

การกำจัดกำมะถันในน้ำมันดีเซลด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชัน
โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทังสเตนออกไซด์บนซิลิกา

DESULFURIZATION OF DIESEL OIL BY
OXIDATION REACTION USING TUNGSTEN OXIDE
SUPPORTED SILICA CATALYST



โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตาม
หลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม)
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ปีการศึกษา 2558

การกำจัดกำมะถันในน้ำมันดีเซลด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชัน
โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทังสเตนออกไซด์บนซิลิกา

DESULFURIZATION OF DIESEL OIL BY
OXIDATION REACTION USING TUNGSTEN OXIDE
SUPPORTED SILICA CATALYST



เลขหมู่.....
เลขทะเบียน.....149318
รับ. เดือน. ปี. 12 ก.ย. 2561

b. 12882690
f.

โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตาม
หลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม)
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ปีการศึกษา 2558

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้ในเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

DESULFURIZATION OF DIESEL OIL BY
OXIDATION REACTION USING TUNGSTEN OXIDE
SUPPORTED SILICA CATALYST



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 2015

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อโครงการพิเศษ

การกำจัดกำมะถันในน้ำมันดีเซลด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยใช้
ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนออกไซด์บนซิลิกา
Desulfurization of Diesel Oil by Oxidation Reaction using
Tungsten Oxide Supported Silica Catalyst

ชื่อนักศึกษา

นางสาวชกร วิวัฒน์ รหัสนักศึกษา 55050553
นางสาวกนกพร พรารณาดิเลิศ รหัสนักศึกษา 55050558
นางสาวกาญจศิริ ศิริมาตย์ รหัสนักศึกษา 55050571

ปริญญา

วิทยาศาสตร์บัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม)

ภาควิชา

เคมี

ปีการศึกษา

2558

อาจารย์ที่ปรึกษา

ดร.อำนาจ เพิ่มทรัพย์สกุล

คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง (สจล.) อนุมัติให้
โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต
(เคมีอุตสาหกรรม) ประจำปีการศึกษา 2558

คณะกรรมการสอบ	ลายมือชื่อ
ดร.ณัฐธิดา นุ่มวงศ์ ประธานกรรมการ	
ดร.เอกรัฐ เดชศรี กรรมการ	
ดร.อำนาจ เพิ่มทรัพย์สกุล กรรมการและอาจารย์ที่ปรึกษา	

ลิขสิทธิ์ของคณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อโครงการพิเศษ	การกำจัดกำมะถันในน้ำมันดีเซลด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนออกไซด์บนซิลิกา
ชื่อนักศึกษา	นางสาวกชกร วิวัฒน์ รหัสนักศึกษา 55050553 นางสาวกนกพร ประรณาดิเลิศ รหัสนักศึกษา 55050558 นางสาวกาญจศิริ ศิริมาตย์ รหัสนักศึกษา 55050571
ปริญญา	วิทยาศาสตร์บัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม)
ภาควิชา	เคมี
คณะ	วิทยาศาสตร์
มหาวิทยาลัย	สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง (สจล.)
ปีการศึกษา	2558
อาจารย์ที่ปรึกษา	ดร.อำนาจ เพิ่มทรัพย์สกุล

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มีจุดประสงค์เพื่อศึกษาการกำจัดกำมะถันในน้ำมันดีเซลหมุนเร็วด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยใช้ทั้งสแตนออกไซด์บนซิลิกาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นสารออกซิแดนซ์ และกรดฟอร์มิคเป็นตัวทำละลาย ตัวแปรที่มีผลต่อการกำจัดกำมะถันและค่าความร้อน ได้แก่ อุณหภูมิในการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยา (500, 600 และ 700 องศาเซลเซียส) ปริมาณออกไซด์ของทั้งสแตนบนซิลิกา (10, 15 และ 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (30, 50 และ 70 องศาเซลเซียส) และเวลาในการทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน (30, 60, 90 และ 120 นาที) โดยจะทำการทดลองกับน้ำมันดีเซลตัวอย่างที่เตรียมไว้จากการผสมไดเบนโซโทโอฟีน เพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมในการกำจัดกำมะถันในน้ำมันดีเซลหมุนเร็ว

จากการทดลอง พบว่าอุณหภูมิในการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยา 700 องศาเซลเซียส ปริมาณออกไซด์ของทั้งสแตนบนซิลิกาที่ 15 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน 50 องศาเซลเซียส เป็นสภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการกำจัดกำมะถันในน้ำมันดีเซลหมุนเร็ว สำหรับเวลาในการทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน พบว่าเวลาในการทำปฏิกิริยาตั้งแต่ 30 ถึง 120 นาที ให้ประสิทธิภาพการกำจัดกำมะถันที่ใกล้เคียงกัน และเมื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในการกำจัดกำมะถันออกจากน้ำมันดีเซลหมุนเร็ว พบว่าทั้งสแตนออกไซด์บนซิลิกาให้ประสิทธิภาพในการกำจัดกำมะถันที่ดีกว่า เหล็กออกไซด์ และคอปเปอร์ออกไซด์

Title	Desulfurization of Diesel Oil by Oxidation Reaction using Tungsten Oxide Supported Silica Catalyst	
Students	Miss.Kotchakorn Wiwat	Student ID 55050553
	Miss.Kanokporn Prattanadeelead	Student ID 55050558
	Miss.Gansiri Sirimart	Student ID 55050571
Degree	Bachelor of Science (Industrial Chemistry)	
Department	Chemistry	
Faculty	Science	
University	King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMITL)	
Academic Year	2015	
Advisor	Dr.Amnat Permsubscul	

Abstract

The aim of this work is to study the desulfurization of diesel oil via oxidation reaction by using tungsten oxide on silica as a catalyst, hydrogen peroxide as an oxidizing agent and formic acid as solvent. The operating variables affected on sulfur removal and heating value were catalyst calcinations temperature (500, 600 and 700 °C), quantity of tungsten oxide on silica (10, 15 and 20 wt.%), oxidation reaction temperature (30, 50 and 70 °C) and oxidation reaction time (30, 60, 90 and 120 minutes). The experiments were carried out with model diesel oil that prepared by mixing dibenzothiophene. The optimum condition was further used for remove sulfur in high speed diesel oil.

The experimental results showed that catalyst calcined at 700 °C, 15 wt.% of tungsten oxide on silica and oxidation reaction temperature at 50 °C are the optimum conditions for sulfur removal from model diesel oil. The reaction time from 30 to 120 minutes resulted in a similar efficiency for sulfur removal from diesel oil. It was found that tungsten oxide on silica shows higher efficiency than iron oxide on silica and copper oxide on silica.

กิตติกรรมประกาศ

รายงานฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาวิชาโครงการพิเศษ ในหัวข้อเรื่องการจัด
กัมมะถันในน้ำมันดีเซลหมุนเร็วด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยใช้ออกไซด์ของโลหะทรานซิชันบนซิลิกา
เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โครงการพิเศษนี้ไม่สามารถสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดีหากไม่ได้รับการช่วยเหลือจาก
บุคคลดังต่อไปนี้

ทางผู้จัดทำขอขอบพระคุณ ดร.อำนาจ เพิ่มทรัพย์สกุล ที่ให้ความรู้ คำแนะนำต่างๆที่เกี่ยวกับการ
ทดลองรวมถึงการแก้ไขปัญหาต่างๆและช่วยปรับปรุงข้อบกพร่องที่เกิดขึ้นในระหว่างการทำ
ทดลองตลอดจนโครงการพิเศษนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

ขอขอบพระคุณคณะกรรมการ ดร.ณัฐธิดา นุ่มวงศ์ และ ดร.เอกรัฐ เดชศรี ที่ให้คำแนะนำ
ต่างๆที่เกี่ยวกับการทดลองและข้อเสนอแนะ

ขอขอบพระคุณเจ้าหน้าที่คณะวิทยาศาสตร์ทุกท่านที่ให้ความอนุเคราะห์ในการเบิกเครื่องมือ
อุปกรณ์และสารเคมีต่างๆที่ใช้ในการทดลองรวมทั้งอำนวยความสะดวกในการใช้ห้องปฏิบัติการ

ขอขอบพระคุณบริษัท ปตท.จำกัด (มหาชน) อาคารสำนักงาน พระโขนง ที่ให้ข้อมูล
อินฟราเรดสเปกโตรสโคปีของน้ำมันดีเซลหมุนเร็วใช้ในการอ้างอิง

ขอขอบพระคุณแม่บ้านและเจ้าหน้าที่ทุกท่านที่คอยอำนวยความสะดวก การเปิดปิดใช้
ห้องปฏิบัติการในวันที่มีการทดลอง

ขอบใจเพื่อนๆที่คอยช่วยเหลือให้กำลังใจ และช่วยกันแก้ไขปัญหาต่างๆที่เกิดขึ้นระหว่างทำ
การทดลอง ทำให้โครงการพิเศษนี้สำเร็จได้เป็นอย่างดี

ขอกราบขอบพระคุณบิดามารดาของผู้จัดทำที่เป็นกำลังใจและสนับสนุนกำลังใจในการทำ
โครงการพิเศษครั้งนี้

ผู้จัดทำหวังเป็นอย่างยิ่งว่ารายงานฉบับนี้จะเป็นประโยชน์สำหรับผู้ที่มีความสนใจในงานที่
เกี่ยวข้องทางด้านนี้ หรือผู้ที่ต้องการศึกษาหาความรู้เกี่ยวกับโครงการพิเศษนี้ หากมีข้อผิดพลาด
ประการใด ผู้จัดทำต้องขออภัยไว้ ณ ที่นี้ด้วย

กชกร วิวัฒน์

กนกพร ประรณชาติเลิศ

กาญจศิริ ศิริมาตย์

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ข
กิตติกรรมประกาศ	ค
สารบัญ	ง
สารบัญตาราง	ช
สารบัญรูป.....	ซ
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย/ปัญหา	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	3
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย	3
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	4
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	5
2.1 น้ำมันดีเซล (Diesel Fuel).....	5
2.1.1 คุณสมบัติของน้ำมันดีเซล	6
2.1.2 น้ำมันดีเซลหมุนเร็ว (high speed diesel oil).....	7
2.2 กระบวนการกลั่นน้ำมันปิโตรเลียม	8
2.2.1 หน่วยผลิตที่สำคัญในกระบวนการกลั่น	9
2.3 กำมะถัน (sulfur)	12
2.3.1 สมบัติของกำมะถัน	12
2.4 กระบวนการกำจัดกำมะถัน.....	14
2.5 กระบวนการออกซิเดชัน.....	16
2.6 ปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์	20
2.7 ซิลิกอนไดออกไซด์หรือซิลิกา	21
2.8 โลหะทรานซิชันออกไซด์	23
2.9 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	24
บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย.....	26
3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์	26
3.2 สารเคมี.....	26
3.3 วิธีการทดลอง	27

3.3.1 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา	27
3.3.2 การเตรียมสารเคมี	28
3.3.3 การกำจัดกำมะถันจากน้ำมันดีเซลด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยใช้โลหะ ทราวนซิซันบนซิลิกาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา	31
3.3.4 การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา	32
3.3.5 การวิเคราะห์หาปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์ที่เหลือและค่าความร้อน ของน้ำมันดีเซล.....	32
3.3.6 การวิเคราะห์สมบัติทางเคมีของน้ำมันดีเซลที่ผ่านกระบวนการ.....	32
3.4 ปัจจัยที่ทำการศึกษา	35
3.5 การวิเคราะห์ค่าความร้อน (Heating value)	37
บทที่ 4 ผลการวิจัยและการอภิปรายผล.....	38
4.1 การศึกษาลักษณะตัวเร่งปฏิกิริยา.....	38
4.1.1 ความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชันสเปกโตร โฟโตมิเตอร์ (X-ray Diffraction Spectrophotometer, XRD).....	38
4.1.2 องค์ประกอบของโลหะออกไซด์บนซิลิกาด้วยเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนส์สเปกโตร โฟโตมิเตอร์ (X-ray Florescence Spectrophotometer, XRF).....	45
4.1.3 สัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบ ส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM).....	46
4.1.4 พื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา ด้วยเครื่องมือ วิเคราะห์พื้นที่ผิวด้วยเทคนิค BET (BET Surface Area Analyzer).....	48
4.2 ศึกษาถึงตัวแปรต่างๆที่มีผลต่อปริมาณกำมะถันที่ถูกกำจัดออกจากน้ำมันดีเซล ประเภทหมุนเร็วด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชัน	49
4.2.1 ผลของอุณหภูมิแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยา WO ₃ /SiO ₂ ที่มีต่อการกำจัดกำมะถัน จากน้ำมันดีเซล	49
4.2.2 ผลของปริมาณทั้งสเตนออกไซด์บนซิลิกาที่มีต่อการกำจัดกำมะถันจาก น้ำมันดีเซล.....	53
4.2.3 ผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อการกำจัดกำมะถันจากน้ำมันดีเซล..	55
4.2.4 ผลของเวลาในการทำปฏิกิริยา ที่มีต่อการกำจัดกำมะถันจากน้ำมันดีเซล	57
4.2.5 ผลของชนิดโลหะออกไซด์บนซิลิกาที่มีต่อการกำจัดกำมะถันจากน้ำมันดีเซล	58
4.2.6 การเปรียบเทียบการกำจัดกำมะถันในสภาวะที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาและ ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา.....	60
4.3 หมู่ฟังก์ชันของสารประกอบในน้ำมันดีเซลที่ผ่านและไม่ผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชัน....	62

บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ.....	65
5.1 สรุปผลการทดลอง.....	65
5.1.1 อุณหภูมิเคลือบผิวตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนออกไซด์บนซิลิกา.....	65
5.1.2 ปริมาณทั้งสแตนออกไซด์บนซิลิกา.....	65
5.1.3 อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา.....	66
5.1.4 เวลาในการทำปฏิกิริยา.....	66
5.1.5 ชนิดของโลหะออกไซด์บนซิลิกา.....	66
5.1.6 การเปรียบเทียบกำจัดกำมะถันในสภาวะที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาและไม่มี.....	
ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	67
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	67
เอกสารอ้างอิง.....	68



สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
1.1 สารประกอบที่มีกำมะถันเป็นองค์ประกอบที่พบในปิโตรเลียม.....	1
2.1 ตัวอย่างของสารประกอบกำมะถันที่พบในน้ำมัน.....	13
2.2 เปรียบเทียบกระบวนการ ไฮโดรดีซัลเฟอไรเซชันและออกซิเดทีฟดีซัลเฟอไรเซชัน.....	15
3.1 สมบัติและเครื่องมือที่ใช้ทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา.....	32
3.2 เครื่องมือที่ใช้ทำการหาปริมาณกำมะถันและค่าความร้อน.....	32
3.3 เครื่องมือที่ใช้ศึกษาถึงสมบัติทางเคมีของน้ำมันดีเซลที่ผ่านและไม่ผ่านปฏิกิริยา ออกซิเดชัน.....	32
3.4 สภาวะในการศึกษาผลของอุณหภูมิแคลโซลที่มีต่อการกำจัดกำมะถันจากน้ำมันดีเซล.....	35
3.5 สภาวะในการศึกษาผลของปริมาณทั้งสเดนออกไซด์บนซัลฟิดาที่มีต่อการกำจัดกำมะถัน จากน้ำมันดีเซล.....	35
3.6 สภาวะในการศึกษาผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อการกำจัดกำมะถันจาก น้ำมันดีเซล.....	35
3.7 สภาวะในการศึกษาผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อการกำจัดกำมะถันจากน้ำมันดีเซล...	36
3.8 สภาวะในการศึกษาผลของการชนิดโลหะทรานซิชันออกไซด์บนซัลฟิดาที่มีต่อการกำจัด กำมะถันจากน้ำมันดีเซล.....	36
3.9 สภาวะในการศึกษาเปรียบเทียบผลการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยามีต่อการ กำจัดกำมะถันจากน้ำมันดีเซล.....	36
4.1 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบของโลหะออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา.....	45
4.2 พื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนบนตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ.....	48
4.3 ปริมาณกำมะถันและค่าความร้อนของน้ำมันดีเซลตัวอย่างก่อนทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน.....	49
4.4 ผลของอุณหภูมิแคลโซลทั้งสเดนออกไซด์บนซัลฟิดาที่มีต่อการกำจัดกำมะถันจากน้ำมันดีเซล..	50
4.5 ผลของปริมาณทั้งสเดนออกไซด์บนซัลฟิดาที่มีต่อการกำจัดกำมะถันจากน้ำมันดีเซล.....	54
4.6 ผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อการกำจัดกำมะถันจากน้ำมันดีเซล.....	55
4.7 ผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อการกำจัดกำมะถันจากน้ำมันดีเซล.....	57
4.8 ผลของชนิดโลหะออกไซด์บนซัลฟิดาที่มีผลต่อการกำจัดกำมะถันจากน้ำมันดีเซล.....	58
4.9 ร้อยละกำมะถันที่ถูกกำจัดในสภาวะที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาและไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา.....	60

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1 ส่วนกลับของน้ำมันดีเซลและผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียมอื่นๆ (Guthrie V.B., 1960).....	8
3.1 แผนภาพขั้นตอนการทดลองการกำจัดสารประกอบกำมะถันจากน้ำมันดีเซลตัวอย่างด้วย ปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยใช้โลหะออกไซด์บนซิลิกาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	33
3.2 เครื่องปฏิกรณ์แบบปั่นกววน (PARR-Stirred Reactor).....	34
3.3 เครื่อง Automatic bomb calorimeter (IKA C2000).....	37
4.1 ดิฟแฟรคโทแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/SiO_2 ที่แคลไซน์ในอุณหภูมิ 500 °C.....	38
4.2 ดิฟแฟรคโทแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/SiO_2 ที่แคลไซน์ในอุณหภูมิ 600 °C.....	39
4.3 ดิฟแฟรคโทแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/SiO_2 ที่แคลไซน์ในอุณหภูมิ 700 °C.....	40
4.4 ดิฟแฟรคโทแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/SiO_2 ที่แคลไซน์ในอุณหภูมิ 700 °C.....	41
4.5 ดิฟแฟรคโทแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา Fe_2O_3/SiO_2 ที่แคลไซน์ในอุณหภูมิ 700 °C.....	42
4.6 ดิฟแฟรคโทแกรมของซิลิกาออกไซด์ที่อุณหภูมิต่างๆ โดย BC แสดงความเป็นผลึก ชนิดคริสโตบาลไลท์ และ T แสดงถึงความเป็นผลึกชนิดไทรดิไมท์.....	43
4.7 ดิฟแฟรคโทแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/SiO_2 ที่แคลไซน์ในอุณหภูมิต่างๆ.....	44
4.8 ลักษณะสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM).....	46
4.9 ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/SiO_2 กับร้อยละกำมะถันที่ ถูกกำจัด.....	50
4.10 Raman spectrum ของ WO_3/SiO_2 ที่มีปริมาณ WO_3 1% และ 5%	51
4.11 กลไกการเกิดปฏิกิริยาการกำจัดกำมะถันในDBTด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/SiO_2	52
4.12 กลไกอย่างง่ายของปฏิกิริยาการกำจัดกำมะถันในสารประกอบDBTด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/SiO_2	53
4.13 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณทั้งสเดนออกไซด์บนซิลิกากับร้อยละกำมะถันที่ถูกกำจัด.....	54
4.14 ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยากับร้อยละกำมะถันที่ถูกกำจัด.....	56
4.15 ความสัมพันธ์ระหว่างเวลาในการทำปฏิกิริยากับร้อยละกำมะถันที่ถูกกำจัด.....	57
4.16 ความสัมพันธ์ระหว่างชนิดโลหะออกไซด์บนซิลิกากับร้อยละกำมะถันที่ถูกกำจัด.....	59
4.17 กลไกการสลายตัวของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์บน Fe_2O_3/SiO_2	59
4.18 ความสัมพันธ์ระหว่างสภาวะในการศึกษากับร้อยละกำมะถันที่ถูกกำจัด.....	61
4.19 FT-IR spectrum ของน้ำมันดีเซลตัวอย่างที่ยังไม่ผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชัน.....	62
4.20 FT-IR spectrum ของน้ำมันดีเซลตัวอย่างที่ผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชัน.....	63

บทที่ 1

บทนำ

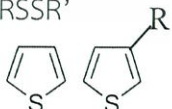
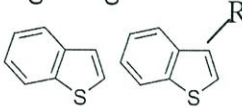
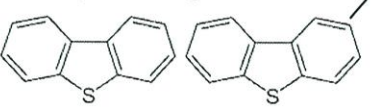
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา [1, 2]

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

เมื่อทำการเผาไหม้น้ำมันเชื้อเพลิงที่มีกำมะถันเป็นองค์ประกอบ จะทำให้เกิดก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ เมื่อก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ฟุ้งกระจายไปในบรรยากาศ มักจะเปลี่ยนรูปเป็นก๊าซซัลเฟอร์ไตรออกไซด์ และเมื่อรวมกับไอน้ำในบรรยากาศจะกลายเป็นกรดซัลฟิวริก จนเกิดการรวมตัวกับน้ำฝนตกลงสู่พื้นดินกลายเป็นฝนกรดในที่สุด ซึ่งฝนกรดนั้นส่งผลกระทบต่อชีวิตมนุษย์ เนื่องจากฝนกรดทำให้เกิดการกัดกร่อนโลหะจากสิ่งปลูกสร้างหรือภาชนะต่างๆ นำพาให้สารพิษละลายลงแหล่งดินและแหล่งน้ำ ซึ่งเป็นต้นกำเนิดของแหล่งบริโภค อุบโภคของมนุษย์ และอาจมีการรวมตัวกับสารเคมีอื่นๆ ก่อให้เกิดหมอกควันที่เป็นอันตรายต่อระบบทางเดินหายใจของมนุษย์ โดยเฉพาะกับคนที่มีโรคหอบหืด หรือโรคทางเดินหายใจอื่นๆ อยู่แล้ว อาการอาจกำเริบรุนแรงจนถึงแก่ชีวิตได้

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

ตารางที่ 1.1 สารประกอบที่มีกำมะถันเป็นองค์ประกอบที่พบในปิโตรเลียม [3]

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

จากปัญหาที่กล่าวมาข้างต้นจึงจำเป็นต้องมีการกำจัดกำมะถัน (Sulfur) ออกก่อนที่จะทำการกลั่นน้ำมันเชื้อเพลิงเพื่อลดปัญหาดังกล่าว ซึ่งมีวิธีการหลายวิธีในการกำจัดกำมะถันในน้ำมันเชื้อเพลิงวิธีหนึ่งคือ การใช้ปฏิกิริยาไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชัน (Hydrodesulfurization, HDS) โดยกระบวนการนี้จะนิยมใช้ในการกำจัดกำมะถันจากแก๊สธรรมชาติ และผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการกลั่นน้ำมันดิบ ได้แก่ น้ำมันเบนซิน น้ำมันก๊าด และน้ำมันดีเซล โดยในปฏิกิริยาจะมีการเติมแก๊สไฮโดรเจนเข้าไปเพื่อกำจัดกำมะถันในรูปของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H_2S) ภายใต้อุณหภูมิ 260-425 °C และเร่งปฏิกิริยาด้วยโลหะบนตัวรองรับ ได้แก่ CoMo/ Al_2O_3 หรือ NiMo/ Al_2O_3 ซึ่งในปฏิกิริยานี้สามารถกำจัดกำมะถันได้ 90-95% แต่ข้อเสียของกระบวนการนี้คือ ใช้ความดันและอุณหภูมิสูง ต้องใช้เครื่องปฏิกรณ์ที่มีขนาดใหญ่ และตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีราคาแพง [4,5]

ต่อมาได้มีการวิจัยถึงวิธีในการกำจัดกำมะถันในน้ำมันเชื้อเพลิง ซึ่งใช้สภาวะของกระบวนการที่ไม่สูงมากนัก และไม่ต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานั้นคือ กระบวนการ oxidative desulfurization (ODS) กระบวนการ ODS ประกอบไปด้วย 2 ขั้นตอน ขั้นแรกจะทำการออกซิเดชันสารประกอบกำมะถันในน้ำมันเชื้อเพลิงด้วยสารออกซิไดซ์ เช่น ไนโตรเจนออกไซด์ (NO_2) [6] เตตระบิวทิลไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ [7] และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) [8] สำหรับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์จัดว่าเป็นสารออกซิไดซ์ที่นิยมใช้กันมากเนื่องจากมีความสามารถในการออกซิไดส์สูงและไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม ขั้นตอนต่อมาเป็นการแยกสารประกอบกำมะถันที่ถูกออกซิไดซ์แล้วออกจากน้ำมันเชื้อเพลิงโดยใช้การสกัดด้วยตัวทำละลาย แต่ปัญหาที่เกิดขึ้นกับกระบวนการ ODS ที่กล่าวมาข้างต้นคือ ไม่สามารถกำจัดกำมะถันออกมาได้หมดและเกิดการสูญเสียน้ำมันเชื้อเพลิงไปบางส่วนในขั้นตอนของการสกัด รวมถึงเกิดของเสียประเภทตัวทำละลายที่ใช้แล้วจำนวนมาก ดังนั้นเพื่อเป็นการปรับปรุงกระบวนการ ODS ให้ดีขึ้นจึงใช้โลหะทรานซิชันออกไซด์บนซิลิกาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมกับกระบวนการออกซิเดชันเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการกำจัดกำมะถัน จากนั้นสารประกอบกำมะถันก็จะถูกออกซิไดส์ต่อด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในสารละลายกรดฟอร์มิก [9]

งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาการกำจัดกำมะถันในน้ำมันดีเซลประเภทหมุนเร็ว โดยใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นตัวออกซิแดนท์ กรดฟอร์มิกเป็นตัวทำละลาย และทังสเตนออกไซด์บนซิลิกาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งกำมะถันที่อยู่ในรูปซัลไฟด์ (Sulfide) จะถูกออกซิไดซ์เป็นกำมะถันในรูปซัลโฟน (Sulfone) จากนั้นกำมะถันที่อยู่ในรูปของซัลโฟนจะถูกสกัดออกจากน้ำมันดีเซลด้วยตัวทำละลายที่มีขั้วต่อไป การตรวจวัดปริมาณของกำมะถันที่เหลืออยู่จะเปรียบเทียบกับปริมาณกำมะถันทั้งก่อนและหลังการกำจัด เพื่อที่จะนำไปสู่วิธีการแก้ไขปัญหาในการกำจัดกำมะถันออกจากน้ำมันดีเซลที่มีประสิทธิภาพมากที่สุด

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

งานวิจัยนี้ ได้ทำการศึกษาวิธีการกำจัดกำมะถันในน้ำมันดีเซลประเภทหมุนเร็ว ด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยใช้ทั้งสแตนออกไซด์บนซิลิกาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และมีวัตถุประสงค์ดังนี้

- 1) เพื่อศึกษาประสิทธิภาพในการกำจัดกำมะถันออกจากน้ำมันดีเซลประเภทหมุนเร็วด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยใช้ทั้งสแตนออกไซด์บนซิลิกาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา
- 2) เพื่อศึกษาตัวแปรของกระบวนการที่มีผลต่อการกำจัดกำมะถันออกจากน้ำมันดีเซลประเภทหมุนเร็ว ซึ่งได้แก่ อุณหภูมิในการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยา ปริมาณออกไซด์ของทั้งสแตนบนซิลิกา เวลาในการทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน และอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน เพื่อหาสภาวะของกระบวนการที่เหมาะสมที่สุดในการกำจัดกำมะถันออกจากน้ำมันดีเซลประเภทหมุนเร็ว
- 3) เพื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการกำจัดกำมะถันออกจากน้ำมันดีเซลประเภทหมุนเร็วของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนออกไซด์บนซิลิกา เหล็กออกไซด์บนซิลิกา และคอปเปอร์ออกไซด์บนซิลิกา โดยใช้สภาวะของกระบวนการที่เหมาะสม

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

- 1) ศึกษาถึงตัวแปรของกระบวนการที่มีผลต่อปริมาณกำมะถันที่ถูกกำจัดออกจากน้ำมันดีเซลประเภทหมุนเร็วด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยใช้ทั้งสแตนออกไซด์บนซิลิกาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งได้แก่
 - อุณหภูมิในการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยาโดยแปรเปลี่ยนเป็น 500, 600 และ 700 องศาเซลเซียส
 - ปริมาณออกไซด์ของทั้งสแตนบนซิลิกา โดยแปรเปลี่ยนเป็น 10, 15 และ 20% โดยน้ำหนัก
 - เวลาในการทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยแปรเปลี่ยนเป็น 30, 60, 90 และ 120 นาที
 - อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยแปรเปลี่ยนเป็น 30, 50 และ 70 องศาเซลเซียส
- 2) ศึกษาเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการกำจัดกำมะถันออกจากน้ำมันดีเซลประเภทหมุนเร็ว ระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนออกไซด์บนซิลิกา เหล็กออกไซด์บนซิลิกา และคอปเปอร์ออกไซด์บนซิลิกา โดยใช้สภาวะของกระบวนการที่เหมาะสม
- 3) ศึกษาลักษณะตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่
 - ความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชันสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (X-ray Diffraction Spectrophotometer, XRD)
 - ร้อยละองค์ประกอบของโลหะและโลหะออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนส์สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (X-ray Florescence Spectrophotometer, XRF)
 - สัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- พื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่องมือวิเคราะห์พื้นที่ผิวด้วยเทคนิค BET (BET Surface Area Analyzer)
- 4) ศึกษาถึงสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของน้ำมันดีเซลที่ผ่านและไม่ผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชัน ซึ่งได้แก่
 - ค่าความร้อน ด้วยเครื่องมือ Automatic Bomb Calorimeter
 - ปริมาณกำมะถันที่เหลือด้วยเครื่องมือ X-ray Florescence Spectrophotometer, (XRF)
 - หมู่ฟังก์ชันของสารประกอบในน้ำมันดีเซลด้วยเทคนิค Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- 1) สามารถกำจัดกำมะถันในน้ำมันดีเซลหมุนเร็วให้เหลือในปริมาณที่น้อยและเป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อมให้น้อยที่สุด
- 2) ทราบถึงตัวแปรต่างๆ ที่มีผลต่อปริมาณกำมะถันที่ถูกกำจัดจากน้ำมันดีเซลประเภทหมุนเร็ว รวมทั้งทราบสถานะที่เหมาะสมที่ทำให้เกิดการกำจัดกำมะถันออกจากน้ำมันดีเซลประเภทหมุนเร็วได้อย่างมีประสิทธิภาพมากที่สุด
- 3) ทราบถึงผลของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ของโลหะทรานซิชันแต่ละชนิดที่มีต่อปฏิกิริยาออกซิเดชันในการกำจัดกำมะถันออกจากน้ำมันดีเซลประเภทหมุนเร็ว

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 น้ำมันดีเซล (Diesel Fuel) [9]

น้ำมันดีเซลเป็นส่วนหนึ่งของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการกลั่นน้ำมันดิบ ซึ่งเป็นน้ำมันที่มีลักษณะใส ออกเหลืองเล็กน้อย เรียกว่า น้ำมันใส หรือ distillate fuel ใช้กับเครื่องยนต์ดีเซลมีความหนืดมากกว่าน้ำมันเบนซิน มีจุดเดือดอยู่ที่ประมาณ 180-370 องศาเซลเซียส ประกอบด้วยสารไฮโดรคาร์บอนเป็นหลักและองค์ประกอบอื่นๆ ได้แก่ กำมะถัน ออกซิเจน และไนโตรเจน ใช้เป็นน้ำมันเชื้อเพลิงสำหรับเครื่องยนต์ดีเซล ซึ่งเครื่องยนต์ดีเซลเป็นเครื่องยนต์ที่มีแรงอัดสูง (High Compression) และสามารถจุดระเบิดได้เอง โดยน้ำมันดีเซลเป็นน้ำมันที่มีการใช้มากเป็นอันดับต้นๆ ในประเทศไทย

การแบ่งชั้นคุณภาพน้ำมันดีเซลทั่วไปตามมาตรฐาน ASTM (American Society for Testing and Materials)

- น้ำมันดีเซล No.1 มีการระเหยและจุดระเบิดปกติ (C₈-C₁₉) เมื่อเปรียบเทียบกับน้ำมันดีเซลอื่นๆ มักใช้ในเครื่องยนต์ดีเซลความเร็วสูง โดยมีค่าความแตกต่างของความเร็ว และน้ำหนักบรรทุกตัวอย่างใน สหรัฐอเมริกา คือ สูตรมาตรฐานของดีทรอยต์ดีเซลซีรีส์ 71 ของเครื่องยนต์ที่ใช้ในรถโดยสารประจำทางวิ่งในชุมชนเมือง (detroit diesel series 71 engines)

- น้ำมันดีเซล No.2 มีการระเหยและจุดระเบิดต่ำกว่า No.1 และมีค่าองค์ประกอบปิโตรเลียมที่สูงกว่า (C₉-C₂₁) น้ำมันดีเซล No.1 ใช้ในเครื่องยนต์ที่ต้องรับน้ำหนักบรรทุกสูงและมีความเร็วสม่ำเสมอเช่น รถยนต์ทั่วไป และรถบรรทุก

- น้ำมันดีเซล No.4 มีความหนืดสูงที่สุดและมีการระเหยและจุดระเบิดต่ำที่สุด เป็นส่วนผสมของไอน้ำมันดีเซลหมุ่นซ้กับกากน้ำมันเตา (C₂₅₊) ใช้ในเครื่องยนต์ที่มีความเร็วต่ำ-ปานกลาง ที่มีน้ำหนักบรรทุกและความเร็วที่แน่นอนคงที่ ส่วนใหญ่ใช้ในการเครื่องปั่นไฟขนาดใหญ่เพื่อผลิตกระแสไฟฟ้า รถไฟ และเรือเดินสมุทรน้ำมันเชื้อเพลิงสำหรับเครื่องยนต์ดีเซล ที่มีจำหน่ายในปัจจุบันแบ่งออกได้ 2 ประเภท คือ

1. น้ำมันดีเซลสำหรับเครื่องยนต์ดีเซลรอบหมุนเร็วที่ใช้กับยานยนต์ (High speed diesel oil, HSD หรือ Automotive diesel oil, ADO) ซึ่งในตลาดเป็นที่รู้จักกันในชื่อของน้ำมันโซล่า และในเรือเดินสมุทรมักเรียกว่า Marine Gas Oil เป็นเชื้อเพลิงที่ได้จากการกลั่นน้ำมันดิบมีช่วงจุดเดือดประมาณ 180-370 °C เรียกว่า distillate fuel เช่น รถยนต์, รถบรรทุก, เรือประมง, เรือโดยสาร, รถแทรกเตอร์ และเครื่องจักรกลหนักทุกชนิดที่มีรอบหมุนเร็วเกิน 1,000 รอบต่อนาที เครื่องยนต์ประเภทนี้จำเป็นต้องใช้น้ำมันที่มีค่าซีเทนสูง และมีการระเหยเร็ว

2. น้ำมันดีเซลสำหรับเครื่องยนต์ดีเซลรอบหมุนปานกลางหรือหมุนช้า (Low speed diesel oil, LSD) ซึ่งในตลาดเป็นที่รู้จักกันว่า น้ำมันซีโร่ แต่ถ้าใช้ในเรือเดินสมุทรมักเรียกว่า Marine Diesel Oil เป็นน้ำมันผสมระหว่างน้ำมันดีเซลหมุนเร็ว (High speed diesel oil) และน้ำมันเตา (Fuel Oil, FO หรือ Heavy Fuel Oil, HFO) ในอัตราส่วนที่มีคุณสมบัติตรงตามข้อกำหนดของกระทรวงพาณิชย์ เช่น เครื่องยนต์ดีเซลขับเคลื่อนกำลังติดตั้งอยู่กับที่ตามโรงงานต่างๆ ซึ่งมีรอบการทำงานต่ำ ประมาณ 500-1,000 รอบต่ออนาที เครื่องยนต์ประเภทนี้ไม่ต้องการน้ำมันดีเซลที่มีค่าซีเทนสูงมากนัก และการระเหยอาจช้ากว่าได้

2.1.1 คุณสมบัติของน้ำมันดีเซล [10]

1) การติดไฟ (Ignition quality)

เป็นคุณสมบัติของน้ำมันดีเซลที่สามารถติดไฟได้ แม้ขณะอุณหภูมิของเครื่องต่ำ ความยากง่ายของการติดไฟขึ้นอยู่กับชนิดของน้ำมัน ซึ่งน้ำมันดีเซลชนิดที่มีวงแหวนมากจะติดไฟได้ช้า เมื่อน้ำมันดีเซลพ่นฉีดเข้าไปในห้องเผาไหม้ การลุกติดไฟจะยังไม่เกิดขึ้นในทันที แต่จะเกิดขึ้นหลังจากช่วงเวลาหนึ่งที่เรียกว่า ระยะเวลาถ่วงติดไฟ (Ignition Delay Period) ซึ่งช่วงระยะเวลานี้จะขึ้นอยู่กับการออกแบบของเครื่องยนต์ และองค์ประกอบของไฮโดรคาร์บอนที่มีอยู่ในน้ำมันดีเซล โดยคุณภาพการจุดติดไฟของน้ำมันดีเซล สามารถแสดงได้ด้วยค่าซีเทน ถ้าค่าซีเทนต่ำแสดงว่าจุดระเบิดได้ช้า (Long Delay Period) แต่ถ้ามีค่าซีเทนสูงแสดงว่าจุดระเบิดได้เร็ว (Short Delay Period) ซึ่งมีผลทำให้เครื่องยนต์สตาร์ทติดง่ายลดควันดำ และยืดอายุเครื่องยนต์

2) ค่าการระเหย (Volatility)

ค่าการระเหยของน้ำมันดีเซลมีผลต่อจุดเดือด จุดวาบไฟ และจุดติดไฟ ขณะที่ฉีดพ่นเข้าห้องเผาไหม้ น้ำมันดีเซลจะมีทั้งองค์ประกอบที่ระเหยไวปานกลาง และไวช้ารวมอยู่ด้วยกัน แต่โดยส่วนรวมน้ำมันดีเซลจัดเป็นน้ำมันประเภทระเหยช้าเมื่อเทียบกับน้ำมันเบนซิน โดยทั่วไปการวัดอัตราการระเหยจะวัดค่าอุณหภูมิที่น้ำมันระเหยเป็นไอแล้วกลั่นตัวกลับเป็นของเหลว ส่วนที่ระเหยไวช่วยให้เครื่องยนต์สตาร์ทติดดีในตอนเช้าที่อากาศเย็น ส่วนที่ระเหยปานกลางช่วยให้เครื่องร้อนเร็ว และส่วนที่ระเหยช้าเป็นส่วนที่ทำให้กำลังและประหยัดน้ำมันดีเซล แต่ถ้ามีมากเกินไปจะทำให้เกิดควันดำได้ง่าย ขณะเครื่องยนต์ทำงานหนัก และมีคราบเขม่าตะกอนสะสมในห้องเผาไหม้มาก

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

ค่าซีเทนเป็นคุณสมบัติที่สำคัญในการวัดคุณภาพการจุดติดไฟ (Ignition Quality) ของน้ำมันดีเซลที่จุดติดไฟได้เร็ว หรือมีระยะเวลาความล่าช้าในการจุดติดไฟสั้นจะมีค่าซีเทนสูง ซึ่งค่าซีเทนสูงแสดงประสิทธิภาพการเผาไหม้ที่ดีของเชื้อเพลิง ช่วยให้เครื่องยนต์สตาร์ทติดได้ง่ายในอุณหภูมิกายที่ต่ำๆ เครื่องยนต์ร้อนได้เร็วโดยไม่เกิดการสะดุดเพราะไม่ติดไฟ (Misfiring) หรือเกิดควันขาว ช่วยลดการเกิดคราบยางเหนียว (Varnish) และคราบเขม่าในเครื่องยนต์ ขจัดปัญหาการทำงานสะดุดในเครื่องยนต์อีกด้วย แต่อย่างไรก็ตาม ถ้าน้ำมันมีค่าซีเทนสูงมากเกินไป อาจทำให้เกิดการเผาไหม้ไม่สมบูรณ์ และ

เกิดควันที่ท่อไอเสียด้วย น้ำมันดีเซลในตลาดมีเลขซีเทนไม่ต่ำกว่า 47 ส่วนน้ำมันที่จุดติดไฟได้ช้า จะมีระยะเวลาความล่าช้าในการจุดระเบิดยาว จะมีค่าซีเทนต่ำ ทำให้โอกาสเกิดการสะดุดในเครื่องยนต์ได้ง่าย

4) ความหนืดหรือความข้นใส (Viscosity)

ปั๊มดีเซลของเครื่องยนต์ดีเซล (Injection Pump) จะทำงานอย่างมีประสิทธิภาพก็ต่อเมื่อน้ำมันดีเซลมีความหนืดที่ถูกต้องพอเหมาะ ไม่ใสเกินไป ซึ่งจะให้การหล่อลื่นไม่ต่อเนื่องในส่วนภายในปั๊มดีเซล เกิดการสึกหรอมากหรือไม่ข้นเกินไป ซึ่งจะให้การเผาไหม้ไม่สมบูรณ์ เครื่องยนต์เสียวกำลั้ง และสิ้นเปลืองน้ำมันดีเซลมาก

5) ค่าความถ่วง (API Gravity)

ความถ่วงจำเพาะเป็นการวัดความหนัก-เบาของน้ำมัน ความถ่วงจำเพาะยิ่งต่ำก็ยิ่งประหยัดน้ำมันดีเซล แต่อย่างไรก็ตามไม่สามารถลดความถ่วงจำเพาะได้ต่ำมาก เพราะจะทำให้ค่าซีเทน ลดตามด้วย

6) กากคาร์บอน (Carbon Residue)

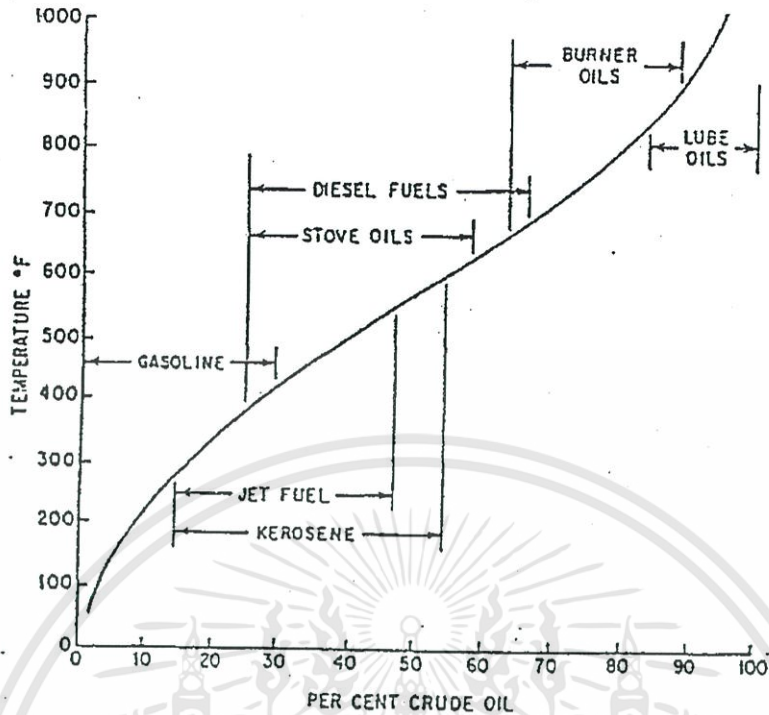
กากคาร์บอน คือ ปริมาณของสารที่เหลือตกค้างอยู่หลังจากน้ำมันดีเซลได้ระเหยออกไปหมดแล้วอุณหภูมิสูงๆ ถ้าน้ำมันมีค่าของกากคาร์บอนสูงเกินไปก็เป็นไปได้ที่จะเกิดคราบเขม่าสะสมในห้องเผาไหม้ได้มาก และไอเสียมีควันดำมากด้วย

7) กำมะถัน (Sulphur)

กำมะถันในน้ำมันดีเซลเมื่อเผาไหม้กับอากาศ จะกลายเป็นซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO_2) และซัลเฟอร์ไตรออกไซด์ (SO_3) ซึ่งจะทำปฏิกิริยากับน้ำหรือความชื้นกลายเป็นกรดกำมะถัน กัดกร่อนชิ้นส่วนต่างๆในเครื่องยนต์ ทำให้เครื่องยนต์สึกหรอเร็วกว่าปกติ การสึกหรอนี้จะไม่มีมากถ้าเครื่องยนต์ทำงานเต็มกำลังความเร็วคงที่ และอุณหภูมิการทำงาน of เครื่องยนต์สูงๆ เช่น เครื่องยนต์เรือเดินทะเลหรือเครื่องกำเนิดไฟฟ้าในโรงงาน เครื่องยนต์ประเภทนี้สามารถใช้น้ำมันดีเซลที่มีกำมะถันสูงๆได้ นอกจากนี้ในน้ำมันดีเซลยังมีสิ่งสกปรกบางอย่าง เช่น เถ้า น้ำ และสิ่งสกปรก ซึ่งอาจทำให้ระบบน้ำมันดีเซลเกิดการสึกหรอได้ ฉะนั้นจึงต้องมีไส้กรองน้ำมันดีเซลที่สะอาดเพื่อกรองสิ่งสกปรกต่างๆ

2.1.2 น้ำมันดีเซลหมุนเร็ว (high speed diesel oil)

จากการศึกษาได้ระบุช่วงของน้ำมันดีเซลในกราฟการกลั่นจาก 25 ถึง 65 % ของ crude-oil barrel ซึ่งอยู่ภายในช่วงอุณหภูมิ 375 ถึง 725 องศาฟาเรนไฮต์ (150 ถึง 440 องศาเซลเซียส) สมบัติอื่นๆถูกประเมินและกำหนดลักษณะเฉพาะซึ่งมีอิทธิพลต่อประสิทธิภาพของน้ำมันเชื้อเพลิงในการนำไปใช้งาน



รูปที่ 2.1 ส่วนกลั่นของน้ำมันดีเซลและผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียมอื่นๆ (Guthrie V.B., 1960)

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

สมบัติของน้ำมันทางการค้าขึ้นกับวิธีที่ใช้ในการกลั่นและธรรมชาติของน้ำมันดิบ ซึ่งนำมาใช้ในกระบวนการ โดยน้ำมันเชื้อเพลิงที่ใช้ในการทดลองนี้ทำการผลิตในช่วง 375 ถึง 725 องศาฟาเรนไฮต์ (150 ถึง 440 องศาเซลเซียส) ซึ่งสมบัติที่หลากหลาย เช่น การกลายเป็นไอ สมบัติการเกิดจุดระเบิด ความหนืด และสมบัติเฉพาะอื่นๆ

สมบัติที่สำคัญที่สุดซึ่งเป็นที่ใช้กำหนดประสิทธิภาพของน้ำมันดีเซล คือ ค่าความถ่วงจำเพาะ (API gravity) ซึ่งถึงแม้ว่าไม่สามารถบอกอย่างชัดเจนในการจัดประเภทตาม ASTM เพราะไม่สามารถชี้ชัดได้ว่าเชื้อเพลิงเบาที่มีค่าความถ่วงจำเพาะสูง จะเป็นเชื้อเพลิงที่สามารถระเหยได้มาก ตามที่กล่าวอ้างโดยข้อมูลของ ASTM ทั่วไปเชื้อเพลิงหนักจะมีค่าความถ่วงจำเพาะต่ำและมีค่าความร้อนสูง ซึ่งมักจะใช้เป็นแหล่งพลังงานสำหรับโรงงานไฟฟ้า

2.2 กระบวนการกลั่นน้ำมันปิโตรเลียม [11]

น้ำมันดิบเป็นของผสมที่มีสารประกอบไฮโดรคาร์บอนหลายชนิดปนกัน เนื่องจากสารประกอบไฮโดรคาร์บอนต่างๆ มีประโยชน์ในการใช้งานต่างกัน ดังนั้นจึงจำเป็นต้องแยกสารผสมออกจากกัน โดยอาศัยสมบัติที่ต่างกัน คือ มวลโมเลกุล ความหนาแน่น และจุดเดือด แต่จุดเดือดของสารแต่ละชนิดแตกต่างกันน้อย จึงต้องใช้วิธีการกลั่นน้ำมันแบบ การกลั่นลำดับส่วน (Fractional distillation) กลั่นแยกน้ำมันดิบออกเป็นส่วนต่างๆตามลำดับจุดเดือดที่ต่างกันได้แก่ ก๊าซหุงต้ม น้ำมันเบนซิน น้ำมันก๊าด น้ำมันดีเซล น้ำมันเตา กระบวนการแยกปิโตรเลียมเริ่มจาก การใส่น้ำมันดิบเข้าไปในเตาเพื่อให้ความร้อน น้ำมันดิบจะระเหยขึ้นไปในหอกกลั่นในสถานะก๊าซ ซึ่งภายในหอกมีถาดที่มีรูพรุนวางซ้อนกันเป็นชั้นๆหลายสิบชั้นที่อุณหภูมิประมาณ 370 องศาเซลเซียส โดย 60-70% ของน้ำมันดิบจะระเหยกลายเป็นไอลอยขึ้นสู่ยอดหอ ซึ่งเป็นบริเวณที่เย็น ที่เหลือเป็นของเหลวที่ก้นหอกกลั่น ซึ่งเรียกว่า long residue or reduced crude หรือผลิตภัณฑ์น้ำมันเตานั่นเอง และไอน้ำมันร้อนที่ลอยขึ้นไปเมื่อเย็นจนถึงจุดควบแน่นก็จะกลั่นตัวเป็นของเหลวบนถาด จึงพบน้ำมันตามชั้นต่างๆรองจากชั้นบนสุดของหอกกลั่นซึ่งมีอุณหภูมิต่ำสุดและเป็นก๊าซได้แก่ แนฟธา (naphtha) ซึ่งจะนำไปผ่านหน่วยกำจัดกำมะถัน (sulfur removal unit) และส่งต่อไปยังหน่วยไอโซเมอไรเซชัน (isomerisation) และรีฟอร์มเมอร์ (reformer) เพื่อเปลี่ยนแปลงโครงสร้างน้ำมันเพิ่มออกเทนก่อนนำไปผสมเป็นน้ำมันเบนซินไร้สารตะกั่ว

ต่อไปชั้นรองลงมาได้แก่ น้ำมันก๊าดซึ่งจะนำไปผ่านหน่วยผลิตน้ำมันเครื่องบินไอพ่น และชั้นถัดมาสุดท้ายได้แก่ น้ำมันดีเซลซึ่งจะนำไปผ่านหน่วยผลิตดีเซลกำมะถันต่ำต่อไป แต่อย่างไรก็ตามสารที่กลั่นได้ก็ไม่บริสุทธิ์ เพราะมีสารหลายชนิดมีการควบแน่นที่อุณหภูมิใกล้เคียงกัน นอกจากนี้ น้ำมันดีเซลยังมีสิ่งสกปรกบางอย่าง เช่น เถ้า น้ำ และสิ่งสกปรก ซึ่งอาจทำให้เชื้อเพลิงในระบบเกิดการเสียหาย ดังนั้นจึงควรมีไส้กรองน้ำมันเชื้อเพลิงเพื่อกรองสิ่งสกปรกต่างๆก่อนเข้าสู่กระบวนการกลั่น

การระเหยและกลั่นตัวจากถาดหนึ่งไปอีกถาดหนึ่งนั้นเป็นกระบวนการที่ต่อเนื่อง ส่วนต่างๆที่ได้จากกระบวนการกลั่นจึงเรียกว่า ผลิตภัณฑ์กลั่นตรง (straight run) ซึ่งมีข้อดีคือ น้ำมันดีเซลมีค่าซีเทนสูงมาก ทำให้จุดติดไฟได้เร็ว เผาไหม้ง่ายรวดเร็วสมบูรณ์ เครื่องยนต์สะอาด ส่วนน้ำมันเตาเผาไหม้ง่ายรวดเร็วสมบูรณ์ ปราศจากเขม่าควันและสามารถปรับแต่งปริมาณอากาศส่วนเกิน (excess air) ให้ต่ำลงได้ง่าย ช่วยให้ประหยัดพลังงานเชื้อเพลิง ตลอดจนค่ารักษาบำรุงอุปกรณ์ต่างๆในระยะยาว

2.2.1 หน่วยผลิตที่สำคัญในกระบวนการกลั่น

1) หน่วยกลั่นน้ำมันดิบ (Topping Unit, TPU)

หน่วยกลั่นน้ำมันดิบ ทำหน้าที่แยกน้ำมันดิบเป็นผลิตภัณฑ์น้ำมันชนิดต่างๆ โดยอาศัยสมบัติของจุดเดือดของน้ำมันแต่ละชนิดในกระบวนการกลั่น นอกจากจะแยกผลิตภัณฑ์น้ำมันแล้วยังมีการกำจัดสิ่งเจือปนต่างๆ เช่น กำมะถัน อีกด้วย ทั้งนี้ น้ำมันดิบจากถาดเก็บจะถูกส่งผ่านอุปกรณ์แลกเปลี่ยนความร้อน (heat exchanger) และเตาต้มน้ำมัน (furnace) เพื่อเพิ่มอุณหภูมิให้เหมาะสมก่อนส่งเข้าสู่หอกกลั่นแยก (fractionator) หอกกลั่นดังกล่าวจะแยกน้ำมันดิบ ตามสมบัติของจุดเดือด โดยน้ำมันที่มีเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จุดเดือดต่ำสุดจะออกจากหน่วยกลั่นทางด้านบนสุด ส่วนน้ำมันที่มีจุดเดือดสูงกว่า จะไหลออกจากหอกลั่นในระดับที่ต่ำลงมาจนกระทั่งน้ำมันที่มีจุดเดือดสูงสุดจะออกมาทางด้านล่าง ผลิตภัณฑ์ที่สำคัญคือเชื้อเพลิงชนิดต่างๆจากน้ำมันส่วนที่เบากว่า(Lighter fractions) เช่น น้ำมันเบนซิน (Petrol หรือ Gasoline) พาราฟิน (Parafin หรือ Kerosene) เบนซีน(Benzene) แต่ น้ำมันส่วนที่หนักกว่า Heavier fractions) เช่นน้ำมันดีเซล (Diesel) น้ำมันหล่อลื่น (Lubricants) และน้ำมันเตา (Fuel oils) ก็นับได้ว่ามีความสำคัญเช่นกัน นอกเหนือไปจากนี้ก็มีสารเหลือคั่ง (Residues) อีกหลายชนิดเกิดขึ้น เช่น ถ่านโค้ก (Coke) แอสฟัลต์ (Asphalt) และบิทูเมน (Bitumen) หรือ น้ำมันดิน (Tar) และขี้ผึ้ง (Wax หรือ Vaseline) ก็อาจได้รับการสกัดออกมารวมทั้งยังมีแก๊สชนิดต่างๆ เกิดขึ้นด้วย เช่นบิวเทน (Butane) และโพรเพน (Propane) น้ำมันส่วนที่หนักกว่าและแก๊สชนิดต่างๆที่เกิดขึ้นนั้นยังสามารถนำไปแปรรูปทางเคมีต่อไปทำให้เกิดเป็นแก๊สที่มีคุณค่าขึ้นอีกหลายชนิดอีกด้วย

2) หน่วยกำจัดกำมะถันในน้ำมันแนฟธา (Naphtha Pretreating Unit, NPU)

หน่วยกำจัดกำมะถันในน้ำมันแนฟธา เป็นหน่วยที่ทำหน้าที่กำจัดกำมะถันโดยใช้ไฮโดรเจน ซึ่งมีความร้อนและตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst) เป็นตัวช่วย น้ำมันแนฟธาจากหน่วยกลั่นน้ำมันดิบจะถูกส่งผ่านอุปกรณ์แลกเปลี่ยนความร้อนและเตาต้มน้ำมัน เพื่อเพิ่มอุณหภูมิให้เหมาะสมก่อนส่งเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ ซึ่งไฮโดรเจนจะเกิดปฏิกิริยากับกำมะถันเปลี่ยนเป็นก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ โดยก๊าซนี้ จะถูกแยกออกจากน้ำมัน และส่งไปรวมกับก๊าซเชื้อเพลิงที่มีกำมะถันเจือปน (sour fuel gas) ส่วนน้ำมันจะถูกแยกเป็นน้ำมันแนฟธาเบา และน้ำมันแนฟธาหนัก โดยน้ำมันแนฟธาหนักจะถูกนำไปผสมกับน้ำมันเบนซิน และจะถูกส่งไปยังกระบวนการเพื่อปรับปรุงคุณภาพต่อไป

3) หน่วยรีฟอร์มเมอร์ (Catalytic Reforming Unit, CRU)

หน่วยรีฟอร์มเมอร์เป็นกระบวนการเปลี่ยนสารประกอบไฮโดรคาร์บอนโซ่ตรงให้เป็นไอโซเมอร์แบบโซ่กิ่ง หรือการเปลี่ยนสารประกอบไฮโดรคาร์บอนแบบวงให้เป็นสารอะโรมาติก โดยใช้ความร้อนสูงและมีตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อให้โครงสร้างมีค่าออกเทน (octane number) ที่สูงขึ้น น้ำมันแนฟธาหนักจาก naphtha pretreating unit จะถูกส่งผ่านอุปกรณ์แลกเปลี่ยนความร้อนและเตาต้มน้ำมัน เพื่อเพิ่มอุณหภูมิให้เหมาะสมก่อนส่งเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ ซึ่งจะเกิดปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนโครงสร้างโมเลกุลของน้ำมัน (reforming reaction) ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีค่าออกเทนสูงขึ้น ซึ่งเรียกว่า น้ำมันรีฟอร์มเมท (reformate) น้ำมันนี้นับเป็นผลิตภัณฑ์ที่สำเร็จรูปประเภทหนึ่งที่ใช้ในการผลิตน้ำมันเบนซินชนิดต่างๆ น้ำมันรีฟอร์มเมทจาก catalytic-reforming-unit จะถูกส่งเข้าสู่ถังเก็บเพื่อการผสมต่อไป

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

หน่วยไอโซเมอร์ไรเซชันเป็นหน่วยที่ทำหน้าที่เปลี่ยนโครงสร้างโมเลกุลของน้ำมันแนฟธาเบา ซึ่งเปลี่ยนจากโครงสร้างเส้นตรงให้เป็นโครงสร้างที่มีกิ่ง เพื่อเพิ่มค่าออกเทนให้สูงขึ้นโดยใช้ความร้อนและตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นตัวช่วย น้ำมันแนฟธาเบาจาก naphtha preteating unit จะถูกส่งผ่านอุปกรณ์แลกเปลี่ยนความร้อนเพื่อเพิ่มอุณหภูมิให้เหมาะสมก่อนส่งเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ซึ่งภายในเครื่องเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ปฏิกิริยาจะเกิดปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนโครงสร้างโมเลกุลของน้ำมัน (isomerization reaction) ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีค่าออกเทนสูงซึ่งเรียกว่าน้ำมันไอโซเมอร์เรท (isomerase) น้ำมันนี้นับเป็นผลิตภัณฑ์ที่สำเร็จรูปประเภทหนึ่ง ที่ใช้ในการผลิตน้ำมันเบนซินชนิดต่างๆ น้ำมันไอโซเมอร์เรทจาก light naphtha isomerization unit จะถูกส่งเข้าสู่ถังเก็บเพื่อรอการผสมต่อไป

5. หน่วยแยกก๊าซ (Gas Recovery Unit)

หน่วยแยกก๊าซ ทำหน้าที่แยกแก๊สเหลวออกจากแก๊สธรรมชาติโดยผ่านหน่วยแยกของเหลวรวบรวมก๊าซที่เกิดจากกระบวนการกลั่นต่างๆ ก่อนผ่านแก๊สไปยังหน่วยกำจัดปรอท หน่วยกำจัดความชื้นและหน่วยกำจัดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ โดยใช้สารละลายโพแทสเซียมคาร์บอเนต (K_2CO_3) ดูดซึมแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ออกจากแก๊สธรรมชาติ จากนั้นทำให้แก๊สเปลี่ยนสถานะเป็นของเหลวโดยการเพิ่มความดันและลดอุณหภูมิแล้วนำแก๊สเหลวที่ได้ไปรวมกับแก๊สเหลวที่ได้แยกไว้แล้ว ผ่านไปยังหอกลั่นเพื่อแยกแก๊สมีเทน โพรเพน และบิวเทนตามลำดับโดยการเพิ่มอุณหภูมิ

6. หน่วยกำจัดกำมะถันในก๊าซหุงต้ม (LPG Merox Unit, LPGU)

หน่วยกำจัดกำมะถันในก๊าซหุงต้มเป็นหน่วยที่ทำหน้าที่เปลี่ยนกำมะถันประเภทเมอร์แคปแทน (mercaptan) ในก๊าซปิโตรเลียมเหลวให้กลายเป็นไดซัลไฟด์ (disulfide) โดยมักใช้สารละลายเบสแก่ พร้อมทั้งแยกสารกำมะถันเหล่านี้ออกโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ไดซัลไฟด์จะอยู่ในรูปเบสที่ไม่ละลายน้ำ ง่ายต่อการแยกกำจัดได้ดี กระบวนการนี้จะทำหลังจากมีการแยกก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ออกแล้ว แต่ยังคงเหลือเมอร์แคปแทนในปริมาณมากน้ำมันที่ได้จากกระบวนการนี้จะถูกส่งเข้าสู่ถังเก็บเพื่อรอการจำหน่ายต่อไป

7. หน่วยผลิตน้ำมันเครื่องบิน (Kerosene Treating Unit, KTU)

หน่วยผลิตน้ำมันเครื่องบินเป็นหน่วยที่ทำหน้าที่เปลี่ยนกำมะถันพวกเมอร์แคปแทนในน้ำมันก๊าดให้กลายเป็นไดซัลไฟด์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาสภาพความเป็นด่างและอากาศ รวมทั้งปรับสภาพของน้ำมันดังกล่าวให้เหมาะสมที่จะเป็นน้ำมันเครื่องบิน น้ำมันก๊าดจากหน่วยกลั่นน้ำมันดิบจะถูกส่งผ่านอุปกรณ์เพื่อปรับสภาพน้ำมันให้เหมาะสมก่อนส่งเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ ซึ่งจะเกิดปฏิกิริยาการเปลี่ยนเมอร์แคปแทนเป็นไดซัลไฟด์หลังจากนั้นน้ำมันดังกล่าวจึงถูกส่ง ไปยังอุปกรณ์กำจัดสิ่งเจือปนอื่นๆ ก่อนที่จะส่งเข้าสู่ถังเก็บเพื่อรอการจำหน่ายต่อไป

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

หน่วยผลิตน้ำมันดีเซลกำมะถันต่ำเป็นหน่วยที่ทำหน้าที่กำจัดกำมะถันออกจากน้ำมันดีเซลหมุนเร็ว (high speed diesel) โดยใช้ไฮโดรเจน ซึ่งมีความร้อนและตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นตัวช่วย ไฮโดรเจนจะเข้าไปทำปฏิกิริยากับกำมะถันโดยตรงเกิดเป็นไฮโดรเจนซัลไฟด์ กระบวนการกำจัดกำมะถันจะเริ่มโดยสารป้อนจะผสมกับก๊าซไฮโดรเจนที่เติมเข้ามาใหม่และกับก๊าซย้อนกลับ (recycle) ที่มาจากในหน่วยเอง แล้วจึงผ่านเครื่องถ่ายเทความร้อน เพื่อรับความร้อนจากสารป้อนที่ออกจากเครื่องปฏิกรณ์ จากนั้นจึงถูกทำให้ร้อนเพิ่มขึ้นในเตาจนได้อุณหภูมิที่ต้องการก่อนที่จะผ่านเข้าไปในเครื่องปฏิกรณ์ที่ใส่ตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่เต็ม ภายใต้สภาวะอุณหภูมิและความดันที่เหมาะสม เมื่อ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เกิดปฏิกิริยาเปลี่ยนสารกำมะถันให้เป็นก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ ก๊าซนี้จะถูกแยกออกจากน้ำมัน และส่งไปรวมกับก๊าซเชื้อเพลิงที่มีกำมะถันเจือปน ส่วนน้ำมันดีเซลหมุนเร็วจะถูกส่งเข้าสู่ถังเก็บเพื่อรอการจำหน่ายต่อไป

9) หน่วยกำจัดกำมะถันในก๊าซเชื้อเพลิง (Fuel Gas Treating Unit, FGTV)

หน่วยกำจัดกำมะถันในก๊าซเชื้อเพลิงเป็นหน่วยที่ทำหน้าที่กำจัดกำมะถันในก๊าซเชื้อเพลิงโดยใช้สารละลายเอมีน (amine solution) เป็นตัวช่วย ก๊าซเชื้อเพลิงที่มีกำมะถันเจือปนที่เกิดขึ้นจากกระบวนการกลั่นทั้งหมด จะถูกส่งผ่านอุปกรณ์ซึ่งทำหน้าที่จับสารกำมะถันออก ทำให้ก๊าซเชื้อเพลิงที่จะใช้เผาให้ความร้อนในเตาต้มน้ำมันมีปริมาณกำมะถันน้อยมากหรือแทบจะไม่มีเลยที่เรียกว่า sweet fuel gas ก๊าซเชื้อเพลิงเหล่านี้ จะถูกใช้ในกระบวนการกลั่นทั้งหมด ส่วนกำมะถันที่แยกได้จะส่งไปยังหน่วยผลิตกำมะถัน (sulfur recovery unit)

10) หน่วยผลิตกำมะถัน (Sulfur Recovery Unit)

หน่วยผลิตกำมะถันเป็นหน่วยที่ทำหน้าที่เปลี่ยนรูปกำมะถันที่แยกจากก๊าซเชื้อเพลิงที่มีกำมะถันเจือปนอยู่ให้เป็นกำมะถันเหลว โดยใช้ความร้อน อากาศ และตัวเร่งปฏิกิริยา กำมะถันที่ได้จากกระบวนการนี้จะถูกส่งเข้าสู่ถังเก็บเพื่อรอการจำหน่ายต่อไป

2.3 กำมะถัน (Sulfur) [11]

กำมะถันเป็นสารปนเปื้อนที่ปนอยู่ในน้ำมันเชื้อเพลิงหากไม่มีการกำจัดกำมะถันก่อนนำน้ำมันเชื้อเพลิงมาทำการเผาไหม้จะส่งผลให้เกิดสารมลพิษจำพวกก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO_2) และซัลเฟอร์ไตรออกไซด์ (SO_3) จำนวนมาก และเมื่อสารมลพิษเหล่านี้ทำปฏิกิริยากับความชื้นหรือน้ำแล้วจะกลายเป็นกรดกำมะถันที่สามารถกัดกร่อนชิ้นส่วนต่างๆภายในเครื่องยนต์ทำให้เครื่องยนต์เกิดความเสียหาย นอกจากนี้หากสารมลพิษเหล่านี้ได้เกิดการรวมตัวกับน้ำฝนในบรรยากาศจะก่อให้เกิดเป็นฝนกรด ซึ่งจะส่งผลกระทบต่อมนุษย์และสิ่งแวดล้อมอย่างมากอีกด้วย

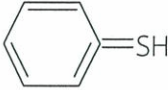
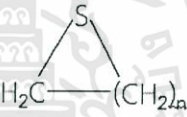

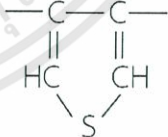
2.3.1 สมบัติของกำมะถัน

กำมะถันเป็นธาตุประเภทโลหะ มีลักษณะเป็นผลึกสีเหลืองอ่อน ไม่มีรสหรือกลิ่น สามารถละลายได้ดีในคาร์บอนไดซัลไฟด์ (CS_2), เบนซีน (C_6H_6), และโทลูอีน (C_7H_8) แต่ไม่สามารถละลายได้ในน้ำ กำมะถันมีรูปแบบผลึกที่สำคัญ 2 แบบ คือ ผลึกแบบรอมบิก และแบบมอนอคลินิก ซึ่งเมื่ออยู่ภายใต้อุณหภูมิต่ำกว่าหรือเท่ากับ 96 องศาเซลเซียสจะมีผลึกแบบรอมบิก แต่ถ้าหากอุณหภูมิสูงกว่า 96 องศาเซลเซียสจะมีผลึกแบบมอนอคลินิก

ในธรรมชาติสามารถพบได้ในรูปของธาตุเองหรือในรูปแร่ซัลไฟด์ และซัลเฟต ซึ่งเป็นธาตุที่จำเป็นสำหรับ สิ่งมีชีวิต และพบในกรดอะมิโนหลายชนิด นอกจากนั้นยังใช้เป็นหลักในเชิงพาณิชย์ คือ ปูน ดินปืน ไม้ขีดไฟ ยาฆ่าแมลง และยาฆ่ารา จะเห็นได้ว่าสารกำมะถันสามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้มากมาย แต่ในขณะที่เดียวกันกำมะถันก็มีโทษมากเช่นเดียวกัน โดยเฉพาะกำมะถันที่มีอยู่ในน้ำมัน

เชื้อเพลิง 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		

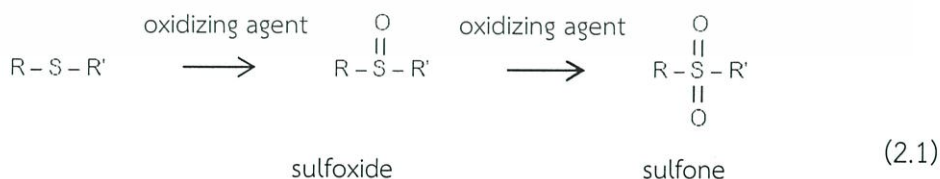
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.4 กระบวนการกำจัดกำมะถัน [12,13]

ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการกลั่นบางชนิด เช่น น้ำมันดีเซลยังไม่สามารถนำไปใช้งานได้โดยตรง เนื่องจากไม่ผ่านเกณฑ์บางประการที่ควบคุมโดยกฎหมาย โดยเฉพาะในเรื่องของปริมาณกำมะถันที่มีมากกว่าเกณฑ์ขั้นต่ำที่กระทรวงพาณิชย์กำหนดให้มิได้ โดยกระทรวงพาณิชย์กำหนดให้มีสารกำมะถันไม่เกิน 0.05% โดยน้ำหนัก (50 ppm) ดังนั้นจึงจำเป็นต้องมีกระบวนการกำจัดกำมะถันก่อนมีการนำน้ำมันไปใช้

กระบวนการกำจัดกำมะถันในน้ำมันดีเซลแบ่งออกเป็น 2 ประเภทหลักๆ ได้แก่ การกำจัดกำมะถันด้วยไฮโดรเจน เรียกปฏิกิริยานี้ว่า Hydrodesulfurization (HDS) เป็นการดำเนินการที่ต้องการอุณหภูมิและความดันที่สูงทำให้การกำจัดกำมะถันด้วยวิธี HDS มีต้นทุนและค่าใช้จ่ายที่สูงในการที่จะกำจัดกำมะถันให้ได้ในปริมาณที่มากมาย นอกจากนั้นเทคนิค HDS ไม่สามารถที่จะกำจัดสารประกอบกำมะถันที่มีลักษณะเป็นวงได้ เช่น dibenzothiophene (DBT) และอนุพันธ์ โดยเฉพาะ 4,6 dimethyldibenzothiophene (4,6-DMDBT) ได้มีการค้นคว้าและพยายามที่จะพัฒนาเทคนิคการกำจัดกำมะถันทั้งสองแบบคือ เทคนิคการกำจัดกำมะถันโดยใช้ไฮโดรเจน (Hydrodesulfurization:HDS) แบบปกติ และเทคนิคแบบอื่นๆ เช่น selective adsorption, biodesulfurization, ODS ฯลฯ เพื่อที่จะกำจัดสารกำมะถันออกจากผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียม แต่แม้ว่าในช่วงแรกจะไม่ได้ได้รับความสนใจมากนักเนื่องจากไฮโดรเจนมีราคาแพง แต่ภายหลังเมื่อสามารถผลิตไฮโดรเจนจากกระบวนการรีฟอร์มมิ่ง ทำให้ได้ไฮโดรเจนในปริมาณที่มากขึ้นและมีราคาถูก ไฮโดรเจนจะเข้าไปทำปฏิกิริยากับกำมะถันโดยตรงเกิดเป็นแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ ซึ่งการสูญเสียผลได้จะน้อยมากจึงเป็นข้อดีเมื่อเทียบกับกระบวนการอื่น

ส่วนกระบวนการกำจัดกำมะถันอีกวิธีเป็นการกำจัดกำมะถันโดยไม่ใช้ไฮโดรเจน ซึ่งกระบวนการที่ได้รับความนิยมมากที่สุด คือกระบวนการที่ใช้ปฏิกิริยาออกซิเดชัน เรียกปฏิกิริยานี้ว่า Oxydesulfurization (ODS) ในกระบวนการ ODS สารประกอบกำมะถันจะถูกออกซิไดซ์ด้วยตัวออกซิแดนซ์ที่เหมาะสม และจะถูกเปลี่ยนไปเป็นสารประกอบที่เหมือนกับซัลฟอกไซด์ (sulphoxides) และซัลโฟน (sulphones)



โดยสารกำมะถันที่เปลี่ยนไปจะอยู่ในรูปของซัลฟอกไซด์ หรือ ซัลโฟน ซึ่งเป็นสารที่มีขั้วสูงชันกว่าเดิม ซึ่งโดยปกติน้ำมันเป็นสารประเภทไม่มีขั้ว (nonpolar) นอกจากนั้นสารกำมะถันประเภทซัลฟอกไซด์ หรือ ซัลโฟน จะมีจุดเดือดสูงชันกว่าเดิม การเปลี่ยนสมบัติของสารประกอบกำมะถันในน้ำมันให้ต่างจากสมบัติของน้ำมันทั่วไป ทำให้สามารถแยกสารประกอบกำมะถันออกจากน้ำมันได้ง่าย เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ขึ้น ผลผลิตที่ได้จากกระบวนการนี้คือ ชั้นน้ำมันที่มีสารประกอบกำมะถันต่ำลงและชั้นน้ำที่มีสารประกอบกำมะถันละลายอยู่

สารประกอบที่เกิดจากการออกซิไดซ์ และตัวทำละลายสามารถแยกออกจากน้ำมันโดยการปั่นแยก หรือทิ้งให้ตกตะกอนซึ่งจะใช้วิธีใดนั้นขึ้นกับตัวทำละลายที่ใช้ในการสกัด น้ำมันที่ถูกล้างด้วยน้ำแล้วนั้นจะกำจัดน้ำออกโดยการสกัดด้วยตัวทำละลายแล้วทำให้บริสุทธิ์โดยใช้วิธีการอื่นๆ เช่น การดูดซับด้วยซิลิกาเจล และอะลูมิเนียมออกไซด์ ส่วนตัวทำละลายที่ใช้ในการสกัดสารประกอบที่เกิดจากการออกซิไดซ์ซึ่งผสมกันอยู่นั้นจะนำกลับมาใช้ใหม่ โดยการกลั่นแบบธรรมดา

จากกระบวนการนี้สามารถกำจัดกำมะถันได้ในปริมาณมาก และยังมีผลกระทบต่อคุณภาพของน้ำมันน้อยอีกด้วย และยังมีตัวออกซิแดนท์อีกหลายตัวซึ่งเป็นพวกกรดอินทรีย์ กรดอินทรีย์ เกลือ และโอโซน เป็นต้น

ความก้าวหน้าและประโยชน์ของวิธีการในการกำจัดกำมะถันแบบ ODS ได้รับการยอมรับว่าเป็นทางเลือกที่มีความต้องการมากที่สุดในการกำจัดกำมะถัน เนื่องจากสามารถลดปริมาณกำมะถันออกไปได้มากและไม่มีผลในทางลบกับต้นทุนทั้งหมด แต่อย่างไรก็ตามเทคนิค ODS ยังมีปัญหาใหญ่ที่เกี่ยวข้องอยู่สองประการนั่นคือ การเลือกตัวออกซิแดนท์ที่เหมาะสมทำได้ยากและตัวออกซิแดนท์บางตัวไม่เป็นที่ต้องการในการเกิดปฏิกิริยาทำให้มีผลการลดลงของปริมาตรและคุณภาพของน้ำมัน ส่วนประการที่สองคือการเลือกตัวทำละลายที่เหมาะสมในการสกัดสารประกอบกำมะถันการใช้ตัวทำละลายที่ไม่เหมาะสมอาจทำให้มีสารประกอบพวกอะโรมาติกหรือโอเลฟินถูกสกัดออกมาจากน้ำมัน แทน หรือสกัดสารประกอบกำมะถันของน้ำมันออกมาได้น้อย ผลที่ตามมาจากปัญหาทั้งสองประการก็คือค่าใช้จ่ายที่มากขึ้นนั่นเอง

การใช้เทคนิค ODS ยังไม่มีรายงานและการกำหนดสภาวะที่เหมาะสมของอุณหภูมิ ตัวออกซิแดนท์ ตัวเร่งปฏิกิริยา อัตราส่วนของตัวทำละลายต่อน้ำมันในการสกัด และผลของสารละลายที่ใช้ในการสกัดแต่ละชนิดต่อคุณภาพของน้ำมันเชื้อเพลิง ดังนั้นเทคนิค ODS ยังต้องการผลการทดลองอื่นๆ อีกมาก โดยเฉพาะการเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม

ตารางที่ 2.2 เปรียบเทียบกระบวนการ ไฮโดรดีซัลเฟโรเซชันและออกซิเดทีฟดีซัลเฟโรเซชัน [13]

	รายการ	ไฮโดรดีซัลเฟโรเซชัน	ออกซิเดทีฟดีซัลเฟโรเซชัน
1	หลักการลดสารกำมะถัน	การเกิดปฏิกิริยาระหว่างอะตอมกำมะถันกับแก๊สไฮโดรเจน เกิดเป็นแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์	เปลี่ยนสถานะอะตอมกำมะถันจากไม่มีขั้วเป็นสถานะมีขั้วด้วยกระบวนการออกซิเดชัน แล้วแยกสารกำมะถันออกด้วยตัวทำละลายมีขั้ว

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2	หน่วยหลักกระบวนการ	หน่วยไฮโดรดีซัลเฟโรเซชัน และกระบวนการ Claus	หน่วยออกซิเดชัน หน่วยสกัด และหน่วยแยกคืนตัวทำลาย
3	ผลิตภัณฑ์	น้ำมันดีเซลกำมะถันต่ำและ สารกำมะถัน	น้ำมันดีเซลกำมะถันต่ำ และ น้ำมันดีเซลกำมะถันสูง
4	ร้อยละผลได้หลัก (น้ำมันดีเซลกำมะถันต่ำ)	>99%	ประมาณ 96% ขึ้นกับ ปริมาณสารกำมะถันตั้งต้น
5	สารเข้าทำปฏิกิริยาหลัก	แก๊สไฮโดรเจน	ตัวออกซิไดซ์ เช่น โอโซน กรดเปอร์อะซิติค
6	ตัวเร่งปฏิกิริยา	จำเป็น	ไม่จำเป็น แต่อาจมีได้
7	ความดันในกระบวนการ	สูง > 4 เมกกะปาสคาล	บรรยากาศ
8	อุณหภูมิในการดำเนินการ	สูง > 400 °C	อุณหภูมิต่ำ
9	ความเหมาะสมทาง เศรษฐศาสตร์	เหมาะกับโรงกลั่นขนาดใหญ่ กำลังกลั่น > 100,000 บาร์เรล ไม่เหมาะกับโรงกลั่น ขนาดเล็ก	เหมาะกับโรงกลั่นขนาดเล็ก
10	ข้อจำกัดในการลดกำมะถัน	สามารถลดน้ำมันดีเซลที่มี ปริมาณสารกำมะถันที่สูงได้ แต่อาจไม่เหมาะในการลดสาร กำมะถันให้เหลือระดับต่ำมาก (ultra-low) เพราะโครงสร้าง กำมะถันบางตัวไม่เอื้อต่อการ เข้าถึงของตำแหน่ง active site ของตัวเร่งปฏิกิริยา	ไม่เหมาะกับการลดสาร กำมะถันที่ปริมาณสูง เพราะ จะได้ร้อยละของผลผลิตหลัก ต่ำ แต่ตัวออกซิไดซ์มีขนาด เล็กสามารถเข้าถึงอะตอมสาร กำมะถันได้ จะทำให้สามารถ ลดสารกำมะถันได้ในระดับต่ำ มาก (ultra-low)

2.5 กระบวนการออกซิเดชัน [11]

ประสิทธิภาพของปฏิกิริยาการกำจัดกำมะถันขึ้นอยู่กับจลนศาสตร์ และการเลือกใช้ปฏิกิริยาออกซิเดชัน ซึ่งปฏิกิริยาออกซิเดชันควรจะมีควมรวดเร็ว และตัวออกซิแดนท์ควรจะมีควมจำเพาะเจาะจงต่อกำมะถัน ตัวออกซิแดนท์ ซึ่งใช้มากที่สุดในทางอุตสาหกรรม คือ ออกซิเจน และมี 2 วิธีที่ถูกใช้ในการออกซิไดซ์สารประกอบกำมะถันด้วยออกซิเจน ได้แก่

1) ปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยใช้ออกซิเจนหรืออากาศเข้าทำปฏิกิริยากับสารประกอบกำมะถันโดยตรง วิธีนี้เหมาะอย่างยิ่งกับสารประกอบไทออล (thiol) และปฏิกิริยาจะดำเนินไปในสารละลายเบส

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2) เป็นการใช้ปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยใช้ตัวพาออกซิเจน โดยตัวพาออกซิเจนเป็นโมเลกุลซึ่งสามารถมีความจำเพาะเจาะจงในการออกซิไดซ์ก้ำะถันและยังสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ หรือผลิตขึ้นโดยโมเลกุลออกซิเจนที่จะนำไปใช้ ซึ่งตัวพาออกซิเจนมีอยู่สองชนิดคือ ชนิดที่สามารถนำกลับมาใช้ใหม่และไม่สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้

• ปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารประกอบก้ำะถัน (R-S-R') ด้วยตัวออกซิแดนท์ที่สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ (UO₂) ประกอบด้วย 2 ขั้นตอนดังนี้

(1) ปฏิกิริยาออกซิเดชัน

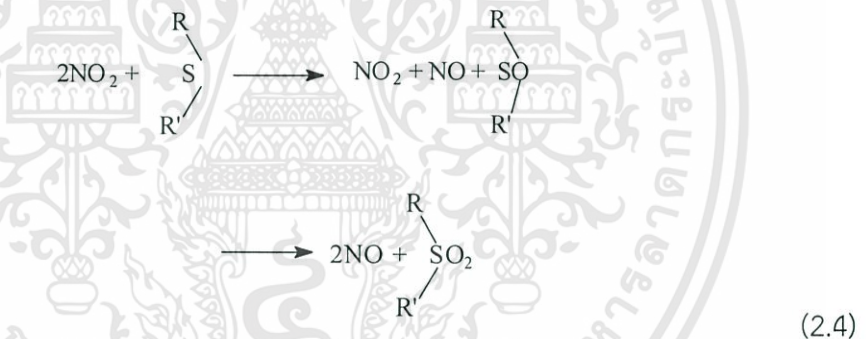


(2) การนำตัวออกซิแดนท์กลับมาใช้ใหม่ด้วยการรวมตัวกับโมเลกุลของออกซิเจน



ไนโตรเจนไดออกไซด์จัดเป็นตัวออกซิแดนท์ที่สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ และการนำมาใช้สามารถแสดงได้ดังนี้

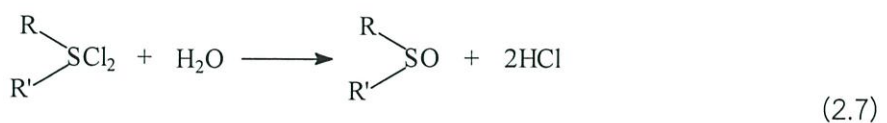
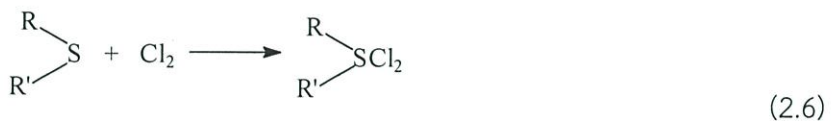
(1) ปฏิกิริยาออกซิเดชัน



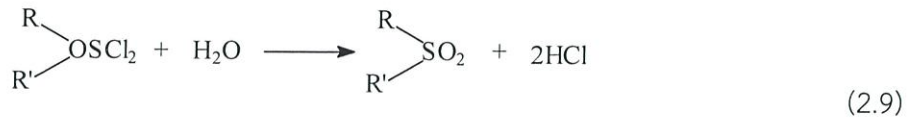
(2) การนำกลับมาใช้ใหม่



คลอรีนจัดเป็นตัวออกซิแดนท์ที่นำกลับมาใช้ใหม่ได้เช่นกัน โดยสามารถนำมาประยุกต์ใช้กับการก้ำะถันด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชันและไฮโดรไลซิส ดังนี้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาหรือข้อมูลอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



• ปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยใช้ตัวออกซิแดนท์ที่ไม่สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้

ปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรคาร์บอนด้วยโมเลกุลของออกซิเจนที่ดำเนินในชั้นอินเทอร์มีเดียตของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (hydrogenperoxide, HP) และกรดเปอร์ออกซี (peroxy acid, PA) โดยอินเทอร์มีเดียตของเปอร์ออกไซด์มีความเฉพาเจาะจงในการออกซิไดส์สารประกอบซัลไฟด์ให้เป็นซัลโฟนได้

ปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรคาร์บอนด้วยออกซิเจน สามารถอธิบายได้ดังนี้

(1) Noncatalytic, liquid-phase oxidation ของไฮโดรคาร์บอน (RH) โดยใช้ออกซิเจนที่มากเกินไปในการก่อกลไกของฟรีแรดดิคัล ซึ่งในขั้นริเริ่ม สามารถเกิดได้ด้วยโมเลกุลของออกซิเจนดังในปฏิกิริยา



หรือโดยปฏิกิริยาการสลายตัวของอิเทอร์มีเดียตหรือ hydrocarbon peroxide, RO_2H



ฟรีแรดดิคัลที่เกิดขึ้น เช่น $\text{HO}\cdot$, $\text{RO}_2\cdot$, $\text{RO}\cdot$ (แทนด้วย A) สามารถดึงไฮโดรเจนจากโมเลกุลไฮโดรคาร์บอน เพื่อผลิต $\text{R}\cdot$ ซึ่ง $\text{R}\cdot$ จะรวมตัวกับออกซิเจนอย่างรวดเร็ว และเปอร์ออกซีแรดดิคัล (peroxy radical $\text{RO}_2\cdot$) จะถูกสร้างขึ้นโดยปฏิกิริยา (2.13)



ซึ่งเปอร์ออกซีแรดดิคัล สามารถดึงไฮโดรเจนจากโมเลกุลไฮโดรคาร์บอนตัวอื่น และผลิตไฮโดรเปอร์ออกไซด์ (RO_2H) ขึ้น



หรือ เปอร์ออกซีแรดดิคัลเข้ารวมกันเพื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาดังสมการ



(2) ไฮโดรคาร์บอนซึ่งประกอบด้วยไฮโดรเจนที่มีพลังงานพันธะต่ำ จะถูกออกซิไดส์อย่างรวดเร็วกว่าพวกที่มีพลังงานพันธะสูง ส่งผลให้ไฮโดรเปอร์ออกไซด์มีความเสถียรมากกว่า และยังเป็นตัวออกซิแดนท์ที่มีความจำเพาะเจาะจงมากกว่า

(3) ไฮโดรเปอร์ออกไซด์และกรดเปอร์ออกซี มีความจำเพาะเจาะจงในการออกซิไดส์สารประกอบซัลเฟอร์ให้เป็นซัลฟอกไซด์ (sulfoxide) และซัลโฟน (sulfone)

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

- Polar protic solvents

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

- Dipolar aprotic solvents

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

- Non-polar solvents

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

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

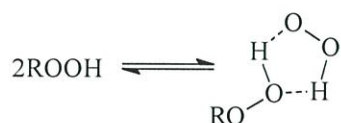
$$d[R-S-R']/dt = k_2[R-S-R'] [HP] + k_3[R-S-R'] [HP]^2 \quad (2.16)$$

งานวิจัยนี้ของ Overberger และ Cummins ในปีค.ศ. 1953 ซึ่งได้เสนอกลไกของปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารประกอบกำมะถันไว้ว่า กำมะถันจะถูกออกซิไดซ์โดยการเข้าทำปฏิกิริยาของนิวคลีโอไฟล์บนเปอร์ออกไซด์และ polar protic ดังสมการ



(2.17)

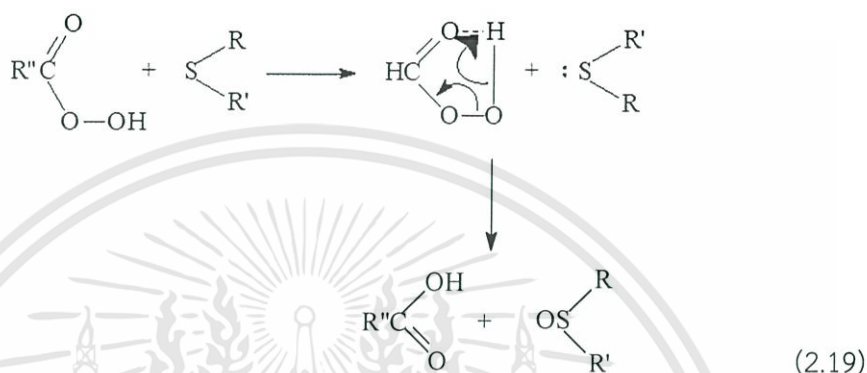
HA แสดงถึงโมเลกุลของ polar protic และ R''O₂H คือ เปอร์ออกไซด์ ในตัวทำละลาย polar protic ซึ่งมีปริมาณมากเกินไปเมื่อเทียบกับเปอร์ออกไซด์ จะมีอันดับของปฏิกิริยาตามสมการอัตราของปฏิกิริยา (2.16) ส่วนในตัวทำละลายที่เป็น aprotic โมเลกุลเปอร์ออกไซด์อื่นๆ จะทำหน้าที่เป็นกรด



(2.18)

ดังนั้น ในตัวทำละลาย aprotic สมการอัตราของปฏิกิริยา (2.16) จะขึ้นกับกำลังสองของความเข้มข้นของเปอร์ออกไซด์

(5) กรดเปอร์ออกซี (peroxy acid) ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชันครั้งแรกของอัลดีไฮด์ สามารถเกิดการยึดเหนี่ยวเป็น cyclic peroxidic complex ซึ่งโดยอัตราเร็วของปฏิกิริยาออกซิเดชัน สารประกอบกำมะถันด้วยกรดเปอร์ออกซี จะขึ้นกับความเข้มข้นของกรดเปอร์ออกซี ดังสมการข้างล่างนี้



2.6 ปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์

ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นสารประกอบเปอร์ออกไซด์ในรูปแบบที่ง่ายที่สุด มีสภาพเป็นของเหลวใส มักถูกใช้เป็นตัวออกซิแดนท์เช่นเดียวกับในการทดลองนี้ โดยจากการศึกษาของ Zannikos F. และคณะ [8] ในปี ค.ศ.1995 ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ถูกใช้เป็น Hydroperoxide agent ซึ่งผลการทดลองที่ได้คือ ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์นั้นมีความเหมาะสมมากที่จะออกซิไดซ์ aromatic sulfur compound โดยมีสารละลายกรดแอซิติค และสารละลายกรดฟอร์มิกเป็นตัวทำละลายสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันสารประกอบกำมะถัน

รูปแบบปฏิกิริยาระหว่างไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และสารประกอบกำมะถัน ที่มีสารละลายกรดแอซิติคเป็นตัวทำละลายเป็นไปตามสมการต่อไปนี้



จากปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น สารประกอบกำมะถันหนึ่งโมลจะทำปฏิกิริยาออกซิเดชันกับหนึ่งโมลของตัวออกซิแดนท์ ซึ่งคือไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เพื่อเปลี่ยนเป็นซัลฟอกไซด์ และตัวออกซิแดนท์จำนวนสองโมลจะทำปฏิกิริยากับหนึ่งโมลของสารประกอบกำมะถันเพื่อเปลี่ยนเป็นซัลโฟน

1) วิเทรียสซิลิกา (vitreous silica) หรือ ซิลิกาแก้ว (silica glass) เป็นของแข็ง ไม่มีรูพรุน ผลิตได้จากการหลอมเหลวผลึกซิลิกาออสฐานแล้วปล่อยให้เย็นตัว

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

- อะควาเจล (aquagel) มีลักษณะเป็นเจลเหลว ภายในมีน้ำมาก เตรียมได้จากสารละลาย
- อัลโคเจล (alcojel) มีลักษณะเป็นเจล เตรียมได้จากอัลคอกซี-ไซเลน
- ซีโรเจล (xerogel) มีลักษณะเป็นเจลแห้ง จากการกำจัดน้ำออกด้วยการระเหย มีโครงสร้างไม่เปลี่ยนแปลงไปจากเดิม
- แอโรเจล (aerogel) มีลักษณะเป็นเจลแห้ง น้ำหรือตัวทำละลายถูกกำจัดด้วยวิธีสกัดแบบซูเปอร์คริติคอลล เตรียมได้จากกระบวนการทำแห้ง ณ อุณหภูมิเหนือจุดวิกฤต

3) ซิลิกาผง (powder silica) เป็นซิลิกาที่เตรียมได้จากสภาวะกลายเป็นไอ และการตกตะกอนของสารละลายที่มีลักษณะการฟุ้งกระจายของอนุภาคสูง เมื่อตกตะกอนจะได้ซิลิกาที่มีขนาดเล็กมาก และมีพื้นที่ผิวสูง

- อะควาจีนิค (aquagenic) เตรียมได้จากการตกตะกอนในสารละลายหรือจากอะควาเจล
- ไพโรจีนิค (pyrogenic) เตรียมได้จากการระเหยของซิลิกาโดยใช้เปลวไฟหรือการอาร์ค (arc) ในสภาวะที่ไม่มีก๊าซออกซิเจน และเกิดการรวมตัวกันทางกายภาพ หรือเกิดจากการรวมตัวกันทางเคมีของไอสารประกอบซิลิคอนจากเปลวไฟของไฮโดรเจนกับออกซิเจน
- ไบโอะจีนิค (biogenic) เป็นประเภทของอะควาจีนิคชนิดพิเศษประเภทหนึ่งที่พบในพืช และไดอะตอม

โดยทั่วไปจะเป็นแบบอสัณฐานสังเคราะห์หรือที่เรียกว่า synthetic amorphous silica หรือ SAS โดยได้มาจากการสังเคราะห์ 3 วิธี คือ วิธีการให้ความร้อน (thermal route) โดยมาจากการให้ความร้อนเพื่อให้เกิดการ hydrolysis ในสถานะก๊าซของสารคลอโรไซเลน (chlorosilanes) ภายใต้เปลวไฟของออกซิเจน วิธีเปียก (wet route) โดยการตกตะกอนของซิลิกาและซิลิกาเจล (หรือ ซิลิกาแอโรเจล) ซึ่งเกิดจากการควบคุมการเกิดปฏิกิริยา polymerization และเกิดการตกตะกอนของ SAS จากสารละลายไซเดียมซิลิเกต โดยซิลิกาที่ได้จะอยู่ในรูปอสัณฐาน และวิธีซิลิกาโซล (silica sols) หรือที่เรียกว่า colloidal silica โดยซิลิกาโซลเป็นซิลิกา SAS ที่กระจายตัวในของเหลว โดยทั่วไปคือ น้ำ โดยโซลนี้เกิดจากการ hydrolysis ของซิลิกอนเตตระคลอไรด์ (silicon tetrachloride) ในน้ำ หรือในสารละลายที่เป็น polymerization ของสารละลายไซเดียมซิลิเกต

ซิลิกาในรูป amorphous silica จะมีขนาดเล็กในช่วง 100-1000 นาโนเมตรและมีแนวโน้มที่จะรวมตัวกันเป็นกลุ่มจึงเป็นที่รู้จักในนามของ อนุภาคนาโนซิลิกา (silica nanoparticles, SNPs) ซึ่งในปัจจุบันได้มีการผลิตให้ SAS มีขนาดเล็กมากขึ้น โดยขนาดของอนุภาคนาโนซิลิกาในปัจจุบันมีขนาดเล็กถึง 10-25 นาโนเมตร การสังเคราะห์ด้วยการให้ความร้อนทำให้สามารถผลิตอนุภาคนา

โนซิลิกาได้เล็กถึง 2 นาโนเมตร ขนาดของรูพรุนของนาโนซิลิกามักอยู่ในช่วง mesopores ซึ่งมีขนาดประมาณ 2-50 นาโนเมตร หรืออาจอยู่ในรูปไม่มีรูพรุนได้

อนุภาคนาโนซิลิกาไม่ละลายน้ำ เมื่อปรากฏในน้ำจะอยู่ในรูป $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ โดยลักษณะพื้นผิวของซิลิกาจะเป็นลักษณะชอบน้ำ (hydrophilicity) ซึ่งลักษณะสมบัตินี้จะเพิ่มขึ้นตามจำนวนของกลุ่มไฮดรอกซิลที่มีพันธะกับซิลิกอน หรือที่เรียกว่ากลุ่ม silanols ในอนุภาคนาโนซิลิกา ซึ่งกลุ่มนี้จะทำให้เกิดการสร้างพันธะไฮโดรเจนกับโมเลกุลของน้ำ ซึ่งเป็นส่วนที่ทำให้อนุภาคนาโนซิลิกามีลักษณะสมบัติในการดูดซับน้ำได้ดี ซึ่งลักษณะสมบัตินี้ได้ถูกนำมาใช้ในผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรมต่างๆ

2.8 โลหะทรานซิชันออกไซด์

2.8.1 ทังสเทน(VI)ออกไซด์ (WO_3) [15]

ทังสเทน(VI)ออกไซด์ รู้จักในชื่อ tungsten trioxide หรือ tungstic anhydride ประกอบด้วยโลหะทรานซิชันทังสเทน และออกซิเจน เป็นตัวกลางในการคืนสภาพของทังสเทนในธรรมชาติ เกิดขึ้นได้ตามธรรมชาติในรูปแบบ tungstate ($\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), Mamacita ($\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) และ Hydro tungstite (H_2WO_4) เป็นแร่ที่หาได้ยาก และสามารถสังเคราะห์ได้โดยผ่านกระบวนการร่วมกับโดยโลหะอัลคาไลน์ มีลักษณะเป็นผลึก ซึ่งขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ คือ อุณหภูมิสูงกว่า 740 องศาเซลเซียส เป็นแบบ tetragonal ที่อุณหภูมิ 330-740 องศาเซลเซียส เป็นแบบ orthorhombic ที่อุณหภูมิ 17-330 องศาเซลเซียสเป็นแบบ monoclinic และอุณหภูมิ-50 ถึง 17 องศาเซลเซียส เป็นแบบ triclinic ซึ่งโครงสร้างที่พบมากที่สุดของคือแบบ monoclinic สามารถนำมาใช้ประโยชน์ได้หลากหลาย เช่น อุตสาหกรรมการผลิตทังสเตนสำหรับหน้าจอรังสีเอกซ์เรย์ ผ้าป้องกันไฟ ตัวเซ็นเซอร์ในวัดก๊าซและใช้เป็นเม็ดสีในเซรามิก

2.8.2 คอปเปอร์(II)ออกไซด์ (CuO) [16]

มีคอปเปอร์(II)ออกไซด์ ลักษณะเป็นของแข็งผงสีดำ คอปเปอร์(II)ออกไซด์ เป็นผลึกแบบ monoclinic เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดพี มีประจุของคอปเปอร์เป็น +2 ซึ่งเป็นหนึ่งในประจุที่เสถียรของคอปเปอร์ รู้จักกันในชื่อของ tenorite และ paramelaconite เป็นผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำเหมืองแร่ทองแดง และสังเคราะห์มาจากสารตั้งต้นทองแดงอื่นๆ สามารถละลายได้ในตัวทำแอมโมเนียมคลอไรด์ และโพแทสเซียมไฮยาไนด์ ไม่สามารถละลายได้ในแอลกอฮอล์ แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ และแอมโมเนียมคาร์บอเนต สามารถนำมาใช้งานได้มากมาย เช่น สารกันบูด เม็ดสีสีฟ้า สีแดง สีเขียว สีชมพู และสีดำในการผลิตในเซรามิก ผลิตภัณฑ์เสริมอาหารในสัตว์ สามารถนำมาใช้ในการผลิตแบตเตอรี่เซลล์แห้ง นอกจากนี้ยังอาจถูกนำมาใช้ในแบตเตอรี่เซลล์เปียก โดยใช้เป็นขั้วแคโทด ร่วมกับลิเทียมเป็นขั้วบวก และ Dioxolane ผสมกับลิเทียมเปอร์คลอเรตใช้เป็นอิเล็กโทรไลต์

2.8.3 ไอออน(III)ออกไซด์ (Fe_2O_3) [17]

ไอออนออกไซด์ เป็นสารประกอบชนิดหนึ่ง มีลักษณะเป็นของแข็งผงสีน้ำตาลแดง ไม่ละลายน้ำ (water insoluble) สารไม่ลุกติดไฟ ได้รับความนิยมในการใช้งานสูงมากโดยเฉพาะด้านการแพทย์ ซึ่งความนิยมนี้มาจากคุณสมบัติของการเป็นวัสดุแม่เหล็กที่เหนือกว่าวัสดุอื่นๆ ไม่ว่าจะเป็นสารประกอบออกไซด์ หรือโลหะบริสุทธิ์ ไอออนออกไซด์หลายชนิดมีในธรรมชาติและสามารถสังเคราะห์สร้างขึ้นมาได้แต่ชนิด ที่มีการใช้งานกันมากมีสองชนิด คือ maghemite ($\text{g-Fe}_2\text{O}_3$) และ magnetite (Fe_3O_4) ซึ่งมีการนำมาใช้งานกันอย่างมากในทางการแพทย์ ซึ่งมาจากคุณสมบัติของการมีโมเมนต์แม่เหล็กสูง การมีเสถียรภาพทางเคมีเมื่ออยู่ในร่างกาย มีความเป็นพิษต่ำ และสามารถใช้งานได้ง่าย

ไอออน(III)ออกไซด์ สามารถสังเคราะห์ขึ้นได้จากหลายวิธีการ เช่น Hydrothermal method, Colloidal method หรือ precipitation method เป็นต้น ซึ่งทำให้ได้ไอออนออกไซด์ในหลายๆแบบและสามารถแบ่งเป็นชนิดตามขนาดของวัสดุนาโนเมื่อวัสดุนั้นๆอยู่ในน้ำ ซึ่งจะทำให้มีขนาดของ Hydrodynamic ที่แตกต่างกัน โดยเป็นนาโนไอออนออกไซด์ ซึ่งมีขนาดใหญ่กว่า 40 นาโนเมตร จะมีเรียกว่า Super Paramagnetic Iron Oxide หรือ SPIO และนาโนไอออนออกไซด์ที่มีขนาดเล็กกว่า 40 นาโนเมตร จะมีเรียกว่า Ultrasmall Super Paramagnetic Iron Oxide หรือ USPIO ในปัจจุบันนาโน ไอออนออกไซด์ที่มีจำหน่ายจะอยู่ในกลุ่มของ SPIO ซึ่งมีขนาดประมาณ 60 นาโนเมตรไปจนถึงระดับไมโครเมตร

2.9 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Zannikos, F. และคณะ [8] ในปี ค.ศ. 1995 ทำการศึกษาการกำจัดกำมะถันในส่วนกลั่นปิโตรเลียมโดยการออกซิเดชันและสกัดด้วยสารละลายซึ่งเลือกได้หลากหลาย สามารถสกัดสารประกอบกำมะถันโดยเฉพาะในปิโตรเลียมโดยการออกซิไดซ์สารประกอบกำมะถันจากซัลไฟด์เป็นซัลโฟน กระบวนการออกซิเดชันทำให้เกิดการกำจัดกำมะถันออกไปอย่างมีประสิทธิภาพโดยใช้สารละลายเช่น เมทานอลซึ่งมีความเฉพาะเจาะจงในการสกัดสารประกอบกำมะถันที่ผ่านการออกซิไดซ์แล้ว ทำการทดลองเปรียบเทียบระหว่างแก๊สออยล์ 2 ชนิดคือ ชนิดที่ 1 เป็น medium crude oil และชนิดที่ 2 เป็น crude oil ที่ผสมสารประกอบกำมะถันลงไปปริมาณมาก (โดยเติม n-hexyl methyl sulfide ลงใน crude oil จะได้น้ำมันที่มีซัลไฟด์ที่ใส่แต่ไม่มีสี) โดยนำเข้ากระบวนการเติมสารละลายสกัดผสมกับแก๊สออยล์ เขย่าด้วยเครื่อง 30 นาที เมื่อแยกเฟสกันแล้วทำการตรวจวัดด้วย gas-liquid chromatography สุดท้ายจะนำสารละลายไปล้างซ้ำๆ ด้วยน้ำกลั่นแล้วทำการวิเคราะห์สารประกอบไฮโดรคาร์บอน ปริมาณกำมะถันและสมบัติทางกายภาพ จากการศึกษาความเป็นไปได้ในปฏิกิริยาการกำจัดกำมะถันโดยปราศจากไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในการทำปฏิกิริยาพบว่า กระบวนการโดยรวมมีความสามารถในการกำจัดกำมะถันได้มากถึง 90 เปอร์เซ็นต์ของเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารประกอบกำมะถันทั้งหมดในส่วนน้ำมันปิโตรเลียมซึ่งเป็นผลที่สามารถยอมรับได้ กระบวนการออกซิเดชันไม่มีผลเสียใดๆ ต่อการกลั่นและสมบัติเฉพาะอื่นๆ ของน้ำมันปิโตรเลียม

Shujiro, O. และคณะ [20] ในปี ค.ศ. 2000 ทำการศึกษาการกำจัดกำมะถันออกจาก light gas oil (LGO) และ vacuum gas oil (VGO) ด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ร่วมกับกรดฟอร์มิคที่อุณหภูมิ 70 °C ณ เวลาต่างกันและตามด้วยการสกัดโดยใช้ N,N-dimethylformamide (DMF) และ acetonitrile (ACN) จากการทดลองพบว่า สารประกอบซัลเฟอร์ใน LGO และ VGO จะถูกออกซิไดซ์จนเหลือเพียง 0.01 wt.%S โดยการตรวจวัดด้วย GC-FPD และการพิสูจน์ด้วย FT/IR พบว่าใน LGO และ VGO ที่ถูกออกซิไดซ์จะมีซัลโฟนเกิดขึ้น ตัวทำละลายที่มีประสิทธิภาพดีที่สุดในการสกัดสารประกอบซัลเฟอร์คือ DMF

Lanju, C. และคณะ [21] ในปี ค.ศ. 2006 ทำการศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชันของไทโอฟิน (thiophenes) บนซิลิกาเจลด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ซึ่งเป็นตัวออกไซด์ซึ่งเป็นตัวออกซิแดนซ์และใช้กรดฟอร์มิคเป็นตัวทำละลาย ซึ่งไทโอฟิน (C₄H₄S), และ 3-meththiophene (3-MC₄H₄S) เป็นสารประกอบกำมะถันที่พบอยู่ในกระบวนการ fluid catalytic cracking (FCC) ของแก๊สโซลีนโดยปฏิกิริยาออกซิเดชันของ C₄H₄S และ 3-MC₄H₄S จะเกิดกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ และกรดฟอร์มิคบนซิลิกาเจลที่มีสารประกอบออกไซด์ของโลหะ ซึ่งซิลิกาเจลจะมีการเพิ่มสารประกอบออกไซด์ของทองแดงและโคบอลต์ในอัตราส่วน 1:1 ซึ่งจะพบว่ามีความว่องไวมากต่อระบบที่ใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และกรดฟอร์มิค ในขณะที่ซิลิกาเจลที่ไม่มีการเติมออกไซด์ของโลหะจะว่องไวน้อย กระบวนการกำจัด C₄H₄S และ 3-MC₄H₄S สามารถปรับปรุงให้ดีขึ้นโดยการเพิ่มอุณหภูมิ แต่จะลดลงเมื่อมีการเติมสารพวกโอเลฟิน โดยอัตราการกำจัดกำมะถันจากแก๊สโซลีนจะมีปริมาณกำมะถันเหลือเพียง 524 mg·ml⁻¹ หรือทำการกำจัดได้ถึง 90 เปอร์เซ็นต์ของปริมาณกำมะถันทั้งหมด

ชลธิชา จารุประทัย และคณะ [12] ทำการศึกษาการกำจัดกำมะถันในน้ำมันดีเซลหมุนเร็วด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นสารออกซิแดนซ์และใช้กรดเป็นตัวทำละลาย จากการทดลองพบว่า กำมะถันในน้ำมันดีเซลจะถูกออกซิไดส์เป็นซัลโฟนและซัลฟอกไซด์ โดยกรดฟอร์มิคจะให้ร้อยละการกำจัดกำมะถันสูงกว่าการใช้กรดแอซิดิก สภาวะที่เหมาะสมสำหรับกำจัดกำมะถันคือ ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เข้มข้น 30% โดยปริมาตร กรดฟอร์มิคเข้มข้น 10 โมลต่อลิตร ที่เวลาของปฏิกิริยา 90 นาที โดยสามารถลดปริมาณกำมะถันได้ถึง 48.19% ขณะที่ค่าความร้อนจะเพิ่มขึ้นตามปริมาณกำมะถันที่ถูกกำจัด

บทที่ 3

วิธีการดำเนินงานวิจัย

3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์

1. บีกเกอร์ ขนาด 50, 100, 250 และ 1,000 มิลลิลิตร
2. ขวดวัดปริมาตร ขนาด 50, 100 , 250 และ 1,000 มิลลิลิตร
3. ปิเปต ขนาด 5, 10 และ 25 มิลลิลิตร
4. บิวเรต ขนาด 50 มิลลิลิตร
5. กรวยแยก (Separatory funnel) ขนาด 250 มิลลิลิตร
6. ครุชีเบล
7. แท่งแม่เหล็ก
8. เครื่องชั่งไฟฟ้า 4 ตำแหน่ง
9. เครื่องให้ความร้อนที่สามารถปั่นกวนได้
10. เครื่อง Stirred Reactor (PARR Series 4520 Bench Top Reactor 1 L)
11. เครื่อง Automatic Bomb Calorimeter (IKA-C2000)
12. เครื่อง Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) ; Model FT-IR spectrum GX, Perkin Elmer
13. เครื่อง X-ray Fluorescence Spectrophotometer (XRF) ; Model X-1000 Oxford Instrument

3.2 สารเคมี

1. น้ำมันดีเซลหมุนเร็ว จากสถานีบริการน้ำมัน ปตท.
2. ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (hydrogen peroxide, H_2O_2) เกรดวิเคราะห์ จากบริษัท Carlo Erba
3. กรดฟอร์มิก (formic acid, $HCOOH$) เกรดวิเคราะห์ จากบริษัท Fisher Scientific
4. โซเดียมทังสเตทไดไฮเดรต ($Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$) เกรดวิเคราะห์ จากบริษัท Fluka Analytical
5. คอปเปอร์(II)ไนเตรตไตรไฮเดรต ($Cu(NO_3)_2 \cdot 3 H_2O$) เกรดวิเคราะห์ จากบริษัท Fluka Analytical
6. เฟอริก(III)คลอไรด์เฮกซะไฮเดรต ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) เกรดวิเคราะห์ จากบริษัท Fluka Analytical
7. ผงซิลิกาเจล (silica gel powder) เกรดวิเคราะห์ จากบริษัท Carlo Erba
8. ไดเบนโซไทโอเฟน (dibenzothiophene) เกรดวิเคราะห์ จากบริษัท Fluka Analytical
9. โซเดียมซัลเฟต (anhydrous sodium sulphate, Na_2SO_4) เกรดวิเคราะห์ จากบริษัท Labscan
10. โซเดียมคาร์บอเนต (sodium carbonate, Na_2CO_3) เกรดวิเคราะห์ จากบริษัท Labscan

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.3 วิธีิการทดลอง

ในการทดลองนี้จะกำจัดสารประกอบกำมะถัน นั้นคือ ไดเบนโซโธโอพินในน้ำมันดีเซล ด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยใช้ทั้งสแตนออกไซด์บนซิลิกาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จากนั้นนำน้ำมันดีเซลไปตรวจสอบหาปริมาณสารประกอบกำมะถันที่เหลืออยู่

3.3.1 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

สารเคมี

1. โซเดียมทังสเตทไดไฮเดรต ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)
2. คอปเปอร์(II)ไนเตรตไตรไฮเดรต ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)
3. เฟอร์ริก(III)คลอไรด์เฮกซะไฮเดรต ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)
4. ผงซิลิกาเจล (Silica gel powder)

วิธีิการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

1. ทำการสังเคราะห์ทั้งสแตนออกไซด์ 15 % บนซิลิกา (15 wt.% WO_3/SiO_2) โดยการชั่งโซเดียมทังสเตทไดไฮเดรต ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 6.3981 กรัม ลงในบีกเกอร์ขนาด 100 มิลลิลิตร เติมน้ำกลั่น 50 มิลลิลิตร ใช้แท่งแก้วคนจนโซเดียมทังสเตทไดไฮเดรต ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ละลาย แล้วเทใส่ขวดสเปรย์
2. ชั่งผงซิลิกาเจล (Silica gel powder) 30 กรัม ลงในบีกเกอร์ขนาด 1,000 มิลลิลิตร
3. พ่นสารละลายในข้อ 1. จากขวดสเปรย์ลงบนซิลิกาในข้อ2. ให้ทั่ว พร้อมทั้งคนให้สารเข้ากัน จากนั้นทิ้งไว้เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เพื่อให้เกิดการดูดซับอย่างสมบูรณ์
4. นำไปอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง
5. แบ่งตะกอนที่ได้ออกเป็น 3 ส่วน เท่าๆ กัน นำไปแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500, 600 และ 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง เก็บตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ในเดซิเคเตอร์
6. เพื่อการศึกษาเปรียบเทียบชนิดของโลหะทรานซิชันที่เป็นองค์ประกอบในตัวเร่งปฏิกิริยา จึงได้ทำการสังเคราะห์ 15 wt.% CuO/SiO_2 และ 15 wt.% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ โดยชั่งคอปเปอร์(II)ไนเตรตไตรไฮเดรต ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 13.6677 กรัม และเฟอร์ริก(III)คลอไรด์เฮกซะไฮเดรต ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 7.6171 กรัม แล้วทำซ้ำตามขั้นตอน จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณโลหะทรานซิชัน 15 เปอร์เซ็นต์บนตัวรองรับซิลิกาโดยแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง
7. นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ไปวิเคราะห์คุณสมบัติด้วยเทคนิค XRD, XRF, BET และ SEM

3.3.2 การเตรียมสารเคมี

3.3.2.1 การหาความเข้มข้นสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2)

สารเคมี

1. สารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต ($KMnO_4$) 0.5 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 0.5 โมลาร์ จนถึงจุดยุติ สารละลายเปลี่ยนเป็นสีชมพูอ่อน

4.) ทำการไทเทรตซ้ำอีกครั้งตามข้อ 1.) ถึง ข้อ 3.)

5.) ทำการจดบันทึก แล้วนำมาคำนวณหาความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์

ตัวอย่างการคำนวณ

ปิเปตสารละลายตัวอย่างไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 10 มิลลิลิตร ใส่ขวดวัดปริมาตร ขนาด 250 มิลลิลิตร เติมกรดซัลฟิวริก 20 มิลลิลิตร และเติมน้ำกลั่นจนถึงขีดวัดปริมาตร ปิเปตสารละลายนี้ ปริมาตร 25 มิลลิลิตร นำสารละลายนี้ไปไทเทรตกับ 0.5 โมลาร์ ของสารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต ใช้ปริมาตรเฉลี่ย 8 มิลลิลิตร ปฏิกริยาที่เกิดขึ้น



จากสมการ

$$\begin{aligned} \frac{1}{5} (\text{จำนวนโมลของ } H_2O_2) &= \frac{1}{2} (\text{จำนวนโมลของ } KMnO_4) \\ \frac{1}{5} (C_{H_2O_2} V_{H_2O_2}) &= \frac{1}{2} (C_{KMnO_4} V_{KMnO_4}) \\ \frac{1}{5} (C_{H_2O_2} \times 25) &= \frac{1}{2} (0.5 \times 8) \\ C_{H_2O_2} &= 0.4000 \text{ โมลาร์} \end{aligned}$$

สารละลายที่นำมาไทเทรตเจือจาง 25 เท่า ดังนั้น

ความเข้มข้นของสารละลาย H_2O_2 ก่อนเจือจาง = $0.4000 \times 25 = 10$ โมลาร์

แปลงจาก โมลาร์ เป็นร้อยละ

$$C = \frac{10 \text{ dX}}{M}$$

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

$$X = \frac{10 \text{ โมลาร์} \times 34 \text{ กรัมต่อโมล}}{10 \times 1.135 \text{ กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร}}$$

$$X = 29.9559 \%$$

ดังนั้น สารละลาย H_2O_2 มีความเข้มข้นประมาณ 30 % โดยปริมาตร

3.3.2.2 การหาความเข้มข้นสารละลายมาตรฐานโซเดียมไฮดรอกไซด์ สารเคมี

1. สารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมไฮดรเจนพทาเลต 0.5 โมลาร์
2. สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 5 โมลาร์
3. ฟีนอล์ฟทาลีน

วิธีการหาความเข้มข้น

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

2. ปิเปตสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 5 โมลาร์ ปริมาตร 20 มิลลิลิตร ใส่ขวดปรับปริมาตรขนาด 100 มิลลิลิตร จากนั้นเติมน้ำกลั่นจนครบปริมาตร จะได้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 1 โมลาร์

3. เทสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่เตรียมได้ในข้อ 2 ลงในบิวเรตโดยผ่านกรวยแก้ว แล้วยึดด้วยที่จับซึ่งยึดด้วยขาตั้ง

4. เทสารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมไฮดรเจนพทาเลต 0.5 โมลาร์ลงในบีกเกอร์ ขนาด 100 มิลลิลิตร ที่แห้งสะอาด ใช้ปิเปตดูดสารละลายนี้มา 25 มิลลิลิตร ใส่ลงในขวดรูปชมพู่ หยดฟีนอล์ฟทาลีน 2-3 หยดแล้วนำมาไทเทรตกับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่อยู่ในบิวเรตจนกระทั่งสารละลายเปลี่ยนเป็นสีชมพูอ่อนอย่างถาวร บันทึกปริมาตรของโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้

5. ทำการทดลองซ้ำอีกครั้ง

6. นำข้อมูลที่ได้มาคำนวณหาความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์

ตัวอย่างการคำนวณ

ปริมาตรเฉลี่ย NaOH ที่ใช้ในการไทเทรต = 12.5 มิลลิลิตร

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

$$(C_{\text{NaOH}})(12.5) = (0.5)(25)$$

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

สารละลาย NaOH ที่นำมาไทเทรต เจือจาง 5 เท่า

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

3.3.2.3 การหาความเข้มข้นของสารละลายกรดฟอร์มิก

สารเคมี

1. สารละลายมาตรฐานโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ทราบความเข้มข้นที่แน่นอน
2. สารละลายกรดฟอร์มิก
3. ฟีนอล์ฟทาลีน

วิธีการหาความเข้มข้น

1. ปิเปตสารละลายกรดฟอร์มิก 10 มิลลิลิตร ใส่ขวดรูปชมพู่ เติมฟีนอล์ฟทาลีน 2-3 หยด
2. ไทเทรตกับสารละลายมาตรฐานโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ทราบความเข้มข้นที่แน่นอน จนถึงจุดยุติเป็นสีชมพูอ่อน
3. ทำการไทเทรตซ้ำอีกครั้งตามข้อ 1 ถึง ข้อ 2
4. บันทึกผลการทดลอง แล้วนำมาคำนวณความเข้มข้นของสารละลายฟอร์มิก

ตัวอย่างการคำนวณ

ปิเปตกรดฟอร์มิก 10 มิลลิลิตร นำไปไทเทรตกับสารละลายมาตรฐานโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่มีความเข้มข้น 5 โมลาร์ ใช้ปริมาตรสารละลายมาตรฐานโซเดียมไฮดรอกไซด์ เท่ากับ 42.2 มิลลิลิตร และ 42.2 มิลลิลิตร

ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น: $\text{NaOH} + \text{HCOOH} \longrightarrow \text{HCOONa} + \text{H}_2\text{O}$ ปริมาตรเฉลี่ย NaOH ที่ใช้ในการไทเทรต = 42.2 มิลลิลิตร

จากสมการ จำนวนโมล NaOH = จำนวนโมล HCOOH

$$C_{\text{NaOH}}V_{\text{NaOH}} = C_{\text{HCOOH}}V_{\text{HCOOH}}$$

$$5 \times 42.2 = C_{\text{HCOOH}} \times 10$$

$$C_{\text{HCOOH}} = 21.1 \text{ โมลาร์}$$

ดังนั้น สารละลาย HCOOH มีความเข้มข้น เท่ากับ 21.1 โมลาร์

3.3.3 การกำจัดกำมะถันจากน้ำมันดีเซลด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยใช้ทั้งสแตนออกไซด์บนซิลิกาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

1. เตรียมน้ำมันดีเซลตัวอย่างโดยชั่งไดเบนโซไธโอเฟน (dibenzothiophene) 0.7 กรัม ลงในน้ำมันดีเซล 100 มิลลิลิตร (ความเข้มข้นกำมะถันในน้ำมันดีเซลเท่ากับ 0.1216 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) จากนั้นใช้แท่งแก้วคนจนกระทั่งผลึก dibenzothiophene ละลายจนหมด

2. ปิเปตสารละลายกรดฟอร์มิคเข้มข้น 15 mol/dm^3 ปริมาตร 10 มิลลิลิตรใส่ลงในปิกเกอร์ขนาด 50 มิลลิลิตร จากนั้นปิเปตไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 30 % ปริมาตร 2 มิลลิลิตร ใส่ลงในปิกเกอร์ขนาด 50 มิลลิลิตร และชั่งตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนออกไซด์บนซิลิกา 1 กรัม

3. เเท่น้ำมันดีเซลที่ผสม dibenzothiophene 100 มิลลิลิตร ใส่ลงในถังปฏิกรณ์ (รูปที่ 3.2) จากนั้นเติมสารทั้งหมดที่เตรียมไว้ในข้อที่ 2 ลงในถังปฏิกรณ์

4. ทำการตั้งค่าอุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียสและอัตราการหมุนของใบพัดกวนที่เครื่องควบคุมประมาณ 600 รอบต่อนาที จากนั้นเริ่มการทำปฏิกิริยา จับเวลาในการทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 60 นาที (เริ่มจับเวลาเมื่ออุณหภูมิขึ้นถึง 50 องศาเซลเซียส)

5. เมื่อครบกำหนดเวลาของปฏิกิริยาแล้ว ทำการตั้งค่าเครื่องควบคุมให้อยู่ที่ 30 องศาเซลเซียส เพื่อให้สารเย็นตัวลง และปิดใบพัดปั่นกวน

6. จากนั้นเทสารละลายจากถังปฏิกรณ์ลงในกรวยแยก ตั้งกรวยแยกทิ้งไว้จนสารละลายแยกชั้น ไซสารละลายส่วนล่างเก็บไว้ในขวดสีชา ส่วนสารละลายชั้นบนคือ น้ำมันดีเซลที่ผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชันแล้วซึ่งยังเก็บไว้ในกรวยแยก

7. นำชั้นน้ำมันดีเซลที่ผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชันแล้วไปกรองลดความดัน เพื่อแยกตัวเร่งปฏิกิริยา

8. เเท่น้ำมันดีเซลกลับเข้ากรวยแยกอีกครั้ง ปรับพีเอชสารละลายในกรวยแยกให้เป็นกลางด้วยสารละลายโซเดียมคาร์บอเนต ความเข้มข้น 1 โมลาร์ (เพื่อสะเทินกรดที่ปะปนกับน้ำมันดีเซล) ลงไปแล้วเขย่าเบาๆ จนได้สารละลายเป็นกลางโดยตรวจวัดด้วยกระดาษ universal indicator จะเกิดตะกอนขาวแยกชั้นออกมาใช้ตะกอนและสารละลายส่วนล่างทิ้งไป

9. นำชั้นน้ำมันใสในปิกเกอร์แล้วเติมโซเดียมซัลเฟตที่ปราศจากน้ำลงไปประมาณ 3 กรัม ใช้แท่งแก้วคนแล้วปิดด้วยกระดาษพอยล์ ทิ้งไว้ 1 คืน (เพื่อดูน้ำที่ปะปนมากับน้ำมันตัวอย่าง)

10. นำชั้นน้ำมันในปิกเกอร์มารองแยกโซเดียมซัลเฟตออกไป แล้วเก็บน้ำมันที่ได้ลงในขวดสีชาปิดปากขวดด้วยพอยล์ เก็บไว้เพื่อนำไปวิเคราะห์ปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์ที่เหลือและค่าความร้อนต่อไป

11. ทำการทดลองซ้ำจากข้อ 1. ถึงข้อ 10. โดยเปลี่ยนตัวแปร ซึ่งได้แก่ ปริมาณออกไซด์ของทั้งสแตนบนซิลิกา, ทั้งสแตนออกไซด์บนซิลิกาที่เคลือบที่อุณหภูมิต่างๆ, อุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยา และเวลาในการทำปฏิกิริยา โดยสภาวะการทดลองทั้งหมดแสดงดังตารางที่ 3.4-3.8

12. เมื่อได้อุณหภูมิแคลไซน์ อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา และเวลาในการทำปฏิกิริยาที่เหมาะสมแล้ว จะทำการกำจัดกำมะถันในน้ำมันดีเซลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 15 wt.%CuO/SiO₂ และ 15 wt.%Fe₂O₃/SiO₂

3.3.4 การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

ตารางที่ 3.1 สมบัติและเครื่องมือที่ใช้ทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา

สมบัติที่ทดสอบ	เครื่องมือทดสอบ
ความเป็นผลึก	X-ray Diffraction Spectrophotometer, XRD
ร้อยละองค์ประกอบของธาตุและสารประกอบ	X-ray Florescence Spectrophotometer, XRF
ลักษณะของพื้นผิว	Scanning Electron Microscope, SEM
พื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุน	BET Surface Area Analyzer

3.3.5 การวิเคราะห์หาปริมาณสารประกอบกำมะถันที่เหลือและค่าความร้อนของน้ำมันดีเซล

ตารางที่ 3.2 เครื่องมือที่ใช้ทำการหาปริมาณกำมะถัน และค่าความร้อน

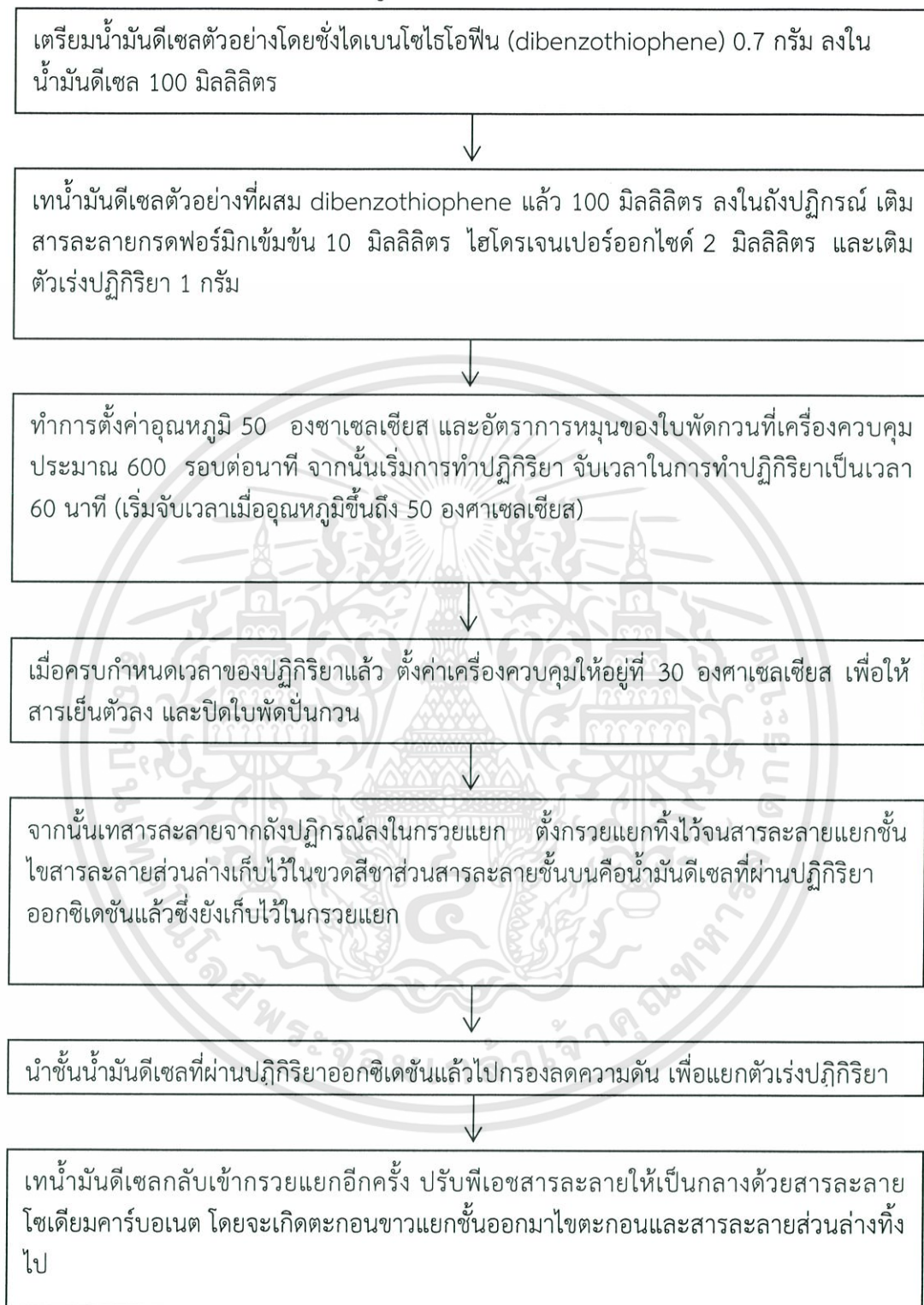
สมบัติที่ทดสอบ	วิธีทดสอบ	เครื่องมือทดสอบ
ปริมาณกำมะถัน	ASTM D4294	X-Ray Fluorescence Spectrophotometer
ค่าความร้อน	ASTM D240	Automatic Bomb Calorimeter

3.3.6 การวิเคราะห์สมบัติทางเคมีของน้ำมันดีเซลที่ผ่านกระบวนการ

ตารางที่ 3.3 เครื่องมือที่ใช้ศึกษาถึงสมบัติทางเคมีของน้ำมันดีเซลที่ผ่าน และไม่ผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชัน

สมบัติที่ทดสอบ	เครื่องมือทดสอบ
หมู่ฟังก์ชันของน้ำมันดีเซล	Fourier Transform Infrared Spectroscopy

แผนภาพขั้นตอนการทดลองแสดงในรูปที่ 3.1



นำชั้นน้ำมันใสในบีกเกอร์มารองแยกโซเดียมซัลเฟตที่ปราศจากน้ำลงประมาณ 3 กรัม แทั้งแก้วคนแล้วปิดด้วยกระดาษฟอยล์ ทิ้งไว้ 1 คืน



นำชั้นน้ำมันในบีกเกอร์มารองแยกโซเดียมซัลเฟต แล้วเก็บน้ำมันที่ได้ลงในขวดสีชา เก็บไว้เพื่อนำไปวิเคราะห์ปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์ที่เหลือและค่าความร้อนต่อไป

รูปที่ 3.1 แผนภาพขั้นตอนการทดลองการกำจัดสารประกอบกำมะถันจากน้ำมันดีเซลตัวอย่างด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยใช้โลหะออกไซด์บนซิลิกาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 3.2 เครื่องปฏิกรณ์แบบปั่นกวน (PARR-Stirred Reactor) [29]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.4 ปัจจัยที่ทำการศึกษา

การทดลองนี้จะทำการทดลองโดยศึกษาตัวแปรที่มีผลต่อการกำจัดกำมะถันออกจากน้ำมันดีเซลประเภทหมุนเร็ว โดยใช้ทั้งสแตนออกไซด์บนซิลิกาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ในแต่ละการทดลองจะศึกษาผลของอุณหภูมิในการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยา ปริมาณออกไซด์ของทั้งสแตนบนซิลิกา อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน เวลาในการทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน และชนิดของโลหะทรานซิชันที่เป็นองค์ประกอบในตัวเร่งปฏิกิริยาดังแสดงสภาวะการทดลองในตารางที่ 3.4-3.9

ตารางที่ 3.4 สภาวะในการศึกษาผลของอุณหภูมิแคลไซน์ที่มีต่อการกำจัดกำมะถันจากน้ำมันดีเซล

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิแคลไซน์ (องศาเซลเซียส)	อุณหภูมิปฏิกิริยา (องศาเซลเซียส)	เวลาในการทำปฏิกิริยา (นาที)
15 wt.%WO ₃ /SiO ₂	500	50	60
	600		
	700		

ตารางที่ 3.5 สภาวะในการศึกษาผลของปริมาณทั้งสแตนออกไซด์บนซิลิกาที่มีต่อการกำจัดกำมะถันจากน้ำมันดีเซล

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิแคลไซน์ (องศาเซลเซียส)	%โดยน้ำหนัก ทั้งสแตนออกไซด์ บนSiO ₂	อุณหภูมิปฏิกิริยา (องศาเซลเซียส)	เวลาในการทำ ปฏิกิริยา(นาที)
WO ₃ /SiO ₂	700	10	50	60
		15		
		20		

ตารางที่ 3.6 สภาวะในการศึกษาผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อการกำจัดกำมะถันจากน้ำมันดีเซล

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิแคลไซน์ (องศาเซลเซียส)	อุณหภูมิปฏิกิริยา (องศาเซลเซียส)	เวลาในการทำปฏิกิริยา (นาที)
15 wt.%WO ₃ /SiO ₂	700	30	60
		50	
		70	

ตารางที่ 3.7 สภาวะในการศึกษาผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อการกำจัดกำมะถันจากน้ำมันดีเซล

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิแคลไซน์ (องศาเซลเซียส)	อุณหภูมิปฏิกิริยา (องศาเซลเซียส)	เวลาในการทำปฏิกิริยา (นาที)
15 wt.%WO ₃ /SiO ₂	700	50	30
			60
			90
			120

ตารางที่ 3.8 สภาวะในการศึกษาผลของชนิดโลหะทรานซิชันออกไซด์บนซิลิกาที่มีต่อการกำจัดกำมะถันจากน้ำมันดีเซล

ชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิแคลไซน์ (องศาเซลเซียส)	อุณหภูมิปฏิกิริยา (องศาเซลเซียส)	เวลาในการทำปฏิกิริยา (นาที)
15 wt.%WO ₃ /SiO ₂	700	50	60
15 wt.%Fe ₂ O ₃ /SiO ₂			
15 wt.%CuO/SiO ₂			

ตารางที่ 3.9 สภาวะในการศึกษาเปรียบเทียบผลของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อการกำจัดกำมะถันจากน้ำมันดีเซล

ชุดการทดลอง	ชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา	สารละลายกรดฟอร์มิกเข้มข้น 15 โมลาร์ (มิลลิลิตร)	ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 30 % โดยปริมาตร(มิลลิลิตร)	อุณหภูมิปฏิกิริยา (องศาเซลเซียส)	เวลาในการทำปฏิกิริยา (นาที)
1	-	-	2	50	60
2	-	10	2		
3	SiO ₂	10	2		
4	WO ₃ /SiO ₂	10	2		

3.5 การวิเคราะห์ค่าความร้อน (Heating value)



รูปที่ 3.3 แสดงเครื่อง Automatic bomb calorimeter (IKA C2000) [30]

การทดสอบด้วยวิธีนี้ใช้เพื่อหาค่าความร้อนของน้ำมันดีเซลจากเครื่อง Automatic bomb calorimeter (IKA C2000) ดังรูปที่ 3.4 ตามมาตรฐาน ASTM D240 ขั้นตอนการทดสอบมีดังนี้

1. ชั่งน้ำหนักของน้ำมันที่จะทำการทดสอบให้ได้น้ำหนักประมาณ 0.5 กรัม ใส่ในถ้วยครุชเชิล จดบันทึกน้ำหนักที่ชั่งไว้
2. เปิดฝาเครื่องนำชุดการทดสอบมาประกอบเข้ากับถ้วยครุชเชิล โดยทำการมัดเส้นด้ายกับ ลวดของเครื่องมือให้แน่น แล้วจุ่มปลายของเส้นด้ายอีกด้านลงในน้ำมันในถ้วยครุชเชิล
3. ปิดฝาเครื่องให้สนิทและทำการป้อนค่าน้ำหนักที่บันทึกไว้ หลังจากนั้นกดปุ่มให้เครื่องเริ่ม การทดสอบ เมื่อเสร็จสิ้นการทดสอบเครื่องจะรายงานผลออกมาอัตโนมัติ
4. ก่อนการทดลองครั้งต่อไปต้องเช็คชุดการทดสอบให้แห้งและเปลี่ยนถ้วยครุชเชิลใหม่ทุก ครั้งที่ทำการทดสอบ

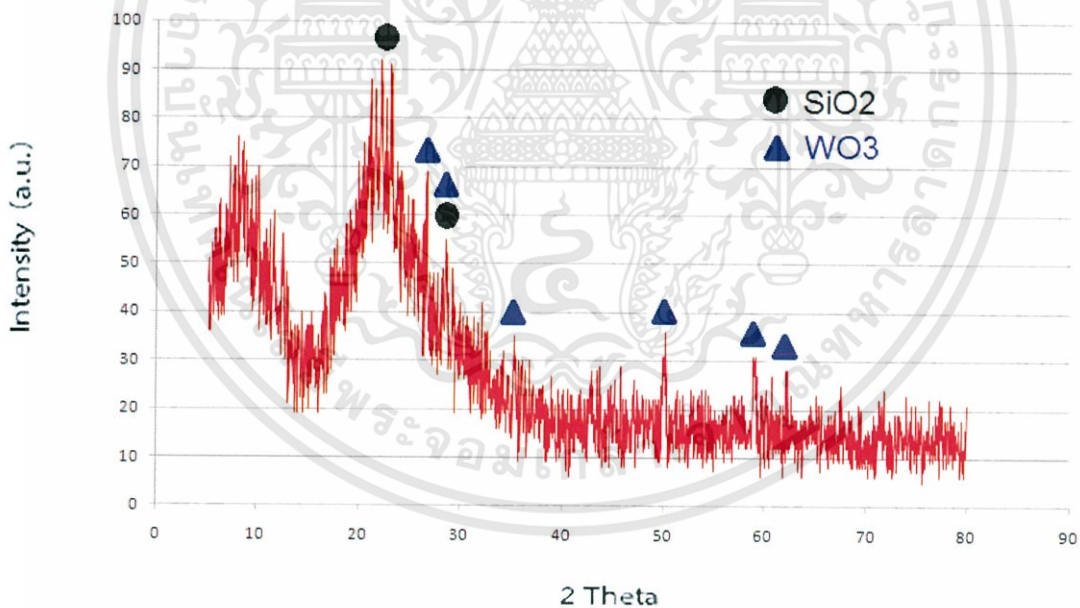
บทที่ 4

ผลการวิจัยและการอภิปรายผล

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการกำจัดกำมะถันในน้ำมันดีเซลหมุนเร็ว โดยใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นตัวออกซิแดนท์ กรดฟอร์มิกเป็นตัวทำละลายและทังสเทนออกไซด์บนซิลิกา (WO_3/SiO_2) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยศึกษาถึงตัวแปรต่างๆที่มีผลต่อปริมาณกำมะถันที่ถูกกำจัดออกจากน้ำมันดีเซล ซึ่งได้แก่ อุณหภูมิในการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยา ปริมาณออกไซด์ของทังสเทนบนซิลิกา เวลาในการทำปฏิกิริยา อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน และเปรียบเทียบผลการกำจัดกำมะถันกับตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กออกไซด์บนซิลิกา ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$) และคอปเปอร์ออกไซด์บนซิลิกา (CuO/SiO_2) อีกด้วย

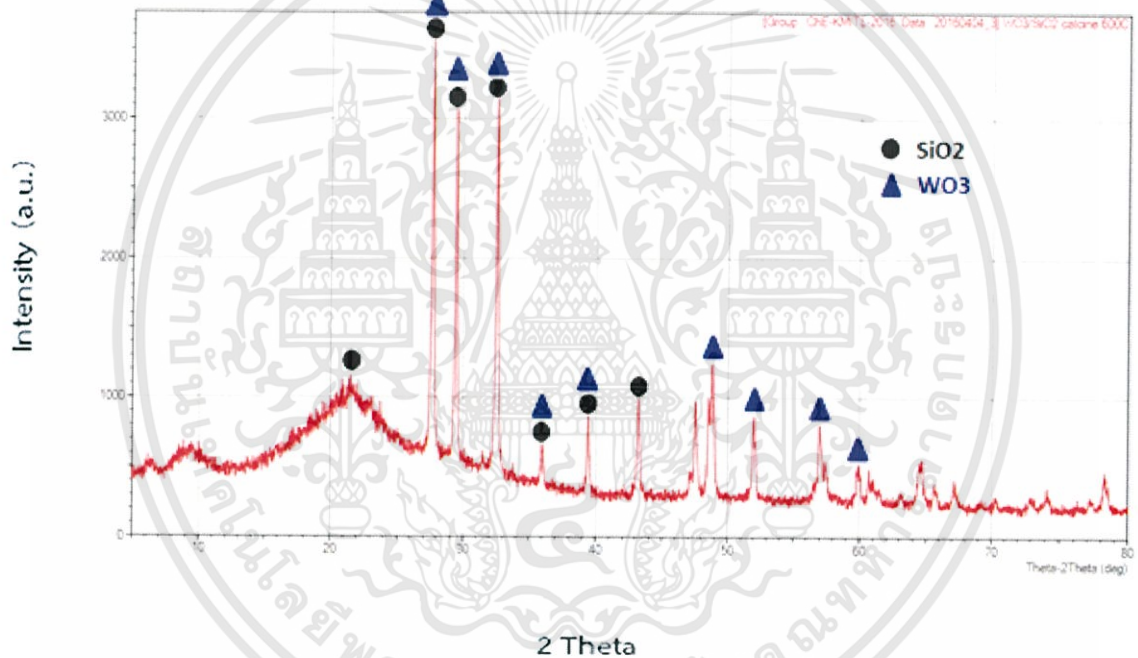
4.1 การศึกษาลักษณะตัวเร่งปฏิกิริยา

4.1.1 ความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา ด้วยเครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชัน สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (X-ray Diffraction Spectrophotometer, XRD)



รูปที่ 4.1 ดิฟแฟรคโตรแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/SiO_2 ที่แคลไซน์ในอุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส

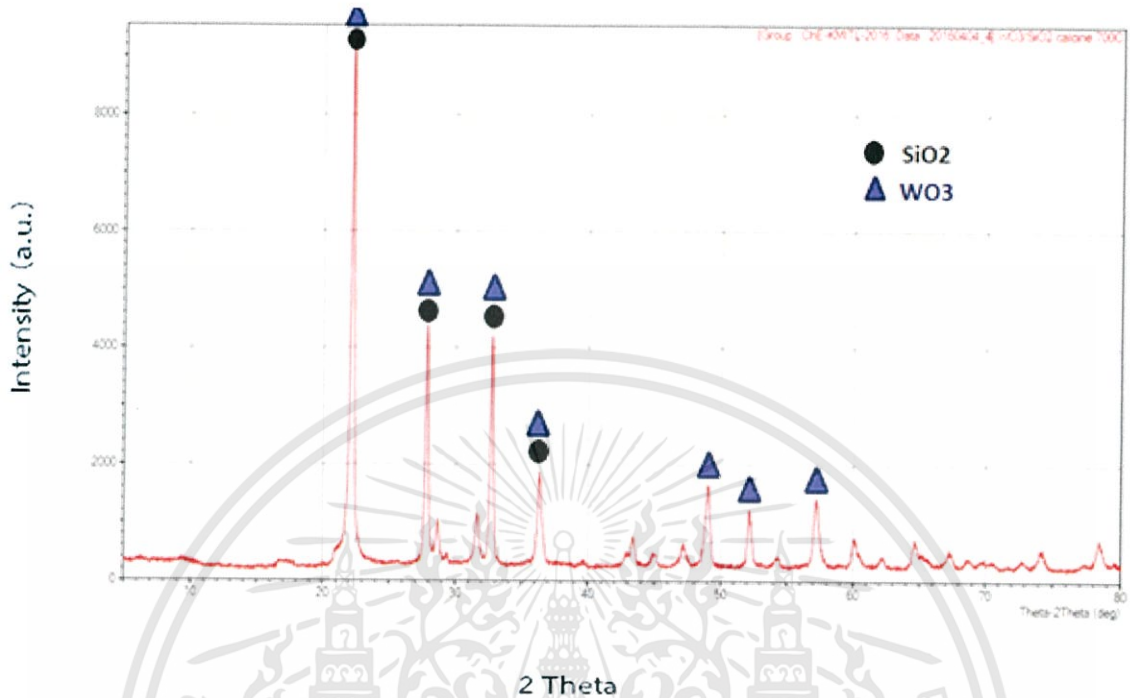
จากรูปที่ 4.1 เป็นดิฟแฟรคโทแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยาทังสเทนออกไซด์บนซิลิกา (WO_3/SiO_2) โดยแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส พบว่ามีพีคที่แสดงความเป็นผลึกอย่างไม่ค่อยชัดเจนที่ตำแหน่งมุม 2θ ต่างๆ และเมื่อเปรียบเทียบกับพีคที่ได้กับ XRD pattern ของทังสเทนออกไซด์และ XRD pattern ของซิลิกา พบว่ามีพีคที่แสดงความเป็นผลึกและตรงกับพีคของ XRD pattern ของทังสเทนออกไซด์ ที่ตำแหน่งมุม $2\theta = 26.60, 28.04, 35.68, 51.32, 59.20$ และ 62.32 องศา ส่วนพีคที่แสดงความเป็นผลึกและตรงกับพีคของ XRD pattern ของซิลิกา พบที่ตำแหน่งมุม $2\theta = 21.52$ และ 28.04 องศา ซึ่งตำแหน่งพีคดังกล่าวแสดงถึงความเป็นอสังฐานของซิลิกาโดยมีความเป็นผลึกชนิดโทเรติไมท์ปนมาเล็กน้อย จากข้อมูลดังกล่าว ทำให้ทราบได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีทังสเทนออกไซด์บนตัวรองรับซิลิกาที่ยังค่อนข้างมีความเป็นอสังฐาน



รูปที่ 4.2 ดิฟแฟรคโทแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/SiO_2 ที่แคลไซน์ในอุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส

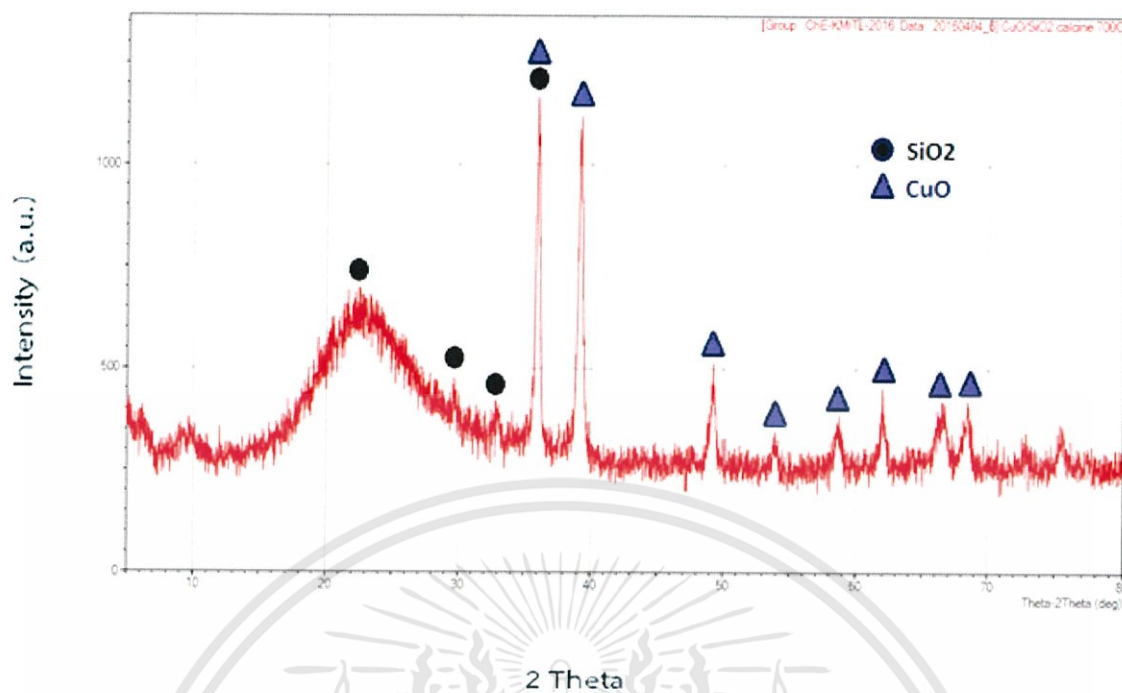
จากรูปที่ 4.2 เป็นดิฟแฟรคโทแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยาทังสเทนออกไซด์บนซิลิกา (WO_3/SiO_2) โดยแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส พบว่ามีพีคที่แสดงความเป็นผลึกอย่างชัดเจนที่ตำแหน่งมุม 2θ ต่างๆ และเมื่อเปรียบเทียบกับพีคที่ได้กับ XRD pattern ของทังสเทนออกไซด์และ XRD pattern ของซิลิกา พบว่ามีพีคที่แสดงความเป็นผลึกและตรงกับพีคของ XRD pattern ของทังสเทนออกไซด์ ที่ตำแหน่งมุม $2\theta = 27.62, 29.40, 32.50, 35.98, 39.42, 48.81, 52.00, 57.00$ และ 59.87 องศา ส่วนพีคที่แสดงความเป็นผลึกและตรงกับพีคของ XRD pattern ของซิลิกา พบที่ตำแหน่งมุม $2\theta = 21.44, 27.62, 29.40, 32.45, 35.98, 39.42$ และ 43.17 องศา ซึ่งตำแหน่งเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

พิกัดดังกล่าวแสดงถึงความเป็นผลึกของซิลิกาชนิดทรอปิไมท์ จากข้อมูลดังกล่าว ทำให้ทราบได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีทั้งสแตนออกไซด์บนตัวรองรับซิลิกาที่มีความเป็นผลึกสูง



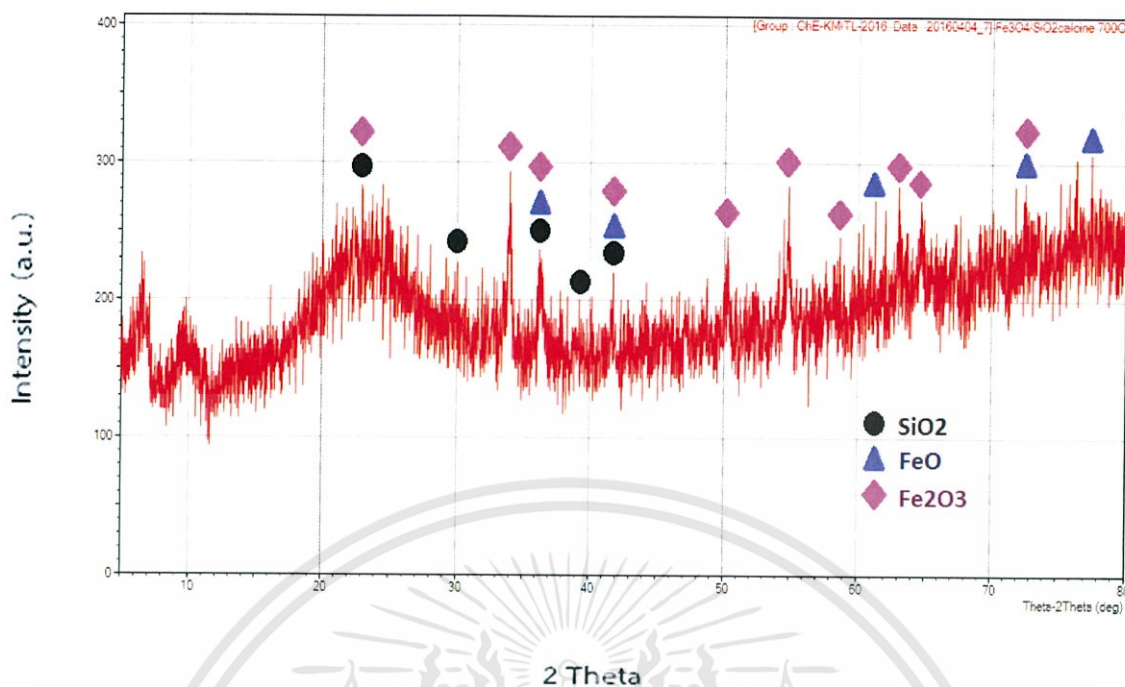
รูปที่ 4.3 ดิฟแฟรคโทแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/SiO_2 ที่แคลไซน์ในอุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส

จากรูปที่ 4.3 เป็นดิฟแฟรคโทแกรมตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนออกไซด์บนซิลิกา (WO_3/SiO_2) โดยแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส พบว่ามีพีคที่แสดงความเป็นผลึกอย่างชัดเจนที่ตำแหน่งมุม 2θ ต่างๆ และเมื่อเปรียบเทียบกับพีคที่ได้กับ XRD pattern ของทั้งสแตนออกไซด์และ XRD pattern ของซิลิกา พบว่ามีพีคที่แสดงความเป็นผลึกและตรงกับพีคของ XRD pattern ของทั้งสแตนออกไซด์ ที่ตำแหน่งมุม $2\theta = 22.15, 27.81, 32.69, 36.32, 48.95, 52.16$ และ 57.19 องศา ส่วนพีคที่แสดงความเป็นผลึกและตรงกับพีคของ XRD pattern ของซิลิกา พบที่ตำแหน่งมุม $2\theta = 22.15, 27.81, 32.69$ และ 36.32 องศา ซึ่งตำแหน่งพิกัดดังกล่าวแสดงถึงความเป็นผลึกของซิลิกาชนิดคริสโตรบาไลท์ จากข้อมูลดังกล่าว ทำให้สามารถทราบได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีทั้งสแตนออกไซด์บนตัวรองรับซิลิกาและมีความเป็นผลึกสูงกว่าเมื่อเทียบกับการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส



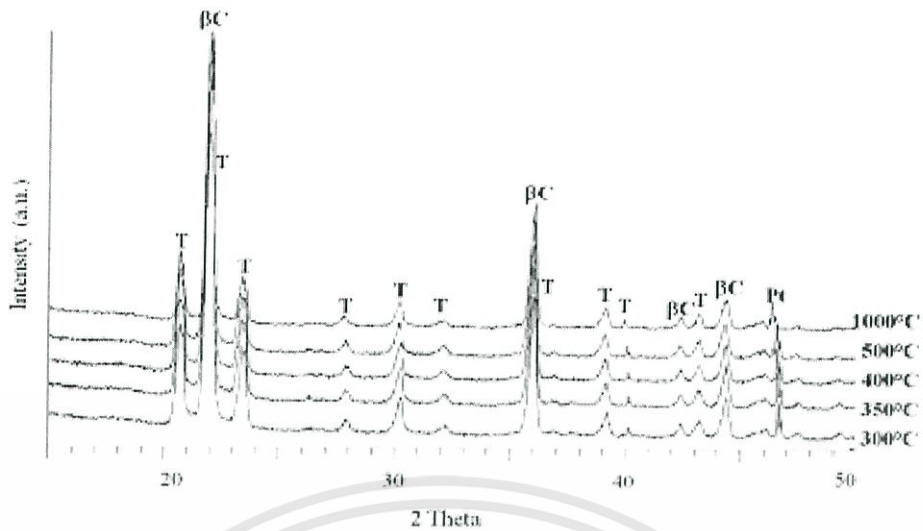
รูปที่ 4.4 ดิฟแฟรคโทแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/SiO_2 ที่แคลไซน์ในอุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส

จากรูปที่ 4.4 เป็นดิฟแฟรคโทแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์บนซิลิกา (CuO/SiO_2) โดยแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส พบว่ามีพีคที่แสดงความเป็นผลึกอย่างชัดเจนที่ตำแหน่งมุม 2θ ต่างๆ และเมื่อเปรียบเทียบพีคที่ได้กับ XRD pattern ของคอปเปอร์ออกไซด์ พบว่ามีพีคที่แสดงความเป็นผลึกและตรงกับพีคของ XRD pattern ของคอปเปอร์ออกไซด์ที่ตำแหน่งมุม $2\theta = 35.97, 39.16, 49.21, 53.86, 58.54, 61.96, 66.56$ และ 68.38 องศา ส่วนพีคที่แสดงความเป็นผลึกและตรงกับพีคของ XRD pattern ของซิลิกา พบที่ตำแหน่งมุม $2\theta = 22.14, 29.66, 33.00$ และ 35.97 องศา ซึ่งตำแหน่งพีคดังกล่าวแสดงถึงความเป็นผลึกของซิลิกาชนิดไทโรติไมท์ จากข้อมูลดังกล่าว ทำให้สามารถทราบได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีคอปเปอร์ออกไซด์บนตัวรองรับซิลิกา



รูปที่ 4.5 ดิฟแฟรคโทแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ที่แคลไซน์ในอุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส

จากรูปที่ 4.5 เป็นดิฟแฟรคโทแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กออกไซด์บนซิลิกา ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$) โดยแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส พบว่ามีพีคที่แสดงความเป็นผลึกอย่างชัดเจนที่ตำแหน่งมุม 2θ ต่างๆ และเมื่อเปรียบเทียบพีคที่ได้กับ XRD pattern ของเหล็กออกไซด์และ XRD pattern ของซิลิกา พบว่ามีพีคที่แสดงความเป็นผลึกและตรงกับพีคของ XRD pattern ของเหล็กออกไซด์ทั้งชนิดเฟอร์รัสออกไซด์ (FeO) และเฟอร์ริกออกไซด์ (Fe_2O_3) โดยพีคที่แสดงความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ขึ้น ที่ตำแหน่งมุม $2\theta = 36.34, 41.61, 61.82, 73.34$ และ 77.52 องศา ตรงกับ XRD pattern ของเฟอร์รัสออกไซด์ และที่ตำแหน่งมุม $2\theta = 22.30, 33.90, 36.34, 41.61, 50.17, 54.78, 58.33, 63.04, 64.65$ และ 73.34 องศา ตรงกับ XRD pattern ของเฟอร์ริกออกไซด์ ส่วนพีคที่แสดงความเป็นผลึกและตรงกับพีคของ XRD pattern ของซิลิกา พบที่ตำแหน่ง $2\theta = 22.30, 29.83, 36.34, 38.96$ และ 41.61 องศา ซึ่งตำแหน่งพีคดังกล่าวแสดงถึงความเป็นผลึกของซิลิกาชนิดโทรติไมท์ จากข้อมูลดังกล่าว ทำให้สามารถทราบได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีเหล็กออกไซด์ทั้งชนิดเฟอร์รัสออกไซด์ (FeO) และ เฟอร์ริกออกไซด์ (Fe_2O_3) บนตัวรองรับซิลิกา

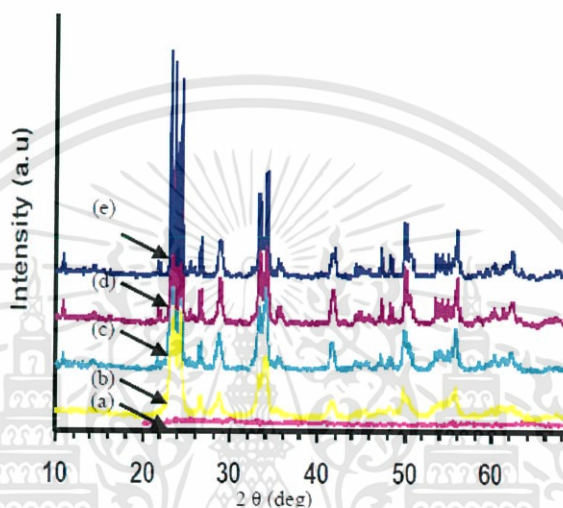


รูปที่ 4.6 ดิฟแฟรคโทแกรมของซิลิกาที่อุณหภูมิต่างๆ โดย BC แสดงความเป็นผลึกชนิดคริสโตบาไลต์ และ T แสดงถึงความเป็นผลึกชนิดไตรดีไมท์ [22]

จากรูปที่ 4.6 แสดงให้เห็นถึงตำแหน่งพีคที่แสดงถึงความเป็นผลึกของซิลิกาที่อุณหภูมิต่างๆกัน โดยรูปแบบผลึกของซิลิกามี 3 รูปแบบ ได้แก่ ควอร์ตซ์ ไทรดีไมท์ และ คริสโตบาไลต์ ซึ่งการจัดเรียงอะตอมให้เป็นไปในรูปแบบผลึกทั้งสามนั้นขึ้นอยู่กับความเสถียรของอุณหภูมิ โดยควอร์ตซ์จะเสถียรที่อุณหภูมิต่ำสุด ถัดไปเป็นไตรดีไมท์ และคริสโตบาไลต์ ตามลำดับ ดังนั้นเมื่อนำซิลิกาออกไซด์ไปแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงๆ จึงมักได้รูปแบบผลึกเป็นชนิดไตรดีไมท์และคริสโตบาไลต์

เช่นเดียวกับซิลิกาในการทดลอง ที่ถูกนำมาเป็นตัวรองรับในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อทำการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการทำให้เอ็บซุ่ม (impregnation) แล้วนำไปแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500, 600 และ 700 องศาเซลเซียส จะได้ซิลิกาที่มีความเป็นผลึกมากขึ้น เมื่อนำพีคความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์มาเปรียบเทียบกับพีคของ XRD pattern ของซิลิกาแล้ว พบว่า ซิลิกาที่เป็นตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนออกไซด์ที่แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เหล็กออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์ที่แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส มีรูปแบบผลึกเป็นแบบไตรดีไมท์ ส่วนซิลิกาที่เป็นตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยา ทั้งสแตนออกไซด์ที่แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส มีรูปแบบผลึกเป็นแบบคริสโตบาไลต์ ทั้งนี้พีคแสดงความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาทุกตัวสามารถเกิดผลึกได้ทั้งแบบไตรดีไมท์ และคริสโตบาไลต์ปนกันไป แล้วแต่ว่าพีคจะแสดงความเป็นผลึกชนิดใดได้ชัดเจนกว่ากัน

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3 ซึ่งผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 และ 700 องศาเซลเซียส พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีความเป็นผลึก โดยการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส จะให้ความเป็นผลึกมากกว่าที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัย S.F. Abdullah และคณะ [23] ซึ่งสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3 โดยแคลไซน์ตั้งแต่อุณหภูมิ 400–700 องศาเซลเซียส ผลการวิจัยพบว่าอุณหภูมิแคลไซน์ 500, 600 และ 700 องศาเซลเซียส จะให้ตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3 ที่มีความเป็นผลึกสูง ดังรูปที่ 4.7



รูปที่ 4.7 ดิฟแฟรคโทแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3 ที่แคลไซน์ด้วยอุณหภูมิต่างๆ [23] (a) ไม่ผ่านการแคลไซน์ (b) 400 °C (c) 500 °C (d) 600 °C และ (e) 700 °C

และจากงานวิจัยของ W. Donghai และคณะ [27] แสดงให้เห็นว่าเมื่อใส่โลหะทรานซิชันลงไป โลหะทรานซิชันสามารถช่วยในการเหนี่ยวนำให้โครงสร้างซิลิกาสามารถเกิดเป็นผลึกได้มากขึ้นที่อุณหภูมิต่ำในการแคลไซน์ โดยที่อุณหภูมิแคลไซน์เดียวกัน ทั้งสเตนออกไซด์สามารถทำให้ซิลิกาเกิดเป็นผลึกได้ง่ายที่สุด รองลงมาเป็นคอปเปอร์ออกไซด์ และเหล็กออกไซด์ ตามลำดับ ซึ่งเป็นไปในการทำงานเดียวกับงานวิจัยของ Y.Wenbo และคณะ [28] ที่อธิบายถึงความสามารถในการเป็นผลึกของซิลิกา เมื่อใส่โลหะทรานซิชันชนิดต่างๆลงไป ซึ่งแต่ละชนิดของโลหะทรานซิชันมีผลต่อความสามารถในการเปลี่ยนเป็นผลึกของซิลิกาแตกต่างกัน รวมทั้งลักษณะความเป็นผลึกและรูพรุนของซิลิกาก็ด้วย

4.1.2 องค์ประกอบของโลหะออกไซด์บนซิลิกา ด้วยเครื่องเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (X-ray Florescence Spectrophotometer, XRF)

องค์ประกอบของโลหะออกไซด์บนซิลิกาของตัวเร่งปฏิกิริยา 15 wt.%WO₃/SiO₂ ที่แคลไซน์ในอุณหภูมิ 600 และ 700 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยา 15 wt.%Fe₂O₃/SiO₂ ที่แคลไซน์ในอุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส และตัวเร่งปฏิกิริยา 15 wt.%CuO/SiO₂ ที่แคลไซน์ในอุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ซึ่งตรวจวัดด้วยเครื่องเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (XRF) แสดงผลการวิเคราะห์ดังตารางที่ 4.1

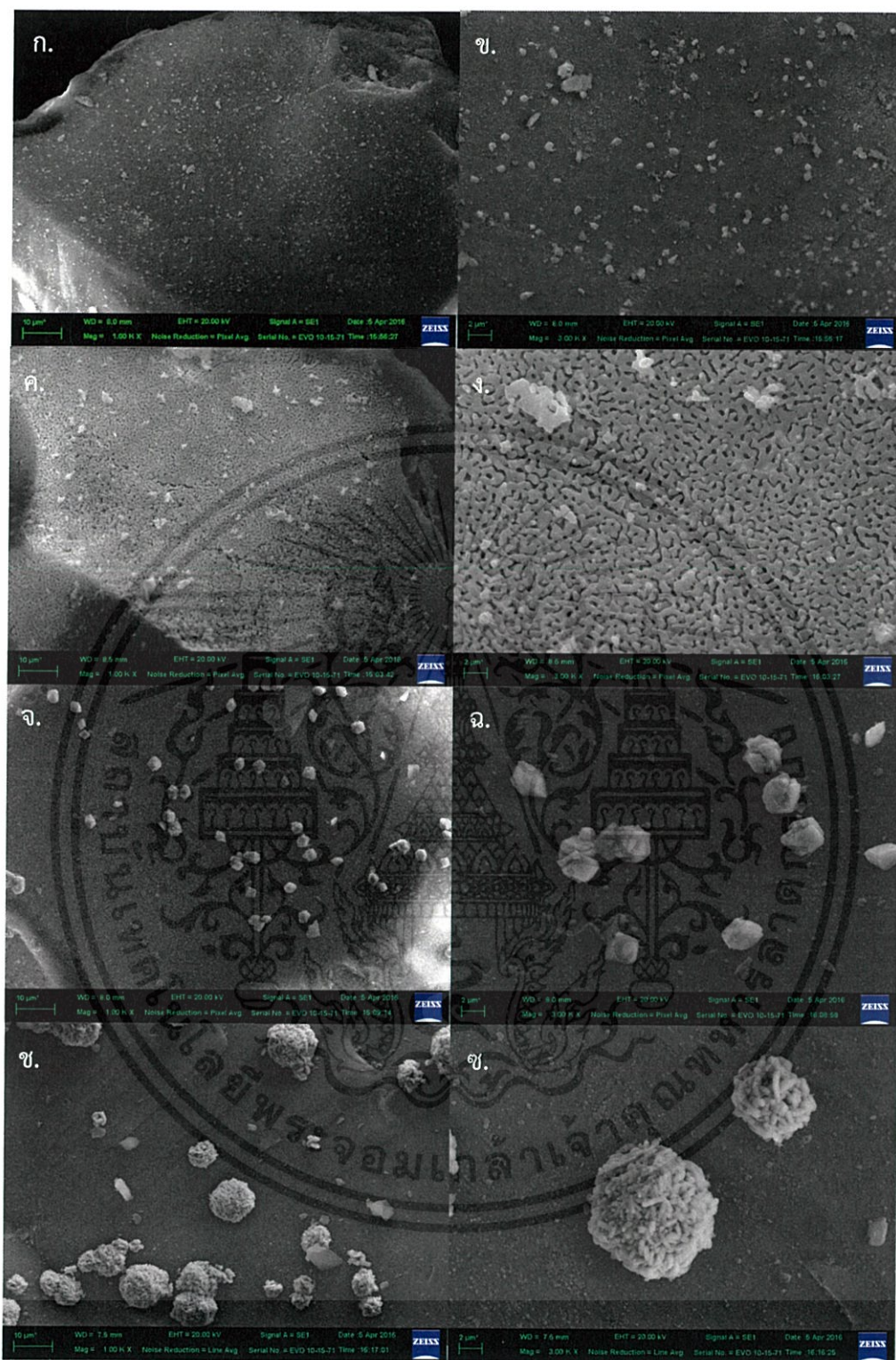
ตารางที่ 4.1 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบของโลหะออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา

ชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิแคลไซน์ (องศาเซลเซียส)	โลหะออกไซด์ที่ต้องการเตรียมบน SiO ₂ (%)	ปริมาณโลหะออกไซด์ที่วิเคราะห์ได้ (โดยน้ำหนัก%)		
			Metal oxide	SiO ₂	อื่นๆ
WO ₃ /SiO ₂	600	15	WO ₃ = 13.30	80.60	Na ₂ O = 6.10
	700		WO ₃ = 15.60	77.80	Na ₂ O = 6.53
Fe ₂ O ₃ /SiO ₂	700		FeO = 14.30	85.70	-
CuO/SiO ₂	700		CuO = 11.90	88.10	-

จากผลการวิเคราะห์องค์ประกอบของโลหะออกไซด์บนซิลิกา ดังแสดงในตารางที่ 4.1 จะเห็นได้ว่าสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา WO₃/SiO₂ และ Fe₂O₃/SiO₂ มีปริมาณโลหะออกไซด์ที่ใกล้เคียงกับปริมาณที่ต้องการ (15% โดยน้ำหนัก) แต่ตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/SiO₂ มีปริมาณโลหะออกไซด์ที่ต่ำกว่าปริมาณที่ต้องการ อาจเป็นผลจากความสามารถในการดูดซับระหว่างคอปเปอร์ไอออน (Cu²⁺) กับตัวรองรับซิลิกาที่น้อยกว่าไอออนของโลหะอื่นๆ จึงทำให้เมื่อผ่านการแคลไซน์แล้ว ตัวเร่งปฏิกิริยาจึงมีปริมาณ CuO บน SiO₂ ที่ต่ำกว่า WO₃ และ Fe₂O₃ และต่ำกว่าปริมาณที่ต้องการเตรียม

4.1.3 สัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM)

ตัวเร่งปฏิกิริยา 15 wt.%WO₃/SiO₂, 15 wt.%Fe₂O₃/SiO₂ และ 15 wt.%CuO/SiO₂ จะถูกวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ที่กำลังขยาย 1000 และ 3000 เท่า แสดงดังรูปที่ 4.8



รูปที่ 4.8 ลักษณะสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope; SEM)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- ก. ตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/SiO_2 ที่แคลไซน์ในอุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส 1000X
 ข. ตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/SiO_2 ที่แคลไซน์ในอุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส 3000X
 ค. ตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/SiO_2 ที่แคลไซน์ในอุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส 1000X
 ง. ตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/SiO_2 ที่แคลไซน์ในอุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส 3000X
 จ. ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe_2O_3/SiO_2 ที่แคลไซน์ในอุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส 1000X
 ฉ. ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe_2O_3/SiO_2 ที่แคลไซน์ในอุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส 3000X
 ช. ตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/SiO_2 ที่แคลไซน์ในอุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส 1000X
 ซ. ตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/SiO_2 ที่แคลไซน์ในอุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส 3000X

จากรูปที่ 4.8 เป็นลักษณะพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด จะเห็นได้ว่าทุกรูป (4.7(ก.)–4.7(ซ)) จะมีอนุภาคขนาดเล็กกระจายบนพื้นผิว ซึ่งคาดว่าอนุภาคขนาดเล็กเหล่านี้คือออกไซด์ของโลหะ ซึ่งกระจายตัวอยู่บนพื้นผิวของซิลิกา สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/SiO_2 ที่แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 และ 700 องศาเซลเซียส มีขนาดอนุภาคของทั้งสแตนออกไซด์ที่เล็กกว่า Fe_2O_3 และ CuO บนตัวเร่งปฏิกิริยา Fe_2O_3/SiO_2 และ CuO/SiO_2 ตามลำดับ เนื่องจาก WO_3 มีขนาดเล็กจึงกระจายตัวบนซิลิกาได้ดีกว่าการกระจายตัวของ Fe_2O_3 และ CuO

4.1.4 พื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา ด้วยเครื่องมือวิเคราะห์พื้นที่ผิวด้วยเทคนิค BET (BET Surface Area Analyzer)

ตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/SiO_2 , $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ และ CuO/SiO_2 จะถูกนำไปวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะ (S_{BET}) และปริมาตรรูพรุน (pore volume) โดยเครื่องมือวิเคราะห์พื้นที่ผิวด้วยเทคนิค BET (BET surface area analyzer) ด้วยผลการวิเคราะห์ในตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 พื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนบนตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ

ตัวเร่งปฏิกิริยา (อุณหภูมิแคลไซน์)	S_{BET} (m^2/g)	Pore volume (cm^3/g)
SiO_2 (700 °C)	353	0.48
WO_3/SiO_2 (600 °C)	309	0.25
WO_3/SiO_2 (700 °C)	316	0.30
$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ (700 °C)	302	0.26
CuO/SiO_2 (700 °C)	291	0.28

จากผลการทดลองในตารางที่ 4.2 จะเห็นได้ว่า เมื่อเติมโลหะออกไซด์ลงบนซิลิกา พื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนจะลดลง เมื่อเทียบกับซิลิกาที่เป็นตัวรองรับ ซึ่งเป็นผลจากอนุภาคออกไซด์ที่เข้าไปกระจายตัวอยู่บนพื้นผิวและรูพรุนของซิลิกา

ตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/SiO_2 ที่แคลไซน์ในอุณหภูมิ 600 และ 700 องศาเซลเซียส มีพื้นที่ผิวจำเพาะที่มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ และ CuO/SiO_2 เล็กน้อยซึ่งเป็นผลจากอนุภาคออกไซด์ของ WO_3 ที่มีขนาดเล็ก ซึ่งกระจายตัวบนตัวรองรับซิลิกาได้อย่างสม่ำเสมอไม่เกาะกลุ่มกันเป็นก้อน

4.2 ศึกษาตัวแปรต่างๆ ที่มีผลต่อปริมาณกำมะถันที่ถูกกำจัดออกจากน้ำมันดีเซลหมุนเร็วด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชัน

น้ำมันดีเซลตัวอย่างซึ่งเตรียมขึ้นจากการผสม dibenzothiophene ในน้ำมันดีเซลทางการค้า จะถูกตรวจวัดปริมาณกำมะถันด้วยเครื่อง X-Ray Fluorescence Spectrophotometer และวัดค่าความร้อนด้วยเครื่อง Automatic Bomb Calorimeter ดังแสดงผลการตรวจวัดในตารางที่ 4.3

ตารางที่ 4.3 ปริมาณกำมะถันและค่าความร้อนของน้ำมันดีเซลตัวอย่างก่อนทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน

คุณสมบัติที่ตรวจวัด	ปริมาณที่วัดได้
ปริมาณกำมะถันในน้ำมัน (%โดยน้ำหนัก)	0.1216
ปริมาณความร้อน (จูล/กรัม)	44,611

โดยจะทำการเปรียบเทียบ ปริมาณกำมะถันในน้ำมันดีเซลตัวอย่างที่ยังไม่ผ่านกระบวนการกำจัดกำมะถัน กับปริมาณกำมะถันที่เหลืออยู่ในน้ำมันดีเซลตัวอย่างที่ผ่านกระบวนการกำจัดกำมะถันแล้ว โดยคำนวณเป็นร้อยละกำมะถันที่ถูกกำจัด

4.2.1 ผลของอุณหภูมิเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/SiO_2 ที่มีต่อการกำจัดกำมะถันจากน้ำมันดีเซล

น้ำมันดีเซลตัวอย่างจะถูกทำปฏิกิริยาออกซิเดชันในสภาวะที่มีไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ กรดฟอร์มิค และเร่งปฏิกิริยาด้วย 15 wt.% WO_3/SiO_2 ที่ผ่านการเคลือบในอุณหภูมิ 500, 600 และ 700 °C ผลการทดลองแสดงดังตารางที่ 4.4 และพลอตกราฟแสดงความสัมพันธ์ในรูปที่ 4.9

ตารางที่ 4.4 ผลของอุณหภูมิแคลไซน์ทั้งสแตนด์บายและซีลิกที่มีต่อการกำจัดกำมะถันจากน้ำมันดีเซล

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิแคลไซน์ (องศาเซลเซียส)	อุณหภูมิปฏิกิริยา (องศาเซลเซียส)	เวลาในการทำปฏิกิริยา (นาที)	ค่าความร้อน (จูล/กรัม)	ปริมาณกำมะถันคงเหลือ (%โดยน้ำหนัก)	กำมะถันที่ถูกกำจัด (%)
15 wt.% WO_3/SiO_2	500	50	60	45,527	0.01978	83.73
	600			45,549	0.01299	89.32
	700			45,821	0.00737	93.94



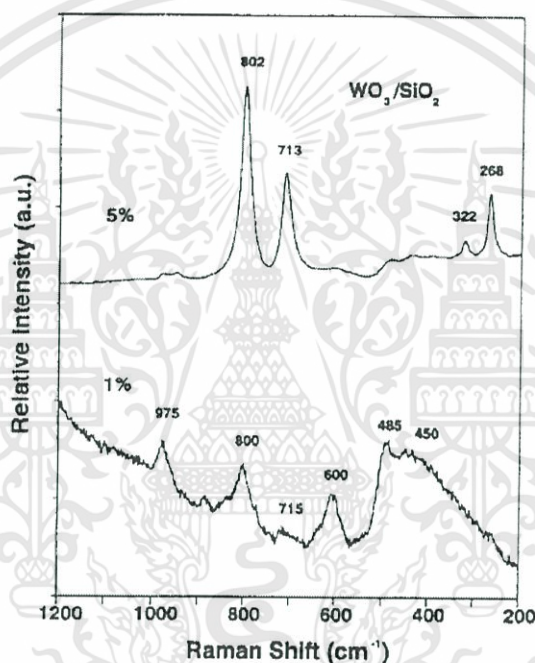
รูปที่ 4.9 ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/SiO_2 กับร้อยละกำมะถันที่ถูกกำจัด

จากรูปที่ 4.9 ซึ่งเป็นผลของอุณหภูมิแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/SiO_2 ที่มีต่อร้อยละกำมะถันที่ถูกกำจัดออกจากน้ำมันดีเซลหลังจากผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยพบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิแคลไซน์จาก 500 เป็น 700 °C ร้อยละการกำจัดกำมะถันมีแนวโน้มที่เพิ่มขึ้นจาก 83.73 เป็น 93.94 ซึ่งการเพิ่มขึ้นของการกำจัดกำมะถันนี้น่าจะเป็นผลจากตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/SiO_2 มีโครงสร้างที่เป็นเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ผลึกมากขึ้น และมีการกระจายตัวที่ดีของ WO_3 บน SiO_2 ด้วยผลการวิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย XRD และ SEM

โดย WO_3/SiO_2 ที่เคลือบในอุณหภูมิ 700 °C มีปริมาณของ WO_3 (15.60%) ที่มากกว่า WO_3/SiO_2 ที่เคลือบในอุณหภูมิ 600 °C (13.30%) จึงทำให้มีตำแหน่งว่างไวในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่มากกว่า

จากงานวิจัยของ D.S.Kim และคณะ [24] ได้ศึกษาโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนออกไซด์บนซิลิกา โดยทำการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันและลักษณะพันธะเคมีด้วยเทคนิค Raman Spectroscopy ดังแสดง Raman spectrum ดังรูป 4.10



รูปที่ 4.10 Raman spectrum ของ WO_3/SiO_2 ที่มีปริมาณ WO_3 1 wt.% และ 5 wt.% [24]

จาก Raman spectrum ของ WO_3/SiO_2 ในรูปที่ 4.10 สำหรับ 1 wt.% WO_3/SiO_2 ปรากฏพีคที่เลขคลื่นประมาณ 975, 800, 715, 600, 485 และ 450 cm^{-1} โดยพีคที่เลขคลื่น 975, 800, 600, 485 และ 450 cm^{-1} เป็นพีคเอกลักษณ์ของตัวรองรับ SiO_2 พีคที่เลขคลื่น 975 และ 800 cm^{-1} เป็นพีคของ WO_3 บนพื้นผิวซิลิกา และผลึก WO_3 (crystalline WO_3) ตามลำดับ ซึ่งจะเห็นได้ว่าพีคที่ตำแหน่ง 975 และ 800 cm^{-1} นี้มีความ sharp กว่าพีคที่ตำแหน่งเดียวกันของตัวรองรับ SiO_2 โดยพีคที่เลขคลื่น 975 cm^{-1} เป็นพีคการสั่นแบบสมมาตรของพันธะ W=O ของ WO_3 บนพื้นผิวซิลิกา

สำหรับ 5% WO_3/SiO_2 จะให้พีคที่เลขคลื่น 802, 713, 322 และ 268 cm^{-1} ซึ่งเป็นพีคเอกลักษณ์ของอนุภาค WO_3 ที่เป็นผลึก (crystalline WO_3)

จาก Raman spectrum พบพันธะ W=O ใน WO_3 ของตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/SiO_2 จึงสามารถอธิบายกลไกการเกิดปฏิกิริยาการกำจัดกำมะถันได้ดังนี้ (รูปที่ 4.11)

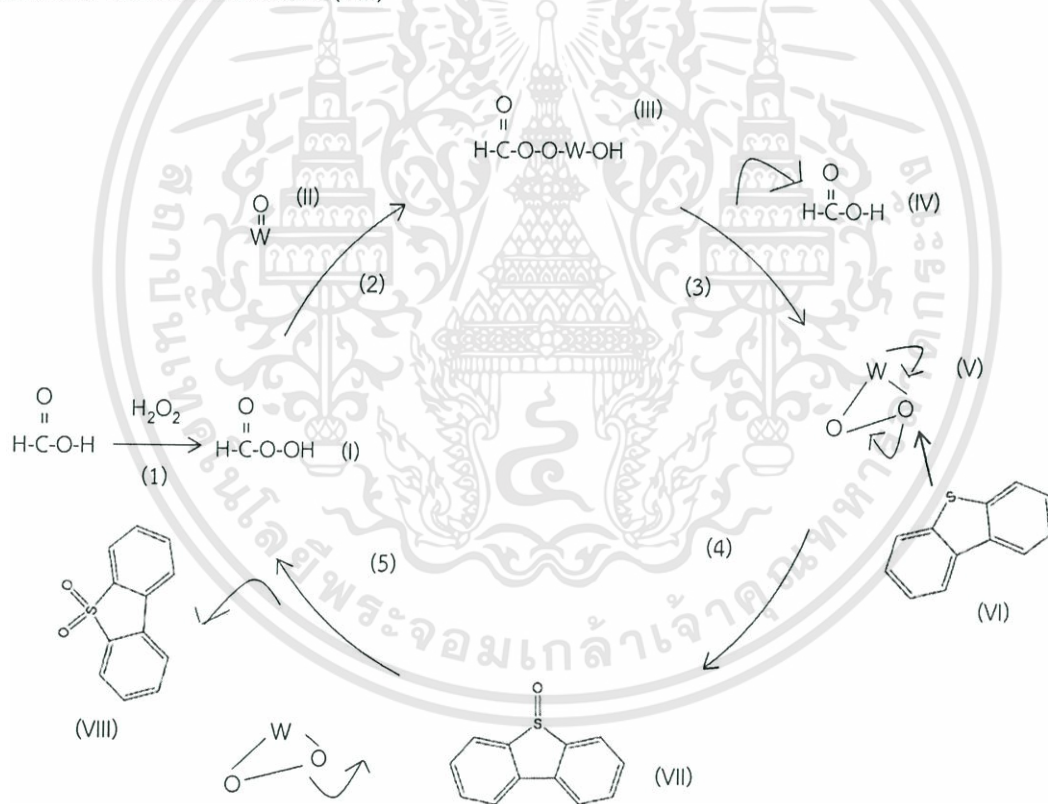
ขั้นที่ 1 : กรดฟอร์มิก ($HCOOH$) จะถูกออกซิไดส์ด้วย H_2O_2 เกิดเป็น $HCOOOH$ (I)

ขั้นที่ 2 : กรดเปอร์ออกซี ($HCOOOH$) จะเข้าทำปฏิกิริยากับพันธะ W=O (II) ของ WO_3 บนซิลิกาเกิดเป็น hydroperoxotungstate (III)

ขั้นที่ 3 : เกิดปฏิกิริยาการขจัดออก (elimination) จาก hydroperoxotungstate ได้เป็น peroxy-species ของทั้งสแตน (V) และกรดฟอร์มิก (IV)

ขั้นที่ 4 : เนื่องจาก electron density ที่สูงของอะตอม sulfur ใน Dibenzothiophene (DBT) (VI) ดังนั้นจึงเกิด nucleophilic attack ของอะตอม sulfur บน peroxy species ของทั้งสแตน (V) เกิดเป็น Sulfoxide (VII)

ขั้นที่ 5 : Sulfoxide (VII) เข้าทำปฏิกิริยา nucleophilic attack กับ peroxy species ของทั้งสแตน เกิดเป็นสารประกอบ Sulfone (VIII)

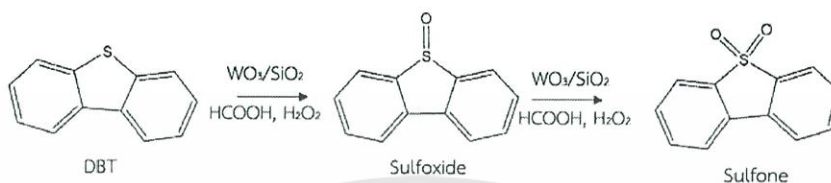


รูปที่ 4.11 กลไกการเกิดปฏิกิริยาการกำจัดกำมะถันใน DBT ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/SiO_2 [25]

จากกลไกของปฏิกิริยาการกำจัดกำมะถันด้วย WO_3/SiO_2 จะเห็นได้ว่ากำมะถันในสารประกอบ DBT มีความเป็นขั้วน้อย และละลายได้ดีในน้ำมันดีเซลจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน จนได้เป็นสารประกอบ Sulfoxide และ Sulfone ซึ่งมีความเป็นขั้วสูง ซึ่งจะแยกตัวออกจากน้ำมันดีเซลเข้าไปเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อยู่ในชั้นน้ำ ซึ่งชั้นน้ำจะถูกแยกออกในขั้นตอนหลังจากทำปฏิกิริยา ดังนั้นน้ำมันดีเซลที่ผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชันจึงมีปริมาณซัลเฟอร์ในสารประกอบ DBT ที่ลดลง

สรุปกลไกของปฏิกิริยาการกำจัดกำมะถันในสารประกอบ DBT ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/SiO_2 ดังรูปที่ 4.12



รูปที่ 4.12 กลไกอย่างง่ายของปฏิกิริยาการกำจัดกำมะถันในสารประกอบ DBT ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/SiO_2

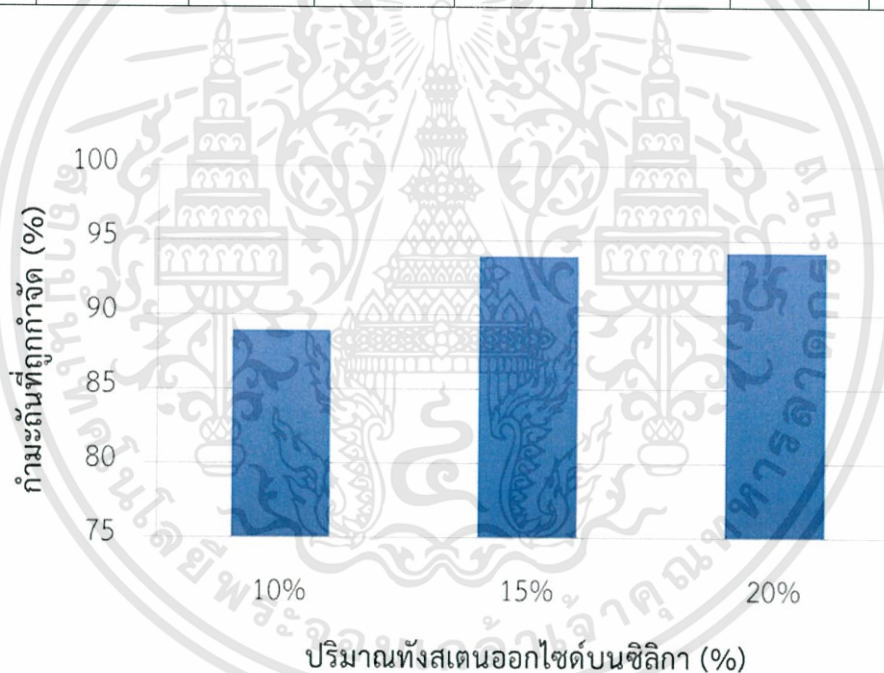
เมื่อนำน้ำมันดีเซลที่ผ่านการกำจัดกำมะถันแล้วไปวัดค่าความร้อนด้วยเครื่อง Bomb Calorimeter พบว่าค่าความร้อนของน้ำมันดีเซลมีแนวโน้มที่เพิ่มขึ้นตามร้อยละกำมะถันที่ถูกกำจัด ดังตารางที่ 4.4 โดยในน้ำมันดีเซลที่มีปริมาณกำมะถันอยู่มากจะเผาไหม้ได้ยากขึ้น ทำให้ได้ค่าความร้อนต่ำ แต่เมื่อมีการกำจัดกำมะถันออกไป ทำให้น้ำมันดีเซลถูกไหม้ได้ง่ายและสมบูรณ์ยิ่งขึ้น ทำให้ค่าความร้อนสูงขึ้น โดยจากผลของอุณหภูมิแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/SiO_2 ที่แคลไซน์ในอุณหภูมิ $700\text{ }^{\circ}C$ สามารถลดปริมาณกำมะถันได้มากที่สุด (93.94%) และให้ค่าความร้อน 45821 จูล/กรัม ซึ่งสูงกว่าค่าความร้อนของน้ำมันดีเซลที่ยังไม่ผ่านการกำจัดกำมะถันถึง 2.71%

4.2.2 ผลของปริมาณทั้งสเดนออกไซด์บนซิลิกาที่มีต่อการกำจัดกำมะถันจากน้ำมันดีเซล

อิทธิพลของปริมาณทั้งสเดนออกไซด์บนซิลิกา (10%, 15% และ 20% โดยน้ำหนัก) ที่มีต่อการกำจัดกำมะถันจากน้ำมันดีเซล โดยแต่ละการทดลองใช้สารละลายกรดฟอร์มิค เข้มข้น 15 โมลาร์ ปริมาตร 10 มิลลิลิตร ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 30% โดยปริมาตร ปริมาตร 2 มิลลิลิตร และตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/SiO_2 1 กรัม แสดงในตารางที่ 4.5 และรูปที่ 4.13

ตารางที่ 4.5 ผลของปริมาณทั้งสเดนออกไซด์บนซิลิกาที่มีต่อการกำจัดกำมะถันจากน้ำมันดีเซล

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิแคลไซน์ (องศาเซลเซียส)	% โลหะบน SiO ₂	อุณหภูมิปฏิกิริยา (องศาเซลเซียส)	เวลาในการทำปฏิกิริยา (นาที)	ค่าความร้อน (จูล/กรัม)	ปริมาณกำมะถันคงเหลือ (%โดยน้ำหนัก)	กำมะถันที่ถูกกำจัด (%)
WO ₃ /SiO ₂	700	10	50	60	45,530	0.01341	88.97
		15			45,821	0.00737	93.94
		20			45,866	0.00708	94.18



รูปที่ 4.13 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณทั้งสเดนออกไซด์บนซิลิกากับร้อยละกำมะถันที่ถูกกำจัด

รูปที่ 4.13 เป็นผลของปริมาณทั้งสเดนออกไซด์บนซิลิกาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อร้อยละกำมะถันที่ถูกกำจัดในน้ำมันดีเซลหลังจากผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชัน ซึ่งพบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณ WO₃ บนซิลิกาจาก 10% เป็น 15% โดยน้ำหนัก ปริมาณกำมะถันที่ถูกกำจัดจะเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 88.97 เป็น 93.94 และเมื่อเพิ่มปริมาณ WO₃ บนซิลิกา จาก 15% เป็น 20% กำมะถันที่ถูกกำจัดจะเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยหรือเกือบคงที่ การเพิ่มปริมาณ WO₃ บนซิลิกาเป็นการเพิ่มปริมาณ W=O ซึ่งเป็นตำแหน่งว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา ตามกลไกในรูปที่ 4.11 ซึ่งทำให้ DBT เข้ามาเกิดปฏิกิริยาที่ตำแหน่ง W=O

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ได้มากขึ้น ดังจะเห็นได้จากการเพิ่มปริมาณ WO_3 จาก 10% เป็น 15% แต่เมื่อเพิ่มปริมาณ WO_3 มากกว่า 15% พบว่าการกำจัดกำมะถันมีแนวโน้มคงที่อาจเนื่องมาจากการเติม WO_3 ในปริมาณมาก อาจมีการกระจายตัวบนพื้นผิวซิลิกาได้ไม่ดีหรือปริมาณ WO_3 15% เพียงพอที่จะกำจัดกำมะถันใน DBT แล้วการเพิ่มปริมาณ WO_3 ที่มากกว่า 15% จึงไม่มีผลต่อการกำจัดกำมะถันใน DBT

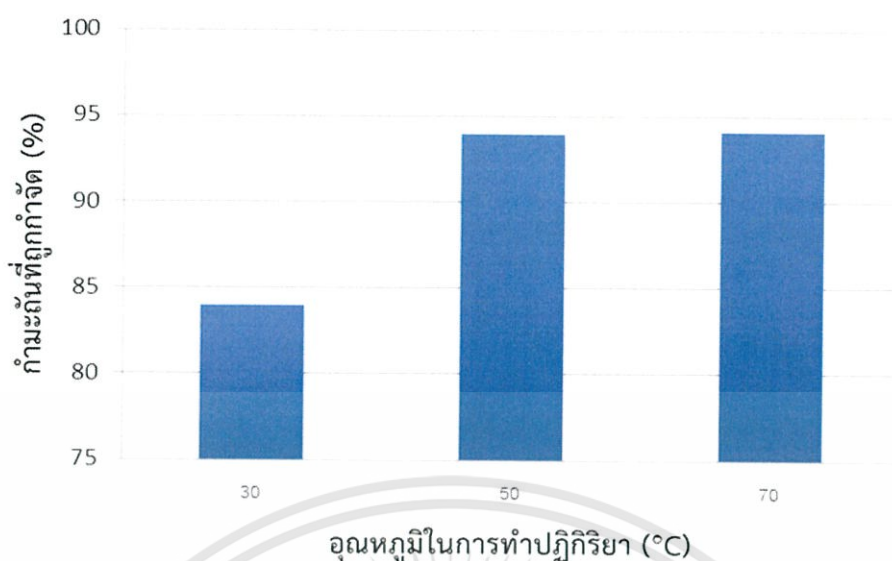
สำหรับค่าความร้อนของน้ำมันดีเซลมีแนวโน้มที่เพิ่มขึ้นตามร้อยละของกำมะถันที่ถูกกำจัด โดยปฏิกิริยาที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $20\%WO_3/SiO_2$ จะให้น้ำมันดีเซลที่ให้ค่าความร้อนสูงสุดถึง 45,866 จูล/กรัม และเป็นค่าความร้อนที่สูงกว่าน้ำมันดีเซลที่ยังไม่ผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชันถึง 2.81%

4.2.3 ผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อการกำจัดกำมะถันจากน้ำมันดีเซล

อิทธิพลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา (30, 50 และ 70 องศาเซลเซียส) ที่มีต่อการกำจัดกำมะถันจากน้ำมันดีเซล โดยแต่ละการทดลองใช้สารละลายกรดฟอร์มิก เข้มข้น 15 โมลาร์ ปริมาตร 10 มิลลิลิตร ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 30 % โดยปริมาตร ปริมาตร 2 มิลลิลิตร และตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/SiO_2 1 กรัม แสดงในตารางที่ 4.6 แสดงผลโดยใช้รูปที่ 4.14

ตารางที่ 4.6 ผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อการกำจัดกำมะถันจากน้ำมันดีเซล

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิแคลไซน์ (องศาเซลเซียส)	อุณหภูมิปฏิกิริยา (องศาเซลเซียส)	เวลาในการทำปฏิกิริยา (นาที)	ค่าความร้อน (จูล/กรัม)	ปริมาณกำมะถันคงเหลือ (% โดยน้ำหนัก)	กำมะถันที่ถูกกำจัด (%)
15 wt.% WO_3/SiO_2	700	30	60	45,512	0.01949	83.97
		50		45,821	0.00737	93.94
		70		45,819	0.00721	94.07



รูปที่ 4.14 ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยากับร้อยละกำมะถันที่ถูกกำจัด

จากรูปที่ 4.9 เป็นผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/SiO_2 กับร้อยละกำมะถันที่ถูกกำจัดหลังผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเป็น 30 50 และ 70 องศาเซลเซียส พบว่าเมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา เพิ่มขึ้นจาก 30 องศาเซลเซียสเป็น 50 องศาเซลเซียส การกำจัดกำมะถันในน้ำมันดีเซลจะเพิ่มขึ้นจาก 83.97% เป็น 93.94% และจะเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นเป็น 70 องศาเซลเซียส เนื่องจาก เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ทำให้อัตราเร็วของปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ซึ่งทำให้ปฏิกิริยาออกซิเดชันเกิดขึ้นได้ดี แต่การเพิ่มอุณหภูมิที่สูงเกินไป อาจทำให้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์สลายตัวได้ ซึ่งอาจส่งผลให้การกำจัดกำมะถันมีแนวโน้มที่ลดลงหรือคงที่

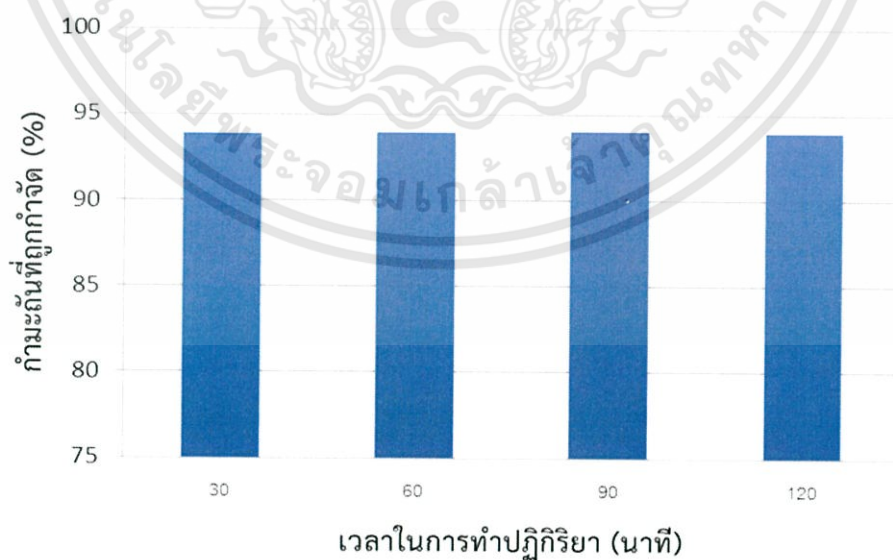
ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าอุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมในการกำจัดกำมะถันจากน้ำมันดีเซลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/SiO_2 เนื่องจากให้ร้อยละการกำจัดกำมะถันที่ใกล้เคียงกับอุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส

4.2.4 ผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อการกำจัดกำมะถันจากน้ำมันดีเซล

อิทธิพลของเวลาในการทำปฏิกิริยา (30, 60, 90 และ 120 นาที) ที่มีต่อการกำจัดกำมะถันจากน้ำมันดีเซล โดยแต่ละการทดลองใช้สารละลายกรดฟอร์มิคเข้มข้น 15 โมลาร์ ปริมาตร 10 มิลลิลิตร ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 30% โดยปริมาตร ปริมาตร 2 มิลลิลิตร และตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/SiO_2 1 กรัม แสดงในตารางที่ 4.7 และรูปที่ 4.15

ตารางที่ 4.7 ผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อการกำจัดกำมะถันจากน้ำมันดีเซล

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิแคลไซน์ (องศาเซลเซียส)	อุณหภูมิปฏิกิริยา (องศาเซลเซียส)	เวลาในการทำปฏิกิริยา (นาที)	ค่าความร้อน (จูล/กรัม)	ปริมาณกำมะถันคงเหลือ (%โดยน้ำหนัก)	กำมะถันที่ถูกกำจัด (%)
15 wt.% WO_3/SiO_2	700	50	30	45,622	0.00744	93.88
			60	45,821	0.00737	93.94
			90	45,853	0.00727	94.02
			120	45,826	0.00733	93.97



รูปที่ 4.15 ความสัมพันธ์ระหว่างเวลาในการทำปฏิกิริยา กับร้อยละกำมะถันที่ถูกกำจัด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

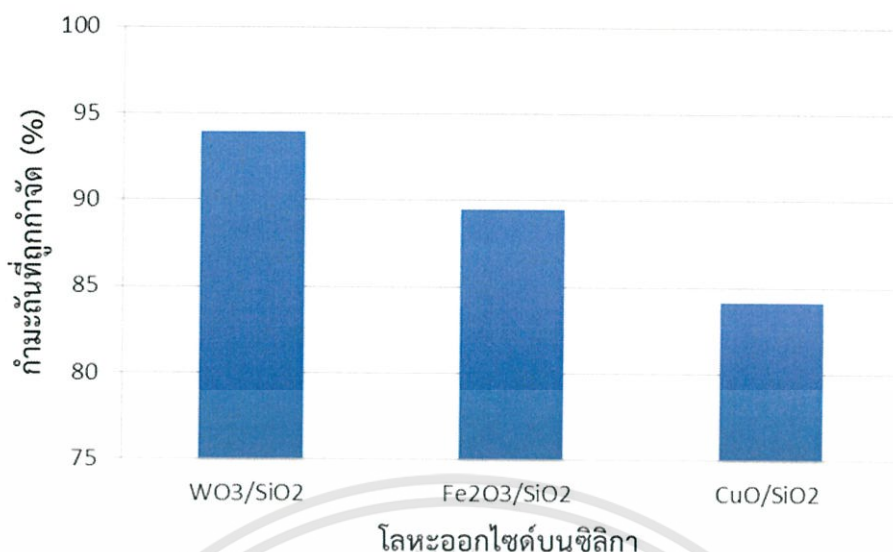
จากรูปที่ 4.15 ซึ่งเป็นผลของเวลาในการทำปฏิกิริยา ร้อยละกำมะถันที่ถูกกำจัด เมื่อใช้ WO_3/SiO_2 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 50 องศาเซลเซียส จากการทดลองพบว่า ร้อยละการกำจัดกำมะถันในน้ำมันดีเซลมีแนวโน้มคงที่ เมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นจาก 30 นาที เป็น 120 นาที โดยสามารถกำจัดกำมะถันได้ประมาณ 94% โดยในช่วงเวลา 30 นาทีแรก ปริมาณ DBT ในน้ำมันดีเซลมีปริมาณสูง ปฏิกิริยาจึงเกิดขึ้นด้วยอัตราเร็วสูง ทำให้กำจัดกำมะถันได้มาก แต่เมื่อเวลาผ่านไปมากกว่า 30 นาที ปริมาณ DBT ในน้ำมันดีเซลมีปริมาณลดลง ทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาลดลง ปริมาณกำมะถันที่ถูกกำจัดจึงมีแนวโน้มคงที่หรือเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อย

4.2.5 ผลของชนิดโลหะออกไซด์บนซิลิกาที่มีผลต่อการกำจัดกำมะถันจากน้ำมันดีเซล

ทั้งสเตนออกไซด์ (WO_3) เหล็กออกไซด์ (Fe_2O_3) และคอปเปอร์ออกไซด์ (CuO) บนตัวรองรับซิลิกา ที่ผ่านการแคลไซน์ 700 องศาเซลเซียส จะถูกนำมาเร่งปฏิกิริยาการกำจัดกำมะถันจากน้ำมันดีเซล ในสภาวะที่มีการใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ และกรดฟอร์มิก ผลการทดลองแสดงในตารางที่ 4.8 และพลอตกราฟเปรียบเทียบในรูปที่ 4.16

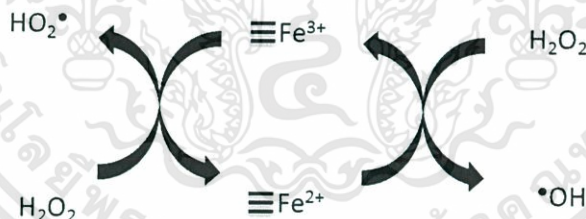
ตารางที่ 4.8 ผลของชนิดโลหะออกไซด์บนซิลิกาที่มีผลต่อการกำจัดกำมะถันจากน้ำมันดีเซล

ชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิแคลไซน์ (°C)	อุณหภูมิปฏิกิริยา (°C)	เวลาในการทำปฏิกิริยา (นาที)	ค่าความร้อน (จูล/กรัม)	ปริมาณกำมะถันคงเหลือ (%โดยน้ำหนัก)	กำมะถันที่ถูกกำจัด (%)
15 wt.% WO_3/SiO_2	700	50	60	45,821	0.00737	93.94
15 wt.% Fe_2O_3/SiO_2				45,751	0.01276	89.51
15 wt.% CuO/SiO_2				45,576	0.01931	84.12



รูปที่ 4.16 ความสัมพันธ์ระหว่างชนิดโลหะออกไซด์บนซิลิกากับร้อยละกำมะถันที่ถูกกำจัด

จากผลการทดลองในรูปที่ 4.16 จะเห็นได้ว่า WO₃/SiO₂ สามารถกำจัดกำมะถันน้ำมันดีเซลได้มากที่สุดถึง 93.94% โดย Fe₂O₃/SiO₂ และ CuO/SiO₂ สามารถกำจัดกำมะถันได้ในปริมาณที่ต่ำกว่าคือ 89.51% และ 84.12% ตามลำดับ ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยา Fe₂O₃/SiO₂ อาจจะมีกลไกการเกิดปฏิกิริยา ดังรูปที่ 4.17 [26]



รูปที่ 4.17 กลไกการสลายตัวของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์บน Fe₂O₃/SiO₂

การสลายตัวของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เกิดขึ้นบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา Fe₂O₃/SiO₂ ซึ่งในสภาวะกรด Fe³⁺ จะทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เกิดเป็นไฮดรอกซิลเรดิคัล (HO₂•) และ Fe³⁺ จะถูกรีดิวซ์เป็นไฮดรอกซิลเรดิคัล (•OH) ซึ่งไฮดรอกซิลเรดิคัลนี้เป็นตัวออกซิไดซ์ที่แรง สามารถเข้าทำปฏิกิริยากับไดเบนโซไทโอเฟน เกิดเป็นซัลโฟนและซัลฟอกไซด์ได้ สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/SiO₂ น่าจะมีกลไกการเกิดปฏิกิริยากับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่คล้ายกับ Fe₂O₃/SiO₂

เนื่องจาก WO₃/SiO₂, Fe₂O₃/SiO₂ และ CuO/SiO₂ มีกลไกการเกิดปฏิกิริยาการกำจัดกำมะถันที่แตกต่างกัน ดังนั้นปริมาณโลหะออกไซด์บนซิลิกาและพื้นที่ผิวจำเพาะ จึงเป็นปัจจัยสำคัญ เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในการกำหนดปริมาณการกำจัดกำมะถัน โดยจากการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค X-Ray Fluorescence Spectrophotometer และ BET จะเห็นได้ว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/SiO_2 มีปริมาณ WO_3 และพื้นที่ผิวจำเพาะที่มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Fe_2O_3/SiO_2 และ CuO/SiO_2 ดังนั้นจึงสามารถกำจัดกำมะถันได้มากกว่า

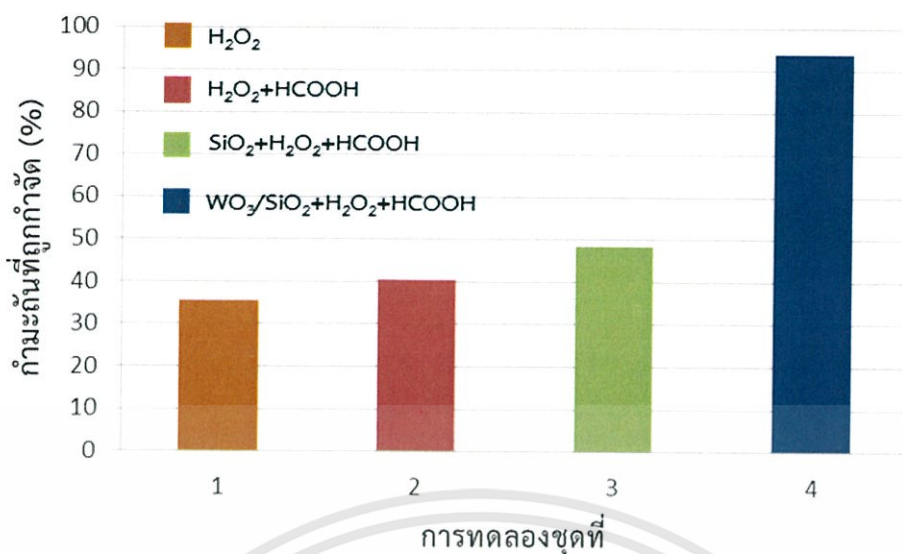
4.2.6 การเปรียบเทียบการกำจัดกำมะถันในสถานะที่มีตัวเร่งปฏิกิริยา และไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีผลต่อการกำจัดกำมะถันจากน้ำมันดีเซล

เพื่อเป็นการเปรียบเทียบผลของการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา และไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา ที่มีผลต่อร้อยละกำมะถันที่ถูกกำจัด จึงได้ทำการทดลองจำนวน 4 ชุด ดังต่อไปนี้

- ชุดที่ 1 ทำปฏิกิริยาโดยใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เพียงอย่างเดียว (ไม่เติมตัวเร่งปฏิกิริยา)
 - ชุดที่ 2 ทำปฏิกิริยาโดยใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และสารละลายกรดฟอร์มิก (ไม่เติมตัวเร่งปฏิกิริยา)
 - ชุดที่ 3 ทำปฏิกิริยาโดยใช้ซิลิกาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา
 - ชุดที่ 4 ทำปฏิกิริยาโดยใช้ WO_3/SiO_2 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา
- ผลการทดลองแสดงดังตารางที่ 4.9 และ รูปที่ 4.18

ตารางที่ 4.9 ร้อยละกำมะถันที่ถูกกำจัดในสถานะที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาและไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา

ชุดการทดลอง	ชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา	สารละลายกรดฟอร์มิก เข้มข้น 5 โมลาร์ (มิลลิลิตร)	ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 30% โดยปริมาตร (มิลลิลิตร)	ค่าความร้อน (จูล/กรัม)	ปริมาณกำมะถันคงเหลือ (%โดยน้ำหนัก)	กำมะถันที่ถูกกำจัด (%)
1	-	-	2	45,303	0.07823	35.67
2	-	10	2	45,552	0.07255	40.34
3	SiO_2	10	2	45,558	0.06258	48.54
4	WO_3/SiO_2	10	2	45,821	0.00737	93.94



รูปที่ 4.18 ความสัมพันธ์ระหว่างสภาวะในการศึกษากับร้อยละกัมมะถันที่ถูกกำจัด

จากรูปที่ 4.18 เป็นการเปรียบเทียบสภาวะในการทำปฏิกิริยากับร้อยละของกัมมะถันที่ถูกกำจัด โดยออกแบบการทดลองเป็น 4 ชุด ซึ่งแต่ละชุดมีการเติมรีเอเจนต์ต่างๆ ไม่เหมือนกัน ชุดที่ 1 เป็นการกำจัดกัมมะถันในไดเบนโซไทโอฟิน ซึ่งมีเฉพาะไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) เพียงอย่างเดียว พบว่ากัมมะถันถูกกำจัดไปได้ 35.67% ซึ่งไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นตัวออกซิไดซ์ที่แรงสามารถเข้าทำการออกซิไดซ์กัมมะถันในไดเบนโซไทโอฟินให้เป็นซัลโฟนและซัลฟอกไซด์ได้ เมื่อเพิ่มสารละลายกรดฟอร์มิก (HCOOH) ร่วมกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ในการทดลองชุดที่ 2 กัมมะถันถูกกำจัดไปได้ 40.34% ซึ่งมากกว่าการทดลองชุดที่ 1 โดยกลไกการเกิดปฏิกิริยา สามารถเกิดได้ทั้งการออกซิไดซ์กัมมะถันในไดเบนโซไทโอฟินโดยตรงด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ และการออกซิไดซ์ผ่านกรดเปอร์ออกซี (H-C(=O)-OOH) ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาในสมการที่ (4.1)

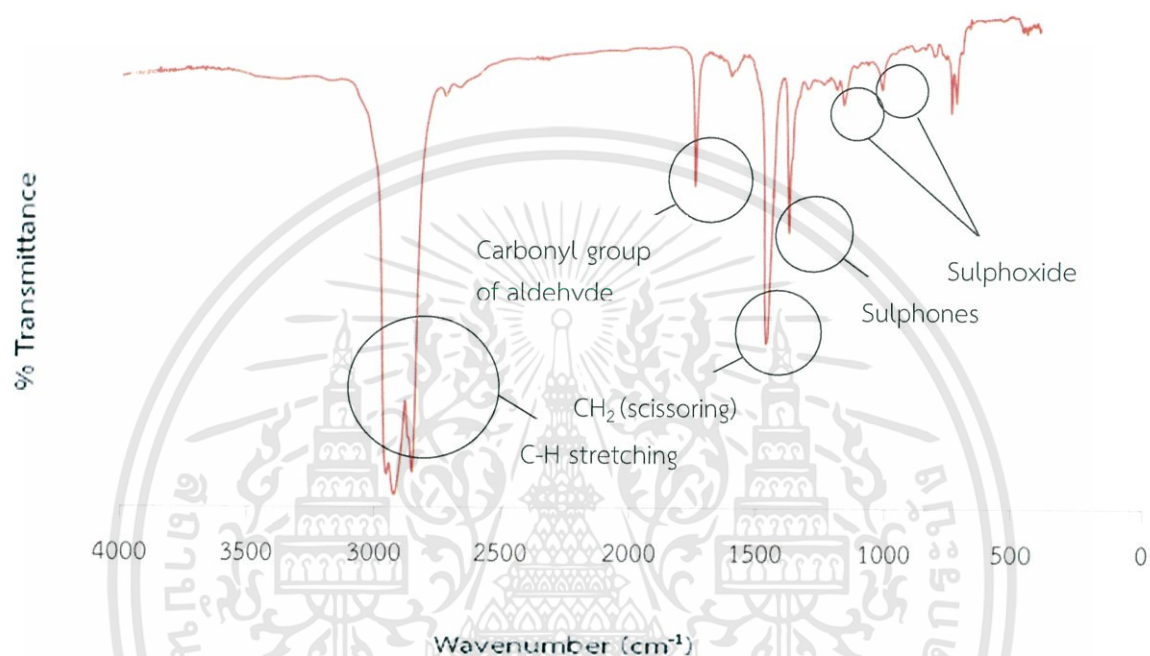


ในการทดลองชุดที่ 3 มีการเติมซิลิกา (SiO_2) ลงไปร่วมกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และสารละลายกรดฟอร์มิก พบว่ากัมมะถันถูกกำจัดไปได้ 48.54% ซึ่งมากกว่าการทดลองชุดที่ 1 และ 2 โดยคาดว่า การเพิ่มขึ้นของกัมมะถันที่ถูกกำจัดน่าจะมากจากการดูดซับไดเบนโซไทโอฟินบนพื้นผิวของซิลิกา

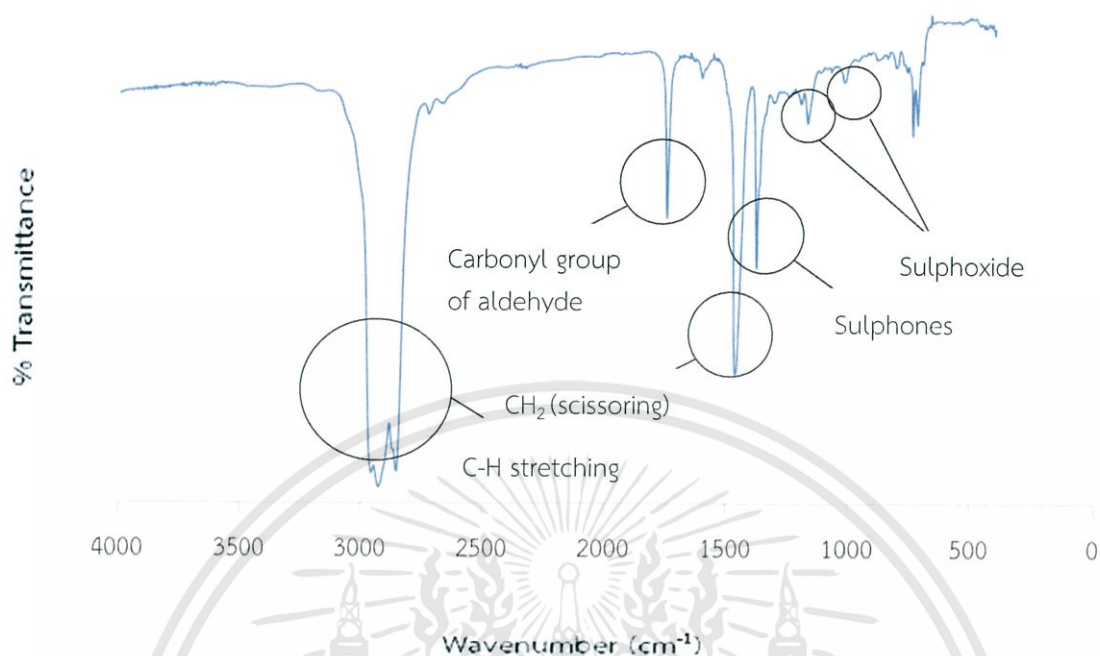
และเมื่อทำการเติมตัวเร่งลงไปทำปฏิกิริยาร่วมกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และสารละลายกรดฟอร์มิก พบว่ากัมมะถันถูกกำจัดไปได้สูงที่สุดถึง 93.94% ซึ่งมากกว่าการทดลองทั้ง 3 ชุดที่ผ่านมา การที่กัมมะถันถูกกำจัดได้มากขึ้นนี้ เป็นผลมาจากกลไกการเกิดปฏิกิริยาของทั้ง 3 ชุดการทดลอง และกลไกการเกิดปฏิกิริยาของพันธะ W=O ใน WO_3 กับกรดเปอร์ออกซี ดังแสดงไว้ก่อนหน้านี้ในหัวข้อ 4.2.1

4.3 หมู่ฟังก์ชันของสารประกอบในน้ำมันดีเซลที่ผ่านและไม่ผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชัน

น้ำมันดีเซลที่ผ่านและไม่ผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชัน ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา จะถูกนำมาวิเคราะห์ หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิค Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) โดย FT-IR spectrum แสดงดังรูปที่ 4.19 และ 4.20



รูปที่ 4.19 FT-IR spectrum ของน้ำมันดีเซลตัวอย่างที่ยังไม่ผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชัน

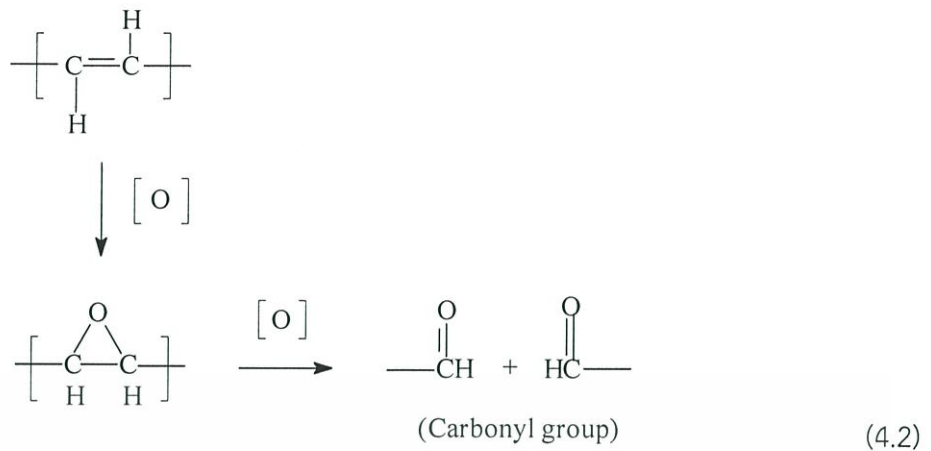


รูปที่ 4.20 FT-IR spectrum ของน้ำมันดีเซลตัวอย่างที่ผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชัน

จากการวิเคราะห์เอกลักษณ์ทางเคมีด้วยเทคนิค FT-IR spectrum พบว่า FT-IR spectrum ของน้ำมันดีเซลก่อนการกำจัดและหลังการกำจัดกำมะถัน มีพีคที่คล้ายกันดังต่อไปนี้

- ก. C-H stretching ที่ $3000-2800\text{ cm}^{-1}$
- ข. หมู่คาร์บอนิลของอัลดีไฮด์ ที่ $1720-1740\text{ cm}^{-1}$
- ค. CH₂ (scissoring) ที่ 1458 cm^{-1}
- ง. Sulphones ที่ $1300-1070\text{ cm}^{-1}$, $1140-1160\text{ cm}^{-1}$
- จ. Sulphoxides ที่ $1030-1070\text{ cm}^{-1}$

น้ำมันดีเซลที่ผ่านกระบวนการกำจัดกำมะถันแล้ว จะพบพีคของสารประกอบซัลฟอกไซด์ในช่วงความยาวคลื่น $1030-1070\text{ cm}^{-1}$ และจะเปลี่ยนเป็นซัลโฟนเกิดขึ้นในช่วงความยาวคลื่น 1150 และ 1300 cm^{-1} เนื่องจากน้ำมันดีเซลที่ผ่านกระบวนการจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ จึงทำให้สารประกอบซัลไฟด์ถูกเปลี่ยนเป็นสารประกอบซัลโฟน และพบว่าเกิดพีคขึ้นในช่วงความยาวคลื่น 1700 cm^{-1} ซึ่งเป็นพีคของหมู่คาร์บอนิล เนื่องจากเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันพันธะคู่ของไฮโดรคาร์บอนในน้ำมันดีเซลเป็นหมู่คาร์บอนิล (C=O) ดังสมการที่ 4.2



จึงสรุปได้ว่าน้ำมันที่ผ่านกระบวนการกำจัดกำมะถันได้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันขึ้นเนื่องจากพีคของสารประกอบซัลโฟน และพีคของคาร์บอนิลของน้ำมันดีเซลหลังการกำจัดจะมีพีคที่ยาวกว่าหรือมีเปอร์เซ็นต์ ทรานสมิตแดนซ์ (%T) ที่มีค่าต่ำกว่าน้ำมันดีเซลก่อนการกำจัด โดยที่ตัวเลขทรานสมิตแดนซ์มีค่ามาก เรียกว่าสัญญาณนั้นอ่อน (weak) ในทางกลับกันหากตัวเลขทรานสมิตแดนซ์มีค่าน้อย เรียกว่าสัญญาณนั้นเข้ม (strong)

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาการกำจัดกำมะถันในน้ำมันดีเซลหมุนเร็ว โดยใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นตัวออกซิแดนท์ กรดฟอร์มิคเป็นตัวทำละลาย และทั้งสแตนออกไซด์บนซิลิกา (WO_3/SiO_2) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และศึกษาถึงตัวแปรต่างๆที่มีผลต่อปริมาณกำมะถันที่ถูกกำจัดออกจากน้ำมันดีเซลประเภทหมุนเร็ว ซึ่งได้แก่ อุณหภูมิในการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยา ปริมาณออกไซด์ของทั้งสแตนบนซิลิกา เวลาในการทำปฏิกิริยา และอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน เพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมอย่างมีประสิทธิภาพมากที่สุด และนำไปเปรียบเทียบผลการกำจัดกำมะถันกับตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ชนิดอื่น ได้แก่ เหล็กออกไซด์บนซิลิกา (Fe_2O_3/SiO_2) และคอปเปอร์ออกไซด์บนซิลิกา (CuO/SiO_2) ซึ่งการทดลองสามารถสรุปผลได้ดังนี้

5.1 สรุปผลการทดลอง

5.1.1 อุณหภูมิแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนออกไซด์บนซิลิกา

จากผลการทดลอง พบว่า เมื่ออุณหภูมิในการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/SiO_2 สูงขึ้นจาก 500 เป็น 600 และ 700 องศาเซลเซียส สามารถกำจัดกำมะถันในน้ำมันดีเซลได้ดีขึ้น โดยตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/SiO_2 มีอุณหภูมิที่เหมาะสมในแคลไซน์ 700 องศาเซลเซียส ซึ่งสามารถกำจัดกำมะถันในน้ำมันดีเซลได้ดีที่สุด เนื่องจาก WO_3 สามารถกระจายตัวได้ดีบนตัวรองรับ SiO_2 ตัวเร่งปฏิกิริยามีโครงสร้างที่เป็นผลึกมากขึ้น และมีปริมาณ WO_3 มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่แคลไซน์ในอุณหภูมิต่ำกว่า ทำให้มีตำแหน่งว่างในการเกิดปฏิกิริยามากกว่า

5.1.2 ปริมาณทั้งสแตนออกไซด์บนซิลิกา

จากผลการทดลอง พบว่า เมื่อปริมาณ WO_3 เพิ่มขึ้นจาก 10 เป็น 15 เปอร์เซ็นต์ สามารถกำจัดกำมะถันในน้ำมันดีเซลได้ดีขึ้น และเมื่อเพิ่มเป็น 20 เปอร์เซ็นต์ สามารถกำจัดกำมะถันได้เพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยหรือเกือบคงที่ เนื่องจาก เมื่อปริมาณ WO_3 เพิ่มขึ้น ทำให้มีตำแหน่งว่างในการเกิดปฏิกิริยามากขึ้น แต่เมื่อเพิ่ม WO_3 มากกว่า 15 เปอร์เซ็นต์ มีการกระจายตัวบนซิลิกาได้ไม่ดีหรือ WO_3 15 เปอร์เซ็นต์ เพียงพอต่อการกำจัดกำมะถัน ทำให้การกำจัดกำมะถันเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยสรุปได้ว่า 15 wt.% WO_3 / SiO_2 เป็นเปอร์เซ็นต์ที่เหมาะสม เนื่องจากให้ร้อยละในการกำจัดใกล้เคียงกับ WO_3 20 wt.% SiO_2

5.1.3 อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา

จากผลการทดลอง พบว่า เมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาสูงขึ้นจาก 30 เป็น 50 องศาเซลเซียส สามารถกำจัดกำมะถันในน้ำมันดีเซลได้ดีขึ้น และจะเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นเป็น 70 องศาเซลเซียส เนื่องจาก ปฏิกิริยาจะเกิดได้ดีขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น เพราะอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น แต่หากอุณหภูมิสูงเกินไป อาจทำให้เกิดการสลายตัวของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ทำให้การกำจัดกำมะถันลดลงหรือคงที่ สรุปได้ว่า อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 50 องศาเซลเซียส เป็นอุณหภูมิที่เหมาะสม เนื่องจากให้ร้อยละในการกำจัดใกล้เคียงกับอุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส

5.1.4 เวลาในการทำปฏิกิริยา

จากผลการทดลอง พบว่า เมื่อใช้เวลาในการทำปฏิกิริยามากขึ้นจาก 30 เป็น 60 90 และ 120 นาที มีแนวโน้มในการกำจัดกำมะถันในน้ำมันดีเซลได้คงที่ เนื่องจาก ช่วงเวลา 30 นาทีแรก มีปริมาณกำมะถันในน้ำมันดีเซลที่สูง ปฏิกิริยาจึงเกิดขึ้นได้มาก แต่เมื่อเวลาผ่านไปปริมาณกำมะถันในน้ำมันดีเซลลดลงทำให้ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นลดลง ทำให้ร้อยละการกำจัดกำมะถันเพิ่มขึ้นเล็กน้อย

5.1.5 ชนิดโลหะออกไซด์บนซิลิกา

จากผลการทดลอง พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/SiO_2 สามารถกำจัดกำมะถันน้ำมันดีเซลได้ดีที่สุด รองลงมาเป็น Fe_2O_3/SiO_2 และ CuO/SiO_2 ตามลำดับ เนื่องจาก ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe_2O_3/SiO_2 และ CuO/SiO_2 มีผลต่อการสลายตัวของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ซึ่งเป็นตัวออกซิไดส์ของปฏิกิริยานอกจากนั้น ตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/SiO_2 มีปริมาณ WO_3 และพื้นที่ผิวจำเพาะที่มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Fe_2O_3/SiO_2 และ CuO/SiO_2 ทำให้เกิดปฏิกิริยาได้ดีกว่า

5.1.6 การเปรียบเทียบการกำจัดกำมะถันในสภาวะที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาและไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา

จากผลการทดลอง พบว่า การทดลองชุดที่ 4 การเติมตัวเร่งปฏิกิริยาลงไปในร่วมกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์กับฟอรัมิก สามารถกำจัดกำมะถันได้มากกว่า ทั้ง 3 ชุดการทดลอง ได้แก่ การทดลองชุดที่ 1 คือ มีเฉพาะไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) ซึ่งเป็นตัวออกซิไดส์ที่แรงสามารถเกิดการออกซิไดส์กำมะถันโดยตรง การทดลองชุดที่ 2 คือ มีสารละลายกรดฟอรัมิกร่วมกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ซึ่งสามารถเกิดกลไกการเกิดปฏิกิริยาได้ทั้งการออกซิไดส์กำมะถันโดยตรงด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ และการออกซิไดส์ผ่านกรดเปอร์ออกซี และการทดลองชุดที่ 3 คือ เติมซิลิกา ลงไปร่วมกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และสารละลายกรดฟอรัมิก ซึ่งกำมะถันบางส่วนสามารถถูกดูดซับได้บนพื้นผิวของซิลิกา ทำให้ในชุดการทดลองที่ 4 มีกลไกการเกิดปฏิกิริยาของทั้ง 3 ชุดการทดลอง และกลไกการเกิดปฏิกิริยาของพันธะ $W=O$ ใน WO_3 กับกรดเปอร์ออกซีร่วมด้วย จึงทำให้สามารถกำจัดกำมะถันได้ดีที่สุด

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ในการศึกษาอุณหภูมิในการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทรานซิชันออกไซด์บนซิลิกา ของโลหะทรานซิชันออกไซด์ต่างชนิดกัน อุณหภูมิที่เหมาะสมในการเคลือบของโลหะแต่ละชนิดมีความแตกต่างกัน
2. ในการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการกำจัดกำมะถันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทรานซิชันออกไซด์ต่างชนิดกันบนซิลิกา โลหะทรานซิชันออกไซด์ต่างชนิดมีสภาวะที่เหมาะสมแตกต่างกัน



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. การกำจัดซัลเฟอร์จากเบนโซไทโอพีน. วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
- [4] Gary, J.H., Handwork, G.E. Petroleum Refining Technology and Economics. 2nd ed., 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, I. 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., Stourmas, 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 วงลำซำ. 2539. กำมะถันของน้ำมันดีเซลหมุนเร็วโดยใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และเปอร์ออกซิแอซิดเป็นสารออกซิแดนซ์ และการสกัดด้วยตัวทำละลาย. วิทยานิพนธ์วิศวกรรมศาสตร์มหาบัณฑิต, บัณฑิตวิทยาลัยจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
- [12] ชลธิชา จารุประทัย, ฐิติพร พันพิ่ง และณัฐินี อินทวงศ์. 2549. การกำจัดกำมะถันในน้ำมันดีเซลหมุนเร็วโดยใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นสารออกซิแดนซ์และใช้กรดเป็นตัวทำละลาย. โครงการพิเศษ, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.
- [13] กระบวนการกำจัดกำมะถันแบบออกซิไดซ์ซัลเฟอร์โรเซชันโคใช้แก๊สโอโซนเป็นตัวออกซิไดซ์, [ออนไลน์] เข้าถึงได้จาก
http://kb.psu.ac.th/psukb/bitstream/2553/2621/6/227015_ch1.pdf
- [14] ซิลิกอนไดออกไซด์, [ออนไลน์] เข้าถึงได้จาก

http://web.eng.nu.ac.th/eng2012/cei/nanodatabase/info_index.php?cat_id=5

[15] ซิลิกอนไดออกไซด์, [ออนไลน์] เข้าถึงได้จาก

<http://www.siamchemi.com/%E0%B8%8B%E0%B8%B4%E0%B8%A5%E0%B8%B4%E0%B8%81%E0%B8%B2/>

[16] Tungsten trioxide, [ออนไลน์] เข้าถึงได้จาก

https://en.wikipedia.org/wiki/Tungsten_trioxide

[18] Copper(II) Oxide, [ออนไลน์] เข้าถึงได้จาก

[https://en.wikipedia.org/wiki/Copper\(II\)_oxide](https://en.wikipedia.org/wiki/Copper(II)_oxide)

[19] ไอรอน(III)ออกไซด์, [ออนไลน์] เข้าถึงได้จาก

http://web.eng.nu.ac.th/eng2012/cei/nanodatabase/info_index.php?cat_id=6

[20] 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.

[21] 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.

[22] Eva, G., Martin, C., Willi, P., Laura, E., Chiara, Z., Jiri, H., Jaroslav, K. Temperature dependence of Young's modulus of silica refractories. *Ceramics International*. 2015, 41, 1129-1138.

[23] S.F.Abdullah, S.Radiman, M.A.A.Hamid, N.B.Ibrahim. Studies on the phase transitions and properties of tungsten(VI) oxide particles by X-Ray diffraction (XRD) and thermal analysis. *J.Fiz.Mal*. 2007, 28, 7-12.

[24] D.S.Kim, M.Ostromecki, I.E.Wachs. "Surface structures of supported tungsten oxide catalysts under dehydrated condition" *Journal of Molecular Catalysis A : Chemical* 106 (1996) 93-102.

[25] W.A.W., Abu Bakar, R.Ali, A.A.A, Kadir, W.N.A.Wan Mokhtar. Effect of transition metal oxides catalysts on oxidative desulfurization of model diesel. *Fuel Processing Technology*. 2012, 101, 78-84

[26] A.T.Pham, C.Lee, F.M.Boyle, D.L.Sedlak. A silica-supported iron oxide catalyst capable to activating hydrogen peroxy at neutral pH values. *Environ. Sci. Technol*. 43(2010) 8930-8935.

[27] Donghai. W., Zhen. M., Sheng. D., Jun. L., Zimin. N., Mark. H. E., Qisheng. H., Chongmin. W., Rong. K. Low-Temperature Synthesis of Tunable Mesoporous

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Crystalline Transition Metal Oxides and Applications as Au Catalyst Supports. J. Phys. Chem. 2008, 112, 13499–13509.

[28] Wenbo. Y., Wuzong. Z. Crystalline mesoporous metal oxide. Progress in natural science. 2008, 18,1329-1338.

[29] Parr reactor, [ออนไลน์] เข้าถึงได้จาก

<http://www.parrinst.com/products/stirred-reactors/>

[30] Bomb calorimeter, [ออนไลน์] เข้าถึงได้จาก

<http://m.tradeindia.com/suppliers/bomb-calorimeter.html>



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้