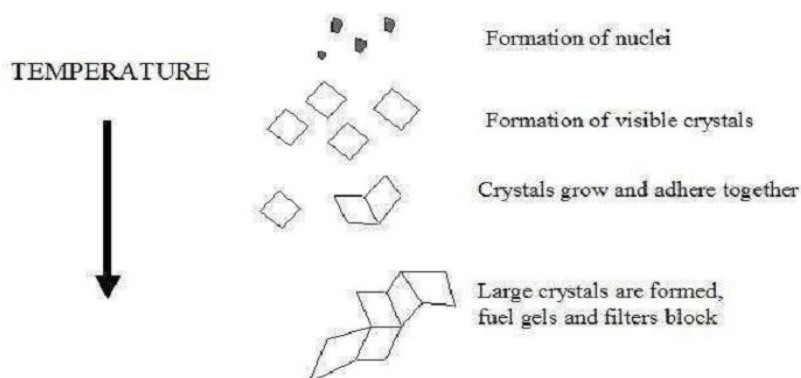
หลังจากกำจัดกำมะถันในน้ำมันดีเซลโดยออกซิเดทีฟดีซัลเฟอร์ไรเซชันแล้ว ส่งผลให้คุณสมบัติทางกายภาพของน้ำมันดีเซลบางอย่างเปลี่ยนแปลงไป เช่น ปริมาณกำมะถันลดลงอย่างชัดเจนแต่จุดไหลเทมีค่าสูงขึ้นเนื่องจากปฏิกิริยาออกซิเดชัน ได้กำจัด สารอะโรมาติก ออกจากน้ำมันดีเซล จากการศึกษาของ Amir และ William (1987) รายงานว่าเมื่อใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นตัวออกซิแดนซ์มีความเหมาะสมสำหรับกำจัดสารประกอบกำมะถันประเภทอะโรมาติก ซึ่งเมื่อผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชันแล้วส่งผลให้สารอะโรมาติกในน้ำมันดีเซลหมุนเร็วบางส่วนถูกกำจัดไปด้วยส่งผลให้ จุดไหลเทของน้ำมันดีเซลสูงขึ้นแสดงได้ดังรูปที่ 4.1



รูปที่ 4.1 แสดงผลปฏิกิริยาออกซิเดชันต่อจุดไหลเทของน้ำมันดีเซลหมุนเร็ว

จุดไหลเทเป็นอุณหภูมิต่ำสุดที่ของเหลวสามารถไหลเท หรือไหลผ่านภายใต้สภาพจำเพาะ ซึ่งเมื่ออุณหภูมิต่ำกว่าจุดไหลเทจะเกิดการรวมตัวของ N-paraffin (wax) จะรวมตัวเป็นโครงร่าง ผลึกจนสามารถมองเห็นได้ แสดงได้ดังรูปที่ 4.2

N-paraffin (Wax) Growth In Petroleum Products



รูปที่ 4.2 แสดงผลการรวมตัวของ N-paraffin (wax) ในน้ำมันดีเซลหมุนเร็ว [21]

โดยทั่วไปน้ำมันดีเซลและน้ำมันเตามีส่วนผสมของ N-paraffin (wax) ซึ่งมีลักษณะเป็นของเหลวละลายในน้ำมันเชื้อเพลิงเป็นองค์ประกอบสำคัญของน้ำมันเชื้อเพลิง เพราะช่วยเพิ่มค่า cetane ในน้ำมันดีเซลอย่างไรก็ตาม เมื่อน้ำมันเชื้อเพลิงมีอุณหภูมิต่ำลง N-paraffin (wax) จะกลายเป็นผลึกและผลึกจะอุดตันได้กรองเครื่องยนต์ ถ้าอุณหภูมิต่ำลงมากๆ N-paraffin (wax) จำนวนมากจะหยุดการไหลผ่านของน้ำมันเชื้อเพลิง

สารประกอบอะโรมาติกเป็นไฮโดรคาร์บอนที่มีโครงสร้างเป็นวง เช่น เบนซีน (C_6H_6) อะโรมาติกเป็นสารที่ไม่อินทรีย์ แต่มีความเสถียร เนื่องจากสามารถเกิดการรีไซเคิลได้โดยมาก สารประกอบอะโรมาติกเป็นไฮโดรคาร์บอนที่มี จุดเดือดต่ำเหมาะสมที่จะใช้เป็นตัวทำละลายที่ดี ซึ่งสามารถแสดงสมบัติบางประการของสารประกอบอะโรมาติกได้ดังตารางที่ 4.10

ตารางที่ 4.10 แสดงสมบัติบางประการของสารประกอบอะโรมาติก[2]

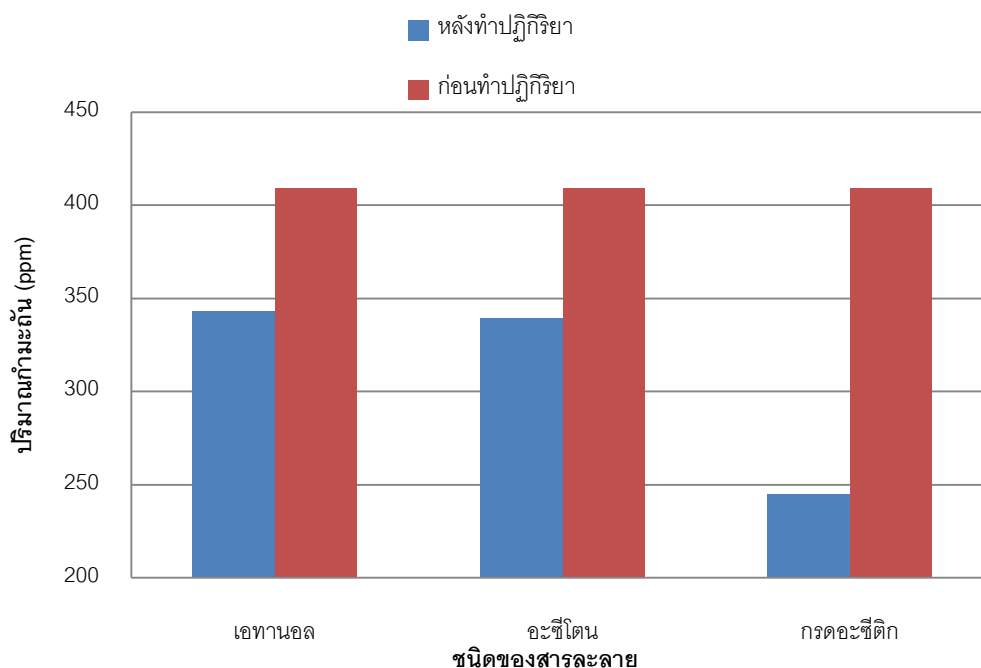
ชื่อ	สูตรโมเลกุล	จุดเดือด ($^{\circ}C$)	จุดหลอมเหลว ($^{\circ}C$)
เบนซีน	C_6H_6	80.1	5.5
โทลูอีน	C_7H_8	110.6	-95.0
สไตรีน	C_8H_8	146	-

แนฟทา	C10H8	218	80.5
-------	-------	-----	------

แต่เมื่อผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชันที่มีกรดอะซีติกเป็นตัวทำละลายแล้วส่งผลให้สารอะโรมาติกที่เป็นตัวทำละลายที่ดีในน้ำมันดีเซลหมุนเร็วบางส่วนถูกกำจัดไป ส่งผลให้ N-paraffin (wax) สามารถรวมตัวกันได้ง่ายขึ้นทำให้จุดไหลเทของน้ำมันดีเซลสูงขึ้น

4.2.2 ผลของสารละลายที่ใช้ในการสกัดสำหรับกำจัดกำมะถันโดยวิธีออกซิเดชันระหว่างเอทานอลกรดอะซีติก และอะซีโตน

จากผลการทดลอง พบว่าการใช้สารละลายกรดอะซีติกมีความในการกำจัดกำมะถันในน้ำมันดีเซลได้หมุนเร็วได้มากที่สุด รองลงมาคือ สารละลายอะซีโตนและเอทานอลมีความสามารถในการกำจัดกำมะถันต่ำที่สุด แสดงได้ดังรูปที่ 4.3



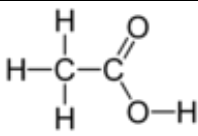
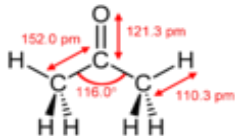
รูปที่ 4.3 แสดงผลการกำจัดกำมะถันในน้ำมันดีเซลโดยใช้ตัวทำละลายที่แตกต่างกัน คือ สารละลายเอทานอลอะซีโตนและกรดอะซีติก

ในการทดลองนี้อาศัยหลักการใช้ตัวออกซิแดนส์ในการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันกับสารประกอบกำมะถันให้เปลี่ยนรูปเป็นสารประกอบซัลฟอกไซด์และซัลโฟน ที่มีความเป็นขั้วและจุดเดือดสูงขึ้น ต่างจากสารประกอบกำมะถันเดิมที่เป็นสารประกอบไม่มีขั้ว หลังจากนั้นจะใช้

สารละลายในการสกัดสารประกอบกำมะถันที่อยู่ในรูปของซัลฟอกไซด์และซัลโฟนออกจากร้ำมันดีเซลซึ่งในการทดลองนี้ ใช้ตัวทำละลายที่มีขั้วต่างกันในการสกัดสารประกอบซัลฟอกไซด์และซัลโฟนออกจากร้ำมันดีเซล ผลการทดลอง พบว่า สารละลายที่มีขั้วสามารถสกัดเอากำมะถันออกจากน้ำมันดีเซลมาอยู่ในชั้นของตัวทำละลายได้โดยกรดอะซิติกซึ่งมีความมีขั้วมาก จะสามารถกำจัดกำมะถันออกจากน้ำมันดีเซลได้มากที่สุดตามด้วย อะซีโตนและเอทานอลตามลำดับ

เมื่อใช้เหตุผลเรื่องความมีขั้ว [23] มาอธิบายว่าทำไมสารละลายกรดอะซิติกมีความสามารถในการกำจัดกำมะถันในน้ำมันดีเซลได้มากที่สุด สามารถ อธิบายได้ เนื่องจากสารละลายกรดอะซิติกมีค่าความมีขั้วสูงกว่า เอทานอลและ อะซีโตน ตามลำดับ แต่ความมีขั้ว ไม่สามารถอธิบายได้ว่าทำไม สารละลายอะซีโตนมีความสามารถกำจัดกำมะถันได้มากกว่าสารละลาย เอทานอล เนื่องจาก สารละลาย อะซีโตนมี ค่าความมีขั้วต่ำกว่า สารละลาย เอทานอลความมีขั้ว ของสารละลายเกิดจากโมเลกุลของสารประกอบ อะตอมที่มีค่า EN ต่างกัน มีการดึงอิเล็กตรอนทำให้เกิดขั้วขึ้นโดยคิดจาก ไดโพลโมเมนต์สุทธิของโมเลกุล (เป็นผลรวมแบบ vector) ของขั้วของพันธะ ซึ่งพบว่าเราไม่สามารถอธิบายได้ว่าทำไมสารละลาย อะซีโตนมีความสามารถกำจัดกำมะถันได้มากกว่าสารละลายเอทานอลแต่ในส่วนของสารละลายกรดอะซิติกมีความสามารถในการกำจัดกำมะถันในน้ำมันดีเซลได้มากที่สุดเป็นไปตามข้อสันนิษฐานดังกล่าว โดยสารละลายกรดอะซิติกมีค่าความมีขั้วสูงกว่าเอทานอลและอะซีโตน ตามลำดับ จึงมีความสามารถในการกำจัดซัลโฟนได้มากกว่าด้วยซึ่งสามารถแสดงค่าความมีขั้วของสารละลายเอทานอลอะซีโตน และกรดอะซิติกได้ดังตารางที่ 4.11

ตารางที่ 4.11 แสดงค่าความมีขั้วของสารละลายเอทานอลอะซีโตน และกรดอะซิติก [23]

สารเคมี	โครงสร้าง	ค่าความมีขั้ว
กรดอะซิติก		6.2
อะซีโตน		5.1

เอทานอล	$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} $	5.2
---------	---	-----

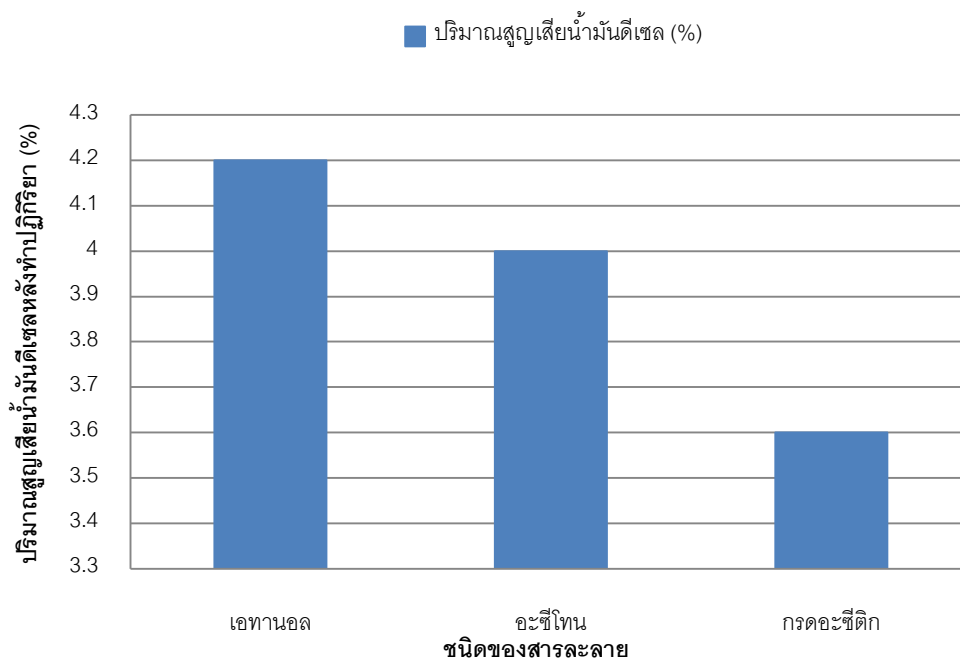
แต่เมื่อศึกษาข้อมูลเชิงลึกจากบทความที่เกี่ยวข้อง [22] พบว่าความสามารถในการละลายมีส่วนเกี่ยวข้องกับการสกัดสารประกอบซัลฟอกไซด์และซัลโฟนออกจากน้ำมันดีเซลไปยังชั้นของตัวทำละลายพบว่าสารละลายที่ใช้ในการทดลองมีความสามารถในการละลายของแตกต่างกันซึ่งสามารถแสดงความสามารถในการละลายของสารละลายเอทานอลอะซีโตน และกรดอะซีติกได้ดังตารางที่ 4.12

ตารางที่ 4.12 แสดงค่าความสามารถในการละลายของเอทานอลอะซีโตน และกรดอะซีติก [22]

สารละลาย	ความสามารถในการละลายที่ อุณหภูมิ 25 °C (กรัม/100 มิลลิลิตรของ สารละลาย)	ความสามารถในการละลายที่ อุณหภูมิ 65-70 °C (กรัม/100 มิลลิลิตรของ สารละลาย)
เอทานอล	-	10.6
อะซีโตน	15.36	25.3
กรดอะซีติก	21.2	33.3

ซึ่งพบว่าตัวทำละลายกรดอะซีติกมีความสามารถในการละลายสารประกอบซัลฟอกไซด์และซัลโฟนจากน้ำมันดีเซลสูงสุดที่อุณหภูมิ 25 °C ถึง 21.2 กรัม /100 มิลลิลิตรของสารละลาย รองลงมาคือ อะซีโตน 15.36 กรัม /100 มิลลิลิตรของสารละลาย และเอทานอลไม่ควรใช้เพราะมีความสามารถในการละลายน้อยมากจึงไม่สามารถกำจัดกำมะถันออกจากน้ำมันดีเซลได้ จากการ

ทดลองพบว่าเอทานอลสามารถละลายซัลฟอกไซด์และซัลโฟนออกได้เนื่องจากเอทานอลมีความมีขั้วจึงมีความสามารถละลายซัลฟอกไซด์และซัลโฟนออกจากร้ำมันดีเซลและการใช้กรดอะซีติกเป็นตัวทำละลายมีปริมาณสูญเสียน้ำมันดีเซลหลังจากทำปฏิกิริยาออกซิเดชันน้อยกว่าเอทานอลและอะซิโตนเป็นตัวทำละลาย แสดงผลได้ดังรูปที่ 4.4

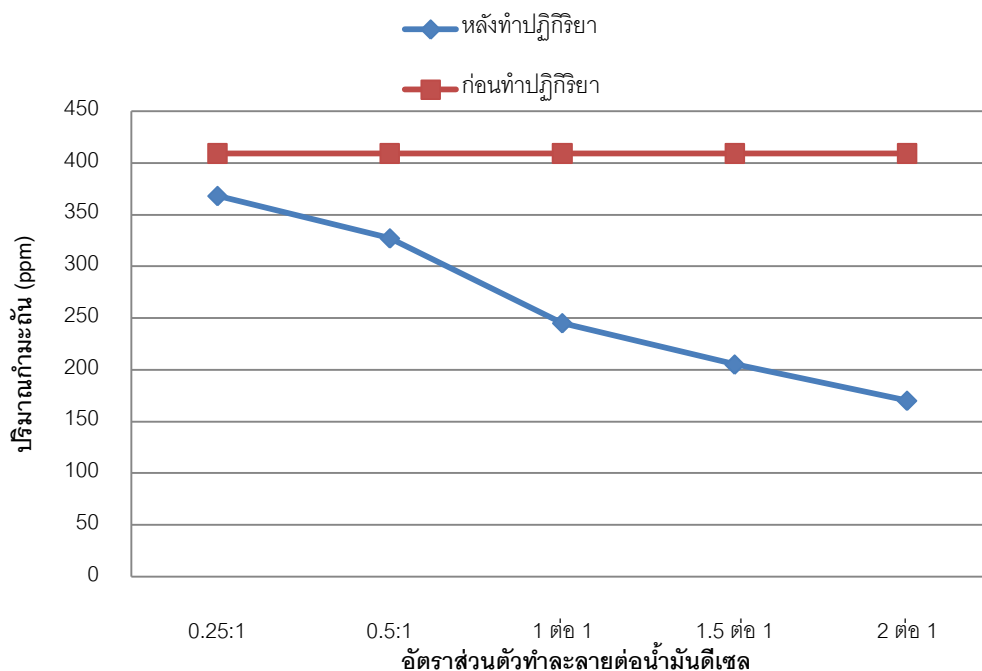


รูปที่ 4.4 แสดงผลของสารละลายที่ใช้ในการสกัด ระหว่างเอทานอลอะซิโตน และกรดอะซีติกต่อปริมาณสูญเสียน้ำมันดีเซล (%) หลังทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน

แสดงให้เห็นว่าการใช้กรดอะซีติกเป็นตัวทำละลายมีการสูญเสียน้ำมันดีเซลน้อยที่สุดหลังเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน

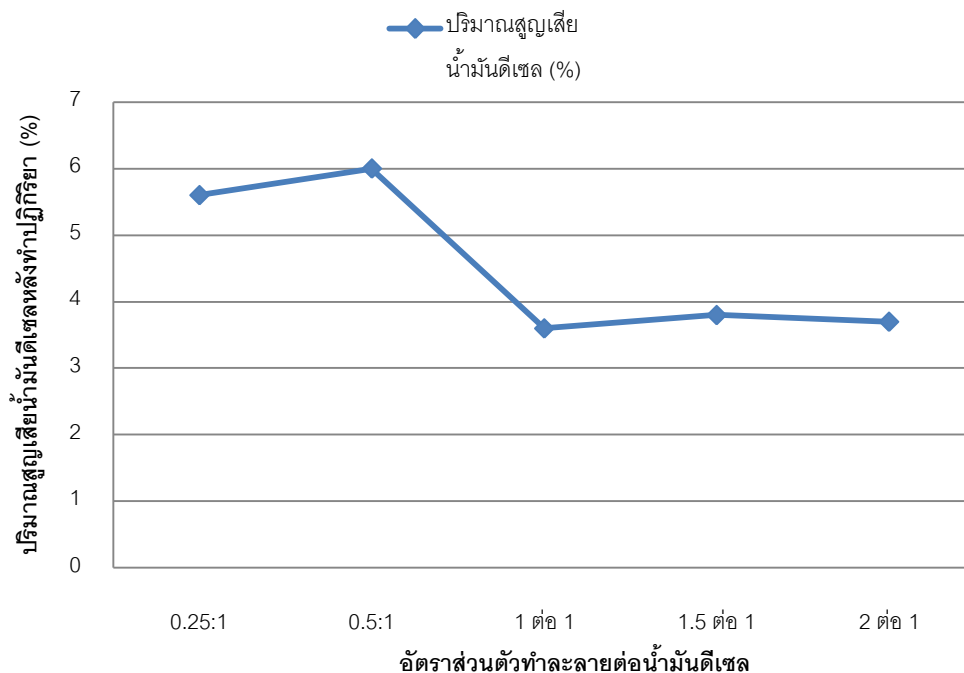
4.2.3 ผลของอัตราส่วนตัวทำละลายกรดอะซีติกต่อน้ำมันดีเซลสำหรับกำจัดกัมมะถันโดยวิธีออกซิเดชันระหว่างค่า 0.25:1 0.5:11:11.5:1 และ 2:1

จากผลการทดลอง พบว่าที่อัตราส่วนตัวทำละลายต่อน้ำมันดีเซลเท่ากับ 2:1 มีความสามารถในการกำจัดกัมมะถันมากที่สุดแสดงได้ดังรูปที่ 4.5



รูปที่ 4.5 แสดงผลของอัตราส่วนตัวทำละลายกรดอะซิติกต่อน้ำมันดีเซลระหว่างค่า 0.25:1 0.5:1 1:1 1.5:1 และ 2:1 ต่อการกำจัดกำมะถัน

เนื่องมาจากยิ่งปริมาณตัวทำละลายมากยิ่งขึ้นสามารถละลายสารประกอบกำมะถันซึ่งเปลี่ยนรูปเป็นสารประกอบซัลฟอกไซด์หรือซัลโฟนที่มีความเข้มข้นออกจากเนื่อน้ำมันดีเซลได้มากเช่นกัน ซึ่งอัตราส่วนตัวทำละลายต่อน้ำมันดีเซลต้องอยู่ในช่วงที่เหมาะสม น้อยเกินไปจะไม่สามารถละลายสารประกอบซัลฟอกไซด์หรือซัลโฟนในเนื่อน้ำมันดีเซลได้ทั้งหมด แต่ถ้าอัตราส่วนตัวทำละลายต่อน้ำมันดีเซลมากกว่า 1:1 จะเป็นปริมาณที่มากเกินไปไม่เหมาะสมกับการใช้ในอุตสาหกรรมจริงเพราะต้องใช้ปริมาณตัวทำละลายปริมาณมากซึ่งต้องใช้ค่าใช้จ่ายปริมาณมากและเป็นการยากจะหาตัวทำละลายปริมาณมากสำหรับปฏิกิริยาดังกล่าว และสามารถแสดงผลของอัตราส่วนตัวทำละลายกรดอะซิติกต่อน้ำมันดีเซลระหว่างค่า 0.25:1, 0.5:1 1:1 1.5:1 และ 2:1 ต่อปริมาณสูญเสียเนื่อน้ำมันดีเซล ได้ดังรูปที่ 4.6

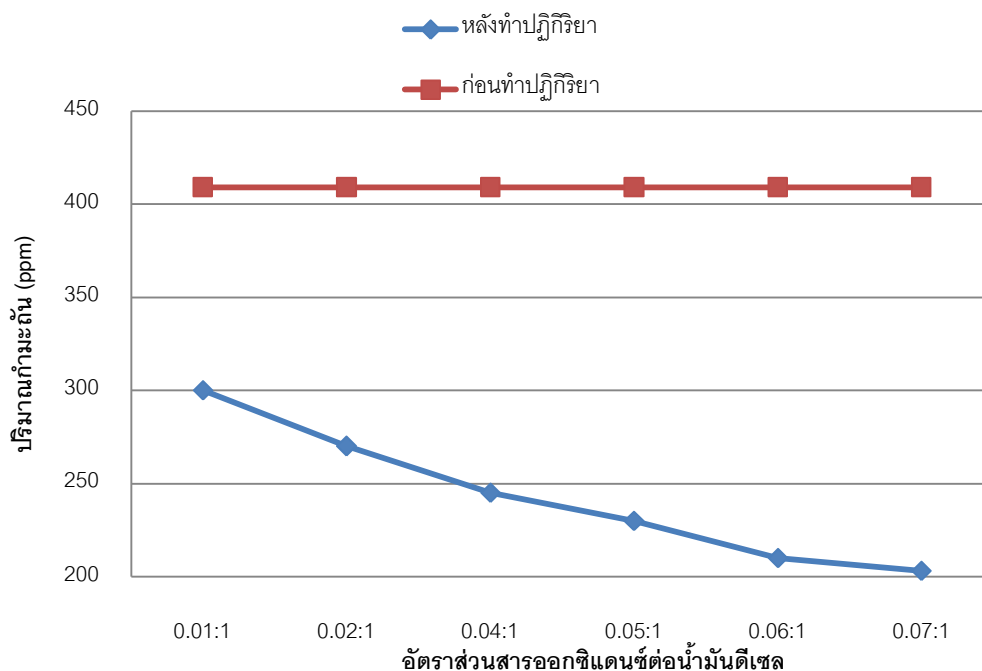


รูปที่ 4.6 แสดงผลของอัตราส่วนตัวทำละลายกรดอะซิติกต่อน้ำมันดีเซลระหว่างค่า 0.25:1, 0.5:1 1:1 1.5:1 และ 2:1 ต่อปริมาณสูญเสียน้ำมันดีเซล (%) หลังทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน

จะเห็นว่าปริมาณตัวทำละลายน้อยจะสูญเสียปริมาณน้ำมันดีเซลมากกว่าปริมาณตัวทำละลายมากเนื่องมาจากน้ำมันดีเซลบางส่วนละลายไปกับชั้นตัวทำละลายที่มีปริมาณน้อยและยากที่จะแยกน้ำมันดีเซลออกจากตัวทำละลาย ทำให้สูญเสียน้ำมันดีเซลบางส่วนไปกับชั้นของตัวทำละลาย แต่เมื่อใช้ตัวทำละลายปริมาณมาก หลังจากทำปฏิกิริยาออกซิเดชันแล้วจะแบ่งแยกชั้นระหว่างตัวทำละลายและน้ำมันดีเซลอย่างชัดเจนจึงง่ายต่อการแยกน้ำมันดีเซลออกจากตัวทำละลายทำให้ปริมาณสูญเสียน้ำมันดีเซลน้อยกว่าใช้ปริมาณตัวทำละลายน้อย

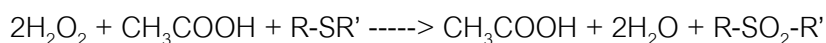
4.2.4 ผลของอัตราส่วนสารออกซิแดนต์ต่อน้ำมันดีเซลสำหรับกำจัดกำมะถันโดยวิธีออกซิเดชันระหว่างค่า 0.01:1, 0.02:1, 0.03:1, 0.04:1 0.05:1 0.06:1 และ 0.07:1

จากผลการทดลอง พบว่าที่อัตราส่วนของตัวออกซิแดนต์ต่อปริมาณของน้ำมันดีเซลเท่ากับ 0.07:1 ให้ผลในการกำจัดปริมาณกำมะถันของน้ำมันดีเซลได้มากที่สุดแสดงได้ดังรูปที่ 4.7



รูปที่ 4.7 แสดงผลของอัตราส่วนสารออกซิแดนซ์ต่อน้ำมันดีเซลระหว่างค่า 0.01:1, 0.02:1, 0.03:1, 0.04:1 0.05:1 0.06:1 และ 0.07:1 ต่อการกำจัดกำมะถัน

จากการทดลองพบว่ายิ่งเพิ่มปริมาณอัตราส่วนของตัวออกซิแดนซ์ต่อปริมาณของน้ำมันดีเซล จะเพิ่มปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารประกอบกำมะถัน ซึ่งช่วยเปลี่ยนรูปสารประกอบกำมะถันที่มีจุดเดือดและความมีขี้ตัวให้เป็นสารประกอบซัลฟอกไซด์และซัลโฟนที่มีจุดเดือดและความมีขี้สูง ง่ายที่จะสกัดออกด้วยตัวทำละลายที่มีขี้ เป็นเหตุให้ยิ่งเพิ่มปริมาณอัตราส่วนของตัวออกซิแดนซ์ต่อปริมาณของน้ำมันดีเซลยังสามารถกำจัดปริมาณกำมะถันได้มาก สามารถแสดงโครงสร้างของปฏิกิริยาออกซิเดชันสารประกอบกำมะถันในน้ำมันดีเซลโดยใช้เปอร์ออกไซด์เป็นตัวออกซิแดนซ์ ได้ดังสมการ



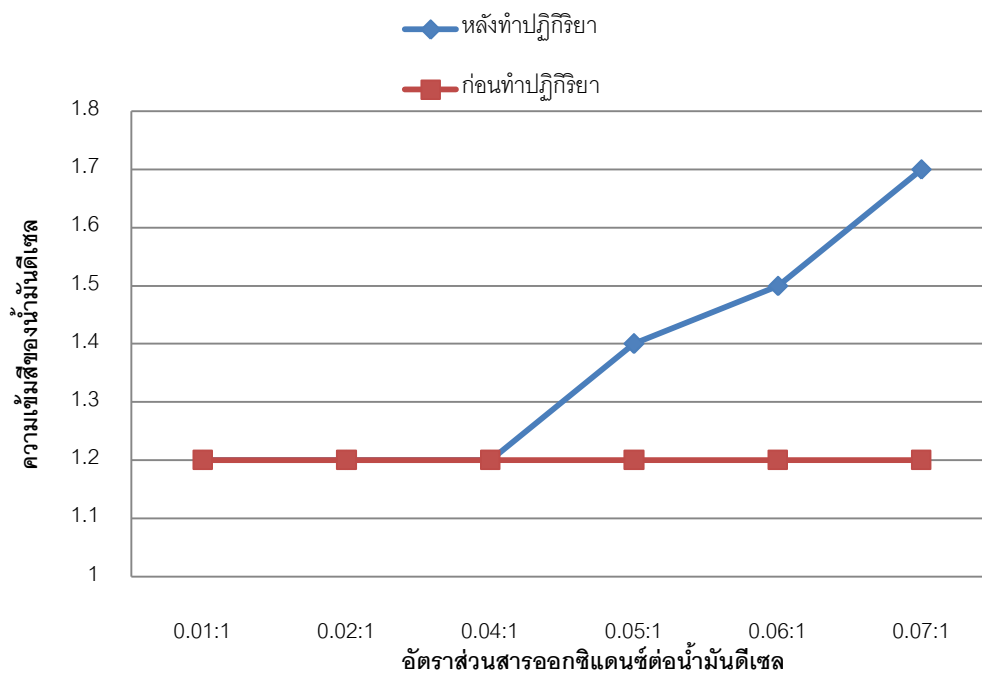
จากโครงสร้างปฏิกิริยาจะเห็นว่า หนึ่งโมลของตัวออกซิแดนซ์จะทำปฏิกิริยากับหนึ่งโมลของสารประกอบกำมะถันเปลี่ยนรูปเป็นเป็น สารประกอบซัลฟอกไซด์ และเมื่อใช้สองโมลของตัวออกซิแดนซ์กับสารประกอบกำมะถันหนึ่งจะเปลี่ยนรูปเป็นสารประกอบซัลโฟน ปริมาณไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์มีผลต่อปฏิกิริยาออกซิเดชันอย่างมากโดยยิ่งใช้ปริมาณไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์มาก ยิ่งเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันมากช่วยในการเปลี่ยนรูปสารประกอบกำมะถันที่มีจุดเดือดและความมีขี้ตัวให้เป็นสารประกอบซัลฟอกไซด์และซัลโฟนที่มีจุดเดือดและความมีขี้สูง ง่ายที่จะสกัดออก

ด้วยตัวทำละลายที่มีขี้ เพราะว่สารประกอบกำมะถันเปลี่ยนรูปเป็นสารที่มีขี้มากกว่าในน้ำมันดีเซลจึงถูกสกัดออกโดยตัวทำละลายที่มีขี้มากกว่า ดังนั้นจึงช่วยเพิ่มปริมาณสารประกอบกำมะถันที่ถูกกำจัดในชั้นตัวทำละลายกรดอะซิกแต่การใช้สารไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ปริมาณมากเกินไปจะเป็นผลเสียมากกว่าผลดี คือ จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่รุนแรง และส่งผลให้โมเลกุลของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนเกิดการออกซิไดซ์ ส่งผลให้สีของน้ำมันดีเซลเข้มขึ้น ในกระบวนการนี้เป็นการยากที่จะควบคุมปริมาณสารไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์สำหรับทำปฏิกิริยาออกซิเดชันกับสารประกอบกำมะถัน ดังนั้นจึงควรควบคุมปริมาณการใช้สารไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ให้พอดีกับปริมาณกำมะถันในน้ำมันดีเซลสามารถแสดงการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันส่งผลให้สีของน้ำมันดีเซลเข้มขึ้นได้ดังรูปที่ 4.8



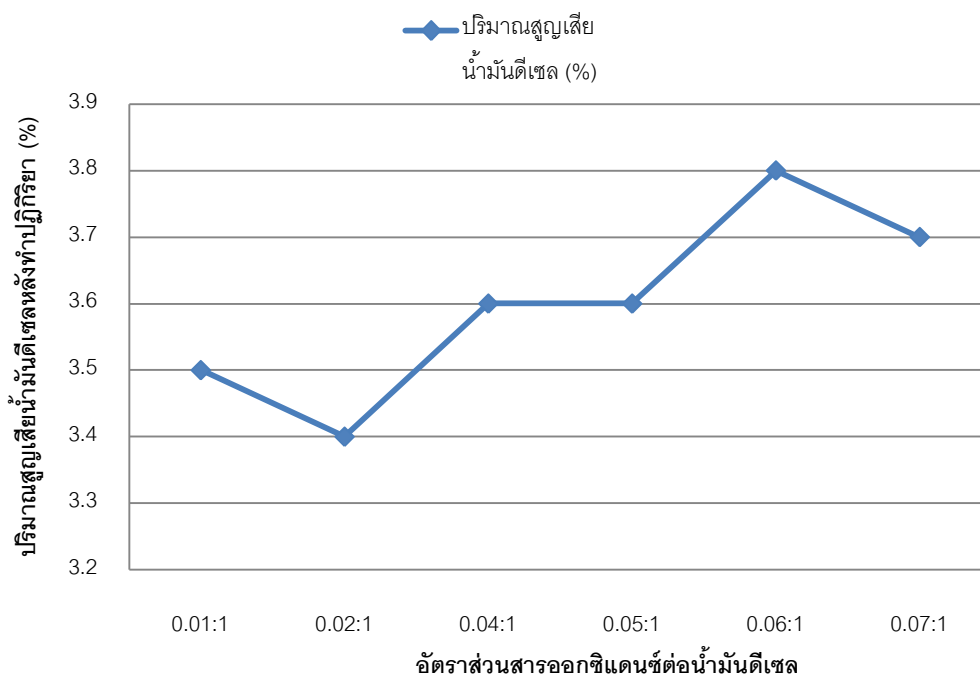
รูปที่ 4.8 แสดงการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในน้ำมันดีเซล [21]

จากการทดลอง พบว่า เมื่อใช้สารไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่อัตราส่วนของตัวออกซิแดนต์ต่อปริมาณของน้ำมันดีเซล มากกว่า 0.05:1 สีของน้ำมันดีเซลจะเริ่มเข้มและเข้มที่สุดเมื่อใช้สารไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่อัตราส่วนของตัวออกซิแดนต์ต่อปริมาณของน้ำมันดีเซล มากกว่า 0.07:1 แต่เมื่อใช้สารไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่อัตราส่วนของตัวออกซิแดนต์ต่อปริมาณของน้ำมันดีเซล มากกว่า 0.04:1 ไม่ส่งผลต่อสีของน้ำมันดีเซล ซึ่งผลการทดลองแสดงให้เห็นว่า ถ้าใช้สารไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์มากกว่าปริมาณกำมะถันจะทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันรุนแรงทำให้สีของน้ำมันดีเซลเข้มขึ้น สามารถแสดงผลของปริมาณสารออกซิแดนต์ที่ทำให้สีของน้ำมันดีเซลเข้มขึ้นได้ดังรูปที่ 4.9



รูปที่ 4.9 แสดงผลของอัตราส่วนสารออกซิแดนซ์ต่อน้ำมันดีเซลระหว่างค่า 0.01:1, 0.02:1, 0.03:1, 0.04:1 0.05:1 0.06:1 และ 0.07:1 ต่อความหนืดของน้ำมันดีเซล

ดังนั้นภาวะเหมาะสมที่สุด คือ ใช้อัตราส่วนของตัวออกซิแดนซ์ต่อปริมาณของน้ำมันดีเซลเท่ากับ 0.04:1 เนื่องจาก สามารถกำจัดกำมะถันได้ใกล้เคียงกับที่ 0.0 7:1 แต่ใช้ปริมาณตัวออกซิแดนซ์น้อยกว่าซึ่งช่วยประหยัดค่าใช้จ่ายและเป็นปริมาณตัวออกซิแดนซ์ที่มากที่สุดที่ใช้ทำปฏิกิริยาออกซิเดชันกับน้ำมันดีเซลแล้วสีของน้ำมันดีเซลไม่เปลี่ยนซึ่งเป็นปริมาณที่ทำปฏิกิริยาพอดีกับสารประกอบกำมะถันทำให้ไม่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันรุนแรงเมื่อพิจารณาถึงปริมาณสูญเสียน้ำมันดีเซลพบว่าปริมาณการเติมตัวออกซิแดนซ์ไม่มีผลต่อปริมาณการสูญเสียน้ำมันดีเซลเนื่องจากหลังเกิดปฏิกิริยาปริมาณการสูญเสียน้ำมันดีเซลใกล้เคียงกันสำหรับที่ภาวะอื่นๆ ที่เหมือนกันซึ่งแสดงผลได้ดังรูปที่ 4.10



รูปที่ 4.10 แสดงผลของอัตราส่วนสารออกซิแดนซ์ต่อน้ำมันดีเซลระหว่างค่า 0.0 1:1, 0.02:1, 0.03:1, 0.04:1 0.05:10.06:1 และ 0.07:1 ต่อปริมาณสูญเสียน้ำมันดีเซล (%) หลังทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน

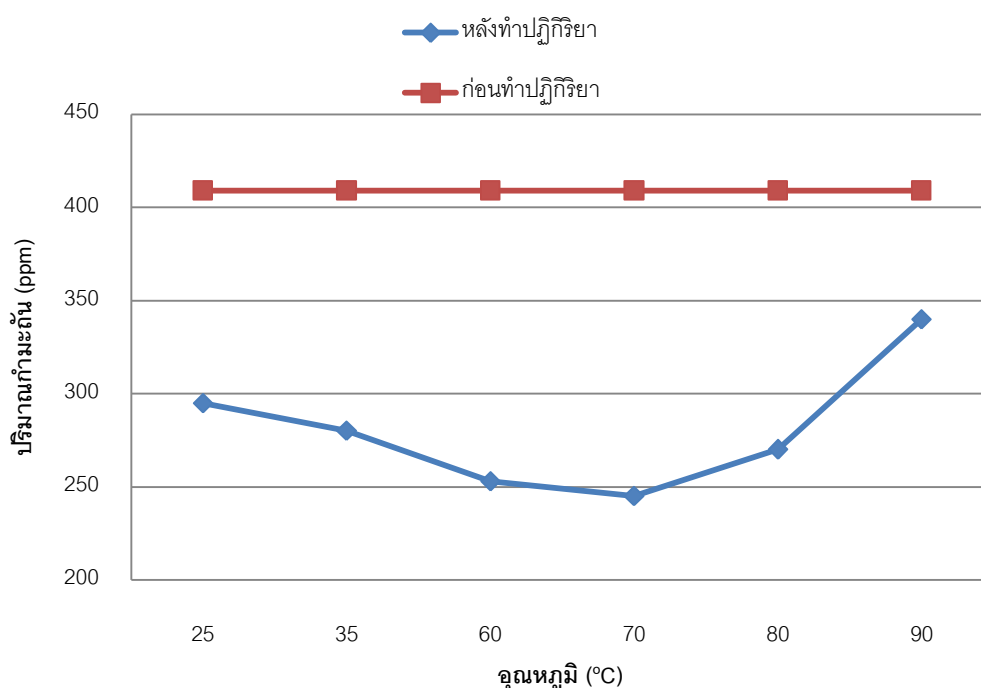
4.2.5 ผลของอุณหภูมิที่ 25 35 60 70 80 และ 90 °C สำหรับกำจัดกำมะถันโดยวิธีออกซิเดชัน

จากผลการทดลอง พบว่า ที่อุณหภูมิ 70 °C ปฏิกิริยาออกเดที่ฟิดีซัลเฟอร์โรเซชัน มีความสามารถในการกำจัดกำมะถันในน้ำมันดีเซลมากที่สุด เนื่องจาก ปฏิกิริยาออกเดที่ฟิดีซัลเฟอร์โรเซชันต้องการพลังงานเล็กน้อยในการกระตุ้นปฏิกิริยาซึ่งมีการทดสอบมาแล้วหลายครั้ง โดยงานวิจัยที่ผ่านมา [3] และข้อมูลจากการทดลองเรื่องผลของตัวทำละลายแสดงให้เห็นว่าการให้ความร้อนช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการละลายให้แก่สารละลาย ดังนั้นจึงยังสามารถละลายสารประกอบซัลฟอกไซด์และซัลฟอนออกจากเนื่อน้ำมันดีเซลได้มากเช่นกันแต่เมื่อให้ความร้อนจนถึงที่อุณหภูมิ 80 °C จะเกิดการระเหยของตัวทำละลายทำให้สามารถสกัดสารประกอบซัลฟอกไซด์และซัลฟอนออกจากเนื่อน้ำมันดีเซลได้น้อยลงและที่อุณหภูมิ 90 °C จะสามารถกำจัดกำมะถันได้น้อยที่สุดเนื่องจากหลังสิ้นสุดปฏิกิริยาออกซิเดชันเหลือปริมาณตัวทำละลายที่ใช้สกัดสารประกอบกำมะถันน้อยมาก ซึ่งสามารถแสดงจุดเดือดของตัวทำละลายกรดอะซีติก อะซีโตน และเอทานอลได้ดังตารางที่ 4.13

ตารางที่ 4.13 แสดงค่าจุดเดือดของสารละลายกรดอะซีติกอะซีโตนและเอทานอล [22]

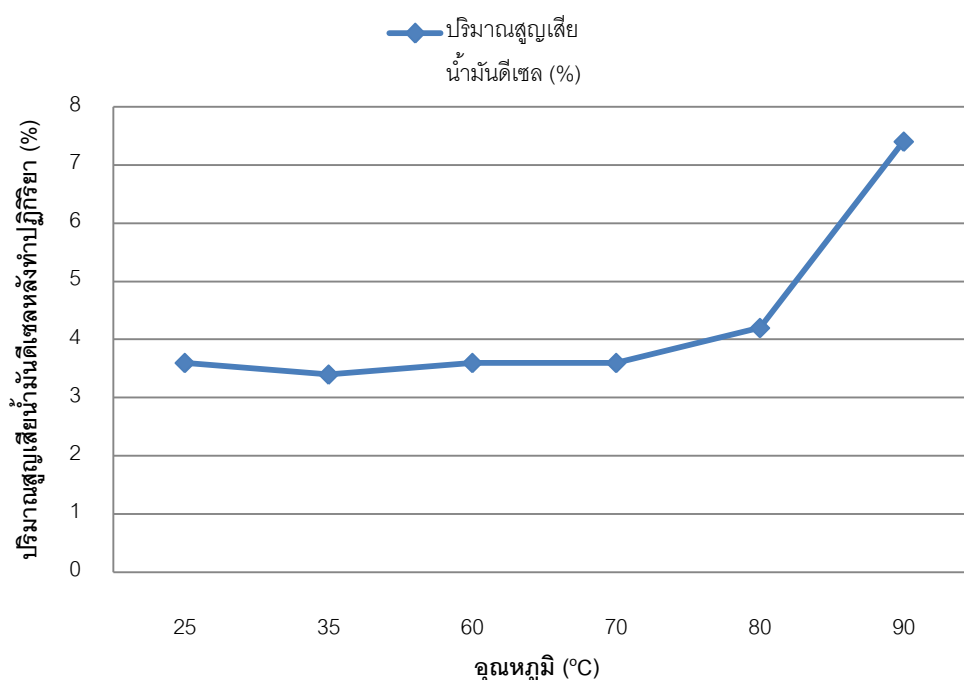
สารละลาย	จุดเดือด (องศาเซลเซียส)
กรดอะซีติก	118
อะซีโตน	56.5
เอทานอล	78

จากข้อมูลข้างต้นแสดงให้เห็นว่าอุณหภูมิส่งผลต่อประสิทธิภาพในการสกัดสารประกอบซัลฟอกไซด์และซัลโฟนของตัวทำละลาย หากใช้อุณหภูมิต่ำเกินไปจะทำให้ประสิทธิภาพในการละลายของสารละลายไม่เต็มที่ และอุณหภูมิสูงเกินไปทำให้ตัวทำละลายระเหย ดังนั้น จึงควรเลือกอุณหภูมิที่เหมาะสม ซึ่งจากการทดลองพบว่า ที่อุณหภูมิ 70 °C เป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมที่สุดในการละลายสารประกอบซัลฟอกไซด์และซัลโฟนและตัวทำละลายยังคงไม่ระเหย ซึ่งสามารถแสดงผลของอุณหภูมิต่อการกำจัดปริมาณกำมะถันในน้ำมันดีเซลได้ดังรูปที่ 4.11



รูปที่ 4.11 แสดงผลของอุณหภูมิที่ 25 35 60 70 80 และ 90 °C ต่อการกำจัดกำมะถันในน้ำมันดีเซล

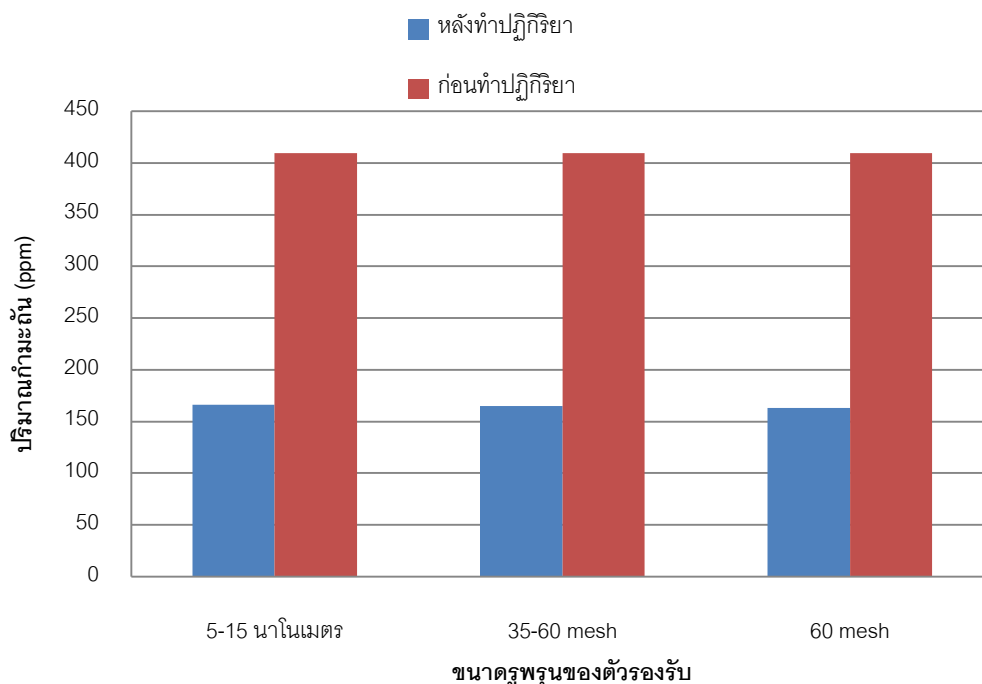
เมื่อพิจารณาปริมาณสูญเสียน้ำมันดีเซลหลังทำปฏิกิริยาออกซิเดชันพบว่าที่อุณหภูมิสูงมีปริมาณสูญเสียน้ำมันดีเซลมากกว่าที่อุณหภูมิต่ำเนื่องจากที่อุณหภูมิสูงเกิดการระเหยของตัวทำละลายทำให้หลังทำปฏิกิริยามีตัวทำละลายอยู่น้อย จึงสามารถแยกน้ำมันดีเซลออกจากตัวทำละลายได้ยากทำให้สูญเสียน้ำมันดีเซลบางส่วนไปกับชั้นของตัวทำละลายแสดงผลของอุณหภูมิต่อปริมาณสูญเสียน้ำมันดีเซลหลังทำปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ดังรูปที่ 4.12



รูปที่ 4.12 แสดงผลของอุณหภูมิต่ำ 25 35 60 70 80 และ 90 °C ต่อปริมาณสูญเสียน้ำมันดีเซล (%) หลังทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน

4.2.6 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาวาเนเดียมบนตัวรองรับซิลิกาที่มีขนาดรูพรุนแตกต่างกันสำหรับกำจัดกำมะถันโดยวิธีออกซิเดชัน

จากการทดลองพบว่าขนาดรูพรุนไม่มี นัยยะต่อประสิทธิภาพของ ปฏิกิริยาออกเดที่พีดี ซัลเฟอร์ไรเซชัน เนื่องจากใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวาเนเดียมบนตัวรองรับซิลิกาที่มีขนาดรูพรุน 5-15 นาโนเมตร ขนาดรูพรุน 35-60 mesh และ ขนาดรูพรุน 60 mesh ให้ผลการกำจัดกำมะถันในน้ำมันดีเซลใกล้เคียงกันซึ่งสามารถแสดงได้ดังรูปที่ 4.13



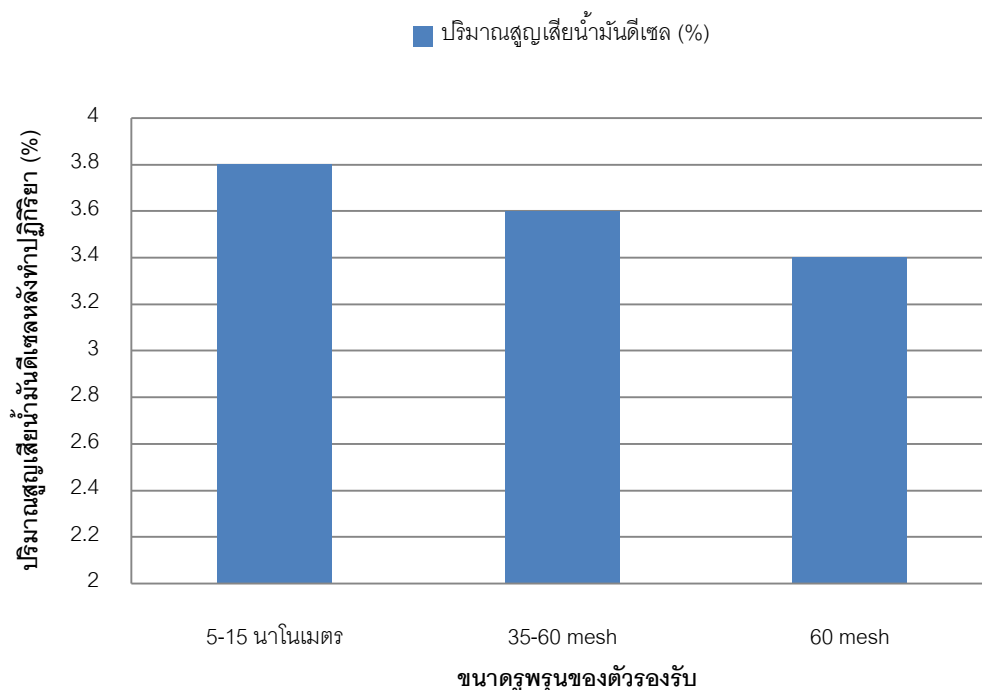
รูปที่ 4.13 แสดงผลของตัวเร่งปฏิกิริยาวาเนเดียมบนตัวรองรับซิลิกาที่มีขนาดรูพรุนแตกต่างกันต่อการกำจัดกำมะถัน

แต่เมื่อทำการวิเคราะห์พื้นที่ผิวโดยเทคนิคการดูดซับแก๊สไนโตรเจนพบว่า ตัวรองรับซิลิกาที่มีขนาดรูพรุน 60 mesh มีพื้นที่ผิวมากที่สุด แสดงผลได้ตามตารางที่ 4.14

ตารางที่ 4.14 แสดงผลของการวิเคราะห์พื้นที่ผิวโดยเทคนิคการดูดซับแก๊สไนโตรเจน

ชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา	พื้นที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยา (m ² /g)
ตัวรองรับซิลิกาขนาดรูพรุน 5-15 นาโนเมตร	311.2
ตัวรองรับซิลิกาขนาดรูพรุน 35-60 mesh	341.5
ตัวรองรับซิลิกาขนาดรูพรุน 60 mesh	432.5
ตัวเร่งปฏิกิริยาวาเนเดียมบน 5%w บนตัวรองรับซิลิกาขนาดรูพรุน 5-15 นาโนเมตร	221.8
ตัวเร่งปฏิกิริยาวาเนเดียมบน 5%w บนตัวรองรับซิลิกาขนาดรูพรุน 35-60 mesh	228
ตัวเร่งปฏิกิริยาวาเนเดียมบน 5%w บนตัวรองรับซิลิกาขนาดรูพรุน 60 mesh	308.9

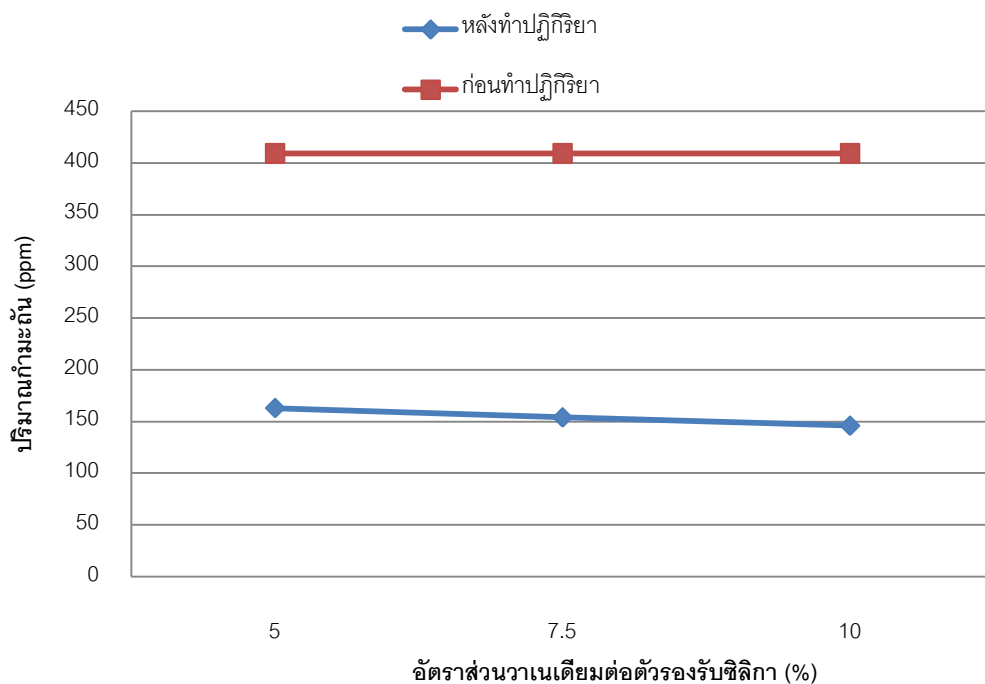
เมื่อพิจารณาถึงการสูญเสียน้ำมันดีเซลเนื่องจากหลังเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันพบว่าขนาดรูพรุนที่แตกต่างกันไม่มีผลต่อปริมาณการ สูญเสียน้ำมันดีเซลเนื่องจากหลังเกิดปฏิกิริยาปริมาณการ สูญเสียน้ำมันดีเซลใกล้เคียงกันที่ภาวะอื่นๆ ที่เหมือนกัน ซึ่งแสดงผลได้ตามรูปที่ 4.14



รูปที่ 4.14 แสดงผลของตัวเร่งปฏิกิริยาแวนเนเดียมบนตัวรองรับซิลิกาที่มีขนาดรูพรุนแตกต่างกันต่อปริมาณสูญเสียน้ำมันดีเซล (%) หลังทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน

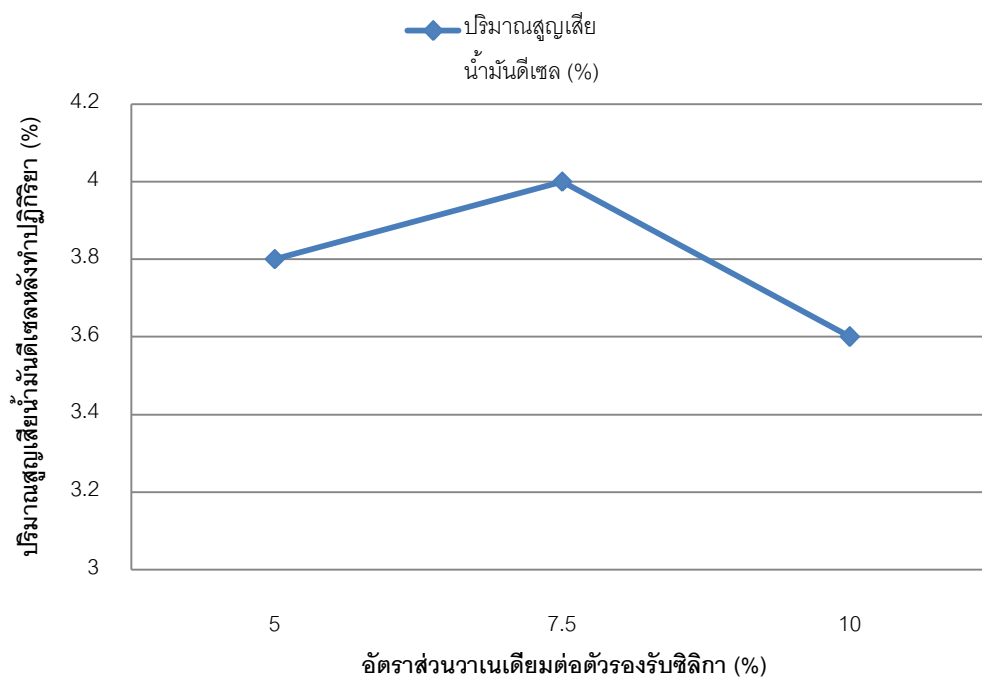
4.2.7 ผลของอัตราส่วนแวนเดียมต่อตัวรองรับซิลิกา 5, 7.5 และ 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักสำหรับกำจัดกำมะถันโดยวิธีออกซิเดชัน

จากผลการทดลอง พบว่าใส่ปริมาณแวนเดียมต่อตัวรองรับซิลิกา 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จะสามารถกำจัดกำมะถันได้มากที่สุด เนื่องจากตัวรองรับมีปริมาณโลหะว่องไวมากสามารถช่วยให้เกิดปฏิกิริยาได้มากขึ้นเช่นกันแต่ที่เหมาะสมที่สุด คือ ใส่ปริมาณแวนเดียมต่อตัวรองรับซิลิกา 7.5 เปอร์เซ็นต์เนื่องจาก สามารถกำจัดกำมะถันได้ใกล้เคียงกับที่ 10 เปอร์เซ็นต์แต่ใช้ปริมาณตัวแวนเดียมน้อยกว่าซึ่งช่วยประหยัดค่าใช้จ่าย สามารถแสดงผลของอัตราส่วนแวนเดียมต่อตัวรองรับซิลิกาต่อการกำจัดกำมะถัน ได้ดังรูปที่ 4.15



รูปที่ 4.15 แสดงผลของอัตราส่วนวาเนเดียมต่อตัวรองรับซิลิกา 5, 7.5 และ 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักต่อการกำจัดกำมะถัน

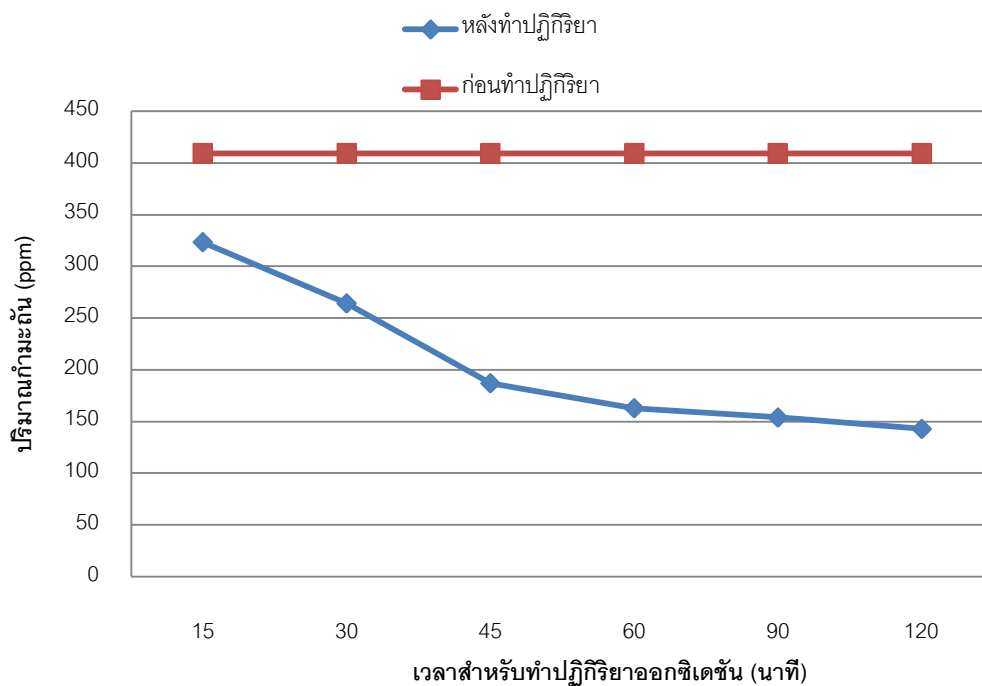
เมื่อพิจารณาถึงการสูญเสียน้ำมันดีเซลหลัง จากเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันพบว่าอัตราส่วนวาเนเดียมต่อตัวรองรับซิลิกา ไม่มีผลต่อปริมาณการ สูญเสียน้ำมันดีเซลเนื่องจากหลังเกิดปฏิกิริยาปริมาณการ สูญเสียน้ำมันดีเซลใกล้เคียงกันที่ภาวะอื่นๆ ที่เหมือนกัน สามารถแสดงได้ดังรูปที่ 4.16



รูปที่ 4.16 แสดงผลของอัตราส่วนวานเนเดียมต่อตัวรองรับซิลิกา 5, 7.5 และ 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักต่อปริมาณสูญเสียน้ำมันดีเซล (%) หลังทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน

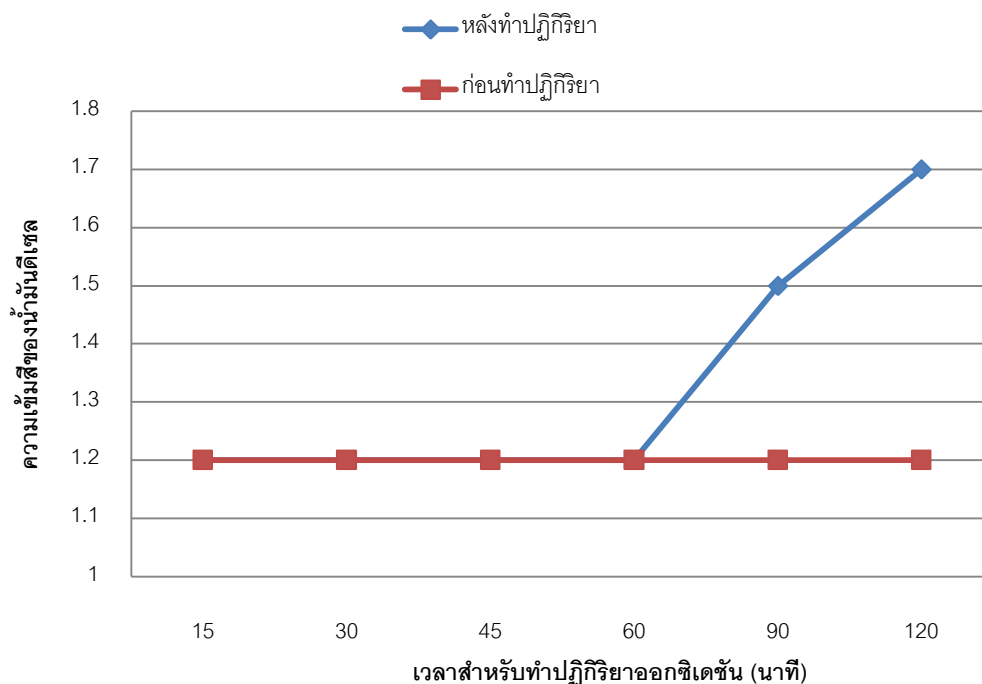
4.2.8 ผล การทดลองเพื่อหาเวลาที่เหมาะสม สำหรับกำจัดกำมะถันโดยวิธีออกซิเดชันที่ 15 30 45 60 90 และ 120 นาที

จากการทดลอง พบว่า ยิ่งให้เวลาสำหรับทำปฏิกิริยาออกซิเดชันมากเท่าไร ยิ่งทำให้สารประกอบกำมะถันเปลี่ยนรูปเป็นสารประกอบซัลฟอกไซด์และซัลโฟนได้มากยิ่งขึ้นและสามารถสกัดออกได้ง่ายโดยสารละลายที่มีขี้ เนื่องจากจากการทดลองได้ทำการเติมสารออกซิเดชันในปฏิกิริยาออกซิเดชัน ซึ่งสารออกซิเดชันบางส่วนที่เหลืออยู่สามารถทำปฏิกิริยากับสารประกอบกำมะถันต่อได้ ซึ่งจากการทดลองจะเห็นว่าที่เวลาทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน 120 นาที สามารถกำจัดกำมะถันได้มากที่สุด และสามารถกำจัดกำมะถันได้น้อยลงเมื่อให้เวลาทำปฏิกิริยาออกซิเดชันน้อยลง สามารถแสดงผลของเวลาทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน 15 30 45 60 90 และ 120 นาทีต่อการกำจัดกำมะถันได้ดังรูปที่ 4.17



รูปที่ 4.17 แสดงผลของเวลาทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน 15 30 45 60 90 และ 120 นาทีต่อการกำจัดกำมะถัน

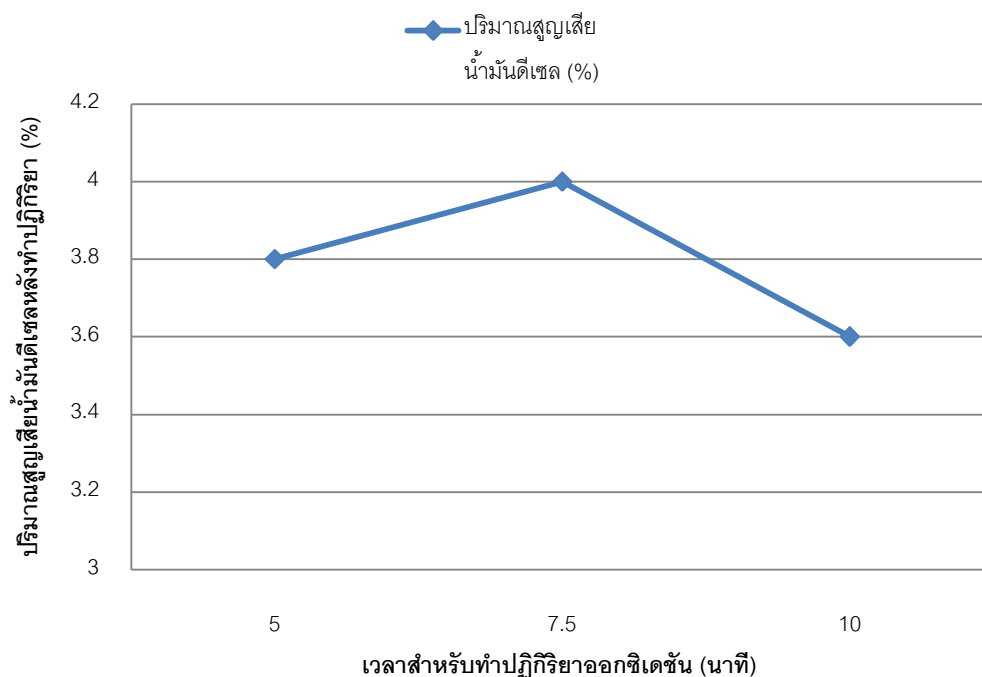
แต่เมื่อพิจารณาถึงเวลาที่ส่งผลกระทบต่อสีของน้ำมันดีเซล พบว่า เวลาที่มีผลกระทบต่อสีของน้ำมันดีเซล ยิ่งใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันนาน ยิ่งทำให้สีของน้ำมันดีเซลเข้มขึ้น โดยน้ำมันดีเซลจะเริ่มเข้มขึ้นหลังจากทำปฏิกิริยาแล้ว 90 นาที และน้ำมันดีเซลจะเข้มที่สุดที่ 120 นาที สามารถแสดงผลของเวลาทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน 15 30 45 60 90 และ 120 นาทีต่อความเข้มสีของน้ำมันดีเซลได้ดังรูปที่ 4.18



รูปที่ 4.18 แสดงผลของเวลาทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน 15 30 45 60 90 และ 120 นาทีต่อความเข้มข้นของน้ำมันดีเซล

ดังนั้นเวลาที่เหมาะสมสำหรับทำปฏิกิริยาออกซิเดชันแล้วกำจัดกำมะถันได้มากที่สุดโดยไม่ทำให้สีของน้ำมันดีเซลเปลี่ยนแปลง คือที่ 60 นาที ซึ่งเป็นเวลาที่ทำปฏิกิริยาออกซิเดชันแล้วสามารถกำจัดกำมะถันได้ใกล้เคียงกับที่ 120 นาทีแต่ไม่กระทบต่อสีของน้ำมันดีเซล

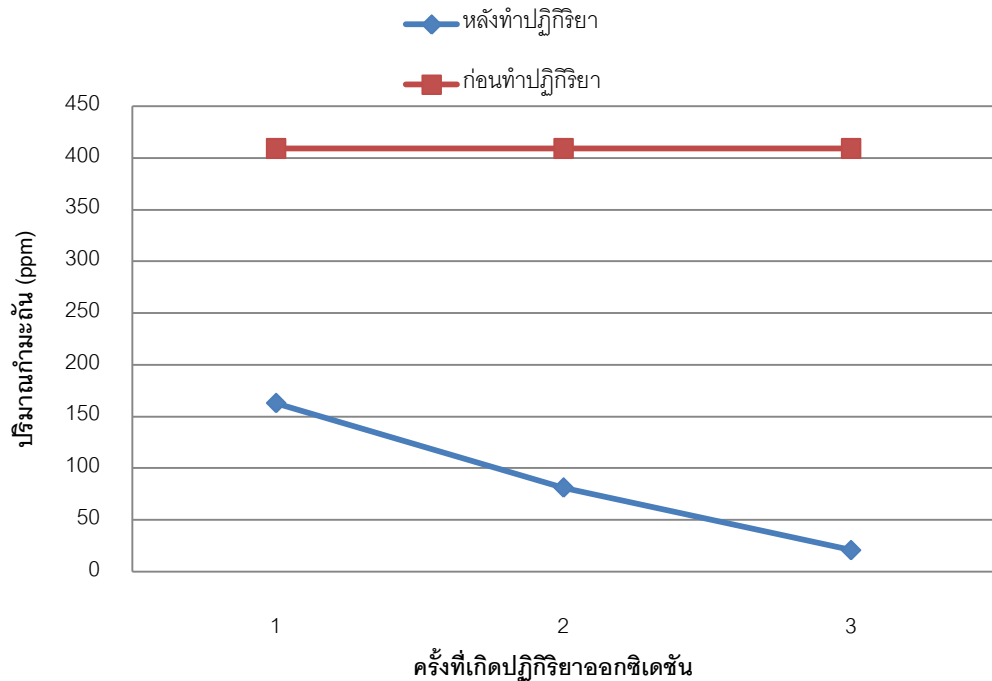
เมื่อพิจารณาถึงการสูญเสียน้ำมันดีเซลหลังจากเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันพบว่าเวลาในการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันไม่มีผลต่อ ปริมาณการ สูญเสียน้ำมันดีเซลเนื่องจากหลังเกิดปฏิกิริยา ปริมาณการ สูญเสียน้ำมันดีเซลใกล้เคียงกันที่ภาวะอื่นๆ ที่เหมือนกันซึ่งแสดงผลได้ดังรูปที่ 4.19



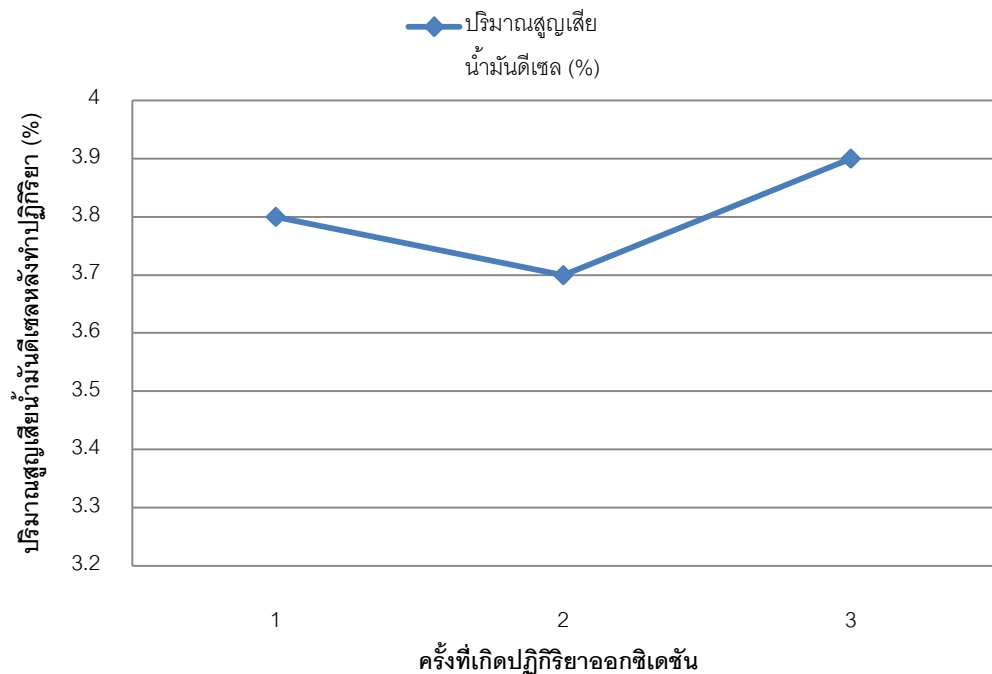
รูปที่ 4.19 แสดงผลของเวลาทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน 15 30 45 60 90 และ 120 นาที ต่อปริมาณสูญเสียน้ำมันดีเซล (%) หลังทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน

4.2.9 จำนวนการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันเพื่อลดปริมาณกำมะถันในน้ำมันดีเซลหมวนเร็วให้มีค่าต่ำกว่า 0.005 เปอร์เซนต์โดยน้ำหนัก

จากผลการทดลอง พบว่าการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน 3 ครั้ง จะช่วยกำจัดกำมะถันได้ต่ำกว่า 0.005 เปอร์เซนต์โดยน้ำหนักคือ สามารถกำจัดกำมะถันได้ลดลงเหลือ 0.0021 เปอร์เซนต์โดยน้ำหนักคิดเป็นสามารถกำจัดกำมะถันได้ 94.86 % สามารถแสดงได้ดังรูปที่ 4.20 และการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันสูญเสียน้ำมันดีเซลเฉลี่ย 4 เปอร์เซนต์โดยน้ำมันดีเซลต่อการเกิดปฏิกิริยาหนึ่งครั้ง ซึ่งสามารถแสดงได้ดังรูปที่ 4.21



รูปที่ 4.20 แสดงจำนวนการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันเพื่อลดปริมาณกำมะถันในน้ำมันดีเซลหมุนเร็วให้มีค่าต่ำกว่า 0.005 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

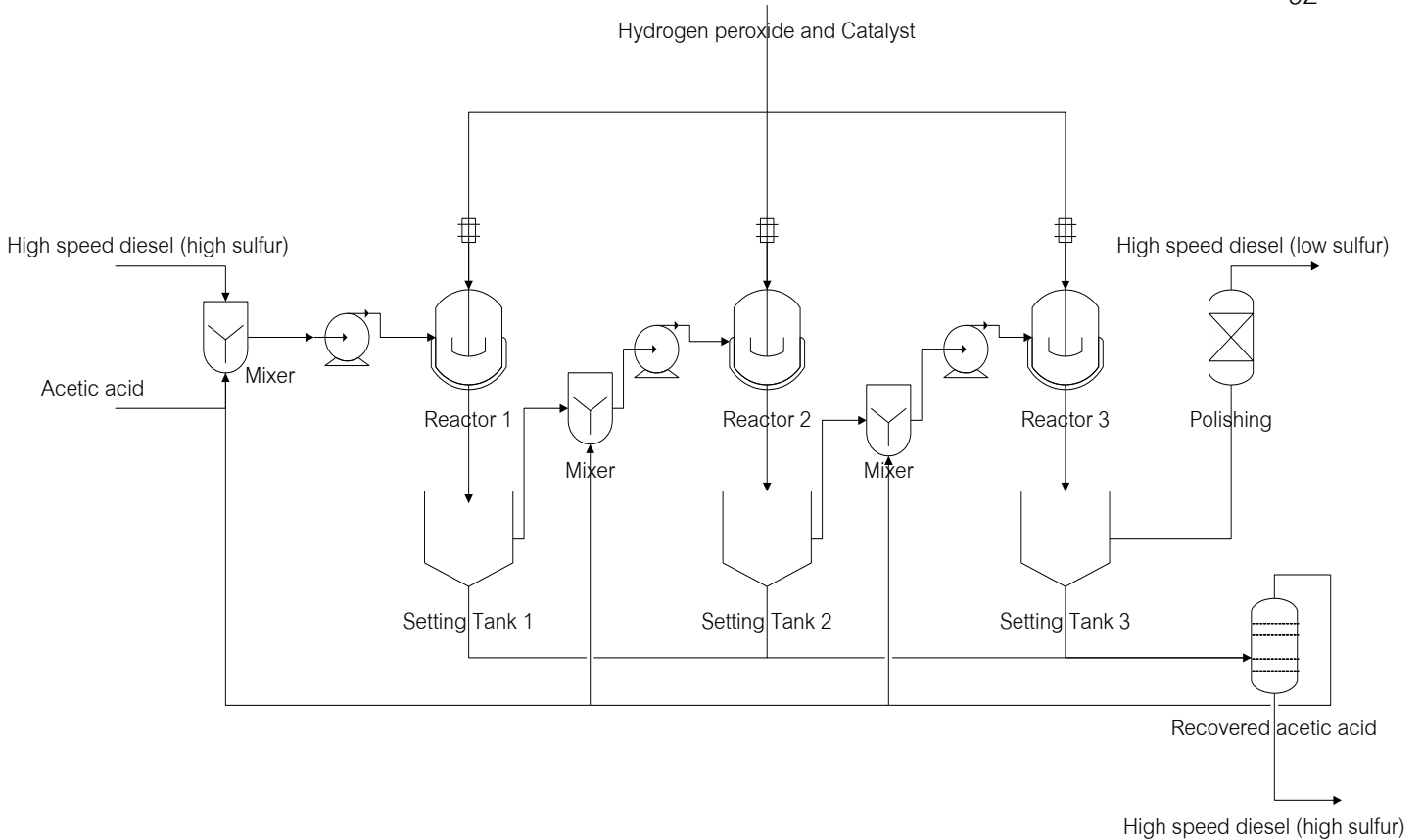


รูปที่ 4.21 แสดงจำนวนการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันเพื่อลดปริมาณกำมะถันในน้ำมันดีเซลหมุนต่อปริมาณสูญเสีย น้ำมันดีเซล (%) หลังทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน

เมื่อเปรียบเทียบปฏิกิริยา ออกเดทีฟดิซัลเฟอร์ไรเซชันที่มีและไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาวานาเนเดียม บนตัวรองรับซิลิกา พบว่า มีตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถกำจัดกำมะถันต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันหนึ่งครั้งได้ถึง 60.14 % แต่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถกำจัดกำมะถันต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันหนึ่งครั้งได้เพียง 40.09% เท่านั้น และเมื่อเปรียบเทียบกับงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่า เมื่อไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถกำจัดกำมะถันต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันหนึ่งครั้งได้สูงสุดเพียง 50% เท่านั้น [6,7] แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาวานาเดียมบนตัวรองรับซิลิกามีส่วนช่วยปรับปรุงปฏิกิริยาออกเดทีฟดิซัลเฟอร์ไรเซชัน

4.3 แบบจำลองสำหรับกระบวนการออกซิเดทีฟดิซัลเฟอร์ไรเซชัน

หลังจากการทดลอง กำจัดสารประกอบกำมะถันในน้ำมันดีเซลโดยปฏิกิริยาออกซิเดชัน ผล คือ ซัลฟอนและซัลฟอกไซด์ถูกสกัดไปยังชั้นของกรดอะซิติกซึ่งเป็นชั้นสารละลายที่มีขั้ว ซึ่งภาวะที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยาออกเดทีฟดิซัลเฟอร์ไรเซชัน คือ ใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ต่อ น้ำมันดีเซลหมุนเร็วเป็นสารออกซิเดนต์ในอัตราส่วน 0.04 โดยมีกรดอะซิติกเป็นตัวทำละลายในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาวานาเดียมบนตัวรองรับซิลิกา ที่ขนาดรูพรุน 60 mesh เวลาสำหรับทำปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ 60 นาที สามารถกำจัดกำมะถันในน้ำมันดีเซลหมุนเร็วได้ประมาณ 60.14 เปอร์เซ็นต์ต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน 1 ครั้ง และเมื่อเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน 3 ครั้งจึงจะสามารถลดปริมาณกำมะถันได้ลดลงเหลือ 0.0021 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ดังนั้นแบบจำลองกระบวนการออกซิเดทีฟดิซัลเฟอร์ไรเซชันพร้อมกับกระบวนการสกัด สามารถแสดงได้ดังรูปที่ 4.22



รูปที่ 4.22 แสดงแบบจำลองกระบวนการออกซิเดชันเพอร์โรเซชันพร้อมทั้งกระบวนการสกัด เพื่อกำจัดกำมะถันในน้ำมันดีเซลให้ต่ำ 0.005 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

ซึ่งกระบวนการนี้สามารถกำจัดสารประกอบกำมะถันในน้ำมันดีเซลหมุนเร็วให้ได้ตามที่กฎหมายกำหนด (ปริมาณกำมะถันต้องน้อยกว่า 0.005 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) โดยผ่านการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันสามครั้ง แบบจำลองนี้มีประโยชน์สำหรับช่วยปรับปรุงกระบวนการกำจัดกำมะถันโดยการติดตั้งที่ก่อนหรือหลังกระบวนการไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชัน (HDS) เพื่อให้ได้น้ำมันดีเซลที่มีปริมาณกำมะถันต่ำมาก

แบบจำลองนี้ถูกออกแบบให้น้ำมันดีเซลผสมกับกรดอะซิติกในอัตราส่วน 1:1 ก่อนผ่านเข้าสู่ถังทำปฏิกิริยาที่ 1 โดยจะทำการเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในปฏิกิริยาออกซิเดชันและตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นเวลา 30 นาที และตั้งเวลาสำหรับทำปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ 60 นาที หลังจากนั้นจะถูกส่งไปยังถังแยกเพื่อให้เกิดการแยกเป็นสองชั้นระหว่างตัวทำละลายและน้ำมันดีเซล เราสามารถนำสารละลาย (กรดอะซิติก) กลับมาใช้ใหม่ โดยการกลั่นด้วยหอดูดซับอากาศที่อุณหภูมิ 120 C น้ำมันดีเซลจากถังปฏิกิริยาออกซิเดชันที่สามจะผ่านการล้างที่ซึ่งสามารถกำจัดกำมะถันได้ประมาณ 94.86% โดยน้ำหนัก

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัย และข้อเสนอแนะ

5.1. สรุปผลการวิจัย

ในงานวิจัยนี้เป็นการหาภาวะที่เหมาะสมสำหรับการกำจัดกำมะถันในน้ำมันดีเซลหมุนเร็ว โดยปฏิกิริยาออกซิเดทีฟ ดีซัลเฟอร์ไรเซชัน คือ ใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เป็นตัวออกซิเดนต์ที่อัตราส่วน ต่อน้ำมันดีเซลหมุนเร็ว ที่ 0.04 โดยมีกรดอะซิติกเป็นตัวทำละลาย สำหรับสกัดสารประกอบซัลฟอกไซด์และซัลโฟนที่อัตราส่วน ต่อน้ำมันดีเซลหมุนเร็ว 1 ต่อ 1 ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาแวนเดียมบนตัวรองรับซิลิกา ที่ขนาดรูพรุน 60 mesh

หลังจากกำจัดกำมะถันในน้ำมันดีเซลโดยวิธีออกซิเดทีฟดีซัลเฟอร์ไรเซชันแล้ว ส่งผลให้คุณสมบัติของน้ำมันดีเซลเปลี่ยนไปเล็กน้อย เช่น ปริมาณกำมะถันในน้ำมันดีเซลหมุนเร็วมีค่าลดลงอย่างชัดเจนแต่จุดไหลเทแนวโน้มสูงขึ้น ส่วนคุณสมบัติทางกายภาพของน้ำมันดีเซลหมุนเร็วอื่นๆ เช่น ความหนาแน่น ค่าความหนืด จุดวาบไฟ สีและค่าการกลั่นไม่มีการเปลี่ยนแปลงหรือเปลี่ยนแปลงอยู่ในช่วงที่ยอมรับได้ ซึ่งปัญหาการเพิ่มขึ้นของจุดไหลเทสามารถแก้ไขได้ด้วยการเติมสารปรุงแต่งช่วยลดจุดไหลเทโดยการยับยั้งการรวมตัวของพาราฟินในน้ำมันดีเซลหมุนเร็ว

ในข้อจำกัดและสารที่ใช้ตัวออกซิไดซ์และอุณหภูมิเดียวกันไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อมีการเปรียบเทียบความสามารถของตัวทำละลายที่ใช้ในการสกัดที่ต่างกันดังนี้ กรดอะซิติก อะซีโตน และเอทานอลเป็นการเปรียบเทียบ ที่อัตราส่วน ของตัวทำละลายต่อน้ำมันดีเซล 1 :1 ผลการทดลองพบว่าความสามารถในการกำจัดกำมะถันออกจากน้ำมันดีเซลของกรดอะซิติก มากกว่า อะซีโตนและเอทานอล ตามลำดับ แม้ว่าตัวทำละลายอะซีโตนจะมีขี้ผึ้งมากกว่าตัวทำละลายกรดอะซิติก แต่เมื่อศึกษาข้อมูลเชิงลึกแล้วความสามารถในการละลายมีผลต่อการสกัดสารประกอบซัลฟอกไซด์และซัลโฟน ซึ่งตัวทำละลายกรดอะซิติกมีความสามารถในการละลายสูงที่สุดที่อุณหภูมิ 25 °C และ 65-70 °C จึงสามารถละลายกำมะถันออกจากน้ำมันดีเซลได้มากที่สุด ส่วนเอทานอลแม้จะมีขี้ผึ้งแต่มีความสามารถในการละลายต่ำมาก จึงไม่สมควรเลือกใช้เป็นตัวทำละลายในปฏิกิริยาออกซิเดทีฟดีซัลเฟอร์ไรเซชัน

เมื่อทำการทดสอบกำจัดกำมะถันโดยวิธีออกซิเดชันที่อัตราส่วนของตัวทำละลายกรดอะซิติกต่อน้ำมันดีเซลที่แตกต่างกันที่ 0.25 :1, 0.5:1, 1:1, 1.5:1 และ 2:1โดยสภาวะอื่นๆเหมือนกัน พบว่าที่อัตราส่วนตัวทำละลายต่อน้ำมันดีเซลเท่ากับ 2:1 มีความสามารถในการกำจัดกำมะถันมากที่สุด โดยยังมีปริมาณตัวทำละลายมากยังสามารถละลายสารประกอบซัลฟอกไซด์และ ซัลโฟ

นอกจากใช้น้ำมันดีเซลได้มากเช่นกันแต่ถ้า ใช้อัตราส่วนตัวทำละลายต่อน้ำมันดีเซลมากกว่า 1:1 จะเป็นปริมาณที่มากเกินไปไม่เหมาะสมกับการใช้ในอุตสาหกรรมจริงเพราะต้อง จัดหาตัวทำละลายปริมาณมากซึ่งต้องใช้ค่าใช้จ่ายค่อนข้างสูงและเป็นการยากจะจัดหาตัวทำละลายปริมาณมากสำหรับปฏิกิริยาดังกล่าวได้เพื่อให้เกิดความคุ้มค่าทางเศรษฐศาสตร์และเกิดประสิทธิภาพสูงที่สุดควรใช้ที่อัตราส่วนของตัวทำละลายต่อปริมาณของน้ำมันดีเซล 1:1 และพบว่ายังมีปริมาณตัวทำละลายน้อยยิ่งทำให้หลังเกิดปฏิกิริยาสูญเสียน้ำมันดีเซลมากเนื่องจากการยากที่จะแยกน้ำมันดีเซลออกจากตัวทำละลายน้ำมันดีเซลบางส่วนละลายในชั้นของตัวทำละลายมากดังนั้นจึงควรเลือกใช้ปริมาณตัวทำละลายที่เหมาะสมไม่มากหรือน้อยจนเกินไป

เมื่อทำการทดสอบกำจัดกำมะถันโดยวิธีออกซิเดชันที่อัตราส่วนของตัวตัวออกซิแดนต์ (ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์) ต่อน้ำมันดีเซลที่แตกต่างกันที่ 0.0 1:1, 0.02:1, 0.03:1, 0.04:1 0.05:1 0.06:1 และ 0.07:1 โดยสภาวะอื่นๆเหมือนกัน พบว่าที่อัตราส่วนตัวออกซิเดนต์ต่อน้ำมันดีเซลเท่ากับ 0.07:1 มีความสามารถในการกำจัดกำมะถันมากที่สุด แต่เพื่อให้เกิดความคุ้มค่าทางเศรษฐศาสตร์และเกิดประสิทธิภาพสูงที่สุดควรใช้ที่อัตราส่วนของตัวออกซิแดนต์ต่อปริมาณของน้ำมันดีเซล เท่ากับ 0.04 :1 เนื่องจาก สามารถกำจัดกำมะถันได้ใกล้เคียงกับที่ 0.0 7:1 แต่ใช้ปริมาณตัวออกซิแดนต์น้อยกว่าซึ่งช่วยประหยัดค่าใช้จ่ายและปริมาณ และพบว่า การใช้สารไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ปริมาณมากเกินไปจะเป็นผลเสียมากกว่าผลดี คือ จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่รุนแรง และส่งผลให้โมเลกุลของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนเกิดการออกซิไดซ์ ส่งผลให้สีของน้ำมันดีเซลเข้มขึ้นและปริมาณตัวออกซิแดนต์ไม่มีผลต่อปริมาณการสูญเสียน้ำมันดีเซลเนื่องจากหลังเกิดปฏิกิริยาปริมาณการสูญเสียน้ำมันดีเซลใกล้เคียงกันที่ภาวะอื่นๆ ที่เหมือนกัน

สำหรับการทดลองโดยการใช้สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นตัวออกซิแดนต์และใช้กรดอะซิติกเป็นตัวทำละลาย ซึ่งเปรียบเทียบกันระหว่างการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิแตกต่างกันที่ 25 35 60 70 80 และ 90°C พบว่าการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 70°C สามารถกำจัดกำมะถันในน้ำมันดีเซลได้มากที่สุดเนื่องมาจาก ปฏิกิริยาออกเดทีฟิซัลเฟอร์ไรเซชันต้องการพลังงานเล็กน้อยในการกระตุ้นปฏิกิริยาซึ่งมีการทดสอบมาแล้วหลายครั้งโดยงานวิจัยที่ผ่านมาและข้อมูลจากการทดลองเรื่องผลของตัวทำละลายแสดงให้เห็นว่าการให้ความร้อนช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการละลายให้แก่สารละลาย ดังนั้นจึงยังสามารถละลายสารประกอบซัลฟอกไซด์และซัลฟอนออกจากน้ำมันดีเซลได้มากเช่นกันแต่เมื่อให้ความร้อนจนถึงที่อุณหภูมิ 80 °C จะเกิดการระเหยของตัวทำละลายทำให้สามารถสกัดสารประกอบซัลฟอกไซด์และซัลฟอนออกจากน้ำมันดีเซลได้

น้อยลงและที่อุณหภูมิ 90 °C จะสามารถกำจัดกำมะถันได้น้อยที่สุดเนื่องจากหลังสิ้นสุดปฏิกิริยา ออกซิเดชันเหลือปริมาณตัวทำละลายที่ใช้สกัดสารประกอบกำมะถันน้อยมาก

ขนาดรูพรุนไม่มีผลต่อประสิทธิภาพของปฏิกิริยาออกเตที่ฟีดซิลเฟอร์ไรเซชัน เนื่องจากใช้ ตัวเร่งปฏิกิริยาวาเนเดียมบนตัวรองรับซิลิกาที่มีขนาดรูพรุน 5-15 นาโนเมตร ขนาดรูพรุน 35-60 mesh และ ขนาดรูพรุน 60 mesh ให้ผลการกำจัดกำมะถันในน้ำมันดีเซลใกล้เคียงกันและขนาดรูพรุนที่แตกต่างกันไม่มีผลต่อปริมาณการ สูญเสียน้ำมันดีเซลเนื่องจากหลังเกิดปฏิกิริยาปริมาณ การสูญเสียน้ำมันดีเซลใกล้เคียงกันที่ภาวะอื่นๆ ที่เหมือนกัน แต่ เมื่อทำการวิเคราะห์พื้นที่ผิวโดย เทคนิคการดูดซับแก๊สไนโตรเจนพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาวาเนเดียมบนตัวรองรับซิลิกาขนาดรูพรุน 60 mesh มีพื้นที่ผิวมากที่สุด

ปริมาณการใส่วาเนเดียมต่อตัวรองรับซิลิกามีผลต่อประสิทธิภาพของปฏิกิริยาออกเตที่ฟีด ซิลเฟอร์ไรเซชัน โดยที่ใส่ปริมาณวาเนเดียมต่อตัวรองรับซิลิกา 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จะ สามารถกำจัดกำมะถันได้มากที่สุดตามด้วยปริมาณการใส่วาเนเดียมต่อตัวรองรับซิลิกา 7.5 และ 5 เปอร์เซ็นต์ตามลำดับ แต่เพื่อให้เกิดความคุ้มค่าทางเศรษฐศาสตร์และเกิดประสิทธิภาพสูงที่สุด ควรใส่ปริมาณวาเนเดียมต่อตัวรองรับซิลิกา 7.5 เปอร์เซ็นต์เนื่องจาก สามารถกำจัดกำมะถันได้ ใกล้เคียงกับที่ 10 เปอร์เซ็นต์

เวลาที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาออกเตที่ฟีดซิลเฟอร์ไรเซชัน คือ 60 นาที ซึ่งเป็นเวลาที่ ทำปฏิกิริยาออกซิเดชันแล้วสามารถกำจัดกำมะถันได้ใกล้เคียงกับที่ 120 นาทีแต่ไม่กระทบต่อสี ของน้ำมันดีเซลและการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน 3 ครั้ง จะช่วยกำจัดกำมะถันได้ต่ำกว่า 50 ppm คือ สามารถกำจัดกำมะถันได้ลดลงเหลือ 21 ppm คิดเป็นสามารถกำจัดกำมะถันได้ 94.86% และ การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันสูญเสียน้ำมันดีเซลเฉลี่ย 4 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำมันดีเซลต่อการ เกิดปฏิกิริยาหนึ่งครั้ง เนื่องจากน้ำมันดีเซลบางส่วนละลายไปกับตัวทำละลายและยากที่จะแยก ออก

เมื่อเปรียบเทียบปฏิกิริยาออกเตที่ฟีดซิลเฟอร์ไรเซชันที่มีและไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาวาเนเดียม บนตัวรองรับซิลิกา พบว่า มีตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถกำจัดกำมะถันต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน หนึ่งครั้งได้ถึง 60.14 % แต่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถกำจัดกำมะถันต่อการเกิดปฏิกิริยา ออกซิเดชันหนึ่งครั้งได้เพียง 40.09% เท่านั้น และเมื่อเปรียบเทียบกับงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่า เมื่อ ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถกำจัดกำมะถันต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันหนึ่งครั้งได้สูงสุดเพียง 50% เท่านั้นแสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาวาเนเดียมบนตัวรองรับซิลิกามีส่วนช่วยปรับปรุง ปฏิกิริยาออกเตที่ฟีดซิลเฟอร์ไรเซชัน

ภาวะที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยา ออกเดทีฟิซัลเฟอร์ไรเซชัน คือ ใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ต่อน้ำมันดีเซลหมุนเร็วเป็นสารออกซิแดนซ์ในอัตราส่วน 0.04 โดยมีกรดอะซิติกเป็นตัวทำละลายในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาแวนเดียมบนตัวรองรับซิลิกา ที่ขนาดรูพรุน 60 mesh เวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยาที่ 60 นาที สามารถกำจัดกำมะถันในน้ำมันดีเซลหมุนเร็วได้ประมาณ 60.14 เปอร์เซ็นต์ต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน 1 ครั้ง และเมื่อเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน 3 ครั้งจึงจะสามารถลดปริมาณกำมะถันได้ลดลงเหลือ 0.0021 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก คิดเป็นสามารถกำจัดกำมะถันได้ 94.86% ซึ่งภาวะดังกล่าวเป็นข้อมูลที่มีประโยชน์ในการออกแบบหน่วยกำจัดกำมะถันในน้ำมันดีเซลหมุนเร็วที่ออกจากกระบวนการผลิตจากโรงกลั่นน้ำมันระยองเพียวริฟายเออร์ให้มีความต่ำกว่า 0.005 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของน้ำมันดีเซล

5.2. ข้อเสนอแนะ

จากการศึกษาหาภาวะที่เหมาะสมในการกำจัดกำมะถันในน้ำมันดีเซลโดยปฏิกิริยาออกซิเดทีฟิซัลเฟอร์ไรเซชัน มีวัตถุประสงค์เพื่อออกแบบหน่วยกำจัดกำมะถันให้สามารถใช้งานได้จริงในอุตสาหกรรมการกลั่นปิโตรเลียม ซึ่งการจะนำภาวะที่ได้จากการทดลองในห้องปฏิบัติการไปใช้งานจริงจำเป็นต้องคำนึงถึงความเป็นไปได้บางประการ เช่น การต้องใช้ตัวทำละลายปริมาณมาก เพื่อสกัดสารประกอบซัลฟอกไซด์และซัลโฟนออกจากน้ำมันดีเซลหมุนเร็ว จึงจำเป็นต้องหา ผู้ผลิตที่สามารถจัดเตรียมปริมาณตัวทำละลายที่เราเลือกใช้ได้ รวมไปถึง วิธีการขนส่งและการวิธีการจัดเก็บตัวทำละลายดังกล่าวด้วย และพบว่าไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ที่ใช้เป็นสารออกซิแดนซ์ ที่มีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยามาก ซึ่งสามารถเกิดการระเบิดได้ง่าย จึงจำเป็นต้องมีวิธีการขนส่งและการวิธีการจัดเก็บที่ปลอดภัยเป็นพิเศษ รวมถึงมาตรการในการป้องกันอันตราย

ที่สำ คัญอีกประการ คือ การประเมินความเป็นไปได้ทางเศรษฐศาสตร์ ควรศึกษาข้อมูลราคาของสารเคมีที่ใช้ในหน่วยกำจัดกำมะถันแบบปฏิกิริยาออกซิเดทีฟิซัลเฟอร์ไรเซชัน รวมถึงผู้ผลิตที่สามารถจัดเตรียมสารเคมีปริมาณมากและราคาถูกที่สุด และสามารถให้ข้อมูลทางเทคนิคเกี่ยวกับการขนส่งและจัดเก็บสารเคมีและประเด็นที่สำคัญที่สุด คือ การประเมินทางด้านสิ่งแวดล้อม ควรทำการประเมินว่า หน่วยกำจัดกำมะถันที่สร้างขึ้นมีผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมและชุมชนข้างเคียงหรือไม่ เช่น กลิ่นของตัวทำละลายกรดอะซิติก หากมีผลกระทบควรหามาตรการในการแก้ปัญหา อาจต้องทำหน่วยดูดซับกลิ่น

รายการอ้างอิง

- [1] ปราโมทย์ ไชยเวท, ปิโตรเลียมเทคโนโลยี, สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, (2552).
- [2] โอบาส เสพย์ธรรม, วารสารรายปีความรู้เกี่ยวกับปิโตรเลียม, จัดโดยการปิโตรเลียมแห่งประเทศไทย จำกัด, (2542).
- [3] J.M. Campos-Martin*, M.C. Capel-Sanchez, P. Perez-Presas, J.L.G. Fierro, Oxidative Processes of Desulfurization of Liquid Fuels, Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, Marie Curie 2, Cantoblanco, E-28049 Madrid, Spain. <http://www.icp.csic.es/eac/>, (2010).
- [4] Ron Gatan, Paul Barger, and Visnja Gembicki, OXIDATIVE DESULFURIZATION: A NEW TECHNOLOGY FOR ULSD, UOP LLC Des Plaines, Illinois, USA, (2004).
- [5] Ebbe R. Skov and Dennis C. England, The ULSD oxidative desulfurization option, Hetagon Energy systems Inc., USA, (2007).
- [6] สีนีนากู เตชวรรณโต, การลดสารกำมะถันในน้ำมันดีเซลโดยกระบวนการออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาและสกัดด้วยตัวทำละลาย, วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต, ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์, (2547).
- [7] ประสิทธิ์ วงศ์ลำซำ, การกำจัดกำมะถันของน้ำมันดีเซลหมุนเร็วโดยใช้ไฮโดรเปอร์ออกไซด์และเปอร์ออกซิแอซิดเป็นสารออกซิเดนต์และการสกัดด้วยตัวทำละลาย, วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต, ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, (2539).
- [8] จุงใจ บั๊นประณต, เอกสารประกอบการสอนความรู้พื้นฐานของตัวเร่งปฏิกิริยารีดอกซ์, จัดโดยภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, (2552).
- [9] Bunjerd Jongsomjit, Heterogeneous Catalysis, Department of Chemical Engineering Faculty of Engineering Chulalongkorn University, (2011).
- [10] Francisco Pedraza, Luis Cedeno Caero, Emiliano Hernandez , and Florentino Murrieta, Oxidative desulfurization of synthetic diesel using supported catalysts

- Part I. Study of the operation conditions with a vanadium oxide based catalyst, Catalysis Today 107–108 (2005): 564–569.
- [11] Jorge F., Luis Cedeno Caero, Navarro A. and Aida Gutierrez-Alejandre, Oxidative desulfurization of synthetic diesel using supported catalysts Part II. Effect of oxidant and nitrogen-compounds on extraction–oxidation process, Catalysis Today 116 (2006): 562–568.
- [12] Hilda Gomez-Bernal, Luis Cedeno-Caero, Adriana Fraustro-Cuevas, Hector D. Guerra-Gomez and Rogelio Cuevas-Garcia, Oxidative desulfurization of synthetic diesel using supported catalysts Part III. Support effect on vanadium-based catalysts, Catalysis Today 113-135 (2008): 244–254.
- [13] M.C. Capel-Sanchez, P. Perez-Presas, J.M. Campos-Martin and J.L.G. Fierro, Highly efficient deep desulfurization of fuels by chemical oxidation, Catalysis Today 157 (2010): 390–396.
- [14] H. Gomez-Bernal, L. Cedeno-Caero and Aida Gutierrez-Alejandre, Liquid phase oxidation of dibenzothiophene with alumina-supported vanadium oxide catalysts: An alternative to deep desulfurization of diesel, Catalysis Today 142 (2009): 227-233.
- [15] Designation: D 4052 – 96, Standard Test Method for Density and Relative Density of Liquids by Digital Density Meter, Annual Book of ASTM Standards, Copyright ASTM, (1984).
- [16] Designation: D 445 – 97, Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (the Calculation of Dynamic Viscosity), Annual Book of ASTM Standards, Copyright ASTM.
- [17] Designation: D 93 – 99c, Standard Test Methods for Flash-Point by Pensky-Martens Closed Cup Tester, Annual Book of ASTM Standards, Copyright ASTM.
- [18] Designation: D 97 – 96a, Standard Test Method for Pour Point of Petroleum Products, Annual Book of ASTM Standards, Copyright ASTM, (1965).

- [19] Designation: D 4500 – 96, Standard Test Method for ASTM Color of Petroleum Products (ASTM Color Scale), Annual Book of ASTM Standards, Copyright ASTM.
- [20] Designation: D 4294 – 98, Standard Test Method for Sulfur in Petroleum and Petroleum Products by Energy-Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry, Annual Book of ASTM Standards, Copyright ASTM.
- [21] Ian T. Asher, Baker Petrolite Fuel Additives, Technical Bulletin, Baker Hughes Company, (2011).
- [22] Perez-Presas, Dimethyl Sulfone (DMSO₂) Physical Properties, Gaylord Chemical Company, (2012).
- [23] L.G. Wade, Jr. Organic Chemistry 6th edition, Pearson Education, Inc., Upper Saddle River, NJ 07458 (2006).

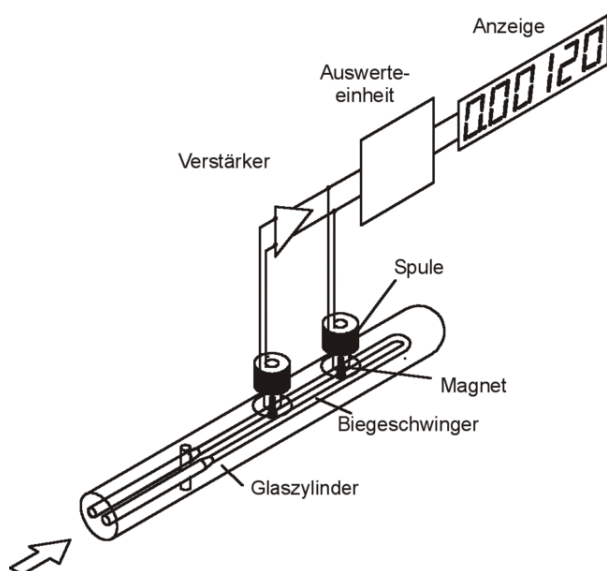
ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

การทดสอบความหนาแน่นของน้ำมันด้วยวิธีการทดสอบมาตรฐาน ASTM D 4052-96 ด้วยเครื่อง Density meter ยี่ห้อ Anton Paar รุ่น DMA 4500 [15]

ก.1 คำศัพท์ที่เกี่ยวข้อง

1. ความหนาแน่น คือ มวลต่อปริมาตร ณ อุณหภูมิหนึ่งๆ
2. ความหนาแน่นสัมพัทธ์ คือ อัตราส่วนระหว่างความหนาแน่นของสารต่อความหนาแน่นของน้ำ ณ อุณหภูมิเดียวกัน



ก.2 สรุปวิธีการหาความหนาแน่น

ปริมาตรของของเหลวเพียงเล็กน้อย (ประมาณ 0.7 มิลลิลิตร) จะถูกใส่ใน oscillating tube โดยอาศัยหลักการสั่นของ oscillating tube ซึ่งจะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของมวลในท่อและนำมาทำ calibration data ในการคำนวณหาความหนาแน่นแสดงการทำงานของเครื่อง Density meter ได้ดังรูปที่ ก.1

รูปที่ก.1 แสดงการทำงานของเครื่อง Density meter [15]

ก.3 ประโยชน์และการนำไปใช้

1. ความหนาแน่นเป็นสมบัติทางกายภาพอย่างหนึ่งที่สามารถนำมาใช้ร่วมกับคุณสมบัติอื่นๆ ที่จะอธิบายลักษณะทั้งส่วนที่หนักและเบาของผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียม
2. การหาค่าความหนาแน่นหรือความหนาแน่นสัมพัทธ์ของปิโตรเลียมและผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปิโตรเลียมจะต้องมีการเปลี่ยนปริมาตรไปเป็นปริมาตรที่อุณหภูมิมาตรฐานที่ 15 องศาเซลเซียสก่อน

ก.4 การรายงานค่า

1. ถ้าเป็นค่าความหนาแน่น ให้ใส่ค่าความหนาแน่นที่ได้พร้อมอุณหภูมิขณะที่ทำการวัด
ด้วยเช่น ความหนาแน่นที่ 20 องศาเซลเซียส = 0.8765 กรัมต่อมิลลิเมตร หรือ 876.5
กิโลกรัมต่อลูกบาศก์เมตร
2. ถ้าเป็นค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ ให้ใส่อุณหภูมิขณะที่ทำการวัดและอุณหภูมิอ้างอิงด้วย
โดยค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์จะไม่มีหน่วยเช่น ความหนาแน่นสัมพัทธ์ที่ 20/20 องศา
เซลเซียส = 0.xxxx
3. รายงานค่าโดยให้มีจำนวนทศนิยมสี่ตำแหน่ง

ภาคผนวก ข

การทดสอบค่าความหนืดด้วยวิธีการทดสอบมาตรฐาน ASTM D 445 ด้วยเครื่อง Automatic viscosity ยี่ห้อ HERZOG รุ่น HVU 481 [16]



วิธีการทดสอบนี้สำหรับใช้ในผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียมหรือผลิตภัณฑ์อื่นๆ ที่ใช้เป็นสารหล่อลื่น สามารถใช้ได้ทั้งตัวอย่างที่บดและโปร่งแสง หรือใช้ในเครื่องมือประเภทต่างๆ ขึ้นอยู่กับความหนืดของสารที่นำมาทดสอบ นอกจากนี้ความหนืดยังใช้ในการประมาณหาแหล่งเก็บที่เหมาะสม และใช้หาค่าความหนืดของสารชนิดต่างๆ เพื่อใช้ในการจุดติดระเบิดเครื่องยนต์ โดยการทดสอบนี้จะวัดเวลาเมื่อปริมาตรของสารตกลงมาในหลอดแคปิลลารีถึงขีดที่กำหนดภายใต้แรงโน้มถ่วงของโลก และอุณหภูมิที่กำหนด และทำ calibration เพื่อหาค่าคงที่ของ viscometer

สามารถแสดงรูปเครื่อง Automatic viscosity ได้ดังรูปที่ ข.1

รูปที่ข.1 แสดงรูปเครื่อง Automatic viscosity [16]

ข.1 หลักการในการทดสอบ

จับเวลาเมื่อปริมาตรของสารตกลงมาถึงขีดที่กำหนดในหลอดแคปิลลารีภายใต้แรงโน้มถ่วงของโลกโดยควบคุมอุณหภูมิ และทำ calibration เพื่อหาค่าคงที่ของ viscometer เพื่อหาค่า kinematic viscosity

ข.2 คำศัพท์

1. density คือ อัตราส่วนระหว่างมวลต่อปริมาตรของสารที่อุณหภูมิที่กำหนด
2. dynamic viscosity คือ อัตราส่วนระหว่างค่า shear stress ต่อ rate of shear ของสาร
3. kinematic viscosity คือ ความต้านทานต่อการไหลของสารภายใต้แรงโน้มถ่วงของโลก

ข.3 การรายงานค่า

บอกชนิดของตัวอย่างที่นำมาทดสอบ วิธีการทดสอบ ผลลัพธ์ที่ได้จากการทดสอบรวมทั้ง แสดงความคลาดเคลื่อนที่เกิดขึ้นวันที่ทำการทดสอบ และสถานที่ที่ใช้ทดสอบ

ภาคผนวก ค

การทดสอบจุดวาบไฟด้วยวิธีการทดสอบมาตรฐาน ASTM D 93 ด้วยเครื่อง Flash point unit ยี่ห้อ HERZOG รุ่น HFP 339 [17]

ค.1 สรุปวิธีการหาจุดวาบไฟ

สารที่ต้องการจะทดสอบจะถูกใส่ในถ้วยของเหลวที่มีการระบุขนาดและนำไปใส่ให้พอดีกับอุปกรณ์ จากนั้นจะมีการให้ความร้อนและกวนด้วยอัตราเร็วที่กำหนด และมีการจุดไฟใส่ในถ้วยทดสอบโดยจะมีการหยุดเมื่อถึงจุดวาบไฟ

ค.2 คำศัพท์ที่เกี่ยวข้อง

1. Flash Point คือ อุณหภูมิที่ต่ำที่สุดที่ไอของของเหลวโดยวัดที่ 101.3 kPa (760 mm Hg) สามารถลุกวาบติดไฟแล้วดับได้ ภายใต้สภาวะการทดสอบที่กำหนด
2. Dynamics คือ สภาวะที่ไอที่อยู่ด้านบนของสารทดสอบและสารทดสอบไม่ได้อยู่ในอุณหภูมิที่สมดุลกันในขณะที่มีการเผาไหม้
3. Equilibrium คือ สภาวะที่ไอที่อยู่ด้านบนของสารทดสอบและสารทดสอบมีอุณหภูมิเดียวกันในขณะที่มีการเผาไหม้

ค.3 การนำไปใช้และประโยชน์

1. อุณหภูมิจุดวาบไฟเป็นหนึ่งในมาตรการเพื่อดูแนวโน้มของสารทดสอบในรูปแบบสารผสมไวไฟกับอากาศภายใต้สภาวะของห้องปฏิบัติการควบคุม โดยจุดวาบไฟเป็นเพียงหนึ่งคุณสมบัติที่จะต้องได้รับการพิจารณาในการประเมินอันตรายจากการติดไฟโดยรวมของวัสดุ
2. จุดวาบไฟจะถูกใช้ในกฎระเบียบและความปลอดภัยโดยจะเป็นตัวกำหนดการไวไฟและการเผาไหม้ของสาร
3. วิธีการทดสอบนี้จะใช้ closed cup เท่านั้นและเหมาะสำหรับอุณหภูมิที่สูงถึง 370 องศาเซลเซียส

ค.4 การรายงานค่า

รายงานผลการแก้ไขจุดวาบไฟเป็น ASTM D93-IP 34

ค.4.1 Repeatability วิธี A

$$r = AX,$$

$$A = 0.029$$

X คือ ผลอุณหภูมิที่ได้เฉลี่ยในหน่วยองศาเซลเซียส

r คือ repeatability

ค.4.2 Reproducibility วิธี A

$$R = BX,$$

$$B = 0.071$$

X คือ ผลอุณหภูมิที่ได้เฉลี่ยในหน่วยองศาเซลเซียส

R = reproducibility

ค.4.3 Repeatability วิธี B

Residual fuel oil อุณหภูมิที่ได้ต้องไม่เกิน 2°C (5°F)

Other types อุณหภูมิที่ได้ต้องไม่เกิน 5°C (9°F)

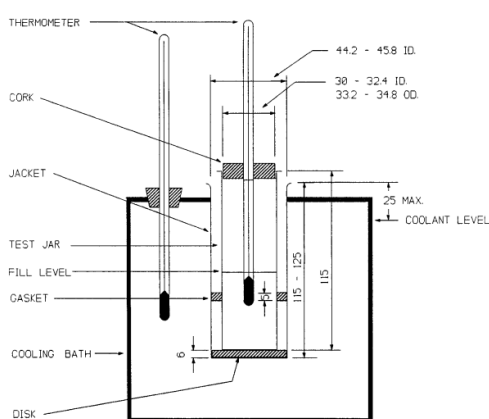
ค.4.4 Reproducibility วิธี B

Residual fuel oil อุณหภูมิที่ได้ต้องไม่เกิน 6°C (12°F)

Other types อุณหภูมิที่ได้ต้องไม่เกิน 10°C (18°F)

ภาคผนวก ง

การหาจุดไหลเทด้วยวิธีการทดสอบมาตรฐาน ASTM D 97 ด้วยเครื่อง Cloud and pour point ยี่ห้อ Stanhope-seta [18]



วิธีการทดสอบนี้มีไว้สำหรับใช้ในผลิตภัณฑ์

ปิโตรเลียม เพื่อทดสอบหาจุดไหลเทของน้ำมันซึ่งเป็น
คุณสมบัติต่ำสุดที่น้ำมันจะไหลหรือไหลอยู่ภายใต้เงื่อนไข
ที่กำหนด นอกจากนี้จุดไหลเทสามารถกำหนดเป็น
คุณสมบัติต่ำสุดของของเหลวโดยเฉพาะอย่างยิ่งสารหล่อ
ลื่นแสดงวิธีการทดสอบจุดไหลเทได้ดัง รูปที่ ง.1

รูปที่ง.1 แสดงวิธีการทดสอบจุดไหลเท[18]

ง.1 คำศัพท์

1. black oil คือ น้ำมันหล่อลื่นที่มี asphaltic เป็นส่วนประกอบ การนำไปใช้ประโยชน์ เช่น การทำเหมืองแร่และเหมืองหินเพื่อเสริมความเหนียวแน่น
2. cylinder stock คือ ถังสำหรับเก็บน้ำมันหล่อลื่นสำหรับหล่อลื่นเครื่องยนต์สูบอิสระเช่น เครื่องยนต์ไอน้ำและอากาศ คอมเพรสเซอร์ นอกจากนี้ยังใช้สำหรับการหล่อลื่นของวาล์ว และองค์ประกอบอื่นๆ
3. residual fuel คือ เชื้อเพลิงเหลวที่เหลือจากการกลั่นน้ำมันดิบ หรือเรียกว่า heavy fuel oil

ง.2 หลักการในการทดสอบ

ให้ความร้อนกับตัวอย่างที่นำมาทดสอบ หลังจากนั้นทำการลดอุณหภูมิลงทีละ 3 องศาเซลเซียส จนถึงอุณหภูมิต่ำสุดที่สารจะเกิดการไหล คือ จุด pour point

ภาคผนวก จ

การทดสอบสีด้วยวิธีการทดสอบมาตรฐาน ASTM D 1500 ด้วยเครื่อง Color meter

จ.1 ความสำคัญและการใช้งาน

เป็นการหาสีของผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียมเพื่อจุดประสงค์ในการควบคุมการผลิตและเป็นคุณสมบัติที่สำคัญเนื่องจากว่าผู้ใช้สามารถทราบคุณสมบัติตัวนี้ได้ทันที ถ้าหากว่าช่วงของสีที่หาได้อยู่นอกช่วงปกติอาจเกิดการปนเปื้อนของสิ่งแปลกปลอมได้ อย่างไรก็ตามสีที่ไม่น่าเชื่อถือมากที่จะใช้ในการควบคุมคุณภาพของน้ำมันและไม่นำไปพิจารณาระบุคุณสมบัติของผลิตภัณฑ์

จ.2 การรายงานผล

1. รายงานสีของตัวอย่าง ในหลอดแก้วที่ตรงกับสีมาตรฐานที่ใช้เปรียบเทียบ เช่น “ 7.5 ASTM Color”
2. ถ้าตัวอย่างมีค่าของสีที่อยู่ระหว่าง 2 สีมาตรฐาน ให้รายงานสีมาตรฐานที่เข้มกว่าตัวอย่าง โดยใช้สัญลักษณ์ “L”
“ ตัวอย่างเช่น “L 7.5 ASTM Color” ห้ามรายงานเป็นแบบที่ตัวอย่างเข้มกว่าสีมาตรฐาน ตัวอย่างเช่น “D8 ASTM Color”
3. ถ้าตัวอย่างที่ใช้ทดสอบได้ถูกเจือจางโดยใช้เคโรซีน ให้รายงานสีดังกล่าวเป็นอักษรย่อ “Dil”
ตัวอย่างเช่น “L 7.5 Dil ASTM Color”

ภาคผนวก จ

การทดสอบปริมาณกำมะถันด้วยวิธีการทดสอบมาตรฐาน ASTM D 4294 ด้วยเครื่อง X-Ray Sulfur ยี่ห้อ HORIBA รุ่น SLFA-2100

จ.1 ความสำคัญและการใช้

1. วิธีนี้เป็นวิธีที่เป็นการทดสอบที่รวดเร็วและถูกต้องในการวัดปริมาณของกำมะถันในผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียม ซึ่งใช้ตัวอย่างในปริมาณที่น้อย ใช้เวลาในการทดสอบเพียง 2-4 นาทีต่อ 1 ตัวอย่าง

2. คุณภาพของผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียมมีความสัมพันธ์โดยตรงกับปริมาณกำมะถันในตัวอย่างดังกล่าว ความเข้มข้นของกำมะถันสำคัญต่อกระบวนการผลิต ได้การประกาศใช้หลักเกณฑ์ในราชกิจจานุเบกษาและหน่วยงานในท้องถิ่นเพื่อนำให้เข้มงวดสำหรับปริมาณของกำมะถันในน้ำมันเชื้อเพลิง

3. การทดสอบวิธีนี้เป็นวิธีที่นำไปสู่การปฏิบัติโดยการระบุหรือกำหนดปริมาณของกำมะถันที่จะมีได้ในผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียม

4. หากวิธีการทดสอบนี้ถูกนำไปใช้กับเมทริกซ์ปิโตรเลียม องค์ประกอบที่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญกว่าน้ำมันที่ใช้เปรียบเทียบข้อควรระวังและแนะนำให้มีการแบ่งเป็น 5 ส่วนเพื่อการสังเกตผล

5. เปรียบเทียบผลการทดสอบกับวิธีอื่น วิธี D 4294 สามารถให้ปริมาณกำมะถันที่สูงปริมาณของตัวอย่างที่น้อย มีความถูกต้องสูงและสามารถหาความเข้มข้นของกำมะถันได้ในช่วงที่กว้าง การเลือกเครื่องมือในหลายกรณีจะต้องกำหนดให้มีค่าใช้จ่ายที่ถูกกว่าวิธีอื่นๆ

จ.2 รีเอเจนต์และวัสดุ

1 ความบริสุทธิ์ของรีเอเจนต์ สารเคมีที่ใช้จะต้องอยู่ในเกรดที่เหมาะสมต่อการทดสอบ สิ่งจะต้องมีการระบุโดยพาดจาก Analytical Reagents of the American Chemical Society เกรดอื่นๆก็อาจจะใช้ได้ ซึ่งจะต้องผ่านการตรวจสอบสารก่อน เพื่อให้แน่ใจถึงความบริสุทธิ์ของสารที่สูงพอโดยจะไม่ส่งผลต่อความถูกต้องในการทดลอง

2. Di-n-Butyl Sulfide (DBS) ต้องเป็นสารมาตรฐานที่มีความบริสุทธิ์สูงซึ่งใช้ในการวิเคราะห์ โดยใช้ในการวิเคราะห์ปริมาณของกำมะถัน เมื่อทราบความเข้มข้นที่แท้จริงของสารมาตรฐาน

3. Mineral Oil, White (MOW) ต้องอยู่ในเกรดที่เหมาะสมโดยที่มีค่าน้อยกว่าหรือเท่ากับ 2 mg/kg

4. X-ray Transparent Film เป็นฟิล์มที่สภาพทนกับตัวอย่าง ปราศจากกำมะถัน รังสีเอ็กซ์สามารถส่องผ่านได้ โดยฟิล์มจะผลิตมาจาก พอลิเอสเตอร์ พอลิโพรพิลีน พอลิคาร์บอนเนต และพอลิเอไมด์แล้วแต่ความเหมาะสม

4.1 ตัวอย่างที่มีปริมาณของอะโรมาติกสูงจะสามารถละลายในพอลิเอสเตอร์และพอลิคาร์บอนเนตได้ ในทางกลับกันวัสดุที่นอกเหนือจากนี้ก็สามารถนำมาทำเป็นฟิล์มดังกล่าวได้โดยจะต้องไม่สารเจือปน อุปกรณ์เสริมที่นำมาใช้ทำฟิล์มที่เป็นชนิดพอลิเอไมด์ ถึงแม้ว่ามันจะสามารถดูดซับซัลเฟอร์เอ็กซ์เรย์ไปได้มาก แต่มันก็มีความคงทนต่อสารพวกอะโรมาติกและมีความยับยั้งความแข็งแรงเชิงกลที่สูงกว่า

5. Sample Cells ตำนานการกัดกร่อนของตัวอย่าง และเหมาะสมทางด้านเรขาคณิตกับเครื่องทดสอบ

จ.3 การเตรียมตัวอย่างเพื่อตรวจสอบ

1. ตัวอย่างจะต้องมีการทดสอบโดยวิธี D 4057 หรือ D 4177 โดยที่ตัวอย่างควรจะต้องทำการตรวจสอบทันทีหลังจากที่มีการเทลงในเซลล์และพยายามอย่าให้เกิดฟองอากาศที่เกิดจากการผสม

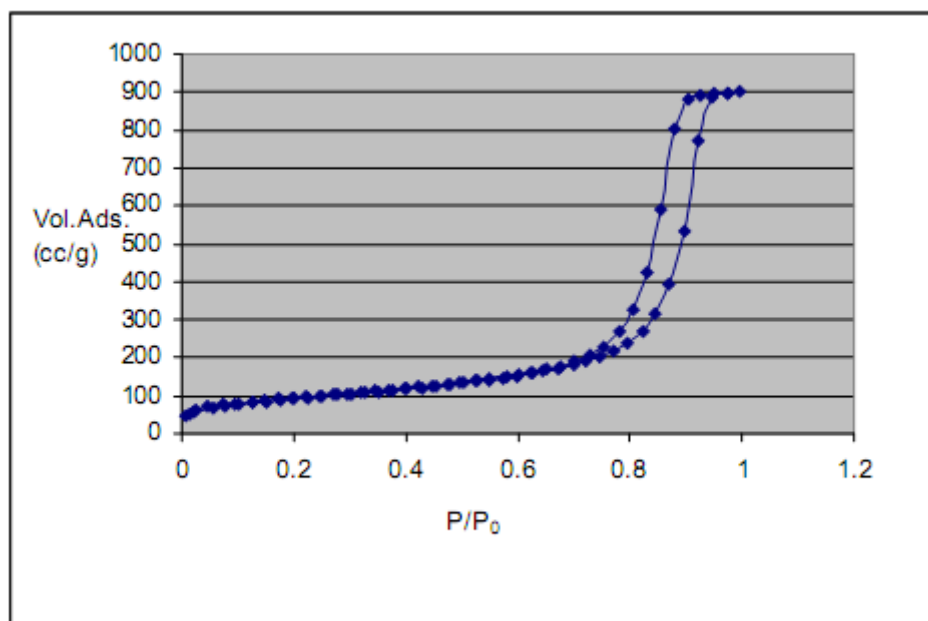
2. หากใช้เซลล์ตัวอย่างใหม่ ให้ทำความสะอาดและทำให้แห้งก่อนมีการนำไปใช้ เซลล์ตัวอย่างไม่ควรที่จะนำกลับมาใช้ใหม่ จะต้องมีการเปลี่ยนฟิล์มใหม่ก่อนที่จะมีการนำมาวิเคราะห์ หลีกเลี่ยงการสัมผัสด้านในของเซลล์หรือส่วนด้านหน้าของฟิล์ม หรือด้านหน้าของเครื่องที่จะเป็นที่สัมผัสกับรังสีเอ็กซ์ ไขมันจากลายนิ้วมือของเราจะส่งผลต่อค่าของการวิเคราะห์ให้มีค่าของกำมะถันที่ลดลง รั้วรอยบนฟิล์มก็ยังสามารถส่งผลกระทบต่อปริมาณของกำมะถันที่รังสีเอ็กซ์จะส่องผ่าน ดังนั้นจึงควรมีการทำความสะอาดก่อนเพื่อให้ได้ผลการทดลองที่น่าเชื่อถือ และควรมีการปรับค่าใหม่ถ้าเกิดมีการเปลี่ยนชนิดหรือความหนาของฟิล์ม

3. สิ่งเจือปนหรือความหนา เป็นตัวที่จะส่งผลกระทบต่อค่ากำมะถันให้มีค่าต่ำลง ซึ่งพบว่าฟิล์มพอลิเอสเตอร์ให้ผลที่มีค่าแตกต่างกันไปมาก ดังนั้นเราต้องมีการปรับค่าให้เหมาะสมเมื่อชนิดของฟิล์มเปลี่ยนไป

ภาคผนวก ข

การวิเคราะห์พื้นที่ผิว ขนาดและปริมาตรรูพรุนโดยเทคนิคการดูดซับของแก๊ส

เป็นวิธีการคำนวณหาพื้นที่ผิวตั้งแต่ 1-1,200 ตร.ม. ต่อกรัม และมีรูพรุนขนาดกลาง ซึ่งเป็นวิธีที่ใช้กันอย่างแพร่หลาย โดยอาศัยหลักการสุญญากาศ ไนโตรเจน 1 โมเลกุลดูดซับบนพื้นที่ผิวเท่ากับ 0.162 ตารางนาโนเมตร ใช้การดูดซับและการควบแน่นของแก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิไนโตรเจนเหลวในบรรยากาศที่เป็นสุญญากาศ ดังนั้นถ้าเราทราบปริมาณแก๊สไนโตรเจนที่ดูดซับแบบขั้นเดียว เราก็จะสามารถคำนวณพื้นที่ผิวทั้งหมดได้ รูปที่ ข.1 แสดงไอโซเทอร์มการดูด-คายซับของมีไซพอร์สซิลิกา MCM-41 โดยเทคนิคการดูดซับของแก๊สไนโตรเจน



รูปที่ ข.1 ไอโซเทอร์มการดูด-คายซับของ MCM-41 โดยเทคนิคการดูดซับของแก๊สไนโตรเจน

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นายเมทังกร เสริมสุข เกิดวันที่ 28 พฤศจิกายน 2529 ที่อำเภอเมือง จังหวัดลำปาง สำเร็จ การศึกษาระดับปริญญาบัณฑิต วิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาเคมีวิศวกรรม คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในปีการศึกษา 2552 และศึกษาต่อหลักสูตรวิศวกรรมศาสตร มหาบัณฑิต สาขาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ประสบการณ์ ทำงาน เคยทำงานตำแหน่งวิศวกรเครื่องปั้น แผนกซ่อมบำรุงฝ่ายซ่อมบำรุง บริษัทโรยัลแอร์พอร์ต จำกัด ทำอากาศยานดอนเมือง เป็นระยะเวลา 1 ปี แล้วย้ายมาทำงานตำแหน่งวิศวกรกระบวนการ ผลิต แผนกวิศวกรรม ฝ่ายวิศวกรรมและเทคนิค โรงกลั่นน้ำมัน บริษัท ระยองเพียวริฟายเออร์ จำกัด มหาชน เป็นเวลา 2 ปี ปัจจุบันทำงานตำแหน่งวิศวกรควบคุมการผลิต ส่วนปฏิบัติการคลัง ฝ่ายปฏิบัติการ บริษัท พีทีที แอลเอ็นจี จำกัด