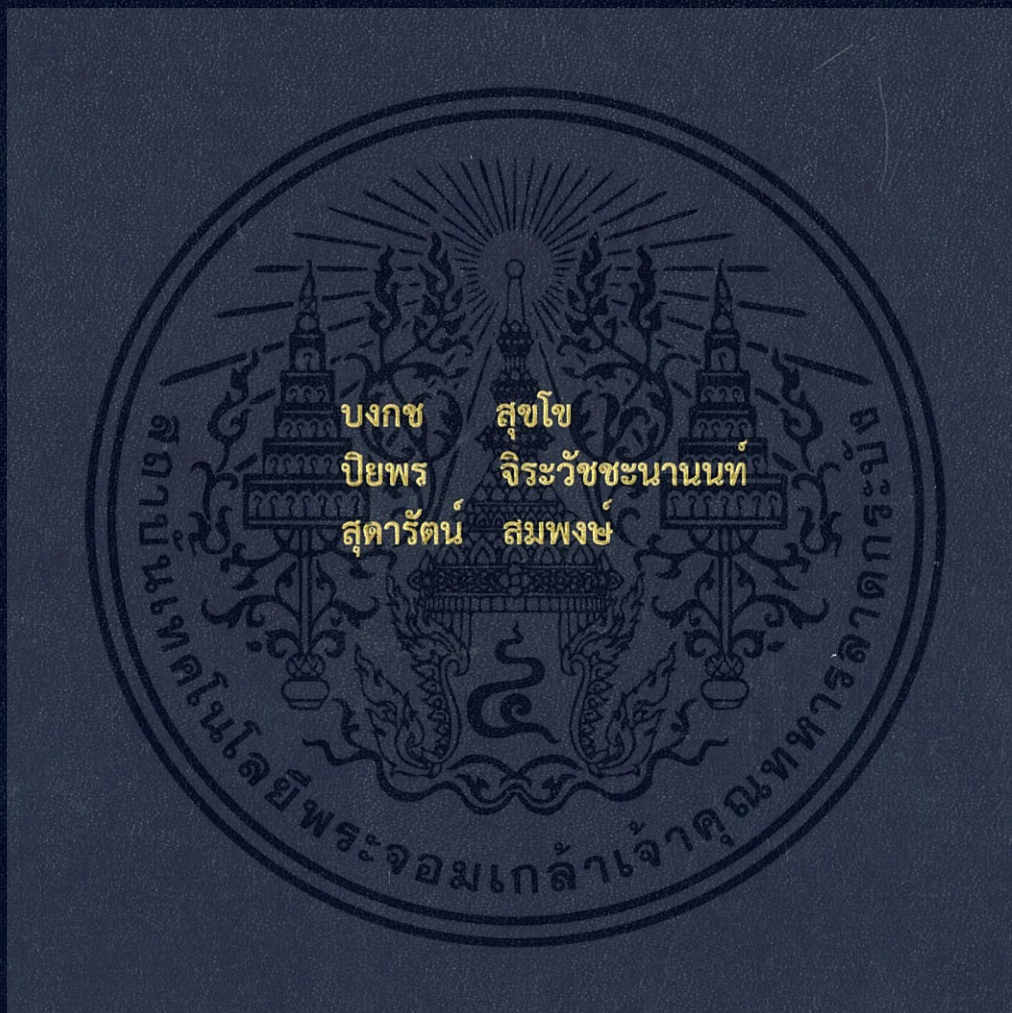


การกำจัดกำมะถันออกจากน้ำมันดีเซลด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชัน
โดยใช้ MgAl-LDH ที่ปรับปรุงด้วยทั้งสเตทไอออน
OXIDATIVE DESULFURIZATION OF DIESEL OIL BY
USING TUNGSTATE ION MODIFIED MgAl-LDH



โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม)
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ปีการศึกษา 2560

การกำจัดกำมะถันออกจากน้ำมันดีเซลด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชัน
โดยใช้ MgAl-LDH ที่ปรับปรุงด้วยทังสเตทไอออน

OXIDATIVE DESULFURIZATION OF DIESEL OIL BY
USING TUNGSTATE ION MODIFIED MgAl-LDH



โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตาม
หลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม)
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ปีการศึกษา 2560

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

OXIDATIVE DESULFURIZATION OF DIESEL OIL BY
USING TUNGSTATE ION MODIFIED MgAl-LDH



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 2017

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อโครงการพิเศษ

การกำจัดกำมะถันออกจากน้ำมันดีเซลด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชัน
โดยใช้ MgAl-LDH ที่ปรับปรุงด้วยทังสเตทไอออน
Oxidative desulfurization of diesel oil by using tungstate
ion modified MgAl-LDH

ชื่อนักศึกษา

นายบงกช สุขโข รหัสนักศึกษา 57050445
นางสาวปิยพร จิระวัชชานานนท์ รหัสนักศึกษา 57050459
นางสาวสุดารัตน์ สมพงษ์ รหัสนักศึกษา 57050536

ปริญญา

วิทยาศาสตร์บัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม)

ภาควิชา

เคมี

ปีการศึกษา

2560

อาจารย์ที่ปรึกษา

ดร.อำนาจ เพิ่มทรัพย์สกุล

คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง (สจล.) อนุมัติให้
โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต (เคมี
อุตสาหกรรม) ประจำปีการศึกษา 2560

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

ลิขสิทธิ์ของคณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อโครงการพิเศษ	การกำจัดกำมะถันออกจากน้ำมันดีเซลด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยใช้ MgAl-LDH ที่ปรับปรุงด้วยทังสเตทไอออน		
ชื่อนักศึกษา	นายบงกช สุขโข	รหัสนักศึกษา	57050445
	นางสาวปิยพร จิระวัชชนานนท์	รหัสนักศึกษา	57050459
	นางสาวสุดารัตน์ สมพงษ์	รหัสนักศึกษา	57050536
ปริญญา	วิทยาศาสตร์บัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม)		
ภาควิชา	เคมี		
คณะ	วิทยาศาสตร์		
มหาวิทยาลัย	สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง (สจล.)		
ปีการศึกษา	2560		
อาจารย์ที่ปรึกษา	ดร.อำนาจ เพิ่มทรัพย์สกุล		

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาการกำจัดกำมะถันออกจากน้ำมันดีเซลหมุนเร็วด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชัน ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส โดยใช้ MgAl-LDH และ MgAl-LDH ที่ปรับปรุงด้วย tungstate ion เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นสารออกซิแดนท์ และอะซิโตนไนโตรล์เป็นตัวทำละลาย ซึ่งตัวแปรที่มีผลต่อการกำจัดกำมะถัน ได้แก่ อัตราส่วนโดยโมลของ Mg:Al (1:1, 2:1, 3:1 และ 4:1) ปริมาณของ tungstate ion ที่เติมลงใน MgAl-LDH (ร้อยละ 1, 5, 10, และ 15 โดยน้ำหนัก) และอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา (50, 60 และ 70 องศาเซลเซียส) โดยทำการทดลองกับน้ำมันดีเซลตัวอย่างที่เตรียมจากการผสมกับไดเบนโซโทโอฟิน เพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมในการกำจัดกำมะถันออกจากน้ำมันดีเซลหมุนเร็ว อีกทั้งยังศึกษาเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ในปฏิกิริยาออกซิเดชัน จากการทดลอง พบว่าอัตราส่วนโดยโมลของ Mg:Al ที่ 3:1 ปริมาณของ tungstate ion ที่ร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก และอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา 60 องศาเซลเซียส เป็นสภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการกำจัดกำมะถันออกจากน้ำมันดีเซลหมุนเร็ว ซึ่งให้ผลการกำจัดกำมะถันสูงถึงร้อยละ 93.02 สำหรับเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการนำกลับมาใช้ใหม่จำนวน 3 รอบ พบว่าประสิทธิภาพในการกำจัดกำมะถันของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงเล็กน้อย

คำสำคัญ: กำมะถัน ออกซิเดชัน MgAl-LDH ทังสเตทไอออน

Title	Oxidative desulfurization of diesel oil by using tungstate ion modified MgAl-LDH		
Students	Mr.Bongkot	Sukkho	Student ID 57050445
	Miss.Piyaporn	Jirawatchananon	Student ID 57050459
	Miss.Sudarat	Sompong	Student ID 57050536
Degree	Bachelor of Science (Industrial Chemistry)		
Faculty	Science		
University	King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMITL)		
Academic Year	2017		
Advisor	Dr.Amnat Permsubscul		

Abstract

This research study of sulfur removal of the high speed diesel with oxidation reaction at a temperature 60 °C by using MgAl-LDH and MgAl-LDH modified with tungstate ion as a catalyst, hydrogen peroxide as an oxidizing agent and acetonitrile as a solvent. The variables effected on the sulfur removal such as mole ratio of Mg:Al (1:1, 2:1, 3:1 and 4:1), the amount of tungstate ion added to MgAl-LDH (1, 5, 10 and 15 %wt.) and reaction temperature (50, 60 and 70 °C) 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. From the experiment, it was found that the mole ratio of Mg:Al at 3:1, the amount of tungstate ion at 10 %wt. and reaction temperature at 60 °C are the most appropriate conditions for desulfurization of diesel oil, which gives the maximum sulfur removal of 93.02%. For the reusability catalyst was tested for 3 times. It was found that the efficiency of sulfur removal of catalyst slightly decreased.

Keywords: Sulfur, Oxidation, MgAl-LDH, Tungstate ion

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาวิชาโครงการพิเศษในหัวข้อเรื่อง การกำจัด กำมะถันออกจากน้ำมันดีเซลด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยใช้ MgAl-LDH ที่ปรับปรุงด้วยทังสเตท ไอออนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โครงการพิเศษนี้ไม่สามารถสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี หากไม่ได้รับการช่วยเหลือจากบุคคลดังต่อไปนี้

ทางผู้จัดทำขอขอบพระคุณ ดร.อำนาจ เพิ่มทรัพย์สกุล ที่ให้ความรู้ คำแนะนำต่างๆที่เกี่ยวกับการทดลองรวมถึงการแก้ไขปัญหาต่างๆ และช่วยปรับปรุงข้อบกพร่องที่เกิดขึ้นในระหว่างการทำ การทดลองตลอดจนโครงการพิเศษนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

ขอขอบพระคุณคณะกรรมการ ผศ.ดร.มนตรี ทองคำ และ ดร.การุณย์ สาดอ่อน ที่ให้คำแนะนำต่างๆเกี่ยวกับการทดลองและข้อเสนอแนะเพื่อพัฒนางานวิจัย

ขอขอบพระคุณเจ้าหน้าที่คณะวิทยาศาสตร์ทุกท่านที่ให้ความอนุเคราะห์ในการเบิกเครื่องมือ อุปกรณ์และสารเคมีต่างๆที่ใช้ในการทดลอง รวมทั้งอำนวยความสะดวกในการใช้ห้องปฏิบัติการ

ขอขอบพระคุณฝ่ายศูนย์วิเคราะห์และห้องปฏิบัติการ บริษัท ไออาร์พีซี จำกัด (มหาชน) ที่ให้ความอนุเคราะห์ตรวจวัดปริมาณกำมะถันในน้ำมันดีเซล ด้วยเทคนิค Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometer (WD-XRF)

ขอขอบพระคุณแม่บ้านและเจ้าหน้าที่ทุกท่าน ที่คอยอำนวยความสะดวกการเปิดปิดในการใช้ห้องปฏิบัติการวันที่มีการทดลอง

ขอบใจเพื่อนๆ ที่คอยช่วยเหลือให้กำลังใจ และช่วยกันแก้ปัญหาต่างๆที่เกิดขึ้นระหว่างทำการทดลอง ทำให้โครงการพิเศษนี้สำเร็จได้เป็นอย่างดี

ขอกราบขอบพระคุณบิดามารดาของผู้จัดทำที่เป็นกำลังใจและสนับสนุนกำลังใจ ทรัพย์ ในการทำโครงการพิเศษครั้งนี้

ผู้จัดทำหวังเป็นอย่างยิ่งว่างานวิจัยฉบับนี้จะเป็นประโยชน์สำหรับผู้ที่มีความสนใจในงานที่เกี่ยวข้องทางด้านนี้ หรือผู้ที่ต้องการศึกษาหาความรู้เกี่ยวกับโครงการพิเศษนี้ หากมีข้อผิดพลาดประการใด ผู้จัดทำต้องขออภัยไว้ ณ ที่นี้ด้วย

บงกช	สุขโข
ปิยพร	จิระวัชชะนานนท์
สุภารัตน์	สมพงษ์

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.....	4
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย.....	4
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	5
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	6
2.1 น้ำมันดีเซล (Diesel Fuel).....	6
2.1.1 คุณสมบัติของน้ำมันดีเซล.....	7
2.1.2 น้ำมันดีเซลหมุนเร็ว.....	8
2.2 กระบวนการกลั่นน้ำมันปิโตรเลียม.....	9
2.2.1 หน่วยผลิตที่สำคัญในกระบวนการกลั่น.....	10
2.3 กำมะถัน (sulfur).....	13
2.3.1 สมบัติของกำมะถัน.....	14
2.4 กระบวนการกำจัดกำมะถัน.....	15
2.5 กระบวนการออกซิเดชัน.....	18
2.6 ปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์.....	22
2.7 เลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์.....	23
2.7.1 ลักษณะโครงสร้างของเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์.....	24
2.8 โซเดียมทั้งสเตรท.....	25
2.9 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	25
บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย.....	30
3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์.....	30
3.2 สารเคมี.....	31
3.3 วิธีการทดลอง.....	31

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3.3.1 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	31
3.3.2 การเตรียมสารเคมี.....	33
3.3.3 การกำจัดกำมะถันจากน้ำมันดีเซลด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	35
3.3.4 การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	37
3.3.5 การวิเคราะห์หาปริมาณสารประกอบกำมะถันที่เหลือและค่าความร้อน ของน้ำมันดีเซล.....	37
3.4 ปัจจัยที่ทำการศึกษา.....	39
3.5 การวิเคราะห์ค่าความร้อน (Heating value).....	41
บทที่ 4 ผลการวิจัยและการอภิปรายผล.....	42
4.1 วิเคราะห์ปริมาณกำมะถันในน้ำมันดีเซล.....	42
4.2 ผลของตัวแปรที่มีต่อการกำจัดกำมะถันออกจากน้ำมันดีเซล.....	43
4.2.1 ผลของอัตราส่วนโดยโมลของแมกนีเซียมต่ออะลูมิเนียม.....	43
4.2.2 ผลของปริมาณทั้งสเตทไอออนใน MgAl-LDH.....	49
4.2.3 ผลของอุณหภูมิของปฏิกิริยา.....	57
4.3 เสถียรภาพและการนำกลับมาใช้ใหม่ของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	58
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ.....	60
5.1 สรุปผลการทดลอง.....	60
5.1.1 อัตราส่วนโดยโมลของแมกนีเซียมต่ออะลูมิเนียม.....	60
5.1.2 ผลของปริมาณทั้งสเตทไอออนใน MgAl-LDH.....	60
5.1.3 การเปรียบเทียบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีและไม่มีทั้งสเตท.....	61
5.1.4 อุณหภูมิของปฏิกิริยา.....	61
5.1.5 เสถียรภาพและการนำกลับมาใช้ใหม่ของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	61
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	61
เอกสารอ้างอิง.....	62
ภาคผนวก ก.....	65
ภาคผนวก ข.....	68

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
1.1 สารประกอบที่มีกำมะถันเป็นองค์ประกอบที่พบในปิโตรเลียม.....	2
2.1 ตัวอย่างของสารประกอบกำมะถันที่พบในน้ำมัน	14
2.2 เปรียบเทียบกระบวนการไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชันและออกซิเดทีฟดีซัลเฟอร์ไรเซชัน	17
3.1 สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาและเครื่องมือที่ใช้ทดสอบ.....	37
3.2 เครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์กำมะถันและสมบัติทางเคมีของน้ำมันดีเซล	37
3.3 สภาวะในการศึกษาผลของอัตราส่วนแมกนีเซียมต่ออะลูมิเนียมใช้ในการสังเคราะห์ MgAl-LDH ที่มีผลต่อการกำจัดกำมะถันจากน้ำมันดีเซล.....	39
3.4 สภาวะในการศึกษาผลของทั้งสเตทโอออนที่ใช้ปรับปรุง MgAl-LDH ที่มีผลต่อ การกำจัดกำมะถันจากน้ำมันดีเซล.....	39
3.5 สภาวะในการศึกษาผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อ การกำจัดกำมะถันจากน้ำมันดีเซล.....	40
3.6 สภาวะของการศึกษาเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในการนำกลับมาใช้ใหม่ ในปฏิกิริยาออกซิเดชัน.....	40
4.1 ปริมาณกำมะถันและค่าความร้อนของน้ำมันดีเซลที่ซื้อมาจาก สถานีบริการน้ำมัน.....	42
4.2 ปริมาณกำมะถันและค่าความร้อนของน้ำมันดีเซลจำลองก่อนทำ ปฏิกิริยาออกซิเดชัน.....	43
4.3 พื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาตามผลอัตราส่วนโดยโมลของ แมกนีเซียมต่ออะลูมิเนียมผ่านการไซนที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส.....	45
4.4 ร้อยละองค์ประกอบของโลหะในตัวเร่งปฏิกิริยา.....	46
4.5 ผลอัตราส่วนโดยโมลของแมกนีเซียมต่ออะลูมิเนียม ในการกำจัดกำมะถันออกจากน้ำมันดีเซล.....	48
4.6 พื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาตามผลของปริมาณทั้งสเตท.....	52
4.7 ระยะห่างระหว่างระนาบของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	54
4.8 ผลของปริมาณทั้งสเตทในตัวเร่งปฏิกิริยา MgAl-LDH ในการกำจัดกำมะถันออกจากน้ำมันดีเซล.....	54

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญตาราง (ต่อ)

ตารางที่	หน้า
4.9 ผลอุณหภูมิจากปฏิกิริยาในการกำจัดกำมะถันออกจากน้ำมันดีเซล.....	57
4.10 ประสิทธิภาพในการกำจัดกำมะถันออกจากน้ำมันดีเซลของตัวเร่งปฏิกิริยา ที่นำกลับมาใช้ใหม่.....	58



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1 ส่วนกลั่นของน้ำมันดีเซลและผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียมอื่นๆ.....	9
2.2 ลักษณะโครงสร้างของแมกนีเซียมอะลูมิเนียมเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์.....	23
2.3 ลักษณะของเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ที่พบในธรรมชาติ.....	24
3.1 เครื่องปฏิกรณ์แบบปั่นกวน (PARR-Stirred Reactor).....	36
3.2 แผนภาพขั้นตอนการทดลองการกำจัดสารประกอบกำมะถัน จากน้ำมันดีเซลตัวอย่างด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชัน.....	38
3.3 แสดงเครื่อง Automatic bomb calorimeter (IKA C2000)	41
4.1 รูปแบบ XRD แสดงโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา MgAl-LDH ในอัตราส่วนต่างๆ ที่แคลไซน์ในอุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส.....	43
4.2 รูปแบบ XRD แสดงโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา MgAl-LDH ที่ไม่ผ่านการแคลไซน์.....	44
4.2 ลักษณะสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา MgAl-LDH จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope; SEM).....	47
4.3 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราส่วนโดยโมลของแมกนีเซียมต่ออะลูมิเนียม กับร้อยละกำมะถันที่ถูกกำจัด.....	49
4.4 ลักษณะสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา MgAl-LDH ที่ปรับปรุงด้วยทังสเตทไอออน จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope; SEM).....	50
4.5 องค์ประกอบของธาตุของตัวเร่งปฏิกิริยา MgAl-LDH ที่ปรับปรุงด้วยทังสเตทไอออน ร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, Energy Dispersive X-ray ; SEM-EDX).....	51
4.6 องค์ประกอบของธาตุของตัวเร่งปฏิกิริยา MgAl-LDH ที่ปรับปรุงด้วยทังสเตทไอออน ร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, Energy Dispersive X-ray ; SEM-EDX).....	51
4.7 รูปแบบ XRD แสดงโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา MgAl-LDH ที่ปรับปรุงด้วยทังสเตทไอออน เทียบกับ โครงสร้างผลึกมาตรฐานของ $Mg_6Al_2(OH)_{16} \cdot 4H_2O$	53

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.8 ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละโดยน้ำหนักของทั้งสเตทไอออนใน MgAL-LDH กับร้อยละกัมมะถันที่ถูกกำจัด.....	55
4.9 กลไกการเกิดปฏิกิริยาการกำจัดกัมมะถันออกจากร้ำมันดีเซลด้วยปฏิกิริยา ออกซิเดชัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา MgAL-LDH ที่ปรับปรุงด้วยทั้งสเตทไอออน.....	56
4.10 ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิของปฏิกิริยากับร้อยละกัมมะถันที่ถูกกำจัด.....	57
4.11 ความสัมพันธ์ระหว่างจำนวนครั้งที่นำตัวเร่งปฏิกิริยา MgAL-LDH ที่ปรับปรุง ด้วยทั้งสเตทไอออนกลับมาใช้ใหม่กับร้อยละกัมมะถันที่ถูกกำจัด.....	59



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 1

บทนำ

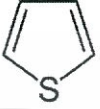
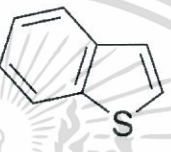
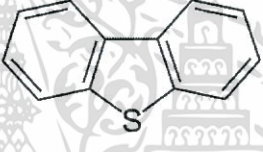
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

น้ำมันเชื้อเพลิงเป็นพลังงานปัจจัยพื้นฐานหนึ่งที่สำคัญของมนุษย์ซึ่งมีคุณประโยชน์มากมาย แต่ในขณะเดียวกันน้ำมันเชื้อเพลิงก็ถือเป็นสาเหตุอันดับต้นๆในการเกิดมลพิษทางอากาศอีกด้วย เนื่องจากน้ำมันเชื้อเพลิงเป็นของเหลวซึ่งประกอบไปด้วยสารไฮโดรคาร์บอนเป็นส่วนใหญ่ และยังประกอบด้วยสารอินทรีย์ที่เป็นสาเหตุของการเกิดมลพิษทางอากาศทั้งไนโตรเจน กำมะถัน ออกซิเจน และโลหะอื่นๆ โดยเฉพาะกำมะถันนอกจากจะเป็นมลพิษทางอากาศ ยังทำให้อุปกรณ์ต่างๆเสียหายจากการกัดกร่อนได้ด้วย

เมื่อทำการเผาไหม้น้ำมันเชื้อเพลิงที่มีกำมะถันเป็นองค์ประกอบ จะทำให้เกิดก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ เมื่อก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ฟุ้งกระจายไปในบรรยากาศ มักจะเปลี่ยนรูปเป็นก๊าซซัลเฟอร์ไตรออกไซด์ และเมื่อรวมกับไอน้ำในบรรยากาศจะกลายเป็นกรดซัลฟิวริก จนเกิดการรวมตัวกับน้ำฝนตกลงสู่พื้นดินกลายเป็นฝนกรดในที่สุด ซึ่งฝนกรดนั้นส่งผลกระทบต่อชีวิตมนุษย์ เนื่องจากฝนกรดทำให้เกิดการกัดกร่อนโลหะจากสิ่งปลูกสร้างหรือภาชนะต่างๆนำพาให้สารพิษละลายลงแหล่งดินและแหล่งน้ำ ซึ่งเป็นต้นกำเนิดของแหล่ง ซึ่งเป็นต้นกำเนิดของแหล่งบริโภคอุปโภคของมนุษย์ และอาจมีการรวมตัวกับสารเคมีอื่นๆ ก่อให้เกิดหมอกควันที่เป็นอันตรายต่อระบบทางเดินหายใจของมนุษย์ โดยเฉพาะกับคนที่มีโรคหอบหืด หรือโรคทางเดินหายใจอื่นๆอยู่แล้ว อาการอาจกำเริบรุนแรงจนถึงแก่ชีวิตได้ [1,2]

สารประกอบกำมะถันที่สามารถพบได้ในปิโตรเลียม ได้แก่ Thiols, Sulfides, Disulfides, Thiophenes, Benzothiophenes และ Dibenzothiophenes โดยมีโครงสร้างทางเคมีตามตารางที่ 1.1

ตารางที่ 1.1 สารประกอบที่มีกำมะถันเป็นองค์ประกอบที่พบในปิโตรเลียม [3]

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

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

ต่อมาได้มีการวิจัยถึงวิธีในการกำจัดกำมะถันในน้ำมันเชื้อเพลิง ซึ่งใช้สภาวะของกระบวนการที่สูงมาก และไม่ต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานั้นคือ กระบวนการออกซิเดทีฟดีซัลเฟอร์ไรเซชัน (Oxidative desulfurization, ODS) กระบวนการออกซิเดทีฟดีซัลเฟอร์ไรเซชันประกอบไปด้วย 2 ขั้นตอน ขั้นแรกจะทำการออกซิเดชันสารประกอบกำมะถันในน้ำมันเชื้อเพลิงด้วยสารออกซิไดซ์ (oxidizing agent) เช่น ไนโตรเจนออกไซด์ (NO_2) [6] เตตระบิวทิลไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ($(CH_3)_3COOH$) [7] และไฮโดรเจนเอกซาลีนีเป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) [8] สำหรับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ จัดว่าเป็นสารออกซิไดซ์ที่นิยมใช้กันมาก เนื่องจากมีความสามารถในการออกซิไดซ์สูงและไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม ขั้นตอนต่อมาเป็นการแยกสารประกอบกำมะถันที่ถูกออกซิไดซ์แล้วออกจากน้ำมันเชื้อเพลิง โดยใช้การสกัดด้วยตัวทำละลาย แต่ปัญหาที่เกิดขึ้นกับกระบวนการออกซิเดทีฟดีซัลเฟอร์ไรเซชันที่กล่าวมาข้างต้นคือ ไม่สามารถกำจัดกำมะถันออกมาได้หมดและเกิดการสูญเสียน้ำมันเชื้อเพลิงไปบางส่วนในขั้นตอนของการสกัด รวมถึงเกิดของเสียประเภทตัวทำละลายที่ใช้แล้วจำนวนมาก เพื่อเป็นการปรับปรุงกระบวนการออกซิเดทีฟดีซัลเฟอร์ไรเซชันให้มีประสิทธิภาพยิ่งขึ้น จึงมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเบสเข้ามาร่วมในการทำปฏิกิริยา โดยเฉพาะตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ (heterogeneous catalyst) เนื่องจากมีข้อดี คือ แยกออกจากผลิตภัณฑ์ได้ง่าย สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ และไม่ก่อให้เกิดมลภาวะต่อสิ่งแวดล้อม ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ที่เป็นเบสที่นำมาใช้ในปฏิกิริยาออกซิเดทีฟดีซัลเฟอร์ไรเซชัน ได้แก่ ion exchanged zeolite, โลหะออกไซด์, โลหะแอลคาไลน์บนตัวรองรับโลหะออกไซด์, ไฮโดรทัลไซต์ (hydrotalcite) และ KF หรือ KNH_2 บนตัวรองรับอะลูมินา

เลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ (Layered double hydroxide หรือ LDH) เป็นของแข็งสังเคราะห์ที่มีโครงสร้างเป็นแผ่นโลหะไฮดรอกไซด์ ที่มีประจุบวกเรียงเป็นชั้นๆ และมีไอออนประจุลบ เช่น Cl^- , CO_3^{2-} หรือ NO_3^- กับโมเลกุลของน้ำแทรกอยู่ในระหว่างชั้นของแผ่นโลหะไฮดรอกไซด์ เพื่อดุลประจุสุทธิให้เป็นลบ โดยLDHมีสูตรทั่วไป คือ $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(OH)_2]^{x+}[(A^n)_{x/n} \cdot mH_2O]^{x-}$ เมื่อ M^{2+} และ M^{3+} คือไอออนของโลหะที่มีประจุ 2+ และ 3+ ตามลำดับ A^n คือไอออนของประจุลบที่แทรกอยู่ระหว่างชั้นของแผ่นโลหะไฮดรอกไซด์ (interlayer anion) โดย MgAl-Layered double hydroxide (MgAl-LDH) มีความเป็นเบสสูงกว่า MgO และมีพื้นที่ผิวจำเพาะที่สูงกว่า ด้วยเหตุนี้ MgAl-LDH จึงเป็นที่น่าสนใจในการนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดทีฟดีซัลเฟอร์ไรเซชัน [9]

ในงานวิจัยนี้จึงมีความสนใจที่จะนำ MgAl-LDH มาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดทีฟดีซัลเฟอร์ไรเซชัน โดยจะทำการปรับปรุง MgAl-LDH โดยการนำไปแลกเปลี่ยนไอออนกับ tungstate anion (WO_4^{2-}) ซึ่งคาดหวังว่า การเติม tungstate anion ใน MgAl-LDH จะทำให้ประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดทีฟดีซัลเฟอร์ไรเซชันดียิ่งขึ้น [9] โดยในการทำการศึกษากำจัดกำมะถันในน้ำมันดีเซลประเภทหมุนเร็ว ใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นตัวออกซิแดนท์ อะซิโตนไตรเลตเป็นตัวทำละลาย ไทเบนโซโทโอพีนเป็นสารประกอบกำมะถันที่ใส่ในน้ำมันดีเซล โดยมี MgAl-LDH และ MgAl-LDH ที่ปรับปรุงด้วยทังสเตทไอออน (W-MgAl-LDH) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งกำมะถันที่อยู่ในรูปซัลไฟด์ (sulfide) จะถูกออกซิไดซ์เป็นกำมะถันในรูปซัลฟอน (sulfone) และถูกสกัดออกจากน้ำมันดีเซลด้วยตัวทำละลายมีขั้วต่อไป

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาวิธีการกำจัดกำมะถันในน้ำมันดีเซลหมุนเร็วด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดย MgAl-LDH เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยมีวัตถุประสงค์ดังนี้

1) ศึกษาประสิทธิภาพในการกำจัดกำมะถันออกจากน้ำมันดีเซลหมุนเร็วด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดย ใช้ MgAl-LDH และ MgAl-LDH ที่ปรับปรุงด้วยทังสเตทไอออน (W-MgAl-LDH) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

2) ศึกษาตัวแปรของกระบวนการที่มีผลต่อการกำจัดกำมะถันออกจากน้ำมันดีเซลหมุนเร็วด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชัน ซึ่งได้แก่ อัตราส่วนของแมกนีเซียมต่ออะลูมิเนียมใน LDH อุณหภูมิของปฏิกิริยา ปริมาณทังสเตทไอออนที่เติมลงใน MgAl-LDH รวมทั้งศึกษาการนำเอาตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

1) ศึกษาถึงตัวแปรของกระบวนการที่มีผลต่อปริมาณกำมะถันที่ถูกกำจัดออกจากน้ำมันดีเซลหมุนเร็วด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยใช้ MgAl-LDH และ MgAl-LDH ที่ปรับปรุงด้วยทังสเตทไอออน(W-MgAl-LDH) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวแปรที่ทำการศึกษา ได้แก่

- อัตราส่วนโดยโมลของ Mg : Al โดยแปรเปลี่ยนเป็น 1:1, 2:1, 3:1 และ 4:1
- ปริมาณของทังสเตทไอออนที่เติมลงใน MgAl-LDH โดยแปรเปลี่ยนเป็นร้อยละ 1, 5, 10 และ 15 โดยน้ำหนัก
- อุณหภูมิของปฏิกิริยาที่ 50, 60 และ 70 °C
- การนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ จำนวน 1, 2 และ 3 ครั้ง

2) ศึกษาลักษณะตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่

- ความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนโดยใช้รังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction Spectrophotometer, XRD)
- ร้อยละองค์ประกอบของโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการเรืองแสงของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Florescence Spectrophotometer; XRF)
- สัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM)
- พื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการดูดซับ-คายซับ ก๊าซไนโตรเจน (N₂ Adsorption-Desorption; BET Surface Area Analyzer)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- 3) ศึกษาถึงสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของน้ำมันดีเซลที่ผ่านและไม่ผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชันได้แก่
- ค่าความร้อนด้วยเครื่องมือ Automatic Bomb Calorimeter
 - ปริมาณกำมะถันในน้ำมันดีเซลด้วยเทคนิค Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometer (WD-XRF)

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- 1) ทราบถึงประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา MgAl-LDH และ MgAl-LDH ที่ปรับปรุงด้วยทั้งสเททไอออน ในการกำจัดกำมะถันออกจากน้ำมันดีเซลหมุนเร็วด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชันให้เหลือในปริมาณน้อยเพื่อให้เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อมน้อยที่สุด
- 2) ทราบถึงตัวแปรต่างๆที่มีผลต่อการกำจัดกำมะถันออกจากน้ำมันดีเซลหมุนเร็วด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชัน ซึ่งได้แก่ อัตราส่วนโดยโมลของแมกนีเซียมต่ออะลูมิเนียม ปริมาณของทั้งสเททไอออนที่ใช้ปรับปรุง MgAl-LDH อุณหภูมิของปฏิกิริยา และการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ด้วย



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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

การแบ่งคุณภาพน้ำมันดีเซลทั่วไปตามมาตรฐาน ASTM (American Society for Testing and Materials)

- น้ำมันดีเซล No.1 (C₈-C₁₉) มีการระเหยและจุดเดือดปกติ เมื่อเปรียบเทียบกับน้ำมันดีเซลชนิดอื่นๆ มักใช้ในเครื่องยนต์ดีเซลความเร็วสูง โดยมีค่าความแตกต่างของความเร็ว และน้ำหนักบรรทุกทุกอย่างในสหรัฐอเมริกา คือ สูตรมาตรฐานของดีทรอยต์ดีเซลซีรี่ 71 ของเครื่องยนต์ที่ใช้ในรถโดยสารประจำทางวิ่งในชุมชนเมือง (detroit series 71 engines)

- น้ำมันดีเซล No.2 (C₉-C₂₁) มีการระเหยและจุดเดือดต่ำกว่า No.1 แต่มีค่าองค์ประกอบปิโตรเลียมที่สูงกว่าน้ำมันดีเซล No.1 ใช้ในเครื่องยนต์ที่ต้องรับน้ำหนักบรรทุกสูงและมีความเร็วสม่ำเสมอคงที่ เช่น รถยนต์ทั่วไป และรถบรรทุก เป็นต้น

- น้ำมันดีเซล No.4 (C₂₅+) มีความหนืดสูงที่สุด มีการระเหยและจุดระเบิดต่ำที่สุด เป็นส่วนผสมของไอน้ำมันดีเซลหมุนช้ากับกากน้ำมันเตา ใช้ในเครื่องยนต์ที่มีความเร็วต่ำ-ปานกลาง ที่มีน้ำมันบรรทุกและความเร็วที่แน่นอนคงที่ ส่วนใหญ่ใช้ในเครื่องปั่นไฟขนาดใหญ่เพื่อผลิตกระแสไฟฟ้า รถไฟ และเรือเดินสมุทร

น้ำมันเชื้อเพลิงสำหรับเครื่องยนต์ดีเซลที่มีการจำหน่ายในปัจจุบัน แบ่งออกเป็น 2 ประเภทคือ

1. น้ำมันดีเซลสำหรับเครื่องยนต์ดีเซลรอบหมุนเร็วที่ใช้กับยานยนต์ (High speed diesel oil, HSD หรือ Automotive diesel oil, ADO) ซึ่งในตลาดเป็นที่รู้จักกันในชื่อของน้ำมันโซล่า และในเรือเดินสมุทร มักเรียกว่า Marine Gas Oil เป็นเชื้อเพลิงที่ได้จากการกลั่นน้ำมันดิบ มีช่วงจุดเดือดประมาณ 180-370 องศาเซลเซียส เรียกว่า Distillate Fuel เช่น รถยนต์, รถบรรทุก, เรือประมง,

เรือโดยสาร, รถแทรกเตอร์ และเครื่องจักรกลหนักทุกชนิดที่มีรอบหมุนเร็วเกิน 1,000 รอบต่อนาที เครื่องยนต์ประเภทนี้จำเป็นต้องใช้น้ำมันที่มีค่าซีเทนสูงและมีการระเหยเร็ว

2. น้ำมันดีเซลสำหรับเครื่องยนต์ดีเซลรอบหมุนปานกลางหรือหมุนช้า (Low speed diesel oil, LSD) ซึ่งในตลาดเป็นที่รู้จักกันในชื่อ น้ำมันซีไล์ แต่ถ้าใช้ในเรือเดินสมุทรมักเรียกว่า Marine Diesel Oil เป็นน้ำมันผสมระหว่างน้ำมันดีเซลหมุนเร็ว (High speed diesel oil) และน้ำมันเตา (Fuel Oil, FO หรือ Heavy Fuel Oil, HFO) ในอัตราส่วนที่มีคุณสมบัติตรงตามข้อกำหนดของกระทรวงพาณิชย์ เช่น เครื่องยนต์ดีเซลขับส่งกำลัง ซึ่งมีรอบการทำงานต่ำประมาณ 500-1,000 รอบต่อนาที เครื่องยนต์ประเภทนี้ไม่ต้องการน้ำมันดีเซลที่มีค่าซีเทนสูงมากนักและการระเหยอาจช้ากว่าได้

2.1.1 คุณสมบัติของน้ำมันดีเซล

1) การติดไฟ (Ignition quality)

น้ำมันดีเซลสามารถติดไฟได้แม้ขณะอุณหภูมิของเครื่องต่ำ ความยากง่ายของการติดไฟขึ้นอยู่กับชนิดของน้ำมัน ซึ่งน้ำมันดีเซลชนิดที่มีวงแหวนมากจะติดไฟได้ช้า เมื่อน้ำมันดีเซลพ่นฉีดเข้าไปในห้องเผาไหม้ การลุกติดไฟจะยังไม่เกิดขึ้นในทันที แต่จะเกิดขึ้นหลังจากช่วงเวลาหนึ่ง ที่เรียกว่า ระยะเวลาถ่วงติดไฟ (Ignition Delay Period) ซึ่งช่วงระยะเวลานี้จะขึ้นอยู่กับการออกแบบของเครื่องยนต์ และองค์ประกอบของไฮโดรคาร์บอนที่มีอยู่ในน้ำมันดีเซล โดยคุณภาพการจุดติดไฟของน้ำมันดีเซลสามารถแสดงได้ด้วยค่าซีเทน ถ้าค่าซีเทนต่ำแสดงว่าจุดระเบิดได้ช้า (Long Delay Period) ซึ่งมีผลทำให้เครื่องยนต์สตาร์ทติดง่ายลดควันดำ และยืดอายุเครื่องยนต์

2) ค่าการระเหย (Volatility)

ค่าการระเหยของน้ำมันดีเซลมีผลต่อจุดเดือด จุดวาบไฟ และจุดติดไฟ ขณะที่ฉีดพ่นเข้าห้องเผาไหม้ น้ำมันดีเซลจะมีทั้งองค์ประกอบที่ระเหยไวปานกลางและไวช้ารวมอยู่ด้วยกัน แต่โดยส่วนรวม น้ำมันดีเซลจัดเป็นน้ำมันประเภทระเหยช้าเมื่อเทียบกับน้ำมันเบนซิน โดยทั่วไปการวัดอัตราการระเหยจะวัดค่าอุณหภูมิที่น้ำมันระเหยเป็นไอแล้วกลั่นตัวกลับเป็นของเหลว ส่วนที่ระเหยไวช่วยให้เครื่องยนต์สตาร์ทติดได้ในตอนที่อากาศเย็น ส่วนที่ระเหยปานกลางช่วยให้เครื่องร้อนเร็ว และส่วนที่ระเหยช้าเป็นส่วนที่ให้กำลังและประหยัดน้ำมันดีเซล แต่ถ้ามีมากเกินไปจะทำให้เกิดควันดำได้ง่าย ขณะเครื่องยนต์ทำงานหนัก และมีคราบเขม่าตะกอนสะสมในห้องเผาไหม้มาก

3) ค่าซีเทน (Cetane Number) หรือดัชนีซีเทน (Cetane Index)

ค่าซีเทนเป็นคุณสมบัติที่สำคัญในการวัดคุณภาพการจุดติดไฟ (Ignition Quality) ของน้ำมันดีเซลที่จุดติดได้เร็ว หรือมีระยะเวลาความล่าช้าในการจุดติดไฟสั้นจะมีค่าซีเทนสูง ซึ่งค่าซีเทนสูงแสดงประสิทธิภาพการเผาไหม้ที่ดีของเชื้อเพลิง ช่วยให้เครื่องยนต์สตาร์ทติดได้ง่ายในอุณหภูมิกอากาศที่ต่ำๆ

เครื่องยนต์จะร้อนได้เร็วโดยไม่เกิดการสะดุดเพราะไม่ติดไฟ (Misfiring) หรือ เกิดควันทวน ช่วยลดการเกิดคราบยางเหนียว (Varnish) และคราบเขม่าในเครื่องยนต์ ขจัดปัญหาการทำงานสะดุดในเครื่องยนต์ อย่างไรก็ตามถ้าน้ำมันมีค่าซีเทนสูงเกินไปอาจทำให้เกิดการเผาไหม้ไม่สมบูรณ์ และเกิดควันท่อไอเสีย ซึ่งน้ำมันดีเซลในตลาดมีเลขซีเทนไม่ต่ำกว่า 47

4) ความหนืดหรือความข้นใส (Viscosity)

ปั๊มดีเซลของเครื่องยนต์ดีเซล (Injection Pump) จะทำงานอย่างมีประสิทธิภาพก็ต่อเมื่อน้ำมันดีเซลมีความหนืดที่ถูกต้องพอเหมาะ ถ้าใสเกินไปจะทำให้การหล่อลื่นไม่ดีต่อชิ้นส่วนภายในปั๊มดีเซล ทำให้เกิดการสึกหรอได้ หรือถ้าข้นเกินไปจะทำให้การเผาไหม้ไม่สมบูรณ์ เป็นผลให้เครื่องยนต์เสียวกำลั และสิ้นเปลืองน้ำมันดีเซลมากเกินไป

5) ค่าความถ่วง (API Gravity)

ความถ่วงจำเพาะเป็นการวัดความหนัก-เบาของน้ำมัน ความถ่วงจำเพาะยิ่งต่ำก็ยิ่งประหยัดน้ำมันดีเซล อย่างไรก็ตามไม่สามารถลดความถ่วงจำเพาะให้ต่ำมากได้ เพราะจะทำให้ค่าซีเทนลดลง

6) กากคาร์บอน (Carbon Residue)

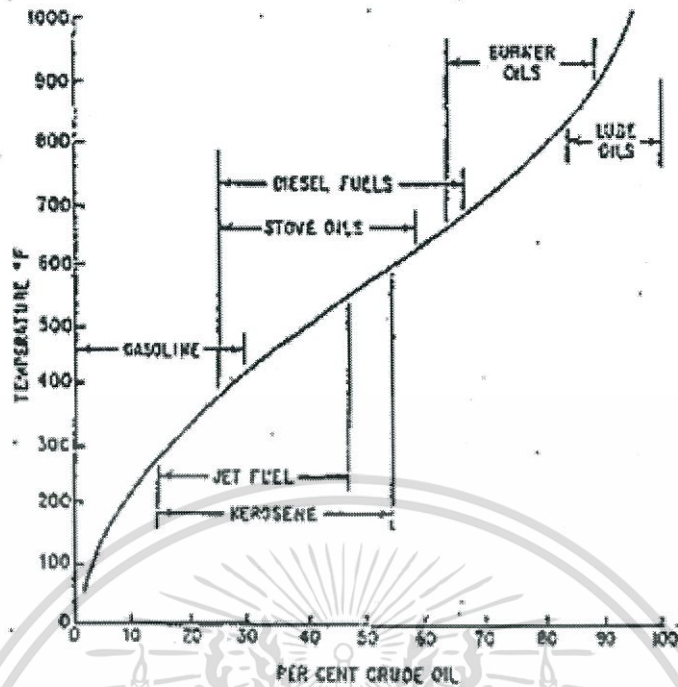
กากคาร์บอน คือ ปริมาณของสารที่เหลือตกค้างอยู่หลังจากน้ำมันดีเซลได้ระเหยออกไปหมดแล้ว ถ้าน้ำมันมีค่าของกากคาร์บอนสูงเกินไป จะทำให้เกิดคราบเขม่าสะสมในห้องเผาไหม้ได้มาก และไอเสียมีควันดำมากด้วย

7) กำมะถัน (Sulfur)

กำมะถันในน้ำมันดีเซลเมื่อเผาไหม้กับอากาศจะกลายเป็นซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO_2) และซัลเฟอร์ไตรออกไซด์ (SO_3) ซึ่งจะทำปฏิกิริยากับน้ำหรือความชื้นกลายเป็นกรดกำมะถัน และจะกัดกร่อนชิ้นส่วนต่างๆในเครื่องยนต์ ทำให้เครื่องยนต์สึกหรอเร็วกว่าปกติ การสึกหรอนี้จะมีน้อย ถ้าเครื่องยนต์ทำงานเต็มกำลัง ความเร็วคงที่ และอุณหภูมิการทำงานของเครื่องยนต์สูงๆ เช่น เครื่องยนต์เรือเดินทะเล หรือ เครื่องกำเนิดไฟฟ้าในโรงงาน เครื่องยนต์ประเภทนี้สามารถใช้ น้ำมันดีเซลที่มีกำมะถันสูงๆได้

2.1.2 น้ำมันดีเซลหมุนเร็ว

จากการศึกษาได้ระบุช่วงของน้ำมันดีเซลในกราฟการกลั่นจาก 25 ถึง 65% ของ crude-oil barrel ซึ่งอยู่ภายใต้ช่วงอุณหภูมิ 150 ถึง 440 องศาเซลเซียส สมบัติอื่นๆถูกประเมินและกำหนดลักษณะเฉพาะ ซึ่งมีอิทธิพลต่อประสิทธิภาพของน้ำมันเชื้อเพลิงในการนำไปใช้งาน



รูปที่ 2.1 ส่วนกลั่นของน้ำมันดีเซลและผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียมอื่นๆ [3]

ในน้ำมันเชื้อเพลิงดีเซลนั้นสามารถจำแนกสมบัติได้หลายประเภท ซึ่งมีการพิจารณาตามหลักของ American Society for Testing and Material (ASTM) เป็นค่าความหนืด เลขซีเทน กากคาร์บอน ส่วนที่เหลือ ปริมาณกำมะถัน จุดวาบไฟ จุดไหลเท ปริมาณเถ้า และการกัดกร่อนของคอปเปอร์

สมบัติของน้ำมันทางการค้าขึ้นกับวิธีที่ใช้ในการกลั่นและธรรมชาติของน้ำมันดิบที่นำมาใช้ในกระบวนการ โดยน้ำมันเชื้อเพลิงที่ใช้ในการทดลองนี้ทำการผลิตในช่วง 150 ถึง 440 องศาเซลเซียส ซึ่งมีสมบัติที่หลากหลาย เช่น การกลายเป็นไอ สมบัติการเกิดจุดระเบิด ความหนืด และสมบัติเฉพาะอื่นๆ

สมบัติที่สำคัญที่สุดที่ใช้ในการกำหนดประสิทธิภาพของน้ำมันดีเซล คือ ค่าความถ่วงจำเพาะ (API gravity) แม้ว่าจะไม่สามารถบอกได้อย่างชัดเจนในการจัดประเภทตาม ASTM เพราะไม่สามารถชี้ชัดได้ว่า เชื้อเพลิงเบา มีค่าความถ่วงจำเพาะสูง จะเป็นเชื้อเพลิงที่สามารถระเหยได้มากตามที่กล่าวอ้างโดยข้อมูลของ ASTM ทั่วไปเชื้อเพลิงหนักจะมีค่าความถ่วงจำเพาะต่ำและมีค่าความร้อนสูง ซึ่งมักจะใช้เป็นแหล่งพลังงานสำหรับโรงงานไฟฟ้า

2.2 กระบวนการกลั่นน้ำมันปิโตรเลียม [11]

น้ำมันดิบเป็นของผสมที่มีสารประกอบไฮโดรคาร์บอนหลายชนิดปนกัน เนื่องจากสารประกอบไฮโดรคาร์บอนต่างๆมีประโยชน์ในการใช้งานต่างกัน ดังนั้นจึงจำเป็นต้องแยกสารผสมเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ออกจากกัน โดยอาศัยสมบัติที่ต่างกัน คือ มวลโมเลกุล ความหนาแน่น และจุดเดือด แต่จุดเดือดของสารแต่ละชนิดแตกต่างกันน้อย จึงต้องใช้วิธีการกลั่นน้ำมันแบบการกลั่นลำดับส่วน (Fractional distillation) กลั่นแยกน้ำมันดิบออกเป็นส่วนต่างๆตามลำดับจุดเดือดที่ต่างกัน ได้แก่ ก๊าซหุงต้ม น้ำมันเบนซิน น้ำมันก๊าด น้ำมันดีเซล และน้ำมันเตา กระบวนการแยกปิโตรเลียมเริ่มจาก การใส่น้ำมันดิบเข้าไปในเตาเพื่อให้ความร้อน น้ำมันดิบจะระเหยขึ้นไปในหอกกลั่นในสถานะก๊าซ ซึ่งภายในหอกมีถาดที่มีรูพรุนวางซ้อนกันเป็นชั้นๆหลายสิบชั้นที่อุณหภูมิประมาณ 370 องศาเซลเซียส โดย 60-70% ของน้ำมันดิบจะระเหยกลายเป็นไอลอยขึ้นสู่ยอดหอ ซึ่งเป็นบริเวณที่เย็น ส่วนที่เหลือเป็นของเหลวที่ก้นหอกกลั่น เรียกว่า long residue หรือ reduced crude หรือผลิตภัณฑ์น้ำมันเตานั้นเอง และไอน้ำมันร้อนที่ลอยขึ้นไปเมื่อเย็นจนถึงจุดควบแน่นก็จะกลั่นตัวเป็นของเหลวบนถาด จึงพบน้ำมันตามชั้นต่างๆรองจากชั้นบนสุดของหอกกลั่นซึ่งมีอุณหภูมิต่ำสุดและเป็นก๊าซ ได้แก่ แนฟธา (Naphtha) ซึ่งจะนำไปผ่านหน่วยกำจัดกำมะถัน (sulfur removal unit) และส่งต่อไปยังหน่วยไอโซเมอร์ไรเซชัน (isomerization) และรีฟอร์มเมอร์ (reformer) เพื่อเปลี่ยนแปลงโครงสร้างน้ำมันและเพิ่มค่าออกเทน ก่อนนำไปผสมเป็นน้ำมันเบนซินไร้สารตะกั่ว

ต่อไปชั้นรองลงมา ได้แก่ น้ำมันก๊าด ซึ่งจะนำไปผ่านหน่วยผลิตน้ำมันเครื่องบินไอพ่น และชั้นถัดมาสุดท้าย ได้แก่ น้ำมันดีเซล จะนำไปผ่านหน่วยผลิตดีเซลกำมะถันต่ำต่อไป อย่างไรก็ตามสารที่กลั่นได้ก็ไม่บริสุทธิ์ เพราะมีสารหลายชนิดมีการควบแน่นที่อุณหภูมิใกล้เคียงกัน นอกจากนี้ น้ำมันดีเซลยังมีสิ่งสกปรกบางอย่าง เช่น เถ้า น้ำ และสิ่งสกปรก ซึ่งอาจทำให้เชื้อเพลิงในระบบเกิดการเสียหาย ดังนั้นจึงควรมีไส้กรองน้ำมันเชื้อเพลิง เพื่อกรองสิ่งสกปรกต่างๆก่อนเข้าสู่กระบวนการกลั่น การระเหยและกลั่นตัวจากถาดหนึ่งไปอีกถาดหนึ่งนั้นเป็นกระบวนการที่ต่อเนื่อง ส่วนต่างๆที่ได้จากกระบวนการกลั่นจึงเรียกว่า ผลิตภัณฑ์กลั่นตรง (straight run) ซึ่งมีข้อดี คือ น้ำมันดีเซลมีค่าซีเทนสูงมาก ทำให้จุดติดไฟได้เร็ว เผาไหม้ง่ายรวดเร็วสมบูรณ์ และเครื่องยนต์สะอาด ส่วนน้ำมันเตาจะเผาไหม้ง่ายรวดเร็วสมบูรณ์ ปราศจากเขม่าควันและสามารถปรับแต่งปริมาณอากาศส่วนเกิน (excess air) ให้ต่ำลงได้ง่าย ช่วยประหยัดพลังงานเชื้อเพลิง ตลอดจนค่ารักษาบำรุงอุปกรณ์ต่างๆในระยะยาว

2.2.1 หน่วยผลิตที่สำคัญในกระบวนการกลั่น

1) หน่วยกลั่นน้ำมันดิบ (Topping Unit, TPU)

หน่วยกลั่นน้ำมันดิบ ทำหน้าที่แยกน้ำมันดิบเป็นผลิตภัณฑ์น้ำมันชนิดต่างๆ โดยอาศัยสมบัติของจุดเดือดของน้ำมันแต่ละชนิดในกระบวนการกลั่น นอกจากจะแยกผลิตภัณฑ์น้ำมันแล้ว ยังมีการกำจัดสิ่งเจือปนต่างๆ เช่น กำมะถัน อีกด้วย ทั้งนี้ น้ำมันดิบจากถังเก็บจะถูกส่งผ่านอุปกรณ์แลกเปลี่ยน

ความร้อน (Heat exchanger) และเตาต้มน้ำมัน (Furnace) เพื่อเพิ่มอุณหภูมิให้เหมาะสมก่อนส่งเข้าสู่หอกลั่นจะออกมาทางด้านล่างลั่นแยก (Fractionator) หอกลั่นดังกล่าวจะแยกน้ำมันดิบตามสมบัติของจุดเดือด โดยน้ำมันที่มีจุดเดือดต่ำสุดจะออกจากหน่วยกลั่นทางด้านบนสุด ส่วนน้ำมันที่มีจุดเดือดสูงกว่าจะไหลออกจากหอกลั่นในระดับที่ต่ำลงมาจนกระทั่งน้ำมันที่มีจุดเดือดสูงสุดจะออกมาทางด้านล่าง ผลิตภัณฑ์ที่สำคัญ คือ เชื้อเพลิงชนิดต่างๆจากน้ำมันส่วนที่เบากว่า (Lighter fractions) เช่น น้ำมันเบนซิน (Gasoline) พาราฟิน (Parafin) และเบนซีน (Benzene) แต่ น้ำมันส่วนที่หนักกว่า (Heavier fractions) เช่น น้ำมันดีเซล (Diesel) น้ำมันหล่อลื่น (Lubricants) และน้ำมันเตา (Fuel oils) ก็นับได้ว่ามีความสำคัญเช่นกัน นอกจากนี้ก็มีสารเหลือค้าง (Residues) อีกหลายชนิดเกิดขึ้น เช่น ถ่านโค้ก (Coke) แอสฟัลต์ (Asphalt) และบิทูเมน (Bitumen) ซึ่งได้สกัดออกมา รวมทั้งยังมีแก๊สชนิดต่างๆเกิดขึ้นด้วย เช่น บิวเทน (Butane) และโพรเพน (Propane) น้ำมันส่วนที่หนักกว่าและแก๊สชนิดต่างๆที่เกิดขึ้นนั้นยังสามารถนำไปแปรรูปทางเคมีต่อไป ทำให้เกิดเป็นแก๊สที่มีคุณค่ามากขึ้นอีกหลายชนิด

2) หน่วยกำจัดกำมะถันในน้ำมันเนฟทา (Naphtha Pretreating Unit, NPU)

หน่วยกำจัดกำมะถันในน้ำมันเนฟทา เป็นหน่วยที่ทำหน้าที่กำจัดกำมะถันโดยใช้ไฮโดรเจนซึ่งมีความร้อนและตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst) เป็นตัวช่วย น้ำมันเนฟทาจากหน่วยกลั่นน้ำมันดิบจะถูกส่งผ่านอุปกรณ์แลกเปลี่ยนความร้อนและเตาต้มน้ำมัน เพื่อเพิ่มอุณหภูมิให้เหมาะสมก่อนส่งเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ ซึ่งไฮโดรเจนจะเกิดปฏิกิริยากับกำมะถันเปลี่ยนเป็นก๊าซไฮโดรเจซัลไฟด์ โดยก๊าซนี้จะถูกแยกออกจากน้ำมัน และส่งไปรวมกับก๊าซเชื้อเพลิงที่มีกำมะถันเจือปน (Sour fuel gas) ส่วนน้ำมันจะถูกแยกเป็นน้ำมันเนฟทาเบาและน้ำมันเนฟทาหนัก โดยน้ำมันเนฟทาหนักจะถูกนำไปผสมกับน้ำมันเบนซิน และจะถูกส่งไปยังกระบวนการเพื่อปรับปรุงคุณภาพต่อไป

3) หน่วยรีฟอร์มเมอร์ (Catalytic Reforming Unit, CRU)

หน่วยรีฟอร์มเมอร์เป็นกระบวนการเปลี่ยนสารประกอบไฮโดรคาร์บอนโพร่งให้เป็นไอโซเมอร์แบบโพร่ง หรือการเปลี่ยนสารประกอบไฮโดรคาร์บอนแบบวงให้เป็นสารอะโรมาติก โดยใช้ความร้อนสูงและมีตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อให้โครงสร้างมีค่าออกเทนที่สูงขึ้น น้ำมันเนฟทาหนักจากหน่วยกำจัดกำมะถันในน้ำมันเนฟทาจะถูกส่งผ่านอุปกรณ์แลกเปลี่ยนความร้อนและเตาต้มน้ำมัน เพื่อเพิ่มอุณหภูมิให้เหมาะสมก่อนส่งเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ ซึ่งจะเกิดปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนโครงสร้างโมเลกุลของน้ำมัน (Reforming reaction) ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีค่าออกเทนสูงขึ้น ซึ่งเรียกว่า น้ำมันรีฟอร์มเมท (Reformate) น้ำมันนี้ นับเป็นผลิตภัณฑ์สำเร็จรูปประเภทหนึ่ง ที่ใช้ในการผลิตน้ำมันเบนซินชนิดต่างๆ น้ำมันรีฟอร์มเมทจากหน่วยรีฟอร์มเมอร์จะถูกส่งเข้าสู่ถังเก็บเพื่อการผสมต่อไป

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

หน่วยไอโซเมอร์ไรเซชัน ทำหน้าที่เปลี่ยนโครงสร้างโมเลกุลของน้ำมันแนฟทาเบาจากโครงสร้างเส้นตรงให้เป็นโครงสร้างที่มีกิ่ง เพื่อเพิ่มค่าออกเทนให้สูงขึ้นโดยใช้ความร้อนและตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นตัวช่วย ซึ่งน้ำมันแนฟทาเบาจากหน่วยกำจัดกำมะถันในน้ำมันแนฟทาจะถูกส่งผ่านอุปกรณ์แลกเปลี่ยนความร้อน เพื่อเพิ่มอุณหภูมิให้เหมาะสมก่อนส่งเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ ซึ่งภายในเครื่องปฏิกรณ์จะเกิดปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนโครงสร้างโมเลกุลของน้ำมัน (Isomerization reaction) ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีค่าออกเทนสูงขึ้น ซึ่งเรียกว่า น้ำมันไอโซเมอร์เรท (Isomere) น้ำมันนี้นับเป็นผลิตภัณฑ์กิ่งสำเร็จรูปประเภทหนึ่ง ที่ใช้ในการผลิตน้ำมันเบนซินชนิดต่างๆ น้ำมันไอโซเมอร์เรทจากหน่วยไอโซเมอร์ไรเซชันจะถูกส่งเข้าสู่ถังเก็บเพื่อการผสมต่อไป

5) หน่วยแยกก๊าซ (Gas Recovery Unit)

หน่วยแยกก๊าซ ทำหน้าที่แยกแก๊สเหลวออกจากแก๊สธรรมชาติโดยผ่านหน่วยแยกของเหลวรวบรวมแก๊สที่เกิดขึ้นจากกระบวนการกลั่นต่างๆ ก่อนผ่านแก๊สไปยังหน่วยกำจัดปรอท หน่วยกำจัดความชื้น และหน่วยกำจัดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ โดยใช้สารละลายโพแทสเซียมคาร์บอเนต (K_2CO_3) ดูดซึมแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ออกจากแก๊สธรรมชาติ จากนั้นทำให้แก๊สเปลี่ยนสถานะเป็นของเหลวโดยการเพิ่มความดันและลดอุณหภูมิ แล้วนำแก๊สเหลวที่ได้ไปรวมกับแก๊สเหลวที่ได้แยกไว้แล้วผ่านไปยังหอกลั่น เพื่อแยกแก๊สมีเทน โพรเพน และบิวเทน ตามลำดับ โดยการเพิ่มอุณหภูมิ

6) หน่วยกำจัดกำมะถันในก๊าซหุงต้ม (LPG Mercox Unit, LPGU)

หน่วยกำจัดกำมะถันในก๊าซหุงต้ม ทำหน้าที่เปลี่ยนกำมะถันประเภทเมอร์แคปแทน (Mercaptan) ในก๊าซปิโตรเลียมเหลวให้กลายเป็นไดซัลไฟด์ (Disulfide) โดยมักใช้สารละลายเบสแก่ พร้อมทั้งแยกสารกำมะถันเหล่านี้ออกโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ไดซัลไฟด์จะอยู่ในรูปเบสที่ไม่ละลายน้ำง่ายต่อการแยกกำจัดได้ดี กระบวนการนี้จะทำหลังจากมีการแยกก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ออกแล้ว แต่ยังคงเหลือเมอร์แคปแทนในปริมาณมาก น้ำมันจากกระบวนการนี้จะถูกส่งเข้าสู่ถังเก็บ เพื่อรอการจำหน่ายต่อไป

7) หน่วยผลิตน้ำมันเครื่องบิน (Kerosene Treating Unit, KTU)

หน่วยผลิตน้ำมันเครื่องบิน ทำหน้าที่เปลี่ยนกำมะถันพวกเมอร์แคปแทนในน้ำมันก๊าดให้กลายเป็นไดซัลไฟด์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาสภาพความเป็นต่างและอากาศ รวมทั้งปรับสภาพของน้ำมันดังกล่าวให้เหมาะสมที่จะเป็นน้ำมันเครื่องบิน น้ำมันก๊าดจากหน่วยกลั่นน้ำมันดิบจะถูกส่งผ่านอุปกรณ์เพื่อปรับสภาพน้ำมันให้เหมาะสมก่อนส่งเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ ซึ่งจะเกิดปฏิกิริยาการเปลี่ยนเมอร์แคปแทนเป็นไดซัลไฟด์ หลังจากนั้นน้ำมันดังกล่าวจะถูกส่งไปยังอุปกรณ์กำจัดสิ่งเจือปนอื่นๆ ก่อนที่จะส่งเข้าสู่ถังเก็บเพื่อรอการจำหน่ายต่อไป

8) หน่วยผลิตน้ำมันดีเซลกำมะถันต่ำ (Gas Oil Hydrodesulfurization Unit, GO-HDSU)
หน่วยผลิตน้ำมันดีเซลกำมะถันต่ำ ทำหน้าที่กำจัดกำมะถันออกจากน้ำมันดีเซลหมุนเร็ว (High speed diesel) โดยใช้ไฮโดรเจน ซึ่งมีความร้อนและตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นตัวช่วย ไฮโดรเจนจะเข้าไปทำปฏิกิริยากับกำมะถันโดยตรงเกิดเป็นไฮโดรเจนซัลไฟด์ กระบวนการกำจัดกำมะถันจะเริ่มโดยสารป้อนจะผสมกับก๊าซไฮโดรเจนที่เติมเข้ามาใหม่และก๊าซย้อนกลับ (Recycle) ที่มาจากในหน่วยเอง แล้วผ่านเครื่องถ่ายเทความร้อน เพื่อรับความร้อนจากสารป้อนที่ออกจากเครื่องปฏิกรณ์ จากนั้นถูกทำให้ร้อนเพิ่มขึ้นในเตาจนได้อุณหภูมิที่ต้องการ ก่อนที่จะผ่านเข้าไปในเครื่องปฏิกรณ์ที่ใส่ตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่เต็มภายใต้สภาวะอุณหภูมิและความดันที่เหมาะสม เมื่อเกิดปฏิกิริยาเปลี่ยนสารกำมะถันให้เป็นก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ ก๊าซนี้จะถูกแยกออกจากน้ำมัน และส่งไปรวมกับก๊าซเชื้อเพลิงที่มีกำมะถันเจือปน ส่วนน้ำมันดีเซลหมุนเร็วจะถูกส่งเข้าสู่ถังเก็บเพื่อรอการจำหน่ายต่อไป

9) หน่วยกำจัดกำมะถันในก๊าซเชื้อเพลิง (Fuel Gas Treating Unit, FGU)

หน่วยกำจัดกำมะถันในก๊าซเชื้อเพลิง ทำหน้าที่กำจัดกำมะถันในก๊าซเชื้อเพลิงโดยใช้สารละลายเอมีน (Amine solution) เป็นตัวช่วย ก๊าซเชื้อเพลิงที่มีกำมะถันเจือปนที่เกิดจากกระบวนการกลั่นทั้งหมดจะถูกส่งผ่านอุปกรณ์ซึ่งทำหน้าที่กำจัดสารกำมะถันออก ทำให้ก๊าซเชื้อเพลิงที่จะใช้เผาให้ความร้อนในเตาต้มน้ำมันมีปริมาณกำมะถันน้อยมากหรือแทบจะไม่มีเลย ก๊าซเชื้อเพลิงเหล่านี้จะถูกใช้ในกระบวนการกลั่นทั้งหมด ส่วนกำมะถันที่แยกได้จะส่งไปยังหน่วยผลิตกำมะถัน (Sulfur recovery unit)

10) หน่วยผลิตกำมะถัน (Sulfur Recovery Unit)

หน่วยผลิตกำมะถัน ทำหน้าที่เปลี่ยนรูปกำมะถันที่แยกจากก๊าซเชื้อเพลิงที่มีกำมะถันเจือปนอยู่ให้เป็นกำมะถันเหลว โดยใช้ความร้อน อากาศ และตัวเร่งปฏิกิริยา กำมะถันที่ได้จากกระบวนการนี้ จะถูกส่งเข้าสู่ถังเก็บเพื่อรอการจำหน่ายต่อไป

2.3 กำมะถัน (Sulfur) [11]


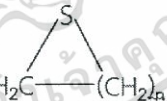
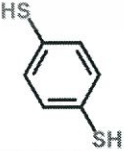

กำมะถันเป็นสารปนเปื้อนที่ปนอยู่ในน้ำมันเชื้อเพลิง หากไม่มีการกำจัดกำมะถันก่อนนำน้ำมันเชื้อเพลิงมาทำการเผาไหม้ จะส่งผลให้เกิดสารมลพิษจำพวกก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO_2) และซัลเฟอร์ไตรออกไซด์ (SO_3) จำนวนมาก และเมื่อสารมลพิษเหล่านี้ทำปฏิกิริยากับความชื้นหรือน้ำแล้ว จะกลายเป็นกรดกำมะถัน ที่สามารถกัดกร่อนชิ้นส่วนต่างๆภายในเครื่องยนต์ ทำให้เครื่องยนต์เกิดความเสียหาย นอกจากนี้หากสารมลพิษเหล่านี้ได้เกิดการรวมตัวกับน้ำฝนในบรรยากาศจะก่อให้เกิดเป็นฝนกรด ซึ่งจะส่งผลเสียต่อมนุษย์และสิ่งแวดล้อมอย่างมาก

2.3.1 สมบัติของกำมะถัน

กำมะถันเป็นธาตุประเภทโลหะ มีลักษณะเป็นผลึกสีเหลืองอ่อน ไม่มีรสหรือกลิ่น สามารถละลายได้ดีในคาร์บอนไดซัลไฟด์ (CS_2), เบนซีน (C_6H_6) และโทลูอีน (C_7H_8) แต่ไม่สามารถละลายได้ในน้ำ กำมะถันมีรูปแบบผลึกที่สำคัญอยู่ 2 แบบ คือ ผลึกแบบบรอมบิค และแบบมอนอคลินิก ซึ่งเมื่ออยู่ภายใต้อุณหภูมิต่ำกว่าหรือเท่ากับ 96 องศาเซลเซียส จะมีผลึกแบบบรอมบิค แต่ถ้าหากอุณหภูมิสูงกว่า 96 องศาเซลเซียส จะมีผลึกแบบมอนอคลินิก

ในธรรมชาติสามารถพบได้ในรูปของธาตุเองหรือในรูปแร่ซัลไฟด์ และซัลเฟต ซึ่งเป็นธาตุที่จำเป็นสำหรับสิ่งมีชีวิต และพบในกรดอะมิโนหลายชนิด นอกจากนั้นยังใช้เป็นหลักในเชิงพาณิชย์ คือ ปุ๋ย ดินปืน ไม้ขีดไฟ ยาฆ่าแมลง และยาฆ่ารา จะเห็นได้ว่าสารกำมะถันสามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้มากมาย แต่ในขณะเดียวกันกำมะถันก็มีโทษมากเช่นเดียวกัน โดยเฉพาะกำมะถันที่มีอยู่ในน้ำมันเชื้อเพลิง ดังนั้นก่อนนำน้ำมันเชื้อเพลิงไปใช้ จึงจำเป็นที่จะต้องมีการกำจัดกำมะถันออกจากน้ำมันเชื้อเพลิงเสียก่อน

ตารางที่ 2.1 ตัวอย่างของสารประกอบกำมะถันที่พบในน้ำมัน

Hydrogen Sulfide		H_2S
Mercaptans	Aliphatic	$R-SH$
	Aromatic	
Sulfides	Aliphatic	$R-S-R$
	Cyclic	
Disulfides	Aliphatic	$R-S-S-R$
	Aromatic	
Polysulfides		$R-(S)_n-R$
Thiophene		

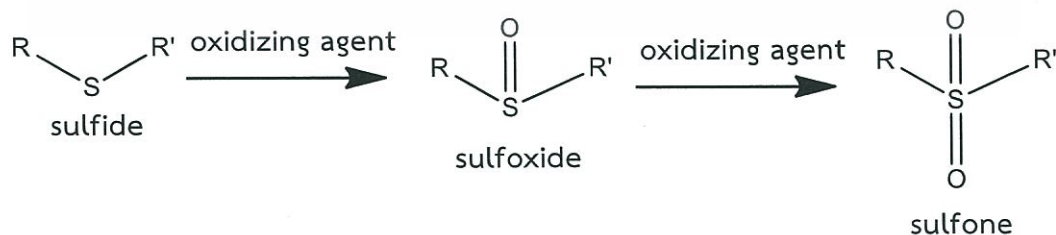
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.4 กระบวนการกำจัดกำมะถัน [12,13]

ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการกลั่นบางชนิด เช่น น้ำมันดีเซล ยังไม่สามารถนำไปใช้งานได้โดยตรง เนื่องจากไม่ผ่านเกณฑ์บางประการที่ควบคุมโดยกฎหมาย โดยเฉพาะในเรื่องของปริมาณกำมะถันที่มีมากกว่าเกณฑ์ขั้นต่ำที่กระทรวงพาณิชย์กำหนดให้มีได้ โดยกระทรวงพาณิชย์กำหนดให้มีสารกำมะถันไม่เกิน 0.05% โดยน้ำหนัก (50 ppm) ดังนั้นจึงจำเป็นต้องมีกระบวนการกำจัดกำมะถันก่อนมีการนำน้ำมันไปใช้

กระบวนการกำจัดกำมะถันในน้ำมันดีเซลแบ่งออกเป็น 2 ประเภทหลักๆ ได้แก่ การกำจัดกำมะถันด้วยไฮโดรเจน เรียกปฏิกิริยานี้ว่า ไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชัน (Hydrodesulfurization : HDS) เป็นกระบวนการที่ต้องการอุณหภูมิและความดันสูง ทำให้การกำจัดกำมะถันด้วยวิธีไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชัน มีต้นทุนและค่าใช้จ่ายที่สูงในการที่จะกำจัดกำมะถันให้ได้ในปริมาณที่หลายๆ นอกจากนั้นเทคนิคไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชันไม่สามารถที่จะกำจัดสารประกอบกำมะถันที่มีลักษณะเป็นวงได้ เช่น Dibenzothiophene(DBT) และอนุพันธ์ โดยเฉพาะ 4,6 Dimethyldibenzothiophene (4.6-DMDBT) ได้มีการค้นคว้าและพยายามที่จะพัฒนาเทคนิคการกำจัดกำมะถันทั้งสองแบบ คือ เทคนิคการกำจัดกำมะถันโดยใช้ไฮโดรเจน (Hydrodesulfurization : HDS) แบบปกติ เพื่อที่จะกำจัดสารกำมะถันออกจากผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียม แม้ว่าในช่วงแรกจะไม่ได้ได้รับความสนใจมากนัก เนื่องจากไฮโดรเจนมีราคาแพง แต่ภายหลังเมื่อสามารถผลิตไฮโดรเจนจากกระบวนการรีฟอร์มมิง ทำให้ได้ไฮโดรเจนในปริมาณที่มากขึ้นและมีราคาถูก ไฮโดรเจนจะเข้าไปทำปฏิกิริยากับกำมะถันโดยตรง เกิดเป็นแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ ซึ่งการสูญเสียผลที่ได้จะน้อยมาก จึงเป็นข้อดีเมื่อเทียบกับกระบวนการอื่น

ส่วนกระบวนการกำจัดกำมะถันอีกวิธีเป็นการกำจัดกำมะถันโดยไม่ใช้ไฮโดรเจน ซึ่งกระบวนการที่ได้รับความนิยมมากที่สุด คือ กระบวนการที่ใช้ปฏิกิริยาออกซิเดชัน เรียกปฏิกิริยานี้ว่า ออกซิเดทีฟดีซัลเฟอร์ไรเซชัน (Oxidative desulfurization : ODS) ซึ่งในกระบวนการสารประกอบกำมะถันจะถูกออกซิไดซ์ด้วยตัวออกซิแดนท์ที่เหมาะสม และจะถูกเปลี่ยนไปเป็นสารประกอบที่เหมือนกับซัลฟอกไซด์ (Sulphoxides) และซัลโฟน (Sulphones)



โดยสารกำมะถันที่เปลี่ยนไปจะอยู่ในรูปของซัลฟอกไซด์ หรือซัลโฟน ซึ่งเป็นสารที่มีขั้วสูงกว่าเดิม โดยปกติน้ำมันเป็นสารประเภทไม่มีขั้ว (Nonpolar) นอกจากนั้นสารกำมะถันประเภทซัลฟอกไซด์ หรือซัลโฟนจะมีจุดเดือดสูงชันกว่าเดิม การเปลี่ยนสมบัติของสารประกอบกำมะถันในน้ำมันให้ต่าง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากสมบัติของน้ำมันทั่วไป ทำให้สามารถแยกสารประกอบกำมะถันออกจากน้ำมันได้ง่ายขึ้น ผลผลิตที่ได้จากกระบวนการนี้คือ ชั้นน้ำมันที่มีสารประกอบกำมะถันต่ำลงและชั้นน้ำที่มีสารประกอบกำมะถันละลายอยู่

สารประกอบที่เกิดจากการออกซิไดซ์และตัวทำละลายสามารถแยกออกจากน้ำมัน โดยการปั่นแยกหรือทิ้งให้ตกตะกอน ซึ่งจะใช้วิธีใดนั้นขึ้นอยู่กับตัวทำละลายที่ใช้ในการสกัด น้ำมันที่ถูกล้างด้วยน้ำแล้วนั้นจะกำจัดน้ำออกโดยการสกัดด้วยตัวทำละลาย แล้วทำให้บริสุทธิ์โดยใช้วิธีการอื่นๆ เช่น การดูดซับด้วยซิลิกาเจล และอะลูมิเนียมออกไซด์ ส่วนตัวทำละลายที่ใช้ในการสกัดสารประกอบที่เกิดจากการออกซิไดซ์ซึ่งผสมกันอยู่นั้น จะนำกลับมาใช้ใหม่โดยการกลั่นแบบธรรมดา

จากกระบวนการนี้สามารถกำจัดกำมะถันได้ในปริมาณมาก และส่งผลกระทบต่อคุณภาพของน้ำมันน้อย นอกจากนี้ยังมีตัวออกซิแดนท์อีกหลายตัว ซึ่งเป็นพวกกรดอินทรีย์ เกลือ และไอโซน

ความก้าวหน้าและประโยชน์ของวิธีการในการกำจัดกำมะถันแบบออกซิเดทีฟดีซัลเฟอร์ไรเซชัน ได้รับการยอมรับว่าเป็นทางเลือกที่มีความต้องการมากที่สุดในการกำจัดกำมะถัน เนื่องจากสามารถลดปริมาณกำมะถันออกไปได้มากและไม่มีผลในทางลบกับต้นทุนทั้งหมด แต่อย่างไรก็ตามยังมีปัญหาใหญ่ที่เกี่ยวข้องอยู่สองประการ คือ การเลือกตัวออกซิแดนท์ที่เหมาะสมทำได้ยาก และตัวออกซิแดนท์บางตัวไม่เป็นที่ต้องการในการเกิดปฏิกิริยา ทำให้มีผลการลดลงของปริมาตรและคุณภาพของน้ำมัน ส่วนประการที่สองคือ การเลือกตัวทำละลายที่เหมาะสมในการสกัดสารประกอบกำมะถัน การใช้ตัวทำละลายที่ไม่เหมาะสมอาจทำให้มีสารประกอบพวกอะโรมาติกหรือโอเลฟินถูกสกัดออกมาจากน้ำมันแทน หรือสกัดสารประกอบกำมะถันของน้ำมันออกมาได้น้อย ผลที่ตามมาจากปัญหาทั้งสองประการก็คือ ค่าใช้จ่ายที่มากขึ้นนั่นเอง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2.2 เปรียบเทียบกระบวนการไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชันและออกซิเดทีฟดีซัลเฟอร์ไรเซชัน [13]

ลำดับ	รายการ	ไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชัน (HDS)	ออกซิเดทีฟดีซัลเฟอร์ไรเซชัน (ODS)
1	หลักการลดสารกำมะถัน	การเกิดปฏิกิริยาระหว่างอะตอมกำมะถันกับแก๊สไฮโดรเจน เกิดเป็นแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์	เปลี่ยนสถานะอะตอมกำมะถันจากไม่มีขั้วเป็นมีขั้วด้วยกระบวนการออกซิเดชัน แยกสารกำมะถันออกด้วยตัวทำละลายมีขั้ว
2	หน่วยหลักกระบวนการ	หน่วยไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชันและกระบวนการ Claus	หน่วยออกซิเดชัน หน่วยสกัด และหน่วยแยกคืนตัวทำละลาย
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 เมกกะปาสกาล	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 ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.5 กระบวนการออกซิเดชัน [11]

ประสิทธิภาพของปฏิกิริยากำจัดกำมะถันขึ้นอยู่กับจลนศาสตร์ และการเลือกใช้ปฏิกิริยาออกซิเดชัน ซึ่งปฏิกิริยาออกซิเดชันควรจะมีควมรวดเร็ว และตัวออกซิแดนท์ควรจะมีควมจำเพาะเจาะจงต่อกำมะถัน ตัวออกซิแดนท์ที่ใช้มากที่สุดเ็นทางอุตสาหกรรม คือ ออกซิเจน และมี 2 วิธีที่ใช้ในการออกซิไดส์สารประกอบกำมะถันด้วยออกซิเจน ได้แก่

1) ปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยใช้ออกซิเจนหรืออากาศเข้าทำปฏิกิริยากับสารประกอบกำมะถันโดยตรง วิธีนี้เหมาะอย่างยิ่งกับสารประกอบไทออล (thiol) และปฏิกิริยาจะดำเนินไปในสารละลายเบส

2) เป็นการใช้ปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยใช้ตัวพาออกซิเจน ซึ่งตัวพาออกซิเจนเป็นโมเลกุลที่มีความจำเพาะเจาะจงในการออกซิไดส์กำมะถันและยังสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ หรือผลิตขึ้นโดยโมเลกุลออกซิเจนที่จะนำไปใช้ ตัวพาออกซิเจนมีอยู่สองชนิดคือ ชนิดที่สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ และไม่สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้

• ปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารประกอบกำมะถัน (R-S-R) ด้วยตัวออกซิแดนท์ที่สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ (UO₂) ประกอบด้วย 2 ขั้นตอนดังนี้

(1) ปฏิกิริยาออกซิเดชัน

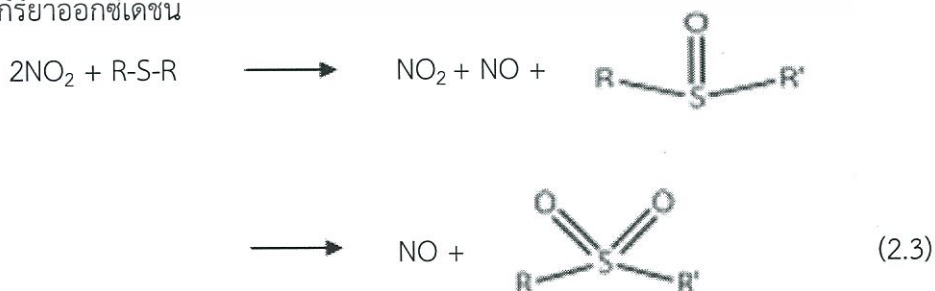


(2) การนำตัวออกซิแดนท์กลับมาใช้ใหม่ด้วยการรวมตัวกับโมเลกุลของออกซิเจน



ไนโตรเจนไดออกไซด์จัดเป็นตัวออกซิแดนท์ที่สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ และการนำมาใช้สามารถแสดงได้ดังนี้

(1) ปฏิกิริยาออกซิเดชัน



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

(2) การนำกลับมาใช้ใหม่



คลอรีนจัดเป็นตัวออกซิแดนท์ที่นำกลับมาใช้ใหม่ได้เช่นกัน โดยสามารถนำมาประยุกต์ใช้กับการกำจัดมลพิษด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชันและไฮโดรไลซิส (hydrolysis) ดังนี้



- ปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยใช้ตัวออกซิแดนท์ที่ไม่สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้

ปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรคาร์บอนด้วยโมเลกุลของออกซิเจนที่ดำเนินในชั้นอินเทอร์มีเดียตของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (hydrogen peroxide, HP) และกรดเปอร์ออกซี (peroxy acid, PA) โดยอินเทอร์มีเดียตของเปอร์ออกไซด์มีความเฉพาะเจาะจงในการออกซิไดส์สารประกอบซัลไฟด์ให้เป็นซัลโฟนได้

ปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรคาร์บอนด้วยออกซิเจน สามารถอธิบายได้ดังนี้

(1) Noncatalytic, liquid-phase oxidation ของไฮโดรคาร์บอน (RH) โดยใช้ออกซิเจนที่มากเกินไปในการก่อเกิดของฟรีเรดิคัล (Free radical) ซึ่งในขั้นริเริ่มสามารถเกิดได้ด้วยโมเลกุลของออกซิเจน ดังในปฏิกิริยา



หรือโดยปฏิกิริยาการสลายตัวของอินเทอร์มีเดียต หรือ hydrocarbon peroxide, RO_2H



ฟรีเรดิคัลที่เกิดขึ้น เช่น $\text{HO}\cdot$, $\text{RO}\cdot$, $\text{RO}_2\cdot$, $\text{RO}\cdot$ (แทนด้วย $\text{A}\cdot$) สามารถดึงไฮโดรเจนจากโมเลกุลไฮโดรคาร์บอนเพื่อผลิต $\text{R}\cdot$ ซึ่ง $\text{R}\cdot$ จะรวมตัวกับออกซิเจนอย่างรวดเร็ว และเปอร์ออกซีเรดิคัล (peroxy radical $\text{RO}_2\cdot$) จะถูกสร้างขึ้นโดยปฏิกิริยา (2.12)



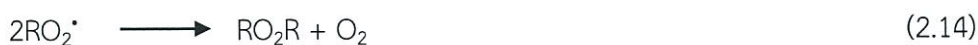
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ซึ่งเปอร์ออกซีเรดิคัลสามารถดึงไฮโดรเจนจากโมเลกุลไฮโดรคาร์บอนตัวอื่น และผลิตไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (RO_2H) ขึ้น



หรือ เปอร์ออกซีเรดิคัลเข้ารวมกันเพื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาดังสมการ



(2) ไฮโดรคาร์บอนซึ่งประกอบด้วยไฮโดรเจนที่มีพลังงานพันธะต่ำจะถูกออกซิไดซ์เร็วกว่าพวกที่มีพลังงานพันธะสูง ส่งผลให้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์มีความเสถียรมากกว่า และยังเป็นตัวออกซิแดนซ์ที่มีความจำเพาะเจาะจงมากกว่า

(3) ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ และกรดเปอร์ออกซี มีความจำเพาะเจาะจงในการออกซิไดซ์สารประกอบซัลเฟอร์ให้เป็นซัลฟอกไซด์ (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 (H_2O), เมทานอล (CH_3OH), และกรดแอซิติก (CH_3COOH)

• Dipolar aprotic solvents

Aprotic หมายถึง โมเลกุลที่ไม่มีพันธะระหว่าง O-H อยู่ในโครงสร้าง ตัวทำละลายประเภทนี้ส่วนใหญ่จะประกอบไปด้วยพันธะคู่ C=O ตัวอย่างเช่น อะซีโตน [$(CH_3)_2C=O$] และเอทิลแอซิเตต ($CH_3CO_2CH_2CH_3$)

• Non-polar solvents

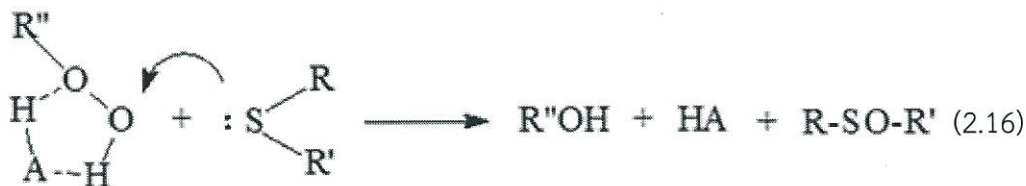
ตัวทำละลายที่ไม่มีขั้ว จัดเป็นสารที่มีค่า dielectric constant ต่ำ และไม่สามารถละลายในน้ำได้ ตัวอย่างตัวทำละลายประเภทนี้ เช่น เบนซีน (C_6H_6), คาร์บอนเตตระคลอไรด์ (CCl_4) และไดเอทิลอีเทอร์ ($CH_3CH_2OCH_2CH_3$)

ตัวทำละลายที่เป็น polar protic จะมีผลกระทบอย่างมากต่อสมการอัตรา (rate equation) สำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารประกอบกำมะถัน โดยทั่วไปสมการอัตราของปฏิกิริยานี้ประกอบไปด้วย 2 เทอม เทอมแรกเกี่ยวข้องกับความเป็นกรดของตัวทำละลาย และอีกเทอมหนึ่งเกี่ยวข้องกับ degree of associationของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ดังสมการ (2.15)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$d[R-S-R]/dt = k_2[R-S-R][HP] + k_3[R-S-R][HP] \quad (2.15)$$

งานวิจัยนี้ของ Overberger และ Cummins ในปีค.ศ. 1953 ซึ่งได้เสนอกลไกของปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารประกอบกำมะถันไว้ว่า กำมะถันจะถูกออกซิไดซ์โดยการเข้าทำปฏิกิริยาของนิวคลีโอไฟล์ (nucleophile) บนเปอร์ออกไซด์ และ polarprotic ดังสมการ (2.16)

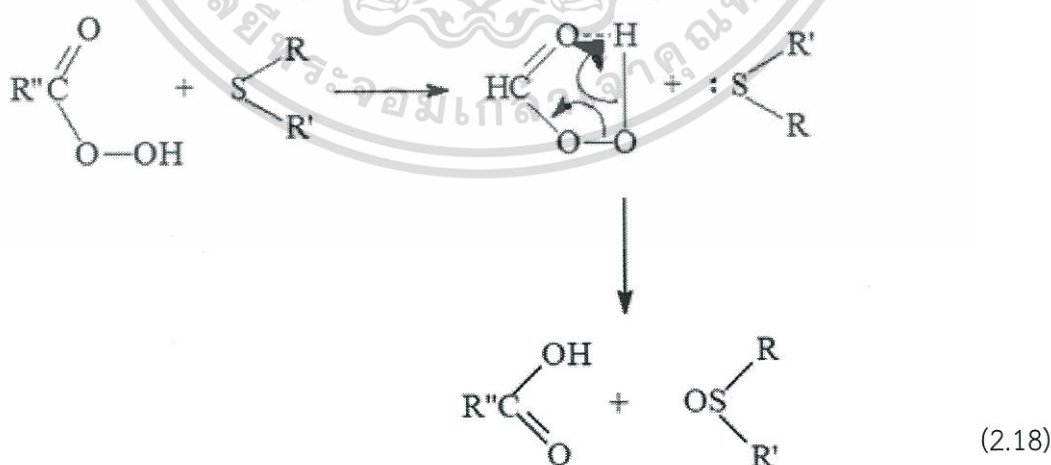


HA แสดงถึงโมเลกุลของ polarprotic และ RO₂H คือ เปอร์ออกไซด์ในตัวทำละลาย polar protic ซึ่งมีปริมาณมากเกินไปเมื่อเทียบกับเปอร์ออกไซด์ จะมีอันดับของปฏิกิริยาและ อัตราของปฏิกิริยาตามสมการ (2.15) ส่วนในตัวทำละลายที่เป็น aprotic โมเลกุลเปอร์ออกไซด์อื่นๆ จะทำหน้าที่เป็นกรด



ดังนั้นในตัวทำละลาย aprotic สมการอัตราของปฏิกิริยา (2.15) จะขึ้นกับกำลังสองของความเข้มข้นของเปอร์ออกไซด์

(5) กรดเปอร์ออกซี (peroxy acid) ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชันครั้งแรกของ แอลดีไฮด์ เกิดการยึดเหนี่ยวเป็น cyclic peroxidic complex ซึ่งอัตราเร็วของปฏิกิริยาออกซิเดชันสารประกอบกำมะถันด้วยกรดเปอร์ออกซีจะขึ้นกับความเข้มข้นของกรดเปอร์ออกซี ดังสมการ (2.18)

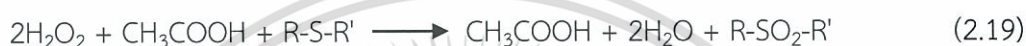


เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

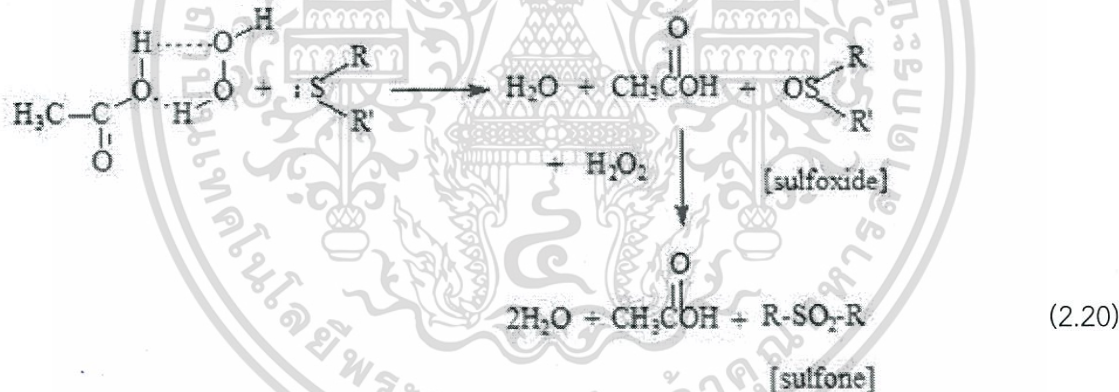
2.6 ปฏิกริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์

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

รูปแบบปฏิกริยาระหว่างไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และสารประกอบกำมะถันที่มีสารละลายกรดแอซิดิกเป็นตัวทำละลายเป็นไปดังสมการต่อไปนี้



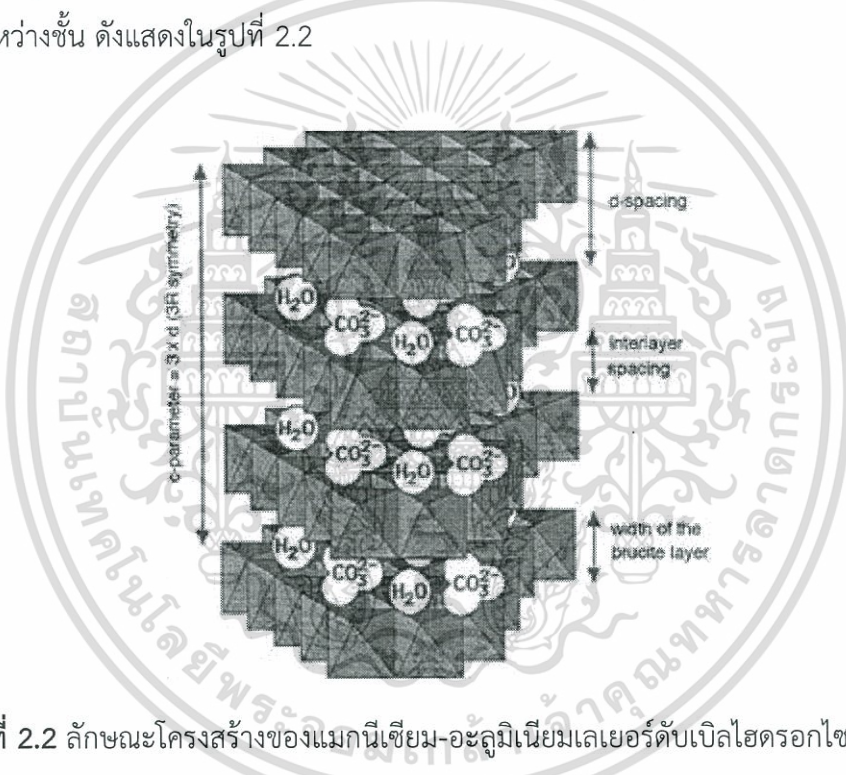
จากปฏิกริยาที่เกิดขึ้น สารประกอบกำมะถันหนึ่งโมลจะทำปฏิกริยาออกซิเดชันกับหนึ่งโมลของตัวออกซิแดนท์ ซึ่งคือ ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เพื่อเปลี่ยนเป็นซัลฟอกไซด์ และตัวออกซิแดนท์จำนวนสองโมลจะทำปฏิกริยากับหนึ่งโมลของสารประกอบกำมะถันเพื่อเปลี่ยนเป็นซัลโฟนดังสมการ (2.20)



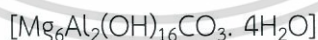
กลไกที่แสดงปฏิกริยาออกซิเดชันเพื่อเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของสารประกอบกำมะถันตามสมการ (2.20) อิเล็กตรอนอิสระจากอะตอมของกำมะถันจะเป็นตัวทำปฏิกริยากับอะตอมของออกซิเจนจากโครงสร้างของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และกรดแอซิดิกเกิดเป็นซัลฟอกไซด์ และจากปฏิกริยาเดียวกันนั้น ซัลฟอกไซด์จะถูกเปลี่ยนเป็นซัลโฟนต่อไป สำหรับกลไกการเกิดของกรดฟอร์มิคจะเป็นในรูปแบบเดียวกัน

2.7 เลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ (Layered double hydroxide, LDH) [14]

เลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์หรือสารประกอบแบบไฮโดรทัลไซต์ (hydrotalcite-like compounds, HTLc) มีการสังเคราะห์ขึ้นครั้งแรกในระดับห้องปฏิบัติการในปี ค.ศ. 1942 เมื่อ Feithnecht ทำการผสมระหว่างสารละลายเกลือโลหะกับเบส โดยในขณะนั้นยังไม่สามารถวิเคราะห์หาโครงสร้างที่แน่ชัดได้ จนกระทั่งในปี ค.ศ. 1960 Almann และ Taylor ทำการศึกษาลักษณะโครงสร้างของของแข็งที่ได้ด้วยเทคนิค XRD พบว่า เลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ประกอบด้วยชั้นของโลหะไฮดรอกไซด์ที่มีประจุเป็นบวกจัดเรียงซ้อนกัน โดยมีไอออนประจุลบและโมเลกุลของน้ำอยู่ในช่องว่างระหว่างชั้น เลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ที่พบประกอบด้วยแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์คาร์บอเนต มีสูตรทางเคมี คือ $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ ซึ่งมีคาร์บอเนตเป็นไอออนประจุลบภายในช่องว่างระหว่างชั้น ดังแสดงในรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 ลักษณะโครงสร้างของแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ [15]



เลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ เป็นหนึ่งในสารประกอบแบบชั้น (layered compounds) ซึ่งสามารถแบ่งตามชนิดประจุของไอออนภายในช่องว่างระหว่างชั้นได้ 3 กลุ่ม คือ

- 1) ไม่มีไอออนภายในช่องว่างระหว่างชั้น เนื่องจากประจุของชั้นโลหะเป็นกลางจึงไม่มีการดูดซับภายในช่องว่างระหว่างชั้น เช่น แกรไฟต์
- 2) ไอออนภายในช่องว่างระหว่างชั้นมีประจุบวก (cationic ion) เช่น แร่ดินเหนียว (clay mineral) ซึ่งประกอบด้วย แผ่นของชั้นโลหะไฮดรอกไซด์อะลูมิเนียมซิลิเกตที่มีประจุรวมของชั้นเป็นลบ เกิดการ

จัดเรียงตัวซ้อนกันเป็นชั้นๆ มีการดูลประจุด้วยชั้นของไอออนประจุบวก เช่น มอนมอริโลไนต์ (montmorillonite) เป็นต้น

3) ไอออนภายในช่องว่างระหว่างชั้นมีประจุลบ (anionic ion) ประกอบด้วยชั้นโลหะไฮดรอกไซด์ที่มีประจุโดยรวมของชั้นเป็นบวก ซ้อนกันเป็นชั้นๆ โดยมีการดูลประจุด้วยชั้นของไอออนประจุลบ เช่น เลเยอร์ไฮดรอกไซด์ซอลท์ (LDs- $M^{2+}(OH)_{2-x}(A^n)_{x/n}$) เลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ (LDH- $M^{2+}_1-xM^{3+}_x(OH)_2(A_n)_{x/n}\cdot nH_2O$) หรือ ไฮโดรทัลไซต์ (hydrotalcite) เป็นต้น

2.7.1 ลักษณะโครงสร้างของเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์

เลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ เป็นหนึ่งในสารประกอบแบบชั้น (layered compounds) ที่มีลักษณะเป็นผลึกจัดเรียงตัวซ้อนกัน พบได้ในธรรมชาติ ดังแสดงตัวอย่างได้ในรูปที่ 2.3 หรือสังเคราะห์ขึ้นเอง การสังเคราะห์เลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ทำได้ง่ายทั้งในระดับห้องปฏิบัติการและระดับอุตสาหกรรม



รูปที่ 2.3 ลักษณะของเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ที่พบในธรรมชาติ [16]

เลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ มีองค์ประกอบทางเคมีที่หลากหลายสามารถปรับแต่งได้ สูตรเคมีทั่วไป คือ $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)](A_n)_{x/n}\cdot yH_2O$ โดย M^{2+} , M^{3+} แทนโลหะที่มีวาเลนซ์อิเล็กตรอนเท่ากับ 2 และ 3 ตามลำดับ x คือ อัตราส่วนโดยโมลของ $M^{3+}/(M^{2+} + M^{3+})$ โดย A คือ ไอออนประจุลบ มีประจุเท่ากับ n ซึ่ง M^{2+} ได้แก่ Mg^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} หรือ Zn^{2+} และ M^{3+} ได้แก่ Al^{3+} , Cr^{3+} , Ga^{3+} หรือ Fe^{3+} โครงสร้างของเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ ประกอบด้วยชั้นโลหะไฮดรอกไซด์ ($M^{2+}(OH)_2$) หรือชั้นบรูไซต์ (brucite layer) ซึ่งโลหะสองบวกมีการจัดเรียงตัวแบบออกตะฮีดรอล (octahedral) กับไฮดรอกไซด์แอนไอออน (OH^-) โดยจะเกิดการซ้อนกันเป็นชั้นยึดกันด้วยพันธะไฮโดรเจน และเมื่อ M^{2+} ถูกแทนที่โดย M^{3+} จะทำให้ประจุโดยรวมของชั้นโลหะไฮดรอกไซด์เป็นบวก จึงต้องมีการดูลประจุนี้ด้วยไอออนประจุลบ (anionic ion) และโมเลกุลของน้ำที่อยู่ระหว่างชั้นโลหะไฮดรอกไซด์ เรียกชั้นนี้ว่า “ช่องว่างระหว่างชั้น (interlayer spacing)”

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.8 โซเดียมทังสเตท [17]

โซเดียมทังสเตท เป็นสารประกอบอนินทรีย์ชนิดหนึ่ง มีลักษณะเป็นผลึกไม่มีสีหรือเป็นผงผลึกสีขาว มีสูตรทางเคมีคือ Na_2WO_4 แต่มักพบอยู่ในรูปของ Dihydrate หรือ $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ซึ่งสามารถละลายได้ในน้ำที่เป็นด่างเล็กน้อย (pH 8.5-9) แต่ไม่ละลายในแอลกอฮอล์ โซเดียมทังสเตท มีจุดหลอมเหลวอยู่ที่ 698 องศาเซลเซียส และความหนาแน่น 3.25 กรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร มีประโยชน์ในการเป็นวัตถุดิบหลัก เมื่อต้องการทังสเตนสำหรับการสังเคราะห์ทางเคมี

2.9 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Zannikos, F. และคณะ [8] ทำการศึกษาการกำจัดกำมะถันในส่วนกลั่นปิโตรเลียมโดยการออกซิเดชันและสกัดด้วยตัวทำละลายซึ่งเลือกได้หลากหลาย สามารถสกัดสารประกอบกำมะถันโดยเฉพาะในปิโตรเลียมโดยการออกซิเดชันสารประกอบกำมะถันจากซัลไฟด์เป็นซัลโฟน กระบวนการออกซิเดชันทำให้เกิดการกำจัดกำมะถันออกไปอย่างมีประสิทธิภาพโดยใช้ตัวทำละลาย เช่น เมทานอลซึ่งมีความเฉพาะเจาะจงในการสกัดสารประกอบกำมะถันที่ผ่านการออกซิเดชันแล้ว 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 สุดท้ายจะนำสารละลายไปล้างซ้ำด้วยน้ำกลั่นแล้วทำการวิเคราะห์สารประกอบไฮโดรคาร์บอน ปริมาณกำมะถัน และสมบัติทางกายภาพ จากการศึกษาความเป็นไปได้ในปฏิบัติการกำจัดกำมะถันโดยปราศจากไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ในการทำปฏิกิริยาพบว่า กระบวนการโดยรวมมีความสามารถในการกำจัดกำมะถันได้มากถึง 90 เปอร์เซ็นต์ของสารประกอบกำมะถันทั้งหมดในส่วนน้ำมันปิโตรเลียม ซึ่งเป็นผลที่สามารถยอมรับได้ กระบวนการออกซิเดชันไม่มีผลเสียใดๆต่อการกลั่นและสมบัติเฉพาะอื่นๆของน้ำมันปิโตรเลียม

Shujiro, O. และคณะ [18] ทำการศึกษาการกำจัดกำมะถันออกจาก light gas oil (LGO) และ vacuum gas oil (VGO) ด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ร่วมกับกรดฟอร์มิคที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส ณ เวลาต่างกันและตามด้วยการสกัดโดยใช้ acetonitrile (ACN) และ N,N-dimethylformamide (DMF) จากการทดลองพบว่า สารประกอบซัลเฟอร์ใน LGO และ VGO จะถูกออกซิเดชันจนเหลือเพียง 0.01 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของซัลเฟอร์ โดยการตรวจวัด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ด้วย GC-FPD และ การพิสูจน์ด้วย FT-IR พบว่าใน LGO และ VGO ที่ถูกออกซิไดซ์จะมีซัลโฟนเกิดขึ้น ตัวทำละลายที่มีประสิทธิภาพดีที่สุดในการสกัดสารประกอบซัลเฟอร์คือ DMF

ชลธิชา จารุประทัย และคณะ [12] ทำการศึกษาการกำจัดกำมะถันในน้ำมันดีเซลหมุนเร็ว ด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นสารออกซิแดนท์ และใช้กรดอินทรีย์เป็นตัวทำละลาย จากการทดลองพบว่า กำมะถันในน้ำมันดีเซลจะถูกออกซิไดซ์เป็นซัลโฟนและซัลฟอกไซด์ โดยกรดฟอร์มิกจะให้ร้อยละการกำจัดกำมะถันสูงกว่าการใช้กรดแอซิติก สภาวะที่เหมาะสมสำหรับการกำจัดกำมะถันคือ ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เข้มข้นร้อยละ 30 โดยปริมาตร กรดฟอร์มิกเข้มข้น 10 โมลต่อลิตร ที่เวลาของปฏิกิริยา 90 นาที โดยสามารถลดปริมาณกำมะถันได้ถึงร้อยละ 48.19 ขณะที่ค่าความร้อนจะเพิ่มขึ้นตามปริมาณกำมะถันที่ถูกกำจัด

Lanju, C. และคณะ [19] ทำการศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชันของไทโอเฟน (thiophenes) บนซิลิกาเจลด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ซึ่งเป็นตัวออกซิไดซ์ และใช้กรดฟอร์มิกเป็นตัวทำละลาย ซึ่งไทโอเฟน (C_4H_4S), และ 3-methylthiophene (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 ซึ่งจะพบว่ามีควมว่องไวมากต่อระบบที่ใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และกรดฟอร์มิก ในขณะที่ซิลิกาเจลที่ไม่มีการเติมออกไซด์ของโลหะจะว่องไวน้อย กระบวนการกำจัด C_4H_4S และ 3-MC $_4$ H $_4$ S สามารถปรับปรุงให้ดีขึ้นโดยการเพิ่มอุณหภูมิ แต่จะลดลงเมื่อมีการเติมสารพวกโอเลฟิน (olefin) โดยอัตราการกำจัดกำมะถันจากแก๊สโซลีนจะมีปริมาณกำมะถันเหลือเพียง 524 mg/ml หรือทำการกำจัดได้ถึงร้อยละ 90 ของปริมาณกำมะถันทั้งหมด

Wan Azelee, W.A.B. และคณะ [20] ได้ศึกษาเพื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพของปฏิกิริยาออกซิเดทีฟซัลเฟอร์ไรเซชัน (Oxidative Desulfurization; ODS) กับปฏิกิริยาไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชัน (Hydrodesulfurization; HDS) ในกระบวนการกำจัดกำมะถัน โดยจากการศึกษาพบว่าตัวสกัดทำละลาย, ตัวออกซิไดซ์ (oxidant), ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็น bimetallic oxide, อัตราส่วนของการเจือและอุณหภูมิแคลไซน์มีอิทธิพลต่อกระบวนการกำจัดกำมะถัน และยังพบว่าไดเมทิลฟอร์มามิด (Dimethylformamide) และไฮโดรเปอร์ออกไซด์ (hydroperoxide) เป็นตัวสกัดทำละลายและตัวออกซิไดซ์ที่ดี โดยถูกนำมาทดสอบการกำจัดกำมะถันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน เช่น เหล็ก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

แมงกานีส โมลิบดินัม ดีบุก สังกะสี โคบอลต์ เป็นต้น จากการทดลองพบว่าความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาเรียงจากมากไปน้อย ดังนี้ $Mo > Mn > Sn > Fe \approx Co > Zn$ นอกจากนั้นมีการพัฒนาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการเจือโมลิบดินัม ในอัตราส่วน 10:90 ใช้อุณหภูมิแคลไซน์ที่ 500 องศาเซลเซียส พบว่า $4.35\%WO_3/16.52\%MoO_3/Al_2O_3$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุดภายใต้สภาวะที่เหมาะสมของงานวิจัย โดยสามารถก่ามะถันได้ในปริมาณที่สูง และตัวเร่งปฏิกิริยามีความคงทนซึ่งสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ในปฏิกิริยาออกซิเดทีฟดีซัลเฟอร์ไรเซชัน จากการศึกษาวิจัยนี้จึงตั้งสมมติฐานว่าปฏิกิริยาออกซิเดชันมีอะตอมนิวคลีโอไฟล์ของก่ามะถันอะตอมเข้าทำปฏิกิริยากับ peroxo บนตัวเร่งปฏิกิริยา $WO_3/MoO_3/Al_2O_3$

Garcia-Gutierrez, J.L. และคณะ [21] ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนบน ตัวรองรับสำหรับกระบวนการออกซิเดทีฟดีซัลเฟอร์ไรเซชัน (Oxidative desulfurization; ODS) โดยมีไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เป็นตัวออกซิไดซ์ การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาใช้วิธีการดูดซับของทั้งสแตนจากสารละลายทั้งสแตน (VI) ออกไซด์ (tungsten (VI) oxide), ทั้งสติกแอซิด (tungstic acid), แอมโมเนียมทั้งสแตต (ammonium tungstate), แอมโมเนียมเมตาทั้งสแตต (ammonium metatungstate) และฟอสโฟทั้งสติกแอซิด (phosphotungstic acid) บนตัวรองรับแตกต่างกัน ได้แก่ อลูมินา, ซิลิกา, ไททาเนีย, ไททาเนีย-อลูมินา และเซอร์โคเนีย (zirconia) จากการทดลองพบว่าประสิทธิภาพในการก่ามะถันออกจากร้ำมันดีเซลได้ผลสูงสุดถึง 93.8 ppmw (ร้อยละ 70.7) โดยใช้ปฏิกิริยาออกซิเดชัน (oxidation) ภายใต้สภาวะเหมาะสมและใช้ตัวสกัดทำลายอะซีโตไนไตรล์ (acetonitrile) ซึ่งพบว่าปัจจัยแหล่งที่มาของทั้งสแตน ตัวรองรับและความเข้มข้นของสารละลายทั้งสแตนที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดล้วนมีอิทธิพลต่อการกำจัดก่ามะถันในน้ำมันดีเซล

กชกร วิวัฒน์ และคณะ [22] ศึกษาการกำจัดก่ามะถันในน้ำมันดีเซลหมุนเร็วด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยใช้ทั้งสแตนออกไซด์บนซิลิกาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นสารออกซิแดนซ์ และกรดฟอร์มิคเป็นตัวทำลาย ตัวแปรที่มีผลต่อการกำจัดก่ามะถันและค่าความร้อน ได้แก่ อุณหภูมิในการแคลไซน์ ตัวเร่งปฏิกิริยา (500, 600 และ 700 องศาเซลเซียส) ปริมาณออกไซด์ของทั้งสแตนบนซิลิกา (10, 15 และ 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (30, 50 และ 70 องศาเซลเซียส) และ เวลาในการทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน (30, 60, 90 และ 120 นาที) โดยจะทำการทดลอง กับน้ำมันดีเซลตัวอย่างที่เตรียมไว้จากการผสม ไดเบนโซไทโอฟิน เพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมในการกำจัดก่ามะถันในน้ำมันดีเซลหมุนเร็วจากการทดลอง พบว่าอุณหภูมิในการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยา 700 องศาเซลเซียส ปริมาณออกไซด์ของทั้งสแตนบนซิลิกาที่ 15 เปอร์เซ็นต์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โดยน้ำหนัก และอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน 50 องศาเซลเซียส เป็นสภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการกำจัดกำมะถันออกจากน้ำมันดีเซลหมุนเร็ว สำหรับเวลาในการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันพบว่าเวลาในการทำปฏิกิริยาตั้งแต่ 30 ถึง 120 นาที ให้ประสิทธิภาพในการกำจัดกำมะถันที่ใกล้เคียงกัน และเมื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในการกำจัดกำมะถันออกจากน้ำมันดีเซลหมุนเร็ว พบว่าทั้งสแตนออกไซด์บนซิลิกาให้ประสิทธิภาพในการกำจัดกำมะถันที่ดีกว่าเหล็กออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์

Kim, M.J. และคณะ [23] ทำการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ในการกำจัดซัลเฟอร์ไดออกไซด์ออกจากสารประกอบซัลโฟน ที่เป็นผลพลอยได้จากกระบวนการกำจัดกำมะถันด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยตัวแปรที่มีผลต่อตัวเร่งปฏิกิริยาเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ ได้แก่ อัตราส่วนแมกนีเซียมต่ออะลูมิเนียม อุณหภูมิที่ใช้ในการอบ และการเผา ซึ่งสามารถตรวจวัดหาเอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาได้จากเครื่องมือวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) กล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด (SEM) การวิเคราะห์พื้นที่ผิวด้วยเทคนิค Brunauer-Emmett-Tekker (BET) และการวิเคราะห์อุณหภูมิในการคายซับของคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂-TPD) พบว่าสภาวะที่เหมาะสมของตัวเร่งปฏิกิริยาเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ที่ทำให้เกิดการสลายตัวของสารประกอบซัลโฟนที่ดีที่สุด คือ มีอัตราส่วนของแมกนีเซียมต่ออะลูมิเนียมอยู่ที่ 2 หรือ 3 และใช้อุณหภูมิในการอบที่ 150 องศาเซลเซียส เป็นผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์มีประสิทธิภาพและเสถียรภาพสูงที่สุดต่อการกำจัดซัลเฟอร์ไดออกไซด์ออกจากสารประกอบซัลโฟนด้วยกระบวนการกำจัดกำมะถันออกจากน้ำมันดีเซลด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชัน

Jorge, P. และคณะ [24] ทำการศึกษาการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันของไดเบนโซโทโอฟินด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่อุณหภูมิ 333 เคลวิน โดยการใช้ไฮโดรทาล์ซัลและแมกนีเซียมแลนทานัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และใช้ในไตรล์หรือเมทานอลเป็นตัวทำละลาย พบว่าไฮโดรทาล์ซัลจะมีประสิทธิภาพการทำงานดีขึ้น เมื่อนำไปเผาและคืนตัวด้วยการดูดน้ำกลับเข้าไปใหม่ (rehydration) ในสารกลุ่มไนไตรล์ พบว่าอะซิโตนไนไตรล์เป็นตัวทำละลายที่ดีที่สุด ในขณะที่เมทานอลจะให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ต่ำกว่า ในส่วนการสลายตัวของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นออกซิเจนจะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูงกว่า 353 เคลวิน ซึ่งปฏิกิริยานี้ไม่สามารถเกิดขึ้นได้ถ้าไม่มีไนไตรล์เป็นองค์ประกอบ และสามารถเกิดปฏิกิริยาได้เร็วขึ้น ถ้ามีการใช้แมกนีเซียมแลนทานัมที่มีส่วนผสมของออกไซด์ร่วมด้วย และในการสลายตัวของสารตัวกลางอิมิโนเปอร์แอซิดให้กลายเป็นไนไตรล์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเบสร่วมกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ประสิทธิภาพการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาจะแปรผันตาม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อัตราส่วนของแมกนีเซียมต่ออะลูมิเนียม เพราะเมื่ออัตราการสลายตัวของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ลดลง ความเป็นเบสของตัวเร่งปฏิกิริยาจะลดลงด้วย

Alina-livia, M. และคณะ [25] ทำการศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของไทโอเฟน (thiophene) และไทโออีเทอร์ (thioether) โดยใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นตัวออกซิแดนท์ ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียสและความดันบรรยากาศ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ศึกษาประกอบด้วย V และ Mo บนตัวรองรับเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ ซึ่งสามารถเตรียมได้โดยการแลกเปลี่ยนไอออนโดยตรงกับ metal-oxoanions เช่น $V_2O_7^{4-}$, $V_{10}O_{28}^{6-}$, MoO_4^{2-} และ $Mo_7O_{24}^{6-}$ เลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ ประกอบด้วยอะตอมของ Mg และ Al ที่อยู่ในชั้นบรูไซต์ (brucite layer) โดยตัวเร่งปฏิกิริยาทุกตัวต่างมีความไวและความจำเพาะในการเลือกเกิดปฏิกิริยาซิลฟอกซิเดชัน (silfoxidation reaction) ต่างกัน แต่อย่างไรก็ตามตัวเร่งปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นได้ดีหรือไม่ ขึ้นอยู่กับลักษณะของไอออนลบที่เข้าแทรกในช่องว่างระหว่างชั้น (interlayer) ซึ่งจากการทดลองพบว่า Mo บนตัวรองรับเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ มีความว่องไวและความเสถียรมากกว่า V ส่วนความสามารถในการเปลี่ยนสารประกอบกำมะถัน จะขึ้นอยู่กับความสามารถในการให้อิเล็กตรอน (nucleophile) ของสาร พบว่าได้ผลดังนี้ benzothiophene < dibenzothiophene < diphenyl-sulfide < benzyl-phenyl-sulfide < methyl-phenyl-sulfide

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นอนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 3

วิธีการดำเนินงานวิจัย

3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์

1. ปีกเกอร์ ขนาด 50, 100, 250 และ 600 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. ครุชชีเบล
7. แท่งแม่เหล็ก
8. ชุดกรองแบบลดความดัน
9. เครื่องชั่งไฟฟ้า 4 ตำแหน่ง
10. เครื่องให้ความร้อนที่สามารถปั่นกวนได้
11. เตอบ ยี่ห้อ Memmert
12. เตเผา ยี่ห้อ Chavachote
13. เครื่อง Stirred Reactor (PARR Series 4520 Bench Top Reactor 1 L)
14. เครื่อง Automatic Bomb Calorimeter (IKA-C2000)
15. เครื่อง Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometer (WD-XRF)
16. เครื่อง X-ray Diffraction (XRD); Model D8 Advance, Siement
17. เครื่อง Scanning Electron Microscopy (SEM); LEO 1450 VP
18. เครื่อง N₂ adsorption desorption (BET method); Autosorb-1C Surface Area and Pore Size Analyzer

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.2 สารเคมี

1. แมกนีเซียมไนเตรตเฮกซะไฮเดรต ($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) เกรตวิเคราะห์ จากบริษัท Panreac
2. อะลูมิเนียมไนเตรตโนนะไฮเดรต ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) เกรตวิเคราะห์ จากบริษัท Panreac
3. โซเดียมทังสเตท (VI) ไดไฮเดรต ($Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$) เกรตวิเคราะห์ จากบริษัท Carlo Erba
4. โซเดียมคาร์บอเนต (sodium carbonate, Na_2CO_3) เกรตวิเคราะห์ จากบริษัท Carlo Erba
5. โซเดียมไฮดรอกไซด์ (sodium hydroxide, NaOH) เกรตวิเคราะห์ จากบริษัท Carlo Erba
6. ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (hydrogen peroxide, H_2O_2) เกรตวิเคราะห์ จากบริษัท Carlo Erba
7. อะซิโตไนไทรล์ (Acetonitrile, CH_3CN) เกรตวิเคราะห์ จากบริษัท Fisons
8. ไดเบนโซไทโอฟีน (dibenzothiophene, $C_{12}H_8S$) เกรตวิเคราะห์ จากบริษัท ACROS
9. น้ำมันดีเซลหมุนเร็วจากสถานีบริการน้ำมันบางจาก
10. อะซีโตน (Acetone, C_3H_6O) เกรตวิเคราะห์ จากบริษัท QRèC New Zealand
11. พาราฟินออยล์ (Paraffin Oil)
12. น้ำกลั่น

3.3 วิธีการทดลอง

ในการทดลองนี้จะกำจัดสารประกอบกำมะถัน นั่นคือไดเบนโซไทโอฟีนในน้ำมันดีเซล ด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยใช้ Layered Double Hydroxides (LDH) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จากนั้นนำน้ำมันดีเซลไปตรวจสอบหาปริมาณสารประกอบกำมะถันที่เหลืออยู่

3.3.1 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

3.3.1.1 การสังเคราะห์ MgAl-LDH

สารเคมี

1. แมกนีเซียมไนเตรตเฮกซะไฮเดรต ($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$)
2. อะลูมิเนียมไนเตรตโนนะไฮเดรต ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$)
3. โซเดียมคาร์บอเนต (sodium carbonate, Na_2CO_3)
4. โซเดียมไฮดรอกไซด์ (sodium hydroxide, NaOH)
5. พาราฟินออยล์ (Paraffin Oil)

วิธีการสังเคราะห์ MgAl-LDH

1. ทำการสังเคราะห์ MgAl-LDH ที่อัตราส่วนโดยโมล Mg : Al เท่ากับ 1 : 1 โดยการชั่งแมกนีเซียมไนเตรตเฮกซะไฮเดรต ($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) 12.8 กรัม (0.025 โมล) และชั่งอะลูมิเนียมไนเตรตโนนะไฮเดรต ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) 18.75 กรัม (0.025 โมล) ลงในบีกเกอร์ขนาด 250 มิลลิลิตร เติมน้ำกลั่น 100 มิลลิลิตร ใช้แท่งแก้วคนสารจนละลายเป็นเนื้อเดียวกัน
2. ชั่งโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) 8.8 กรัม (0.22 โมล) และชั่งโซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3) 6.36 กรัม (0.06 โมล) ลงในบีกเกอร์ขนาด 600 มิลลิลิตร เติมน้ำกลั่น 200 มิลลิลิตร ใช้แท่งแก้วคนสารจนละลายเป็นเนื้อเดียวกัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3. นำสารละลายเกลือโลหะผสมที่เตรียมได้จากข้อ 1. เติมนลงในบิวเรต แล้วนำไปหยดลงในสารละลายเบสผสมที่เตรียมได้จากข้อ 2. พร้อมกับทำการปั่นกววนตลอดเวลาจนกว่าสารที่เตรียมได้จากข้อ 1. หมด

4. เทสารผสมที่เตรียมได้จากข้อ 3. ลงในขวดก้นกลมขนาด 500 มิลลิลิตร ทำการรีฟลักซ์ (reflux) ที่ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ทิ้งให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง

5. ทำการกรองแบบลดความดัน แล้วล้างตะกอนด้วยน้ำกลั่นจนมีสภาพเป็นกลาง

6. นำตะกอนที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง

7. นำตะกอนไปแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง หลังจากนั้นเก็บ MgAl-LDH ที่สังเคราะห์ได้ในเดซิเคเตอร์

8. นำ MgAl-LDH ที่เตรียมได้ไปวิเคราะห์คุณสมบัติด้วยเทคนิค XRD, XRF, BET และ SEM

9. ทำการสังเคราะห์ MgAl-LDH ในอัตราส่วน 2:1 3:1 และ 4:1 โดยชั่งแมกนีเซียมไนเตรต เฮกซะไฮเดรต 25.6, 38.4 และ 51.2 กรัม ตามลำดับ จากนั้นทำตามขั้นตอนข้อ 1. ถึงข้อ 7.

3.3.1.2 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา MgAl-LDH ที่ปรับปรุงด้วยทังสเตทไอออน (W-MgAl-LDH)

สารเคมี

1. โซเดียมทังสเตท (VI) ไดไฮเดรต ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

2. โซเดียมไฮดรอกไซด์ (sodium hydroxide, NaOH)

3. MgAl-LDH ที่เตรียมได้จาก ข้อ 3.3.1.1

วิธีการสังเคราะห์ W-MgAl-LDH

1. ชั่งโซเดียมทังสเตท (VI) ไดไฮเดรต ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 0.0897 กรัม (ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก) ลงในบีกเกอร์ขนาด 100 มิลลิลิตร เติมน้ำกลั่น 75 มิลลิลิตร ใช้แท่งแก้วคนจนโซเดียมทังสเตท (VI) ไดไฮเดรต ละลายจนหมด

2. ชั่ง MgAl-LDH จำนวน 5 กรัม ลงในบีกเกอร์ขนาด 500 มิลลิลิตร เติมน้ำกลั่น 75 มิลลิลิตร จากนั้นทำการปั่นกววนโดยควบคุมอุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

3. นำสารละลายโซเดียมทังสเตท (VI) ไดไฮเดรต ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ที่เตรียมได้จาก ข้อ 1. เทลงในสารละลาย MgAl-LDH ที่เตรียมได้จากข้อ 2. จากนั้นทำการปั่นกววนโดยควบคุมอุณหภูมิที่ 70 องศาเซลเซียส และ pH ประมาณ 9.5-10 (ควบคุม pH ด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์) เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

4. ทำการกรองแบบลดความดัน แล้วล้างตะกอนด้วยน้ำกลั่นจนมีสภาพเป็นกลาง

5. นำตะกอนที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง แล้วเก็บตัวเร่งที่สังเคราะห์ได้ในเดซิเคเตอร์

6. เพื่อศึกษาปริมาณของทังสเตทไอออน ทำการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา W-MgAl-LDH ซึ่งเปลี่ยนปริมาณทังสเตทไอออนเป็นร้อยละ 5, 10, และ 15 โดยน้ำหนัก โดยชั่งโซเดียมทังสเตท (VI) ไดไฮเดรต 0.4484, 0.8967 และ 1.345 กรัม ตามลำดับ แล้วทำตามขั้นตอนจากข้อ 1. ถึง ข้อ 5.

7. นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ไปวิเคราะห์คุณสมบัติด้วยเทคนิค XRD, XRF, BET และ SEM

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.3.2 การเตรียมสารเคมี

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)

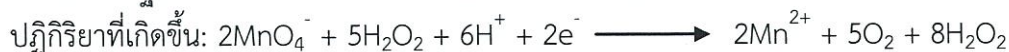
วิธีหาความเข้มข้น

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

$$\begin{aligned} \frac{1}{5} (\text{จำนวนโมลของ H}_2\text{O}_2) &= \frac{1}{2} (\text{จำนวนโมลของ KMnO}_4) \\ \frac{1}{5} (\text{C}_{\text{H}_2\text{O}_2} \times \text{V}_{\text{H}_2\text{O}_2}) &= \frac{1}{2} (\text{C}_{\text{KMnO}_4} \times \text{V}_{\text{KMnO}_4}) \\ \frac{1}{5} (\text{C}_{\text{H}_2\text{O}_2} \times 25) &= \frac{1}{2} (0.1 \times 40.18) \\ \text{C}_{\text{H}_2\text{O}_2} &= 0.4018 \text{ โมลาร์} \end{aligned}$$

สารละลายที่นำมาไทเทรตเจือจาง 25 เท่า

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

แปลงจากโมลาร์เป็นร้อยละ

$$\begin{aligned} \text{C} &= \frac{10DX}{M} \\ X &= \frac{CM}{10D} \\ X &= \frac{10.0450 \text{ โมลาร์} \times 34 \text{ กรัมต่อโมล}}{10 \times 1.1335 \text{ กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร}} \\ X &= 30.13 \% \end{aligned}$$

ดังนั้น สารละลาย H_2O_2 มีความเข้มข้นประมาณ 30% โดยมวล

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.3.3 การกำจัดกำมะถันจากน้ำมันดีเซลด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยใช้ MgAl-LDH และ W-MgAl-LDH เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

1. เตรียมน้ำมันดีเซลตัวอย่างโดยชั่งไดเบนโซไทโอเฟน (dibenzothiophene) 0.2706 กรัม ลงในน้ำมันดีเซล 100 กรัม (ความเข้มข้นกำมะถันในน้ำมันดีเซลเท่ากับ 516 ppmw) จากนั้นใช้ แท่งแก้วคนจนกระทั่งผลึกไดเบนโซไทโอเฟนละลายจนหมด

2. ปิเปตอะซิโตไนไตรล์ (Acetonitrile, CH_3CN) จำนวน 20 มิลลิลิตร จากนั้นปิเปต ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เข้มข้นร้อยละ 30 โดยน้ำหนัก ปริมาตร 2 มิลลิลิตร ใส่ลงในบีกเกอร์ขนาด 50 มิลลิลิตร และชั่งตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม

3. เทน้ำมันดีเซลที่ผสมไดเบนโซไทโอเฟนใส่ลงในถังปฏิกรณ์ (รูปที่ 3.1) จากนั้นเติมสารทั้งหมดที่เตรียมไว้ในข้อ 2. ลงในถังปฏิกรณ์

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

5. เมื่อครบกำหนดเวลาของปฏิกิริยาแล้วทำการตั้งค่าเครื่องควบคุมให้อุณหภูมิ อยู่ที่ 30 องศาเซลเซียส เพื่อให้สารเย็นตัวลง และปิดใบพัดปั่นกวน

6. นำสารละลายจากถังปฏิกรณ์ไปกรองแบบลดความดันเพื่อแยกตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้ กระดาษกรองเบอร์ 42 จากนั้นนำน้ำมันที่ผ่านการกรองไปใส่กรวยแยก ทิ้งไว้จนสารละลายแยกชั้น ไฮสารละลายส่วนล่างคือ น้ำมันดีเซล เก๊ปไว้ และไฮสารละลายชั้นบนทั้ง

7. ปรับ pH สารละลายในกรวยแยกให้เป็นกลางด้วยสารละลายโซเดียมคาร์บอเนต เข้มข้น 1 โมลาร์ (เพื่อสะเทินกรดที่ปะปนกับน้ำมันดีเซล) ลงไปแล้วเขย่าเบาๆ จนได้สารละลายเป็น กลางโดยตรวจวัดด้วยกระดาษ universal indicator จะเกิดตะกอนขาวแยกชั้นออกมาไฮตะกอนและ สารละลายส่วนล่างทิ้งไป

8. นำชั้นน้ำมันใส่ในบีกเกอร์แล้วเติมแมกนีเซียมซัลเฟตที่ปราศจากน้ำลงไปประมาณ 3 กรัม ใช้แท่งแก้วคนแล้วปิดด้วยกระดาษฟอยล์ ทิ้งไว้ 1 ชั่วโมง (เพื่อคูดน้ำที่ปะปนมากับน้ำมันตัวอย่าง)

9. นำชั้นน้ำมันในบีกเกอร์มากรองแบบลดความดันเพื่อแยกแมกนีเซียมซัลเฟตออกไป จากนั้นนำน้ำมันมาสกัดด้วยอะซิโตไนไตรล์ จำนวน 2 ครั้ง ครั้งละ 10 มิลลิลิตร แล้วเก็บน้ำมันที่ได้ลงในขวดสีชาเพื่อนำไปวิเคราะห์ปริมาณสารประกอบกำมะถัน

10. ทำการทดลองซ้ำจากข้อ 1. ถึงข้อ 9. โดยเปลี่ยนตัวแปร ซึ่งได้แก่ อัตราส่วนโดยโมลของ Mg : Al ใน LDH ปริมาณของทั้งสเตทไอออน และอุณหภูมิของปฏิกิริยา โดยสภาวะการทดลอง ทั้งหมดแสดงดังตารางที่ 3.3 - 3.5

12. สำหรับการทดลองในตารางที่ 3.6 เป็นการศึกษาการนำตัวเร่งปฏิกิริยา W-MgAl-LDH กลับมาใช้ใหม่ โดยมีรายละเอียดวิธีทดลองดังนี้

12.1 หลังจากกรองแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากของผสมในถังปฏิกรณ์แล้ว (ข้อที่ 6. ใน หัวข้อ 3.3.3) นำตัวเร่งปฏิกิริยาไปล้างด้วยอะซิโตไนไตรล์เพื่อชะล้างน้ำมันดีเซลให้ออกไป

12.2 อบตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง

12.3 นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่อบแล้ว ไปเร่งปฏิกิริยาในการทดลองครั้งต่อไป โดยในงานวิจัย นี้จะนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปใช้ซ้ำจำนวน 3 ครั้ง เพื่อศึกษาถึงความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 3.1 เครื่องปฏิกรณ์แบบปั่นกวน (PARR-Stirred Reactor) [26]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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 การวิเคราะห์หาปริมาณสารประกอบกำมะถันที่เหลือและค่าความร้อนของน้ำมัน

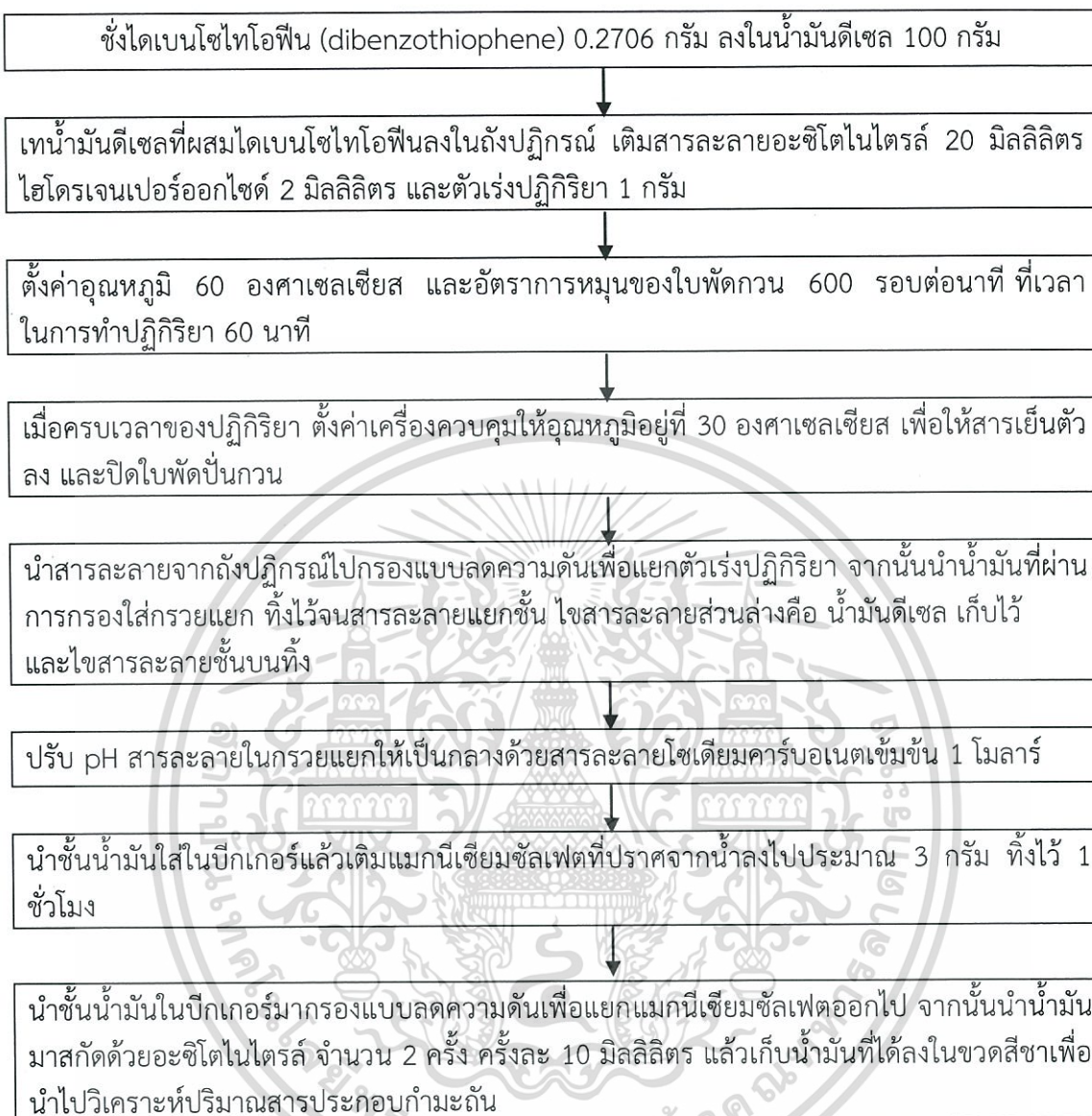
ดีเซล

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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

แผนภาพขั้นตอนการทดลองแสดงได้ดังนี้



รูปที่ 3.2 แผนภาพขั้นตอนการทดลองการกำจัดสารประกอบกำมะถันจากน้ำมันดีเซลตัวอย่างด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชัน

3.4 ปัจจัยที่ทำการศึกษา

การทดลองนี้จะศึกษาตัวแปรที่มีผลต่อการกำจัดกำมะถันออกจากน้ำมันดีเซลหมุนเร็ว โดยใช้ MgAl-LDH และ MgAl-LDH ที่ปรับปรุงด้วยทั้งสเตทไอออน (W-MgAl-LDH) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ในแต่ละการทดลอง จะศึกษาผลของอัตราส่วนแมกนีเซียมต่ออะลูมิเนียมที่ใช้ในการสังเคราะห์ MgAl-LDH ปริมาณของทั้งสเตทไอออน และ อุณหภูมิของปฏิกิริยา ที่มีผลต่อการกำจัดกำมะถันในน้ำมันดีเซลรวมทั้งการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ ดังแสดงสภาวะการทดลองในตารางที่ 3.3 - 3.7

ตารางที่ 3.3 สภาวะในการศึกษาผลของอัตราส่วนแมกนีเซียมต่ออะลูมิเนียมใช้ในการสังเคราะห์ MgAl-LDH ที่มีต่อการกำจัดกำมะถันจากน้ำมันดีเซล

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อัตราส่วนโดยโมล Mg : Al	การแคลไซน์	อุณหภูมิของ ปฏิกิริยา (องศาเซลเซียส)	เวลาในการทำ ปฏิกิริยา (นาที)
MgAl-LDH	1 : 1	แคลไซน์ที่ 450 องศาเซลเซียส	60	60
	2 : 1			
	3 : 1			
	4 : 1			

ตารางที่ 3.4 สภาวะในการศึกษาผลปริมาณของทั้งสเตทไอออนที่ใช้ปรับปรุง MgAl-LDH ที่มีต่อการกำจัดกำมะถันจากน้ำมันดีเซล

ตัวเร่งปฏิกิริยา	% โดยน้ำหนักของ ทั้งสเตทไอออน	อุณหภูมิของปฏิกิริยา (องศาเซลเซียส)	เวลาในการทำปฏิกิริยา (นาที)
MgAl-LDH ที่กำจัด กำมะถันได้สูงสุด จากตารางที่ 3.3	1	60	60
	5		
	10		
	15		

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 3.5 สภาวะในการศึกษาผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อการกำจัดกำมะถันจากน้ำมันดีเซล

ตัวเร่งปฏิกิริยา	% โดยน้ำหนักของ ทั้งสเททไอออน	อุณหภูมิของปฏิกิริยา (องศาเซลเซียส)	เวลาในการทำปฏิกิริยา (นาที)
W-MgAl-LDH	เลือกจากตารางที่ 3.4 ที่กำจัดกำมะถันได้สูงสุด	50	60
		60	
		70	

ตารางที่ 3.6 สภาวะในการศึกษาการนำตัวเร่งปฏิกิริยา W-MgAl-LDH กลับมาใช้ใหม่

ตัวเร่งปฏิกิริยา	% โดยน้ำหนัก ของทั้งสเทท ไอออน	อุณหภูมิของ ปฏิกิริยา (องศาเซลเซียส)	เวลาในการทำ ปฏิกิริยา (นาที)	จำนวนครั้งที่นำ ตัวเร่งปฏิกิริยา กลับมาใช้ซ้ำ
W-MgAl-LDH	เลือกจากตารางที่ 3.4 ที่กำจัดกำมะถัน ได้สูงสุด	60	60	1
				2
				3

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.5 การวิเคราะห์ค่าความร้อน (Heating value)



รูปที่ 3.3 แสดงเครื่อง Automatic bomb calorimeter (IKA C2000) [27]

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 ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 4

ผลการวิจัยและการอภิปรายผล

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการกำจัดกำมะถันออกจากน้ำมันดีเซลด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยใช้ MgAl-LDH และ MgAl-LDH ที่ปรับปรุงด้วยทังสเตทไอออน (W-MgAl-LDH) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นสารออกซิแดนท์ โดยศึกษาถึงตัวแปรต่างๆที่มีผลต่อปริมาณกำมะถันที่ถูกกำจัดออกจากน้ำมันดีเซล ซึ่งได้แก่ อัตราส่วนโดยโมลของแมกนีเซียมต่ออะลูมิเนียมใน MgAl-LDH ปริมาณของทังสเตทไอออนที่เติมลงใน MgAl-LDH อุณหภูมิของปฏิกิริยา และการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่

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 เพื่อให้เห็นถึงประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา จึงทำการจำลองน้ำมันดีเซลเหมือนน้ำมันดีเซลก่อนกำจัดกำมะถันที่มีปริมาณกำมะถันในช่วง 465-516 ppmw โดยผสมด้วยไดเบนโซไทโอฟีน (Dibenzothiophene , DBT) น้ำมันดีเซลจำลอง จะทำการตรวจวัดปริมาณกำมะถันด้วยเทคนิค 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

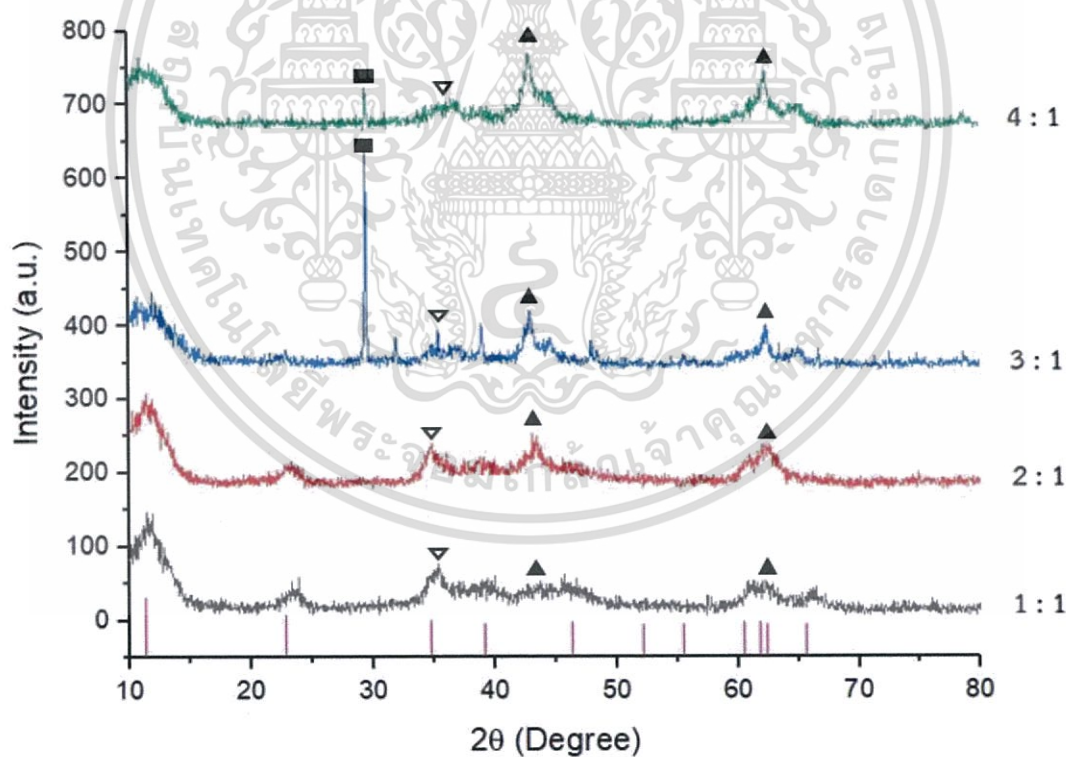
4.2 ผลของตัวแปรที่มีต่อการกำจัดกำมะถันออกจากน้ำมันดีเซล

4.2.1 ผลของอัตราส่วนโดยโมลของแมกนีเซียมต่ออะลูมิเนียมใน MgAl-LDH

ตัวเร่งปฏิกิริยา MgAl-LDH ที่สังเคราะห์โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของ Mg ต่อ Al เป็น 1:1, 2:1, 3:1 และ 4:1 จะถูกนำมาใช้เร่งปฏิกิริยาออกซิเดชัน ซึ่งในขั้นแรกจะต้องทำการพิสูจน์เอกลักษณ์และศึกษาคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้เทคนิค XRD, XRF, BET และ SEM

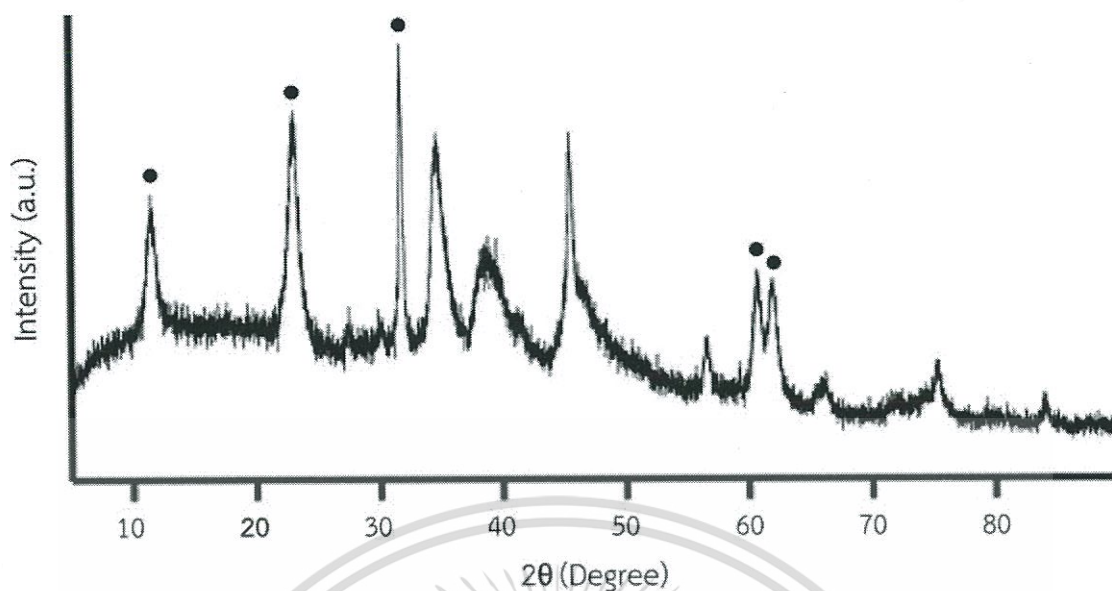
โครงสร้างและความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา MgAl-LDH สามารถวิเคราะห์ได้จากเทคนิคการเลี้ยวเบนโดยใช้รังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction Spectrophotometer, XRD) ซึ่งแสดงผลดังรูปที่

4.1



รูปที่ 4.1 รูปแบบ XRD แสดงโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา MgAl-LDH อัตราส่วน 1:1, 2:1, 3:1 และ 4:1 ที่แคลเซียมในอุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส (▲) MgO (■) $Al_2Mg_{0.3}O_4$ (▼) Al_2O_3

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.2 รูปแบบ XRD ของ MgAl-LDH ที่ไม่ผ่านการแคลไซน์ [25] (●) hydrotalcite Mg-Al

พิจารณารูปแบบ XRD ของ MgAl-LDH แคลไซน์ที่ 450°C (รูปที่ 4.1) เปรียบเทียบกับ MgAl-LDH ที่ไม่ผ่านการแคลไซน์ (รูปที่ 4.2) จะเห็นได้ว่า MgAl-LDH ที่ไม่ผ่านการแคลไซน์ พบพีคที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 11° , 23° , 34° และ 61° ซึ่งเป็นพีคเอกลักษณ์ของ hydrotalcite Mg-Al ที่มีโครงสร้างเป็นชั้น (layer) $([\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2]^{x+}(\text{CO}_3^{2-})_{x/2})$ เมื่อทำการแคลไซน์ MgAl-LDH ที่อุณหภูมิ 450°C จะเห็นว่าพีคที่มุม 2θ เท่ากับ 23° และ 34° หายไป พีคที่ 11° มี intensity ต่ำลง ปรากฏพีคเอกลักษณ์ของ MgO ที่มุม 2θ เท่ากับ 43° และ 63° และพีคเอกลักษณ์ของ Al_2O_3 ที่มุม 2θ เท่ากับ 37° ดังนั้นจึงกล่าวได้ว่า MgAl-LDH (รูปที่ 4.1) เกิดการพังทลายของโครงสร้างที่เป็นชั้นเมื่อนำไปแคลไซน์ และเกิดผลึกของ MgO และ Al_2O_3 ขึ้น โดยพีคเอกลักษณ์ของ MgO จะมี intensity สูงขึ้นและพีคของ Al_2O_3 มี intensity ต่ำลง เมื่อเพิ่มอัตราส่วน Mg/Al จาก 1:1 เป็น 4:1

ที่อัตราส่วนโดยโมลของ Mg/Al เท่ากับ 3:1 และ 4:1 พบพีคที่แสดงความเป็นผลึกของ mixed oxide ของ Mg และ Al ($\text{Al}_2\text{Mg}_{0.3}\text{O}_4$) ที่ตำแหน่ง $2\theta = 29.48^{\circ}$ [28] โดยสังเกตได้ว่ารูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา MgAl-LDH ที่อัตราส่วนโดยโมลของ Mg/Al เท่ากับ 3:1 มี Intensity ของพีคชั้นสูงกว่าที่อัตราส่วนโดยโมลของ Mg/Al เท่ากับ 4:1 ดังจึงสรุปได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยา MgAl-LDH ที่อัตราส่วนโดยโมลของ Mg/Al เท่ากับ 3:1 ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความเป็นผลึกมากที่สุด

นอกจากการตรวจสอบความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา MgAl-LDH ที่อัตราส่วนต่างๆ แล้ว พื้นที่ผิวจำเพาะ และปริมาตรรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาก็เป็นอีกคุณสมบัติหนึ่งที่สำคัญ ซึ่งทำการวิเคราะห์โดยใช้เทคนิคการดูดซับ-คายซับแก๊สไนโตรเจน (Nitrogen Adsorption-Desorption; BET Surface Area Analyzer) ซึ่งแสดงผลดังตารางที่ 4.3

ตารางที่ 4.3 พื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา MgAl-LDH ที่อัตราส่วนโดยโมล Mg:Al ต่างๆ ซึ่งผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อัตราส่วนโดยโมล Mg : Al	S_{BET} (m^2/g)	Pore volume (cm^3/g)	Crystalline size ของ MgO (nm)
MgAl-LDH	1 : 1	103.80	0.1371	0.1839
	2 : 1	121.97	0.5875	0.2167
	3 : 1	192.64	0.7206	0.3049
	4 : 1	123.92	0.1559	0.4805

จากตารางที่ 4.3 เมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของ Mg:Al ของตัวเร่งปฏิกิริยา MgAl-LDH จาก 1:1 เป็น 3:1 พบว่าพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น แต่เมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของ Mg:Al เป็น 4:1 พบว่าพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงอย่างมาก อาจเกิดจากแมกนีเซียมออกไซด์ (MgO) ที่มากเกินไป เกิดการรวมตัวกันเป็นก้อนเป็นผลึกขนาดใหญ่ และบดบังรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้น MgAl-LDH ที่อัตราส่วนโดยโมลของ Mg:Al เป็น 3:1 จึงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนสูงสุด

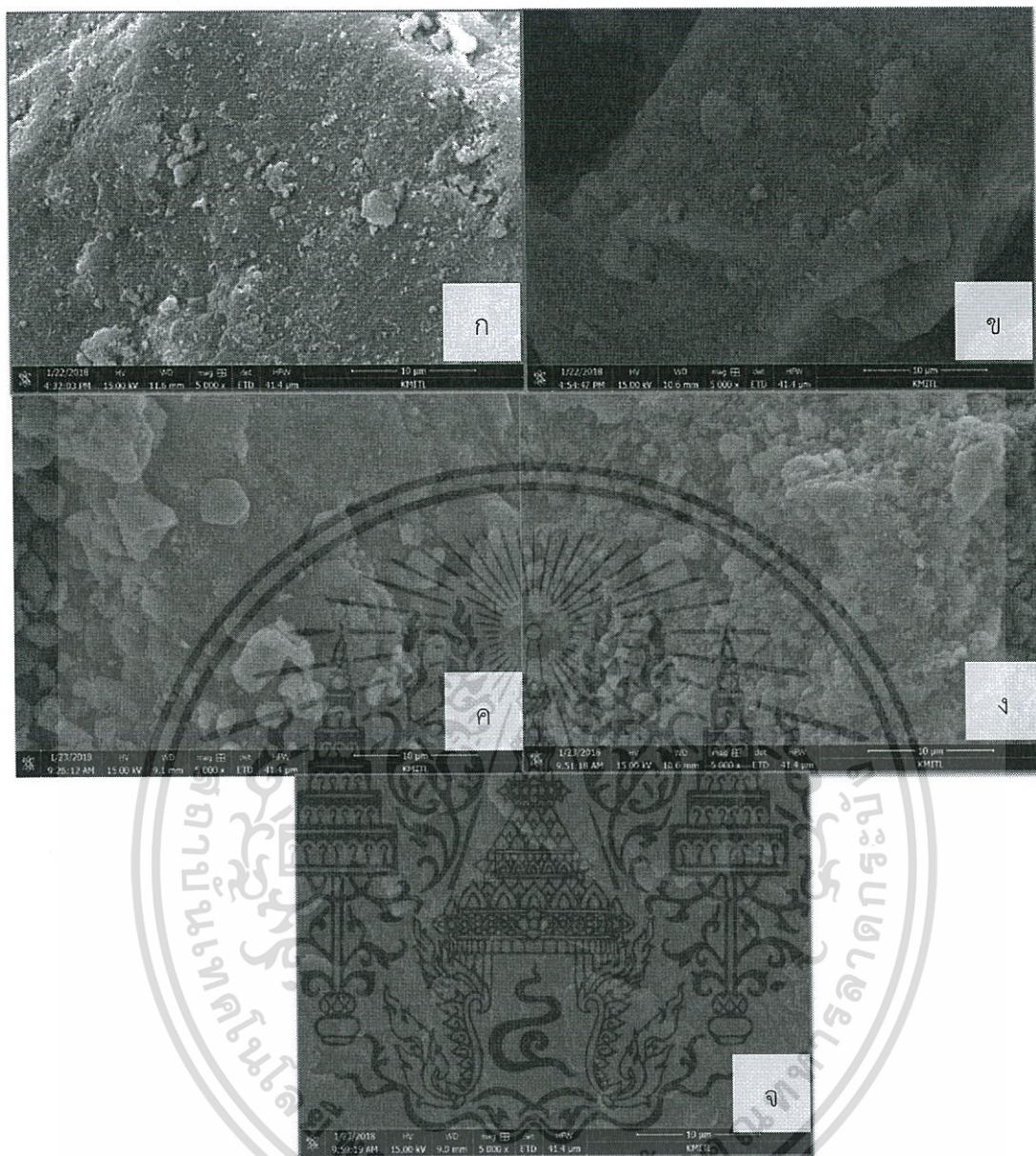
นอกจากการตรวจสอบพื้นที่ผิวจำเพาะ และปริมาตรรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา แล้วร้อยละองค์ประกอบของโลหะของตัวเร่งปฏิกิริยาก็เป็นอีกคุณสมบัติหนึ่งที่ทำการศึกษาวิเคราะห์โดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนโดยใช้รังสีเอกซ์ (Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometer, WD-XRF) ซึ่งแสดงผลดังตารางที่ 4.4

ตารางที่ 4.4 ร้อยละองค์ประกอบของโลหะในตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อัตราส่วน โดยโมล Mg : Al ที่กำหนด	ปริมาณที่วิเคราะห์ได้ (% โดยน้ำหนัก)				อัตราส่วน โดยโมล Mg/Al จากการ วิเคราะห์
		Mg	Al	MgO	Al ₂ O ₃	
MgAl-LDH	1 : 1	27.2	26.9	45.1	50.9	1.01
	2 : 1	38.1	18.6	63.2	35.2	2.05
	3 : 1	30.5	11.4	50.6	21.6	2.68
	4 : 1	37.0	13.8	61.4	26.0	2.68

เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยา MgAl-LDH ไปวิเคราะห์ปริมาณโลหะ Mg และ Al ด้วยเทคนิค XRF เพื่อคำนวณหาอัตราส่วนโดยโมล Mg/Al โดยจากตารางที่ 4.4 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา MgAl-LDH ที่อัตราส่วน Mg/Al เป็น 1:1, 2:1 และ 3:1 มีอัตราส่วนโดยโมลของ Mg/Al จากการวิเคราะห์ใกล้เคียงกับอัตราส่วนโดยโมล Mg/Al ที่กำหนด แต่ที่อัตราส่วนโดยโมล Mg/Al เป็น 4:1 พบว่าอัตราส่วน Mg/Al จากการวิเคราะห์ต่ำกว่าจากที่กำหนดไว้มาก อาจเนื่องมาจาก Al³⁺ เป็นองค์ประกอบที่มีปริมาณน้อยกว่า Mg²⁺ ดังนั้นจึงมี Mg²⁺ เหลือจากการสังเคราะห์ MgAl-LDH และถูกชะล้างออกไประหว่างขั้นตอนการกรองและแยกตัวเร่งปฏิกิริยา

นอกจากการตรวจสอบร้อยละองค์ประกอบของธาตุในตัวเร่งปฏิกิริยาแล้ว สันฐานวิทยาก็เป็นอีกคุณสมบัติหนึ่งที่ทำกรวิเคราะห์จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope) ซึ่งแสดงผลดังรูปที่ 4.3



รูปที่ 4.3 ลักษณะสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา MgAl-LDH จากล่องจูลทรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) กำลังขยาย 5000 เท่า

ก. MgAl-LDH (Mg:Al = 1:1) แคลไซน์ที่ 450 °C

ข. MgAl-LDH (Mg:Al = 2:1) แคลไซน์ที่ 450 °C

ค. MgAl-LDH (Mg:Al = 3:1) แคลไซน์ที่ 450 °C

ง. MgAl-LDH (Mg:Al = 4:1) แคลไซน์ที่ 450 °C

เอกสารนี้เป็นเอกสารของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

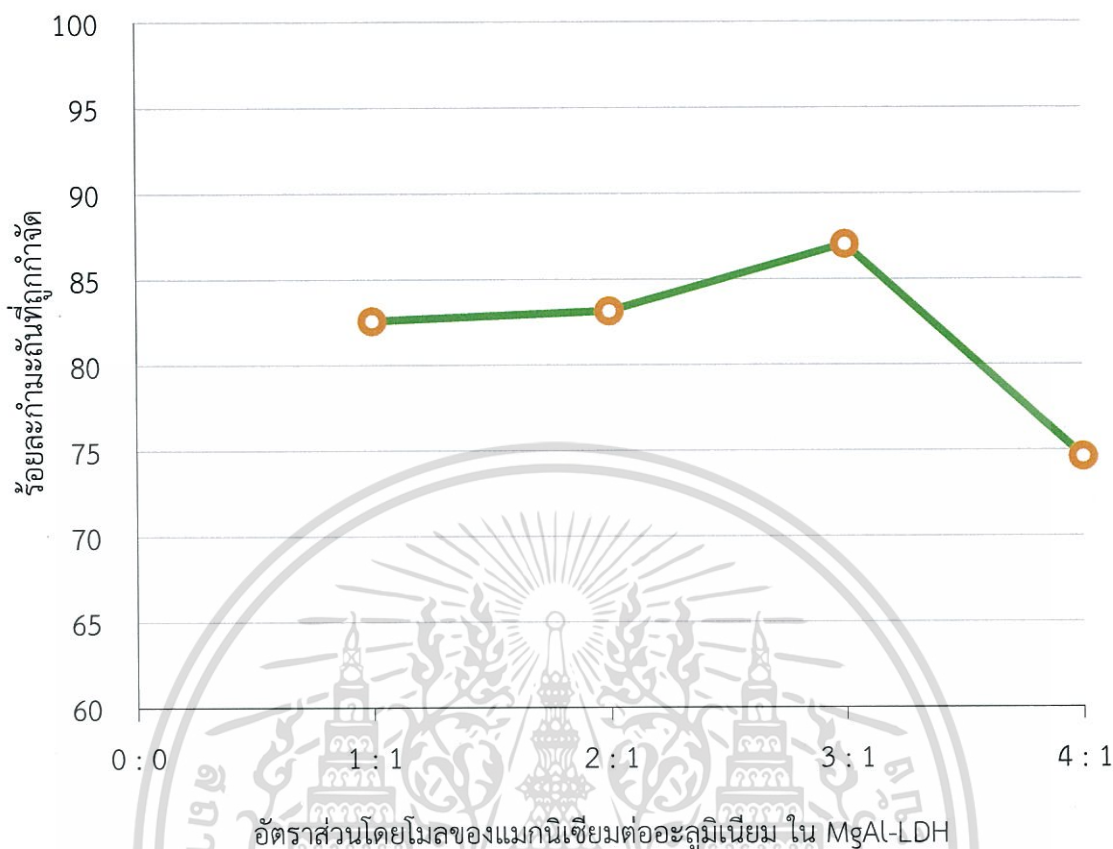
จากรูปที่ 4.3(ก) – 4.3(จ) จะเห็นได้ว่า ลักษณะพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา MgAl-LDH (1:1) มีลักษณะพื้นผิวค่อนข้างเรียบกว่า MgAl-LDH (2:1) ซึ่งมีความขรุขระเกิดขึ้นบ้าง ในขณะที่ MgAl-LDH (3:1) พื้นผิวมีความขรุขระมากขึ้นกว่า MgAl-LDH (2:1) และมีผลึกขนาดใหญ่ปกคลุมที่พื้นผิว สำหรับ MgAl-LDH (4:1) เป็นผิวมีลักษณะขรุขระและมีผลึกขนาดใหญ่ปกคลุมที่พื้นผิว เช่นเดียวกัน เมื่อเปรียบเทียบกับ MgAl-LDH (3:1) ที่ไม่ผ่านการแคลไซน์ จะเห็นว่าพื้นผิวมีลักษณะเรียบกว่า MgAl-LDH (3:1) ที่ผ่านการแคลไซน์ 450°C

เมื่อทำการพิสูจน์เอกลักษณ์ MgAl-LDH แล้ว จะทำการกำจัดกำมะถันออกจากน้ำมันดีเซล ด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยใช้ MgAl-LDH เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ที่เตรียมขึ้นมาด้วยอัตราส่วนโดยโมลของแมกนีเซียมต่ออะลูมิเนียมตั้งแต่ 1:1, 2:1, 3:1 และ 4:1 โดยมีความเข้มข้นของกำมะถันเริ่มต้น 516 ppmw อุณหภูมิของปฏิกิริยา 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 60 นาที ซึ่งปริมาณกำมะถันคงเหลือ ร้อยละกำมะถันที่ถูกกำจัด และค่าความร้อนของน้ำมันดีเซลหลังจากกำจัดกำมะถันแสดงดังตารางที่ 4.5 และรูปที่ 4.4

ตารางที่ 4.5 ผลของอัตราส่วนโดยโมลแมกนีเซียมต่ออะลูมิเนียมของตัวเร่งปฏิกิริยา MgAl-LDH ที่มีต่อการกำจัดกำมะถันออกจากน้ำมันดีเซล

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ค่าความร้อน (จูล/กรัม)	ปริมาณกำมะถันคงเหลือ (ppmw)	ร้อยละกำมะถันที่ถูกกำจัด
MgAl-LDH (1:1)	45,088	90.00	82.56
MgAl-LDH (2:1)	44,882	87.00	83.14
MgAl-LDH (3:1)	44,933	67.00	87.02
MgAl-LDH (4:1)	42,562	131.00	74.61

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

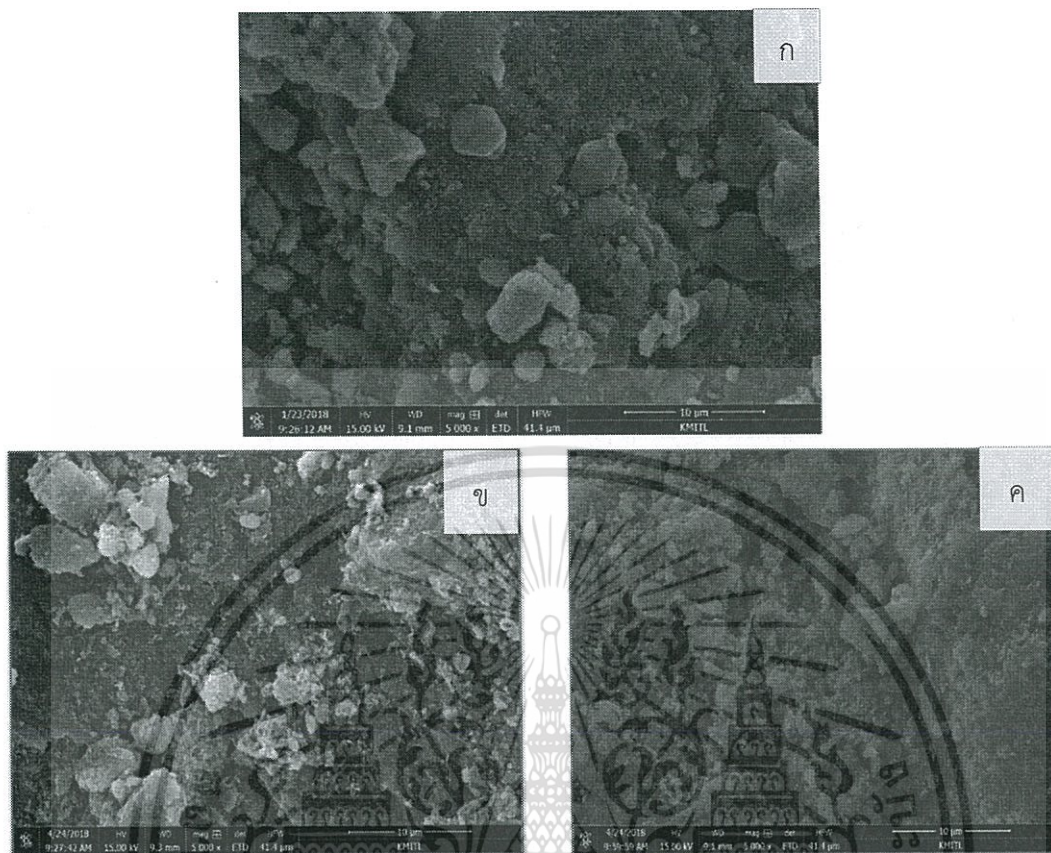


รูปที่ 4.4 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราส่วนโดยโมลของแมกนีเซียมต่ออะลูมิเนียมใน MgAl-LDH กับร้อยละกัมมะถันที่ถูกกำจัด

จากตารางที่ 4.5 และรูปที่ 4.4 จะเห็นได้ว่า เมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของ Mg:Al จาก 1:1 เป็น 2:1 และ 3:1 ร้อยละกัมมะถันที่ถูกกำจัดจะมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 82.56 เป็น 83.14 และ 87.02 ตามลำดับ จนกระทั่งเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของ Mg:Al เป็น 4:1 ความสามารถในการกำจัดกัมมะถันลดลง ที่เป็นเช่นนี้อาจเกิดจากปริมาณแมกนีเซียมที่มากเกินไป เกิดการรวมกันเป็นกลุ่มก้อนและกระจุกตัวรวมกันเป็นผลึกขนาดใหญ่บนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้พื้นที่ผิวและรูพรุนมีขนาดลดลง ประสิทธิภาพในการกำจัดกัมมะถันจึงลดลงด้วย ซึ่งสอดคล้องกับผลของ BET (ดังตารางที่ 4.3) ดังนั้น MgAl-LDH ที่อัตราส่วนโดยโมลของ Mg:Al เป็น 3:1 จึงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมในการนำไปปรับปรุงด้วยทังสเตทไอออนในการทดลองลำดับต่อไป

4.2.2 ผลของปริมาณทังสเตทไอออนใน MgAl-LDH

MgAl-LDH ที่อัตราส่วนโดยโมล Mg:Al เป็น 3:1 ถูกนำมาปรับปรุงด้วยทังสเตทไอออนที่ปริมาณ 1%, 5%, 10% และ 15% โดยน้ำหนัก ซึ่ง MgAl-LDH ที่ปรับปรุงด้วยทังสเตทไอออน (W-MgAl-LDH) จะถูกนำมาวิเคราะห์สัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) ซึ่งแสดงผลดังรูปที่ 4.5



รูปที่ 4.5 ลักษณะสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา MgAl-LDH ที่ปรับปรุงด้วยทังสเตทไอออน (W-MgAl-LDH) จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) กำลังขยาย 5000 เท่า

ก. ตัวเร่งปฏิกิริยา MgAl-LDH (3:1) แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 450°C

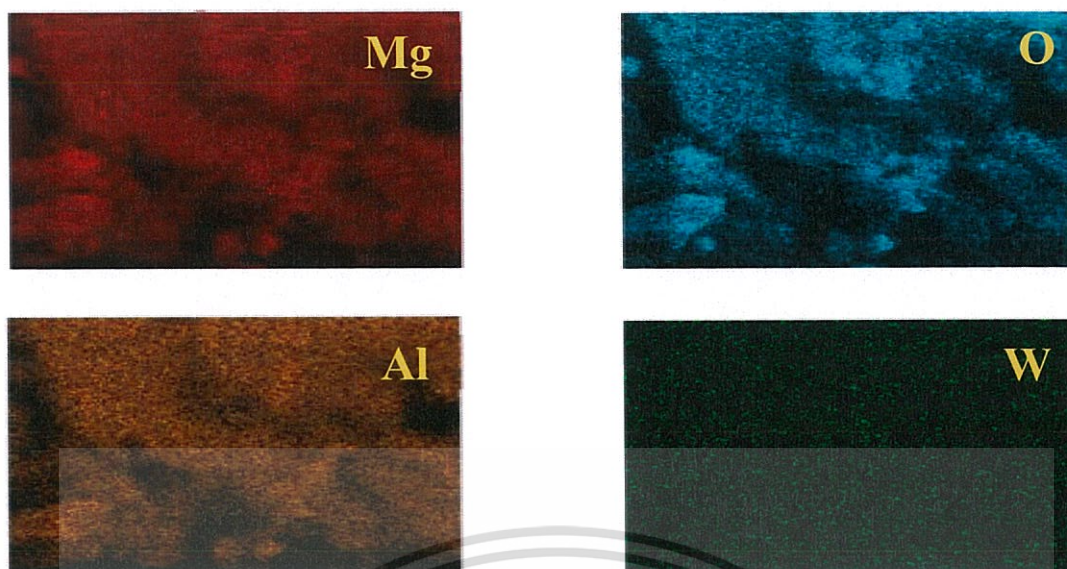
ข. ตัวเร่งปฏิกิริยา 5%W-MgAl-LDH

ค. ตัวเร่งปฏิกิริยา 10%W-MgAl-LDH

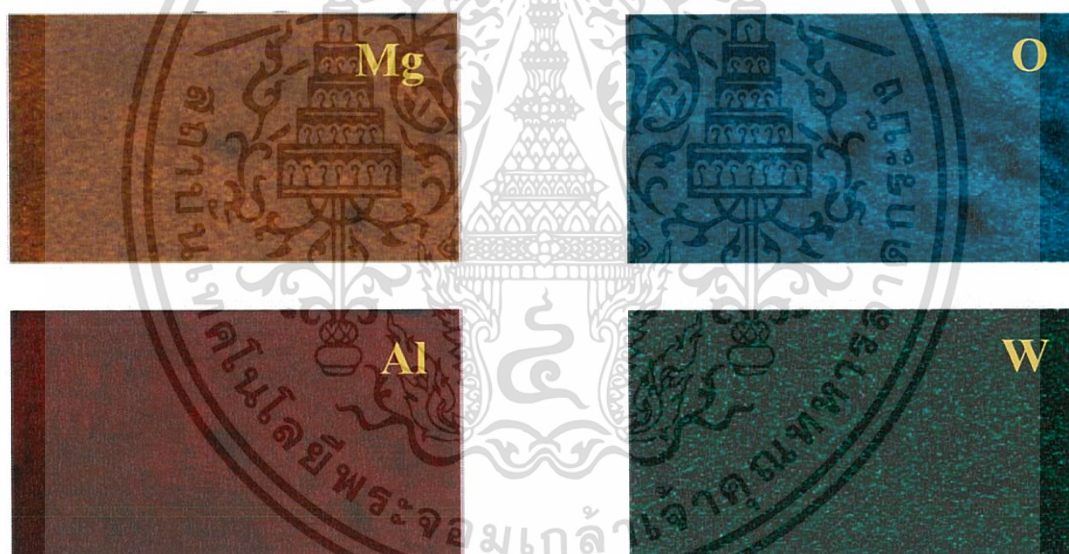
จากรูปที่ 4.5(ก) เป็นลักษณะพื้นผิวของ MgAl-LDH (3:1) ซึ่งมีความขรุขระและมีผลึกขนาดใหญ่ปกคลุม เมื่อทำการปรับปรุง MgAl-LDH (3:1) ด้วยทังสเตทไอออน 5% และ 10% ดังรูปที่ 4.5(ข) และ 4.5(ค) ตามลำดับ พบว่าพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามีลักษณะขรุขระมากขึ้น และมีผลึกขนาดใหญ่ปกคลุมเช่นกัน

เพื่อศึกษาถึงการกระจายตัวของทังสเตทไอออน โดยพิจารณาจากการกระจายตัวของธาตุทังสเตน (W) ตัวเร่งปฏิกิริยา 5%W-MgAl-LDH และ 10%W-MgAl-LDH จึงถูกนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM-EDX ดังรูปที่ 4.6 และ 4.7

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.6 องค์ประกอบของธาตุในตัวเร่งปฏิกิริยา MgAl-LDH (3:1) ที่ปรับปรุงด้วยทังสเตทไอออน 5% โดยน้ำหนัก (5%W-MgAl-LDH) จาก SEM-EDX (mapping)



รูปที่ 4.7 องค์ประกอบของธาตุในตัวเร่งปฏิกิริยา MgAl-LDH (3:1) ที่ปรับปรุงด้วยทังสเตทไอออน 10% โดยน้ำหนัก (10%W-MgAl-LDH) จาก SEM-EDX (mapping)

จากรูปที่ 4.7 ตัวเร่งปฏิกิริยา MgAl-LDH ที่มีทังสเตทไอออน 10% โดยน้ำหนัก มีธาตุแมกนีเซียม อะลูมิเนียม ออกซิเจน และทังสเตนเป็นองค์ประกอบ โดยแต่ละธาตุมีการกระจายตัวดีมาก เมื่อเปรียบเทียบกับ MgAl-LDH ที่มีทังสเตทไอออน 5% โดยน้ำหนัก (รูปที่ 4.6) ซึ่งจากรูปที่ 4.6 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 5%W-MgAl-LDH มีการกระจายตัวของ แมกนีเซียม อะลูมิเนียม และออกซิเจน อย่างหนาแน่นในบางบริเวณไม่สม่ำเสมอ ส่วนธาตุทังสเตนที่เติมลงในตัวเร่งปฏิกิริยา 5%W-MgAl-LDH และ 10%W-MgAl-LDH พบว่ามีการกระจายตัวค่อนข้างดี เป็นไปอย่างสม่ำเสมอ

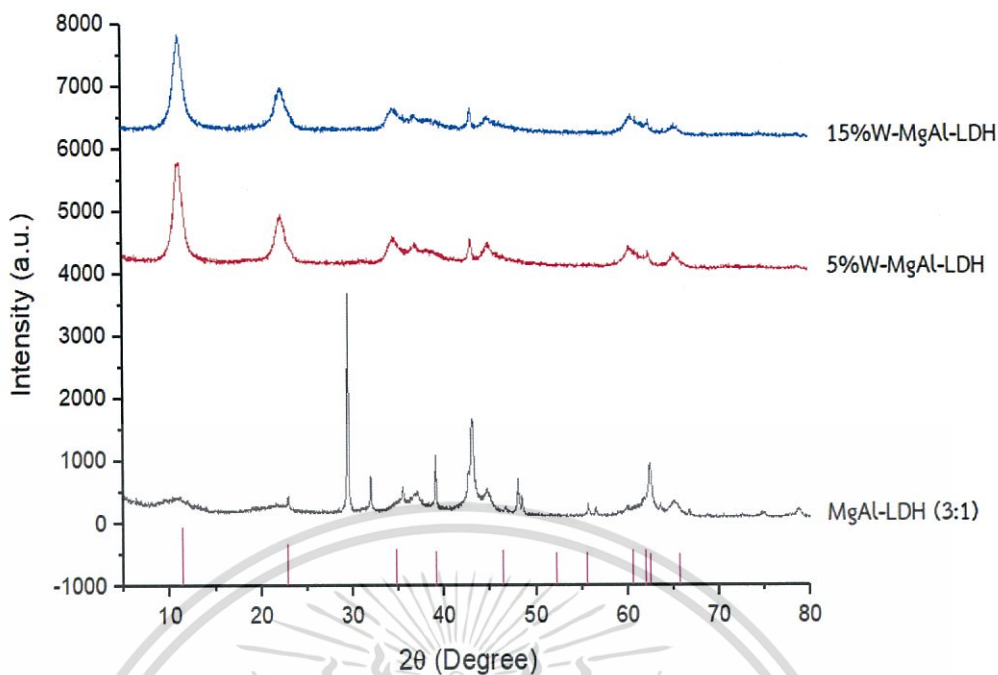
พื้นที่ผิวจำเพาะ และปริมาตรรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา MgAl-LDH ที่มีปริมาณทั้งสเตทไอออนต่างๆ วิเคราะห์ด้วยเทคนิคการดูดซับ-คายซับแก๊สไนโตรเจน (N_2 Adsorption-Desorption; BET Surface Area Analyzer) แสดงผลดังตารางที่ 4.6

ตารางที่ 4.6 พื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา MgAl-LDH ที่ปรับปรุงด้วยทั้งสเตทไอออน

ตัวเร่งปฏิกิริยา	% โดยน้ำหนักของ ทั้งสเตทไอออน	S_{BET} (m^2/g)	Pore volume (cm^3/g)
W-MgAl-LDH	1	188.97	0.2387
	5	195.40	0.2502
	10	215.38	0.3313
	15	161.04	0.2168

จากตารางที่ 4.6 พบว่าเมื่อปริมาณทั้งสเตทไอออนเพิ่มขึ้นจาก 1% เป็น 10% พื้นที่ผิวจำเพาะมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นจาก $188.97 m^2/g$ เป็น $215.38 m^2/g$ เมื่อเพิ่มทั้งสเตทไอออนเป็น 15% โดยน้ำหนัก พบว่าพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงเป็น $161.04 m^2/g$ อาจเป็นผลมาจากปริมาณทั้งสเตทไอออนที่มากเกินไปเกิดการรวมตัวกันไปบดบังรูพรุนและพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาดังนั้นจึงกล่าวได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 10%W-MgAl-LDH มีพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนสูงที่สุด

ความเป็นผลึก และระยะห่างระหว่างระนาบ (d-spacing) ของตัวเร่งปฏิกิริยา W-MgAl-LDH สามารถวิเคราะห์ได้จากเทคนิคการเลี้ยวเบนโดยใช้รังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction Spectrophotometer, XRD) ซึ่งแสดงผลดังรูปที่ 4.8 และตารางที่ 4.7



รูปที่ 4.8 รูปแบบ XRD แสดงโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา MgAl-LDH (3:1) ที่ปรับปรุงด้วย ทังสเตทไอออน เทียบกับโครงสร้างผลึกมาตรฐานของ $Mg_6Al_2(OH)_{16} \cdot 4H_2O$

จากกราฟรูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา 5%W-MgAl-LDH และ 15%W-MgAl-LDH พบพีคที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 11.33° , 22.84° และ 34.74° โดยที่รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา MgAl-LDH (3:1) ที่เจือทังสเตทไอออน 5% และ 15% มี intensity สูงกว่าที่ไม่ได้เจือทังสเตทไอออน เนื่องจาก MgAl-LDH (3:1) ซึ่งแคลไซน์ที่ $450^\circ C$ มีโครงสร้างที่ไม่ได้เป็นชั้น (layer) เนื่องจากเกิดการพังทลายของ layer ที่อุณหภูมิสูง เมื่อนำ MgAl-LDH (3:1) ไปปรับปรุงด้วยทังสเตทไอออน (WO_4^{2-}) ซึ่งทังสเตทไอออนจะเข้าไปแทรกตัวตามช่องว่างของ MgAl-LDH (3:1) ที่พังทลายลง หลังจากนั้นก็จะเกิดกระบวนการ rehydration ทำให้โครงสร้างของ MgAl-LDH (3:1) ที่เจือด้วย WO_4^{2-} กลับมามีโครงสร้างเป็น layer เช่นเดิม ซึ่งส่งผลให้มีความเป็นผลึกที่มากขึ้น [25]

เมื่อพิจารณารูปแบบ XRD ของ 5%W-MgAl-LDH และ 10%W-MgAl-LDH พบว่าไม่ปรากฏพีคที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 29.48° ซึ่งเป็นพีคเอกลักษณ์ของผลึก mixed oxide ของ Mg และ Al ($Al_2Mg_{0.3}O_4$) ซึ่งอธิบายได้ว่า ผลึก $Al_2Mg_{0.3}O_4$ เกิดขึ้นใน MgAl-LDH (3:1) ที่ผ่านการแคลไซน์ที่ $450^\circ C$ ซึ่งโครงสร้างของ MgAl-LDH (3:1) ไม่ได้เป็น layer ดังที่กล่าวไว้ตอนต้น เมื่อปรับปรุงด้วย WO_4^{2-} ทำให้โครงสร้าง MgAl-LDH (3:1) กลับมาเป็น layer ดังนั้นจึงไม่พบพีคของ $Al_2Mg_{0.3}O_4$ ปรากฏขึ้น [25]

ตารางที่ 4.7 ระยะห่างระหว่างระนาบ (d-spacing) ของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยา	d-spacing	Crystalline size ของ WO_4^{2-} (nm)
MgAl-LDH (3:1)	-	-
5%W-MgAl-LDH	0.7922	4.7538
15%W-MgAl-LDH	0.7979	6.0427

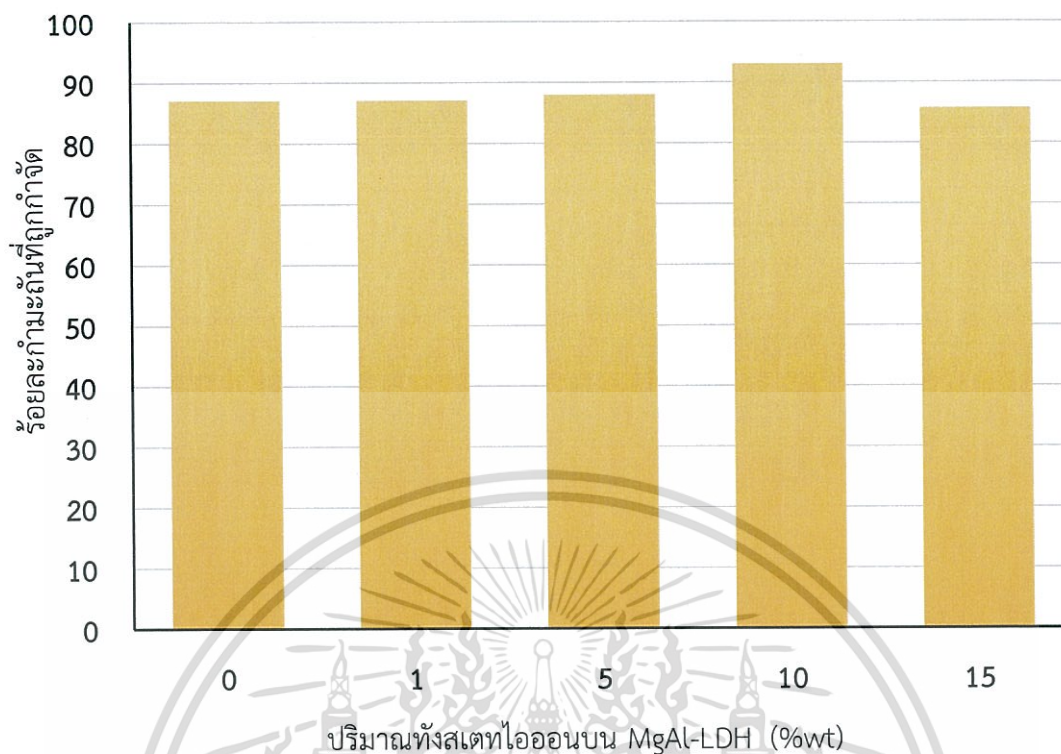
หมายเหตุ MgAl-LDH (3:1) แคลไซน์ที่ 450°C ไม่สามารถคำนวณ d-spacing ได้ เนื่องจากโครงสร้างไม่เป็น layer

จากตารางที่ 4.7 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา MgAl-LDH เมื่อปรับปรุงด้วยทั้งสเตทไอออนมีระยะห่างระหว่างระนาบ (d-spacing) มากขึ้นอาจเป็นเพราะว่าทั้งสเตทไอออนแทรกตัวไปอยู่ในชั้น interlayer ของ MgAl-LDH

เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยา MgAl-LDH (3:1) ที่ปรับปรุงด้วยทั้งสเตทไอออนที่มีปริมาณทั้งสเตทต่างๆ เปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา MgAl-LDH (3:1) ที่ไม่มีการปรับปรุงด้วยทั้งสเตทไอออนไปทำการเร่งปฏิกิริยาการกำจัดกำมะถันออกจากน้ำมันดีเซลด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชัน ซึ่งปฏิกิริยาดำเนินไปที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 60 นาที ผลการทดลองแสดงดังตารางที่ 4.8 และรูปที่ 4.9 ตารางที่ 4.8 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยา MgAl-LDH (3:1) ที่ปรับปรุงด้วยทั้งสเตทไอออน ที่ปริมาณต่างๆ ต่อการกำจัดกำมะถันออกจากน้ำมันดีเซล

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ปริมาณทั้งสเตทไอออน (%wt)	ค่าความร้อน (จูล/กรัม)	ปริมาณกำมะถันคงเหลือ (ppmw)	ร้อยละกำมะถันที่ถูกกำจัด
W-MgAl-LDH	0	44,933	67.00	87.02
	1	44,762	67.00	87.02
	5	45,227	62.00	87.98
	10	45,023	36.00	93.02
	15	42,796	74.00	85.66

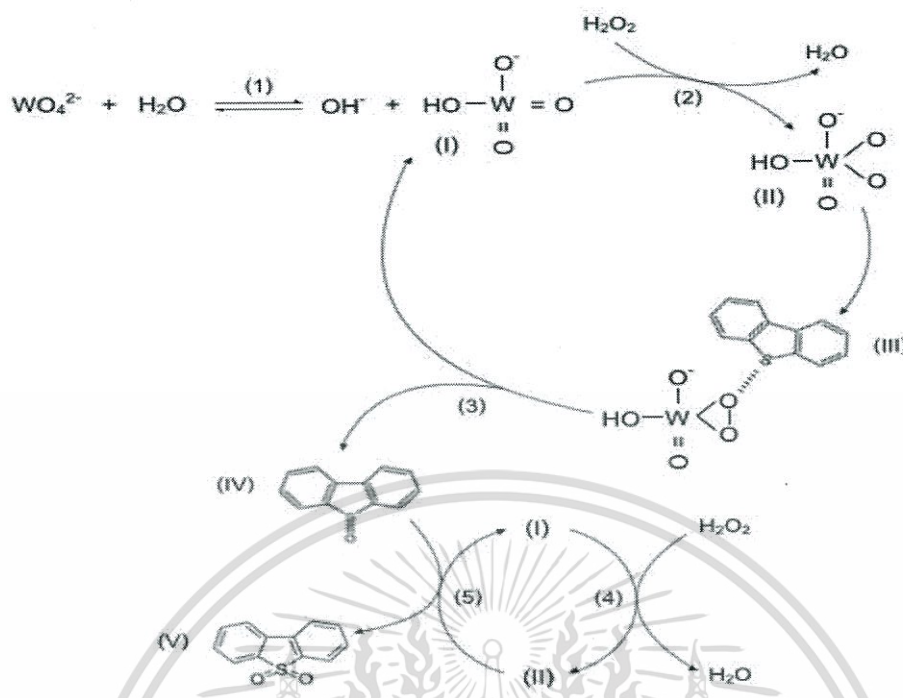
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.9 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณทังสเตทไอออนใน MgAl-LDH (3:1) และร้อยละกัมมะถันที่ถูกกำจัด

จากตารางที่ 4.8 และรูปที่ 4.9 เป็นผลของปริมาณทังสเตทไอออนบน MgAl-LDH (3:1) ที่มีต่อร้อยละกัมมะถันที่ถูกกำจัดออกจากน้ำมันดีเซลหลังจากผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชัน พบว่าเมื่อปริมาณทังสเตทเพิ่มขึ้นจาก 1% เป็น 10% โดยน้ำหนัก ปริมาณกัมมะถันที่ถูกกำจัดเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 87.02 เป็น 93.02 ซึ่งสอดคล้องกับผลของ BET (ตารางที่ 4.6) โดยเมื่อปริมาณของทังสเตทไอออนมากขึ้น จะให้พื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น เมื่อเปรียบเทียบกับ MgAl-LDH (3:1) ที่ไม่มีการปรับปรุงด้วยทังสเตทไอออน อีกทั้งทังสเตทไอออนเป็นบริเวณที่ว่องไวต่อการเร่งปฏิกิริยา (Active site) โอกาสที่สารตั้งต้นจะเข้ามาเกิดปฏิกิริยาก็จะมีมากขึ้น เมื่อพิจารณาการเติมทังสเตทไอออนที่ 15% โดยน้ำหนัก จะเห็นว่าร้อยละในการกำจัดกัมมะถันลดลง อาจเป็นเพราะตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณทังสเตทไอออนมากเกินไป ทำให้อนุภาคเกิดการรวมตัวกัน ไปบดบังหรืออุดตามรูพรุนต่างๆ เป็นผลให้พื้นที่ผิวของบริเวณที่เร่งปฏิกิริยาลดลง ดังนั้นการเติมทังสเตทไอออน 10% โดยน้ำหนัก จึงเป็นปริมาณที่เหมาะสมและให้ร้อยละในการกำจัดกัมมะถันสูงสุด

การที่ตัวเร่งปฏิกิริยา W-MgAl-LDH สามารถกำจัดกัมมะถันได้มากกว่า MgAl-LDH (3:1) แคลไซน์ที่ 450°C เป็นผลมาจากกลไกการเกิดปฏิกิริยาในรูปที่ 4.10 ที่มีกลไกการสลายตัวของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ และการดูดซับไดเบนโซโพลีฟีนเข้าไปในชั้น interlayer ของตัวเร่งปฏิกิริยา MgAl-LDH ที่มีการปรับปรุงด้วยทังสเตทไอออน



รูปที่ 4.10 กลไกการเกิดปฏิกิริยาการกำจัดกำมะถันออกจากน้ำมันดีเซลด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา MgAl-LDH (3:1) ที่ปรับปรุงด้วยทังสเตนไอออน

จากรูปที่ 4.10 สามารถอธิบายกลไกที่อาจจะเกิดขึ้นในการกำจัดกำมะถันออกจากน้ำมันดีเซลด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยใช้ MgAl-LDH (3:1) ที่ปรับปรุงด้วยทังสเตนไอออนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนี้

ขั้นที่ 1 ทังสเตนไอออน (WO_4^{2-}) ที่อยู่ในชั้น interlayer ของตัวเร่งปฏิกิริยา จะเกิดปฏิกิริยากับน้ำได้เป็นเปอร์ออกโซทังสเตนไอออน (HWO_4^-) (I) และไฮดรอกไซด์ไอออน (OH^-)

ขั้นที่ 2 ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) ทำปฏิกิริยากับเปอร์ออกโซทังสเตนไอออน ได้สาร intermediate (HWO_5^-) (II) เกิดขึ้น

ขั้นที่ 3 เนื่องจากอะตอมของกำมะถันในไดเบนโซไทโอพีน (III) มีความหนาแน่นของอิเล็กตรอน (electron density) สูง ทำให้เกิด nucleophilic attack ของอะตอมกำมะถันกับออกซิเจนใน HWO_5^- ได้เป็นซัลฟอกไซด์ (IV) และเปอร์ออกโซทังสเตนไอออน

ขั้นที่ 4 เปอร์ออกโซทังสเตนไอออน ทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ได้สาร intermediate (HWO_5^-)

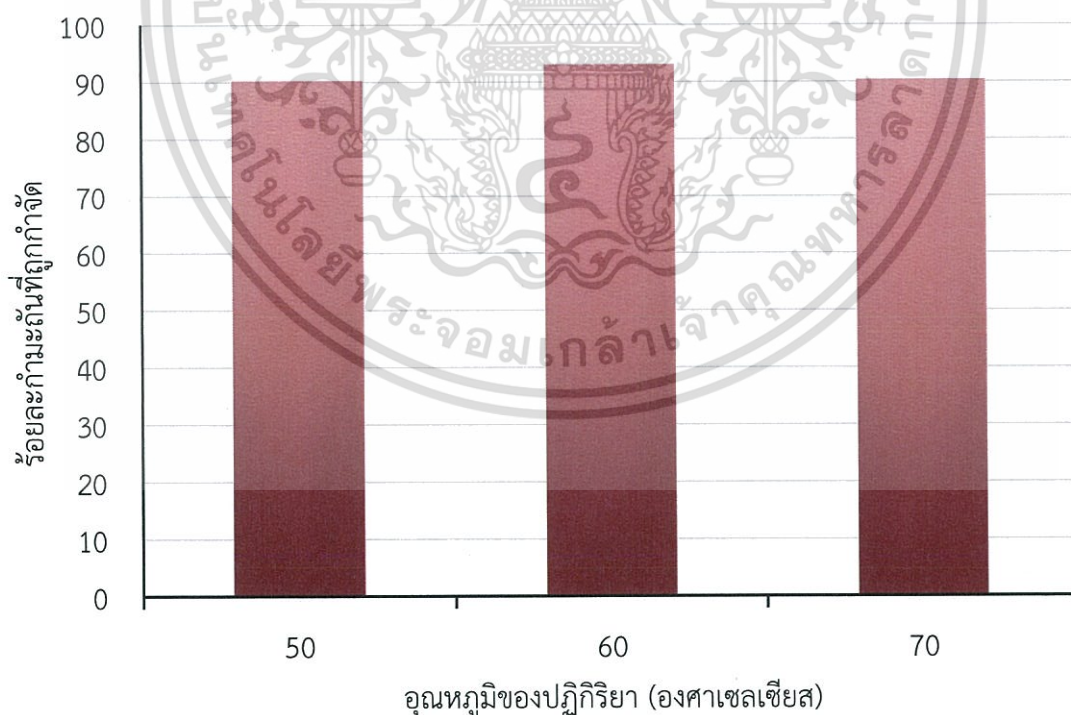
ขั้นที่ 5 ซัลฟอกไซด์เข้าทำปฏิกิริยา nucleophilic attack กับออกซิเจนใน HWO_5^- ได้เป็นซัลฟอน (V) เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปเผยแพร่ขึ้นด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.2.3 ผลของอุณหภูมิของปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยา MgAl-LDH (3:1) ที่ปรับปรุงด้วยทั้งสเตทไอออน 10% โดยน้ำหนัก จะถูกนำไปทดสอบประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาการกำจัดกำมะถันด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยใช้สภาวะของการเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 50, 60 และ 70 องศาเซลเซียส เวลาในปฏิกิริยา 60 นาที ผลการทดลองแสดงดังตารางที่ 4.9 และกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิของปฏิกิริยากับร้อยละกำมะถันที่ถูกกำจัด แสดงดังรูปที่ 4.11

ตารางที่ 4.9 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อการกำจัดกำมะถันออกจากน้ำมันดีเซลด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชัน

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิของปฏิกิริยา (องศาเซลเซียส)	ปริมาณกำมะถันคงเหลือ (ppmw)	ร้อยละกำมะถัน ที่ถูกกำจัด
10%W-MgAl-LDH	50	50.40	90.23
	60	36.00	93.02
	70	49.90	90.33



รูปที่ 4.11 ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิของปฏิกิริยากับร้อยละกำมะถันที่ถูกกำจัดเมื่อใช้ 10%W-MgAl-LDH เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

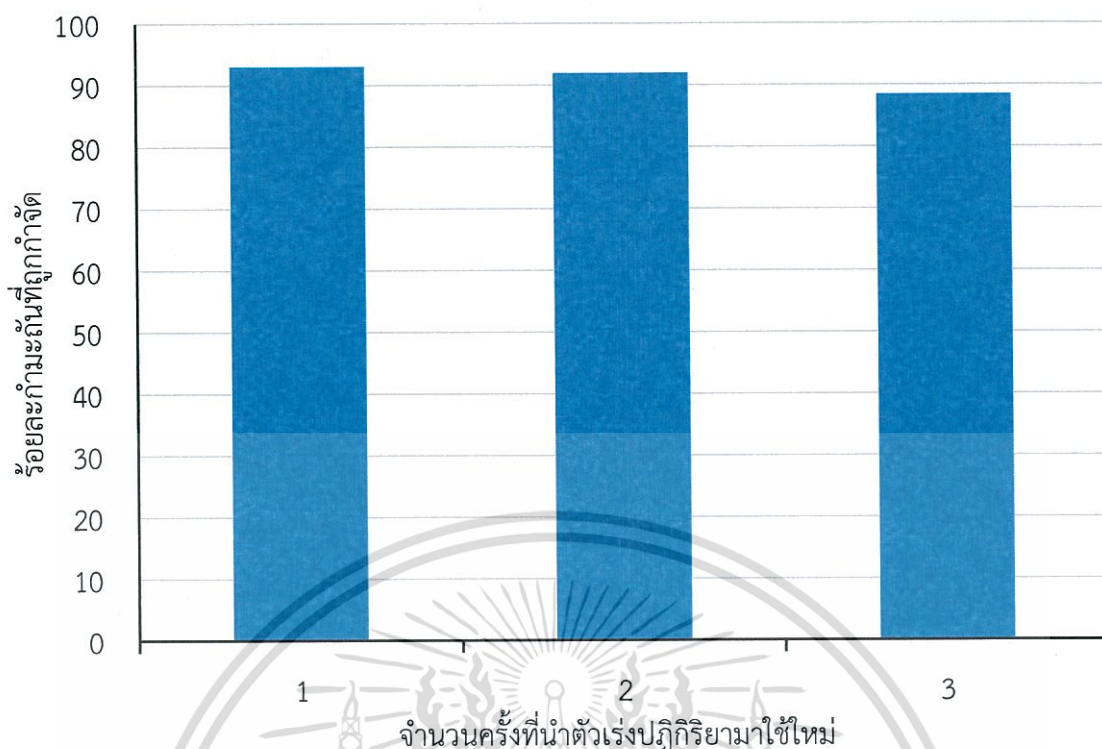
จากตารางที่ 4.9 และรูปที่ 4.11 เป็นผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อร้อยละ กำมะถันที่ถูกกำจัดออกจากน้ำมันดีเซลหลังผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10%W-MgAl-LDH ซึ่งพบว่าเมื่ออุณหภูมิของปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นเล็กน้อยจาก 50 เป็น 60 องศาเซลเซียส ปริมาณกำมะถันที่ถูกกำจัดจะเพิ่มขึ้นเล็กน้อย จากร้อยละ 90.23 เป็นร้อยละ 93.02 เนื่องจากที่อุณหภูมิสูงขึ้นจะทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเร็วขึ้น ในขณะที่อุณหภูมิของปฏิกิริยา 70 องศาเซลเซียส ประสิทธิภาพในการกำจัดกำมะถันจะลดลงเป็น ร้อยละ 90.33 อาจเป็นผลจากการที่ อุณหภูมิของปฏิกิริยาที่สูงเกินไป ทำให้สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เกิดการสลายตัว ซึ่งทำให้ สารประกอบกำมะถันเปลี่ยนเป็นสารประกอบซัลฟอกไซด์ (sulphoxides) และซัลฟอน (sulphones) ได้น้อยลง ส่งผลให้ร้อยละกำมะถันที่ถูกกำจัดลดลง ดังนั้นอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาที่ 60 องศา เซลเซียส จึงเป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมและให้ร้อยละในการกำจัดกำมะถันสูงที่สุด

4.3 เสถียรภาพและการนำกลับมาใช้ใหม่ของตัวเร่งปฏิกิริยา

ปัญหาสำคัญของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ (Heterogeneous Catalyst) ในปฏิกิริยา ออกซิเดชันเพื่อกำจัดกำมะถันออกจากน้ำมันดีเซลคือการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องมาจาก การดูดซับของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนและกำมะถันบนบริเวณว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา (Active Site) ทำให้สารตั้งต้นไม่สามารถเข้ามาเกิดการดูดซับได้ ซึ่งส่งผลต่อเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ใน งานวิจัยนี้จึงทำการศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา MgAl-LDH (3:1) ที่ปรับปรุงด้วยทังสเตท ไทออนในการนำกลับมาใช้ใหม่ในปฏิกิริยาการกำจัดกำมะถันในน้ำมันดีเซล ทำการทดลองโดยนำ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้แล้ว มาล้างด้วยอะซิโตน แล้วนำไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 100 องศา เซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง จากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปใช้ในปฏิกิริยาออกซิเดชันครั้งต่อไป ซึ่ง หลังจากนำกลับมาใช้ใหม่เป็นจำนวน 3 รอบ ร้อยละของกำมะถันที่ถูกกำจัดในแต่ละครั้งแสดงดัง ตารางที่ 4.10 และรูปที่ 4.12

ตารางที่ 4.10 ประสิทธิภาพในการกำจัดกำมะถันออกจากน้ำมันดีเซลของตัวเร่งปฏิกิริยา 10%W-MgAl-LDH ที่นำกลับมาใช้ใหม่

ตัวเร่งปฏิกิริยา	จำนวนครั้งที่นำตัวเร่ง ปฏิกิริยากลับมาใช้ ใหม่	ปริมาณกำมะถันคงเหลือ (ppmw)	ร้อยละกำมะถันที่ถูก กำจัด
10%W-MgAl-LDH	1	36.00	93.02
	2	41.70	91.92
	3	59.70	88.43



รูปที่ 4.12 ความสัมพันธ์ระหว่างจำนวนครั้งที่นำตัวเร่งปฏิกิริยา MgAl-LDH (3:1) ที่ปรับปรุงด้วยทั้งสเตทไอออนกลับมาใช้ใหม่กับร้อยละกัมมะถันที่ถูกกำจัด

จากตารางที่ 4.10 และรูปที่ 4.12 พบว่าร้อยละในการกำจัดกัมมะถันมีแนวโน้มลดลงเล็กน้อยเมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยา 10%W-MgAl-LDH กลับมาใช้ใหม่เป็นจำนวน 3 ครั้ง สาเหตุที่ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงเมื่อจำนวนครั้งในการนำกลับมาใช้เพิ่มขึ้น เนื่องจากสารประกอบไฮโดรคาร์บอนและสารประกอบกำมะถันในน้ำมันดีเซลเกิดการดูดซับบนพื้นผิวและรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งอาจไม่สามารถชะออกไปด้วยอะซิโตน จึงส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาอาจมีตำแหน่งว่างไว้ต่อการเกิดปฏิกิริยาลดลง แต่จากแนวโน้มในรูปที่ 4.12 การลดลงของร้อยละกัมมะถันที่ถูกกำจัดมีเพียงเล็กน้อย ดังนั้นจึงสามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยา W-MgAl-LDH กลับมาใช้ซ้ำได้

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาการกำจัดกำมะถันในน้ำมันดีเซล โดยใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เป็นสารออกซิแดนท์ อะซิโตนไตรัลเป็นตัวทำละลาย และมี MgAl-LDH และ MgAl-LDH ที่ปรับปรุง ด้วยทั้งสเตทไอออนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งตัวแปรที่มีผลต่อการกำจัดกำมะถัน ได้แก่ อัตราส่วนโดย โมลของ Mg : Al ปริมาณของทั้งสเตทไอออนที่ใช้ปรับปรุง MgAl-LDH และอุณหภูมิที่ใช้ในการทำ ปฏิกิริยา เพื่อหาสภาวะเหมาะสมที่ให้อัตราการกำจัดกำมะถันสูงสุด อีกทั้งยังศึกษาเสถียรภาพของ ตัวเร่งปฏิกิริยา โดยการนำกลับมาใช้ใหม่ในปฏิกิริยาออกซิเดชัน เพื่อลดต้นทุนในกระบวนการกำจัด กำมะถันและสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมต่อไป ซึ่งการทดลองสามารถสรุปผลได้ดังนี้

5.1 สรุปผลการทดลอง

5.1.1 อัตราส่วนโดยโมลของแมกนีเซียมต่ออะลูมิเนียม

จากการทดลองพบว่า เมื่อใช้อัตราส่วนโดยโมลของแมกนีเซียมต่ออะลูมิเนียม ที่ 1:1 2:1 และ 3:1 ตามลำดับ ความสามารถในการกำจัดกำมะถันในน้ำมันดีเซลสูงขึ้น เมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดย โมลของแมกนีเซียมต่ออะลูมิเนียม ที่ 4:1 ความสามารถในการกำจัดกำมะถันจะลดลง อาจเกิดจากมี ปริมาณแมกนีเซียมที่มากเกินไป เกิดการรวมตัวกันเป็นกลุ่มก้อน ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีพื้นที่ผิวลดลง

5.1.2 ปริมาณของทั้งสเตทไอออนที่ใช้ปรับปรุง MgAl-LDH

จากการทดลองพบว่า เมื่อเติมทั้งสเตทไอออนในปริมาณร้อยละ 1, 5 และ 10 โดยน้ำหนัก ตามลำดับ ความสามารถในการกำจัดกำมะถันในน้ำมันดีเซลสูงขึ้น เนื่องจากทั้งสเตทไอออนช่วยให้ โครงสร้างของ MgAl-LDH ที่ผ่านการแคลไซน์มีความเป็นผลึกมากขึ้น ช่วยเพิ่มพื้นที่ผิวให้มากขึ้น จึง ช่วยให้เกิดปฏิกิริยาได้ดีขึ้น ส่วนการเติมทั้งสเตทไอออนในปริมาณร้อยละ 15 โดยน้ำหนัก ความสามารถในการกำจัดกำมะถันลดลง อาจเป็นเพราะปริมาณทั้งสเตทไอออนที่มากเกินไปทำให้ ทั้งสเตทไอออนเกิดการรวมตัวกันแล้วเข้าแทรกตามโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา MgAl-LDH ที่ผ่าน การแคลไซน์ได้ยากมากขึ้น ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยา MgAl-LDH ที่ผ่านการแคลไซน์มีความเป็นผลึกลดลง กว่าตัวที่เติมทั้งสเตทไอออนในปริมาณร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาจึง น้อยลง

5.1.3 เปรียบเทียบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีและไม่มีทั้งสเตน

ตัวเร่งปฏิกิริยา MgAl-LDH ที่มีการเติมทั้งสเตทไอออนมีความสามารถในการกำจัดกำมะถัน ในน้ำมันดีเซลจะเพิ่มมากขึ้นจากร้อยละ 87 เป็นร้อยละ 93 เมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา MgAl-LDH ที่ไม่เติมทั้งสเตทไอออน จึงสรุปได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติมทั้งสเตทไอออนมีประสิทธิภาพใน การกำจัดกำมะถันดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่เติมทั้งสเตทไอออน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

5.1.4 อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา

เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาสูงขึ้นจาก 50 เป็น 60 องศาเซลเซียส ส่งผลให้ร้อยละการกำจัดกำมะถันในน้ำมันดีเซลเพิ่มขึ้น โดยอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่ 60 องศาเซลเซียสสามารถกำจัดกำมะถันในน้ำมันดีเซลได้สูงสุดถึงร้อยละ 93 ส่วนอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่ 70 องศาเซลเซียสประสิทธิภาพในการทำปฏิกิริยาลดลง อาจเกิดจากการสลายตัวของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์

5.1.5 เสถียรภาพและการนำกลับมาใช้ใหม่ของตัวเร่งปฏิกิริยา

เมื่อเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยังไม่ผ่านการเกิดปฏิกิริยาและตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการเกิดปฏิกิริยามาแล้วเป็นจำนวน 3 รอบ ร้อยละในการกำจัดกำมะถันในน้ำมันดีเซลมีแนวโน้มลดลงเล็กน้อย เนื่องจากสารประกอบกำมะถันเกิดการทำให้ปฏิกิริยาที่ไม่รุนแรงบนพื้นผิวของบริเวณที่ว่างไว้ต่อการเกิดปฏิกิริยา ทำให้สามารถล้างออกด้วยอะซิโตนได้โดยที่ตัวเร่งปฏิกิริยายังทนทานและไม่เสื่อมสภาพ

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ในการศึกษาเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา สามารถศึกษาเพิ่มเติมโดยการนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แล้วมาทำการอบและแคลไซน์ก่อนนำกลับไปใช้ใหม่ แล้วเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการอบอย่างเดียว เพื่อหาวิธีการที่เหมาะสมต่อการนำตัวเร่งปฏิกิริยาลับมาใช้ใหม่
2. หลังเจือทังสเตทไอออนลงไปแล้ว สามารถศึกษาเพิ่มเติมโดยการนำไปแคลไซน์เพื่อเปรียบเทียบการกำจัดกำมะถันระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยา MgAl-LDH ที่เจือทังสเตทไอออนที่ไม่ผ่านการแคลไซน์กับตัวเร่งปฏิกิริยา MgAl-LDH ที่เจือทังสเตทไอออนหลังจากผ่านการแคลไซน์มาแล้ว
3. สามารถศึกษาเพิ่มเติมโดยการเจือโลหะทรานซิชันชนิดอื่นลงในตัวเร่งปฏิกิริยา MgAl-LDH แทนทังสเตทไอออน เช่น โคบอลต์ (Co) โมลิบดีนัม (Mo) เป็นต้น แล้วเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา MgAl-LDH ที่เจือทังสเตทไอออน เพื่อหาโลหะทรานซิชันที่มีประสิทธิภาพในการกำจัดกำมะถันได้ดีที่สุด
4. สามารถศึกษาเพิ่มเติมได้โดยการเปลี่ยนตัวออกซิไดซ์เป็นสารประเภทอื่นนอกเหนือจากไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) เช่น โพแทสเซียมไดโครเมต ($K_2Cr_2O_7$) โพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต ($KMnO_4$) และกรดฟอร์มิก ($HCOOH$) เป็นต้น

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. การกำจัดซัลเฟอร์จากเบนโซโทโอพีน. วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
- [4] Gary, J.H., Handwork, G.E. Petroleum Refining Technology and Economics. 2nded., Marcel, 1984.
- [5] จตุพร วิทยาคุณ และนุรักษ์ กฤษดานุรักษ์. 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 วงล้ำซ่า. 2539. กำมะถันของน้ำมันดีเซลหมุนเร็วโดยใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ และเปอร์ออกซิแอซิดเป็นสารออกซิแดนซ์ และการสกัดด้วยตัวทำละลาย. วิทยานิพนธ์วิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัย, บัณฑิตวิทยาลัยจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- [12] ชลธิชา จารุประทัย, ฐิติพร พันพิ่ง และณัฐนี อินทวงศ์. 2549. การกำจัดกำมะถันในน้ำมันดีเซลหมุนเร็วโดยใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นสารออกซิแดนซ์และใช้กรดเป็นตัวทำละลาย. โครงการพิเศษ, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [13] กระบวนการกำจัดกำมะถันแบบออกซีเดทีฟดีซัลเฟอร์ไรเซชันโดยใช้แก๊สโอโซนเป็นตัวออกซิไดซ์, [ออนไลน์] เข้าถึงได้จาก http://kb.psu.ac.th/psukb/biostream/2553/2621/6/227015_ch1.pdf
- [14] เลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์, [ออนไลน์] เข้าถึงได้จาก http://doi.nrct.go.th/ListDoi/Download/127260/252b557ae2aed9329c9c26dcad322d68?Resolve_DOI=10.14457/CU.the.2010.580
- [15] Hoyo, C.D. “Layered double hydroxides and human health: An overview”. Applied Clay Science: 2007, 36, 103-121
- [16] Layered double hydroxides, [ออนไลน์] เข้าถึงได้จาก <https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/7/7c/Hydrotalcite-200667.jpg>
- [17] Sodium Tungstate, [ออนไลน์] เข้าถึงได้จาก https://en.wikipedia.org/wiki/Sodium_tungstate
- [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] 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.
- [20] 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.
- [21] 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.
- [22] กชกร วิวัฒน์, กนกพร พรารณชาติเลิศ และ กาญจศิริ ศิริมาตย์. 2558. “การกำจัดกำมะถันในน้ำมันดีเซลด้วยปฏิกิริยาออกซีเดชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทังสแตนออกไซด์บนซิลิกา” โครงการพิเศษ , สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.

- [23] Kim, M.J., Kim H., Jeong, Kwang-Eun, Jeong, Soon-Yong, Park, Y.K., Jeon, Jong-Ki. “Catalytic decomposition of dibenzothiophene sulfones over layered double hydroxide catalysts”. Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2010, 16, 539-545
- [24] Palomeque, J., Clacens, Jean-Marc, Figueras F. “Oxidation of Dibenzothiophene by Hydrogen Peroxide Catalyzed by Solid Bases”. Journal of Catalysis. 2002, 211, 103-108
- [25] Maciuca, Alina-Livia, Ciocan, Cristina-Elena, Dumitriu, E., Fajula, F., Hulea, V. “V- and Mo-containing layered double hydroxides as effective catalysts for mild oxidation of thioethers and thiophenes with H₂O₂”. Catalysis Today. 2008, 138, 33-37
- [26] Parr reactor, [ออนไลน์] เข้าถึงได้จาก <http://www.parrinst.com/products/stirred-reactors/>
- [27] Bomb calorimeter, [ออนไลน์] เข้าถึงได้จาก <http://m.tradeindia.com/suppliers/bomb-calorimeter.html>
- [28] Nishant Thakur. 2017. “Transesterification of triglyceride using potassium impregnated Mg/Al hydrotalcite” Thesis, Thapar university.

ภาคผนวก ก.

1. การคำนวณหาระยะห่างระหว่างระนาบของผลึก (d-spacing) และขนาดผลึก (Crystalline size) จากเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction)

คำนวณระยะห่างระหว่างระนาบของผลึกจากสมการของ Bragg ดังแสดงในสมการที่ ก-1

สูตร
$$n\lambda = 2d\sin\theta$$
 (ก-1)

เมื่อ	d	คือ	ระยะห่างระหว่างระนาบของผลึก (หน่วยอังสตรอม)
	θ	คือ	มุมการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (หน่วยองศา)
	n	คือ	ลำดับการแทรกสอด
	λ	คือ	ความยาวคลื่นของแหล่งกำเนิดรังสีเอ็กซ์ (หน่วยอังสตรอม)

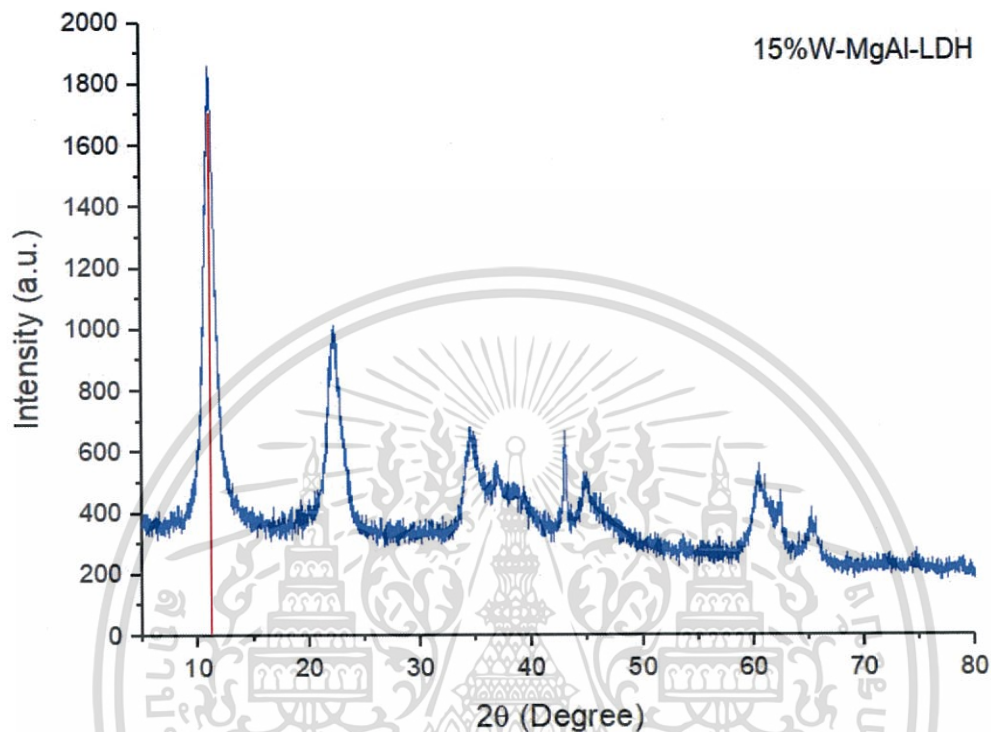
คำนวณขนาดผลึกจากสมการของ Scherrer ดังแสดงในสมการที่ ก-2

สูตร
$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$
 (ก-2)

เมื่อ	D	คือ	ขนาดของผลึกของผลึก (หน่วยนาโนเมตร, nm)
	K	คือ	ค่าคงที่ของ Scherrer มีค่าเท่ากับ 1
	λ	คือ	ความยาวคลื่นของแหล่งกำเนิดรังสีเอ็กซ์ (หน่วยอังสตรอม)
	β	คือ	ค่าความกว้างที่ความสูงครึ่งหนึ่งของพีค (Full Width at half Maximum, FWHM) ของพีคในมุมเรเดียนที่ 2θ (หน่วยเรเดียน, rad)
	θ	คือ	มุมการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (หน่วยองศา)

1.1 การคำนวณหาระยะห่างระหว่างระนาบของผลึกของ MgAl-LDH ที่ปรับปรุงด้วย tungstate ion ร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก

ตัวอย่าง การคำนวณหาระยะห่างระหว่างระนาบของผลึกของ W บนตัวเร่งปฏิกิริยา 10%W-MgAl-LDH



รูปที่ ก.1.1 รูปแบบ XRD แสดงโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา 10%W-MgAl-LDH

พบว่าที่มุม $2\theta = 11.08^\circ$ จะได้ $\theta = 5.54^\circ$, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$

จากสมการของ Bragg

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

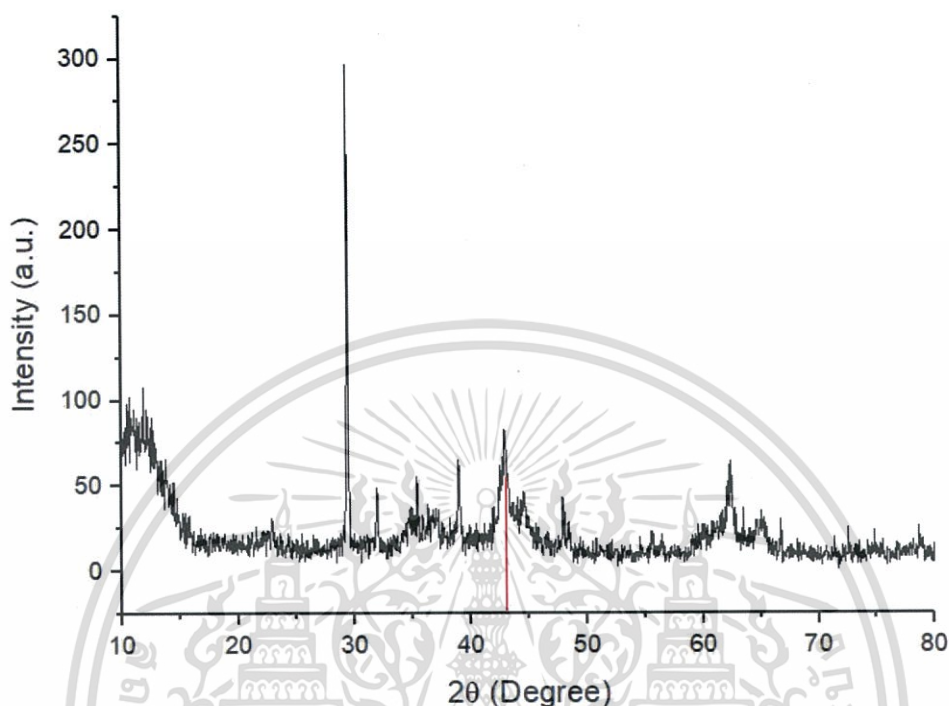
$$d = \frac{(1)(1.5406 \text{ \AA})}{2\sin(5.54^\circ)}$$

$$d = 7.9790 \text{ \AA}$$

ดังนั้น ระยะห่างระหว่างระนาบของผลึก เท่ากับ 7.9790 \AA

1.2 การคำนวณหาขนาดผลึกของ MgAl-LDH ที่อัตราส่วนโดยโมลของ Mg:Al เป็น 3:1

ตัวอย่าง การคำนวณหาขนาดผลึกของ MgO บนตัวเร่งปฏิกิริยา MgAl-LDH (3:1) แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส



รูปที่ ก.1.2 รูปแบบ XRD แสดงโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา MgAl-LDH (3:1) แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส

พบว่าที่มุม $2\theta = 42.92^\circ$ จะได้ $\theta = 21.46^\circ$ โดยค่า FWHM จากเทคนิค XRD = 31.1136° , $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$

$$\text{ค่า } \beta = \frac{\pi \text{ (rad)} \times 31.1136^\circ}{180^\circ} = 0.5430 \text{ rad}$$

จากสมการของ Scherrer

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

$$D = \frac{1 \times 1.5406 \text{ \AA}}{0.5430 \text{ (rad)} \times \cos(21.46^\circ)}$$

$$D = 3.0485 \text{ \AA} = 0.3049 \text{ nm}$$

ดังนั้น ขนาดผลึกของ MgO มีค่าเท่ากับ 0.3049 nm

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ข.

1. การคำนวณหาร้อยละการกำจัดกำมะถันในน้ำมันดีเซล

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

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

C_i คือ ความเข้มข้นของกำมะถันในน้ำมันดีเซลจำลองตอนเริ่มต้น (หน่วย ppm)

C_f คือ ความเข้มข้นของกำมะถันในน้ำมันดีเซลหลังเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ผ่านการสกัดซัลโฟนออกแล้ว (หน่วย ppm)

โดยความเข้มข้นของกำมะถันในน้ำมันดีเซลสามารถตรวจวัดได้โดยเทคนิค Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometer (WDXRF)

ตารางที่ ข.1 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยา MgAl-LDH ที่ปรับปรุงด้วย tungstate ion ที่ปริมาณต่างๆ ต่อการกำจัดกำมะถันออกจากน้ำมันดีเซล

ตัวอย่าง	ปริมาณกำมะถันคงเหลือ (ppm)	ร้อยละกำมะถันที่ถูกกำจัด
น้ำมันดีเซลจำลอง	516.00	-
1%W-MgAl-LDH	67.00	87.02
5%W-MgAl-LDH	62.00	87.98
10%W-MgAl-LDH	36.00	93.02
15%W-MgAl-LDH	74.00	85.66

ตัวอย่าง การคำนวณร้อยละการกำจัดกำมะถันออกจากน้ำมันดีเซล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 1%W-MgAl-LDH

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

$$\%S_{\text{removal}} = \frac{[516 \text{ ppm} - 67.00 \text{ ppm}]}{[516 \text{ ppm}]} \times 100$$

$$\%S_{\text{removal}} = 87.02 \%$$

ดังนั้น ร้อยละกำมะถันที่ถูกกำจัดออกจากน้ำมันดีเซล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 1%W-MgAl-LDH เท่ากับ 87.02

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



งานทะเบียนคณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
คำรับรองเล่มโครงการพิเศษ

วันที่ 18 เดือน มิถุนายน พ.ศ 2561

ข้าพเจ้า นายบงกช สุขโข	รหัสนี้ประจำตัว 57050445
นางสาวปิยพร จิระวัชชะนันทน์	รหัสนี้ประจำตัว 57050459
นางสาวสุดารัตน์ สมพงษ์	รหัสนี้ประจำตัว 57050536

นักศึกษาหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาวิชา เคมีอุตสาหกรรม ภาควิชา เคมี
ขอรับรองว่าโครงการพิเศษ เรื่อง

ชื่อภาษาไทย การกำจัดกำมะถันออกจากน้ำมันดีเซลด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยใช้ MgAl-LDH
ที่ปรับปรุงด้วยทังสเตทไอออน

ชื่อภาษาอังกฤษ Oxidative desulfurization of diesel oil by using tungstate ion modified
MgAl-LDH

ปีการศึกษา 2560

เป็นผลงานวิจัยที่ได้คัดลอกหรือละเมิดลิขสิทธิ์ของผู้อื่นและได้ผ่านการตรวจสอบความซ้ำซ้อน
เรียบร้อยแล้ว และได้แนบเอกสารการตรวจสอบการลอกเลียนงานวรรณกรรมที่ตรวจสอบจากเล่ม
โครงการพิเศษฉบับสมบูรณ์แล้ว

โปรแกรมอักขราวิสุทธิ์ 0.27 %

ลงชื่อ.....บงกช สุขโข.....	ลงชื่อ.....ปิยพร จิระวัชชะนันทน์.....	ลงชื่อ.....สุดารัตน์ สมพงษ์.....
(นายบงกช สุขโข)	(นางสาวปิยพร จิระวัชชะนันทน์)	(นางสาวสุดารัตน์ สมพงษ์)
นักศึกษา	นักศึกษา	นักศึกษา

ข้าพเจ้า ดร.อำนาจ เพิ่มทรัพย์สกุล อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการพิเศษ ได้ตรวจสอบโครงการพิเศษ
ของนักศึกษาข้างต้นแล้ว ขอรับรองว่าเป็นผลงานวิจัยของนักศึกษาจริงและมีเนื้อหาสมบูรณ์ จึงลงชื่อ
ไว้เป็นหลักฐาน

ลงชื่อ.....

(ดร.อำนาจ เพิ่มทรัพย์สกุล)

อาจารย์ที่ปรึกษา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้