

ผลของทั้งสแตนบนตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ออกไซด์บนซิลิกา
ที่มีต่อการกำจัดกำมะถันออกจากน้ำมันดีเซลด้วย

ปฏิกิริยาออกซิเดชัน

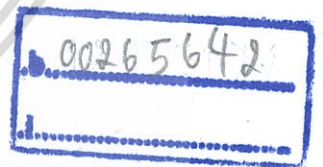
EFFECT OF TUNGSTEN ON COBALT OXIDE
SUPPORTED SILICA CATALYST VIA OXIDATIVE
DESULFURIZATION OF DIESEL



โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตาม
หลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม)
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ปีการศึกษา 2559

ผลของทั้งสแตนบนตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ออกไซด์บนซิลิกา
ที่มีต่อการกำจัดกำมะถันออกจากน้ำมันดีเซลด้วย
ปฏิกิริยาออกซิเดชัน

EFFECT OF TUNGSTEN ON COBALT OXIDE
SUPPORTED SILICA CATALYST VIA OXIDATIVE
DESULFURIZATION OF DIESEL



TB00163

โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตาม

หลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม)

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ปีการศึกษา 2559

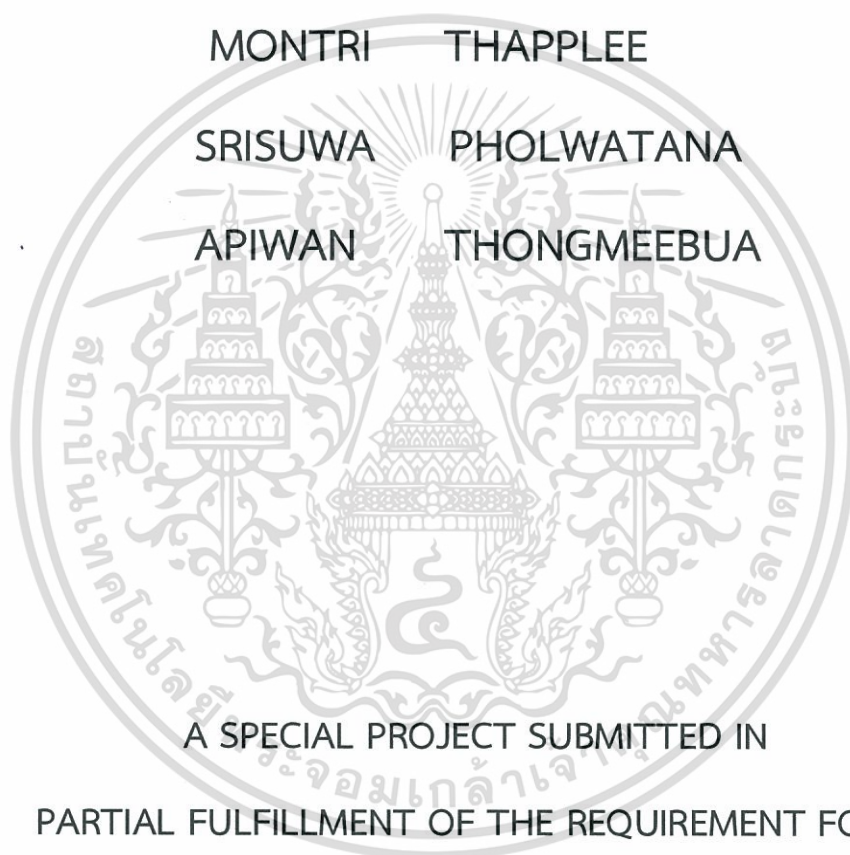
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

EFFECT OF TUNGSTEN ON COBALT OXIDE
SUPPORTED SILICA CATALYST VIA OXIDATIVE
DESULFURIZATION OF DIESEL

MONTRI THAPPLEE

SRISUWA PHOLWATANA

APIWAN THONGMEEBUA



A SPECIAL PROJECT SUBMITTED IN

PARTIAL FULFILLMENT OF THE REQUIREMENT FOR

THE DEGREE OF BACHELOR OF SCIENCE (INDUSTRIAL CHEMISTRY)

DEPARTMENT OF CHEMISTRY FACULTY OF SCIENCE

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

ACADEMIC YEAR 2016

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อโครงการพิเศษ

ผลของทั้งสแตนบนตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ออกไซด์บนซิลิกาที่มีต่อ
การกำจัดกำมะถันออกจากน้ำมันดีเซลด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชัน
Effect of Tungsten on Cobalt Oxide Supported Silica
Catalyst via Oxidative Desulfurization of Diesel

ชื่อนักศึกษา

นายมนตรี ทัพพลี รหัสนักศึกษา 56050572
นางสาวศรีสุวา ผลวัฒนะ รหัสนักศึกษา 56050613
นางสาวอภิวรรณ ทองมีบัว รหัสนักศึกษา 56050649

ปริญญา

วิทยาศาสตร์บัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม)

ภาควิชา

เคมี

ปีการศึกษา

2559

อาจารย์ที่ปรึกษา

ดร. อำนาจ เพิ่มทรัพย์สกุล

คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง (สจล.) อนุมัติให้
โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต
(เคมีอุตสาหกรรม) ประจำปีการศึกษา 2559

คณะกรรมการสอบ	ลายมือชื่อ
ผศ.ดร.มนตรี ทองคำ ประธานกรรมการ	
ดร.การุณย์ สาดอ่อน กรรมการ	
ดร. อำนาจ เพิ่มทรัพย์สกุล กรรมการและอาจารย์ที่ปรึกษา	

ลิขสิทธิ์ของคณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อโครงการพิเศษ	ผลของทั้งสแตนบนตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ออกไซด์บนซิลิกาที่มีต่อการกำจัดกำมะถันออกจากน้ำมันดีเซลด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชัน		
ชื่อนักศึกษา	นายมนตรี	ทัฬหลี	รหัสนักศึกษา 56050572
	นางสาวศรีสุวา	ผลวิณะ	รหัสนักศึกษา 56050613
	นางสาวอภิวรรณ	ทองมีบัว	รหัสนักศึกษา 56050649
ปริญญา	วิทยาศาสตร์บัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม)		
ภาควิชา	เคมี		
คณะ	วิทยาศาสตร์		
มหาวิทยาลัย	สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง (สจล.)		
ปีการศึกษา	2559		
อาจารย์ที่ปรึกษา	ดร.อำนาจ เพิ่มทรัพย์สกุล		

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาการกำจัดกำมะถันในน้ำมันดีเซลหมุนเร็วด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชันที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส โดยใช้โคบอลต์ออกไซด์ และโคบอลต์ทั้งสแตนออกไซด์บนซิลิกาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นสารออกซิแดนท์ และกรดฟอร์มิกเป็นตัวทำละลาย ซึ่งตัวแปรที่มีผลต่อการกำจัดกำมะถัน ได้แก่ อุณหภูมิในการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยา (500, 600 และ 700 องศาเซลเซียส) ปริมาณของโคบอลต์บนซิลิกา (ร้อยละ 5, 10, 15, และ 20 โดยน้ำหนัก) และปริมาณของทั้งสแตนที่มีผลต่อโคบอลต์ออกไซด์บนซิลิกา (ร้อยละ 1, 2, และ 3 โดยน้ำหนัก) โดยทำการทดลองกับน้ำมันดีเซลตัวอย่างที่เตรียมจากการผสมกับโดเบนโซโทโอฟิน เพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมในการกำจัดกำมะถันในน้ำมันดีเซลหมุนเร็ว อีกทั้งยังศึกษาเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการนำกลับมาใช้ใหม่ในปฏิกิริยาออกซิเดชัน

จากการทดลอง พบว่าอุณหภูมิในการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยา 700 องศาเซลเซียส ปริมาณของโคบอลต์บนซิลิกาที่ร้อยละ 15 โดยน้ำหนัก และปริมาณของทั้งสแตนบนตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ออกไซด์บนซิลิกาที่ร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก เป็นสภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการกำจัดกำมะถันในน้ำมันดีเซลหมุนเร็ว ซึ่งให้ผลการกำจัดกำมะถันสูงถึงร้อยละ 93.05 สำหรับเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการนำกลับมาใช้ใหม่จำนวน 4 รอบ พบว่าประสิทธิภาพในการกำจัดกำมะถันของตัวเร่งปฏิกิริยาเปลี่ยนแปลงน้อยมากแสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีเสถียรภาพที่ดีในปฏิกิริยาออกซิเดชัน

คำสำคัญ: กำมะถัน โคบอลต์ออกไซด์ ซิลิกา ทั้งสแตน ออกซิเดชัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Title	Effect of tungsten on cobalt oxide supported silica catalyst via oxidative desulfurization of diesel		
Students	Mr.Montri	Thaplee	Student ID 56050572
	Miss.Srisuwa	Pholwattana	Student ID 56050613
	Miss.Apiwan	Thongmeebua	Student ID 56050649
Degree	Bachelor of Science (Industrial Chemistry)		
Faculty	Science		
University	King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMITL)		
Academic Year	2016		
Advisor	Dr.Amnat Permsubscul		

Abstract

This research aims to study the sulfur removal of diesel oil by oxidation reaction at 50 °C using silica supported of cobalt oxide and cobalt tungsten oxide catalysts with hydrogen peroxide as an oxidizing agent and formic acid as a solvent. The variables effected on the sulfur removal such as calcination temperature of catalysts (500,600 and 700°C), the percentage of cobalt oxide loading (5, 10, 15 and 20 %wt.) and the percentage of tungsten loading (1, 2 and 3 %wt.) were also studied. In oxidative desulfurization process to remove sulfur from model diesel oil prepared by adding of dibenzothiophene to commercial diesel oil has experimented to find out an optimal condition and stability of catalyst.

The results showed calcination temperature of catalysts at 700°C, cobalt loading 15%wt. and tungsten loading 2%wt. has an optimal condition of the sulfur removal from diesel oil. It is observed that the highest sulfur removal of 93.5% and the reusability catalyst was tested for 4 cycles and is presented slightly changes in the sulfur removal, therefore the catalyst has good stability for oxidative desulfurization process.

Keywords: Sulfur, Oxidation, Cobalt oxide, Tungsten, Silica

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาวิชาโครงการพิเศษ ในหัวข้อเรื่องผลของทั้งสแตนบนตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ออกไซด์บนซิลิกาที่มีต่อการกำจัดกำมะถันออกจากร้ำมันดีเซลด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชัน โครงการพิเศษนี้ไม่สามารถสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดีหากไม่ได้รับการช่วยเหลือจากบุคคลดังต่อไปนี้

ทางผู้จัดทำขอขอบพระคุณ ดร.อำนาจ เพิ่มทรัพย์สกุล ที่ให้ความรู้ คำแนะนำต่างๆ ที่เกี่ยวกับการทดลองรวมถึงการแก้ไขปัญหาต่างๆ และช่วยปรับปรุงข้อบกพร่องที่เกิดขึ้นในระหว่างการทำทดลองตลอดจนโครงการพิเศษนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

ขอขอบพระคุณคณะกรรมการ ผศ.ดร.มนตรี ทองคำ และ ดร.การุณย์ สาดอ่อน ที่ให้คำแนะนำต่างๆ เกี่ยวกับการทดลองและข้อเสนอแนะเพื่อพัฒนางานวิจัย

ขอขอบพระคุณเจ้าหน้าที่คณะวิทยาศาสตร์ทุกท่านที่ให้ความอนุเคราะห์ในการเบิกเครื่องมืออุปกรณ์และสารเคมีต่างๆ ที่ใช้ในการทดลองรวมทั้งอำนวยความสะดวกในการใช้ห้องปฏิบัติการ

ขอขอบพระคุณฝ่ายเทคนิคและความปลอดภัย อาชีวนามัย สิ่งแวดล้อม บริษัท บางจากปิโตรเลียม จำกัด (มหาชน) ที่ให้ความอนุเคราะห์ตรวจวัดปริมาณกำมะถันในน้ำมันดีเซลด้วยเทคนิค Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometer (WD-XRF)

ขอขอบพระคุณแม่บ้านและเจ้าหน้าที่ทุกท่านที่คอยอำนวยความสะดวก การเปิดปิดในการใช้ห้องปฏิบัติการวันที่มีการทดลอง

ขอขอบคุณเพื่อนๆ ที่คอยช่วยเหลือให้กำลังใจ และช่วยกันแก้ปัญหาต่างๆ ที่เกิดขึ้นระหว่างทำการทดลองทำให้โครงการพิเศษนี้สำเร็จได้เป็นอย่างดี

ขอกราบขอบพระคุณบิดามารดาของผู้จัดทำที่เป็นกำลังใจและสนับสนุนกำลังใจทรัพย์ในการทำโครงการพิเศษครั้งนี้

ผู้จัดทำหวังเป็นอย่างยิ่งว่างานวิจัยฉบับนี้จะเป็นประโยชน์สำหรับผู้ที่มีความสนใจในงานที่เกี่ยวข้องทางด้านนี้ หรือผู้ที่ต้องการศึกษาหาความรู้เกี่ยวกับโครงการพิเศษนี้ หากมีข้อผิดพลาดประการใด ผู้จัดทำต้องขออภัยไว้ ณ ที่นี้ด้วย

มนตรี ทัพพลี

ศรีสุวา ผลวัฒน์

อภิวรรณ ทองมีบัว

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ข
กิตติกรรมประกาศ.....	ค
สารบัญ.....	ง
สารบัญตาราง.....	ฉ
สารบัญรูป.....	ช
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	3
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย.....	3
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	4
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	5
2.1 น้ำมันดีเซล (Diesel Fuel).....	5
2.1.1 คุณสมบัติของน้ำมันดีเซล.....	6
2.1.2 น้ำมันดีเซลหมุนเร็ว.....	7
2.2 กระบวนการกลั่นน้ำมันปิโตรเลียม.....	8
2.2.1 หน่วยผลิตที่สำคัญในกระบวนการกลั่น.....	9
2.3 กำมะถัน (sulfur).....	11
2.3.1 สมบัติของกำมะถัน.....	11
2.4 กระบวนการกำจัดกำมะถัน.....	12
2.5 กระบวนการออกซิเดชัน.....	15
2.6 ปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์.....	18
2.7 ซิลิกอนไดออกไซด์หรือซิลิกา.....	19
2.8 ออกไซด์ของโลหะทรานซิชัน.....	21
2.9 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	22
บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย	26
3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์.....	26
3.2 สารเคมี.....	26
3.3 วิธีการทดลอง.....	27
3.3.1 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	27
3.3.2 การเตรียมสารเคมี.....	28
3.3.3 การกำจัดกำมะถันจากน้ำมันดีเซลด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	30
3.3.4 การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	31

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

3.3.5 การวิเคราะห์หาปริมาณสารประกอบกำมะถันที่เหลือและค่าความร้อน ของน้ำมันดีเซล.....	31
3.4 ปัจจัยที่ทำการศึกษา.....	34
3.5 การวิเคราะห์ค่าความร้อน (Heating value).....	36
บทที่ 4 ผลการวิจัยและการอภิปรายผล	37
4.1 วิเคราะห์ปริมาณกำมะถันในน้ำมันดีเซล.....	37
4.2 ผลของตัวแปรที่มีต่อการกำจัดกำมะถันออกจากน้ำมันดีเซล.....	38
4.2.1 ผลของอุณหภูมิในการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	38
4.2.2 ผลของปริมาณโคบอลต์บนซิลิกา.....	43
4.2.3 ผลของปริมาณทั้งสแตนที่มีต่อโคบอลต์ออกไซด์บนซิลิกา.....	49
4.3 การเปรียบเทียบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีและไม่มีทั้งสแตน.....	52
4.4 เสถียรภาพและการนำกลับมาใช้ใหม่ของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	56
4.5 หมู่ฟังก์ชันของสารประกอบในน้ำมันดีเซลที่ผ่านและ ไม่ผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชัน.....	58
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ	61
5.1 สรุปผลการทดลอง.....	61
5.1.1 อุณหภูมิในการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	61
5.1.2 ปริมาณโคบอลต์บนซิลิกา.....	61
5.1.3 ปริมาณทั้งสแตนที่มีผลต่อโคบอลต์ออกไซด์บนซิลิกา.....	62
5.1.4 การเปรียบเทียบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีและไม่มีทั้งสแตน.....	62
5.1.5 เสถียรภาพและการนำกลับมาใช้ใหม่ของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	62
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	63
เอกสารอ้างอิง.....	64
ภาคผนวก ก.....	67
ภาคผนวก ข.....	70

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
1.1 สารประกอบที่มีกำมะถันเป็นองค์ประกอบที่พบในปิโตรเลียม.....	1
2.1 ตัวอย่างของสารประกอบกำมะถันที่พบในน้ำมัน	12
2.2 เปรียบเทียบกระบวนการไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชันและออกซิเดทีฟดีซัลเฟอร์ไรเซชัน	14
3.1 สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาและเครื่องมือที่ใช้ทดสอบ.....	31
3.2 เครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์กำมะถันและสมบัติทางเคมีของน้ำมันดีเซล	31
3.3 สภาวะในการศึกษาผลของอุณหภูมิในการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ออกไซด์บนซิลิกา ที่มีผลต่อการกำจัดกำมะถันจากน้ำมันดีเซล.....	34
3.4 สภาวะในการศึกษาผลของปริมาณโคบอลต์บนซิลิกาที่มีผลต่อ การกำจัดกำมะถันจากน้ำมันดีเซล.....	34
3.5 สภาวะในการศึกษาผลของปริมาณทั้งสแตนที่มีต่อโคบอลต์ออกไซด์บนซิลิกาใน การกำจัดกำมะถันจากน้ำมันดีเซล.....	35
3.6 สภาวะของการศึกษาเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในการนำกลับมาใช้ใหม่ ในปฏิกิริยาออกซิเดชัน.....	35
4.1 ปริมาณกำมะถันและค่าความร้อนของน้ำมันดีเซลที่ซื้อมาจาก สถานีบริการน้ำมัน.....	37
4.2 ปริมาณกำมะถันและค่าความร้อนของน้ำมันดีเซลจำลองก่อนทำ ปฏิกิริยาออกซิเดชัน.....	37
4.3 พื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาตามผลอุณหภูมิแคลไซน์.....	41
4.4 ผลของอุณหภูมิในการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อการกำจัดกำมะถันออกจากน้ำมันดีเซล.....	42
4.5 พื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	44
4.6 ผลของปริมาณโคบอลต์บนซิลิกาที่มีต่อการกำจัดกำมะถันออกจากน้ำมันดีเซล	45
4.7 พื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาตามผลของปริมาณทั้งสแตน	49
4.8 ร้อยละขององค์ประกอบของโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยา	50
4.9 ผลของปริมาณทั้งสแตนที่มีต่อโคบอลต์ออกไซด์บนซิลิกา ในการกำจัดกำมะถันออกจากน้ำมันดีเซล.....	51
4.10 ประสิทธิภาพในการกำจัดกำมะถันออกจากน้ำมันดีเซลของตัวเร่งปฏิกิริยา ที่นำกลับมาใช้ใหม่.....	57

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1 ส่วนกลั่นของน้ำมันดีเซลและผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียมอื่นๆ.....	7
3.1 แผนภาพขั้นตอนการทดลองการกำจัดสารประกอบกำมะถันจากน้ำมันดีเซลตัวอย่างด้วย ปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยใช้โลหะออกไซด์บนซิลิกาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	32
3.2 เครื่องปฏิกรณ์แบบปั่นกววน (PARR-Stirred Reactor).....	33
3.3 แสดงเครื่อง Automatic bomb calorimeter (IKA C2000)	36
4.1 รูปแบบ XRD แสดงโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ออกไซด์บนซิลิกา ($\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$) ที่แคลไซน์ในอุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เทียบกับ โครงสร้างผลึกมาตรฐานของโคบอลต์ออกไซด์ (Co_3O_4).....	38
4.2 รูปแบบ XRD แสดงโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ออกไซด์บนซิลิกา ($\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$) ที่แคลไซน์ในอุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสเทียบกับ โครงสร้างผลึกมาตรฐานของโคบอลต์ออกไซด์ (Co_3O_4).....	39
4.3 รูปแบบ XRD แสดงโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ออกไซด์บนซิลิกา ($\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$) ที่แคลไซน์ในอุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียสเทียบกับ โครงสร้างผลึกมาตรฐานของโคบอลต์ออกไซด์ (Co_3O_4)	40
4.4 รูปแบบ XRD แสดงโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ออกไซด์บนซิลิกา ($\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$) ที่แคลไซน์ในอุณหภูมิ 500, 600 และ 700 องศาเซลเซียส เทียบกับโครงสร้างผลึกมาตรฐานของโคบอลต์ออกไซด์ (Co_3O_4)	41
4.5 ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก ของโคบอลต์บนซิลิกากับร้อยละกำมะถันที่ถูกกำจัด.....	42
4.6 ลักษณะสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ออกไซด์บนซิลิกา จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope; SEM).....	43
4.7 ไอโซเทอมการดูดซับและการคายซับของแก๊สไนโตรเจน	45
4.8 ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละโดยน้ำหนักของโคบอลต์บนซิลิกา กับร้อยละกำมะถันที่ถูกกำจัด.....	46
4.9 การเปรียบเทียบร้อยละกำมะถันที่ถูกกำจัดโดยปฏิกิริยาที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 15% โคบอลต์ออกไซด์บนซิลิกา, ซิลิกา และไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา.....	47
4.10 กลไกการเกิดปฏิกิริยาการกำจัดกำมะถันในไดเบนโซโทโอฟินด้วย ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ร่วมกับกรดฟอร์มิก โดยไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา โคบอลต์ออกไซด์บนซิลิกา.....	47
4.11 กลไกการเกิดปฏิกิริยาการกำจัดกำมะถันออกจากน้ำมันดีเซลด้วย ปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ออกไซด์บนซิลิกา.....	48

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.12 ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละโดยน้ำหนักของทั้งสแตนบนโคบอลต์ออกไซด์ บนซิลิกาที่ร้อยละกำมะถันที่ถูกกำจัด.....	51
4.13 รูปแบบ XRD แสดงโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ออกไซด์บนซิลิกา เทียบกับโครงสร้างผลึกมาตรฐานของโคบอลต์ออกไซด์ (Co ₃ O ₄).....	52
4.14 รูปแบบ XRD แสดงโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ออกไซด์บนซิลิกา ที่มีการเติมทั้งสแตนร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก เทียบกับโครงสร้างผลึกมาตรฐาน ของโคบอลต์ทั้งสแตน (CoWO ₄).....	52
4.15 องค์ประกอบของธาตุในตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ออกไซด์บนซิลิกา จาก SEM-EDX (mapping).....	53
4.16 องค์ประกอบของธาตุในตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ออกไซด์บนซิลิกา ที่มีทั้งสแตนร้อยละ 2 โดยน้ำหนักจาก SEM-EDX (mapping).....	54
4.17 IR สเปกตรัมของโคบอลต์ทั้งสแตน.....	55
4.18 ลักษณะสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ทั้งสแตนบนซิลิกา ก่อนเกิดปฏิกิริยาและหลังจากการนำกลับมาใช้ใหม่.....	56
4.19 ความสัมพันธ์ระหว่างจำนวนครั้งที่นำตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ทั้งสแตนบนซิลิกา กลับมาใช้ใหม่กับร้อยละกำมะถันที่ถูกกำจัด.....	57
4.20 IR สเปกตรัมของน้ำมันดีเซลตัวอย่างที่ยังไม่ผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชัน.....	58
4.21 IR สเปกตรัมของน้ำมันดีเซลตัวอย่างที่ผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชัน.....	59

บทที่ 1

บทนำ


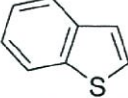
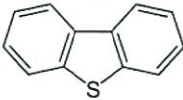
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา [1, 2]

น้ำมันเชื้อเพลิงเป็นพลังงานปัจจัยพื้นฐานหนึ่งที่สำคัญของมนุษย์ซึ่งมีคุณสมบัติมากมาย แต่ในขณะเดียวกันน้ำมันเชื้อเพลิงก็ถือเป็นสาเหตุอันดับต้นๆ ในการเกิดมลพิษทางอากาศอีกด้วย เนื่องจากน้ำมันเชื้อเพลิงเป็นของเหลวซึ่งประกอบไปด้วยสารไฮโดรคาร์บอนเป็นส่วนใหญ่ และยังประกอบด้วยสารอินทรีย์ที่เป็นสาเหตุของการเกิดมลพิษทางอากาศทั้ง ไนโตรเจน กำมะถัน ออกซิเจน และโลหะอื่นๆ โดยเฉพาะกำมะถันนอกจากจะเป็นมลพิษทางอากาศ ยังทำให้อุปกรณ์ต่างๆ เสียหายจากการกัดกร่อนได้ด้วย

เมื่อทำการเผาไหม้น้ำมันเชื้อเพลิงที่มีกำมะถันเป็นองค์ประกอบ จะทำให้เกิดก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ เมื่อก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ฟุ้งกระจายไปในบรรยากาศ มักจะเปลี่ยนรูปเป็นก๊าซซัลเฟอร์ไตรออกไซด์ และเมื่อรวมกับไอน้ำในบรรยากาศจะกลายเป็นกรดซัลฟิวริก จนเกิดการรวมตัวกับน้ำฝนตกลงสู่พื้นดิน กลายเป็นฝนกรดในที่สุด ซึ่งฝนกรดนั้นส่งผลกระทบต่อชีวิตมนุษย์ เนื่องจากฝนกรดทำให้เกิด การกัดกร่อนโลหะจากสิ่งปลูกสร้างหรือภาชนะต่างๆ นำพาให้สารพิษละลายลงแหล่งดินและแหล่งน้ำ ซึ่งเป็นต้นกำเนิดของแหล่งบริโภค อุบโภคของมนุษย์ และอาจมีการรวมตัวกับสารเคมีอื่นๆก่อให้เกิดหมอกควันที่เป็นอันตรายต่อระบบทางเดินหายใจของมนุษย์ โดยเฉพาะกับคนที่มีโรคหอบหืด หรือโรคทางเดินหายใจอื่นๆ อยู่แล้วอาการอาจกำเริบรุนแรงจนถึงแก่ชีวิตได้

สารประกอบกำมะถันที่สามารถพบได้ในปิโตรเลียมได้แก่ Thiols, Sulfides, Disulfides Thiophenes, Benzothiophenes และ Dibenzothiophenes

ตารางที่ 1.1 สารประกอบที่มีกำมะถันเป็นองค์ประกอบที่พบในปิโตรเลียม [3]

สารประกอบ	โครงสร้าง
Thiols (mercaptan)	RSH
Sulfides	RSR'
Disulfides	RSSR'
Thiophenes	
Benzothiophenes	
Dibenzothiophenes	

จากปัญหาที่กล่าวมาข้างต้นจึงจำเป็นต้องมีการกำจัดกำมะถัน (Sulfur) ออกก่อนที่จะทำการกลั่นน้ำมันเชื้อเพลิงเพื่อลดปัญหาดังกล่าว ซึ่งมีวิธีการหลายวิธีในการกำจัดกำมะถันในน้ำมันเชื้อเพลิง วิธีหนึ่งคือ การใช้ปฏิกิริยาไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชัน (Hydrodesulfurization, HDS) โดยกระบวนการนี้จะนิยมใช้ในการกำจัดกำมะถันจากแก๊สธรรมชาติ และผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการกลั่นน้ำมันดิบ ได้แก่ น้ำมันเบนซิน น้ำมันก๊าด และน้ำมันดีเซล โดยในปฏิกิริยาจะมีการเติมแก๊สไฮโดรเจนเข้าไปเพื่อกำจัดกำมะถันในรูปของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H_2S) ภายใต้อุณหภูมิ 260-425 องศาเซลเซียส และเร่งปฏิกิริยาด้วยโลหะบนตัวรองรับได้แก่ $CoMo/Al_2O_3$ หรือ $NiMo/Al_2O_3$ ซึ่งในปฏิกิริยานี้สามารถกำจัดกำมะถันได้ร้อยละ 90-95 แต่ข้อเสียของกระบวนการนี้คือ ใช้ความดันและอุณหภูมิสูง ต้องใช้เครื่องปฏิกรณ์ที่มีขนาดใหญ่ และตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีราคาแพง [4,5]

ต่อมาได้มีการวิจัยถึงวิธีในการกำจัดกำมะถันในน้ำมันเชื้อเพลิง ซึ่งใช้สภาวะของกระบวนการที่ไม่สูงมากนัก และไม่ต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานั้นคือ กระบวนการออกซิเดทีฟดีซัลเฟอร์ไรเซชัน (Oxidative desulfurization, ODS) กระบวนการออกซิเดทีฟดีซัลเฟอร์ไรเซชัน ประกอบไปด้วย 2 ขั้นตอน ขั้นแรกจะทำการออกซิเดชันสารประกอบกำมะถันในน้ำมันเชื้อเพลิงด้วยสารออกซิไดซ์ (oxidizing agent) เช่น ไนโตรเจนออกไซด์ (NO_2) [6] เตตระบิวทิลไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ($(CH_3)_3COOH$) [7] และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) [8] สำหรับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์จัดว่าเป็นสารออกซิไดซ์ที่นิยมใช้กันมากเนื่องจากมีความสามารถในการออกซิไดซ์สูงและไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม ขั้นตอนต่อมาเป็นการแยกสารประกอบกำมะถันที่ถูกออกซิไดซ์แล้วออกจากน้ำมันเชื้อเพลิงโดยใช้การสกัดด้วยตัวทำละลายแต่ปัญหาที่เกิดขึ้นกับกระบวนการออกซิเดทีฟดีซัลเฟอร์ไรเซชัน ที่กล่าวมาข้างต้นคือ ไม่สามารถกำจัดกำมะถันออกมาได้หมด และเกิดการสูญเสียน้ำมันเชื้อเพลิงไปบางส่วนในขั้นตอนของการสกัด รวมถึงเกิดของเสียประเภทตัวทำละลายที่ใช้แล้วจำนวนมาก ดังนั้นเพื่อเป็นการปรับปรุงกระบวนการออกซิเดทีฟดีซัลเฟอร์ไรเซชันให้ดีขึ้นจึงใช้ โลหะทรานซิชันออกไซด์บนซิลิกาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมกับกระบวนการออกซิเดชัน เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการกำจัดกำมะถัน จากนั้นสารประกอบกำมะถันก็จะถูกออกซิไดซ์ด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในสารละลายกรดฟอร์มิก [9]

งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษากำจัดกำมะถันในน้ำมันดีเซลหมุนเร็วโดยใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นตัวออกซิแดนท์ กรดฟอร์มิกเป็นตัวทำละลาย โคบอลต์ออกไซด์บนซิลิกา และโคบอลต์ทังสเตนบนซิลิกาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งกำมะถันที่อยู่ในรูปซัลไฟด์ (Sulfide) จะถูกออกซิไดซ์เป็นกำมะถันในรูปซัลโฟน (Sulfone) จากนั้นกำมะถันที่อยู่ในรูปของซัลโฟนจะถูกสกัดออกจากน้ำมันดีเซลด้วยตัวทำละลายที่มีขั้วต่อไป การตรวจวัดปริมาณของกำมะถันที่เหลืออยู่จะเปรียบเทียบปริมาณกำมะถันทั้งก่อนและหลังการกำจัด เพื่อที่จะนำไปสู่วิธีการแก้ไขปัญหในการกำจัดกำมะถันออกจากน้ำมันดีเซลที่มีประสิทธิภาพมากที่สุด

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาวิธีการกำจัดกำมะถันในน้ำมันดีเซลหมุนเร็ว ด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยใช้โคบอลต์ออกไซด์บนซิลิกาและโคบอลต์ทังสเตบนซิลิกาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยมีวัตถุประสงค์ดังนี้

1) ศึกษาประสิทธิภาพในการกำจัดกำมะถันออกจากน้ำมันดีเซลด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ออกไซด์บนซิลิกา และโคบอลต์ทังสเตบนซิลิกา

2) ศึกษาตัวแปรของกระบวนการที่มีผลต่อการกำจัดกำมะถันออกจากน้ำมันดีเซลหมุนเร็ว ด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชัน ซึ่งได้แก่ อุณหภูมิในการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยา ปริมาณโคบอลต์บนซิลิกา ปริมาณทังสเตนที่มีผลต่อโคบอลต์ออกไซด์บนซิลิกา เพื่อหาสภาวะของกระบวนการที่เหมาะสมที่สุดในการกำจัดกำมะถันออกจากน้ำมันดีเซลหมุนเร็ว

3) ศึกษาเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ทังสเตบนซิลิกาในการนำกลับมาใช้ใหม่ในปฏิกิริยาออกซิเดชัน

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

1) ศึกษาถึงตัวแปรของกระบวนการที่มีผลต่อปริมาณกำมะถันที่ถูกกำจัดออกจากน้ำมันดีเซลหมุนเร็ว ด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยใช้โคบอลต์ออกไซด์บนซิลิกาและโคบอลต์ทังสเตบนซิลิกาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่

- อุณหภูมิในการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยาโดยแปรเปลี่ยนเป็น 500, 600 และ 700 องศาเซลเซียส
- ปริมาณโคบอลต์บนซิลิกาโดยแปรเปลี่ยนเป็นร้อยละ 5, 10, 15 และ 20 โดยน้ำหนัก
- ปริมาณของทังสเตนที่มีผลต่อโคบอลต์ออกไซด์บนซิลิกาโดยแปรเปลี่ยนเป็นร้อยละ 1, 2 และ 3 โดยน้ำหนัก

2) ศึกษาเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการกำจัดกำมะถันออกจากน้ำมันดีเซลหมุนเร็ว ระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ออกไซด์บนซิลิกากับโคบอลต์ทังสเตบนซิลิกา โดยใช้สภาวะของกระบวนการที่เหมาะสม

3) ศึกษาลักษณะตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่

- ความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนโดยใช้รังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction Spectrophotometer, XRD)
- ร้อยละองค์ประกอบของโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการเรืองแสงของรังสีเอกซ์ (X-ray Florescence Spectrophotometer; XRF)
- สัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM)
- พื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการดูดซับ-คายซับแก๊สไนโตรเจน (N_2 Adsorption-Desorption; BET Surface Area Analyzer)

- 4) ศึกษาถึงสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของน้ำมันดีเซลที่ผ่านและไม่ผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชัน ได้แก่
- ค่าความร้อน ด้วยเครื่องมือ Automatic Bomb Calorimeter
 - ปริมาณกำมะถันที่เหลือด้วยเทคนิค Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometer (WD-XRF)
 - หมู่ฟังก์ชันของสารประกอบในน้ำมันดีเซลด้วยเทคนิค Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- 1) ทราบถึงประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ออกไซด์บนซิลิกาและโคบอลต์-ทังสเตนบนซิลิกาที่มีประสิทธิภาพในการกำจัดกำมะถันออกจากน้ำมันดีเซลหมุนเร็วด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชันที่เหลือในปริมาณน้อยเพื่อให้เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อมน้อยที่สุด
- 2) ทราบถึงตัวแปรต่างๆ เช่น อุณหภูมิในการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยา ปริมาณโคบอลต์บนซิลิกา และปริมาณของทังสเตนที่มีผลต่อโคบอลต์ออกไซด์บนซิลิกาในการกำจัดกำมะถันออกจากน้ำมันดีเซลหมุนเร็ว
- 3) ทราบถึงเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถนำกลับมาใช้ใหม่เพื่อลดต้นทุนในกระบวนการกำจัดกำมะถันออกจากน้ำมันดีเซลหมุนเร็ว

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 น้ำมันดีเซล (Diesel Fuel) [10]

น้ำมันดีเซลเป็นส่วนหนึ่งของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการกลั่นน้ำมันดิบ ซึ่งเป็นน้ำมันที่มีลักษณะใส ออกเหลืองเล็กน้อย เรียกว่า น้ำมันใส หรือ distillate fuel ใช้กับเครื่องยนต์ดีเซล น้ำมันดีเซลมีความหนืดมากกว่าน้ำมันเบนซิน มีจุดเดือดประมาณ 180-370 องศาเซลเซียส ประกอบด้วยสารไฮโดรคาร์บอนเป็นหลักและองค์ประกอบอื่นๆ ได้แก่ กำมะถัน ออกซิเจน และไนโตรเจน ใช้เป็นน้ำมันเชื้อเพลิงสำหรับเครื่องยนต์ดีเซล ซึ่งเครื่องยนต์ดีเซลเป็นเครื่องยนต์ที่มีแรงอัดสูง (High Compression) และสามารถจุดระเบิดได้เอง โดยน้ำมันดีเซลเป็นน้ำมันที่มีการใช้มากเป็นอันดับต้นๆในประเทศไทย

การแบ่งชั้นคุณภาพน้ำมันดีเซลทั่วไปตามมาตรฐาน ASTM (American Society for Testing and Materials)

- น้ำมันดีเซล No.1 (C₈-C₁₉) มีการระเหย และจุดเดือดปกติเมื่อเปรียบเทียบกับน้ำมันดีเซลอื่นๆ มักใช้ในเครื่องยนต์ดีเซลความเร็วสูง โดยมีค่าความแตกต่างของความเร็ว และน้ำหนักบรรทุกตัวอย่างในสหรัฐอเมริกา คือ สูตรมาตรฐานของดีทรอยต์ดีเซลซีรีส์ 71 ของเครื่องยนต์ที่ใช้ในรถโดยสารประจำทางวิ่งในชุมชนเมือง (detroit series 71 engines)

- น้ำมันดีเซล No.2 (C₉-C₂₁) มีการระเหย และจุดเดือดต่ำกว่า No.1 และมีค่าองค์ประกอบปิโตรเลียมที่สูงกว่าน้ำมันดีเซล No.1 ใช้ในเครื่องยนต์ที่ต้องรับน้ำหนักบรรทุกสูงและมีความเร็วสม่ำเสมอที่เช่น รถยนต์ทั่วไป และรถบรรทุก

- น้ำมันดีเซล No.4 (C₂₅₊) มีความหนืดสูงที่สุด มีการระเหย และจุดระเบิดต่ำที่สุดเป็นส่วนผสมของไอ้มน้ำมันดีเซลหมุ่นซ้กกับกากน้ำมันเตาใช้ในเครื่องยนต์ที่มีความเร็วต่ำ-ปานกลางที่มีน้ำมันบรรทุกและความเร็วที่แน่นอนคงที่ ส่วนใหญ่ใช้ในเครื่องปั้นไฟขนาดใหญ่เพื่อผลิตกระแสไฟฟ้า รถไฟ และเรือเดินสมุทร น้ำมันเชื้อเพลิงสำหรับเครื่องยนต์ดีเซล ที่มีจำหน่ายในปัจจุบัน แบ่งออกได้ 2 ประเภท คือ

1. น้ำมันดีเซลสำหรับเครื่องยนต์ดีเซลรอบหมุ่นเร็วที่ใช้กับยานยนต์ (High speed diesel oil, HSD หรือ Automotive diesel oil, ADO) ซึ่งในตลาดเป็นที่รู้จักกันในชื่อของน้ำมันโซล่า และในเรือเดินสมุทร มักเรียกว่า Marine Gas Oil เป็นเชื้อเพลิงที่ได้จากการกลั่นน้ำมันดิบมีช่วงจุดเดือดประมาณ 180-370 องศาเซลเซียส เรียกว่า Distillate fuel เช่น รถยนต์, รถบรรทุก, เรือประมง, เรือโดยสาร, รถแทรกเตอร์ และเครื่องจักรกลหนักทุกชนิดที่มีรอบหมุ่นเร็วเกิน 1000 รอบต่อนาที เครื่องยนต์ประเภทนี้จำเป็นต้องใช้น้ำมันที่มีค่าซีเทนสูงและมีการระเหยเร็ว

2. น้ำมันดีเซลสำหรับเครื่องยนต์ดีเซลรอบหมุ่นปานกลางหรือหมุ่นช้า (Low speed diesel oil, LSD) ซึ่งในตลาดเป็นที่รู้จักกันว่า น้ำมันซีไล้ แต่ถ้ใช้ในเรือเดินสมุทรมักเรียกว่า Marine Diesel Oil เป็นน้ำมันผสมระหว่างน้ำมันดีเซลหมุ่นเร็ว (High speed diesel oil) และน้ำมันเตา (Fuel Oil, FO หรือ Heavy Fuel Oil, HFO) ในอัตราส่วนที่มีคุณสมบัติตรงตามข้อกำหนดของกระทรวงพาณิชย์ เช่น เครื่องยนต์ดีเซลขับเคลื่อนกำลัง ซึ่งมีรอบการทำงานต่ำประมาณ 500-1000 รอบต่อนาที เครื่องยนต์ประเภทนี้ไม่ต้องการน้ำมันดีเซลที่มีค่าซีเทนสูงมากนักและการระเหยอาจช้ากว่าได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.1.1 คุณสมบัติของน้ำมันดีเซล

1) การติดไฟ (Ignition quality)

น้ำมันดีเซลสามารถติดไฟได้แม้ขณะอุณหภูมิของเครื่องต่ำ ความยากง่ายของการติดไฟขึ้นอยู่กับชนิดของน้ำมัน ซึ่งน้ำมันดีเซลชนิดที่มีวงแหวนมากจะติดไฟได้ช้า เมื่อน้ำมันดีเซลพ่นฉีดเข้าไปในห้องเผาไหม้ การลุกติดไฟจะยังไม่เกิดขึ้นในทันที แต่จะเกิดขึ้นหลังจากช่วงเวลาหนึ่งที่เรียกว่าระยะเวลาถ่วงติดไฟ (Ignition Delay Period) ซึ่งช่วงระยะเวลานี้จะขึ้นอยู่กับการออกแบบของเครื่องยนต์ และองค์ประกอบของไฮโดรคาร์บอนที่มีอยู่ในน้ำมันดีเซล โดยคุณภาพการจุดติดไฟของน้ำมันดีเซลสามารถแสดงได้ด้วยค่าซีเทน ถ้าค่าซีเทนต่ำแสดงว่าจุดระเบิดได้ช้า (Long Delay Period) ซึ่งผลทำให้เครื่องยนต์สตาร์ทติดง่ายลดควันทำ และยืดอายุเครื่องยนต์

2) ค่าการระเหย (Volatility)

ค่าการระเหยของน้ำมันดีเซลมีผลต่อจุดเดือด จุดวาบไฟ และจุดติดไฟ ขณะที่ฉีดพ่นเข้าห้องเผาไหม้ น้ำมันดีเซลจะมีองค์ประกอบที่ระเหยไวปานกลาง และไวช้ารวมอยู่ด้วยกัน แต่โดยส่วนรวมน้ำมันดีเซลจัดเป็นน้ำมันประเภทระเหยช้าเมื่อเทียบกับน้ำมันเบนซิน โดยทั่วไปการวัดอัตราการระเหยจะวัดค่าอุณหภูมิที่น้ำมันระเหยเป็นไอแล้วกลั่นตัวกลับเป็นของเหลว ส่วนที่ระเหยไวช่วยให้เครื่องยนต์สตาร์ทติดได้ในตอนที่อากาศเย็น ส่วนที่ระเหยปานกลางช่วยให้เครื่องร้อนเร็ว และส่วนที่ระเหยช้าเป็นส่วนที่ทำให้กำลังและประหยัดน้ำมันดีเซล แต่ถ้ามีมากเกินไปจะทำให้เกิดควันทำได้ง่ายขณะเครื่องยนต์ทำงานหนัก และมีคราบเขม่าตะกอนสะสมในห้องเผาไหม้มาก

3) ค่าซีเทน (Cetane Number) หรือดีซีซีเทน (Cetane Number)

ค่าซีเทนเป็นคุณสมบัติที่สำคัญในการวัดคุณภาพการจุดติดไฟ (Ignition Quality) ของน้ำมันดีเซลที่จุดติดได้เร็ว หรือมีระยะเวลาความล่าช้าในการจุดติดไฟสั้นจะมีค่าซีเทนสูง ซึ่งค่าซีเทนสูงแสดงประสิทธิภาพการเผาไหม้ที่ดีของเชื้อเพลิงช่วยให้เครื่องยนต์สตาร์ทติดได้ง่ายในอุณหภูมิกาศที่ต่ำๆ เครื่องยนต์จะร้อนได้เร็วโดยไม่เกิดการสะดุดเพราะไม่ติดไฟ (Misfiring) หรือเกิดควันทำ ช่วยลดการเกิดคราบยางเหนียว (Varnish) และคราบเขม่าในเครื่องยนต์ ขจัดปัญหาการทำงานสะดุดในเครื่องยนต์ อย่างไรก็ตามถ้าน้ำมันมีค่าซีเทนสูงเกินไปอาจทำให้เกิดการเผาไหม้ไม่สมบูรณ์ และเกิดควันทำที่ท่อไอเสีย ซึ่งน้ำมันดีเซลในตลาดมีเลขซีเทนไม่ต่ำกว่า 47

4) ความหนืดหรือความข้นใส (Viscosity)

ปั๊มดีเซลของเครื่องยนต์ดีเซล (Injection Pump) จะทำงานอย่างมีประสิทธิภาพก็ต่อเมื่อน้ำมันดีเซล มีความหนืดที่ถูกต้องพอเหมาะ ถ้าใสเกินไปจะทำให้การหล่อลื่นไม่ติดต่อด้านภายในปั๊มดีเซลจะเกิดการสึกหรอ หรือถ้าข้นเกินไปจะทำให้การเผาไหม้ไม่สมบูรณ์อาจทำให้เครื่องยนต์เสียกำลัง

5) ค่าความถ่วง (API Gravity)

ความถ่วงจำเพาะเป็นการวัดความหนัก-เบาของน้ำมัน ความถ่วงจำเพาะยิ่งต่ำก็ยิ่งประหยัดน้ำมันดีเซล อย่างไรก็ตามไม่สามารถลดความถ่วงจำเพาะให้ต่ำมากได้ เพราะจะทำให้ค่าซีเทนลดลง

6) กากคาร์บอน (Carbon Residue)

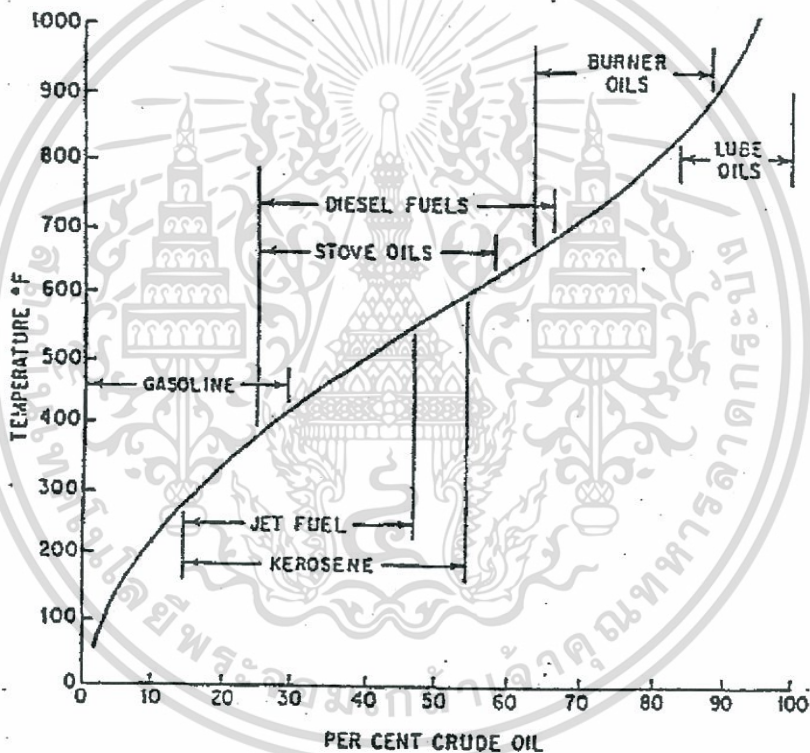
กากคาร์บอน คือ ปริมาณของสารที่เหลือตกค้างอยู่หลังจากน้ำมันดีเซลได้ระเหยออกไปหมดแล้ว ถ้าอุณหภูมิสูงๆ มีค่าของกากคาร์บอนสูงเกินไปจะทำให้เกิดคราบเขม่าสะสมในห้องเผาไหม้ได้มาก และไอเสียมีควันทำมากด้วย

7) กำมะถัน (Sulfur)

กำมะถันในน้ำมันดีเซลเมื่อเผาไหม้กับอากาศจะกลายเป็นซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO_2) และซัลเฟอร์ไตรออกไซด์ (SO_3) โดยจะทำให้ปฏิกิริยากับน้ำหรือความชื้นกลายเป็นกรดกำมะถัน ซึ่งกัดกร่อนชิ้นส่วนต่างๆในเครื่องยนต์ทำให้เครื่องยนต์สึกหรอเร็วกว่าปกติ การสึกหรอนี้จะมีน้อยถ้าเครื่องยนต์ทำงานเต็มกำลังความเร็วคงที่ และอุณหภูมิการทำงาน of เครื่องยนต์สูงๆ เช่น เครื่องยนต์เรือเดินทะเล หรือ เครื่องกำเนิดไฟฟ้าในโรงงาน เครื่องยนต์ประเภทนี้สามารถใช้น้ำมันดีเซลที่มีกำมะถันสูงได้

2.1.2 น้ำมันดีเซลหมุนเร็ว

จากการศึกษาได้ระบุช่วงของน้ำมันดีเซลในกราฟการกลั่นจาก 25 ถึง 65% ของ crude-oil barrel ซึ่งอยู่ภายในช่วงอุณหภูมิ 150 ถึง 440 องศาเซลเซียส สมบัติอื่นๆถูกประเมินและกำหนดลักษณะเฉพาะซึ่งมีอิทธิพลต่อประสิทธิภาพของน้ำมันเชื้อเพลิงในการนำไปใช้งาน



รูปที่ 2.1 ส่วนกลั่นของน้ำมันดีเซลและผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียมอื่นๆ [3]

ในน้ำมันเชื้อเพลิงดีเซลนั้นสามารถจำแนกสมบัติได้หลายประเภท ซึ่งมีการพิจารณาตามหลักของ American Society for Testing and Material (ASTM) เป็นค่าความหนืด เลขซีเทน คาร์บอน ส่วนที่เหลือปริมาณกำมะถัน จุดวาบไฟ จุดไหลเท ปริมาณเถ้า และการกัดกร่อนของคอปเปอร์

สมบัติของน้ำมันทางการค้าขึ้นกับวิธีที่ใช้ในการกลั่นและธรรมชาติของน้ำมันดิบ ซึ่งนำมาใช้ในกระบวนการโดยน้ำมันเชื้อเพลิงที่ใช้ในการทดลองนี้ทำการผลิตในช่วง 150 ถึง 440 องศาเซลเซียส ซึ่งสมบัติที่หลากหลาย เช่น การกลายเป็นไอ สมบัติการเกิดจุดระเบิด ความหนืด และสมบัติเฉพาะเอกสารอื่นๆเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สมบัติที่สำคัญที่สุดซึ่งเป็นที่ใช้กำหนดประสิทธิภาพของน้ำมันดีเซล คือ ค่าความถ่วงจำเพาะ (API gravity) ซึ่งไม่สามารถบอกได้อย่างชัดเจนในการจัดประเภทตาม ASTM เพราะไม่สามารถชี้ชัดได้ว่าเชื้อเพลิงเบาที่มีความถ่วงจำเพาะสูง จะเป็นเชื้อเพลิงที่สามารถระเหยได้มากตามที่กล่าวอ้างโดยข้อมูลของ ASTM ทั่วไปเชื้อเพลิงหนักจะมีความถ่วงจำเพาะต่ำและมีความร้อนสูง ซึ่งมักจะใช้เป็นแหล่งพลังงานสำหรับโรงงานไฟฟ้า

2.2 กระบวนการกลั่นน้ำมันปิโตรเลียม [11]

น้ำมันดิบเป็นของผสมที่มีสารประกอบไฮโดรคาร์บอนหลายชนิดปนกัน เนื่องจากสารประกอบไฮโดรคาร์บอนต่างๆมีประโยชน์ในการใช้งานต่างกัน ดังนั้นจึงจำเป็นต้องแยกสารผสมออกจากกันโดยอาศัยสมบัติที่ต่างกัน คือ มวลโมเลกุล ความหนาแน่น และจุดเดือด แต่จุดเดือดของสารแต่ละชนิดแตกต่างกันน้อย จึงต้องใช้วิธีการกลั่นน้ำมันแบบการกลั่นลำดับส่วน (Fractional distillation) โดยจะกลั่นแยกน้ำมันดิบออกเป็นส่วนต่างๆ ตามลำดับจุดเดือดที่ต่างกัน ได้แก่ ก๊าซหุงต้ม น้ำมันเบนซิน น้ำมันก๊าด น้ำมันดีเซล น้ำมันเตา กระบวนการแยกปิโตรเลียมเริ่มจากการใส่น้ำมันดิบเข้าไปในเตาเพื่อให้ความร้อน น้ำมันดิบจะระเหยขึ้นไปในหอกกลั่นในสถานะก๊าซ ซึ่งภายในหอกมีถาดที่มีรูพรุนวางซ้อนกันเป็นชั้นๆหลายสิบชั้นที่อุณหภูมิประมาณ 370 องศาเซลเซียส โดย 60-70% ของน้ำมันดิบจะระเหยกลายเป็นไอลอยขึ้นสู่ยอดหอ ซึ่งเป็นบริเวณที่ยื่น ส่วนที่เหลือเป็นของเหลวที่ก้นหอกกลั่น (long residue or reduced crude) และ ไอน้ำมันร้อนที่ลอยขึ้นไปเมื่อเย็นจนถึงจุดควบแน่นก็จะกลั่นตัวเป็นของเหลวบนถาด จึงพบน้ำมันตามชั้นต่างๆ รองจากชั้นบนสุดของหอกกลั่นซึ่งมีอุณหภูมิต่ำสุดและเป็นก๊าซ ได้แก่ แนฟทา (naphtha) ซึ่งจะนำไปผ่านหน่วยกำจัดกำมะถัน (sulfur removal unit) และส่งต่อไปยังหน่วยไอโซเมอไรเซชัน (isomerization) และรีฟอร์มเมอร์ (reformer) เพื่อเปลี่ยนแปลงโครงสร้างน้ำมัน และเพิ่มค่าออกเทนก่อนนำไปผสมเป็นน้ำมันเบนซินไร้สารตะกั่ว

ต่อไปชั้นรองลงมาได้แก่ น้ำมันก๊าดซึ่งจะนำไปผ่านหน่วยผลิตน้ำมันเครื่องบินไอพ่น และชั้นถัดมาสุดท้ายได้แก่ น้ำมันดีเซลซึ่งนำไปผ่านหน่วยผลิตดีเซลกำมะถันต่ำต่อไป อย่างไรก็ตามสารที่กลั่นได้ก็ไม่บริสุทธิ์ เพราะมีสารหลายชนิดมีการควบแน่นที่อุณหภูมิใกล้เคียงกัน นอกจากนี้น้ำมันดีเซลยังมีสิ่งสกปรกบางอย่าง เช่น เถ้า น้ำ ซึ่งอาจทำให้เชื้อเพลิงในระบบเกิดการเสียหาย ดังนั้นจึงควรมีไส้กรองน้ำมันเชื้อเพลิงเพื่อกรอง สิ่งสกปรกต่างๆก่อนเข้าสู่กระบวนการกลั่น

การระเหยและกลั่นตัวจากถาดหนึ่งไปอีกถาดหนึ่งนั้นเป็นกระบวนการที่ต่อเนื่อง ส่วนต่างๆ ที่ได้จากกระบวนการกลั่นจึงเรียกว่า ผลิตภัณฑ์กลั่นตรง (straight run) ซึ่งมีข้อดี คือ น้ำมันดีเซลมีค่าซีเทนสูงมาก ทำให้จุดติดไฟได้เร็ว เเผาไหม้ง่ายรวดเร็วสมบูรณ์ เครื่องยนต์สะอาด ส่วนน้ำมันเตาเผาไหม้ง่ายรวดเร็วสมบูรณ์ ปราศจากเขม่าควันและสามารถปรับแต่งปริมาณอากาศส่วนเกิน (excess air) ให้ต่ำลงได้ง่าย ช่วยให้ประหยัดพลังงานเชื้อเพลิง

2.2.1 หน่วยผลิตที่สำคัญในกระบวนการกลั่น

1) หน่วยกลั่นน้ำมันดิบ (Topping Unit, TPU)

หน่วยกลั่นน้ำมันดิบ ทำหน้าที่แยกน้ำมันดิบเป็นผลิตภัณฑ์น้ำมันชนิดต่างๆ โดยอาศัยสมบัติของจุดเดือดของน้ำมันแต่ละชนิดในกระบวนการกลั่น นอกจากจะแยกผลิตภัณฑ์น้ำมันแล้วยังมีการกำจัดสิ่งเจือปนต่างๆ เช่น กำมะถัน อีกด้วย ทั้งนี้ น้ำมันดิบจากถังเก็บจะถูกส่งผ่านอุปกรณ์แลกเปลี่ยนความร้อน (heat exchanger) และเตาต้มน้ำมัน (furnace) เพื่อเพิ่มอุณหภูมิให้เหมาะสมก่อนส่งเข้าสู่หอกลั่นแยก (fractionator) หอกลั่นดังกล่าวจะแยกน้ำมันดิบตามสมบัติของจุดเดือด โดยน้ำมันที่มีจุดเดือดต่ำสุดจะออกจากหน่วยกลั่นทางด้านบนสุด ส่วนน้ำมันที่มีจุดเดือดสูงกว่าจะไหลออกจากหอกลั่นในระดับที่ต่ำลงมาจนกระทั่งน้ำมันที่มีจุดเดือดสูงสุดจะออกมาทางด้านล่าง ผลิตภัณฑ์ที่สำคัญ คือ เชื้อเพลิงชนิดต่างๆจากน้ำมันส่วนที่เบา (Lighter fractions) เช่น น้ำมันเบนซิน (Gasoline) พาราฟิน (Paraffin) เบนซีน (Benzene) แต่ น้ำมันส่วนที่หนักกว่า (Heavier fractions) เช่น น้ำมันดีเซล (Diesel) น้ำมันหล่อลื่น (Lubricants) และน้ำมันเตา (Fuel oils) ก็นับได้ว่ามีความสำคัญเช่นกัน นอกจากนี้ก็มี สารเหลือค้าง (Residues) อีกหลายชนิดเกิดขึ้น เช่น ถ่านโค้ก (Coke) แอสฟัลต์ (Asphalt) และบิทูเมน (Bitumen) ซึ่งได้สกัดออกมา รวมทั้งยังมี แก๊สชนิดต่างๆ เกิดขึ้นด้วย เช่น บิวเทน (Butane) และโพรเพน (Propane) น้ำมันส่วนที่หนักกว่า และแก๊สชนิดต่างๆ ที่เกิดขึ้นนั้นยังสามารถนำไปแปรรูปทางเคมีต่อไปได้ทำให้เกิดเป็นแก๊สที่มีคุณค่าขึ้นอีกหลายชนิด

2) หน่วยกำจัดกำมะถันในน้ำมันแนฟทา (Naphtha Pretreating Unit, NPU)

หน่วยกำจัดกำมะถันในน้ำมันแนฟทา ทำหน้าที่กำจัดกำมะถันโดยใช้ไฮโดรเจนซึ่งมีความร้อนและตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst) เป็นตัวช่วย น้ำมันแนฟทาจากหน่วยกลั่นน้ำมันดิบจะถูกส่งผ่านอุปกรณ์แลกเปลี่ยนความร้อนและเตาต้มน้ำมันเพื่อเพิ่มอุณหภูมิให้เหมาะสมก่อนส่งเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ ซึ่งไฮโดรเจนจะเกิดปฏิกิริยากับกำมะถันเปลี่ยนเป็นก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ โดยก๊าซนี้จะถูกแยกออกจากน้ำมัน และส่งไปรวมกับก๊าซเชื้อเพลิงที่มีกำมะถันเจือปน (sour fuel gas) ส่วนน้ำมันจะถูกแยกเป็นน้ำมันแนฟทาเบา และน้ำมันแนฟทาหนักโดยน้ำมันแนฟทาหนักจะถูกนำไปผสมกับน้ำมันเบนซิน และจะถูกส่งไปยังกระบวนการเพื่อปรับปรุงคุณภาพต่อไป

3) หน่วยรีฟอร์มเมอร์ (Catalytic Reforming Unit, CRU)

หน่วยรีฟอร์มเมอร์เป็นกระบวนการเปลี่ยนสารประกอบไฮโดรคาร์บอนโซ่ตรงให้เป็นไอโซเมอร์แบบโซ่กิ่ง หรือการเปลี่ยนสารประกอบไฮโดรคาร์บอนแบบวงให้เป็นสารอะโรมาติก โดยใช้ความร้อนสูง และมีตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อให้โครงสร้างมีค่าออกเทนที่สูงขึ้น น้ำมันแนฟทาหนักจากหน่วยกำจัดกำมะถันในน้ำมันแนฟทาจะถูกส่งผ่านอุปกรณ์แลกเปลี่ยนความร้อนและเตาต้มน้ำมันเพื่อเพิ่มอุณหภูมิให้เหมาะสมก่อนส่งเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ ซึ่งจะเกิดปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนโครงสร้างโมเลกุลของน้ำมัน (reforming reaction) ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีค่าออกเทนที่สูงขึ้น ซึ่งเรียกว่า น้ำมันรีฟอร์มเมท (reformate) น้ำมันนี้นับเป็นผลิตภัณฑ์สำเร็จรูปประเภทหนึ่งที่ใช้ในการผลิตน้ำมันเบนซินชนิดต่างๆ น้ำมันรีฟอร์มเมทจากหน่วยรีฟอร์มเมอร์จะถูกส่งเข้าสู่ถังเก็บ

4) หน่วยไอโซเมโรเซชัน (Light Naphtha Isomerization Unit, LN-ISOU)

หน่วยไอโซเมโรเซชัน ทำหน้าที่เปลี่ยนโครงสร้างโมเลกุลของน้ำมันแนฟทาเบาซึ่งเปลี่ยนจากโครงสร้างเส้นตรงให้เป็นโครงสร้างที่มีกิ่ง เพื่อเพิ่มค่าออกเทนให้สูงขึ้นโดยใช้ความร้อนและตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นตัวช่วย ซึ่งน้ำมันแนฟทาเบาจากหน่วยกำจัดกำมะถันในน้ำมันแนฟทาจะถูกส่งผ่านอุปกรณ์แลกเปลี่ยนความร้อน เพื่อเพิ่มอุณหภูมิให้เหมาะสมก่อนส่งเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ซึ่งภายใน

เครื่องปฏิกรณ์จะเกิดปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนโครงสร้างโมเลกุลของน้ำมัน (isomerization reaction) ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีค่าออกเทนสูงขึ้น ซึ่งเรียกว่าน้ำมันไอโซเมอร์เรท (isomerate) น้ำมันไอโซเมอร์เรทจากหน่วยไอโซเมโรเซชันจะถูกส่งเข้าสู่ถังเก็บ

5) หน่วยแยกก๊าซ (Gas Recovery Unit)

หน่วยแยกก๊าซ ทำหน้าที่แยกแก๊สเหลวออกจากแก๊สธรรมชาติโดยผ่านหน่วยแยกของเหลวรวบรวมก๊าซที่เกิดจากกระบวนการกลั่นต่างๆ ก่อนผ่านแก๊สไปยังหน่วยกำจัดปรอท หน่วยกำจัดความชื้น และหน่วยกำจัดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ โดยใช้สารละลายโพแทสเซียมคาร์บอเนต (K_2CO_3) ดูดซึมแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ออกจากแก๊สธรรมชาติ จากนั้นทำให้แก๊สเปลี่ยนสถานะเป็นของเหลวโดยการเพิ่มความดัน และลดอุณหภูมิแล้วนำแก๊สเหลวที่ได้ไปรวมกับแก๊สเหลวที่ได้แยกไว้แล้วผ่านไปยังหอกลั่นเพื่อแยกแก๊สมีเทน โพรเพน และบิวเทนตามลำดับโดยการเพิ่มอุณหภูมิ

6) หน่วยกำจัดกำมะถันในก๊าซหุงต้ม (LPG Mercox Unit, LPGU)

หน่วยกำจัดกำมะถันในก๊าซหุงต้ม ทำหน้าที่เปลี่ยนกำมะถันประเภทเมอร์แคปแทน (mercaptan) ในก๊าซปิโตรเลียมเหลวให้กลายเป็นไดซัลไฟด์ (disulfide) โดยมักใช้สารละลายเบสแก่ พร้อมทั้งแยกสารกำมะถันเหล่านี้ออกโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ไดซัลไฟด์จะอยู่ในรูปเบสที่ไม่ละลายน้ำง่ายต่อการแยกกำจัดได้ดี กระบวนการนี้จะทำหลังจากมีการแยกก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ออกแล้ว แต่ยังคงเหลือเมอร์แคปแทน ในปริมาณมาก น้ำมันที่ได้จากกระบวนการนี้จะถูกส่งเข้าสู่ถังเก็บ

7) หน่วยผลิตน้ำมันเครื่องบิน (Kerosene Treating Unit, KTU)

หน่วยผลิตน้ำมันเครื่องบิน ทำหน้าที่เปลี่ยนกำมะถันพวกเมอร์แคปแทนในน้ำมันก๊าดให้กลายเป็นไดซัลไฟด์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาสภาพความเป็นด่างและอากาศ รวมทั้งปรับสภาพของน้ำมันดังกล่าว ให้เหมาะสมที่จะเป็นน้ำมันเครื่องบิน น้ำมันก๊าดจากหน่วยกลั่นน้ำมันดิบจะถูกส่งผ่านอุปกรณ์เพื่อปรับสภาพน้ำมันให้เหมาะสมก่อนส่งเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ ซึ่งจะเกิดปฏิกิริยาการเปลี่ยนเมอร์แคปแทนเป็นไดซัลไฟด์หลังจากนั้นน้ำมันดังกล่าวจะถูกส่งไปยังอุปกรณ์กำจัดสิ่งเจือปน

8) หน่วยผลิตน้ำมันดีเซลกำมะถันต่ำ (Gas Oil Hydrodesulfurization unit, GO-HDSU)

หน่วยผลิตน้ำมันดีเซลกำมะถันต่ำ ทำหน้าที่กำจัดกำมะถันออกจากน้ำมันดีเซลหมุนเร็ว (high speed diesel) โดยใช้ไฮโดรเจนซึ่งมีความร้อนและตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นตัวช่วย ไฮโดรเจนจะเข้าไปทำปฏิกิริยากับกำมะถันโดยตรงเกิดเป็นไฮโดรเจนซัลไฟด์ กระบวนการกำจัดกำมะถันจะเริ่มโดยสารป้อนจะผสมกับก๊าซไฮโดรเจนที่เติมเข้ามาใหม่และก๊าซย้อนกลับ (recycle) ที่มาจากในหน่วยเองแล้วผ่านเครื่องถ่ายเทความร้อนเพื่อรับความร้อนจากสารป้อนที่ออกจากเครื่องปฏิกรณ์ จากนั้นถูกทำให้ร้อนเพิ่มขึ้นในเตาจนได้อุณหภูมิที่ต้องการก่อนที่จะผ่านเข้าไปในเครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่เต็มภายใต้สภาวะอุณหภูมิและความดันที่เหมาะสม เมื่อเกิดปฏิกิริยาเปลี่ยนสารกำมะถันให้เป็นก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ ก๊าซนี้จะถูกแยกออกจากน้ำมัน และส่งไปรวมกับก๊าซเชื้อเพลิงที่มีกำมะถันเจือปนส่วนน้ำมันดีเซลหมุนเร็วจะถูกส่งเข้าสู่ถังเก็บ

9) หน่วยกำจัดกำมะถันในก๊าซเชื้อเพลิง (Fuel Gas Treating Unit, FGTU)

หน่วยกำจัดกำมะถันในก๊าซเชื้อเพลิง ทำหน้าที่กำจัดกำมะถันในก๊าซเชื้อเพลิงโดยใช้สารละลายเอมีน (amine solution) เป็นตัวช่วย ก๊าซเชื้อเพลิงที่มีกำมะถันเจือปนที่เกิดขึ้นจากกระบวนการกลั่นทั้งหมดจะถูกส่งผ่านอุปกรณ์ซึ่งทำหน้าที่กำจัดสารกำมะถันออก ทำให้ก๊าซเชื้อเพลิงที่จะใช้เผาให้ความร้อนในเตาต้มน้ำมัน มีปริมาณกำมะถันน้อยมากหรือแทบจะไม่มีเลย ก๊าซเชื้อเพลิงเหล่านี้จะถูกใช้ในกระบวนการกลั่นทั้งหมดส่วนกำมะถันที่แยกได้จะส่งไปยังหน่วยผลิตกำมะถัน (sulfur recovery unit)

10) หน่วยผลิตกำมะถัน (Sulfur Recovery Unit)

หน่วยผลิตกำมะถัน ทำหน้าที่เปลี่ยนรูปกำมะถันที่แยกจากก๊าซเชื้อเพลิงที่มีกำมะถันเจือปนอยู่ให้เป็นกำมะถันเหลว โดยใช้ความร้อน อากาศ และตัวเร่งปฏิกิริยา กำมะถันที่ได้จากกระบวนการนี้จะถูกส่งเข้าสู่ถังเก็บ

2.3 กำมะถัน (Sulfur) [11]

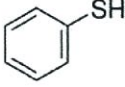
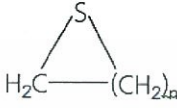
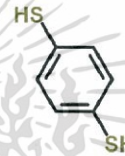

กำมะถันเป็นสารปนเปื้อนที่ปนอยู่ในน้ำมันเชื้อเพลิงหากไม่มีการกำจัดกำมะถันก่อนนำน้ำมันเชื้อเพลิงมาทำการเผาไหม้จะส่งผลให้เกิดสารมลพิษจำพวกก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO_2) และซัลเฟอร์ไตรออกไซด์ (SO_3) จำนวนมาก และเมื่อสารมลพิษเหล่านี้ทำปฏิกิริยากับความชื้นหรือน้ำแล้วจะกลายเป็นกรดกำมะถัน ที่สามารถกัดกร่อนชิ้นส่วนต่างๆภายในเครื่องยนต์ทำให้เครื่องยนต์เกิดความเสียหาย นอกจากนี้หากสารมลพิษเหล่านี้ได้เกิดการรวมตัวกับน้ำฝนในบรรยากาศจะก่อเกิดเป็นฝนกรด ซึ่งจะส่งผลเสียต่อมนุษย์และสิ่งแวดล้อมอย่างมาก

2.3.1 สมบัติของกำมะถัน

กำมะถันเป็นธาตุประเภทอโลหะ มีลักษณะเป็นผลึกสีเหลืองอ่อน ไม่มีรสหรือกลิ่น สามารถละลายได้ดีในคาร์บอนไดซัลไฟด์ (CS_2), เบนซีน (C_6H_6) และโทลูอีน (C_7H_8) แต่ไม่สามารถละลายได้ในน้ำ กำมะถันมีรูปแบบผลึกที่สำคัญ 2 แบบ คือ ผลึกแบบ rombik และแบบมอนอคลินิก ซึ่งเมื่ออยู่ภายใต้อุณหภูมิต่ำกว่าหรือเท่ากับ 96 องศาเซลเซียสจะมีผลึกแบบ rombik แต่ถ้าหากอุณหภูมิสูงกว่า 96 องศาเซลเซียสจะมีผลึกแบบมอนอคลินิก

ในธรรมชาติสามารถพบได้ในรูปของธาตุเองหรือในรูปแร่ซัลไฟด์ และซัลเฟตซึ่งเป็นธาตุที่จำเป็นสำหรับสิ่งมีชีวิต และพบในกรดอะมิโนหลายชนิด นอกจากนั้นยังใช้เป็นหลักในเชิงพาณิชย์คือ ปุ๋ย ดินปืน ไม้ขีดไฟ ยาฆ่าแมลง และยาฆ่ารา จะเห็นได้ว่าสารกำมะถันสามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้มากมาย แต่ในขณะที่เดียวกันกำมะถันก็มีโทษมากเช่นเดียวกันโดยเฉพาะกำมะถันที่มีอยู่ในน้ำมันเชื้อเพลิง ดังนั้นก่อนนำน้ำมันเชื้อเพลิงไปใช้จึงจำเป็นที่จะต้องมีการกำจัดกำมะถันออกจากน้ำมันเชื้อเพลิงเสียก่อน

ตารางที่ 2.1 ตัวอย่างของสารประกอบกำมะถันที่พบในน้ำมัน

Hydrogen Sulfide		H ₂ S
Mercaptans	Aliphatic	R-SH
	Aromatic	
Sulfides	Aliphatic	R-S-R
	Cyclic	
Disulfides	Aliphatic	R-S-S-R
	Aromatic	
Polysulfides		R-(S) _n -R
Thiophene		

2.4 กระบวนการกำจัดกำมะถัน [12, 13]

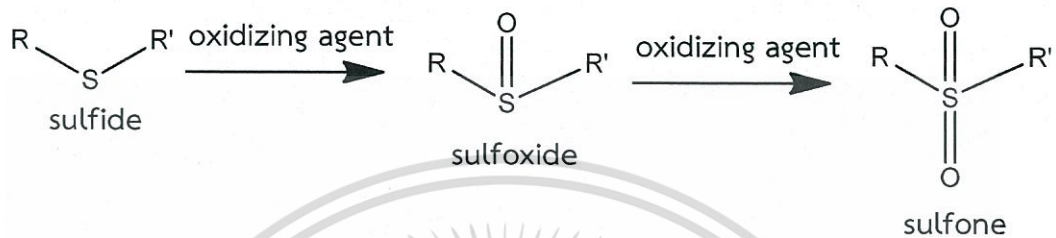
ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการกลั่นบางชนิด เช่น น้ำมันดีเซล ยังไม่สามารถนำไปใช้งานได้โดยตรง เนื่องจาก ไม่ผ่านเกณฑ์บางประการที่ควบคุมโดยกฎหมายโดยเฉพาะในเรื่องของปริมาณกำมะถันที่มีมากกว่าเกณฑ์ขั้นต่ำที่กระทรวงพาณิชย์กำหนดให้มีได้ โดยกระทรวงพาณิชย์กำหนดให้มีสารกำมะถันไม่เกิน 0.05% โดยน้ำหนัก (50 ppm) ดังนั้นจึงจำเป็นต้องมีกระบวนการกำจัดกำมะถันก่อนมีการนำน้ำมันไปใช้

กระบวนการกำจัดกำมะถันในน้ำมันดีเซลแบ่งออกเป็น 2 ประเภทหลักๆ ได้แก่ การกำจัดกำมะถันด้วยไฮโดรเจน เรียกปฏิกิริยานี้ว่า ไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชัน (Hydrodesulfurization: HDS) เป็นการดำเนินการที่ต้องการอุณหภูมิและความดันที่สูง ทำให้การกำจัดกำมะถันด้วยวิธีไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชัน มีต้นทุนและค่าใช้จ่ายที่สูงในการที่จะกำจัดกำมะถันให้ได้ในปริมาณที่มากๆ นอกจากนั้นเทคนิคไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชัน ไม่สามารถที่จะกำจัดสารประกอบกำมะถันที่มีลักษณะเป็นวงได้ เช่น dibenzothiophene (DBT) และอนุพันธ์ โดยเฉพาะ 4,6 dimethyl dibenzothiophene (4,6-DMDBT) ได้มีการค้นคว้าและพยายามที่จะพัฒนาเทคนิคการกำจัดกำมะถันทั้งสองแบบคือ เทคนิคการกำจัดกำมะถันโดยใช้ไฮโดรเจน (Hydrodesulfurization: HDS) แบบปกติ เพื่อที่จะกำจัดสารกำมะถันออกจากผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียม แม้ว่าในช่วงแรก จะไม่ได้รับความสนใจมากนักเนื่องจากไฮโดรเจนมีราคาแพง แต่ภายหลังเมื่อสามารถผลิตไฮโดรเจนจากกระบวนการรีฟอร์มมิง ทำให้ได้ไฮโดรเจนในปริมาณที่มากขึ้นและมีราคาถูก ไฮโดรเจนจะเข้าไปทำปฏิกิริยากับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กำมะถันโดยตรงเกิดเป็นแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ ซึ่งการสูญเสียผลที่ได้จะน้อยมากจึงเป็นข้อดีเมื่อเทียบกับกระบวนการอื่น

ส่วนกระบวนการกำจัดกำมะถันอีกวิธีเป็นการกำจัดกำมะถันโดยไม่ใช้ไฮโดรเจน ซึ่งกระบวนการที่ได้รับความนิยมมากที่สุดคือ กระบวนการที่ใช้ปฏิกิริยาออกซิเดชันเรียกปฏิกิริยานี้ว่า ออกซิเดทีฟดีซัลเฟอร์ไรเซชัน (Oxidative desulfurization: ODS) ซึ่งในกระบวนการสารประกอบกำมะถันจะถูกออกซิไดซ์ด้วยตัวออกซิแดนซ์ที่เหมาะสม และจะถูกเปลี่ยนไปเป็นสารประกอบที่เหมือนกับซัลฟอกไซด์ (sulphoxides) และซัลโฟน (sulphones)



โดยสารกำมะถันที่เปลี่ยนไปจะอยู่ในรูปของซัลฟอกไซด์ หรือซัลโฟน ซึ่งเป็นสารที่มีขั้วสูงชันกว่าเดิม โดยปกติน้ำมันเป็นสารประเภทไม่มีขั้ว (nonpolar) นอกจากนั้นสารกำมะถันประเภทซัลฟอกไซด์ หรือ ซัลโฟนจะมีจุดเดือดสูงชันกว่าเดิม การเปลี่ยนสมบัติของสารประกอบกำมะถันในน้ำมันให้ต่างจากสมบัติของน้ำมันทั่วไป ทำให้สามารถแยกสารประกอบกำมะถันออกจากน้ำมันได้ง่ายขึ้น ผลผลิตที่ได้จากกระบวนการนี้คือ ชั้นน้ำมันที่มีสารประกอบกำมะถันต่ำลงและชั้นน้ำที่มีสารประกอบกำมะถันละลายอยู่

สารประกอบที่เกิดจากการออกซิไดซ์ และตัวทำละลายสามารถแยกออกจากน้ำมันโดยการปั่นแยกหรือทิ้งให้ตกตะกอนซึ่งจะใช้วิธีได้นั้นขึ้นกับตัวทำละลายที่ใช้ในการสกัด น้ำมันที่ถูกล้างด้วยน้ำแล้วนั้นจะกำจัดน้ำออกโดยการสกัดด้วยตัวทำละลายแล้วทำให้บริสุทธิ์โดยใช้วิธีการอื่นๆ เช่น การดูดซับด้วยซิลิกาเจล และอะลูมิเนียมออกไซด์ ส่วนตัวทำละลายที่ใช้ในการสกัดสารประกอบที่เกิดจากการออกซิไดซ์ซึ่งผสมกันอยู่นั้นจะนำกลับมาใช้ใหม่โดยการกลั่นแบบธรรมดา

จากกระบวนการนี้สามารถกำจัดกำมะถันได้ในปริมาณมาก และส่งผลกระทบต่อคุณภาพของน้ำมันน้อย นอกจากนี้ยังมีตัวออกซิแดนซ์อีกหลายตัวซึ่งเป็นพวกกรดอินทรีย์ เกลือ และไอโซน

ความก้าวหน้าและประโยชน์ของวิธีการในการกำจัดกำมะถันแบบออกซิเดทีฟดีซัลเฟอร์ไรเซชัน ได้รับการยอมรับว่าเป็นทางเลือกที่มีความต้องการมากที่สุดในกำจัดกำมะถัน เนื่องจากสามารถลดปริมาณกำมะถันออกไปได้มากและไม่มีผลในทางลบกับต้นทุนทั้งหมด แต่อย่างไรก็ตามยังมีปัญหาใหญ่ที่เกี่ยวข้องอยู่สองประการคือ การเลือกตัวออกซิแดนซ์ที่เหมาะสมทำได้ยาก และตัวออกซิแดนซ์บางตัวไม่เป็นที่ต้องการในการเกิดปฏิกิริยาทำให้มีผลการลดลงของปริมาณและคุณภาพของน้ำมัน ส่วนประการที่สองคือ การเลือกตัวทำละลายที่เหมาะสมในการสกัดสารประกอบกำมะถัน การใช้ตัวทำละลายที่ไม่เหมาะสมอาจทำให้มีสารประกอบพวกอะโรมาติกหรือโอเลฟินถูกสกัดออกมาจาก น้ำมันแทนหรือสกัดสารประกอบกำมะถันของน้ำมันออกมาได้น้อย ผลที่ตามมาจากปัญหาทั้งสองประการก็คือ ค่าใช้จ่ายที่มากขึ้นนั่นเอง

ตารางที่ 2.2 เปรียบเทียบกระบวนการไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชันและออกซิเดทีฟดีซัลเฟอร์ไรเซชัน [13]

ลำดับ	รายการ	ไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชัน (HDS)	ออกซิเดทีฟดีซัลเฟอร์ไรเซชัน (ODS)
1	หลักการลดสารกำมะถัน	การเกิดปฏิกิริยาระหว่างอะตอมกำมะถันกับแก๊สไฮโดรเจน เกิดเป็นแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์	เปลี่ยนสถานะอะตอมกำมะถันจากไม่มีซัลเฟอร์เป็นมีซัลเฟอร์ด้วยกระบวนการออกซิเดชัน แล้วแยกสารกำมะถันออกด้วยตัวทำละลายมีซัลเฟอร์
2	หน่วยหลักกระบวนการ	หน่วยไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชันและกระบวนการ Claus	หน่วยออกซิเดชัน หน่วยสกัด และหน่วยแยกคั้นตัวทำละลาย
3	ผลิตภัณฑ์	น้ำมันดีเซลกำมะถันต่ำและสารกำมะถัน	น้ำมันดีเซลกำมะถันต่ำ และน้ำมันดีเซลกำมะถันสูง
4	ร้อยละผลได้หลัก (กำมะถันต่ำ)	>99%	ประมาณ 96% ขึ้นกับปริมาณสารกำมะถันตั้งต้น
5	สารเข้าทำปฏิกิริยา	แก๊สไฮโดรเจน	ตัวออกซิไดซ์ เช่น กรดเปอร์อะซิติก
6	ตัวเร่งปฏิกิริยา	จำเป็น	ไม่จำเป็น แต่อาจมีได้
7	ความดันในกระบวนการ	สูง > 4 เมกกะปาสคาล	บรรยากาศ
8	อุณหภูมิในการดำเนินการ	สูง > 400 องศาเซลเซียส	อุณหภูมิห้อง
9	ความเหมาะสมทางเศรษฐศาสตร์	เหมาะกับโรงกลั่นขนาดใหญ่ กำลังกลั่น > 100,000 บาร์เรล ไม่เหมาะกับโรงกลั่นขนาดเล็ก	เหมาะกับโรงกลั่นขนาดเล็ก
10	ข้อจำกัดในการลดกำมะถัน	สามารถลดน้ำมันดีเซลที่มีปริมาณสารกำมะถันที่สูงได้ แต่อาจไม่เหมาะในการลดสารกำมะถันให้เหลือระดับต่ำมาก (ultra-low) เพราะโครงสร้างกำมะถันบางตัวไม่เอื้อต่อการเข้าถึงของบริเวณที่เร่งปฏิกิริยา (active site) ของตัวเร่งปฏิกิริยา	ไม่เหมาะกับการลดสารกำมะถันที่ปริมาณสูง เพราะจะได้ร้อยละของผลผลิตหลักต่ำ แต่ตัวออกซิไดซ์มีขนาดเล็กสามารถเข้าถึงอะตอมสารกำมะถันได้ จะทำให้สามารถลดสารกำมะถันได้ในระดับต่ำมาก (ultralow)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.5 กระบวนการออกซิเดชัน [11]

ประสิทธิภาพของปฏิกิริยาการกำจัดกำมะถันขึ้นอยู่กับจลนศาสตร์ และการเลือกใช้ปฏิกิริยาออกซิเดชัน ซึ่งปฏิกิริยาออกซิเดชันควรจะมีความเร็ว และตัวออกซิแดนท์ควรจะมี ความจำเพาะเจาะจงต่อกำมะถัน ตัวออกซิแดนท์ที่ใช้มากที่สุดในทางอุตสาหกรรม คือ ออกซิเจน และมี 2 วิธีที่ใช้ในการออกซิไดส์สารประกอบกำมะถันด้วยออกซิเจน ได้แก่

- 1) ปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยใช้ออกซิเจนหรืออากาศเข้าทำปฏิกิริยากับสารประกอบกำมะถัน โดยตรงวิธีนี้เหมาะอย่างยิ่งกับสารประกอบไทออล (thiol) และปฏิกิริยาจะดำเนินไปใน สารละลายเบส
- 2) เป็นการใช้ปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยใช้ตัวพาออกซิเจน ซึ่งตัวพาออกซิเจนเป็นโมเลกุลที่มีความจำเพาะเจาะจงในการออกซิไดส์กำมะถันและยังสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ หรือผลิตขึ้น โดยโมเลกุลออกซิเจนที่จะนำไปใช้ ตัวพาออกซิเจนมีอยู่สองชนิดคือ ชนิดที่สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ และไม่สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้

• ปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารประกอบกำมะถัน ($R-S-R'$) ด้วยตัวออกซิแดนท์ที่สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ (UO_2) ประกอบด้วย 2 ขั้นตอนดังนี้

- (1) ปฏิกิริยาออกซิเดชัน

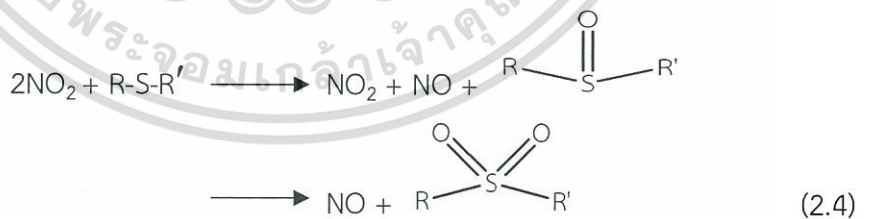


- (2) การนำตัวออกซิแดนท์กลับมาใช้ใหม่ด้วยการรวมตัวกับโมเลกุลของออกซิเจน



ไนโตรเจนไดออกไซด์จัดเป็นตัวออกซิแดนท์ที่สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ และการนำมาใช้สามารถแสดงได้ดังนี้

- (1) ปฏิกิริยาออกซิเดชัน

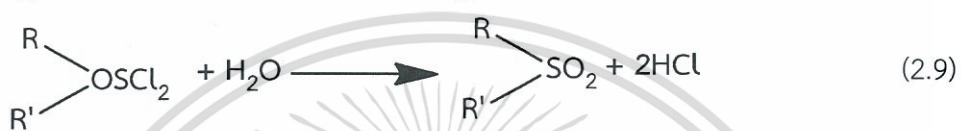
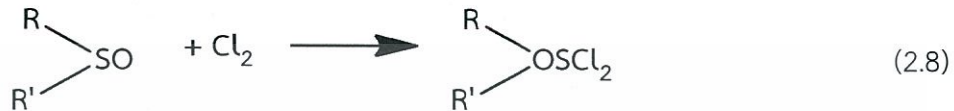
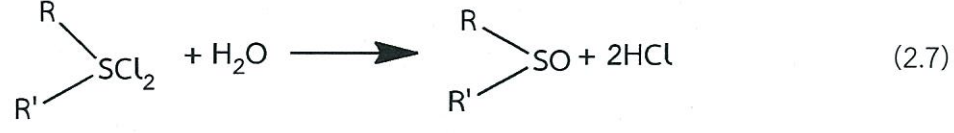
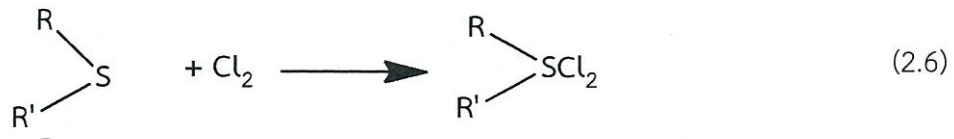


- (2) การนำกลับมาใช้ใหม่



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

คลอรีนจัดเป็นตัวออกซิแดนท์ที่นำกลับมาใช้ใหม่ได้เช่นกัน โดยสามารถนำมาประยุกต์ใช้กับการกำจัด
มะลันด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชันและไฮโดรไลซิส (hydrolysis) ดังนี้



• ปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยใช้ตัวออกซิแดนท์ที่ไม่สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้
ปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรคาร์บอนด้วยโมเลกุลของออกซิเจนที่ดำเนินใน
ชั้นอินเทอร์มีเดียตของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (hydrogen peroxide, HP) และกรดเปอร์ออกซี
(peroxy acid, PA) โดยอินเทอร์มีเดียตของเปอร์ออกไซด์มีความเฉพาะเจาะจงในการออกซิไดซ์
สารประกอบซัลไฟด์ให้เป็นซัลโฟนได้

ปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรคาร์บอนด้วยออกซิเจน สามารถอธิบายได้ดังนี้

(1) Noncatalytic, liquid-phase oxidation ของไฮโดรคาร์บอน (RH) โดยใช้ออกซิเจนที่
มากเกินไปในการก่อกลไกของฟรีเรดิคัล (Free radical) ซึ่งในขั้นริเริ่มสามารถเกิดได้ด้วยโมเลกุลของ
ออกซิเจน ดังในปฏิกิริยา



หรือโดยปฏิกิริยาการสลายตัวของอินเทอร์มีเดียต หรือhydrocarbon peroxide, RO₂H



ฟรีเรดิคัลที่เกิดขึ้น เช่น HO[•], RO₂[•], RO[•] (แทนด้วย A[•]) สามารถดึงไฮโดรเจนจากโมเลกุล
ไฮโดรคาร์บอนเพื่อผลิต R[•] ซึ่ง R[•] จะรวมตัวกับออกซิเจนอย่างรวดเร็ว และเปอร์ออกซีเรดิคัล
(peroxy radical RO₂[•]) จะถูกสร้างขึ้นโดยปฏิกิริยา (2.13)

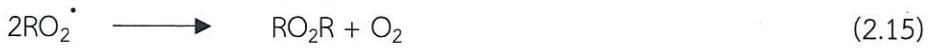


ซึ่งเปอร์ออกซีเรดิคัลสามารถดึงไฮโดรเจนจากโมเลกุลไฮโดรคาร์บอนตัวอื่น และผลิตไฮโดรเจนเปอร์-
ออกไซด์ (RO₂H) ขึ้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



หรือ เปอร์ออกซีเรดิคัลเข้าร่วมกันเพื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาดังสมการ



(2) ไฮโดรคาร์บอนซึ่งประกอบด้วยไฮโดรเจนที่มีพลังงานพันธะต่ำจะถูกออกซิไดซ์เร็วกว่าพวกที่มีพลังงานพันธะสูง ส่งผลให้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์มีความเสถียรมากกว่า และยังเป็นตัวออกซิแดนซ์ที่มีความจำเพาะเจาะจงมากกว่า

(3) ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ และกรดเปอร์ออกซีมีความจำเพาะเจาะจงในการออกซิไดซ์สารประกอบซัลเฟอร์ให้เป็นซัลฟอกไซด์ (sulfoxide) และซัลโฟน (sulfone)

(4) ชนิดของตัวทำละลายมีผลกระทบต่อปฏิกิริยาออกซิเดชันด้วยเช่นกัน ปกติแล้วตัวทำละลายสามารถแบ่งได้เป็น 3 ชนิด คือ polar protic, dipolar aprotic และ non-polar

• Polar protic solvents

Protic หมายถึง อะตอมของไฮโดรเจนที่เข้าทำปฏิกิริยากับ electronegative atom ซึ่งโดยส่วนมาก electronegative atom มักจะเป็นอะตอมของออกซิเจน สูตรทั่วไปของ polar protic solvent คือ ROH โดยความเป็นขั้วของ polar protic solvent ได้มาจากพันธะระหว่าง O-H ตัวอย่างของตัวทำละลายประเภทนี้ได้แก่ น้ำ (H₂O), เมทานอล (CH₃OH), และกรดแอซิติก (CH₃COOH)

• Dipolar aprotic solvents

Aprotic หมายถึง โมเลกุลที่ไม่มีพันธะระหว่าง O-H อยู่ในโครงสร้าง ตัวทำละลายประเภทนี้ส่วนใหญ่จะประกอบไปด้วยพันธะคู่ C=O ตัวอย่างเช่น อะซีโตน [(CH₃)₂C=O] และเอทิลแอซิเตต (CH₃CO₂CH₂CH₃)

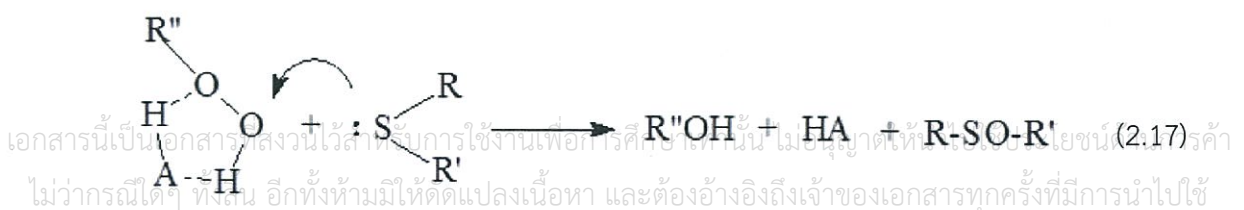
• Non-polar solvents

ตัวทำละลายที่ไม่มีขั้ว จัดเป็นสารที่มีค่า dielectric constant ต่ำ และไม่สามารถละลายในน้ำได้ ตัวอย่างตัวทำละลายประเภทนี้ เช่น เบนซีน (C₆H₆), คาร์บอนเตตระคลอไรด์ (CCl₄) และ ไดเอทิลอีเทอร์ (CH₃CH₂OCH₂CH₃)

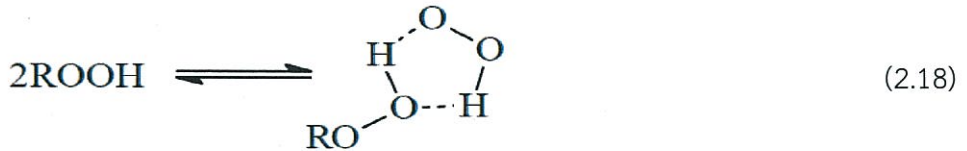
ตัวทำละลายที่เป็น polar protic จะมีผลกระทบอย่างมากต่อสมการอัตรา (rate equation) สำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารประกอบกำมะถัน โดยทั่วไปสมการอัตราของปฏิกิริยานี้ประกอบไปด้วย 2 เทอม เทอมแรกเกี่ยวข้องกับความเป็นกรดของตัวทำละลาย และอีกเทอมหนึ่งเกี่ยวข้องกับ degree of associationของไฮโดรเปอร์ออกไซด์ ดังสมการ

$$d[R-S-R']/dt = k_2[R-S-R'][HP] + k_3[R-S-R']^2 \quad (2.16)$$

งานวิจัยนี้ของ Overberger และ Cummins ในปีค.ศ. 1953 ซึ่งได้เสนอกลไกของปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารประกอบกำมะถันไว้ว่า กำมะถันจะถูกออกซิไดซ์โดยการเข้าทำปฏิกิริยาของนิวคลีโอไฟล์ (nucleophile) บนเปอร์ออกไซด์ และ polarprotic ดังสมการ (2.17)

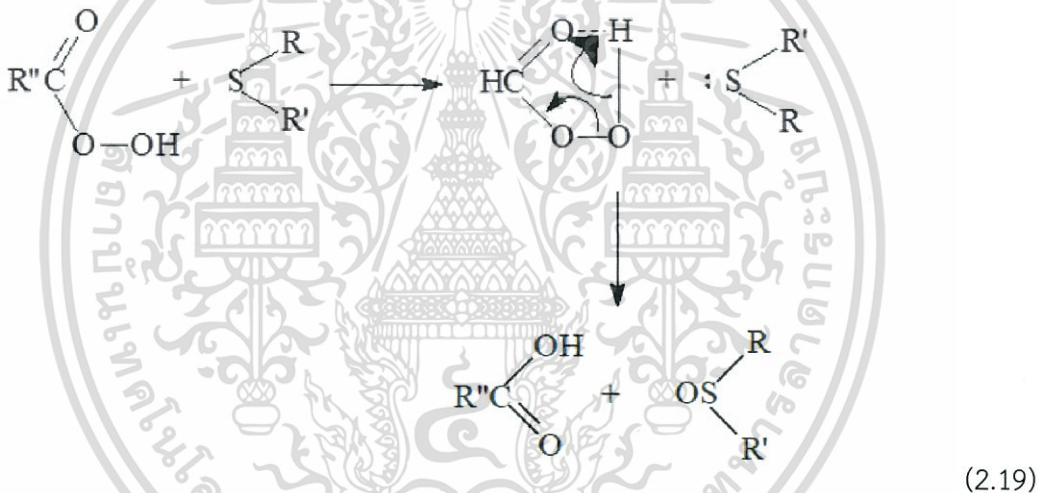


HA แสดงถึงโมเลกุลของ polarprotic และ $R''O_2H$ คือ เปอร์ออกไซด์ในตัวทำละลาย polar protic ซึ่งมีปริมาณมากเกินพอเมื่อเทียบกับเปอร์ออกไซด์ จะมีอันดับของปฏิกิริยาและอัตราของปฏิกิริยาตามสมการ (2.16) ส่วนในตัวทำละลายที่เป็น aprotic โมเลกุลเปอร์ออกไซด์อื่นๆ จะทำหน้าที่เป็นกรด



ดังนั้นในตัวทำละลาย aprotic สมการอัตราของปฏิกิริยา (2.16) จะขึ้นกับกำลังสองของความเข้มข้นของเปอร์ออกไซด์

(5) กรดเปอร์ออกซี (peroxy acid) ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชันครั้งแรกของแอลดีไฮด์ เกิดการยึดเหนี่ยวเป็น cyclic peroxidic complex ซึ่งอัตราเร็วของปฏิกิริยาออกซิเดชันสารประกอบกำมะถันด้วยกรดเปอร์ออกซีจะขึ้นกับความเข้มข้นของกรดเปอร์ออกซี ดังสมการ (2.19)



2.6 ปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์

ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นสารประกอบเปอร์ออกไซด์ในรูปแบบที่ง่ายที่สุด มีสภาพเป็นของเหลวใส มักถูกใช้เป็นตัวออกซิแดนท์เช่นเดียวกับในการทดลองนี้ โดยจากการศึกษาของ Zannikos F. และคณะ [8] ในปี ค.ศ.1995 ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ถูกใช้เป็น Hydroperoxide agent ซึ่งผลการทดลองที่ได้คือ ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์นั้นมีความเหมาะสมมากที่จะออกซิไดส์สารประกอบกำมะถันที่เป็นอะโรมาติก (aromatic sulfur compound) โดยมีสารละลายกรดแอสติกและสารละลายกรดฟอร์มิคเป็นตัวทำละลายสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันสารประกอบกำมะถัน

2. ซิลิกาอสัณฐาน (Amorphous silica)

เป็นซิลิกาที่เกิดจากสิ่งมีชีวิต (biogenic silica) และสามารถสังเคราะห์ขึ้นได้มีลักษณะเป็นของแข็ง มีรูปไม่แน่นอน ไม่เป็นผลึก มีการจัดเรียงอะตอมภายในโครงสร้างไม่เป็นระเบียบ อาจอยู่ในรูปของไฮเดรต (Hydrate) หรือ แอนไฮเดรต (Anhydrate) มีพันธะหลายรูปแบบ เช่น ซิลอกเซน (siloxane; $-Si-O-Si-$), ซิลานอล (silanol; $-Si-O-H-$), ซิเลน (silane; $-Si-H$), Organic silicon ($-Si-O-R$ หรือ $-Si-C-R$) การสังเคราะห์จะสามารถสังเคราะห์ได้จากการให้ความร้อนจนมีสถานะเป็นไอ และการตกตะกอนสารละลายแบ่งเป็น 3 ประเภท ตามลักษณะผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้ ได้แก่

1) วิเทรียสซิลิกา (vitreous silica) หรือ ซิลิกาแก้ว (silica glass) เป็นของแข็ง ไม่มีรูพรุนผลิตได้จากการหลอมเหลวผลึกซิลิกาอสัณฐานแล้วปล่อยให้เย็นตัว

2) ซิลิกาเจล (silica gel) มีลักษณะแข็ง มีรูพรุนสูง มีโครงสร้างรูพรุนแบบเปิด และมีพื้นที่ผิวสูง แบ่งออกเป็น 4 ชนิดคือ

- อะควาเจล (aquagel) มีลักษณะเป็นเจลเหลว ภายในมีน้ำมาก เตรียมได้จากสารละลาย
- อัลโคเจล (alcojel) มีลักษณะเป็นเจล เตรียมได้จากอัลคอกซี-ซิเลน
- ซีโรเจล (xerogel) มีลักษณะเป็นเจลแห้งจากการกำจัดน้ำออกด้วยการระเหยโดยโครงสร้างไม่เปลี่ยนแปลงไปจากเดิม
- แอโรเจล (aerogel) มีลักษณะเป็นเจลแห้ง น้ำหรือตัวทำละลายถูกกำจัดด้วยวิธีสกัดแบบซูเปอร์คริติคอล (super critical) เตรียมได้จากกระบวนการทำแห้งที่อุณหภูมิเหนือจุดวิกฤต

3) ซิลิกาผง (powder silica) เป็นซิลิกาที่เตรียมได้จากสถานะกลายเป็นไอ และการตกตะกอนของสารละลายที่มีลักษณะการฟุ้งกระจายของอนุภาคสูง เมื่อตกตะกอนจะได้ซิลิกาที่มีขนาดเล็กมากและมีพื้นที่ผิวสูง

- อะควาจีนิก (aquagenic) เตรียมได้จากการตกตะกอนในสารละลายหรือจากอะควาเจล
- ไพโรจีนิก (pyrogenic) เตรียมได้จากการระเหยของซิลิกาโดยใช้เปลวไฟหรือการอาร์ค (arc) ในสถานะที่ไม่มีก๊าซออกซิเจน และเกิดการรวมตัวกันทางกายภาพ หรือเกิดจากการรวมตัวกันทางเคมีของไอสารประกอบซิลิกอนจากเปลวไฟของไฮโดรเจนกับออกซิเจน
- ไบโอจีนิก (biogenic) เป็นประเภทของอะควาจีนิกชนิดพิเศษประเภทหนึ่งที่เกิดในพืช

โดยทั่วไปจะเป็นแบบอสัณฐานสังเคราะห์ (synthetic amorphous silica; SAS) โดยสังเคราะห์ 3 วิธี คือ วิธีการให้ความร้อน (thermal route) โดยมาจากการให้ความร้อนเพื่อให้เกิดการไฮโดรไลซิส (hydrolysis) ในสถานะก๊าซของสารคลอโรซิเลน (chlorosilane) ภายใต้เปลวไฟของออกซิเจน วิธีเปียก (wet route) โดยการตกตะกอนของซิลิกา และซิลิกาเจล ซึ่งเกิดจากการควบคุมการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน (polymerization) และเกิดการตกตะกอนจากสารละลายโซเดียมซิลิเกต โดยซิลิกาที่ได้จะอยู่ในรูปอสัณฐาน และวิธีซิลิกาโซล (silica sols) โดยซิลิกาโซลเป็นซิลิกาที่กระจายตัวในของเหลวโดยทั่วไปคือ น้ำ โดยซิลิกาโซลนี้เกิดจากการไฮโดรไลซิสของซิลิกอนเตตระคลอไรด์ (silicon tetrachloride) ในน้ำหรือในสารละลายที่เป็น polymerization ของสารละลายโซเดียมซิลิเกต

ซิลิกาในรูปซิลิกาอสัณฐาน (amorphous silica) จะมีขนาดเล็กในช่วง 100-1000 นาโนเมตร และมีแนวโน้มที่จะรวมตัวกันเป็นกลุ่มจึงเป็นที่รู้จักในนามของ อนุภาคนาโนซิลิกา (silica nanoparticles, SNPs) ซึ่งในปัจจุบันได้มีการผลิตให้มีขนาดเล็กมากขึ้น โดยขนาดของอนุภาคนาโนซิลิกาในปัจจุบันมีขนาดเล็กลงถึง 10-25 นาโนเมตร การสังเคราะห์ด้วยการให้ความร้อนทำให้สามารถผลิตอนุภาคนาโนซิลิกาในรูปซิลิกาอสัณฐานจะมีขนาดเล็กในช่วง 100-1000 นาโนเมตร และมีแนวโน้มที่จะรวมตัวกันเป็นกลุ่มจึงเป็นที่รู้จักในนามของอนุภาคนาโนซิลิกา ซึ่งในปัจจุบันได้มีการผลิตให้มีขนาดเล็กมากขึ้น โดยขนาดของอนุภาคนาโนซิลิกาในปัจจุบันมีขนาดเล็กลงถึง 10-25 นาโนเมตร การสังเคราะห์ด้วยการให้ความร้อนทำให้สามารถผลิตอนุภาคนาโนซิลิกาได้เล็กถึง 2 นาโนเมตร ขนาดของรูพรุนของนาโนซิลิกามักอยู่ในช่วง mesoporous ซึ่งมีขนาดประมาณ 2-50 นาโนเมตร หรืออาจอยู่ในรูปไม่มีรูพรุนได้

อนุภาคนาโนซิลิกาไม่ละลายน้ำ เมื่อปรากฏในน้ำจะอยู่ในรูป $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ โดยลักษณะพื้นผิวของซิลิกาจะเป็นลักษณะชอบน้ำ (hydrophilicity) ซึ่งลักษณะสมบัตินี้จะเพิ่มขึ้นตามจำนวนของกลุ่มไฮดรอกซิล(O-H) ที่มีพันธะกับซิลิกอน หรือที่เรียกว่ากลุ่มไฮดรอกซิลในอนุภาคนาโนซิลิกา ซึ่งกลุ่มนี้จะทำให้เกิดการสร้างพันธะไฮโดรเจนกับโมเลกุลของน้ำ ซึ่งเป็นส่วนที่ทำให้อนุภาคนาโนซิลิกามีลักษณะสมบัติในการดูดซับน้ำได้ดีซึ่งลักษณะสมบัตินี้ได้ถูกนำมาใช้ในอุตสาหกรรมต่างๆ

2.8 ออกไซด์ของโลหะทรานซิชัน

2.8.1 โคบอลต์ทังสเตท (CoWO_4) [16]

โคบอลต์ทังสเตทมีลักษณะเป็นสารกึ่งตัวนำประเภทพี (P-type) และสามารถนำมาใช้ประโยชน์ได้หลากหลายเช่น สารต้านทานการน็อค (antiknock) สารเติมแต่ง และวัสดุที่ทำหน้าที่นำออกซิเจนในกระบวนการสังเคราะห์แก๊ส และวัสดุไดอิเล็กทริกเซรามิก เป็นต้นนอกจากนั้นโคบอลต์ทังสเตทสามารถสังเคราะห์ได้หลายวิธี ได้แก่ วิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (solid state reaction method) การตกตะกอนร่วม (co-precipitation) วิธีสเปรย์ไพโรไลซิส (spray pyrolysis) การสังเคราะห์สารที่ใช้ความร้อน (solvothermal) และวิธีเอ็บซุ่ม (impregnation method) โดยวิธีการสังเคราะห์จะมีผลต่อขนาดผลึกซึ่งโคบอลต์ทังสเตทเป็นผลึกนาโนซึ่งมีขนาดอยู่ในช่วง 20-150 นาโนเมตร และมีโครงสร้างเป็นลักษณะวุลแฟรม (wolframite)

2.8.2 โคบอลต์ (III) ออกไซด์ [17]

อนุภาคนาโนโคบอลต์ออกไซด์มีโครงสร้างผลึกแบบ spinel โดยไอออน Co^{3+} จะมีรูปร่างแบบทรงแปดหน้า (octahedral) ส่วนไอออน Co^{2+} จะเป็นแบบทรงสี่หน้า (tetrahedral) ขึ้นอยู่กับ การ cubic close-packed lattice ของไอออนลบ โคบอลต์ออกไซด์มีคุณสมบัติเป็นวัสดุแม่เหล็กประเภทกึ่งตัวนำ (P-type semiconductors) เมื่ออนุภาคของนาโนโคบอลต์ออกไซด์ได้รับความร้อน 600-700 องศาเซลเซียส จะเปลี่ยนเป็น Co_3O_4 และเมื่อได้รับความร้อนประมาณ 900 องศาเซลเซียส จะเปลี่ยนเป็นโคบอลต์ออกไซด์ ประโยชน์ของโคบอลต์ออกไซด์ถูกนำมาใช้อย่างแพร่หลายในอุตสาหกรรมต่างๆ เช่น อุปกรณ์สำหรับการจัดเก็บพลังงาน, แบตเตอรี่, ตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นต้น

2.9 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Zannikos, F. และคณะ [8] ในปี ค.ศ. 1995 ทำการศึกษาการกำจัดกำมะถันในส่วนกลั่นปิโตรเลียมโดยการออกซิเดชันและสกัดด้วยตัวทำละลายซึ่งเลือกได้หลากหลาย สามารถสกัดสารประกอบกำมะถันโดยเฉพาะในปิโตรเลียมโดยการออกซิไดซ์สารประกอบกำมะถันจากซัลไฟด์เป็นซัลโฟน กระบวนการออกซิเดชันทำให้เกิดการกำจัดกำมะถันออกไปอย่างมีประสิทธิภาพโดยใช้ตัวทำละลาย เช่น เมทานอลซึ่งมีความเฉพาะเจาะจงในการสกัดสารประกอบกำมะถันที่ผ่านการออกซิไดซ์แล้ว ทำการทดลองเปรียบเทียบระหว่างแก๊สออยล์ 2 ชนิดคือ ชนิดที่ 1 เป็น medium crude oil และชนิดที่ 2 เป็น crude oil ที่ผสมสารประกอบกำมะถันลงไปปริมาณมาก (โดยเติม n-hexyl methyl sulfide ลงใน crude oil จะได้น้ำมันที่มีซัลไฟด์ที่ใสแต่ไม่มีสี) โดยนำเข้ากระบวนการเติมสารละลายสกัดผสมกับแก๊สออยล์ เขย่าด้วยเครื่อง 30 นาที เมื่อแยกเฟสกันแล้วทำการตรวจวัดด้วย gas-liquid chromatography สุดท้ายจะนำสารละลายไปล้างซ้ำๆด้วยน้ำกลั่นแล้วทำการวิเคราะห์สารประกอบไฮโดรคาร์บอน ปริมาณกำมะถัน และสมบัติทางกายภาพ จากการศึกษาความเป็นไปได้ในปฏิกิริยาการกำจัดกำมะถันโดยปราศจากไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ในการทำปฏิกิริยาพบว่า กระบวนการโดยรวมมีความสามารถในการกำจัดกำมะถันได้มากถึง 90 เปอร์เซ็นต์ของสารประกอบกำมะถันทั้งหมดในส่วนน้ำมันปิโตรเลียม ซึ่งเป็นผลที่สามารถยอมรับได้ กระบวนการออกซิเดชันไม่มีผลเสียใดๆต่อการกลั่นและสมบัติเฉพาะอื่นๆของน้ำมันปิโตรเลียม

Shujiro, O. และคณะ [18] ในปี ค.ศ. 2000 ทำการศึกษาการกำจัดกำมะถันออกจาก light gas oil (LGO) และ vacuum gas oil (VGO) ด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ร่วมกับกรดฟอร์มิคที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส ณ เวลาต่างกันและตามด้วยการสกัดโดยใช้ acetonitrile (ACN) และ N,N-dimethylformamide (DMF) จากการทดลองพบว่า สารประกอบซัลเฟอร์ใน LGO และ VGO จะถูกออกซิไดซ์จนเหลือเพียง 0.01 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของซัลเฟอร์ โดยการตรวจวัดด้วย GC-FPD และการพิสูจน์ด้วย FT-IR พบว่าใน LGO และ VGO ที่ถูกออกซิไดซ์จะมีซัลโฟนเกิดขึ้น ตัวทำละลายที่มีประสิทธิภาพดีที่สุดในการสกัดสารประกอบซัลเฟอร์คือ DMF

Jeyagowry, T. และคณะ [19] ในปี ค.ศ. 2005 ทำการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาแมงกานีสและโคบอลต์ บนตัวรองรับแกรวมมาอลูมินา พบว่าเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพในการกำจัดกำมะถันที่เจือปนในน้ำมันดีเซลด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation) ซึ่งกำมะถันจะกลายเป็นซัลโฟน (sulfone) ที่อุณหภูมิ 130-200 องศาเซลเซียส ภายใต้ความดันบรรยากาศ ซัลโฟนจะถูกกำจัดด้วยการสกัดโดยใช้ตัวทำละลายที่มีขั้วเพื่อลดปริมาณกำมะถันในน้ำมันให้ต่ำลงเหลือ 40-60 ppm จากปฏิกิริยาออกซิเดชัน แสดงให้เห็นว่าสารประกอบกำมะถันที่ทนอุณหภูมิสูงจะมีความว่องไวในปฏิกิริยาไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชัน (hydrodesulfurization) มากกว่าปฏิกิริยาออกซิเดชัน ดังนั้นสารประกอบกำมะถันที่เจือปนในน้ำมันมีความว่องไวต่อปฏิกิริยาออกซิเดชันตามลำดับ ดังนี้

trialkyl-substituted dibenzothiophene > dialkyl-substituted dibenzothiophene > monoalkyl-substituted dibenzothiophene > dibenzothiophene

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ชลธิชา จารุประทัย และคณะ [12] ในปี ค.ศ. 2006 ทำการศึกษาการกำจัดกำมะถันในน้ำมันดีเซล หมุนเร็วด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นสารออกซิแดนท์ และใช้กรดอินทรีย์เป็นตัวทำละลาย จากการทดลองพบว่า กำมะถันในน้ำมันดีเซลจะถูกออกซิไดซ์เป็นซัลโฟนและซัลฟอกไซด์ โดยกรดฟอร์มิกจะให้อัตราการกำจัดกำมะถันสูงกว่าการใช้กรดแอซิติค สภาวะที่เหมาะสมสำหรับการกำจัดกำมะถันคือ ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เข้มข้นร้อยละ 30 โดยปริมาตร กรดฟอร์มิกเข้มข้น 10 โมลต่อลิตร ที่เวลาของปฏิกิริยา 90 นาที โดยสามารถลดปริมาณกำมะถันได้ถึงร้อยละ 48.19 ขณะที่ค่าความร้อนจะเพิ่มขึ้นตามปริมาณกำมะถันที่ถูกกำจัด

Lanju, C. และคณะ [20] ในปี ค.ศ. 2006 ทำการศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชันของไทโอเฟน (thiophenes) บนซิลิกาเจลด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ซึ่งเป็นตัวออกซิไดซ์ และใช้กรดฟอร์มิกเป็นตัวทำละลาย ซึ่งไทโอเฟน (C_4H_4S), และ 3-meththiophene (3-MC $_4$ H $_4$ S) เป็นสารประกอบกำมะถันที่พบอยู่ในกระบวนการ fluid catalytic cracking (FCC) ของแก๊สโซลีนโดยปฏิกิริยาออกซิเดชันของ C_4H_4S และ 3-MC $_4$ H $_4$ S จะเกิดกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ และกรดฟอร์มิกบนซิลิกาเจลที่มีสารประกอบออกไซด์ของโลหะ ซึ่งซิลิกาเจลจะมีการเพิ่มสารประกอบออกไซด์ของทองแดงและโคบอลต์ในอัตราส่วน 1:1 ซึ่งจะพบว่ามีความว่องไวมากต่อระบบที่ใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และกรดฟอร์มิก ในขณะที่ซิลิกาเจลที่ไม่มีการเติมออกไซด์ของโลหะจะว่องไวน้อย กระบวนการกำจัด C_4H_4S และ 3-MC $_4$ H $_4$ S สามารถปรับปรุงให้ดีขึ้นโดยการเพิ่มอุณหภูมิ แต่จะลดลงเมื่อมีการเติมสารพวกโอเลฟิน (olefin) โดยอัตราการกำจัดกำมะถันจากแก๊สโซลีนจะมีปริมาณกำมะถันเหลือเพียง $524 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ หรือทำการกำจัดได้ถึงร้อยละ 90 ของปริมาณกำมะถันทั้งหมด

Somchai, T. และ คณะ [21] ในปี ค.ศ. 2008 ทำการศึกษานาโนโคบอลต์ทังสเตน ($CoWO_4$) ถูกเตรียมจากการสเปรย์สารละลายโคบอลต์คลอไรด์เฮกซะไฮเดรตและโซเดียมทังสเตนบนกระจกนาฬิกาที่อุณหภูมิช่วง 250-450 องศาเซลเซียส โดยพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค XRD, SAED, TEM, HRTEM และ AFM พบว่าโคบอลต์ทังสเตนออกไซด์เป็นอนุภาคนาโนและมีระนาบผลึกตรงกับฐานข้อมูล อีกทั้งเทคนิครามานสเปกโตรสโคปีสามารถบอกได้ว่าโคบอลต์ทังสเตนออกไซด์มีโครงสร้างเป็นลักษณะวุลแฟรม (wolframite) ซึ่งสอดคล้องกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำการสังเคราะห์ขึ้นและตรวจด้วยเทคนิคการวาวแสง-เรืองแสง (Photoluminescence ; PL) ซึ่งพบช่วงความยาวคลื่นที่ 411-419 นาโนเมตร

Wan Azelee, W.A.B. และคณะ [22] ในปี ค.ศ. 2011 ได้ศึกษาเพื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพของปฏิกิริยาออกซิเดทีฟดีซัลเฟอร์ไรเซชัน (Oxidative Desulfurization; ODS) กับปฏิกิริยา ไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชัน (Hydrodesulfurization; HDS) ในกระบวนการกำจัดกำมะถัน โดยจากการศึกษาพบว่าตัวสกัดทำละลาย, ตัวออกซิไดซ์ (oxidant), ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็น bimetallic oxide, อัตราส่วนของการเจือและอุณหภูมิแคลไซน์มีอิทธิพลต่อกระบวนการกำจัดกำมะถัน และยังพบว่าไดเมทิลฟอร์มมาไมด์ (Dimethylformamide) และไฮโดรเปอร์ออกไซด์ (hydroperoxide) เป็นตัวสกัดทำละลายและตัวออกซิไดซ์ที่ดี โดยถูกนำมาทดสอบการกำจัดกำมะถันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน เช่น เหล็ก แมงกานีส โมลิบดีนัม ดีบุก สังกะสี โคบอลต์ เป็นต้น จากการทดลองพบว่าความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาเรียงจากมากไปน้อย ดังนี้ $Mo > Mn > Sn > Fe \approx Co > Zn$ นอกจากนี้มีการพัฒนาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการเจือโมลิบดีนัม ในอัตราส่วน 10:90 ใช้ อุณหภูมิแคลไซน์ที่ 500 องศาเซลเซียส พบว่า $4.35\%WO_3/16.52\%MoO_3/Al_2O_3$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุดภายใต้สภาวะที่เหมาะสมของงานวิจัย โดยสามารถกำจัดได้ในปริมาณที่สูง และตัวเร่งปฏิกิริยามีความคงทนซึ่งสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ในปฏิกิริยาออกซิเดทีฟดีซัลเฟอร์ไรเซชัน จากการศึกษานี้จึงตั้งสมมติฐานว่าปฏิกิริยาออกซิเดชันมีอะตอมนิวคลีโอไฟล์ของกำมะถันอะตอมเข้าทำปฏิกิริยากับ peroxo บนตัวเร่งปฏิกิริยา $WO_3/MoO_3/Al_2O_3$

Fattahi, A.M. และคณะ [23] ในปี ค.ศ. 2014 ทำการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์-โมลิบดีนัมบนตัวรองรับแกรวม้าอลูมินา ซึ่งศึกษาอัตราส่วนของ Co/Mo ที่ 0.0, 0.1, 0.3 และ 0.5 โดยการเตรียมตัวเร่ง-ปฏิกิริยาโคบอลต์-โมลิบดีนัมจะใช้วิธีการเอ็บซุ่ม (incipient wetness impregnation) จากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้มาตรวจสอบเอกลักษณ์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction; XRD) และเทคนิคการดูดซับ-คายซับแก๊สไนโตรเจน (N_2 Adsorption-Desorption) ซึ่งการกำจัดเบนโซไทโอเฟน (Benzothiophene; BT) และไดเบนโซไทโอเฟน (Dibenzothiophene; DBT) จะใช้กระบวนการปฏิกิริยา ออกซิเดทีฟดีซัลเฟอร์ไรเซชัน (Oxidative desulfurization; ODS) ที่มีไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) เป็นตัวออกซิไดซ์ (oxidizing agent) จากการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอัตราส่วน Co/Mo ที่ 0.1 และอัตราส่วนตัวเร่งต่อน้ำมัน 0.03 (กรัมต่อมิลลิลิตร) มีประสิทธิภาพในการกำจัดเบนโซไทโอเฟนเพิ่มขึ้น 19% และไดเบนโซไทโอเฟนเพิ่มขึ้น 17% เมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีโคบอลต์ (Co/Mo 0.0) นอกจากนี้พบว่า ไดเบนโซไทโอเฟนเป็นสารประกอบกำมะถันที่มีความว่องไวมากกว่าเบนโซไทโอเฟน

Garcia-Gutierrez, J.L. และคณะ [24] ในปี ค.ศ. 2014 ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนบนตัวรองรับสำหรับกระบวนการออกซิเดทีฟดีซัลเฟอร์ไรเซชัน (Oxidative desulfurization; ODS) โดยมีไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นตัวออกซิไดซ์ การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาใช้วิธีการดูดซับของทั้งสแตนจากสารละลายทั้งสแตน (VI) ออกไซด์ (tungsten (VI) oxide), ทั้งสติกแอซิด (tungstic acid), แอมโมเนียทั้งสแตต (ammonium tungstate), แอมโมเนียเมตาทั้งสแตต (ammonium metatungstate) และฟอสโฟทั้งสติกแอซิด (phosphotungstic acid) บนตัวรองรับแตกต่างกัน ได้แก่ อลูมินา, ซิลิกา, ไททานีย, ไททานีย-อลูมินา และเซอร์โคเนีย (zirconia) จากการทดลองพบว่าประสิทธิภาพในการกำจัดกำมะถันออกจากน้ำมันดีเซลได้ผลสูงสุดถึง 93.8 ppmw (ร้อยละ 70.7) โดยใช้ปฏิกิริยาออกซิเดชัน (oxidation) ภายใต้สภาวะเหมาะสมและใช้ตัวสกัดทำลายอะซิโตไนไตรล์ (acetonitrile) ซึ่งพบว่าปัจจัยแหล่งที่มาของทั้งสแตน ตัวรองรับและความเข้มข้นของสารละลายทั้งสแตนที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดล้วนมีอิทธิพลต่อการกำจัดกำมะถันในน้ำมันดีเซล

กชกร วิวัฒน์ และคณะ [25] ในปี ค.ศ. 2015 ศึกษาการกำจัดกำมะถันในน้ำมันดีเซลหมุนเร็วด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยใช้ทั้งสแตนออกไซด์บนซิลิกาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นสารออกซิแดนท์ และกรดฟอร์มิกเป็นตัวทำลาย ตัวแปรที่มีผลต่อการกำจัดกำมะถันและค่าความร้อน ได้แก่ อุณหภูมิในการแคลไซน์ ตัวเร่งปฏิกิริยา (500, 600 และ 700 องศาเซลเซียส) ปริมาณออกไซด์ของทั้งสแตนบนซิลิกา (10, 15 และ 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (30, 50 และ 70 องศาเซลเซียส) และเวลาในการทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน (30, 60, 90 และ 120 นาที) โดยจะทำการทดลอง กับน้ำมันดีเซลตัวอย่างที่เตรียมได้จากการผสม ไดเบนโซโทไพรีน เพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมในการกำจัดกำมะถันในน้ำมันดีเซลหมุนเร็ว จากการทดลอง พบว่าอุณหภูมิในการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยา 700 องศาเซลเซียส ปริมาณออกไซด์ของทั้งสแตนบนซิลิกาที่ 15 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน 50 องศาเซลเซียส เป็นสภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการกำจัดกำมะถันออกจากน้ำมันดีเซลหมุนเร็วสำหรับเวลาในการทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน พบว่าเวลาในการทำปฏิกิริยาตั้งแต่ 30 ถึง 120 นาที ให้ประสิทธิภาพในการกำจัดกำมะถันที่ใกล้เคียงกัน และเมื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในการกำจัดกำมะถันออกจากน้ำมันดีเซลหมุนเร็ว พบว่าทั้งสแตนออกไซด์บนซิลิกาให้ประสิทธิภาพในการกำจัดกำมะถันที่ดีกว่าเหล็กออกไซด์ และคอปเปอร์ออกไซด์

บทที่ 3

วิธีการดำเนินงานวิจัย

3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์

1. ปีกเกอร์ ขนาด 50, 100, 250 และ 1,000 มิลลิลิตร
2. ขวดวัดปริมาตร ขนาด 50, 100 และ 250 มิลลิลิตร
3. ปิเปต ขนาด 5, 10 และ 25 มิลลิลิตร
4. บิวเรต ขนาด 50 มิลลิลิตร
5. กรวยแยก (Separatory funnel) ขนาด 250 มิลลิลิตร
6. ครุชิบิล
7. แท่งแม่เหล็ก
8. ชุดกรองแบบลดความดัน
9. เครื่องชั่งไฟฟ้า 4 ตำแหน่ง
10. เครื่องให้ความร้อนที่สามารถปั่นกวนได้
11. เครื่อง Stirred Reactor (PARR Series 4520 Bench Top Reactor 1 L)
12. เครื่อง Automatic Bomb Calorimeter (IKA-C2000)
13. เครื่อง Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR); Model IRTrace-100 SHIMADZU
14. เครื่อง Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometer (WD-XRF)
15. เครื่อง X-ray Diffraction (XRD); Model D8 Advance, Siement
16. เครื่อง Scanning Electron Microscopy (SEM); LEO 1450 VP
17. เครื่อง N₂ adsorption desorption (BET method); Autosorb-1C Surface Area and Pore Size Analyzer

3.2 สารเคมี

1. น้ำมันดีเซลหมุนเร็วจากสถานีบริการน้ำมัน
2. ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (hydrogen peroxide, H₂O₂) เกรดวิเคราะห์ จากบริษัท Carlo Erba
3. กรดฟอร์มิก (formic acid, HCOOH) เกรดวิเคราะห์ จากบริษัท Carlo Erba
4. โคบอลต์ (II) คลอไรด์เฮกซะไฮเดรต (CoCl₂• 6H₂O) เกรดวิเคราะห์ จากบริษัท Carlo Erba
5. โซเดียมทังสเตท (VI) ไดไฮเดรต (Na₂WO₄•2H₂O) เกรดวิเคราะห์ จากบริษัท Carlo Erba
6. ไดเมทิลฟอร์มามาไมด์ (Dimethylformamide, C₃H₇NO) เกรดวิเคราะห์ จากบริษัท LAB-SCAN
7. อะซิโตน (Acetone, C₃H₆O) เกรดวิเคราะห์ จากบริษัท QRëC New Zealand
8. ผงซิลิกาเจล (silica gel powder) เกรดวิเคราะห์ จากบริษัท Merck KGaA
9. ไดเบนโซไทโอฟีน (dibenzothiophene, C₁₂H₈S) เกรดวิเคราะห์ จากบริษัท ACROS
10. โซเดียมซัลเฟต (anhydrous sodium sulphate, Na₂SO₄) เกรดวิเคราะห์ จากบริษัท Carlo Erba
11. โซเดียมคาร์บอเนต (sodium carbonate, Na₂CO₃) เกรดวิเคราะห์ จากบริษัท Carlo Erba

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์เพื่อการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปเผยแพร่หรือนำไปใช้ในการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.3 วิธีการทดลอง

ในการทดลองนี้จะกำจัดสารประกอบกำมะถัน นั่นคือโคบอลต์ไฮดรอกไซด์ในน้ำมันดีเซล ด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยใช้โคบอลต์ออกไซด์บนซิลิกาและโคบอลต์ทั้งสเททบนซิลิกาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจากนั้นนำน้ำมันดีเซลไปตรวจสอบหาปริมาณสารประกอบกำมะถันที่เหลืออยู่

3.3.1 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

สารเคมี

1. โคบอลต์ (II) คลอไรด์เฮกซะไฮเดรต ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)
2. โซเดียมทังสเตท (VI) ไดไฮเดรต ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)
3. กรดฟอร์มิกเข้มข้น (HCOOH)
4. ผงซิลิกาเจล (Silica gel powder)

วิธีการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

1. ทำการสังเคราะห์โคบอลต์ออกไซด์บนซิลิกา โดยการชั่งโคบอลต์ (II) คลอไรด์เฮกซะไฮเดรต ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 2.0164 กรัม (ร้อยละ 5 โดยน้ำหนักของโคบอลต์) ลงในบีกเกอร์ขนาด 100 มิลลิลิตร เติมน้ำกลั่น 25 มิลลิลิตร ใช้แท่งแก้วคนจนโคบอลต์ (II) คลอไรด์เฮกซะไฮเดรตละลายแล้วเทใส่ขวดสเปรย์
2. ชั่งผงซิลิกาเจล (Silica gel powder) ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง มาจำนวน 10 กรัม ลงในบีกเกอร์ขนาด 1000 มิลลิลิตร
3. พ่นสารละลายในข้อ 1. จากขวดสเปรย์ลงบนซิลิกาในข้อ 2. พร้อมทั้งคนให้สารเข้ากัน จากนั้นทิ้งไว้เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เพื่อให้เกิดการดูดซับอย่างสมบูรณ์
4. นำไปอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง
5. แบ่งตะกอนที่ได้ออกเป็น 3 ส่วน เท่าๆ กัน นำไปแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500, 600 และ 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เก็บตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ในเดซิเคเตอร์
6. จากข้อ 1. ทำการสังเคราะห์โคบอลต์ออกไซด์บนซิลิกา โดยเปลี่ยนปริมาณของโคบอลต์ออกไซด์เป็นร้อยละ 10, 15 และ 20 โดยน้ำหนัก โดยชั่งโคบอลต์ (II) คลอไรด์เฮกซะไฮเดรต 4.0327, 6.0450 และ 8.0654 กรัม ตามลำดับ จากนั้นทำตามขั้นตอนข้อ 1. ถึง ข้อ 5.
7. เพื่อศึกษาปริมาณทั้งสเททที่ส่งผลต่อโคบอลต์ออกไซด์บนซิลิกา โดยชั่งโคบอลต์ (II) คลอไรด์เฮกซะไฮเดรต 6.0450 กรัม (ร้อยละ 15 โดยน้ำหนักของโคบอลต์) และชั่งโซเดียมทังสเตท (VI) ไดไฮเดรต 0.1794 กรัม (ร้อยละ 1 โดยน้ำหนักของทั้งสเทท) ลงในบีกเกอร์ขนาด 100 มิลลิลิตร เติมน้ำกลั่น 25 มิลลิลิตร จากนั้นปรับค่าความเป็นกรด-เบส ด้วยกรดฟอร์มิกเข้มข้นให้ได้ pH ประมาณ 3-4 แล้วทำตามขั้นตอนจากข้อ 2. ถึงข้อ 5.
8. จากข้อ 7. ทำการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ทั้งสเททบนซิลิกา ซึ่งเปลี่ยนปริมาณของทั้งสเททออกไซด์เป็นร้อยละ 2 และ 3 โดยน้ำหนัก จึงชั่งโซเดียมทังสเตทไดไฮเดรต 0.3588 และ 0.5383 กรัม ตามลำดับ จากนั้นทำตามขั้นตอนที่กล่าวมาข้างต้น
9. นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ไปวิเคราะห์คุณสมบัติด้วยเทคนิค XRD, XRF, BET และ SEM

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.3.2 การเตรียมสารเคมี

3.3.2.1 การหาความเข้มข้นสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2)

สารเคมี

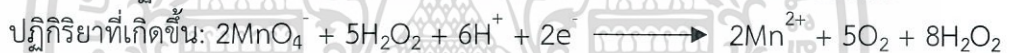
1. สารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต ($KMnO_4$) 0.1 โมลาร์
2. ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2)
3. สารละลายกรดซัลฟิวริก (H_2SO_4) เจือจางกับน้ำกลั่น (1:1)

วิธีหาความเข้มข้น

1. ปิเปตไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ต้องการหาความเข้มข้น 10 มิลลิลิตร ลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 250 มิลลิลิตร แล้วเติมน้ำกลั่นจนถึงขีดวัดปริมาตร
2. ปิเปตสารละลายจากข้อ 1. ปริมาตร 25 มิลลิลิตร ใส่ในขวดรูปชมพู่ จากนั้นเติมสารละลายกรดซัลฟิวริก 20 มิลลิลิตร
3. ไทเทรตกับสารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต 0.1 โมลาร์ จนถึงจุดยุติ สารละลายจะเปลี่ยนเป็นสีชมพูอ่อน
4. ทำการไทเทรตซ้ำอีกครั้งตามข้อ 1. ถึง ข้อ 3.
5. ทำการจดบันทึก แล้วนำมาคำนวณหาความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์

ตัวอย่างการคำนวณ

ปิเปตสารละลายตัวอย่างไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 25 มิลลิลิตร จากขวดวัดปริมาตรขนาด 250 มิลลิลิตร เติมกรดซัลฟิวริก 20 มิลลิลิตร จากนั้นนำสารละลายนี้ไปไทเทรตกับ 0.1 โมลาร์ของสารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตซึ่งใช้ปริมาตรเฉลี่ย 40.18 มิลลิลิตร



จากสมการ

$$\begin{aligned} \frac{1}{5} (\text{จำนวนโมลของ } H_2O_2) &= \frac{1}{2} (\text{จำนวนโมลของ } KMnO_4) \\ \frac{1}{5} (C_{H_2O_2} V_{H_2O_2}) &= \frac{1}{2} (C_{KMnO_4} V_{KMnO_4}) \\ \frac{1}{5} (C_{H_2O_2} \times 25) &= \frac{1}{2} (0.1 \times 40.18) \\ C_{H_2O_2} &= 0.4018 \text{ โมลาร์} \end{aligned}$$

สารละลายที่นำมาไทเทรตเจือจาง 25 เท่า

ดังนั้น ความเข้มข้นของสารละลาย H_2O_2 ก่อนเจือจาง = $0.4018 \times 25 = 10.0450$ โมลาร์

แปลงจากโมลาร์เป็นร้อยละ

$$C = \frac{10DX}{M}$$

$$X = \frac{CM}{10D}$$

$$X = \frac{10.0450 \text{ โมลาร์} \times 34 \text{ กรัมต่อโมล}}{10 \times 1.1335 \text{ กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร}}$$

$$X = 30.13 \%$$

ดังนั้น สารละลาย H_2O_2 มีความเข้มข้นประมาณ 30% โดยมวล

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่เผยแพร่ทางเว็บไซต์ของโรงเรียนเพื่อประโยชน์ในการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.3.2.2 การหาความเข้มข้นสารละลายมาตรฐานโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH)

สารเคมี

1. สารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมไฮโดรเจนพทาเลต 0.1 โมลาร์
2. สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 5 โมลาร์
3. ฟีนอล์ฟทาลีน

วิธีการหาความเข้มข้น

1. ชั่งโซเดียมไฮดรอกไซด์ 50 กรัม ใส่ลงในบีกเกอร์ ขนาด 250 มิลลิลิตร ใช้แท่งแก้วคนให้เข้ากันแล้วเทลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 250 มิลลิลิตร ปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่นจนมีปริมาตร 250 มิลลิลิตร จะได้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 5 โมลาร์

2. ปิเปิดสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 5 โมลาร์ ปริมาตร 20 มิลลิลิตร ใส่ขวดวัดปริมาตรขนาด 100 มิลลิลิตร จากนั้นเติมน้ำกลั่นจนมีปริมาตร 100 มิลลิลิตร จะได้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 1 โมลาร์

3. เทสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่เตรียมได้ในข้อ 2. ลงในบิวเรตโดยผ่านกรวยแก้ว แล้วยึดด้วยที่จับซึ่งยึดด้วยขาตั้ง

4. เทสารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมไฮโดรเจนพทาเลต 0.1 โมลาร์ลงในบีกเกอร์ขนาด 100 มิลลิลิตร ที่แห้งสะอาด ใช้ปิเปิดดูดสารละลายนี้มา 10 มิลลิลิตร ใส่ลงในขวดรูปชมพู่หยดฟีนอล์ฟทาลีน 2-3 หยด แล้วนำมาไทเทรตกับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่อยู่ในบิวเรตจนกระทั่งสารละลายเปลี่ยนเป็นสีชมพูอ่อนอย่างถาวร บันทึกปริมาตรของโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้

5. ทำการทดลองซ้ำอีกครั้ง

6. นำข้อมูลที่ได้มาคำนวณหาความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์

ตัวอย่างการคำนวณ

ปริมาตรเฉลี่ย NaOH ที่ใช้ในการไทเทรต = 1 มิลลิลิตร

$$(C_{\text{NaOH}})(V_{\text{NaOH}}) = (C_{\text{KHP}})(V_{\text{KHP}})$$

$$(C_{\text{NaOH}})(1) = (0.1)(10)$$

$$C_{\text{NaOH}} = 1 \text{ โมลาร์}$$

สารละลาย NaOH ที่นำมาไทเทรต เจือจาง 5 เท่า

ดังนั้น สารละลาย NaOH ก่อนเจือจาง มีความเข้มข้น = $1 \times 5 = 5$ โมลาร์

3.3.2.3 การหาความเข้มข้นของสารละลายกรดฟอร์มิก

สารเคมี

1. สารละลายมาตรฐานโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ทราบความเข้มข้นที่แน่นอน
2. สารละลายกรดฟอร์มิก
3. ฟีนอล์ฟทาลีน

วิธีการหาความเข้มข้น

1. ปิเปตสารละลายกรดฟอร์มิก 10 มิลลิลิตร ใส่ขวดรูปชมพู่ เติมฟีนอล์ฟทาลีน 2-3 หยด
2. ไทเทรตกับสารละลายมาตรฐานโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ทราบความเข้มข้นที่แน่นอน จนถึงจุดยุติจะเปลี่ยนเป็นสีชมพูอ่อน

3. ทำการไทเทรตซ้ำอีกครั้งตามข้อ 1. ถึง ข้อ 2.

4. บันทึกผลการทดลอง แล้วนำมาคำนวณความเข้มข้นของสารละลายฟอร์มิก

ตัวอย่างการคำนวณ

ปิเปตกรดฟอร์มิก 10 มิลลิลิตร นำไปไทเทรตกับสารละลายมาตรฐานโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่มีความเข้มข้น 5 โมลาร์ ใช้ปริมาตรสารละลายมาตรฐานโซเดียมไฮดรอกไซด์เฉลี่ยเท่ากับ 28.50 มิลลิลิตร



$$\begin{aligned} \text{จำนวนโมล NaOH} &= \text{จำนวนโมล HCOOH} \\ C_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}} &= C_{\text{HCOOH}} V_{\text{HCOOH}} \\ 5 \times 28.50 &= C_{\text{HCOOH}} \times 10 \\ C_{\text{HCOOH}} &= 14.25 \text{ โมลาร์} \end{aligned}$$

ดังนั้น สารละลาย HCOOH มีความเข้มข้น เท่ากับ 14.25 โมลาร์

3.3.3 การกำจัดกำมะถันจากน้ำมันดีเซลด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยใช้โคบอลต์ออกไซด์บนซิลิกา และโคบอลต์ทั้งสเททบนซิลิกาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

1. เตรียมน้ำมันดีเซลตัวอย่างโดยซังโคเบนโซไทโอฟีน (dibenzothiophene) 0.2706 กรัม ลงในน้ำมันดีเซล 100 กรัม (ความเข้มข้นกำมะถันในน้ำมันดีเซลเท่ากับ 516 ppmw) จากนั้นใช้แท่งแก้วคนจนกระทั่งผลึกโคเบนโซไทโอฟีนละลายจนหมด

2. ปิเปตสารละลายกรดฟอร์มิกเข้มข้น 14.25 mol/dm³ ปริมาตร 10 มิลลิลิตรใส่ลงในบีกเกอร์ขนาด 50 มิลลิลิตร จากนั้นปิเปตไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เข้มข้นร้อยละ 30 โดยน้ำหนัก ปริมาตร 2 มิลลิลิตร ใส่ลงในบีกเกอร์ขนาด 50 มิลลิลิตร และซังตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ออกไซด์บนซิลิกา 1 กรัม

3. เติมน้ำมันดีเซลที่ผสมโคเบนโซไทโอฟีนใส่ลงในถังปฏิกรณ์ (รูปที่ 3.2) จากนั้นเติมสารทั้งหมดที่เตรียมไว้ในข้อ 2. ลงในถังปฏิกรณ์

4. ทำการตั้งค่าอุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส และอัตราการหมุนของใบพัดกวนที่เครื่องควบคุม ประมาณ 600 รอบต่อนาที จากนั้นเริ่มการทำปฏิกิริยา จับเวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที (เริ่มจับเวลาเมื่ออุณหภูมิขึ้นถึง 50 องศาเซลเซียส)

5. เมื่อครบกำหนดเวลาของปฏิกิริยาแล้วทำการตั้งค่าเครื่องควบคุมให้อุณหภูมิ อยู่ที่ 30 องศาเซลเซียส เพื่อให้สารเย็นตัวลง และปิดใบพัดปั่นกวน

6. นำสารละลายจากถังปฏิกรณ์ไปกรองแบบลดความดันเพื่อแยกตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้กระดาษกรองเบอร์ 42 จากนั้นนำน้ำมันที่ผ่านการกรองไปใส่กรวยแยก ทิ้งไว้จนสารละลายแยกชั้น ไซสารละลายส่วนล่างทั้งส่วนสารละลายชั้นบนคือ น้ำมันดีเซล ซึ่งยังเก็บไว้ในกรวยแยก

7. ปรับ pH สารละลายในกรวยแยกให้เป็นกลางด้วยสารละลายโซเดียมคาร์บอเนตเข้มข้น 1 โมลาร์ (เพื่อสะเทินกรดที่ปะปนกับน้ำมันดีเซล) ลงไปแล้วเขย่าเบาๆ จนได้สารละลายเป็นกลางโดยตรวจวัดด้วยกระดาษ universal indicator จะเกิดตะกอนขาวแยกชั้นออกมาไซตะกอนและสารละลายส่วนล่างทิ้งไป

8. นำชั้นน้ำมันใส่ในบีกเกอร์แล้วเติมโซเดียมซัลเฟตที่ปราศจากน้ำลงไปประมาณ 3 กรัม ใช้แท่งแก้วคนแล้วปิดด้วยกระดาษฟอยล์ ทิ้งไว้ 1 ชั่วโมง (เพื่อดูดน้ำที่ปะปนมากับน้ำมันตัวอย่าง)

9. นำชั้นน้ำมันในบีกเกอร์มากรองแบบลดความดันเพื่อแยกโซเดียมซัลเฟตออกไป จากนั้นนำน้ำมันมาสกัดด้วยไดเมทิลฟอร์มมาไมด์ (Dimethylformamide; DMF) ในอัตราส่วน 5:1 จำนวน 5 ครั้งแล้วเก็บน้ำมันที่ได้ลงในขวดสีชาเพื่อนำไปวิเคราะห์ปริมาณสารประกอบกำมะถัน

10. ทำการทดลองซ้ำจากข้อ 1. ถึงข้อ 10. โดยเปลี่ยนตัวแปร ซึ่งได้แก่ โคบอลต์ออกไซด์บนซิลิกาที่เคลือบในอนุภาคนิวเคลียสต่างๆ ปริมาณโคบอลต์บนซิลิกา และปริมาณของทั้งสแตนท์ที่มีผลต่อโคบอลต์ออกไซด์บนซิลิกาโดยสภาวะการทดลองทั้งหมดแสดงดังตารางที่ 3.3 - 3.6

11. เลือกตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพในการกำจัดกำมะถันสูงสุดนำกลับมาใช้ในปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยนำมาใช้เป็นจำนวน 2, 3 และ 4 รอบ

3.3.4 การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

ตารางที่ 3.1 สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาและเครื่องมือที่ใช้ทดสอบ

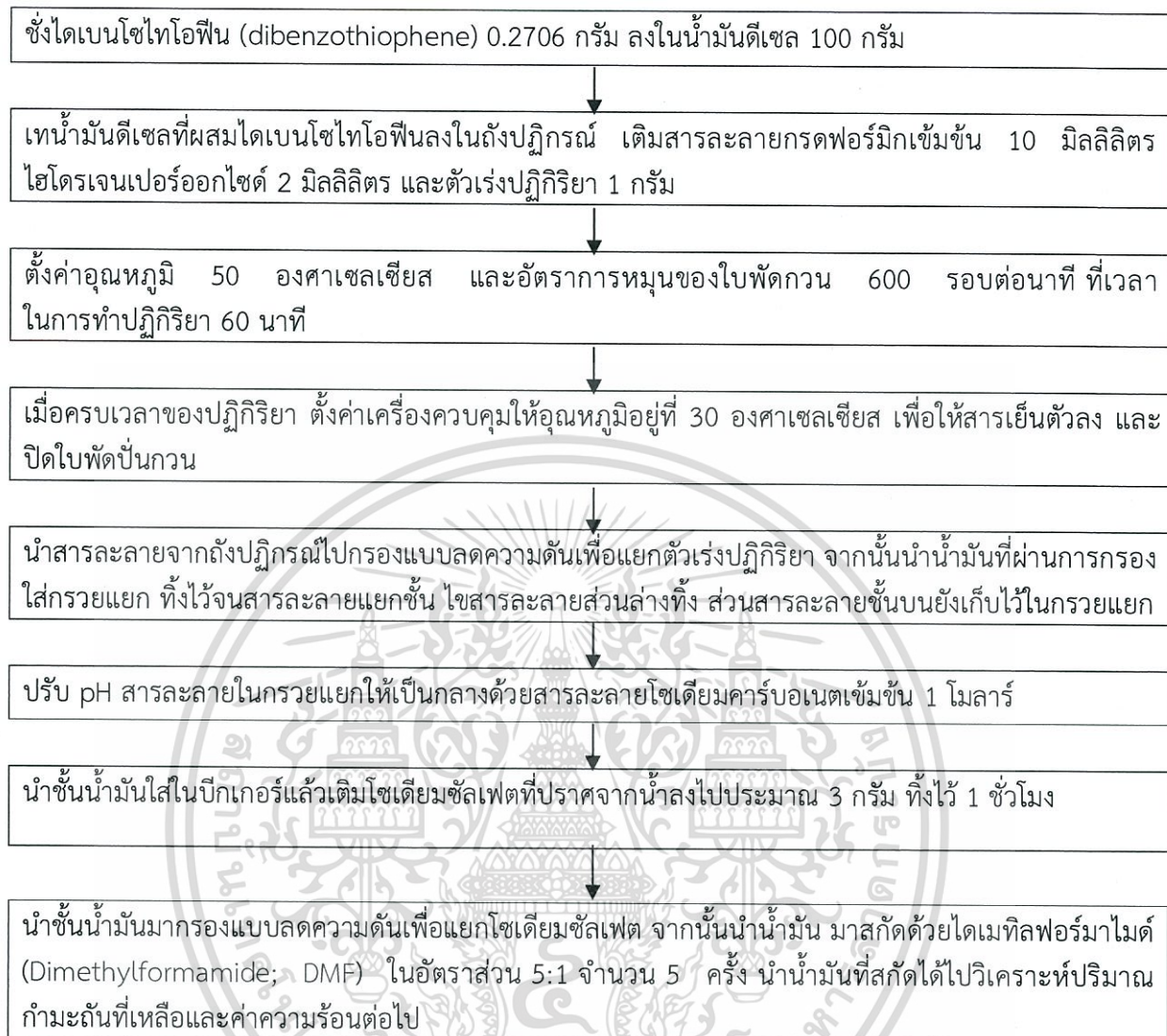
สมบัติที่ทดสอบ	เครื่องมือทดสอบ
ความเป็นผลึก	X-ray Diffraction (XRD)
ร้อยละองค์ประกอบของธาตุและสารประกอบ	X-ray Florescence Spectrophotometer (XRF)
ลักษณะของพื้นผิว	Scanning Electron Microscopy (SEM)
พื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุน	N ₂ adsorption desorption (BET method)

3.3.5 การวิเคราะห์หาปริมาณสารประกอบกำมะถันที่เหลือและค่าความร้อนของน้ำมันดีเซล

ตารางที่ 3.2 เครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์กำมะถันและสมบัติทางเคมีของน้ำมันดีเซล

สมบัติที่ทดสอบ	วิธีทดสอบ	เครื่องมือทดสอบ
ปริมาณกำมะถัน	ASTM D2622 STD.CURVE 10-10,000 PPM	Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometer (WD-XRF)
ค่าความร้อนของน้ำมันดีเซล	ASTM D240	Automatic Bomb Calorimeter
หมู่ฟังก์ชันของน้ำมันดีเซล	ASTM D975	Fourier Transform Infrared Spectroscopy

แผนภาพขั้นตอนการทดลองแสดงในรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 แผนภาพขั้นตอนการทดลองการกำจัดสารประกอบกำมะถันจากน้ำมันดีเซลตัวอย่างด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยใช้โลหะออกไซด์บนซิลิกาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 3.2 เครื่องปฏิกรณ์แบบปั่นกวน (PARR-Stirred Reactor) [25]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.4 ปัจจัยที่ทำการศึกษา

การทดลองนี้จะศึกษาตัวแปรที่มีผลต่อการกำจัดกำมะถันออกจากน้ำมันดีเซลหมุนเร็ว โดยใช้โคบอลต์ออกไซด์บนซิลิกา และโคบอลต์ทังสเตนบนซิลิกาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ในแต่ละการทดลองจะศึกษาผลของอุณหภูมิในการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ออกไซด์บนซิลิกา ปริมาณโคบอลต์บนซิลิกา และปริมาณของทังสเตนที่มีผลต่อตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ออกไซด์บนซิลิกา ดังแสดงสภาวะการทดลองในตารางที่ 3.3 - 3.6

ตารางที่ 3.3 สภาวะในการศึกษาผลของอุณหภูมิในการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ออกไซด์บนซิลิกาที่มีผลต่อการกำจัดกำมะถันจากน้ำมันดีเซล

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิในการแคลไซน์ (องศาเซลเซียส)	อุณหภูมิของปฏิกิริยา (องศาเซลเซียส)	เวลาในการทำปฏิกิริยา (นาที)
20% โคบอลต์ ออกไซด์บนซิลิกา	500	50	60
	600		
	700		

ตารางที่ 3.4 สภาวะในการศึกษาผลของปริมาณโคบอลต์บนซิลิกาที่มีผลต่อการกำจัดกำมะถันจากน้ำมันดีเซล

ตัวเร่ง ปฏิกิริยา	อุณหภูมิในการแคลไซน์ (องศาเซลเซียส)	% โดยน้ำหนัก ของโคบอลต์ ออกไซด์บนซิลิกา	อุณหภูมิของ ปฏิกิริยา (องศาเซลเซียส)	เวลาในการ ทำปฏิกิริยา (นาที)
โคบอลต์ ออกไซด์บน ซิลิกา	700	5	50	60
		10		
		15		
		20		

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 3.5 สภาวะในการศึกษาผลของปริมาณทั้งสเดนที่มีต่อโคบอลต์ออกไซด์บนซิลิกาในการกำจัดกำมะถันจากน้ำมันดีเซล

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิในการแคลไซน์ (องศาเซลเซียส)	%โดย น้ำหนักของ ทั้งสเดน	อุณหภูมิของ ปฏิกิริยา (องศาเซลเซียส)	เวลาในการทำ ปฏิกิริยา (นาที)
% โคบอลต์ออกไซด์ บนซิลิกาที่กำจัด กำมะถันได้สูงสุด	700	1	50	60
		2		
		3		

ตารางที่ 3.6 สภาวะของการศึกษาเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในการนำกลับมาใช้ใหม่ในปฏิกิริยาออกซิเดชัน

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิในการแคลไซน์ (องศาเซลเซียส)	อุณหภูมิ ของปฏิกิริยา (องศา เซลเซียส)	เวลาในการทำ ปฏิกิริยา (นาที)	จำนวนครั้งที่นำ ตัวเร่งปฏิกิริยา กลับมาใช้ใหม่
โคบอลต์ทั้งสเดน ออกไซด์บนซิลิกาที่ กำจัดกำมะถันได้ สูงสุด	700	50	60	1
				2
				3
				4

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.5 การวิเคราะห์ค่าความร้อน (Heating value)



รูปที่ 3.3 แสดงเครื่อง Automatic bomb calorimeter (IKA C2000) [26]

การทดสอบด้วยวิธีนี้ใช้เพื่อหาค่าความร้อนของน้ำมันดีเซลจากเครื่อง Automatic bomb calorimeter (IKA C2000) ดังรูปที่ 3.3 ตามมาตรฐาน ASTM D240 ขั้นตอนการทดสอบมีดังนี้

1. ชั่งน้ำหนักของน้ำมันที่จะทำการทดสอบให้ได้น้ำหนักประมาณ 0.5 กรัม ใส่ในถ้วยครุชเชิล จดบันทึกน้ำหนักที่ชั่งไว้
2. เปิดฝาเครื่องนำชุดการทดสอบมาประกอบเข้ากับถ้วยครุชเชิล โดยทำการมัดเส้นด้ายกับ ลวดของเครื่องมือให้แน่น แล้วจุ่มปลายของเส้นด้ายอีกด้านลงในน้ำมันในถ้วยครุชเชิล
3. ปิดฝาเครื่องให้สนิทและทำการป้อนค่าน้ำหนักที่บันทึกไว้ หลังจากนั้นกดปุ่มให้เครื่อง เริ่มการทดสอบ เมื่อเสร็จสิ้นการทดสอบเครื่องจะรายงานผลออกมาอัตโนมัติ
4. ก่อนการทดลองครั้งต่อไปต้องเช็คชุดการทดสอบให้แห้งและเปลี่ยนถ้วยครุชเชิลใหม่ ทุกครั้งที่ทำการทดสอบ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 4

ผลการวิจัยและการอภิปรายผล

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาผลของทั้งสเทนบนตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ออกไซด์บนซิติลิกาที่มีต่อการกำจัดกำมะถันออกจากน้ำมันดีเซลด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยใช้โคบอลต์ออกไซด์บนซิติลิกาและโคบอลต์ทั้งสเทนบนซิติลิกาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นสารออกซิแดนท์ และกรดฟอร์มิกเป็นตัวทำละลาย โดยศึกษาถึงตัวแปรต่างๆที่มีผลต่อปริมาณกำมะถันที่ถูกกำจัดออกจากน้ำมันดีเซล ซึ่งได้แก่ อุณหภูมิในการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยา ปริมาณของโคบอลต์บนซิติลิกา ปริมาณของทั้งสเทนที่มีผลต่อโคบอลต์ออกไซด์บนซิติลิกาในการกำจัดกำมะถันออกจากน้ำมันดีเซล

4.1 วิเคราะห์ปริมาณกำมะถันในน้ำมันดีเซล

น้ำมันดีเซลที่ซื้อมาจากสถานีบริการน้ำมันจะถูกตรวจวัดปริมาณกำมะถันด้วยเทคนิค Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence (WD-XRF) และวัดค่าความร้อนด้วยเครื่อง Automatic Bomb Calorimeter ดังแสดงในตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 ปริมาณกำมะถันและค่าความร้อนของน้ำมันดีเซลที่ซื้อมาจากสถานีบริการน้ำมัน

คุณสมบัติที่ตรวจวัด	ปริมาณที่วัดได้
ปริมาณกำมะถันในน้ำมัน (ppmw)	36.65
ปริมาณความร้อน (จูล/กรัม)	45,733

เนื่องจากน้ำมันดีเซลที่ซื้อจากสถานีบริการน้ำมันมีปริมาณกำมะถันเพียง 36.65 ppmw ซึ่งเป็นน้ำมันดีเซลที่ถูกกำจัดกำมะถันออกแล้ว เพื่อให้เห็นถึงประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาจึงทำการจำลองน้ำมันดีเซลเหมือนน้ำมันดิบที่มีกำมะถันอยู่ในช่วง 465-516 ppmw โดยผสมไดเบนโซไทโอเฟน (Dibenzothiophene , DBT) น้ำมันดีเซลจำลองจะทำการตรวจวัดปริมาณกำมะถันด้วยเทคนิค Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence (WD-XRF) และวัดค่าความร้อนด้วยเครื่อง Automatic Bomb Calorimeter ดังแสดงในตารางที่ 4.2

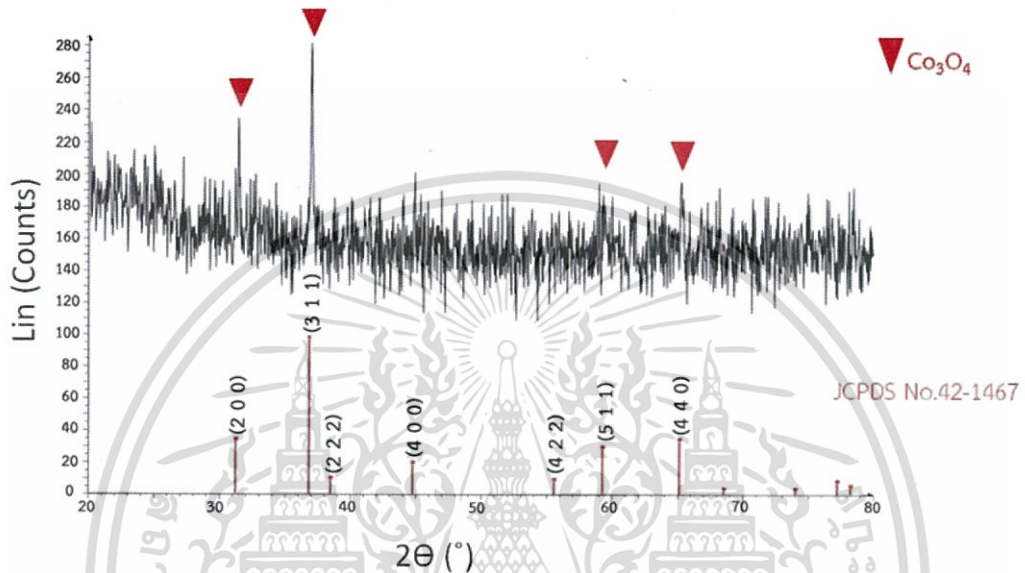
ตารางที่ 4.2 ปริมาณกำมะถันและค่าความร้อนของน้ำมันดีเซลจำลองก่อนทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน

คุณสมบัติที่ตรวจวัด	ปริมาณที่วัดได้
ปริมาณกำมะถันในน้ำมัน (ppmw)	516
ปริมาณความร้อน (จูล/กรัม)	45,638

4.2 ผลของตัวแปรที่มีต่อการกำจัดกำมะถันออกจากน้ำมันดีเซล

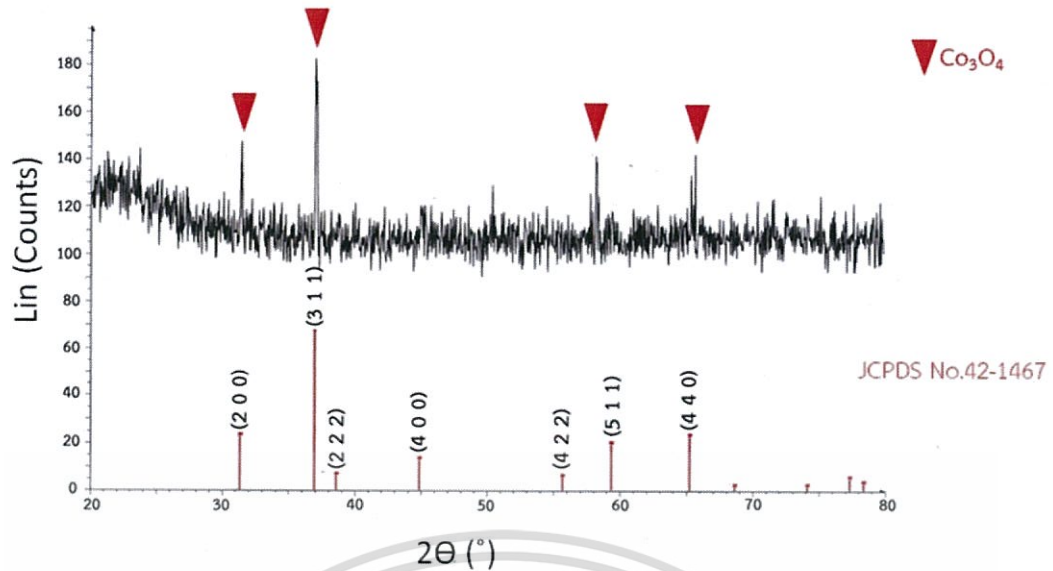
4.2.1 ผลของอุณหภูมิในการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยา

อิทธิพลของอุณหภูมิในการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อการกำจัดกำมะถันออกจากน้ำมันดีเซลโดยใช้โคบอลต์ออกไซด์บนซิลิกา ($\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา สามารถวิเคราะห์หาความเป็นผลึกได้จากเทคนิคการเลี้ยวเบนโดยใช้รังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction Spectrophotometer, XRD) ซึ่งแสดงผลดังรูปที่ 4.1 – 4.4



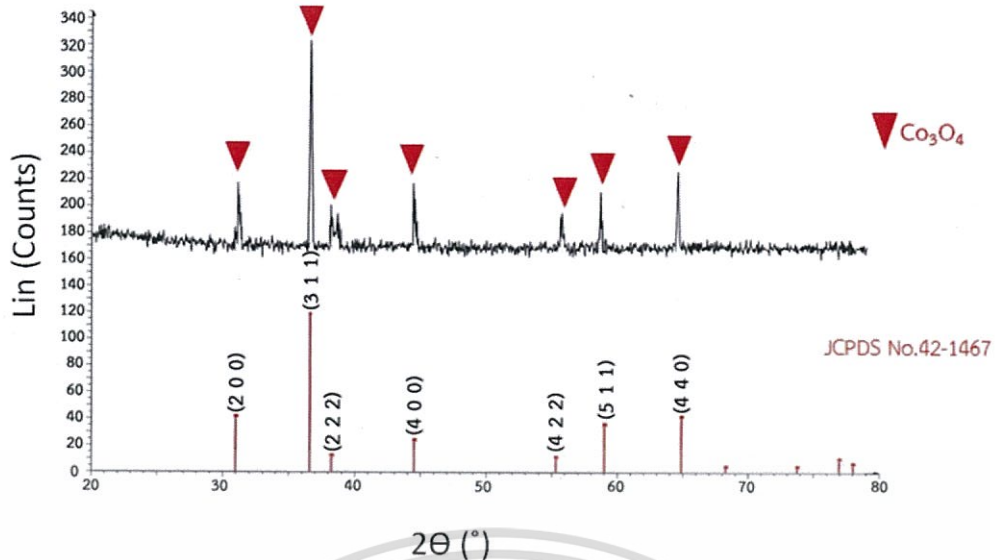
รูปที่ 4.1 รูปแบบ XRD แสดงโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ออกไซด์บนซิลิกา ($\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$) ที่แคลไซน์ในอุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เทียบกับโครงสร้างผลึกมาตรฐานของโคบอลต์ออกไซด์ (Co_3O_4)

จากรูปที่ 4.1 รูปแบบ XRD แสดงโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ออกไซด์บนซิลิกาที่แคลไซน์ในอุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส พบว่าพีคที่แสดงความเป็นผลึกอย่างไม่ค่อยชัดเจนที่ตำแหน่งมุม 2θ ต่างๆ เมื่อเปรียบเทียบกับรูปแบบ XRD ของโคบอลต์ออกไซด์ที่แคลไซน์ในอุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส กับฐานข้อมูลของโคบอลต์ออกไซด์ พบว่ามีพีคที่แสดงความเป็นผลึกและตรงกับฐานข้อมูลของโคบอลต์ออกไซด์ที่ตำแหน่งมุม $2\theta = 36.85^\circ$, 59.36° และ 65.24° ซึ่งตำแหน่งพีคดังกล่าวแสดงความเป็นผลึกของโคบอลต์ออกไซด์ สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยานี้ที่ตำแหน่งมุม $2\theta = 59.36^\circ$ และ 65.24° มี intensity ของพีคต่ำมาก ทำให้ทราบได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ออกไซด์บนซิลิกาที่แคลไซน์ในอุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส มีความเป็นผลึกต่ำ



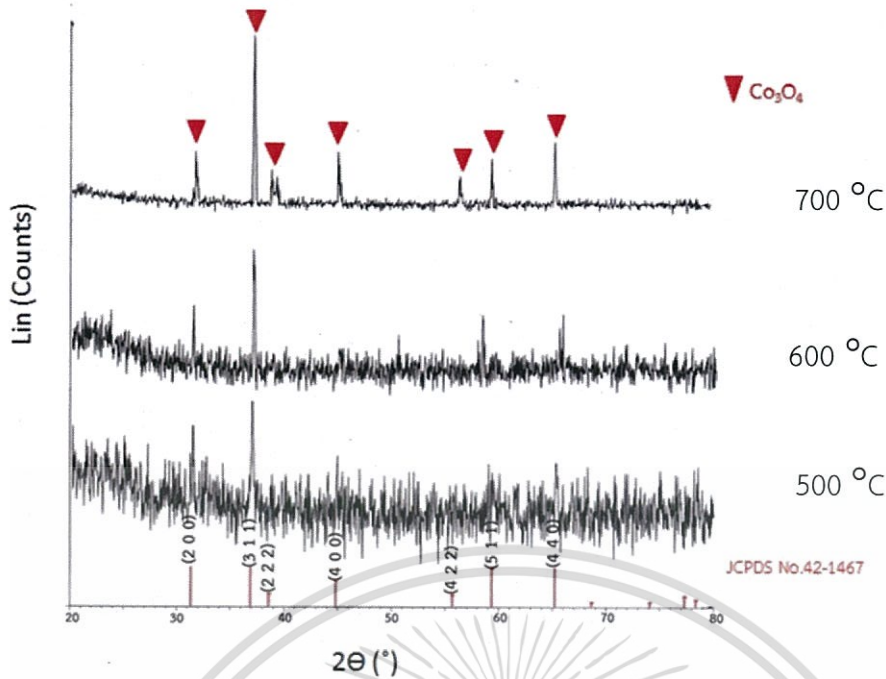
รูปที่ 4.2 รูปแบบ XRD แสดงโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ออกไซด์บนซิลิกา ($\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$) ที่เคลือบในอุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เทียบกับโครงสร้างผลึกมาตรฐานของโคบอลต์ออกไซด์ (Co_3O_4)

จากรูปที่ 4.2 รูปแบบ XRD แสดงโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ออกไซด์บนซิลิกาที่เคลือบในอุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส พบว่าพีคที่แสดงความเป็นผลึกชัดเจนขึ้นที่ตำแหน่งมุม $2\theta = 31.27^\circ, 36.85^\circ, 44.81^\circ, 59.36^\circ$ และ 65.24° เมื่อเปรียบเทียบรูปแบบ XRD กับฐานข้อมูลของโคบอลต์ออกไซด์ พบว่ามีพีคที่แสดงความเป็นผลึกและตรงกับฐานข้อมูลของโคบอลต์ออกไซด์ที่ตำแหน่งมุม $2\theta = 31.27^\circ, 36.85^\circ, 44.81^\circ, 59.36^\circ$ และ 65.24° ซึ่งตำแหน่งมุม $2\theta = 36.85^\circ, 59.36^\circ$ และ 65.24° แสดงความเป็นผลึกของโคบอลต์ออกไซด์ สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยานี้ที่ตำแหน่ง $2\theta = 59.36^\circ$ และ 65.24° มี intensity ของพีคสูงขึ้นกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ออกไซด์บนซิลิกาที่เคลือบในอุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส (รูปที่ 4.1) ทำให้ทราบได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ออกไซด์บนซิลิกาที่เคลือบในอุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสมีความเป็นผลึกมากขึ้น



รูปที่ 4.3 รูปแบบ XRD แสดงโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ออกไซด์บนซิลิกา ($\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$) ที่แคลไซน์ในอุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส เทียบกับโครงสร้างผลึกมาตรฐานของโคบอลต์ออกไซด์ (Co_3O_4)

จากรูปที่ 4.3 รูปแบบ XRD แสดงโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ออกไซด์บนซิลิกาที่แคลไซน์ในอุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส พบว่าพีคที่แสดงความเป็นผลึกได้อย่างชัดเจนที่ตำแหน่งมุม $2\theta = 31.27^\circ, 36.85^\circ, 38.54^\circ, 44.81^\circ, 55.66^\circ, 59.36^\circ$ และ 65.24° เมื่อเปรียบเทียบกับรูปแบบ XRD กับฐานข้อมูลของโคบอลต์ออกไซด์ พบว่ามีพีคที่แสดงความเป็นผลึกและตรงกับฐานข้อมูลของโคบอลต์ออกไซด์ที่ตำแหน่งมุม $2\theta = 31.27^\circ, 36.85^\circ, 38.54^\circ, 44.81^\circ, 55.66^\circ, 59.36^\circ$ และ 65.24° ซึ่งตำแหน่งมุม $2\theta = 36.85^\circ, 59.36^\circ$ และ 65.24° แสดงความเป็นผลึกของโคบอลต์ออกไซด์สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยานี้ที่ตำแหน่ง $2\theta = 59.36^\circ$ และ 65.24° มี intensity ของพีคสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ออกไซด์บนซิลิกาที่แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 และ 600 องศาเซลเซียส ทำให้ทราบได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ออกไซด์บนซิลิกาที่แคลไซน์ในอุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส มีความเป็นผลึกสูงมาก



รูปที่ 4.4 รูปแบบ XRD แสดงโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ออกไซด์บนซิลิกา ($\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$) ที่แคลไซน์ในอุณหภูมิ 500, 600 และ 700 องศาเซลเซียสเทียบกับโครงสร้างผลึกมาตรฐานของโคบอลต์ออกไซด์ (Co_3O_4)

จากรูปที่ 4.4 เป็นการเปรียบเทียบรูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ออกไซด์บนซิลิกาที่แคลไซน์ ในอุณหภูมิ 500, 600 และ 700 องศาเซลเซียส พบว่าการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความเป็นผลึกมากที่สุด นอกจากการตรวจสอบความเป็นผลึกของโคบอลต์ออกไซด์บนซิลิกาที่แคลไซน์อุณหภูมิต่างๆแล้ว พื้นที่ผิวจำเพาะ และปริมาตรรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาก็เป็นอีกคุณสมบัติหนึ่งที่ทำกรวิเคราะห์โดยใช้เทคนิคการดูดซับ-คายซับแก๊สไนโตรเจน (Nitrogen Adsorption-Desorption; BET Surface Area Analyzer) ซึ่งแสดงผลดังตารางที่ 4.3

ตารางที่ 4.3 พื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการแคลไซน์ในอุณหภูมิต่างๆ

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิแคลไซน์ (องศาเซลเซียส)	S_{BET} (m^2/g)	Pore volume (cm^3/g)	Pore size (nm)	Crystalline size ^a (nm)
20% $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$	500	103.80	0.71	2.17	45.84
	600	59.29	0.62	2.16	47.96
	700	51.94	0.20	2.15	50.75

^a ขนาดผลึกเฉลี่ยของ Co_3O_4 ซึ่งคำนวณได้จากระนาบ Co_3O_4 (3 1 1) โดยใช้สมการของ Scherer จาก XRD

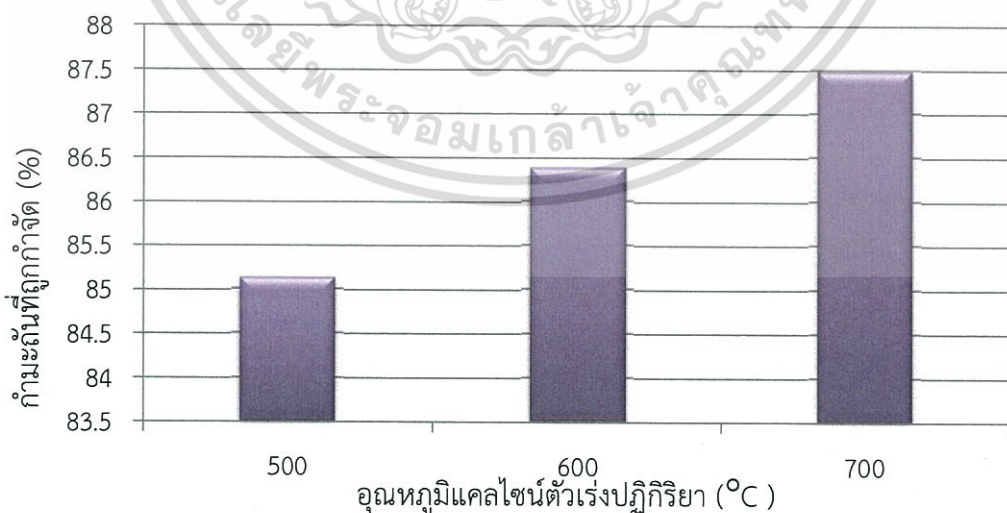
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากตารางที่ 4.3 พบว่าเมื่ออุณหภูมิในการแคลไซน์เพิ่มขึ้น อาจทำให้โคบอลต์ออกไซด์เกิดการหลอมรวมกัน (sintering) เป็นกลุ่มก้อนส่งผลให้ขนาดผลึกของโคบอลต์ออกไซด์ใหญ่ขึ้นและพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง

ตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 20 โดยน้ำหนักของโคบอลต์บนซิลิกาที่ผ่านการแคลไซน์ในอุณหภูมิ 500, 600 และ 700 องศาเซลเซียส จะถูกนำไปทดสอบประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยากำจัดกำมะถันด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยใช้สภาวะของปฏิกิริยา ปริมาณกำมะถันคงเหลือร้อยละกำมะถันที่ถูกกำจัด และ ค่าความร้อนของน้ำมันดีเซลหลังการกำจัดกำมะถัน แสดงดังตารางที่ 4.4 และกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยากับร้อยละกำมะถันที่ถูกกำจัด ดังรูปที่ 4.5

ตารางที่ 4.4 ผลของอุณหภูมิในการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อการกำจัดกำมะถันออกจากน้ำมันดีเซล

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิแคลไซน์ (องศาเซลเซียส)	อุณหภูมิปฏิกิริยา (องศาเซลเซียส)	เวลาในการทำปฏิกิริยา (นาที)	ค่าความร้อน (จูล/กรัม)	ปริมาณกำมะถันคงเหลือ (ppmw)	ร้อยละกำมะถันที่ถูกกำจัด
20% $\text{CO}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$	500	50	60	45,036	76.73	85.13
	600			45,038	70.28	86.38
	700			45,255	64.60	87.48



รูปที่ 4.5 ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 20 โดยน้ำหนักของโคบอลต์บนซิลิกากับร้อยละกำมะถันที่ถูกกำจัด

จากตารางที่ 4.4 และรูปที่ 4.5 เป็นผลของอุณหภูมิในการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อร้อยละกัมมะถันที่ถูกกำจัดในน้ำมันดีเซลหลังผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชัน ซึ่งพบว่าเมื่ออุณหภูมิในการแคลไซน์เพิ่มขึ้นจาก 500 เป็น 600 และ 700 ตามลำดับ ปริมาณกัมมะถันที่ถูกกำจัดจะเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 85.13 เป็นร้อยละ 86.38 และร้อยละ 87.48 ตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องกับรูปแบบ XRD ในรูปที่ 4.4 โดยการเพิ่มอุณหภูมิในการแคลไซน์มากขึ้น ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความเป็นผลึกมากขึ้น ส่งผลให้ร้อยละกัมมะถันที่ถูกกำจัดเพิ่มสูงขึ้นตามลำดับ ดังนั้นอุณหภูมิในการแคลไซน์ที่ 700 องศาเซลเซียสจึงเป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมและให้ร้อยละในการกำจัดกัมมะถันสูงที่สุด

4.2.2 ผลของปริมาณโคบอลต์บนซิลิกา

อิทธิพลของปริมาณโคบอลต์บนซิลิกาที่มีต่อการกำจัดกัมมะถันออกจากน้ำมันดีเซล โดยใช้โคบอลต์ออกไซด์บนซิลิกาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา สามารถวิเคราะห์หลักฐานวิทยาได้จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope; SEM) ซึ่งแสดงผลดังรูปที่ 4.6



รูปที่ 4.6 ลักษณะสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ออกไซด์บนซิลิกาจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope; SEM)

- ก. ตัวเร่งปฏิกิริยา 5% $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ ที่แคลไซน์ในอุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส (กำลังขยาย 5000 เท่า)
- ข. ตัวเร่งปฏิกิริยา 10% $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ ที่แคลไซน์ในอุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส (กำลังขยาย 5000 เท่า)
- ค. ตัวเร่งปฏิกิริยา 15% $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ ที่แคลไซน์ในอุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส (กำลังขยาย 5000 เท่า)
- ง. ตัวเร่งปฏิกิริยา 20% $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ ที่แคลไซน์ในอุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส (กำลังขยาย 5000 เท่า)

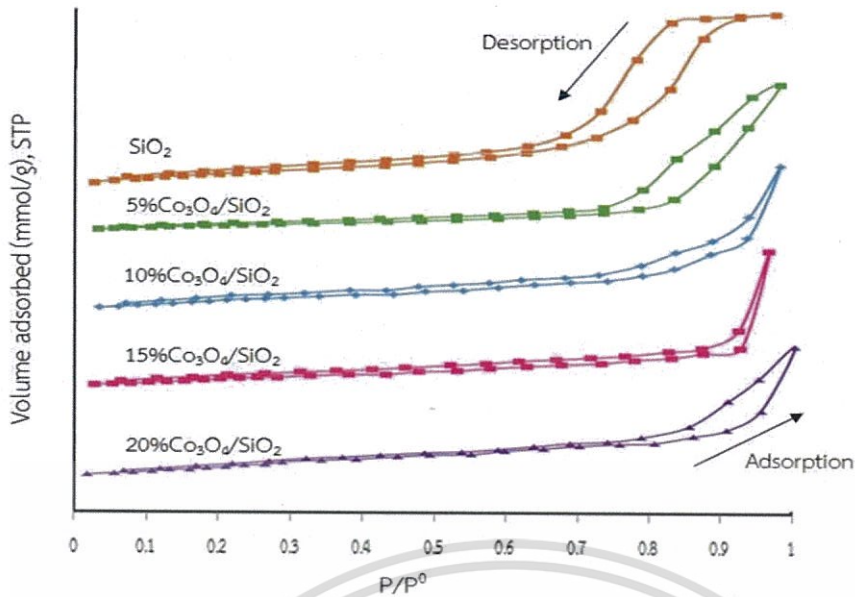
จากรูปที่ 4.6(ก) – 4.6(ง) เป็นลักษณะพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ออกไซด์ที่ปริมาณโคบอลต์ต่างๆจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดจะเห็นได้ว่าการกระจายตัวของโคบอลต์ออกไซด์บนพื้นผิวของซิลิกา ซึ่งเมื่อเพิ่มปริมาณของโคบอลต์ส่งผลให้การกระจายตัวบนพื้นผิวของซิลิกาตกลงและเกิดการรวมตัวของโคบอลต์ออกไซด์เป็นกลุ่มก้อนมากขึ้น ทำให้เห็นอนุภาคของโคบอลต์ออกไซด์บนพื้นผิวของซิลิกามีขนาดใหญ่ขึ้น

พื้นที่ผิวจำเพาะ และปริมาตรรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ออกไซด์บนซิลิกาที่มีปริมาณโคบอลต์ต่างๆ วิเคราะห์ด้วยเทคนิคการดูดซับ-คายซับแก๊สไนโตรเจน (N_2 Adsorption-Desorption; BET Surface Area Analyzer) แสดงผลดังตารางที่ 4.5

ตารางที่ 4.5 พื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ออกไซด์บนซิลิกาที่มีปริมาณโคบอลต์ต่างๆ

ตัวเร่งปฏิกิริยา	S_{BET} (m^2/g)	Pore volume (cm^3/g)	Pore size (nm)
SiO_2	302.9	0.89	9.67
5% $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$	155.40	0.74	7.82
10% $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$	47.45	0.16	2.15
15% $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$	40.78	0.13	2.13
20% $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$	51.94	0.20	2.15

จากตารางที่ 4.5 พบว่าปริมาณโคบอลต์ที่เพิ่มลงบนซิลิกามากขึ้น ทำให้พื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดรูพรุนและปริมาตรรูพรุนลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับซิลิกาที่เป็นตัวรองรับ เนื่องจากโคบอลต์ออกไซด์มีการกระจายตัวอยู่บนพื้นผิวและรูพรุนของซิลิกามากขึ้น เมื่อพิจารณาที่ร้อยละ 20 โดยน้ำหนักของโคบอลต์บนซิลิกาจะเห็นได้ว่าพื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดรูพรุน และปริมาตรรูพรุนเพิ่มขึ้น อาจเป็นเพราะปริมาณของโคบอลต์ที่มากเกินไปทำให้อนุภาคเกิดการซ้อนทับกัน



รูปที่ 4.7 ไอโซเทอมการดูดซับและการคายซับของแก๊สไนโตรเจน

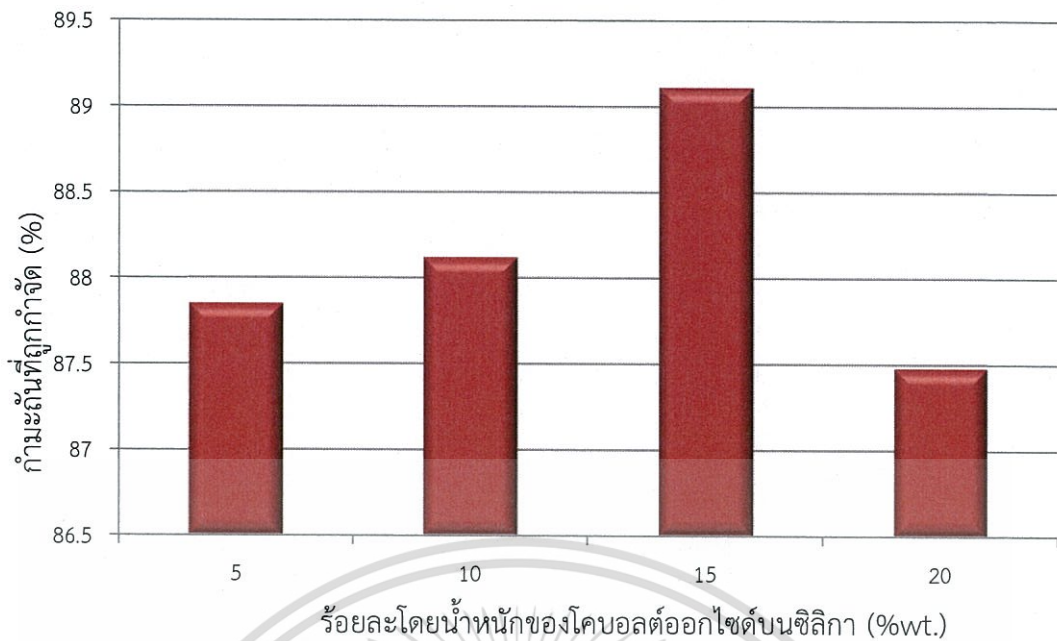
จากรูปที่ 4.7 เป็นไอโซเทอมการดูดซับชนิดที่ IV ตามการจำแนกของ IUPAC แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีรูพรุนขนาดกลาง (mesoporous) โดยไอโซเทอมการดูดซับและไอโซเทอมการคายซับไม่ซ้อนทับกัน เรียกว่า Hysteresis loop ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของไอโซเทอมการดูดซับชนิดที่ IV

เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ออกไซด์บนซิลิกาที่มีปริมาณโคบอลต์ต่างๆไปทำการเร่งปฏิกิริยาการกำจัดกำมะถันด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยเปรียบเทียบกับปฏิกิริยาที่ใช้ซิลิกาและปฏิกิริยาที่ใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์โดยไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งปฏิกิริยาดำเนินไปที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 60 นาที ผลการทดลองแสดงดังตารางที่ 4.6

ตารางที่ 4.6 ผลของปริมาณโคบอลต์บนซิลิกาที่มีต่อการกำจัดกำมะถันออกจากน้ำมันดีเซล

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ร้อยละโดยน้ำหนักของโคบอลต์บนซิลิกา	ความเข้มข้นของ H_2O_2 (%wt.)	ค่าความร้อน (จูล/กรัม)	ปริมาณกำมะถันคงเหลือ (ppmw)	ร้อยละกำมะถันที่ถูกกำจัด
Co_3O_4/SiO_2	5	30	45,337	62.70	86.85
	10		45,413	61.30	88.12
	15		45,460	56.20	89.11
	20		45,255	64.60	87.48
SiO_2	-	30	45,558	265.53	48.54
-	-	30	45,552	307.85	40.34

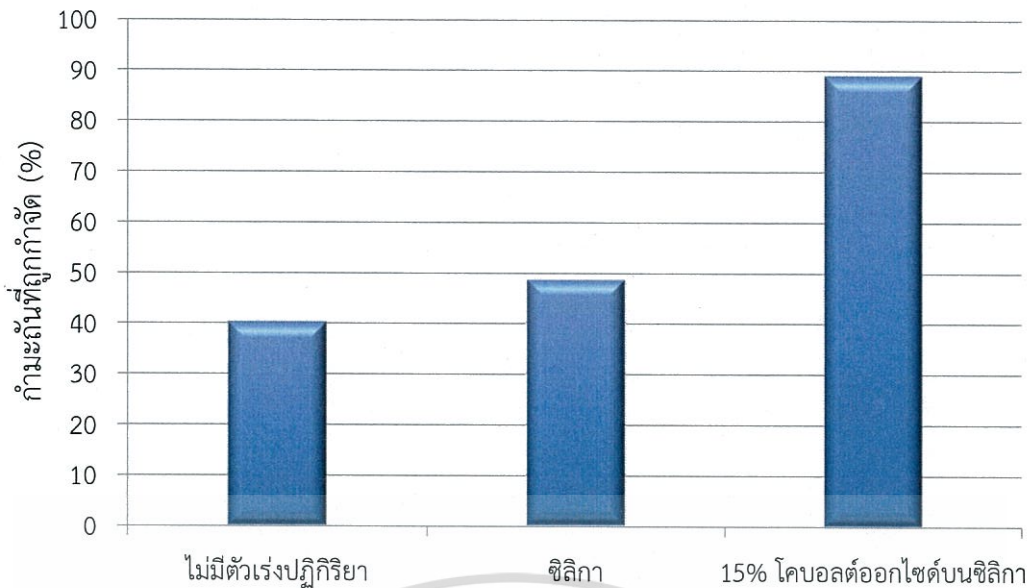
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.8 ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละโดยน้ำหนักของโคบอลต์บนซิลิกากับร้อยละกัมมะถันที่ถูกกำจัด

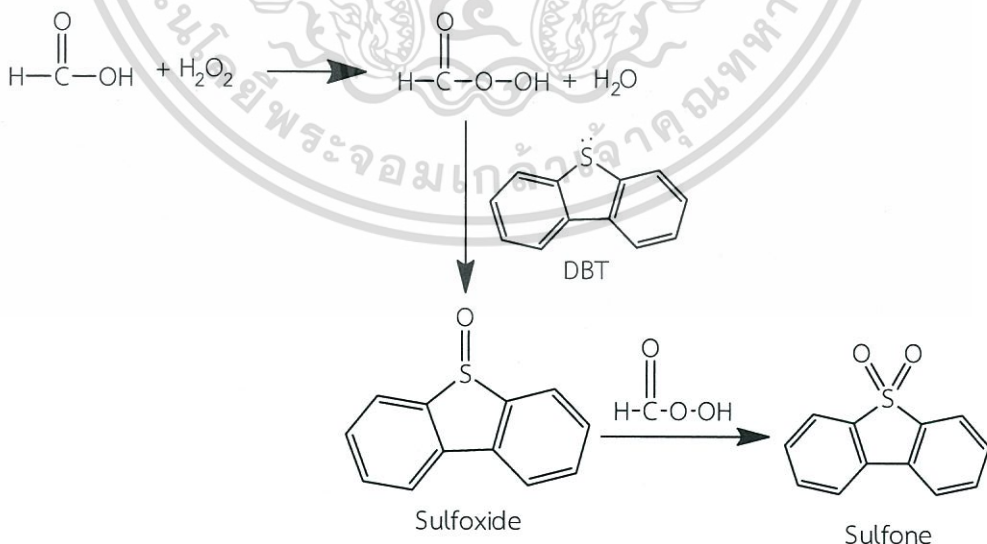
จากตารางที่ 4.6 และรูปที่ 4.8 ซึ่งเป็นผลของปริมาณโคบอลต์บนซิลิกาที่มีต่อร้อยละกัมมะถันที่ถูกกำจัดในน้ำมันดีเซลหลังผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชัน พบว่าเมื่อปริมาณโคบอลต์เพิ่มขึ้นจากร้อยละ 5 เป็น ร้อยละ 10 และ 15 โดยน้ำหนัก ตามลำดับ ปริมาณกัมมะถันที่ถูกกำจัดจะเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 86.85 เป็นร้อยละ 88.12 และ 89.11 ตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องกับผลของ BET ในตารางที่ 4.5 โดยร้อยละของโคบอลต์มากขึ้น พื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดรูพรุนและปริมาตรรูพรุนลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับซิลิกาที่เป็นตัวรองรับ เนื่องจากโคบอลต์ออกไซด์จะกระจายตัวบนพื้นผิวของซิลิกามากขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับผลของ SEM ในรูปที่ 4.6(ก) – 4.6(ค) ส่วนที่ร้อยละ 20 โดยน้ำหนักไม่เป็นไปตามแนวโน้มอาจเป็นเพราะโคบอลต์ออกไซด์เกิดการดูดซับที่พื้นผิวด้านนอกรูพรุนส่งผลให้มีพื้นที่ผิวจำเพาะมากขึ้น เมื่อเปรียบเทียบกับร้อยละ 15 โดยน้ำหนัก และปริมาณกัมมะถันที่ถูกกำจัดจะลดลง เนื่องจากเติมโคบอลต์ในปริมาณที่มากเกินไปทำให้อนุภาคของโคบอลต์เกิดการรวมตัวกันเป็นก้อนใหญ่ขึ้นซึ่งสอดคล้องกับผลของ SEM ในรูปที่ 4.6(ง) และสอดคล้องกับงานวิจัยของ Titinan, C. และคณะ [27]

เพื่อเป็นการเปรียบเทียบผลของการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ออกไซด์บนซิลิกา, ซิลิกา และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งทุกการทดลองมีการเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เข้มข้นร้อยละ 30 โดยน้ำหนักเป็นสารออกซิแดนซ์ และกรดฟอร์มิกเป็นตัวทำละลาย ซึ่งผลการทดลองแสดงดังตารางที่ 4.6 และรูปที่ 4.9



รูปที่ 4.9 การเปรียบเทียบร้อยละกัมมะถันที่ถูกกำจัดโดยปฏิกิริยาที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 15%โคบอลต์ออกไซด์บนซิวลิกา,ซิวลิกา และไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา

จากรูปที่ 4.9 เป็นการเปรียบเทียบสภาวะในการทำปฏิกิริยากับร้อยละกัมมะถันที่ถูกกำจัด โดยการทดลองที่มีเฉพาะไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ และกรดฟอร์มิกแต่ไม่ใส่ตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่า กัมมะถันถูกกำจัดได้น้อยที่สุดเพียงร้อยละ 40.34 โดยกลไกในการกำจัดกัมมะถันเกิดจากไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ซึ่งเป็นตัวออกซิไดซ์ที่แรง เข้าทำการออกซิไดซ์กรดฟอร์มิก (formic acid) กลายเป็นกรดเปอร์ออกซี (peroxy acid) หลังจากนั้นกรดเปอร์ออกซีจะเข้าทำปฏิกิริยากับไดเบนโซไทโอฟิน เกิดเป็นสารประกอบซัลฟอกไซด์ (sulphoxides) และซัลฟอน (sulphones) ดังกลไกในรูปที่ 4.10

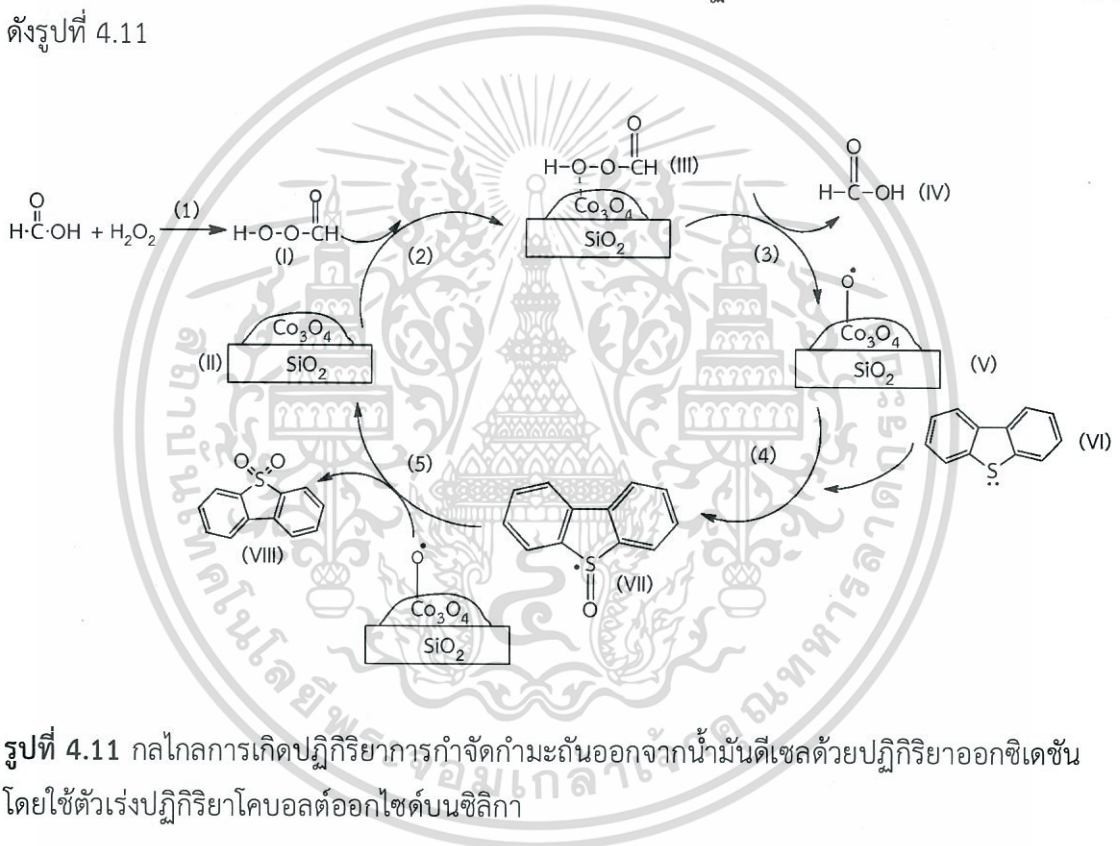


รูปที่ 4.10 กลไกการเกิดปฏิกิริยาการกำจัดกัมมะถันในไดเบนโซไทโอฟินด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ร่วมกับกรดฟอร์มิก โดยไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ออกไซด์บนซิวลิกา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สำหรับการทดลองเมื่อมีการเติมซิลิกาลงไปพร้อมกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และสารละลายกรดฟอร์มิก พบว่าสามารถกำจัดกำมะถันได้ร้อยละ 48.54 ซึ่งมากกว่าการทดลองที่มีเฉพาะไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ โดยคาดว่า การเพิ่มขึ้นของร้อยละกำจัดที่ถูกลำดับน่าจะมาจากการดูดซับไดเบนโซไทโอพีนบนพื้นผิวของซิลิกาพร้อมกับกลไกของปฏิกิริยาในรูปที่ 4.10

เมื่อทำการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ออกไซด์บนซิลิการ่วมกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ และสารละลายกรดฟอร์มิก พบว่ากำจัดกำมะถันกำจัดไปได้สูงสุดถึงร้อยละ 89.11 ซึ่งมากกว่าการทดลองทั้งสองชุดที่ผ่านมา การที่กำจัดกำมะถันกำจัดได้มากขึ้นเป็นผลมาจากกลไกการเกิดปฏิกิริยาในรูปที่ 4.10 การดูดซับไดเบนโซไทโอพีนบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ออกไซด์บนซิลิกา และกลไกการสลายตัวของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ออกไซด์บนซิลิกา ดังรูปที่ 4.11



จากรูปที่ 4.11 สามารถอธิบายกลไกที่อาจจะเกิดขึ้นได้ในการกำจัดกำมะถันออกจากน้ำมันดีเซลด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ออกไซด์บนซิลิกา ดังนี้

ขั้นที่1 กรดฟอร์มิก (HCOOH) จะถูกออกซิไดซ์ด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) เกิดเป็นกรดเปอร์ออกซี (HCOOOH) (I)

ขั้นที่2 กรดเปอร์ออกซี (HCOOOH) จะแพร่ไปยังพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาและเกิดการดูดซับบริเวณที่ว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา (II) จากนั้นเกิดการสร้างพันธะระหว่างโคบอลต์กับกรดเปอร์ออกซี (III)

ขั้นที่3 เกิดปฏิกิริยาการขจัดออก (elimination) ได้เป็นกรดฟอร์มิก (IV) และโคบอลต์ออกไซด์ (Co-O) (V)

ขั้นที่4 เนื่องจากอะตอมของกำมะถันในไดเบนโซโทโอพีน (VI) มีความหนาแน่นของอิเล็กตรอน (electron density) สูง ทำให้เกิด nucleophilic attack ของอะตอมกำมะถันกับโคบอลต์ออกไซด์ จากนั้นเกิดการคายซับบริเวณที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา ได้เป็นซัลฟอกไซด์(VII)

ขั้นที่5 ซัลฟอกไซด์ เข้าทำปฏิกิริยา nucleophilic attack กับ โคบอลต์ออกไซด์ เกิดเป็นสารประกอบซัลโฟน(VIII)

4.2.3 ผลของปริมาณทั้งสแตนท์ที่มีต่อโคบอลต์ออกไซด์บนซิลิกาในการกำจัดกำมะถันออกจากน้ำมันดีเซล

อิทธิพลของปริมาณทั้งสแตนท์ที่มีผลต่อโคบอลต์ออกไซด์บนซิลิกาในการกำจัดกำมะถันออกจากน้ำมันดีเซล สามารถวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะ และปริมาตรรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ด้วยเทคนิคการดูดซับ-คายซับแก๊สไนโตรเจน (N_2 Adsorption-Desorption; BET Surface Area Analyzer) ซึ่งแสดงผลดังตารางที่ 4.7

ตารางที่ 4.7 พื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาตามผลของปริมาณทั้งสแตนท์

ตัวเร่งปฏิกิริยา	S_{BET} (m^2/g)	Pore volume (cm^3/g)	Pore size (nm)
SiO_2	302.90	0.89	9.67
15% $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$	40.78	0.13	2.13
1%W- $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$	21.89	0.15	2.15
2%W- $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$	20.15	0.10	2.14
3%W- $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$	19.65	0.13	2.19

จากตารางที่ 4.7 พบว่าเมื่อเติมทั้งสแตนท์ในตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ออกไซด์บนซิลิกา จะเกิดผลึกของโคบอลต์ทั้งสแตนท์ (CoWO_4) ส่งผลให้พื้นที่ผิวจำเพาะมีแนวโน้มลดลง ส่วนปริมาตรรูพรุนและขนาดรูพรุนมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับร้อยละ 15 โดยน้ำหนักของโคบอลต์บนซิลิกา

เนื่องจากผลึกของโคบอลต์ทั้งสเตทใหญ่กว่าโคบอลต์ออกไซด์ ทำให้อัตราการแพร่เข้าไปในรูพรุนน้อยกว่าจึงเกิดการดูดซับที่บริเวณพื้นผิวด้านนอกรูพรุน

สามารถหาร้อยละองค์ประกอบของโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยาได้ด้วยเทคนิคการเรืองแสงของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Florescence Spectrophotometer; XRF) ซึ่งแสดงผลดังตารางที่ 4.8

ตารางที่ 4.8 ร้อยละองค์ประกอบของโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยา

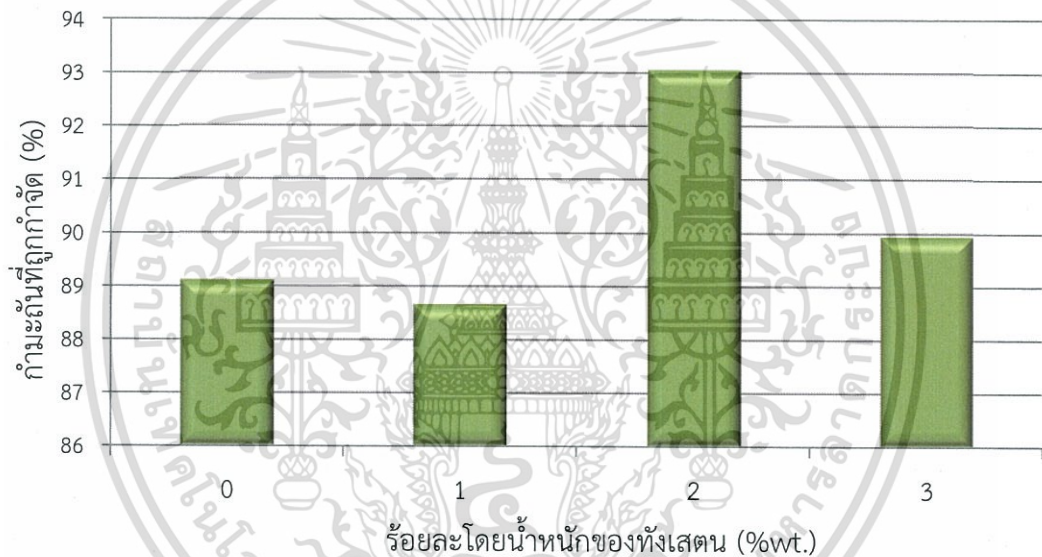
ชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา	ปริมาณที่วิเคราะห์ได้ (%โดยน้ำหนัก)			
	Co	W	O	Si
15% Co ₃ O ₄ /SiO ₂	12.56	-	51.99	35.45
1%W-Co ₃ O ₄ /SiO ₂	13.87	0.79	52.86	32.48
2%W-Co ₃ O ₄ /SiO ₂	14.43	2.09	54.05	29.43
3%W-Co ₃ O ₄ /SiO ₂	14.11	2.62	52.09	31.18

จากตารางที่ 4.8 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ทั้งสเตทบนซิลิกาที่มีทั้งสเตนร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก มีปริมาณโลหะใกล้เคียงกับปริมาณที่ต้องการ แต่ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ทั้งสเตทบนซิลิกาที่มีทั้งสเตนร้อยละ 1 และ 3 โดยน้ำหนัก มีปริมาณโลหะที่ต่ำกว่าปริมาณที่ต้องการ อาจเป็นเพราะความสามารถในการดูดซับระหว่างปริมาณของทั้งสเตนและโคบอลต์กับตัวรองรับซิลิกาเมื่อผ่านการแคลไซน์จึงทำให้ปริมาณของโลหะต่ำกว่าปริมาณที่ต้องการ

ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ออกไซด์บนซิลิกา และ ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ทั้งสเตทบนซิลิกาที่มีปริมาณทั้งสเตนร้อยละ 1, 2 และ 3 โดยน้ำหนัก จะถูกนำไปเร่งปฏิกิริยาการกำจัดกำมะถันด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชันร่วมกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ และกรดฟอร์มิก ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 60 นาที ผลการทดลองแสดงในตารางที่ 4.9 และรูปที่ 4.12

ตารางที่ 4.9 ผลของปริมาณทั้งสเดนที่มีต่อโคบอลต์ออกไซด์บนซิลิกาในการกำจัดกำมะถันออกจากน้ำมันดีเซล

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ร้อยละโดยน้ำหนักของทั้งสเดน	ค่าความร้อน (จูล/กรัม)	ปริมาณกำมะถันคงเหลือ (ppm)	กำมะถันที่ถูกกำจัด (%)
15%CO ₃ O ₄ /SiO ₂	0	45,460	56.20	89.11
	1	45,509	58.5	88.66
	2	45,947	35.85	93.05
	3	45,801	51.9	89.94

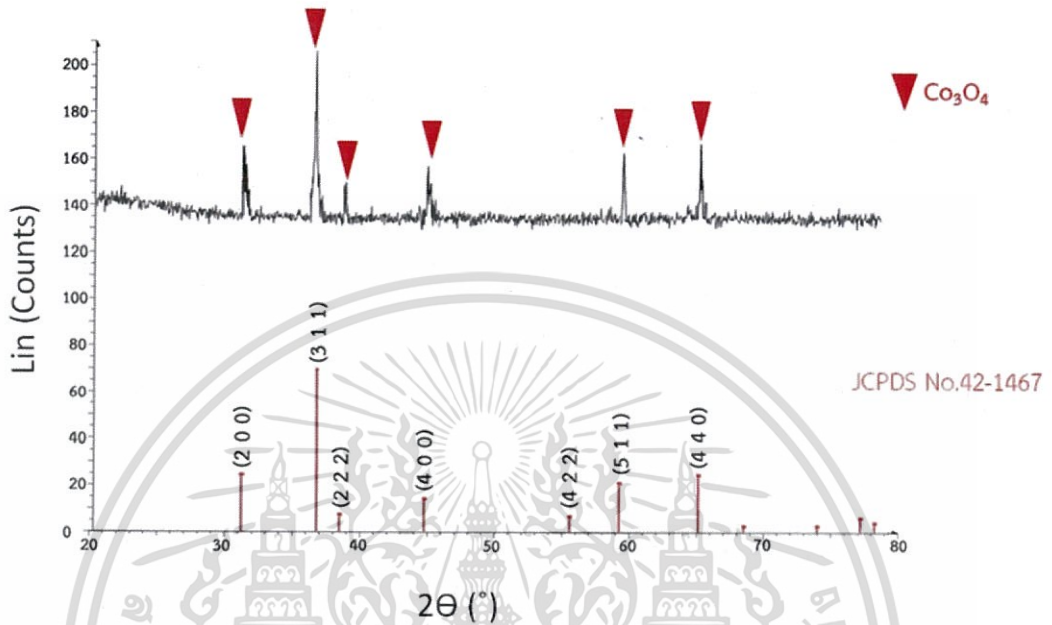


รูปที่ 4.12 ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละโดยน้ำหนักของทั้งสเดนบนโคบอลต์ออกไซด์บนซิลิกากับร้อยละกำมะถันที่ถูกกำจัด

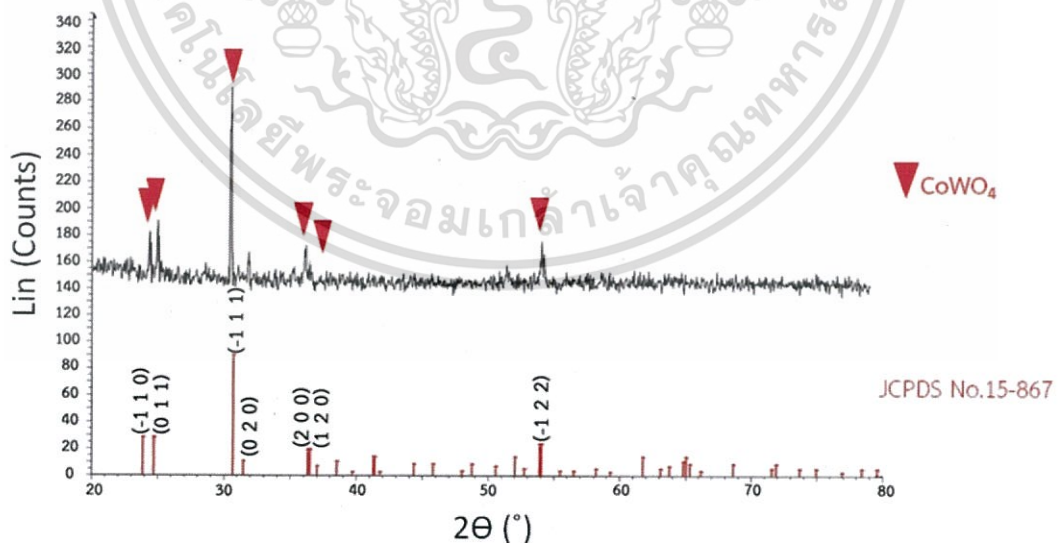
จากตารางที่ 4.9 และรูปที่ 4.12 พบว่าเมื่อเติมทั้งสเดนลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาส่งผลให้ค่าร้อยละในการกำจัดกำมะถันเพิ่มขึ้น เนื่องจากทั้งทั้งสเดนและโคบอลต์เป็นบริเวณที่ว่องไวต่อการเร่งปฏิกิริยา (Active site) โอกาสที่สารตั้งต้นจะเข้ามาเกิดปฏิกิริยาก็จะมีมากขึ้น เมื่อพิจารณาการเติมทั้งสเดนที่ร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก แสดงให้เห็นว่า ค่าร้อยละในการกำจัดกำมะถันลดลง อาจเป็นเพราะการเติมทั้งสเดนในปริมาณที่มากเกินไปทำให้อนุภาคเกิดการซ้อนทับกันเป็นผลให้พื้นที่ผิวของบริเวณที่เร่งปฏิกิริยาลดลง ดังนั้นการเติมทั้งสเดนที่ร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก จึงเป็นปริมาณที่เหมาะสมและให้ค่าร้อยละในการกำจัดกำมะถันสูงสุด

4.3 เปรียบเทียบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีและไม่มีทั้งสแตน

เพื่อเป็นการเปรียบเทียบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีทั้งสแตนและไม่มีทั้งสแตน สามารถวิเคราะห์ความเป็นผลึกได้จากเทคนิคการเลี้ยวเบนโดยใช้รังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction Spectrophotometer; XRD) ดังรูปที่ 4.13 และ 4.14



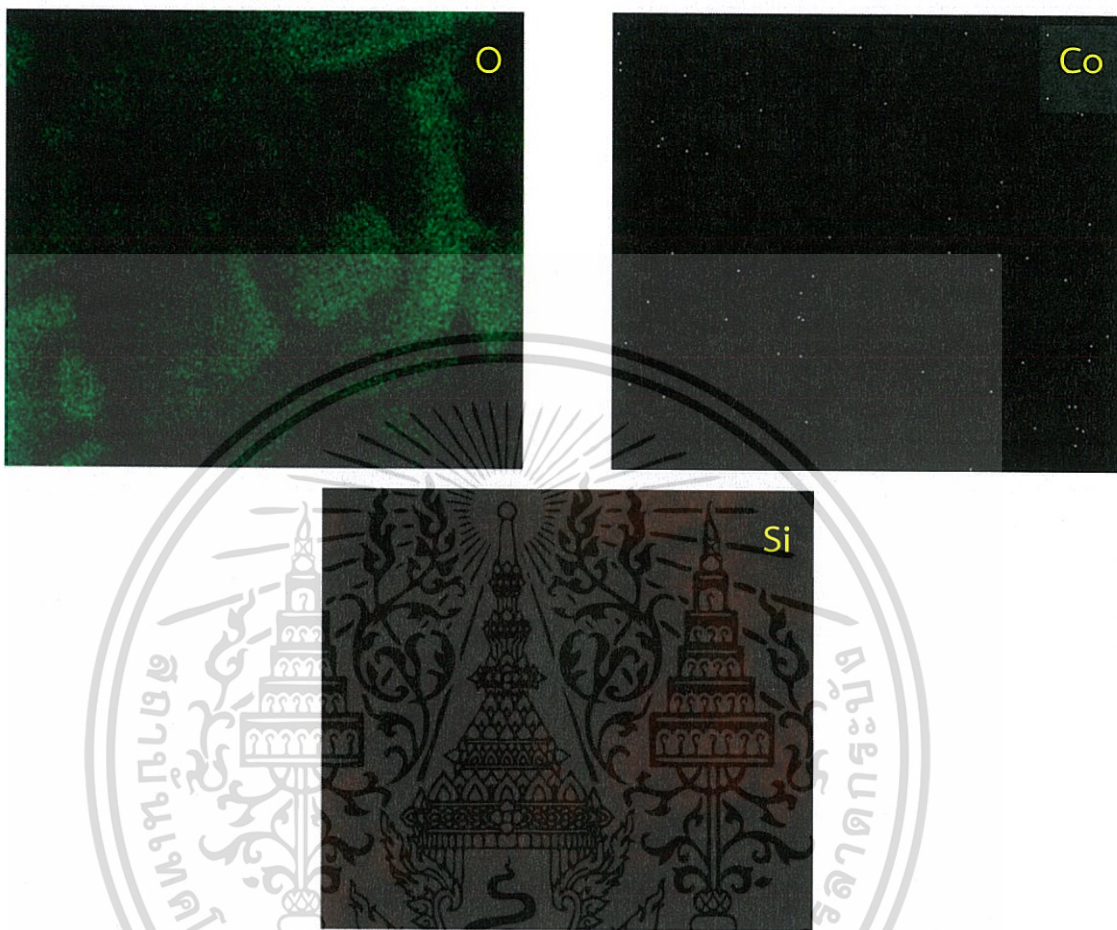
รูปที่ 4.13 รูปแบบ XRD แสดงโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ออกไซด์บนซิลิกา เทียบกับโครงสร้างผลึกมาตรฐานของโคบอลต์ออกไซด์ (Co₃O₄)



รูปที่ 4.14 รูปแบบ XRD แสดงโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ออกไซด์บนซิลิกาที่มีการเติมทั้งสแตนร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก เทียบกับโครงสร้างผลึกมาตรฐานของโคบอลต์ทั้งสแตน (CoWO₄)

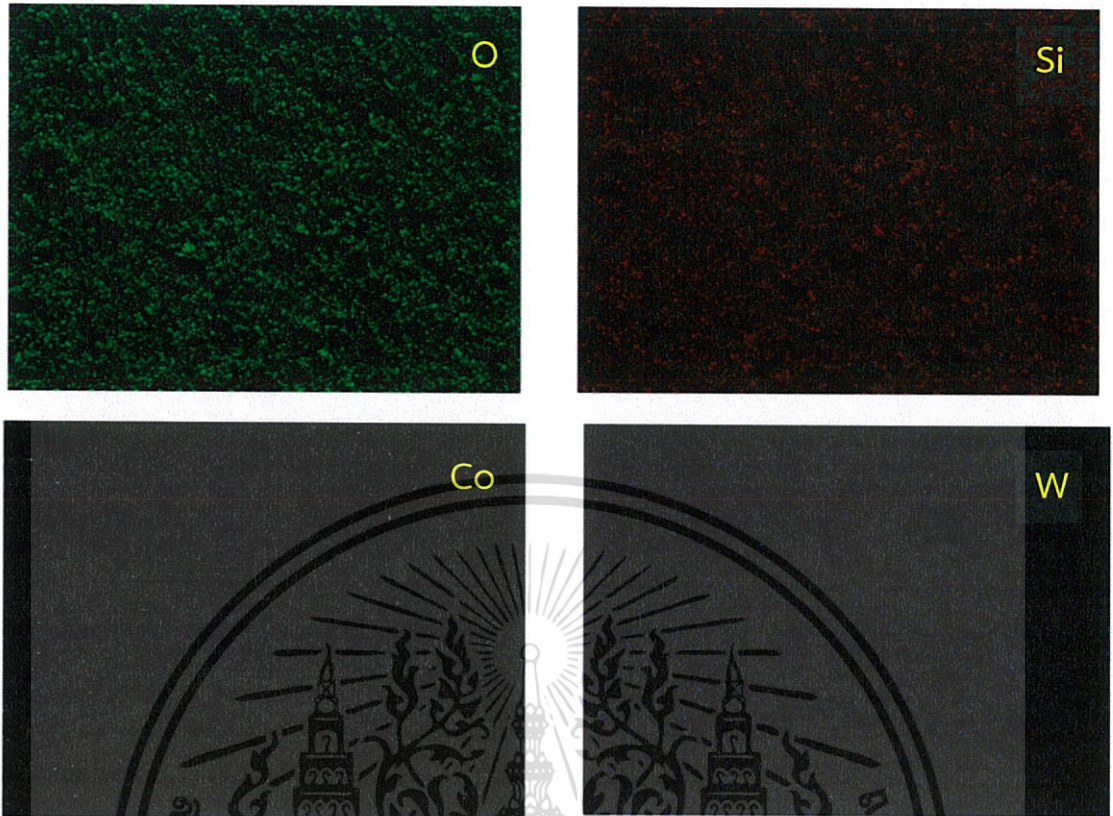
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากรูปที่ 4.13 และรูปที่ 4.14 แสดงให้เห็นว่าเมื่อมีการเติมทั้งสแตลงไปในตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ออกไซด์บนซิลิกาจะไม่มีพีคของโคบอลต์ออกไซด์ (Co_3O_4) ปรากฏ เนื่องจากโคบอลต์กับทั้งสแตงเกิดการรวมตัวกันกลายเป็นผลึกใหม่เกิดขึ้น ซึ่งผลึกนั้นคือโคบอลต์ทั้งสแตง (CoWO_4)



รูปที่ 4.15 องค์ประกอบของธาตุในตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ออกไซด์บนซิลิกา จาก SEM-EDX (mapping)

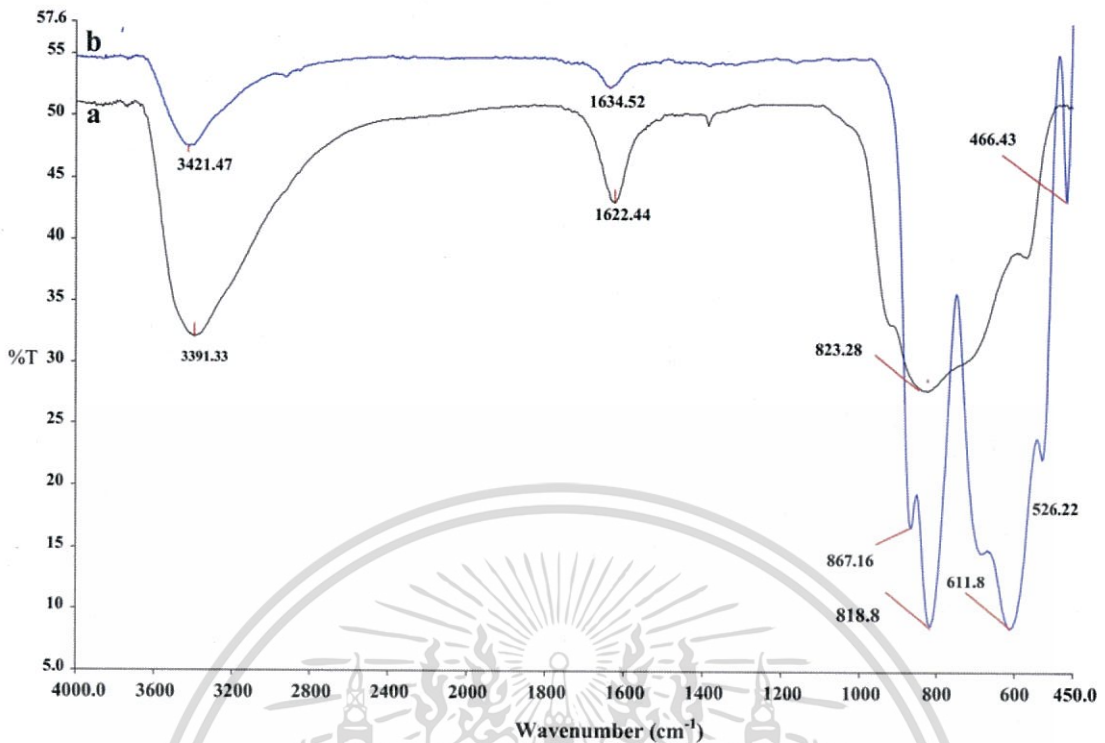
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.16 องค์ประกอบของธาตุในตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ออกไซด์บนซิลิกาที่มีทั้งสแตนร้อยละ 2 โดยน้ำหนักจาก SEM-EDX (mapping)

จากรูปที่ 4.16 ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ออกไซด์บนซิลิกาที่มีทั้งสแตนร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก มีธาตุออกซิเจน ซิลิกอน โคบอลต์และทั้งสแตนเป็นองค์ประกอบ โดยแต่ละธาตุมีการกระจายตัวดีมาก เมื่อเปรียบเทียบกับรูปที่ 4.15 ซึ่งจากรูปที่ 4.15 พบว่าธาตุออกซิเจน และซิลิกอนมีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอในบางบริเวณไม่สม่ำเสมอ ส่วนธาตุโคบอลต์มีการกระจายตัวค่อนข้างดี ซึ่งสอดคล้องกับตารางที่ 4.7 และ 4.9 แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติมทั้งสแตนจะให้ค่าร้อยละในการกำจัดกำมะถันสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีการเติมทั้งสแตน

งานวิจัยของ Mehdi, R. และคณะ[28] ได้ทำการศึกษาหมู่ฟังก์ชันของโครงสร้างโคบอลต์ทั้งสแตนด้วย IR สเปกตรัม ซึ่งแสดงผลดังนี้



รูปที่ 4.17 IR สเปกตรัมของโคบอลต์ทังสเตท

- (a) ก่อนทำการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส
 (b) เมื่อทำการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส

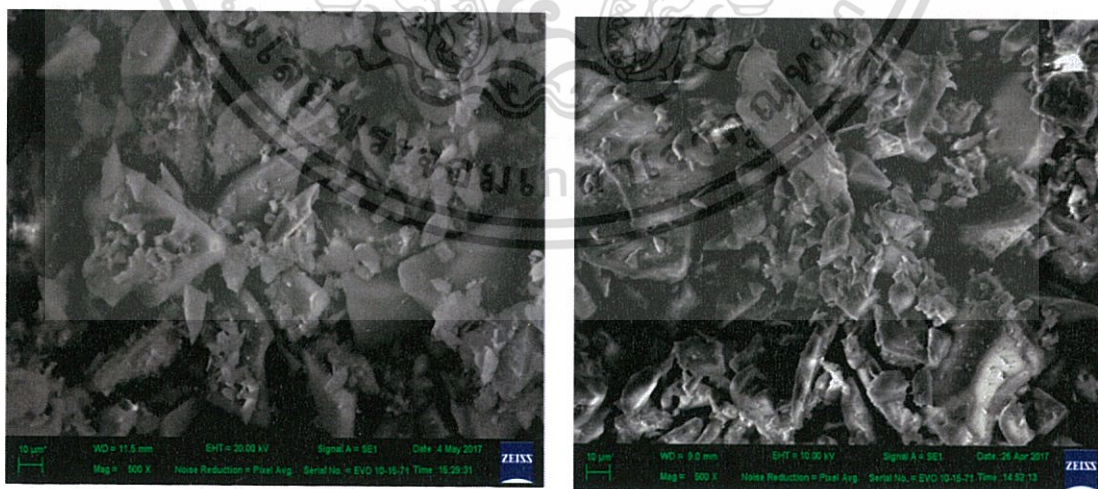
จากรูปที่ 4.17 (a) ก่อนทำการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส สเปกตรัมของโคบอลต์ทังสเตท ปรากฏพีกที่ 573.3, 727.2, 1633.5 และ 3418.3 cm⁻¹ โดยที่ตำแหน่งพีก 3418.3 cm⁻¹ ตรงกับการสั่นแบบยืดและงอของ O-H และ H-O-H ซึ่งเป็นโมเลกุลของน้ำที่ดูดซับบนพื้นผิวของโคบอลต์ทังสเตท และรูปที่ 4.19 (b) เมื่อทำการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส สเปกตรัมของโคบอลต์ทังสเตท จะปรากฏที่พีก 466.3, 526.2, 611.7, 685.1, 818.7 และ 867.1 cm⁻¹ โดยพีกจะมีการสั่นแบบงอและยืด ซึ่งเป็นไปตามลักษณะโครงสร้างวุลแฟรม (wolframene) ของ AWO₄ (A= Co, Fe, Ni, Mn, Cd, Mg, Zn) โดยพีกจะปรากฏในช่วง 450-1000 cm⁻¹ จาก IR สเปกตรัม พบพีกที่ตำแหน่ง 818.7 และ 867.1 cm⁻¹ ซึ่งเป็นการสั่นของ WO₂ อยู่ในส่วนหนึ่งของกลุ่ม W₂O₈ นอกจากนี้ที่ตำแหน่ง 611.7 และ 685.1 cm⁻¹ เป็นการสั่นแบบสมมาตรของออกซิเจนอะตอมใน Co-O-W และตำแหน่งที่ 526 และ 466.3 cm⁻¹ เป็นการสั่นแบบสมมาตรและไม่สมมาตรของการสลาย W-O และ Co-O ใน WO₆ และ CoO₆ ที่มีโครงสร้างแบบทรงแปดหน้า (Octahedral)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จาก IR สเปกตรัม พบพันธะการสันแบบสมมาตรของออกซิเจนอะตอมใน Co-O-W ค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตี (electronegativity, EN) ของออกซิเจน (3.44) มีค่ามากกว่าทั้งสแตน (1.70) และโคบอลต์ (1.88) ส่งผลให้อะตอมของทั้งสแตนและโคบอลต์ขาดแคลนอิเล็กตรอนหรือเป็นกรดลิวอิส (Lewis acid site) ทำให้ทั้งสแตนและโคบอลต์ ทำหน้าที่เป็นบริเวณที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา ดังนั้นการเติมทั้งสแตนจึงทำให้บริเวณที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มมากขึ้น ส่งผลให้ค่าร้อยละการกำจัดกำมะถันสูงขึ้น เมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีการเติมทั้งสแตน ซึ่งกลไกการเกิดปฏิกิริยาการกำจัดกำมะถันออกจากน้ำมันดีเซลด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ทั้งสแตนบนซิลิกาน่าจะคล้ายกับกลไกการเกิดปฏิกิริยาการกำจัดกำมะถันออกจากน้ำมันดีเซลด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ออกไซด์บนซิลิกา ดังแสดงในรูปที่ 4.11

4.4 เสถียรภาพและการนำกลับมาใช้ใหม่ของตัวเร่งปฏิกิริยา

ปัญหาสำคัญของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ (Heterogeneous Catalyst) ในปฏิกิริยาออกซิเดชันเพื่อกำจัดกำมะถันออกจากน้ำมันดีเซล คือ การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องมาจากการดูดซับของไฮโดรคาร์บอนและสารประกอบกำมะถันบนบริเวณว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา (Active Site) ทำให้สารตั้งต้นไม่สามารถเข้ามาเกิดการดูดซับได้ ซึ่งส่งผลต่อเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ในงานวิจัยนี้จึงทำการศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ทั้งสแตนบนซิลิกาที่มีผลต่อร้อยละการกำจัดกำมะถันในน้ำมันดีเซล โดยการนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการเกิดปฏิกิริยาแล้วกลับมาใช้ใหม่ ทำการทดลองโดยนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้แล้วมาล้างด้วยอะซิโตนแล้วนำไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปใช้ในปฏิกิริยาออกซิเดชันครั้งต่อไป ซึ่งสามารถวิเคราะห์หลักฐานวิทยาได้จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope; SEM) ดังรูปที่ 4.18



ก่อนเกิดปฏิกิริยา

หลังจากนำกลับมาใช้ใหม่ 4 รอบ

รูปที่ 4.18 ลักษณะสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ทั้งสแตนบนซิลิกา ก่อนเกิดปฏิกิริยาและหลังจากการนำกลับมาใช้ใหม่

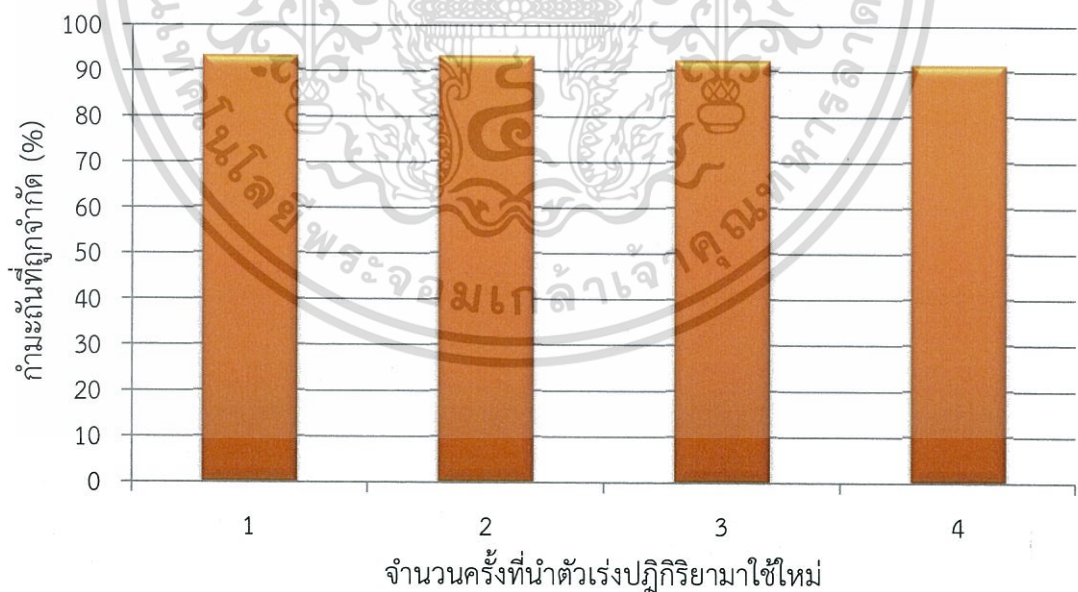
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากรูปที่ 4.18 แสดงให้เห็นว่าสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนเกิดปฏิกิริยาและหลังจากการนำกลับมาใช้ใหม่ของตัวเร่งปฏิกิริยามีการเปลี่ยนแปลงน้อยมาก ซึ่งหลังจากนำกลับมาใช้ใหม่เป็นจำนวน 4 รอบ อาจมีอนุภาคของสารประกอบกำมะถันดูดซับบนพื้นผิวในบางบริเวณ

ร้อยละของกำมะถันที่ถูกกำจัดในแต่ละครั้งของการนำตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ทั้งสเทปนซิลิกากลับมาใช้ใหม่แสดงดังตารางที่ 4.10 และ รูปที่ 4.18

ตารางที่ 4.10 ประสิทธิภาพในการกำจัดกำมะถันออกจากน้ำมันดีเซลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่นำกลับมาใช้ใหม่

ตัวเร่งปฏิกิริยา	จำนวนครั้งที่นำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่	ค่าความร้อน (จูล/กรัม)	ปริมาณกำมะถันคงเหลือ (ppmw)	ร้อยละกำมะถันที่ถูกกำจัด
2%W-Co ₃ O ₄ /SiO ₂	1	45,947	35.85	93.05
	2	44,918	35.95	93.03
	3	44,866	40.20	92.21
	4	43,938	45.30	91.22



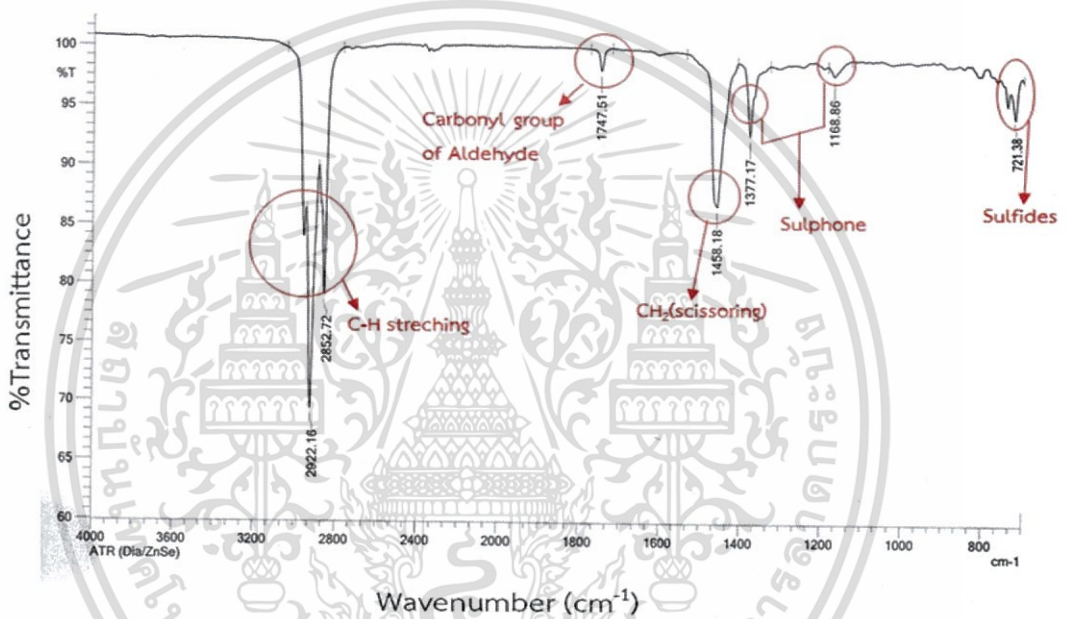
รูปที่ 4.19 ความสัมพันธ์ระหว่างจำนวนครั้งที่นำตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ทั้งสเทปนซิลิกากลับมาใช้ใหม่กับร้อยละกำมะถันที่ถูกกำจัด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

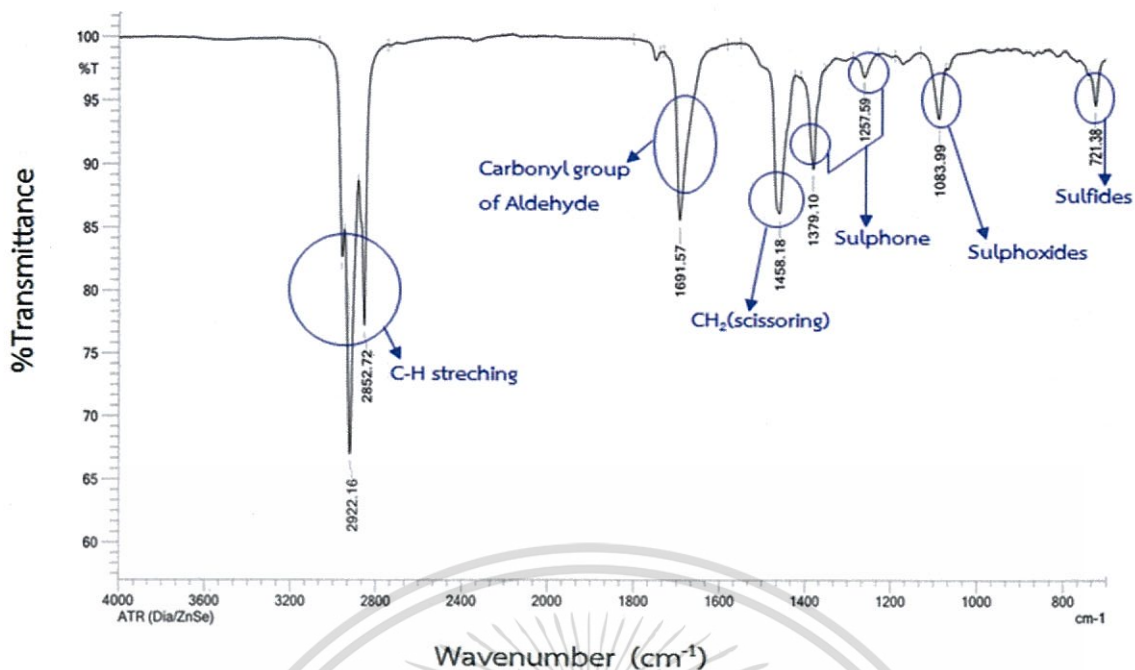
จากตารางที่ 4.10 และรูปที่ 4.19 พบว่าร้อยละในการกำจัดกำมะถันค่อนข้างคงที่เมื่อผ่านการนำกลับมาใช้ใหม่เป็นจำนวน 4 รอบ แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพสูงในปฏิกิริยาออกซิเดชัน อาจเป็นเพราะสารประกอบกำมะถันเกิดการดูดซับอย่างไม่รุนแรงบนพื้นผิวของบริเวณที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา โดยสามารถล้างออกได้ด้วยอะซิโตนจึงส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาไม่เสื่อมสภาพ

4.5 หมู่ฟังก์ชันของสารประกอบในน้ำมันดีเซลที่ผ่านและไม่ผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชัน

น้ำมันดีเซลที่ผ่านและไม่ผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา จะถูกนำมาวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิค Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) โดยผล FT-IR spectrum แสดงดังรูปที่ 4.20 และรูปที่ 4.21



รูปที่ 4.20 IR สเปกตรัมของน้ำมันดีเซลตัวอย่างที่ยังไม่ผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชัน

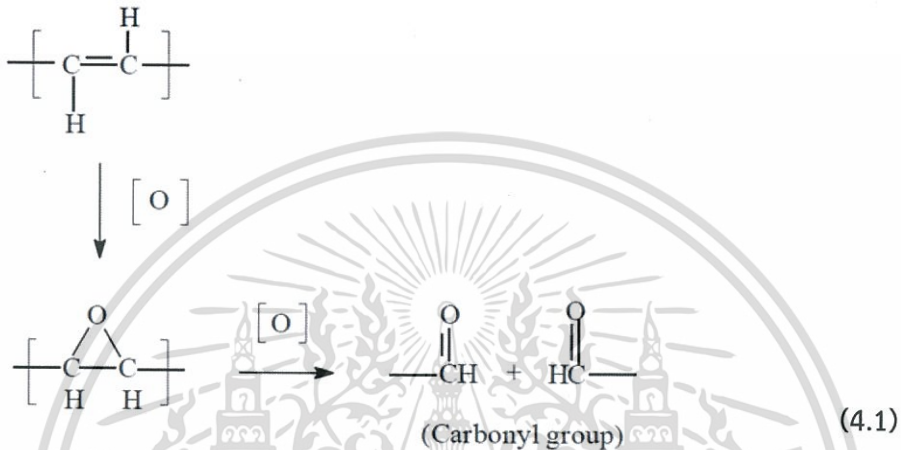


รูปที่ 4.21 IR สเปกตรัมของน้ำมันดีเซลตัวอย่างที่ผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชัน

จากการวิเคราะห์เอกลักษณ์ทางเคมีด้วยเทคนิค FT-IR spectrum พบว่าในน้ำมันดีเซลตัวอย่างก่อนการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน และหลังการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันเพื่อกำจัดกำมะถัน มีพีคที่คล้ายกันดังนี้

- C-H stretching ที่ 3000-2800 cm⁻¹
- หมู่คาร์บอนิลของอัลดีไฮด์ ที่ ~1725 cm⁻¹
- CH₂ (scissoring) ที่ 1458 cm⁻¹
- Sulphones ที่ ~1300 cm⁻¹ และ ~1150 cm⁻¹
- Sulfides ที่ 710-750 cm⁻¹

น้ำมันดีเซลที่ผ่านกระบวนการกำจัดกำมะถันแล้วจะพบพีคของสารประกอบซัลฟอกไซด์ (Sulphoxide) ที่ความยาวคลื่น $\sim 1050 \text{ cm}^{-1}$ และจะเปลี่ยนเป็นซัลโฟนที่ความยาวคลื่น $\sim 1300 \text{ cm}^{-1}$ และ $\sim 1150 \text{ cm}^{-1}$ เนื่องจากน้ำมันดีเซลที่ผ่านกระบวนการจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ทำให้สารประกอบซัลไฟด์ถูกเปลี่ยนเป็นสารประกอบซัลฟอกไซด์และซัลโฟนตามลำดับ นอกจากนี้ยังพบว่าน้ำมันที่ผ่านกระบวนการจะเกิดพีคของหมู่คาร์บอนิลของอัลดีไฮด์ที่ความยาวคลื่น $\sim 1725 \text{ cm}^{-1}$ สูงขึ้น เนื่องจากเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันพันธะคู่ของไฮโดรคาร์บอนในน้ำมันเป็นหมู่คาร์บอนิล (C=O) ดังสมการที่ 4.1



จึงสรุปได้ว่าน้ำมันที่ผ่านกระบวนการกำจัดกำมะถันเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันขึ้น เนื่องจากพีคของสารประกอบซัลโฟนและพีคของคาร์บอนิลจะยาวกว่าน้ำมันที่ไม่ได้ผ่านกระบวนการกำจัดกำมะถัน นอกจากนี้ยังสังเกตได้จากพีคของซัลฟอกไซด์ที่เกิดขึ้น

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษากำจัดกำมะถันในน้ำมันดีเซลหมุนเร็ว โดยใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นสารออกซิแดนท์ กรดฟอร์มิกเป็นตัวทำลาย โคบอลต์ออกไซด์บนซิลิกา และโคบอลต์ทั้งสเทบบนซิลิกาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งตัวแปรที่มีผลต่อการกำจัดกำมะถัน ได้แก่ อุณหภูมิในการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยา ปริมาณของโคบอลต์บนซิลิกา และปริมาณของทั้งสเทบที่มีผลต่อโคบอลต์ออกไซด์บนซิลิกา เพื่อหาสภาวะเหมาะสมที่ให้ร้อยละการกำจัดกำมะถันสูงสุด อีกทั้งยังศึกษาเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยการนำกลับมาใช้ใหม่ในปฏิกิริยาออกซิเดชันเพื่อลดต้นทุนในกระบวนการกำจัดกำมะถันและสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมต่อไป ซึ่งการทดลองสามารถสรุปผลได้ดังนี้

5.1 สรุปผลการทดลอง

5.1.1 อุณหภูมิในการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยา

จากการทดลองพบว่า เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ออกไซด์บนซิลิกา สูงขึ้นที่ 500, 600 และ 700 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ส่งผลให้ร้อยละการกำจัดกำมะถันในน้ำมันดีเซลเพิ่มขึ้น โดยตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ออกไซด์บนซิลิกามีอุณหภูมิเหมาะสมในการแคลไซน์ที่ 700 องศาเซลเซียส ซึ่งสามารถกำจัดกำมะถันในน้ำมันดีเซลได้สูงสุดถึงร้อยละ 87.48 เนื่องจากโคบอลต์ออกไซด์สามารถกระจายตัวได้ดีบนตัวรองรับซิลิกา และโครงสร้างมีความเป็นผลึกสูงสุด

5.1.2 ปริมาณโคบอลต์บนซิลิกา

จากการทดลองพบว่า เมื่อเพิ่มปริมาณโคบอลต์มากขึ้นที่ร้อยละ 5, 10 และ 15 โดยน้ำหนัก ตามลำดับ ความสามารถในการกำจัดกำมะถันในน้ำมันดีเซลสูงขึ้น เนื่องจากการเพิ่มปริมาณโคบอลต์ทำให้บริเวณที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยามากขึ้น ส่วนปริมาณโคบอลต์ที่ร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก ความสามารถในการกำจัดกำมะถันจะลดลง เพราะปริมาณโคบอลต์มากเกินไปจะเกิดการรวมตัวกันเป็นกลุ่มก้อนและดูดซับที่พื้นผิวด้านนอกรูพรุนของตัวรองรับซิลิกา ทำให้พื้นผิวของบริเวณที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาลดลง จึงสรุปได้ว่าโคบอลต์ร้อยละ 15 โดยน้ำหนัก เป็นปริมาณที่เหมาะสม เนื่องจากให้ค่าร้อยละการกำจัดกำมะถันสูงสุดถึง 89.11

5.1.3 ผลของปริมาณทั้งสเดนที่มีต่อโคบอลต์ออกไซด์บนซิลิกา

จากการทดลองพบว่า เมื่อเติมปริมาณทั้งสเดนบนตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ออกไซด์บนซิลิกา มากขึ้นจากร้อยละ 1 เป็น 2 โดยน้ำหนัก ความสามารถในการกำจัดกำมะถันในน้ำมันดีเซลสูงขึ้น เนื่องจากทั้งสเดนเป็นบริเวณที่ว่องไวต่อการเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นการเพิ่มปริมาณทั้งสเดนจึงช่วยเพิ่ม ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาให้ดีขึ้น ส่วนการเติมทั้งสเดนที่ร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก ความสามารถ ในการกำจัดกำมะถันลดลง อาจเป็นเพราะปริมาณทั้งสเดนที่มากเกินไปทำให้ผลึกของ โคบอลต์ทั้งสเดนใหญ่ขึ้น การกระจายตัวบนตัวรองรับซิลิกาลดลง จึงสรุปได้ว่าการเติมทั้งสเดน ร้อยละ 2 โดยน้ำหนักบนตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ออกไซด์บนซิลิกา เป็นปริมาณที่เหมาะสม เนื่องจาก เกิดเฟสโคบอลต์ทั้งสเดน ($CoWO_4$) ที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา (Active Phase) และมีการกระจายตัวดีบนตัวรองรับซิลิกาส่งผลให้ค่าร้อยละการกำจัดกำมะถันสูงสุดถึง 93.05

5.1.4 เปรียบเทียบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีและไม่มีทั้งสเดน

จากการทดลองพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ออกไซด์บนซิลิกาที่มีการเติมทั้งสเดน ความสามารถในการกำจัดกำมะถันในน้ำมันดีเซลจะเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 89.11 เป็น 93.05 เมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่เติมทั้งสเดน เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่เติมทั้งสเดน มีการกระจายตัวของโคบอลต์ทั้งสเดน ซึ่งเป็นเฟสที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาที่สม่ำเสมอบนพื้นผิว ของตัวรองรับซิลิกามากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีทั้งสเดน ทำให้การแพร่ของสารตั้งต้นเข้ามาดูดซับ บนบริเวณที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาเกิดได้ดีกว่า ส่งผลให้ค่าร้อยละการกำจัดกำมะถันสูงกว่า จึงสรุปได้ว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติมทั้งสเดนมีประสิทธิภาพในการกำจัดกำมะถันดีกว่าตัวเร่ง ปฏิกิริยาที่ไม่เติมทั้งสเดน

5.1.5 เสถียรภาพและการนำกลับมาใช้ใหม่ของตัวเร่งปฏิกิริยา

จากการทดลองพบว่า เมื่อเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยังไม่ผ่านการเกิดปฏิกิริยาและ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการเกิดปฏิกิริยามาแล้วเป็นจำนวน 4 รอบ ร้อยละในการกำจัดกำมะถัน ในน้ำมันดีเซลลดลงเล็กน้อยเกือบจะคงที่ เนื่องจากสารประกอบกำมะถันเกิดการดูดซับอย่างไม่รุนแรง บนพื้นผิวของบริเวณที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาทำให้สามารถล้างออกด้วยอะซิโตนได้โดย ที่ตัวเร่งปฏิกิริยายังทนทานและไม่เสื่อมสภาพ จึงสรุปได้ว่า ตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพดี สามารถนำไปประยุกต์ใช้ในปฏิกิริยาออกซิเดชันเพื่อกำจัดกำมะถันออกจากน้ำมันดีเซล อีกทั้งยัง สั่งเคราะห์ได้ง่ายและมีเสถียรภาพสูง

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. เพื่อให้ได้การดูดซับของบริเวณที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาบนตัวรองรับที่มีประสิทธิภาพมากขึ้น สามารถประยุกต์ใช้เครื่องส่งคลื่นความถี่สูง (Sonicator) เพื่อใช้แรงสั่นสะเทือนในการกระตุ้นให้อัตราการแพร่เข้าไปยังรูพรุนของตัวรองรับดียิ่งขึ้น
2. ในการศึกษาเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา สามารถศึกษาเพิ่มเติมโดยการนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แล้วมาทำการอบและแคลไซน์ก่อนนำกลับไปใช้ใหม่ แล้วเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการอบเพียงอย่างเดียว เพื่อหาวิธีการที่เหมาะสมต่อการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่
3. ในการศึกษาผลของปริมาณโคบอลต์บนซิลิกา ควรตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนโดยใช้รังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction Spectrophotometer, XRD) แล้วคำนวณหาขนาดผลึกด้วยสมการของ Scherrer เพื่อเปรียบเทียบขนาดผลึกของโคบอลต์ออกไซด์ (Co_3O_4) เมื่อมีการเพิ่มปริมาณร้อยละโคบอลต์บนซิลิกา



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เอกสารอ้างอิง

- [1] น้ำมันดีเซล, [ออนไลน์] เข้าถึงได้จาก
http://www.dmf.go.th/service/board/show_board.asp?id=786
- [2] น้ำมันดีเซล, [ออนไลน์] เข้าถึงได้จาก
<http://student.udomsuksa.ac.th/patomporn/green/mix.html>
- [3] วรพจน์ นิลพัทธ์. 2545. การกำจัดซัลเฟอร์จากเบนโซไทโอฟิน. วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
- [4] Gary, J.H., Handwork, G.E. *Petroleum Refining Technology and Economics*. 2nd ed., Marcel, 1984.
- [5] จตุพร วิทยาคูณ และนุรักษ์ กฤษตานุรักษ์. การเร่งปฏิกิริยาพื้นฐานและการประยุกต์. พิมพ์ครั้งที่ 1. กรุงเทพมหานคร: โรงพิมพ์มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์, 2547.
- [6] Tam, P.S., Kittrel, J.R., Eldridge, J.W. "Desulfurization of fuel oil by oxidation and extraction. 1. Enhancement of extraction oil yield". *Ind. Eng. Chem. Res.* 1990, 29, 321-324.
- [7] Wang, D., Qian, E.W., Amano, H., Okata, K., Ishihara, A., Kabe, "oxidative desulfurization of fuel oil". Part I. Oxidation of dibenzothiophenes using tert-butyl hydroxide. *Appl. Catal. A: Gen.* 2003, 253, 91-99.
- [8] Zannikos, F., Lois, E., Stournas, S. "Desulfurization of Petroleum Fractions by Oxidation and Solvent Extraction". *Fuel Processing technology.* 1995, 42, 35-45.
- [9] น้ำมันดีเซล, [ออนไลน์] เข้าถึงได้จาก
<http://www.bangchak.co.th/th/process.asp>
- [10] วารสารบริษัท บางจาก จำกัด (มหาชน)
- [11] ประสิทธิ์ วงลำซ่า. 2539. กำมะถันของน้ำมันดีเซลหมุนเร็วโดยใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และเปอร์ออกซิแอซิดเป็นสารออกซิแดนซ์ และการสกัดด้วยตัวทำละลาย. วิทยานิพนธ์ วิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัย บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- [12] ชลธิชา จารุประทัย, ฐิติพร พันพืง และณัฐินี อินทวงศ์. 2549. การกำจัดกำมะถันในน้ำมันดีเซลหมุนเร็วโดยใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นสารออกซิแดนซ์และใช้กรดเป็นตัวทำละลาย. โครงการพิเศษ, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.
- [13] กระบวนการกำจัดกำมะถันแบบออกซิเดทีฟดีซัลเฟอร์ไรเซชันโดยใช้แก๊สไอโซนเป็นตัวออกซิไดซ์, [ออนไลน์] เข้าถึงได้จาก
http://kb.psu.ac.th/psukb/biostream/2553/2621/6/227015_ch1.pdf
- [14] ซิลิกอนไดออกไซด์, [ออนไลน์] เข้าถึงได้จาก
http://web.eng.nu.ac.th/eng2012/cei/nanodatabase/info_index.php?cat_id=5
- [15] ซิลิกอนไดออกไซด์, [ออนไลน์] เข้าถึงได้จาก <http://www.siamchemi.com/ซิลิกา>

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [16] Kourosh, A., Rahimi, N., Zolfaghar, R., Seied Mahdi, P., Farhad, A., Hamid Reza, N., Mohammad Reza, G. “Facile chemical synthesis of cobalt tungstate nanoparticles as high performance super capacitor”. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 2016, 27, 4541–4550
- [17] โคบอลต์ออกไซด์, [ออนไลน์] เข้าถึงได้จาก
https://en.wikipedia.org/wiki/Cobalt_oxide_nanoparticles
- [18] Shuujiro, O., Takeshi, N., Noriko, T., Weihua, Q., Atsushi, I., Tomatsu, I., Toshiaki, K. “Oxidative Desulfurization of Light Gas Oil and Vacuum Gas Oil by Oxidation and Solvent Extraction”. *Energy and fuels*. 2000, 14, 1232-1239.
- [19] Jeyagowry, T.S., Huang, X., Jian, D., Teo, Y.N., Xu, R., Wong, P.K. “A novel oxidative desulfurization process to remove refractory sulfur compounds from diesel fuel”. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2006, 63, 85-93.
- [20] Lanju, C., Shaohui, G., Dishun, Z. “Oxidation of Thiophenes over Silica Gel in Hydrogen Peroxide/Formic Acid System”. *Chinese Journal of Chemical Engineering*. 2006, 14, 835-838.
- [21] Somchai, T., Surangkana, W., Titipun, T. “Characterization of CoWO₄ nanoparticles produced using the spray pyrolysis”. *Ceramics International* 2009, 35, 2087–2091.
- [22] Wan Azelee, W.A.B., Rusmidah, A., Abdul, A.A.K., Wan Nur, A.W.M. “Effect of transition metal oxides catalysts on oxidative desulfurization of model diesel”. *Fuel Processing Technology*. 2012, 101, 78-84.
- [23] Fattahi, A.M., Omidkhan, M.R., Moghaddam, A.Z., Akbari, A. “Synthesis and Characterization of Co-Mo/ γ -Al₂O₃ new catalyst for oxidative desulfurization (ODS) of model diesel fuel”. *Petroleum & Coal* 2014, 56, 442-447.
- [24] García-Gutiérrez, J.L., Georgina, C.L., García-Gutiérrez, P., Jiménez-Cruz, F. “Oxidative desulfurization of diesel using promising heterogeneous tungsten catalysts and hydrogen peroxide”. *Fuel* 2014, 138, 118-125.
- [25] กชกร วิวัฒน์, กนกพร พรารณชาติเลิศ และ กาญจศิริ ศิริมาตย์. 2558. “การกำจัดกำมะถันในน้ำมันดีเซลด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทังสเทนออกไซด์บนซิลิกา” โครงการพิเศษ, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.
- [25] Parr reactor, [ออนไลน์] เข้าถึงได้จาก
<http://www.parrinst.com/products/stirred-reactors/>
- [26] Bomb calorimeter, [ออนไลน์] เข้าถึงได้จาก
<http://m.tradeindia.com/suppliers/bomb-calorimeter.html>

- [27] Titinan,C, Chaowat, A, and Bunjerd, J “Effect of Mo-Doped Mesoporous Al-SSP Catalysts for the Catalytic Dehydration of Ethanol to Ethylene”. Journal of Chemistry 2016, 1-8.
- [28] Mehdi, R., Zolfaghar R., Mahdi, P., Reza, N. “Facile chemical synthesis of cobalt tungstate nanoparticles as high performance super capacitor” Journal of Materials Science Materials in Electronics 2016, 1-13.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ก.

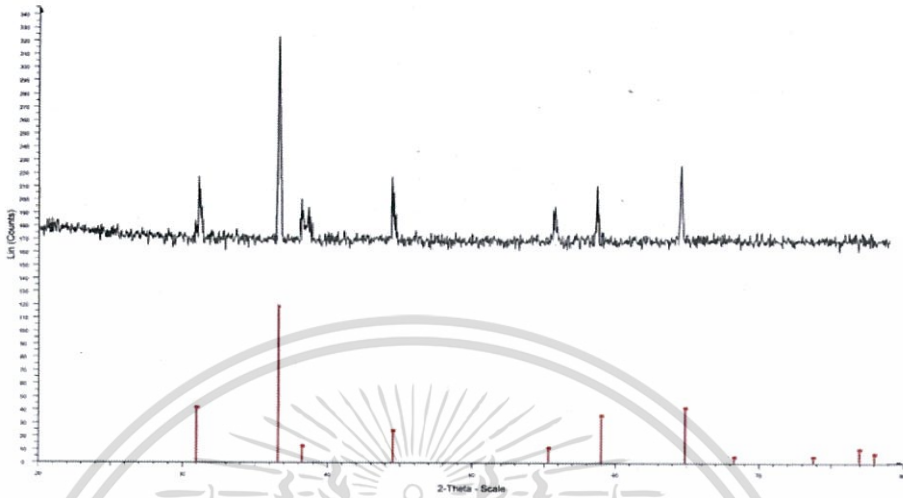
1. การคำนวณหาขนาดผลึก (Crystalline size) จากเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction)

คำนวณขนาดผลึกจากสมการของ Scherrer ดังแสดงในสมการที่ ก-1

สูตร
$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{ก-1})$$

- เมื่อ
- D คือ ขนาดของผลึก (หน่วยนาโนเมตร, nm)
 - K คือ ค่าคงที่ของ Scherrer มีค่าเท่ากับ 1
 - λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ (หน่วยอังสตรอม)
 - β คือ ค่าความกว้างที่ความสูงครึ่งหนึ่งของพีค (Full Width at Half Maximum, FWHM) ของ พีคในมุมเรเดียนที่ 2θ (หน่วยเรเดียน, rad)
 - θ คือ มุมการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (หน่วยองศา)

1.1 การคำนวณหาขนาดผลึกของ Co_3O_4 บนตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ออกไซด์บนซิลิกา
ตัวอย่าง การคำนวณหาขนาดผลึกของ Co_3O_4 บนตัวเร่งปฏิกิริยา $20\%\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$
แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส



รูปที่ ก.1.1 รูปแบบ XRD แสดงโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ออกไซด์บนซิลิกา ($\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$) เทียบกับโครงสร้างผลึกมาตรฐานของโคบอลต์ออกไซด์ (Co_3O_4) ที่แคลไซน์ในอุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส

พบว่าที่มุม $2\theta = 36.848^\circ$ จะได้ $\theta = 18.424^\circ$ โดยค่า FWHM จากเทคนิค XRD = 0.184° ,
 $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$

$$\text{ค่า } \beta = \frac{\pi \text{ (rad)} \times 0.184^\circ}{180^\circ} = 0.0032 \text{ rad}$$

จากสมการ Scherrer

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}$$

$$D = \frac{1 \times 1.5406 \text{ \AA}}{0.0032 \text{ (rad)} \times \cos(18.424^\circ)}$$

$$D = 507.447 \text{ \AA}$$

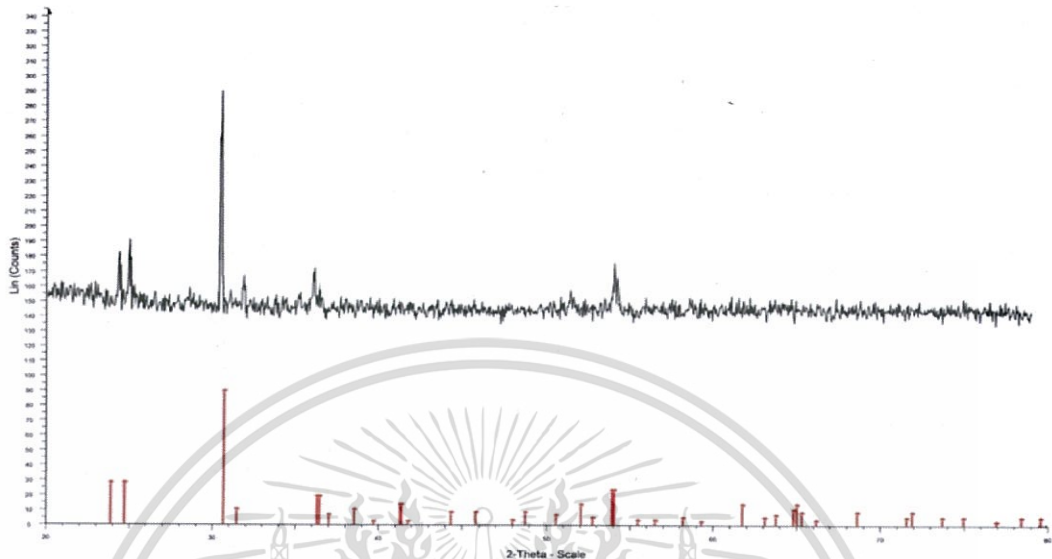
$$D = 50.75 \text{ nm}$$

ดังนั้น ขนาดผลึกของ Co_3O_4 มีค่าเท่ากับ 50.75 nm

1.2 การคำนวณหาขนาดผลึกของ CoWO_4 บนตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ออกไซด์บนซิลิกา

ตัวอย่าง การคำนวณหาขนาดผลึกของ CoWO_4 บนตัวเร่งปฏิกิริยา 2%W- $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$

แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส



รูปที่ ก.1.2 รูปแบบ XRD แสดงโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ทังสเตทบนซิลิกา (CoWO_4) เทียบกับโครงสร้างผลึกมาตรฐานของโคบอลต์ทังสเตท (CoWO_4) ที่แคลไซน์ในอุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส

พบว่าที่มุม $2\theta = 30.523^\circ$ จะได้ $\theta = 15.2615^\circ$ โดยค่า FWHM จากเทคนิค XRD = 0.127° , $\lambda = 1.7889 \text{ \AA}$

$$\text{ค่า } \beta = \frac{\pi (\text{rad}) \times 0.127^\circ}{180^\circ} = 0.0022 \text{ rad}$$

จากสมการ Scherrer

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

$$D = \frac{1 \times 1.7889 \text{ \AA}}{0.0022(\text{rad}) \times \cos(15.2615^\circ)}$$

$$D = 842.860 \text{ \AA}$$

$$D = 84.29 \text{ nm}$$

ดังนั้น ขนาดผลึกของ CoWO_4 มีค่าเท่ากับ 84.29 nm

ภาคผนวก ข.

1. การคำนวณหาร้อยละการกำจัดกำมะถันในน้ำมันดีเซล

$$\text{สูตร} \quad \%S_{\text{removal}} = \left[\frac{C_i - C_t}{C_i} \right] \times 100$$

เมื่อ $\%S_{\text{removal}}$ คือ ร้อยละกำมะถันที่ถูกกำจัดในน้ำมันดีเซล

C_i คือ ความเข้มข้นของกำมะถันในน้ำมันดีเซลจำลองตอนเริ่มต้น (หน่วย ppm)

C_t คือ ความเข้มข้นของกำมะถันในน้ำมันดีเซลหลังเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ผ่านการสกัดซัลโฟนออกแล้ว (หน่วย ppm)

โดยความเข้มข้นของกำมะถันในน้ำมันดีเซลสามารถตรวจวัดได้โดยเทคนิค Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometer (WDXRF) หรือวิธีการตกตะกอนแบบเรียมซัลเฟต

ตารางที่ ข.1 ผลของปริมาณทั้งสแตนท์ที่มีต่อโคบอลต์ออกไซด์บนซิลิกาในการกำจัดกำมะถันออกจากน้ำมันดีเซลเพิ่มเติม

ตัวอย่าง	ปริมาณกำมะถันคงเหลือ (ppm)	กำมะถันที่ถูกกำจัด (%)
น้ำมันดีเซลจำลอง	516	-
1%W-10%Co ₃ O ₄ /SiO ₂	87.95	82.96
2%W-10%Co ₃ O ₄ /SiO ₂	58.15	88.73
3%W-10%Co ₃ O ₄ /SiO ₂	96.35	81.33

ตัวอย่าง การคำนวณร้อยละการกำจัดกำมะถันออกจากน้ำมันดีเซลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

1%W-10%Co₃O₄/SiO₂

$$\text{สูตร} \quad \%S_{\text{removal}} = \left[\frac{C_i - C_t}{C_i} \right] \times 100$$

$$\%S_{\text{removal}} = \left[\frac{516 \text{ ppm} - 87.95 \text{ ppm}}{516 \text{ ppm}} \right] \times 100$$

$$\%S_{\text{removal}} = 82.96$$

ดังนั้น ร้อยละกำมะถันที่ถูกกำจัดในน้ำมันดีเซลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 1%W-10%Co₃O₄/SiO₂

เท่ากับ 82.96