บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมา

น้ำมันปิโตรเลียมหรือน้ำมันดิบเป็นของผสมที่มีองค์ประกอบส่วนใหญ่เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนประเภทต่างๆ ตั้งแต่โมเลกุลเล็กจนถึงพวกโมเลกุลใหญ่ นอกจากนี้ก็มีสารประกอบอินทรีย์ที่มีกำมะถัน ออกซิเจนและไนโตรเจนเป็นองค์ประกอบอีกหลายชนิด น้ำมันดิบอาจมีก๊าซละลายอยู่ เช่น ก๊าซธรรมชาติ และอาจมีสารประกอบของโลหะบางชนิดเจือปนอยู่ด้วย เช่น วาเนเดียมและนิกเกิล เป็นต้น [1]

การกลั่นน้ำมันดิบเป็นกระบวนการแยกน้ำมันดิบออกเป็นส่วนๆ ตามความสามารถของการระเหยเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ต่างๆ โดยกระบวนการกลั่นน้ำมันสามารถแยกออกเป็น 3 หน่วยสำคัญ ดังต่อไปนี้

1. การกลั่นแยกตามลำดับส่วน เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ต่างๆ เช่น ก๊าซหุงต้ม (LPG) น้ำมันเบนซิน (Gasoline) น้ำมันก๊าด (Kerosene) น้ำมันดีเซล (Diesel) เป็นต้น

2. การเพิ่มผลผลิต มักเป็นกระบวนการแตกโมเลกุลขนาดใหญ่ที่มีมูลค่าน้อยให้เป็นโมเลกุลขนาดเล็กลงที่มีมูลค่าทางเศรษฐศาสตร์เพิ่มขึ้น ดูรูปที่ 1.1 ประกอบ เช่น ก๊าซออยล์จากหอกลั่นสุญญากาศ (Vacuum Distillation) ผ่านเข้าสู่หน่วยย่อยโมเลกุลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี (Catalytic Cracking) ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีขนาดโมเลกุลเล็กลง บางส่วนผ่านเข้าสู่หน่วยย่อยโมเลกุลโดยใช้ไฮโดรเจนร่วม (Hydro Cracking) และโดยใช้ไอน้ำร่วม (Steam Cracking) ทำให้ได้น้ำมันเบนซินและแนฟทา ตามลำดับ มากขึ้น

3. การปรับปรุงคุณภาพของผลิตภัณฑ์ เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์มีคุณภาพตามที่ต้องการ ดูรูปที่ 1.1 ประกอบ เช่น น้ำมันเบนซิน ผ่านเข้าสู่หน่วยรีฟอร์มิ่งโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี (Catalytic Reforming) เพื่อเพิ่มค่าออกเทนของน้ำมันเบนซินให้สูงขึ้น

กระบวนการกลั่นน้ำมันเริ่มจากน้ำมันดิบจะถูกป้อนเข้าหน่วยกลั่น เพื่อแยกผลิตภัณฑ์ออกเป็นส่วนๆ ดูรูปที่ 1.1 ประกอบ ส่วนของผลิตภัณฑ์ที่ออกจากช่วงกลางขึ้นไปถึงด้านบนของหอกลั่น นั่นคือ ผลิตภัณฑ์ที่แยกได้ ณ อุณหภูมิต่ำกว่า 220 องศาเซลเซียส มักถูกส่งต่อไปยัง

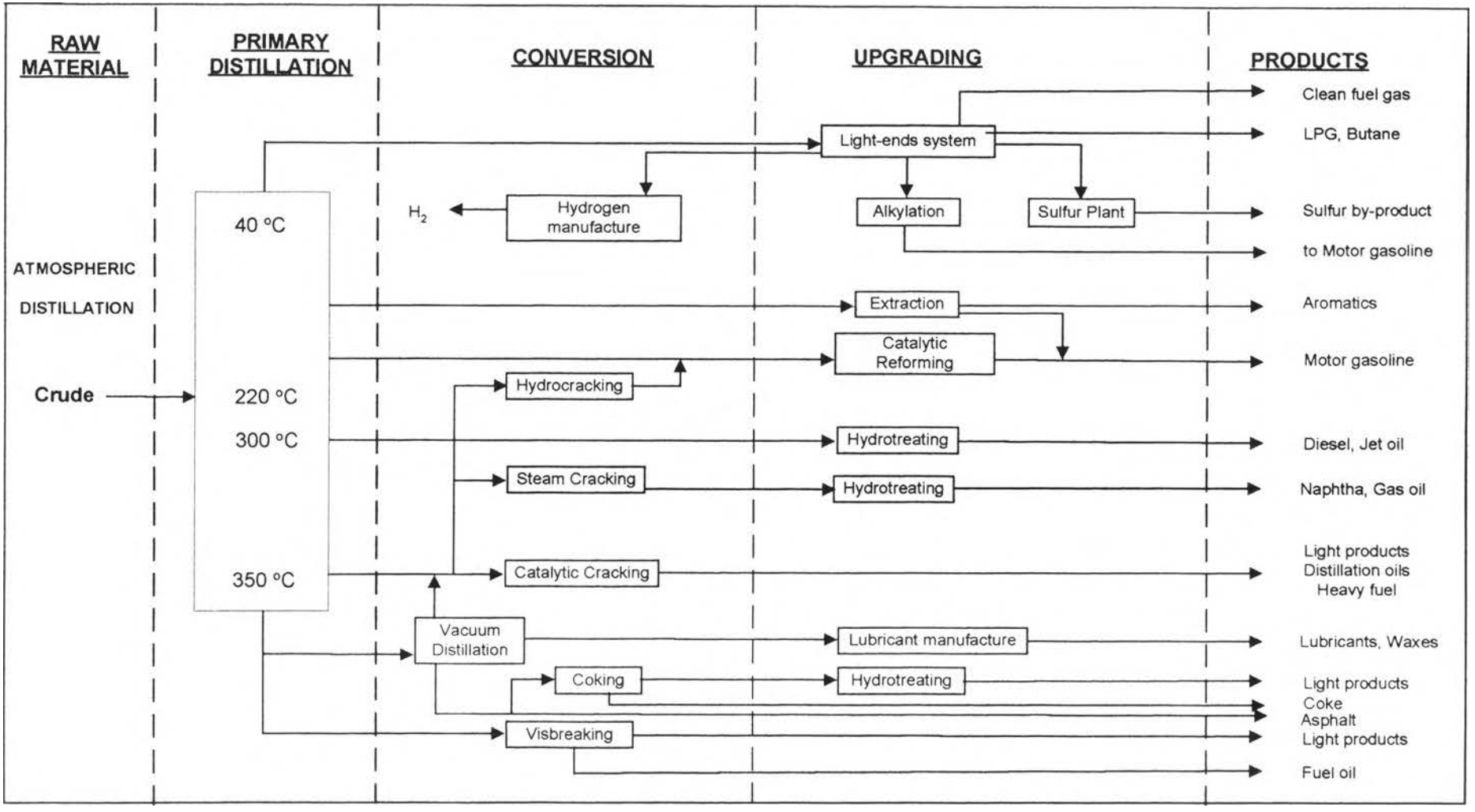
หน่วยปรับปรุงคุณภาพ เช่น หน่วยรีฟอร์มิ่งโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี เพื่อเพิ่มคุณภาพของผลิตภัณฑ์ ส่วนของผลิตภัณฑ์ที่ออกจากช่วงล่างลงไปถึงก้นหอกลั่น นั่นคือ ผลิตภัณฑ์ที่ผลิตได้ ณ อุณหภูมิสูงกว่า 220 องศาเซลเซียส มักถูกส่งต่อไปยังหน่วยเพิ่มผลผลิต เช่น หน่วยย่อยโมเลกุลโดยใช้ไฮโดรเจนร่วม หน่วยย่อยโมเลกุลโดยใช้ไอน้ำร่วม หน่วยย่อยโมเลกุลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี และหอกลั่นสุญญากาศ เพื่อเพิ่มผลิตภัณฑ์ที่มีมูลค่าทางเศรษฐศาสตร์ให้มากขึ้น

จากกระบวนการกลั่นน้ำมันดิบดังกล่าวพบว่า ปัจจุบันอุตสาหกรรมปิโตรเคมีและอุตสาหกรรมกลั่นน้ำมันได้พัฒนาและนำองค์ประกอบต่างๆ ที่ได้จากการกลั่นมาใช้ในหน่วยการผลิตหรือกระบวนการผลิตอื่นๆ จนได้ผลิตภัณฑ์ที่มีมูลค่ามากยิ่งขึ้น โดยเฉพาะกาก (Residue) จากก้นหอกลั่นน้ำมันดิบเรียกว่า กากหนัก (Long residue) โดยทั่วไปมักใช้ผสมเป็นน้ำมันเตาหรือน้ำมันเชื้อเพลิง แต่ในกากหนักยังมีส่วนที่เป็นประโยชน์อื่นๆ รวมอยู่ด้วย แต่เป็นการยากที่จะแยกออกเป็นส่วนๆ โดยใช้หอกลั่นน้ำมันดิบนี้ เนื่องจากต้องใช้อุณหภูมิสูงกว่า 350 องศาเซลเซียส ซึ่งจะมีผลให้องค์ประกอบต่างๆ แตกตัวเป็นโมเลกุลที่มีขนาดเล็กลงและเกิดโค้กในหอกลั่นได้ง่าย ดังนั้น จึงนำส่วนของกากหนักไปกลั่นภายใต้ความดันสุญญากาศอีกครั้งหนึ่ง

ส่วนที่กลั่นออกมาได้ทางด้านบนของหอกลั่นสุญญากาศนำไปใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตน้ำมันเครื่องหรือน้ำมันหล่อลื่น หรือเป็นวัตถุดิบสำหรับกระบวนการย่อยโมเลกุลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีและกระบวนการย่อยโมเลกุลโดยใช้ไฮโดรเจนร่วม เพื่อเพิ่มผลผลิตของน้ำมันเบนซินและน้ำมันดีเซลให้มากขึ้น

ส่วนกากที่เหลือจากก้นหอกลั่นสุญญากาศเรียกว่า กากเบา (Short residue) ซึ่งอาจใช้ประโยชน์ได้หลายอย่าง เช่น ผสมเป็นน้ำมันเตาโดยตรงหรือป้อนเข้าหน่วยย่อยโมเลกุลโดยใช้ความร้อน (Thermal Cracker) เพื่อเพิ่มผลผลิตของน้ำมันเบนซินและน้ำมันดีเซล กากเบาบางอย่างอาจนำไปผลิตยางมะตอยได้

Deep Catalytic Cracking (DCC) ได้ถูกพัฒนาจาก Fluid Catalytic Cracking (FCC) ซึ่งเป็นกระบวนการย่อยโมเลกุลใหญ่ให้เล็กลงด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี เช่น น้ำมันปิโตรเลียมที่มีโมเลกุลใหญ่ซึ่งมีจุดเดือดสูง จะถูกย่อยให้เป็นน้ำมันปิโตรเลียมที่มีโมเลกุลเล็กลงซึ่งมีจุดเดือดต่ำกว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีทำหน้าที่เลือกการย่อยโมเลกุลของน้ำมันปิโตรเลียมให้เป็นไปในแนวทางที่ต้องการ สามารถเลือกการเกิดน้ำมันปิโตรเลียมที่มีโมเลกุลในขนาดพอเหมาะได้ดีและสามารถควบคุมปฏิกิริยาได้ง่ายขึ้น นอกจากนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีดังกล่าวได้ถูกพัฒนามาตลอดเวลาทำให้มีคุณภาพดีขึ้น หน่วยย่อยขนาดโมเลกุลน้ำมันปิโตรเลียมจึงเป็นหน่วยหนึ่งที่มีความสำคัญต่ออุตสาหกรรมการกลั่นน้ำมันปิโตรเลียม



รูปที่ 1.1 กระบวนการกลั่นน้ำมันดิบ

หน่วย FCC ช่วยเพิ่มผลผลิตแก๊สโซลีนโดยการย่อยโมเลกุลของก๊าซออยส์ ในขณะที่หน่วย DCC ถูกนำมาใช้สำหรับการผลิตโพรพีลีนเป็นหลัก แต่จำเป็นต้องใช้ไอน้ำปริมาณมาก

หน่วย DCC สามารถแบ่งแยกออกเป็น 4 หน่วยย่อย ดังแสดงในรูปที่ 1.2

1. หน่วยกำจัดกำมะถัน (Hydrodesulfurization)

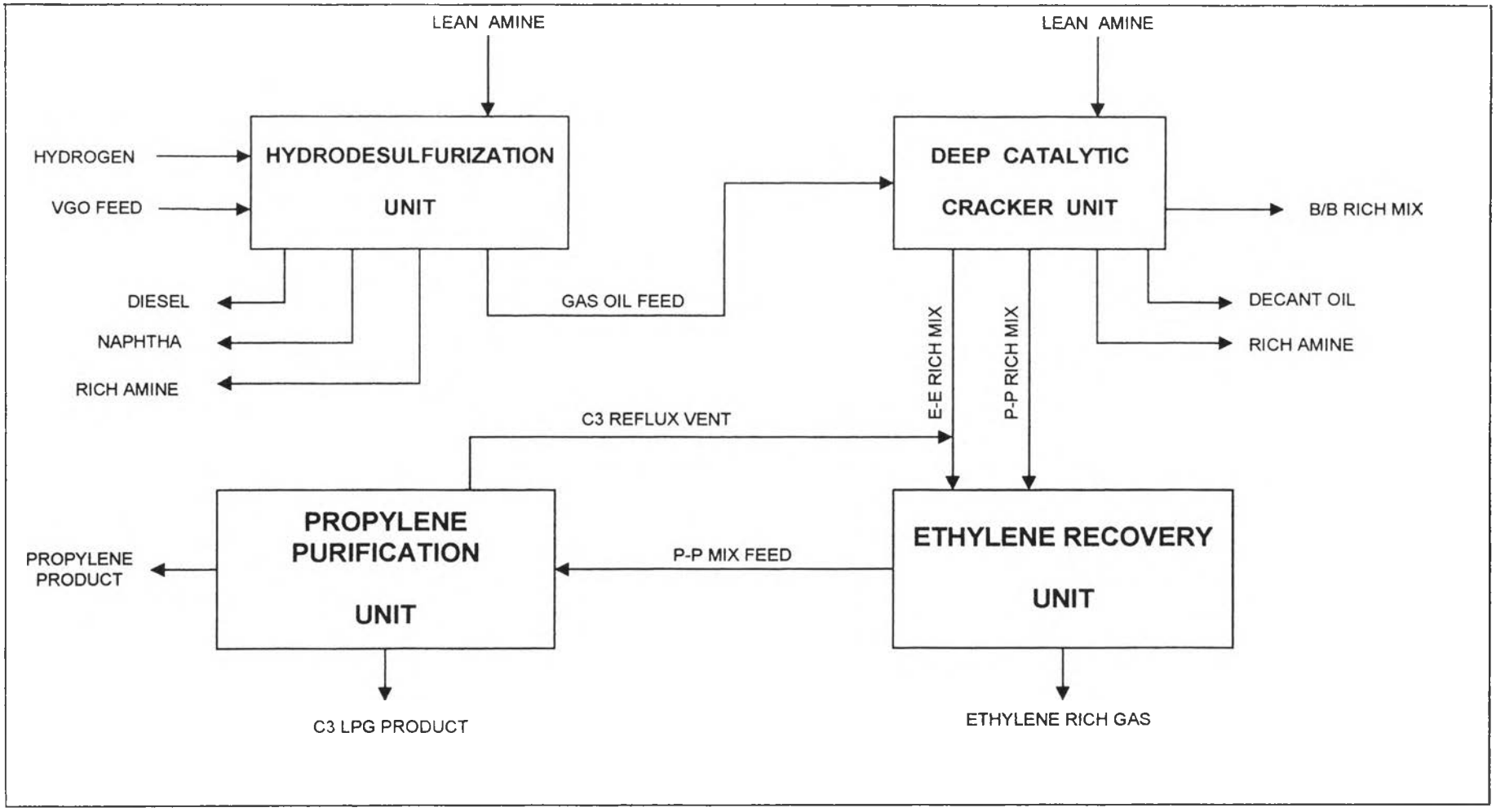
2. หน่วยย่อยโมเลกุลน้ำมันปิโตรเลียมที่มีจุดเดือดสูงกว่า 350 องศาเซลเซียส เป็นโอเลฟินส์

3. หน่วยแยกเอธีลีน

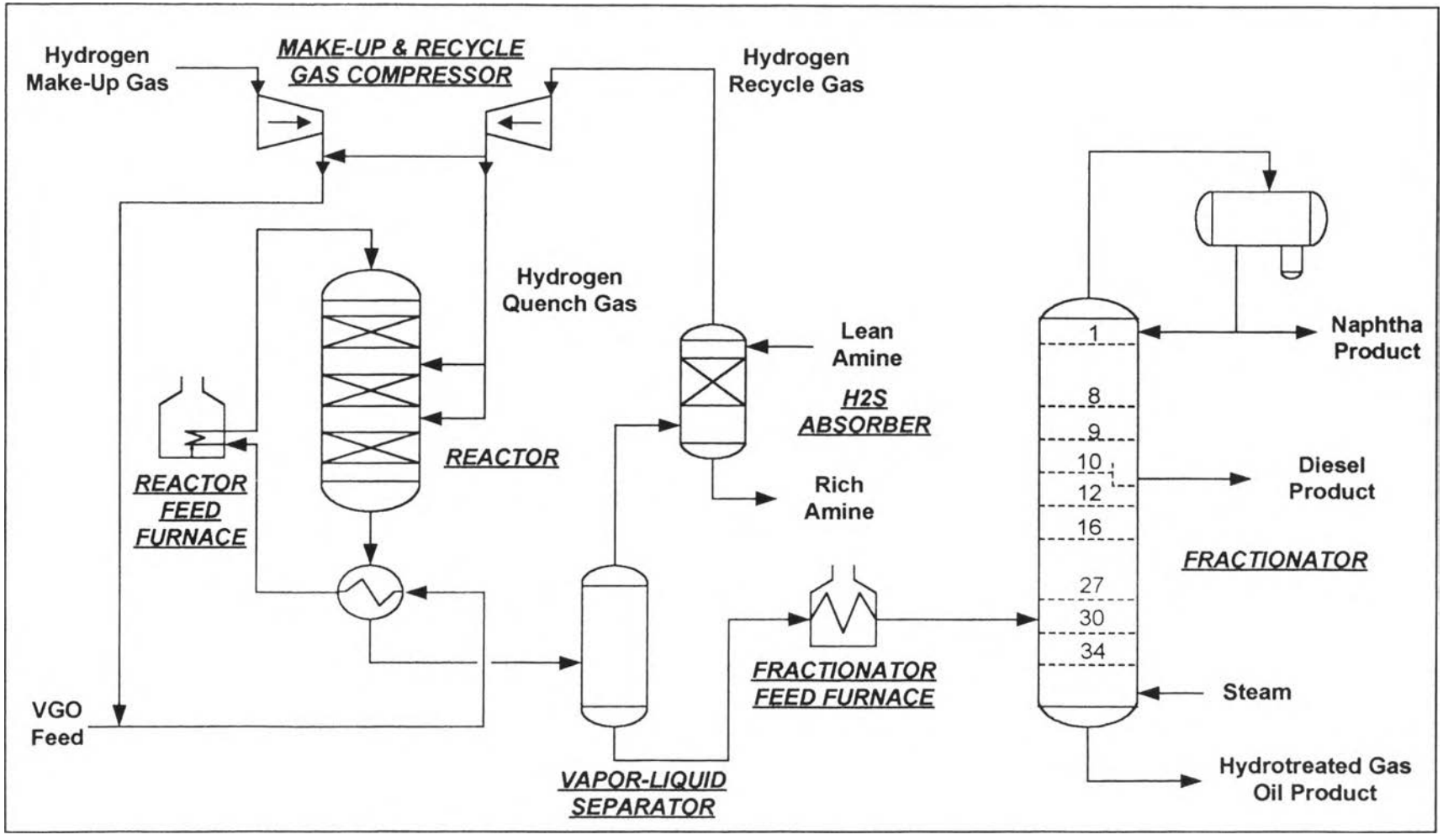
4. หน่วยแยกโพรพีลีน

ปริมาณกำมะถันที่พบในน้ำมันปิโตรเลียมอยู่ในช่วง 0.04-5.00 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก โดยขึ้นอยู่กับแหล่งและชนิดของน้ำมันปิโตรเลียม สารประกอบกำมะถันในน้ำมันปิโตรเลียมมักมีโครงสร้างซับซ้อนซึ่งจะสลายตัวออกเมื่อได้รับความร้อน และสารประกอบกำมะถันในน้ำมันปิโตรเลียมส่วนใหญ่มีจุดเดือดสูง จึงมักพบในส่วนที่กลั่นออกมาได้ทางด้านบนของหอกลั่นสุญญากาศที่เป็นวัตถุดิบของหน่วย DCC สารประกอบกำมะถันจะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีที่ใช้ในกระบวนการผลิตเสื่อมคุณภาพอย่างรวดเร็วจึงจำเป็นต้องกำจัดออก

ก๊าซออยส์จากหอกลั่นสุญญากาศซึ่งมีกำมะถันเจือปนในสัดส่วนไม่เกิน 3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ผ่านเข้าสู่หน่วยกำจัดกำมะถันซึ่งเป็นหน่วยย่อยของ DCC ดังแสดงในรูปที่ 1.3 ก๊าซไฮโดรเจนถูกเติมเข้าสู่ก๊าซออยส์ เพื่อทำปฏิกิริยากับสารประกอบกำมะถันในก๊าซออยส์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี กำมะถันจะถูกเปลี่ยนเป็นสารประกอบไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H_2S) นอกจากนี้ สิ่งเจือปนอื่นๆ เช่น นิกเกิล วาเนเดียมและไนโตรเจน เป็นต้น อาจถูกกำจัดไปพร้อมๆ กัน ในขณะที่กำมะถันถูกกำจัดออกจากสารประกอบกำมะถันในก๊าซออยส์ สารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่เหลือมักถูกเปลี่ยนเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีขนาดโมเลกุลเล็กลง ผลิตภัณฑ์ที่ออกจากหน่วยกำจัดกำมะถันประกอบด้วยของเหลวที่เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนผสม ก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ ก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์จะถูกแยกออกจากสารประกอบไฮโดรคาร์บอนเหลวด้วยเครื่องแยกของเหลวกับก๊าซ ก๊าซผสมจะถูกส่งต่อไปยังหอดูดซึมเพื่อแยกก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ออกจากก๊าซไฮโดรเจน โดยใช้สารละลายไดเอทาโนลามีน (DEA) ไฮโดรเจนที่แยกกลับมาได้ถูกผสมเข้ากับก๊าซออยส์และไหลกลับเข้าหน่วยกำจัดกำมะถันอีกครั้ง



รูปที่ 1.2 กระบวนการ Deep Catalytic Cracking



รูปที่ 1.3 กระบวนการของหน่วยกำจัดกำมะถัน

สารประกอบไฮโดรคาร์บอนเหลวถูกกลั่นแยกอีกครั้งในหอกลั่นแยกตามลำดับส่วนได้ผลิตภัณฑ์เป็นแนฟทา น้ำมันดีเซล และก๊าซออยส์ ตามลำดับ

ตัวแปรของหน่วยกำจัดกำมะถัน เช่น สัดส่วนปริมาณกำมะถันในก๊าซออยส์และสัดส่วนอัตราการไหลของก๊าซไฮโดรเจนต่อก๊าซออยส์ เป็นต้น มีผลกระทบต่อปริมาณกำมะถันที่เหลือในผลิตภัณฑ์น้ำมันและผลผลิตน้ำมันที่มีจุดเดือดต่ำลง ผลกระทบของตัวแปรดังกล่าวอาจพยากรณ์ได้ด้วยแบบจำลองปฏิกิริยาเคมี ซึ่งพัฒนาข้อมูลที่ตรวจวัดจากกระบวนการผลิตและสามารถพยากรณ์ผลได้รวดเร็วกว่าผลลัพธ์ที่จะเกิดขึ้นในกระบวนการผลิต

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1. พัฒนาแบบจำลองปฏิกิริยาเคมีสำหรับหน่วยกำจัดกำมะถันในน้ำมันปิโตรเลียมจากหอกลั่นสุญญากาศ

2. พยากรณ์ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นได้ด้วยแบบจำลองที่สร้างไว้

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

1. พัฒนาแบบจำลองปฏิกิริยาเคมีในหน่วยกำจัดกำมะถันจากข้อมูลของกระบวนการผลิตน้ำมันสำเร็จรูป

2. คำนวณด้วยโปรแกรม Pro II / Provision โดยใช้อุณหภูมิและความดันของกระบวนการผลิตน้ำมันสำเร็จรูป

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. แบบจำลองปฏิกิริยาเคมีเบื้องต้นสำหรับหน่วยกำจัดกำมะถัน

2. แนวทางการพัฒนาแบบจำลองปฏิกิริยาเคมีสำหรับหน่วยกำจัดกำมะถันให้เหมาะสมกับกระบวนการผลิตน้ำมันสำเร็จรูปยิ่งขึ้น