

ออกซิเดชันของสารประกอบเมอร์แคปแทนด้วยโซเดียมไฮโปคลอไรต์



นาย ต่อศักดิ์ คำมูล

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์

หลักสูตรปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์

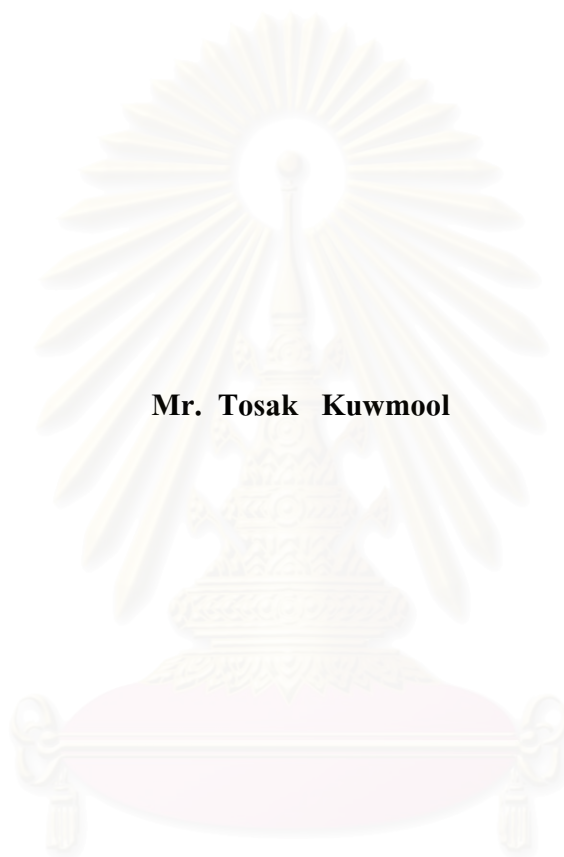
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2544

ISBN 974-17-0381-3

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

OXIDATION OF MERCAPTANS WITH SODIUM HYPOCHLORITE



Mr. Tosak Kuwmool

**A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science in Petrochemistry and Polymer Science**

Program of Petrochemistry and Polymer Science

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2001

ISBN 974-17-0381-3

ต่อศักดิ์ เค้ามูล : ออกซิเดชันของสารประกอบเมอร์แคปแทนด้วย
โซเดียมไฮโปคลอไรต์

(OXIDATION OF MERCAPTANS WITH SODIUM HYPOCHLORITE)

อ. ที่ปรึกษา : รศ. ดร. อมร เพชรสม, 109 หน้า ISBN 974-17-0381-3

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชันสารประกอบเมอร์แคปแทนในน้ำมันเรซิดิว น้ำมันแก๊สออยล์ น้ำมันเคโรซีน และน้ำมันเตา โดยใช้โซเดียมไฮโปคลอไรต์เป็นออกซิไดซิงเอเจนต์ จากการวิเคราะห์โดยเทคนิคฟูรีเยร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรเมตริก และรามานสเปกโตรเมตริก พบว่า สารประกอบเมอร์แคปแทนบางส่วนในน้ำมันเรซิดิวถูกเปลี่ยนเป็นสารประกอบไดซัลไฟด์ สารประกอบซัลฟอกไซด์และสารประกอบซัลโฟน และพบว่าน้ำมันเรซิดิวบางส่วนอยู่ในชั้นอิมัลชัน ทำให้ปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์ในน้ำมันเรซิดิวลดลง

สำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยใช้โซเดียมไฮโปคลอไรต์ร่วมกับสารโนนิลฟีนอกซิพอลิ (ออกซิ-เอธิลีน) เอทานอลซึ่งเป็นสารลดแรงตึงผิวชนิดนอนไอออนิก พบว่า ปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารประกอบเมอร์แคปแทนเพิ่มขึ้น ทำให้สารประกอบเมอร์แคปแทนเปลี่ยนรูปเป็นสารประกอบไดซัลไฟด์ สารประกอบซัลฟอกไซด์และสารประกอบซัลโฟนได้มากขึ้น และทำให้ปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์ในน้ำมันเรซิดิวลดลงได้มากขึ้น

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา ลายมือชื่อนิสิต

สาขาวิชา ปีโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์... ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา

ปีการศึกษา 2544 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

4173408723 : MAJOR PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE

KEY WORD : OXIDATION / SODIUM HYPOCHLORITE / MERCAPTANS

TOSAK KUWMOOL : OXIDATION OF MERCAPTANS WITH
SODIUM HYPOCHLORITE. THESIS ADVISOR : ASSOC. PROF.
AMORN PETSOM, Ph.D. 109 pp. ISBN 974-17-0381-3

The oxidation of mercaptan compounds in residue oil, sour gas oil, pyrolysis gas oil, kerosene and vacuum fuel oil were carried out using sodium hypochlorite as oxidizing agent. Some mercaptan compounds in the oils were found to be converted to disulfide, sulfoxide and sulfone compounds, as shown by Fourier Transform Infrared Spectrometric and Raman Spectrometric analyses. Some residue oil was separated as the emulsion, and the quantity of sulfur compounds in residue oil was decreased.

When sodium hypochlorite was used in combination with nonyl phenoxy poly (oxy-ethylene) ethanol, a nonionic surfactant, an increase in oxidation of mercaptan compounds was found. Residue oil, which converted into the emulsion, appeared more distinctive, and the sulfur content in residue oil was decreased even more.

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Program Petrochemistry and Polymer Science Student's signature

Field of Study Petrochemistry and Polymer Science Advisor's signature

Academic year 2001 Co-advisor's signature

กิตติกรรมประกาศ

ผู้เขียนใคร่ขอขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร. อมร เพชรสม อาจารย์ที่ปรึกษา ในการให้คำปรึกษาและช่วยเหลือสนับสนุนงานวิจัยครั้งนี้ให้ประสบผลสำเร็จ

ผู้เขียนขอขอบพระคุณประธานกรรมการและคณะกรรมการสำหรับข้อเสนอแนะ และคำแนะนำต่างๆ ขอขอบพระคุณ อ.ดร. ชรรมนุญ หนูจักร ที่ให้คำแนะนำในงานวิจัยครั้งนี้

ขอขอบพระคุณ บริษัท ไทย-อาซาฮีเคมีภัณฑ์ จำกัด ที่อนุญาตให้ใช้เครื่องมือ อุปกรณ์ และสารเคมี ในการทดลองที่ห้องปฏิบัติการวิเคราะห์ ขอขอบพระคุณ ห้องปฏิบัติการวิเคราะห์ บริษัท ปตท. จำกัด (มหาชน) ณ คลังน้ำมันศรีราชา ที่อนุเคราะห์ให้ใช้เครื่องมือวัด X-ray fluorescence ในการวิเคราะห์หาปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์ใน น้ำมัน ขอขอบพระคุณแผนกวิจัยและพัฒนา บริษัท อุตสาหกรรมปิโตรเคมีกัลไทย จำกัด (มหาชน) ที่อนุเคราะห์ให้ใช้เครื่องมือวัด Fourier Transform Infrared Spectrometer ในการวิเคราะห์โครงสร้างของสารประกอบซัลเฟอร์ในน้ำมัน

สุดท้ายนี้ ผู้เขียนขอขอบพระคุณ บิดา มารดา และผู้ให้ประสาทวิชาทุกท่าน ที่ช่วยสนับสนุนตลอดจนให้กำลังใจในการทำวิจัย และขอขอบพระคุณทุกท่าน ที่ไม่ได้ออกนาม ณ ที่นี้ ที่ช่วยสนับสนุนให้งานวิจัยครั้งนี้ประสบผลสำเร็จ

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญ

	page
บทคัดย่อ (ภาษาไทย)	ง
บทคัดย่อ (ภาษาอังกฤษ)	จ
กิตติกรรมประกาศ	ฉ
สารบัญ	ช
รายชื่อตาราง	ฉ
รายชื่อรูปภาพ	ท
รายชื่อตัวย่อ	ด
บทที่ 1 บทนำ	
บทนำ.....	1
วัตถุประสงค์.....	4
ขอบข่ายการวิจัย	4
บทที่ 2 ทฤษฎี	
2.1 โซเดียมไฮโปคลอไรต์	5
2.2 สารประกอบซัลเฟอร์ในน้ำมันดิบ.....	6
2.3 ปฏิริยาออกซิเดชันของสารประกอบซัลเฟอร์	
2.3.1 ซัลไฟด์	10
2.3.2 ซัลฟอกไซด์	12
2.3.3 ไทออล	13
2.3.4 ไดซัลไฟด์	13
2.4 ไทออล	14
2.4.1 สมบัติทางกายภาพของไทออล	15
2.4.2 ปฏิริยาของไทออล	17
2.5 ออกซิเดชันของเมอร์แคปแทนในอุตสาหกรรมน้ำมัน	18
2.5.1 กระบวนการ Copper sweetening	19

2.5.2 กระบวนการ Doctor method22

2.5.3 กระบวนการ Hypochlorite sweetening23

2.5.4 กระบวนการ UOP Mercox23

2.6 ผลงานวิจัยที่ผ่านมา.....25

บทที่ 3 การทดลอง

3.1 สารเคมี30

3.2 เครื่องมือวัด31

3.3 วิธีการทดลอง

3.3.1 การเตรียมตัวอย่าง residue oil และ kerosene31

3.3.2 การเตรียมสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ที่มีปริมาณ
คลอรีน 2 %, 5 %, 10 %32

3.3.3 ปฏิกริยาออกซิเดชัน residue oil กับสารละลายโซเดียม-
ไฮโปคลอไรต์32

3.3.4 ปฏิกริยาออกซิเดชัน residue oil กับสารละลายโซเดียมไฮโป-
คลอไรต์และสารลดแรงตึงผิว nonionic35

3.3.5 ปฏิกริยาออกซิเดชัน sour gas oil กับสารละลายโซเดียม-
ไฮโปคลอไรต์และสารลดแรงตึงผิว nonionic36

3.3.6 ปฏิกริยาออกซิเดชัน pyrolysis gas oil กับสารละลายโซเดียม-
ไฮโปคลอไรต์และสารลดแรงตึงผิว nonionic37

3.3.7 ปฏิกริยาออกซิเดชัน kerosene กับสารละลายโซเดียมไฮโป-
คลอไรต์และสารลดแรงตึงผิว nonionic38

3.3.8 ปฏิกริยาออกซิเดชัน vacuum fuel oil กับสารละลายโซเดียม-
ไฮโปคลอไรต์และสารลดแรงตึงผิว nonionic39

3.3.9 ปฏิกริยาออกซิเดชัน residue oil กับสารละลายโซเดียมไฮโป-
คลอไรต์และสารลดแรงตึงผิว anionic40

3.3.10 ปฏิกริยาออกซิเดชัน residue oil กับสารละลายโซเดียมไฮโป- คลอไรต์และสารลดแรงตึงผิว cationic	41
3.3.11 การวิเคราะห์ปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์	42
3.3.12 การวิเคราะห์โครงสร้างของสารประกอบซัลเฟอร์	42

บทที่ 4 ผลการทดลองและอภิปรายผล

4.1 การวิเคราะห์ปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์และค่า % yield ของ ปฏิกริยาออกซิเดชัน	
4.1.1 ปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์และค่า % ของ ปฏิกริยาออกซิเดชัน sour gas oil	43
4.1.2 ปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์และค่า % ของ ปฏิกริยาออกซิเดชัน pyrolysis gas oil	46
4.1.3 ปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์และค่า % ของ ปฏิกริยาออกซิเดชัน kerosene	49
4.1.4 ปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์และค่า % ของ ปฏิกริยาออกซิเดชัน vacuum fuel oil	52
4.1.5 ปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์และค่า % ของ ปฏิกริยาออกซิเดชัน residue oil	54
4.2 การวิเคราะห์โครงสร้างของสารประกอบซัลเฟอร์	
4.2.1 สารประกอบซัลเฟอร์ใน residue oil	70
4.2.2 สารประกอบซัลเฟอร์ใน sour gas oil	75
4.2.3 สารประกอบซัลเฟอร์ใน pyrolysis gas oil	77
4.2.4 สารประกอบซัลเฟอร์ใน kerosene	78
4.2.5 สารประกอบซัลเฟอร์ใน vacuum fuel oil	80

บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง

5.1 สรุปผลการทดลอง	83
5.2 ข้อเสนอแนะ	85

รายการอ้างอิง	86
ภาคผนวก ก การวิเคราะห์ปริมาณคลอรีน	90
ภาคผนวก ข การวิเคราะห์สารประกอบซัลเฟอร์	92
ภาคผนวก ค ลักษณะ Infrared Frequencies ของสารประกอบซัลเฟอร์.....	95
ภาคผนวก ง ปริมาณซัลเฟอร์และค่า % yield ของน้ำมันที่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน	97
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์	109



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รายชื่อตาราง

ตาราง	หน้า
2.1 ส่วนประกอบทางเคมีของน้ำมันดิบ	6
2.2 สมบัติทางกายภาพของโทออล	16
3.1 ภาวะของปฏิกิริยาออกซิเดชัน residue oil กับสารละลาย โซเดียมไฮโปคลอไรต์	34
3.2 ภาวะของปฏิกิริยาออกซิเดชัน residue oil กับสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ ที่มีปริมาณคลอรีน 5 % และสารลดแรงตึงผิว NPOE	35
3.3 ภาวะของปฏิกิริยาออกซิเดชัน sour gas oil กับสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ ที่มีปริมาณคลอรีน 5 % และสารลดแรงตึงผิว NPOE	36
3.4 ภาวะของปฏิกิริยาออกซิเดชัน pyrolysis gas oil กับสารละลายโซเดียม- ไฮโปคลอไรต์ที่มีปริมาณคลอรีน 5 % และสารลดแรงตึงผิว NPOE.....	37
3.5 ภาวะของปฏิกิริยาออกซิเดชัน kerosene กับสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ ที่มีปริมาณคลอรีน 5 % และสารลดแรงตึงผิว NPOE	38
3.6 ภาวะของปฏิกิริยาออกซิเดชัน vacuum fuel oil กับสารละลายโซเดียมไฮโป- คลอไรต์ที่มีปริมาณคลอรีน 5 % และสารลดแรงตึงผิวNPOE	39
3.7 ภาวะของปฏิกิริยาออกซิเดชัน residue oil กับสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ ที่มีปริมาณคลอรีน 5 % และสารลดแรงตึงผิว POIZ 520	40
3.8 ภาวะของปฏิกิริยาออกซิเดชัน residue oil กับสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ ที่มีปริมาณคลอรีน 5 % และสารลดแรงตึงผิว HTAC	41
4.1 การเปรียบเทียบการใช้สารลดแรงตึงผิวในปฏิกิริยาออกซิเดชัน residue oil	69
ผ1 วิธีการวิเคราะห์ปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์	92
ผ2 ลักษณะ IR frequencies (cm ⁻¹) ของ S – H และ C – S stretch ในโทออล และซัลไฟด์	95
ผ3 ลักษณะ stretching frequencies ของ C – S streting และ S – S stretching (cm ⁻¹) ในไคซัลไฟด์	96

ผ4	ลักษณะ characteristic frequencies ของ S = O stretching และ - SO ₂ - stretching(cm ⁻¹) ในซัลฟอกไซด์, ซัลโฟนและซัลโฟนิกแอซิด	96
ผ5	ปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์และค่า % yield ของปฏิกิริยาออกซิเดชัน sour gas oil โดยใช้สารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ที่มีปริมาณคลอรีน 5 % ร่วมกับ สารลดแรงตึงผิว NPOE	97
ผ6	ปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์และค่า % yield ของปฏิกิริยาออกซิเดชัน pyrolysis gas oil โดยใช้สารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ที่มีปริมาณคลอรีน 5 % ร่วมกับ สารลดแรงตึงผิว NPOE	99
ผ7	ปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์และค่า % yield ของปฏิกิริยาออกซิเดชัน kerosene โดยใช้สารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ที่มีปริมาณคลอรีน 5 % ร่วมกับ สารลดแรงตึงผิว NPOE	100
ผ8	ปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์ของปฏิกิริยาออกซิเดชัน vacuum fuel oil โดยใช้ สารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ที่มีปริมาณคลอรีน 5 % ร่วมกับ สารลดแรงตึงผิว NPOE	101
ผ9	ปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์ของปฏิกิริยาออกซิเดชัน residue oil โดยใช้สารละลาย โซเดียมไฮโปคลอไรต์	102
ผ10	ปริมาณและค่า % yield ของ residue oil หลังจากเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยใช้สารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์	104
ผ11	ปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์และค่า % yield ของปฏิกิริยาออกซิเดชัน residue oil โดยใช้สารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ที่มีปริมาณคลอรีน 5 % ร่วมกับ สารลดแรงตึงผิว NPOE	106
ผ12	ปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์และค่า % yield ของปฏิกิริยาออกซิเดชัน residue oil โดยใช้สารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ที่มีปริมาณคลอรีน 5 % ร่วมกับ สารลดแรงตึงผิว POIZ 520	107

- ผ13 ปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์และค่า % yield ของปฏิกิริยาออกซิเดชัน residue oil โดยใช้สารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ที่มีปริมาณคลอรีน 5 % ร่วมกับ สารลดแรงตึงผิว HTAC108



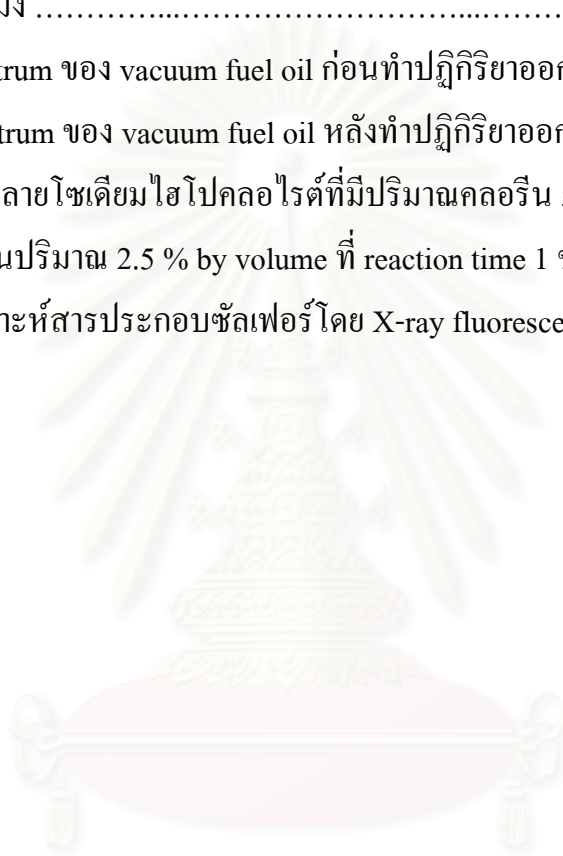
สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รายชื่อรูปภาพ

รูป		หน้า
2.1	Cyclic sulfides (4 and 5 carbon atoms)	7
2.2	thiophenes และอนุพันธ์	8
2.3	กระบวนการต่างๆ ของ copper sweetening	20
2.4	กระบวนการ Doctor (sodium plumbite) treating	22
2.5	Mercaptide ที่ interface	25
3.1	รูปแบบการทดลอง	33
4.1	ปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์ของปฏิกิริยาออกซิเดชัน sour gas oil กับ สารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ที่มีปริมาณคลอรีน 5 % และ สารลดแรงตึงผิว NPOE	44
4.2	ปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์ของปฏิกิริยาออกซิเดชัน pyrolysis gas oil กับ สารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ที่มีปริมาณคลอรีน 5 % และ สารลดแรงตึงผิว NPOE	47
4.3	ปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์ของปฏิกิริยาออกซิเดชัน kerosene กับ สารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ที่มีปริมาณคลอรีน 5 % และ สารลดแรงตึงผิว NPOE	50
4.4	ปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์ของปฏิกิริยาออกซิเดชัน vacuum fuel oil กับ สารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ที่มีปริมาณคลอรีน 5 % และ สารลดแรงตึงผิว NPOE	53
4.5	ปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์เทียบกับ reaction time ของปฏิกิริยาออกซิเดชัน residue oil โดยใช้สารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ที่มีปริมาณคลอรีน 2 %, 5% และ 10 %	55
4.6	% yield ของปฏิกิริยาออกซิเดชัน residue oil เทียบกับ reaction time โดยใช้ สารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ที่มีปริมาณคลอรีน 2 %, 5% และ 10 %	56

4.7	ปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์ของปฏิกิริยาออกซิเดชัน residue oil กับ สารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ที่มีปริมาณคลอรีน 5 % และ สารลดแรงตึงผิว NPOE	58
4.8	ปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์ของปฏิกิริยาออกซิเดชัน residue oil กับ สารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ที่มีปริมาณคลอรีน 5 % และ สารลดแรงตึงผิว POIZ 520	61
4.9	ปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์ของปฏิกิริยาออกซิเดชัน residue oil กับ สารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ที่มีปริมาณคลอรีน 5 % และ สารลดแรงตึงผิว HTAC	64
4.10	การกระจายตัวของ residue oil ในปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยใช้สารละลายโซเดียม- ไฮโปคลอไรต์ร่วมกับสารลดแรงตึงผิว	66
4.11	Raman spectrum ของสารมาตรฐาน 1-dodecanthiol ก่อนทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน	70
4.12	Raman spectrum ของสารมาตรฐาน 1-dodecanthiol หลังทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน	71
4.13a)	Infrared spectrum ของ residue oil ก่อนทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน	72
4.13b)	Infrared spectrum ของ residue oil หลังทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยใช้ สารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ที่มีปริมาณคลอรีน 5 % เป็นเวลา 1 ชั่วโมง	73
4.14	Raman spectrum ของ residue oil หลังเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยใช้สารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ที่มีปริมาณ 5 % เป็นเวลา 1 ชั่วโมง	74
4.15	Infrared spectrum ของ sour gas oil	75
4.16	Raman spectrum ของ sour gas oil หลังเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยใช้ สารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ที่มีปริมาณคลอรีน 5 % ในภาวะที่มี สาร NPOE ที่ 2.5 % by volume ที่เวลา 1 ชั่วโมง	76

4.17	Infrared spectrum ของ pyrolysis gas oil	77
4.18	Infrared spectrum ของ kerosene	79
4.19	Raman spectrum ของ kerosene หลังเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยใช้ สารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ที่มีปริมาณคลอรีน 5 % ที่เวลา 1 ชั่วโมง	80
4.20a)	Infrared spectrum ของ vacuum fuel oil ก่อนทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน.....	81
4.20b)	Infrared spectrum ของ vacuum fuel oil หลังทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยใช้สารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ที่มีปริมาณคลอรีน 5 % ในภาวะที่มี สาร NPOE ในปริมาณ 2.5 % by volume ที่ reaction time 1 ชั่วโมง	82
ผ1	หลักการวิเคราะห์สารประกอบซัลเฟอร์โดย X-ray fluorescence	94



รายชื่อตัวย่อ

ADU	Atmospheric Distillation Unit
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectrometer
HTAC	Hexadecyl trimethyl ammonium chloride
NPOE	Nonyl phenoxy poly (oxy-ethylene) ethanol
PGO	Pyrolysis Gas Oil
POIZ 520	Acrylic Acid – Maleic Anhydride Copolymer Sodium Salt
SGO	Sour Gas Oil
VDU	Vacuum Distillation Unit
VFO	Vacuum Fuel Oil



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 1

บทนำ

ผลิตภัณฑ์ residue oil ที่ได้จากกระบวนการกลั่นน้ำมันดิบภายใต้ความดันบรรยากาศ และภายใต้สูญญากาศ จะเป็นสารป้อนของกระบวนการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างน้ำมัน (conversion process) ได้แก่ กระบวนการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างด้วยความร้อน (visbreaking, coking, steam cracking) และกระบวนการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา (fluid catalytic cracking, steam reforming, hydrocracking)

ผลิตภัณฑ์น้ำมันที่ได้จากกระบวนการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างดังกล่าว แบ่งได้เป็น 2 ส่วน คือ น้ำมันส่วนที่เบา (light fraction) ส่วนใหญ่จะเป็นสารประเภทโอเลฟินส์และน้ำมันส่วนที่หนัก (heavy fraction) ส่วนใหญ่จะเป็นสารประเภทแอโรเมติก ปริมาณสารปนเปื้อนที่มีอยู่ในผลิตภัณฑ์น้ำมันที่ได้ออกมา เช่น สารประกอบซัลเฟอร์และสารประกอบไนโตรเจนจะขึ้นกับสมบัติของน้ำมันสารป้อนที่เข้าไปในกระบวนการดังกล่าว

residue oil ที่ได้จากกระบวนการกลั่นภายใต้ความดันบรรยากาศที่เป็นสารป้อนของกระบวนการ catalytic cracking จะมีปัญหาสารปนเปื้อนของสารประกอบซัลเฟอร์และสารประกอบไนโตรเจนปนอยู่ในผลิตภัณฑ์น้ำมันที่ได้ออกมา⁽¹⁾ ดังนั้นจึงต้องมีการปรับปรุงสมบัติน้ำมันที่เป็นสารป้อนก่อนเข้ากระบวนการดังกล่าวก่อน

น้ำมันที่เป็นสารป้อนของกระบวนการ hydrocracking จะมีสารปนเปื้อนที่ไม่ต้องการ ได้แก่ สารประกอบซัลเฟอร์ สารประกอบไนโตรเจน โลหะ และสารคาร์บอน (free carbon or Conradson carbon) จึงจำเป็นต้องผ่านกระบวนการ desulfurization เพื่อกำจัดสารประกอบซัลเฟอร์ คือ เปลี่ยนสาร heavy thiophenes เป็นไฮโดรเจนซัลไฟด์ ซึ่งจำเป็นต้องมีการกำจัดอีกขั้นตอนหนึ่ง ทำให้มีค่าใช้จ่ายเพิ่มขึ้น และผลกระทบที่ตามมาอีกอย่างหนึ่งคือ ไฮโดรเจนซัลไฟด์และแอมโมเนีย จะรวมตัวกันเกิดเป็นแอมโมเนียมไบซัลไฟด์ ซึ่งจะตกค้างอยู่ในผลิตภัณฑ์น้ำมันที่ออกมาจากกระบวนการ สารประกอบเกลือดังกล่าวทำให้เกิดการกัดกร่อนและเกิดการอุดตันขึ้นในอุปกรณ์⁽²⁾

สารปนเปื้อนที่ไม่ต้องการในน้ำมันที่เป็นสารปนเปื้อนของกระบวนการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของน้ำมัน (conversion process) จะต้องอยู่ในช่วง :

สารประกอบซัลเฟอร์	2-3 %wt
นิกเกิลและวานาเดียม	> 40 ppm by wt
Conradson carbon	0.4 % by wt
สารประกอบไนโตรเจน	> 1000 ppm by wt

ดังนั้นจึงจำเป็นต้องมีการลดปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์ออกจากน้ำมัน เป็นที่ทราบกันว่าสารประกอบซัลเฟอร์สามารถกำจัดออกโดยวิธีทางเคมี ใช้สารเร่งปฏิกิริยา และใช้สารดูดซับด้วยดินเหนียว ตัวอย่างเช่น กระบวนการกำจัดสารประกอบซัลเฟอร์ โดยน้ำมันจะถูกให้ความร้อนภายใต้ adsorptive catalyst ทำให้ลดสารประกอบซัลเฟอร์ลงได้อย่างมาก สารประกอบ noncyclic sulfur เช่น เมอร์แคปแทน ซัลไฟด์และไดซัลไฟด์ สามารถเปลี่ยนรูปเป็นไฮโดรเจนซัลไฟด์และโอเลฟินส์ โดยใช้สารเร่งปฏิกิริยาอะลูมินัมออกไซด์ หรืออะลูมินา-ซีลิกา

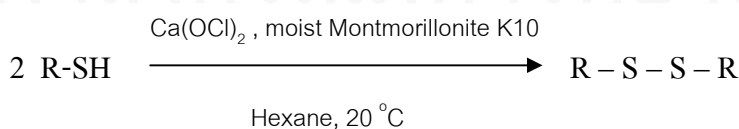
กระบวนการทางเคมีที่สามารถกำจัดและเปลี่ยนแปลงโครงสร้างสารประกอบซัลเฟอร์ คือ กระบวนการที่ใช้สารละลายต่างกำจัดไฮโดรเจนซัลไฟด์และเมอร์แคปแทน โดยการรวมสารละลายต่างกับสารเริ่มปฏิกิริยาประเภทเมทิลแอลกอฮอล์ ครีซอล และแอลคิลฟีนอล สามารถกำจัดเมอร์แคปแทนได้ถึง 99 % นอกจากนั้นยังสามารถกำจัดสารประกอบออกซิเจนและสารประกอบไนโตรเจนออกจากน้ำมันได้เช่นกัน⁽³⁾

J. K. Jeanblanc และ W. E. Wismann (1998)⁽⁴⁾ เสนอกระบวนการกำจัดสารประกอบซัลเฟอร์ที่ปนเปื้อนอยู่ในสารประกอบไฮโดรคาร์บอน โดยการทำปฏิกิริยากับสารผสมของตัวออกซิไดซ์และสารประกอบคาร์บอนิล ภายใต้ภาวะที่เป็นค่า ที่อุณหภูมิห้องจนถึงอุณหภูมิประมาณ 250 องศาฟาเรนไฮต์ ภายใต้ความดันประมาณ 1-2 บาร์ ปฏิกิริยาดังกล่าวเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน เป็นผลทำให้อุณหภูมิสูงขึ้นและส่วนผสมของปฏิกิริยาดังกล่าวสามารถขยายตัวได้ถึง 5-15 เท่าของปริมาตรเดิม ผลิตภัณฑ์ที่ได้ออกมาจากปฏิกิริยา

คายความร้อนจะมีการปลดปล่อยก๊าซที่มีสารประกอบซัลเฟอร์ และสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์น้อยกว่า 1 % และเกลือของสารประกอบซัลเฟอร์ ตัวอย่างได้แก่ ไฮโดรเจนซัลไฟด์ ซัลเฟอร์ไดออกไซด์และคาร์บอนิลซัลไฟด์ สำหรับอะซิโตนหรือสารประกอบคาร์บอนิลอื่นๆ ซึ่งเป็นตัวช่วยในการแตกพันธะของซัลเฟอร์สามารถนำกลับมาใช้ในกระบวนการได้อีก

N. Yoshiharu, O. Kazuhiko และ I. Hideya (1975) ⁽⁵⁾ เสนอกระบวนการ desulfurization ของก๊าซที่มีสารประกอบซัลเฟอร์ปนเปื้อน โดยใช้สารละลาย alkaline hypochlorite สารประกอบซัลเฟอร์ที่อยู่ในสถานะก๊าซ โดยเฉพาะซัลเฟอร์ไดออกไซด์จะทำปฏิกิริยากับสารละลาย alkaline hypochlorite ที่ได้จากกระบวนการอิเล็กโทรไลซิสของเกลือคลอไรด์ ซัลเฟอร์ไดออกไซด์จะถูกออกซิไดซ์โดยสารละลาย alkaline hypochlorite ภายใต้อุณหภูมิที่ต่ำกว่าหรือไฮดรอกไซด์ของโลหะแอลคาไลเอิร์ธ ทำให้เกิดเป็นด่างหรือซัลเฟตของโลหะแอลคาไลเอิร์ธและเกลือคลอไรด์ขึ้น โดยสารละลายนี้ควรมีค่า pH มากกว่า 8.5 ในกรณีที่ใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ จะได้โซเดียมซัลเฟตเกิดขึ้นและสามารถแยกออกจากสารละลายโดยวิธีการทำให้เย็นจนเกิดเป็นผลึก เช่น วิธีการของ Glauber's salt ซึ่งจะได้โซเดียมซัลเฟตกลับมาโดยวิธีการกรอง สารละลายที่เหลือที่เป็นโซเดียมคลอไรด์สามารถนำกลับมาเข้ากระบวนการอิเล็กโทรไลซิสเพื่อผลิตสารโซเดียมไฮโปคลอไรด์ต่อไปได้อีก

M. Hirano, S. Yakabe, M. Fukami และ T. Morimoto (1997) ⁽⁶⁾ เสนอกระบวนการออกซิเดชัน เพื่อเปลี่ยนไทออลให้เป็นไดซัลไฟด์ ด้วยสารแคลเซียมไฮโปคลอไรด์ (Ca(OCl)_2) บนตัวเร่งปฏิกิริยา montmorillonite K10 ในตัวทำละลายเฮกเซน ซึ่งแสดงสมการเคมีได้ดังนี้



ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้น การปรับปรุงสมบัติ residue oil ที่เป็นสารปนของกระบวนการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างโดยปฏิกิริยาออกซิเดชันด้วยสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์

วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

เพื่อศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชันสารประกอบเมอร์แคปแทนที่มีอยู่ใน residue oil และน้ำมันอื่นๆ ให้เปลี่ยนรูปเป็นสารประกอบไดซัลไฟด์ โดยใช้สารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์เป็นตัวออกซิไดซ์

ขอบข่ายของการวิจัย

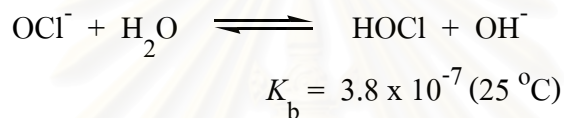
1. หาปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์ในตัวอย่าง residue oil โดยใช้เทคนิค X-ray fluorescence
2. ทดลองปฏิกิริยาออกซิเดชัน residue oil โดยใช้สารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์
3. ทดลองปฏิกิริยาออกซิเดชัน residue oil โดยใช้สารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ ร่วมกับสารลดแรงตึงผิว
4. บ่งชี้ปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์และโครงสร้างของสารประกอบซัลเฟอร์ใน residue oil ที่ผ่านการทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน
5. ประยุกต์ปฏิกิริยาออกซิเดชันกับตัวอย่างน้ำมันชนิดอื่นคือ sour gas oil (SGO), pyrolysis gas oil (PGO), kerosene และ vacuum fuel oil (VFO) โดยใช้สารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ร่วมกับสารลดแรงตึงผิว
6. สรุปผลการทดลอง

บทที่ 2

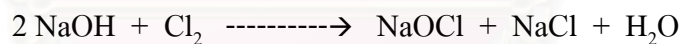
ทฤษฎี

2.1 โขเดียมไฮโปคลอไรต์

ไฮโปคลอไรต์ไม่ว่าจะอยู่ในสถานะสารละลายหรือของแข็ง จะมีความเสถียรมากกว่าไฮโปคลอรัสแอซิด เนื่องจากมีศักย์ภาพในการเกิดออกซิเดชันสูง เพราะสามารถเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสเป็นกรดได้ ดังสมการของสมการเคมี⁽⁷⁾

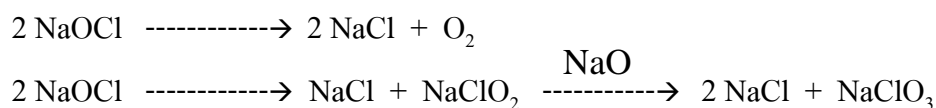


สารละลายไฮโปคลอไรต์จึงมีความปลอดภัยและถูกเลือกใช้แทนคลอรีน ในงานฟอกย้อม การฆ่าเชื้อ การควบคุมกลิ่น ปฏิกิริยาระหว่างก๊าซคลอรีนกับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่มากเกินไป สามารถผลิตสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ความเข้มข้นสูง ดังสมการเคมี⁽⁸⁾



ค่าการละลายของสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ในน้ำที่ 25 องศาเซลเซียส คือ 45 % สารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ถูกใช้ในงานอุตสาหกรรมฟอกย้อมเยื่อกระดาษหรือเส้นใย ใช้ในงานซักผ้า ใช้ฆ่าเชื้อในสระว่ายน้ำและใช้เป็น sweetening agent ในการกำจัดสารประกอบซัลเฟอร์ในอุตสาหกรรมโรงกลั่นน้ำมัน

แม้ว่าไฮโปคลอไรต์จะมีความเสถียรมากกว่ากรดไฮโปคลอรัส แต่สารดังกล่าวก็สามารถสลายตัวได้ ขึ้นอยู่กับค่าความเข้มข้น ค่า ionic strength ค่า pH อุณหภูมิ แสงสว่าง และสารปนเปื้อนที่มีอยู่ในสารละลาย ซึ่งการสลายตัว (decomposition) เกิดขึ้นได้ดังสมการเคมี⁽⁹⁾



ปริมาณคลอรีนในไฮโปคลอไรต์ แสดงถึงค่าความสามารถของ oxidizing power เพื่อเกิดเป็นคลอรีนในรูปของ elemental chlorine (Cl₂) ดังนั้นไฮโปคลอไรต์ 1 อีออน ทำปฏิกิริยากับ Cl⁻ ในภาวะที่เป็นกรด จะได้คลอรีน 1 โมเลกุล (ดังสมการในภาคผนวก ก) ดังนั้นสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์บริสุทธิ์จะมีปริมาณคลอรีนเท่ากับ

$$\text{mol wt Cl}_2 / \text{mol wt NaOCl} = 70.9 / 74.5 * 100 \% = 95.16 \%$$

ไฮโปคลอไรต์อีออนเป็นตัวออกซิไดซ์และ chlorinating agent สารดังกล่าวยังเป็นที่น่าสนใจในการสังเคราะห์กรดคาร์บอกซิลิกโดยปฏิกิริยาของ haloform oxidation และการสังเคราะห์เอมีนโดยวิธีการของ Hoffmann rearrangement และสารกลุ่ม aromatically bound methylene group ใน acetyl substituted aromatics จะถูกออกซิไดซ์โดยสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์เกิดเป็นกรดคาร์บอกซิลิก

2.2 สารประกอบซัลเฟอร์ในน้ำมันดิบ

ส่วนประกอบทางเคมีของน้ำมันดิบพบว่าส่วนใหญ่เหมือนกัน แต่ต่างกันที่ส่วนประกอบทางกายภาพที่มีความแตกต่างกันอย่างมาก ส่วนประกอบทางเคมีในน้ำมันดิบโดยปกติค่าที่พบจะอยู่ในช่วง ดังที่แสดงในตาราง 2.1 ⁽¹⁰⁾

ตาราง 2.1 ส่วนประกอบทางเคมีของน้ำมันดิบ

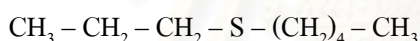
ธาตุ	% โดยน้ำหนัก
คาร์บอน	84 – 87
ไฮโดรเจน	11 – 14
ซัลเฟอร์	0 – 3
ไนโตรเจน	0 – 0.6

ปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์และค่า API gravity มีผลต่อมูลค่าของน้ำมันดิบ ซึ่งแม้ว่าปริมาณของประกอบไนโตรเจนและโลหะต่างก็มีความสำคัญเช่นกัน ปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์จะแสดงในรูปของ % โดยน้ำหนัก น้ำมันดิบที่มีปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์มากกว่า 0.5 % โดยน้ำหนัก จะต้องมีการบวนการกำจัดสารประกอบซัลเฟอร์ให้มีปริมาณน้อยลง

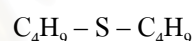
สารประกอบซัลเฟอร์ในน้ำมันดิบ ที่พบส่วนใหญ่จะเป็นพวก heteroatom ความเข้มข้นจะอยู่ในช่วง 0.1 % และอาจมากกว่า 8 % โดยมวล อย่างไรก็ตามปริมาณนี้จะเกี่ยวข้องกับค่า gravity และคุณภาพของน้ำมันดิบว่าเป็นน้ำมันชนิดเบาหรือชนิดหนัก

สารประกอบซัลเฟอร์ในรูปของสารอินทรีย์ คือ ธาตุซัลเฟอร์ ไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H_2S) คาร์บอนิลซัลไฟด์ (COS) ส่วนที่อยู่ในรูปของสารอินทรีย์ ได้แก่⁽¹⁾

- ซัลไฟด์ ที่อยู่ในรูปสายโซ่ตรง (saturated chain)

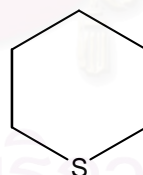
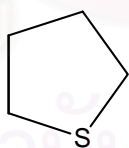


(propyl pentyl sulfide)



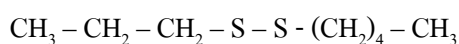
(n - butyl sulfide)

หรืออยู่ในรูป cyclic sulfides ที่มีคาร์บอน 4 หรือ 5 อะตอมในวงแหวน ดังแสดงในรูป 2.1

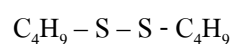


รูป 2.1 cyclic sulfides (4 and 5 carbon atoms)

- ไดซัลไฟด์ มีโครงสร้างเป็น $R - S - S - R$ ที่พบบ่อยจะอยู่ในน้ำมันส่วนที่เบา

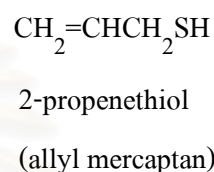
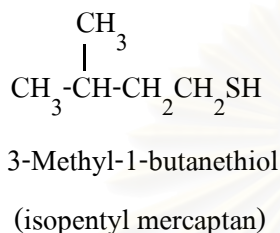
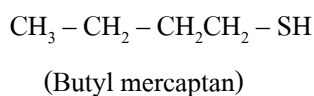
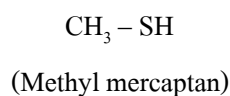


(propyl pentyl disulfide)

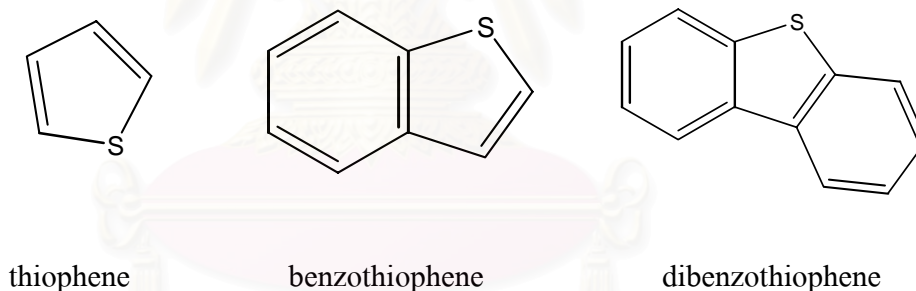


(n - butyl disulfide)

- ไทออลหรือเมอร์แคปแทน มีโครงสร้างเป็น $C_nH_{2n+1}SH$ พบในสัดส่วนน้ำมันที่มีจุดเดือดต่ำ ในที่นี้ไฮโดรเจนเกิดพันธะกับธาตุซัลเฟอร์แสดงคุณลักษณะเป็นกรด



- thiophenes และอนุพันธ์ พบบ่อยในสัดส่วนน้ำมันที่มีจุดเดือดมากกว่า 250 องศาเซลเซียส อะตอมของธาตุซัลเฟอร์เป็นส่วนหนึ่งของวงแหวนเอโรแมติก



รูป 2.2 thiophenes และอนุพันธ์

เป็นที่รู้กันว่าสารประกอบซัลเฟอร์มีความสำคัญ เนื่องจากเป็นสิ่งที่เราไม่พึงประสงค์ ไม่ว่าจะเป็นเรื่องกลิ่นที่ไม่พึงประสงค์ ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ที่เกิดขึ้นจากกระบวนการเผาไหม้มีผลเสียต่อตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นในโรงกลั่นน้ำมันจึงต้องมีกระบวนการกำจัดสารประกอบซัลเฟอร์ น้ำมันดิบที่มีสารประกอบซัลเฟอร์อยู่จะถูกเรียกว่า “sour” และน้ำมันดิบที่ไม่มีสารประกอบซัลเฟอร์หรือมีสารประกอบซัลเฟอร์แต่ไม่มีกลิ่นที่ไม่พึงประสงค์โดย

ธรรมชาติถูกเรียกว่า “sweet” กระบวนการกำจัดไฮโดรเจนซัลไฟด์และเมอร์แคปแทน ที่รู้จักกันคือกระบวนการ sweetening

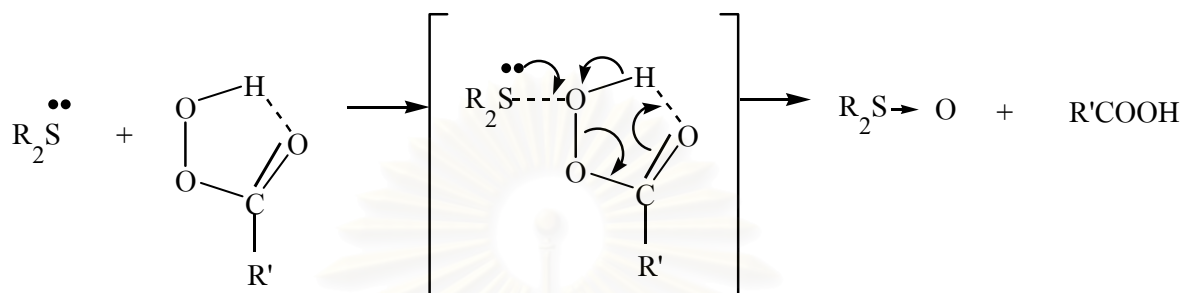
สารประกอบซัลเฟอร์ที่มีอยู่ในน้ำมันเบา อาจจะสลายตัวมาจากสารโมเลกุลขนาดใหญ่ในระหว่างกระบวนการกลั่นได้ ธาตุซัลเฟอร์ในน้ำมันเบาอาจทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับอากาศ สารประกอบซัลเฟอร์และธาตุซัลเฟอร์ในน้ำมันอาจเกิดการสลายตัวด้วยความร้อน ซึ่งมีผลทำให้เกิดการกัดกร่อนขึ้นในอุปกรณ์ นอกจากนี้ปริมาณเพียงเล็กน้อยของธาตุซัลเฟอร์ ไฮโดรเจนซัลไฟด์ เมอร์แคปแทน ซัลไฟด์ ไคซัลไฟด์และ thiophenes ยังเป็นตัวกำหนดคุณภาพของผลิตภัณฑ์น้ำมันได้ การกำจัดสารประกอบซัลเฟอร์ชนิดต่างๆ จึงได้เป็นปัญหาอย่างมาก น้ำมันที่ถูกให้ความร้อนพบว่าสารประกอบซัลเฟอร์ส่วนใหญ่จะเกิดเป็นไฮโดรเจนซัลไฟด์และถูกกำจัดออกใน stabilizing tower ของระบบการกลั่นแยก และสารประกอบซัลเฟอร์ที่เหลืออยู่ในปริมาณเล็กน้อย สามารถกำจัดได้โดยง่ายโดยกระบวนการล้างด้วยด่าง

โรงกลั่นน้ำมันมีการเลือกใช้กระบวนการบำบัดต่างๆ แต่จุดประสงค์หลักคือ การกำจัดสารประกอบซัลเฟอร์ที่ไม่ต้องการออก⁽³⁾

2.3 ออกซิเดชันของสารประกอบซัลเฟอร์⁽¹¹⁾

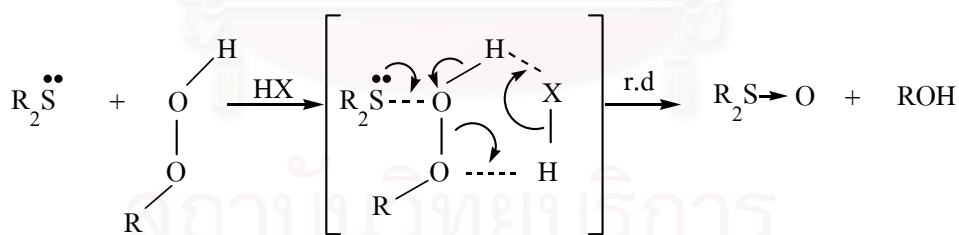
2.3.1 ซัลไฟด์

ซัลไฟด์เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันเป็นซัลฟอกไซด์กับเปอร์ออกไซด์ตามสมการ



อัตราเร็วของปฏิกิริยาออกซิเดชันขึ้นกับ nucleophilicity ของอะตอมธาตุซัลเฟอร์ในขั้นตอนของปฏิกิริยา epoxidation และสามารถเร่งได้โดย electron-donating substituents ของซัลไฟด์ ปฏิกิริยาออกซิเดชันนี้เกิดขึ้นเร็วมากกับเปอร์ออกไซด์ทุกชนิดและไม่ขึ้นกับความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้

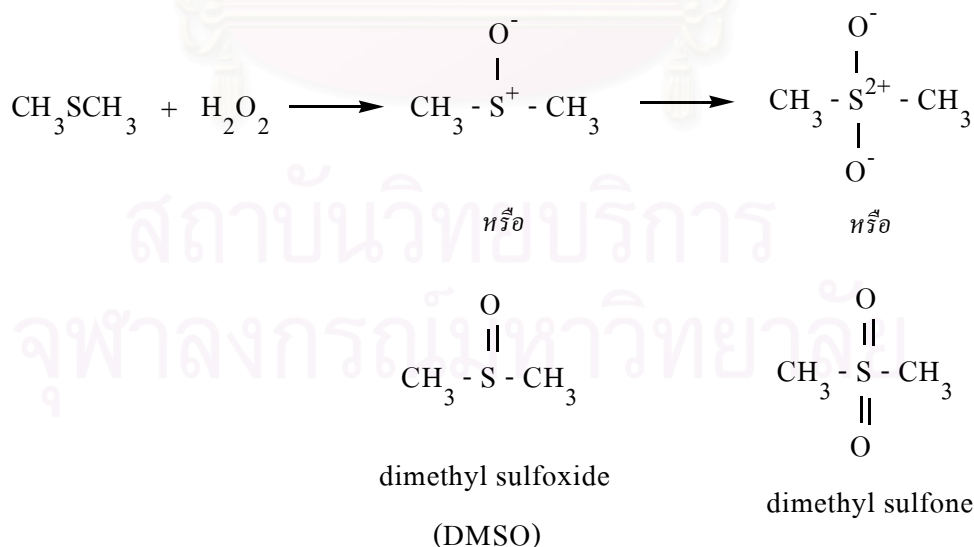
นอกจากนี้ซัลไฟด์สามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ง่ายกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และ alkyl hydroperoxides ตามกลไกของสมการเคมี



ปฏิกิริยานี้ขึ้นกับความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา และเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่งของทั้งซัลไฟด์และเปอร์ออกไซด์ บทบาทของกรด (HX) ที่เห็นได้ชัดคือช่วยในการสูญเสีย leaving group ของ ROH ในขั้นตอน transition state ส่วนปฏิกิริยาออกซิเดชันกับเปอร์ออกไซด์จะไม่ต้องอาศัยการมีส่วนร่วมของโปรตอนที่เพิ่มเติมเข้ามา ข้อสมมติฐานคือ เพราะข้อดีในด้าน unique geometrical characteristics ของตัวมันเอง จึงสามารถให้ค่า energy cyclic transition state ที่ต่ำ สำหรับการสูญเสียของ R'COOH

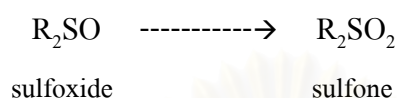
สารอื่นๆ ที่ให้โปรตอนได้ เช่น แอลกอฮอล์และน้ำสามารถมีบทบาทเป็นกรด HX ในสมการเคมีดังกล่าวได้ และด้วยประสิทธิภาพของมันจึงกำหนดได้โดยค่า pK_a ในตัวทำละลายที่ไม่สามารถให้โปรตอนได้ ต้องระมัดระวังอย่างมากในการขาดสารให้โปรตอน สาร alkyl hydroperoxide สามารถแสดงความเป็นกรดได้ ปฏิกิริยาออกซิเดชันนี้เป็นปฏิกิริยาอันดับสองของไฮโดรเปอร์ออกไซด์ และความสัมพันธ์ระหว่างความเป็นกรดของไฮโดรเปอร์ออกไซด์และอัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของซัลไฟด์สามารถหาค่าได้ ค่าความเป็นกรดนี้เกี่ยวข้องกับอย่างมากในขั้น transition state ดังนั้นกรดอะซิติกที่เติมเข้าไปในปฏิกิริยา aprotic alkyl hydroperoxide ของซัลไฟด์จะให้ปฏิกิริยาอันดับหนึ่งกับไฮโดรเปอร์ออกไซด์ กรดอะซิติกมีบทบาทเป็นกรด HX โดยข้อดีคือ ตัวมันเองมีค่า pK_a ที่น้อยกว่าปฏิกิริยาออกซิเดชันจึงถูกเร่งอย่างมาก เมื่อเปรียบเทียบปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในตัวทำละลายกรดอะซิติกกับปฏิกิริยาออกซิเดชันของเปอร์แอซิดในค่าของ oxidizing power พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีผลอย่างมากในการเกิดเปอร์อะซิติกแอซิดเพราะว่าปฏิกิริยาออกซิเดชันเกิดขึ้นในอัตราที่เร็วกว่าอัตราการเกิดของเปอร์แอซิด

ซัลไฟด์เกิดออกซิเดชันได้ง่าย ผลิตภัณฑ์แรกของปฏิกิริยาออกซิเดชันคือ ซัลฟอกไซด์ และสามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันขั้นต่อไปของซัลฟอกไซด์เกิดเป็นซัลโฟน

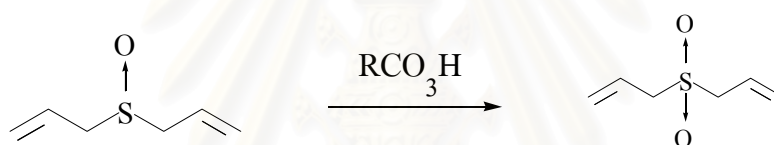


2.3.2 ซัลฟอกไซด์

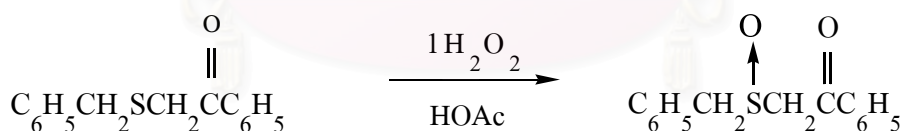
ปฏิกิริยาออกซิเดชันของซัลฟอกไซด์เกิดเป็นซัลโฟน สมมติฐานของกลไกสามารถแสดงได้ดังสมการเคมี



ในที่นี้ S เปลี่ยนเป็น SO แม้ว่าด้วยข้อดีของค่า nucleophilicity ที่ลดลง ปฏิกิริยาออกซิเดชันก็เกิดโดยอัตราที่ช้ามากและต้องการภาวะที่รุนแรงมาก และแม้ว่าซัลฟอกไซด์จะมีความเป็น reactive ที่มากพอ ก็อาจเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับเปอร์ออกไซด์ในภาวะที่เป็นคาร์บอนพันธะคู่



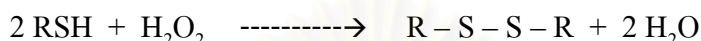
สมการดังกล่าวเกี่ยวข้องกับซัลไฟด์ที่ reactive มากโดยเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในภาวะที่เป็น olefinic unsaturation



สมการนี้คาดว่าซัลไฟด์อาจเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันเป็นซัลฟอกไซด์ในภาวะของ carbonyl functionality ซึ่งแสดงไว้อย่างชัดเจน ค่าความไวในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันขั้นต่อไปของซัลฟอกไซด์ขึ้นกับการเลือกสารของการเกิดซัลฟอกไซด์จากซัลไฟด์ อาจพบภาวะที่เหมาะสมกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในตัวทำละลาย nonacidic water-miscible สารละลายซัลไฟด์ และ 30 % ของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่มีแอลกอฮอล์หรืออะซิโตนอย่างเพียงพอในระบบ homogeneity เป็นเวลา 1 คืน ที่อุณหภูมิห้อง เป็นผลให้เกิดซัลฟอกไซด์ได้ในปริมาณที่สูง

2.3.3 ไทออล

สารประกอบไทออลประกอบด้วย alkyl และ aryl mercaptans, thiol acids, dithiocarboxylic และ carbamic acids ซึ่งสามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เกิดเป็นไดซัลไฟด์



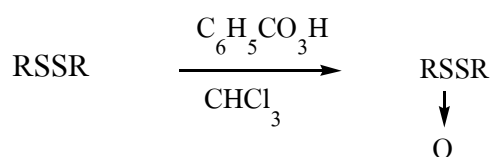
สารละลายในภาวะที่เป็นด่างถูกเลือกใช้ให้เป็นตัวทำละลาย เพราะว่าค่าการละลายที่แตกต่างกันของสารตั้งต้นที่เป็นกรดและผลิตภัณฑ์ที่เป็นกลาง แม้ว่าปฏิกิริยาออกซิเดชันนี้เกี่ยวข้องกับการเกิดไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ของ transient acids (RSOH) โดยกลไกนี้จะคล้ายกับสมการของปฏิกิริยาออกซิเดชันของซัลไฟด์ที่เกิดเป็นซัลฟอกไซด์ เป็นผลให้เกิดไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ของ RS radicals จาก one-electron process ซึ่งจะเกิดได้ง่ายในไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่เจือจางและเปอร์ออกไซด์ที่เข้มข้นก็ได้

2.3.4 ไดซัลไฟด์

ไดซัลไฟด์อาจพิจารณาเป็นกรณีพิเศษของซัลไฟด์ ในภาวะของการเติมตัวออกซิไดซ์ (hydrogen peroxide, *t*-alkyl hydroperoxide, or peracids) ในปฏิกิริยาที่ไม่แน่นอน พบว่า เกิดกรดซัลโฟนิกเป็นผลิตภัณฑ์สุดท้ายและสามารถแยกออกมาได้ในปริมาณที่มากด้วย



ในขั้นกลางของปฏิกิริยาออกซิเดชัน ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นสามารถแยกได้ คือ



2.4 ไทออล

ไทออลเป็นสารประกอบซัลเฟอร์ที่คล้ายกับแอลกอฮอล์ คือ มี -SH group แทนที่ใน hydroxyl group ไทออลอาจถูกเรียกเป็นเมอร์แคปแทน (“captures mercury”) เพราะสามารถเกิดเป็น stable heavy-metal derivatives ที่เสถียรได้ กลุ่มของ -SH เรียกว่า sulfhydryl group หรือ mercapto group



Common name :

Ethyl mercaptan

Phenyl mercaptan

IUPAC name :

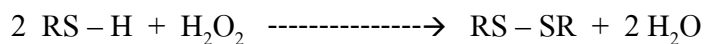
Ethanethiol

Benzenethiol

ไทออลมีกลิ่นที่รุนแรง เช่น กลิ่นของ Skunk ซึ่งมีส่วนประกอบหลักของ 1-butanethiol และ 2-butene-1-thiol สารพวก methanethiol ที่เติมเข้าไปในก๊าซธรรมชาติ (odorless methane) ทำให้เกิดลักษณะที่เรียกว่า “gassy” ที่เป็นประโยชน์ในการตรวจจับการรั่วไหลของก๊าซ⁽¹²⁾ จากเรื่องของกลิ่นเปรียบเทียบได้ว่าธาตุซัลเฟอร์และธาตุออกซิเจนแสดงสมบัติทางเคมีที่ต่างกัน ซึ่งสารประกอบซัลเฟอร์จะมีชื่อแตกต่างจากสารประกอบออกซิเจนดังต่อไปนี้⁽¹³⁾

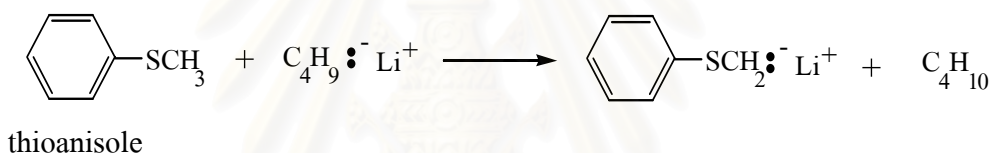
1. อะตอมของธาตุซัลเฟอร์มีขนาดใหญ่กว่าและมีค่า polarizable มากกว่าอะตอมออกซิเจน เป็นผลให้สารประกอบซัลเฟอร์มีค่า powerful nucleophiles มากกว่า และทำให้ส่วนของ -SH groups มีค่าความเป็นกรดมากกว่าออกซิเจน ตัวอย่างเช่น ethyl mercaptide ion, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S}^-$ มีค่าความเป็น nucleophile มากกว่า ethoxide ion, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$ เมื่อมันทำปฏิกิริยากับอะตอมคาร์บอน ดังนั้น ethanol เป็นกรดที่อ่อนกว่า ethanethiol
2. พลังงานการแตกสลายพันธะของพันธะ S-H ของไทออลมีค่าประมาณ (~80 kcal/mole) ซึ่งน้อยกว่าพลังงานการแตกสลายพันธะ O-H ของแอลกอฮอล์ ซึ่งมีค่าประมาณ (~100 kcal/mole) ความอ่อนแอของพันธะ S-H ทำให้ไทออล

เกิดปฏิกิริยา oxidative coupling reaction เมื่อมันทำปฏิกิริยากับตัวออกซิไดซ์ทำให้เกิดไดซัลไฟด์



ขณะที่แอลกอฮอล์ไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาดังกล่าวได้ แต่จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันขึ้นที่พันธะ C-H ที่อ่อนกว่า (~85 kcal/mole) พันธะของ O-H

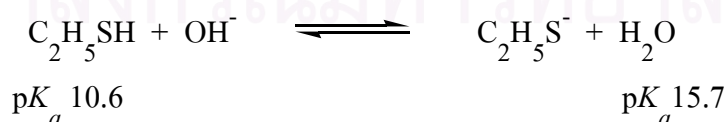
3. เพราะว่าอะตอมของธาตุซัลเฟอร์เกิด polarized ได้ง่าย และสามารถ stabilize ประจุลบกับอะตอมที่ใกล้เคียง นั่นหมายความว่าไฮโดรเจนบนคาร์บอนที่ใกล้กับ alkylthio group มีความเป็นกรดมากกว่าที่อยู่ใกล้กับ alkyloxy group ตัวอย่างเช่น thioanisole ทำปฏิกิริยากับ butyl lithium ดังสมการเคมี



ในขณะที่ anisole ($\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_5$) ไม่สามารถเกิดปฏิกิริยานี้ได้

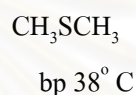
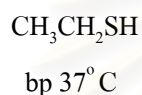
2.4.1 สมบัติทางกายภาพของไทออล⁽¹³⁾

ไทออลมีพันธะไฮโดรเจนที่อ่อนมาก พันธะดังกล่าวไม่แข็งแรงพอกับเหมือนกับแอลกอฮอล์ ไทออลจึงเป็นกรดที่แข็งแรงกว่าแอลกอฮอล์ ดังเช่น H_2S มีความเป็นกรดมากกว่า H_2O ค่า pK_a ของ ethanethiol เท่ากับ 10.60 แสดงว่าสารประกอบดังกล่าวสามารถเปลี่ยนแปลงเป็น anion ของตัวมันเองได้อย่างสมบูรณ์กับ hydroxide ion⁽¹⁴⁾



ไทออลมีความเป็นกรดมากกว่าแอลกอฮอล์ แต่ธาตุซัลเฟอร์มีค่า electronegative น้อยกว่าออกซิเจน ดังนั้นไทออลจะมีค่า dipole moments ที่น้อยกว่าด้วย (CH_3SH , $\mu =$

1.26 D; CH_3OH , $\mu = 1.71$ D) และพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลไทออลจะน้อยกว่าแอลกอฮอล์อย่างมาก อย่างไรก็ตามพันธะไฮโดรเจนจาก acidic SH กับออกซิเจนของน้ำก็เพียงพอและทำให้ไทออลสามารถละลายน้ำได้บางส่วน ไทออลที่มีมวลโมเลกุลน้อยจะมีค่าจุดเดือดต่ำกว่าแอลกอฮอล์ ตัวอย่างเช่น ethanethiol มีจุดเดือดต่ำกว่า ethanol ประมาณ 40 องศาเซลเซียส (37 องศาเซลเซียส เทียบกับ 78 องศาเซลเซียส) ซึ่งเกี่ยวกับพันธะไฮโดรเจนที่อ่อนแอกว่าของโมเลกุลไทออล ซึ่งเราสามารถเปรียบเทียบได้อย่างชัดเจนระหว่างจุดเดือดของ ethanethiol และไอโซเมอร์ของ ethanethiol คือ dimethyl sulfide



สมบัติทางกายภาพของไทออลต่างๆ มีแสดงไว้ในตาราง 2.2

ตาราง 2.2 สมบัติทางกายภาพของไทออล⁽¹³⁾

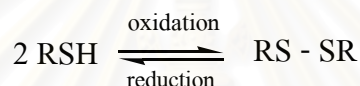
สารประกอบ	โครงสร้าง	จุดหลอมเหลว (°C)	จุดเดือด (°C)
Methanethiol	CH_3SH	-123	6
Ethanethiol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$	-144	37
1-Propanethiol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$	-113	67
2-Propanethiol	$(\text{CH}_3)_2\text{CHSH}$	-131	58
1-Butanethiol	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{SH}$	-116	98

2.4.2 ปฏิกิริยาของไทออล ⁽¹⁴⁾

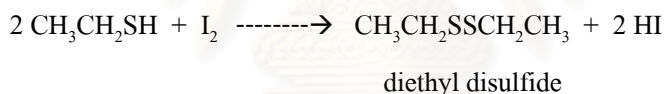
ลักษณะทางเคมีอย่างหนึ่งที่คล้ายกันระหว่างไทออลกับแอลกอฮอล์ คือทั้งสองเป็นกรดอ่อน อย่างไรก็ตามไทออลมีความเป็นกรดมากกว่าแอลกอฮอล์



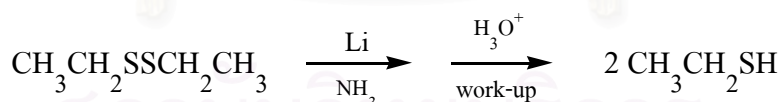
ไทออลพร้อมที่จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันเป็นไดซัลไฟด์ และพันธะของไดซัลไฟด์เป็นพันธะที่อ่อนและพร้อมที่จะเกิดปฏิกิริยารีดักชันเป็นไทออลได้



ไอโอดีนถูกใช้เป็นตัวออกซิไดซ์ที่สามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ดังสมการเคมี



สารธรรมดาที่ใช้เป็น reducing agent สำหรับปฏิกิริยา regeneration ของไทออลคือ ลิเทียมไนของเหลวแอมโมเนีย

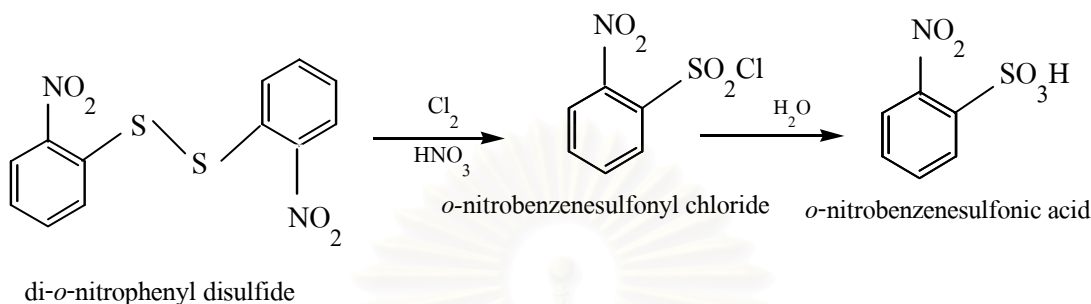


พันธะ S-S ของไดซัลไฟด์ว่องไวพอที่จะแยกออกจากกันโดย nucleophiles



สารออกซิไดซ์ที่แข็งแรง เช่น โปแตสเซียมเปอร์มังกานัตหรือกรดไนตริกที่ร้อนสามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันไทออลหรือไดซัลไฟด์ให้เป็นกรดซัลโฟนิก ถ้าสาร

ผสมของคลอรีนกับกรดไนตริกถูกใช้เป็นตัวออกซิไดซ์จะเกิด sulfonyl chloride ขึ้นมา และ sulfonyl chlorides เกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสเป็นกรดซัลโฟนิกดังแสดงในสมการ



2.5 ออกซิเดชันของเมอร์แคปแทนในอุตสาหกรรมน้ำมัน

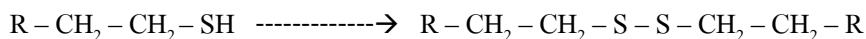
เมอร์แคปแทน ไฮโดรเจนซัลไฟด์และธาตุซัลเฟอร์สามารถกำจัดออกจากน้ำมันหรือเปลี่ยนแปลงโครงสร้างโดยกระบวนการที่เรียกว่า “sweetening processes” เมอร์แคปแทนมีผลในเรื่องกลิ่นที่ไม่พึงประสงค์และมีผลต่อค่า octane number ของน้ำมัน โดยไปลดค่า susceptibility ของ tetra-ethyl lead และพบว่าธาตุซัลเฟอร์ในเมอร์แคปแทนเป็นสาเหตุทำให้เกิดการกัดกร่อน⁽¹⁵⁾

วิธีการหลักๆ 3 วิธีที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการที่เรียกว่า sweetening

1. กระบวนการออกซิเดชันเมอร์แคปแทนให้เป็นไดซัลไฟด์
2. กระบวนการกำจัดเมอร์แคปแทน
3. กระบวนการทำลายและกำจัดสารประกอบซัลเฟอร์อื่นๆ นอกเหนือจากเมอร์แคปแทน ไฮโดรเจนซัลไฟด์และธาตุซัลเฟอร์ ซึ่งวิธีการสุดท้ายนี้ถูกพิจารณาให้เรียกว่า กระบวนการ “desulfurization”

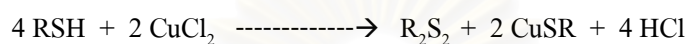
กระบวนการที่ใช้กันส่วนใหญ่ เช่น กระบวนการที่ใช้คอปเปอร์คลอไรด์ (copper chloride) กระบวนการ doctor solution ที่เปลี่ยนแปลงเมอร์แคปแทนให้เป็นไดซัลไฟด์ที่ไม่มีกลิ่น ซึ่งยังคงละลายอยู่ในน้ำมันในปริมาณที่น้อยและไม่มีผลที่รุนแรงต่อผลิตภัณฑ์น้ำมัน ดังแสดงในสมการเคมีข้างล่างนี้

[O]



2.5.1 กระบวนการ Copper sweetening

ปฏิกิริยาออกซิเดชันเมอร์แคปแทนโดย copper (II) ทำให้เกิดไคซัลไฟด์ออกมาในปริมาณที่มาก⁽¹⁶⁾ ค่า oxidizing power ของเกลือคิวปริกมีประโยชน์ในการเปลี่ยนเมอร์แคปแทนให้เป็นไคซัลไฟด์ กระบวนการนี้ใช้คิวปริกคลอไรด์ ในภาวะของสารละลายเกลือ ซึ่งปกติจะทำได้โดยการละลายคอปเปอร์ซัลเฟตในสารละลายของโซเดียมคลอไรด์⁽³⁾

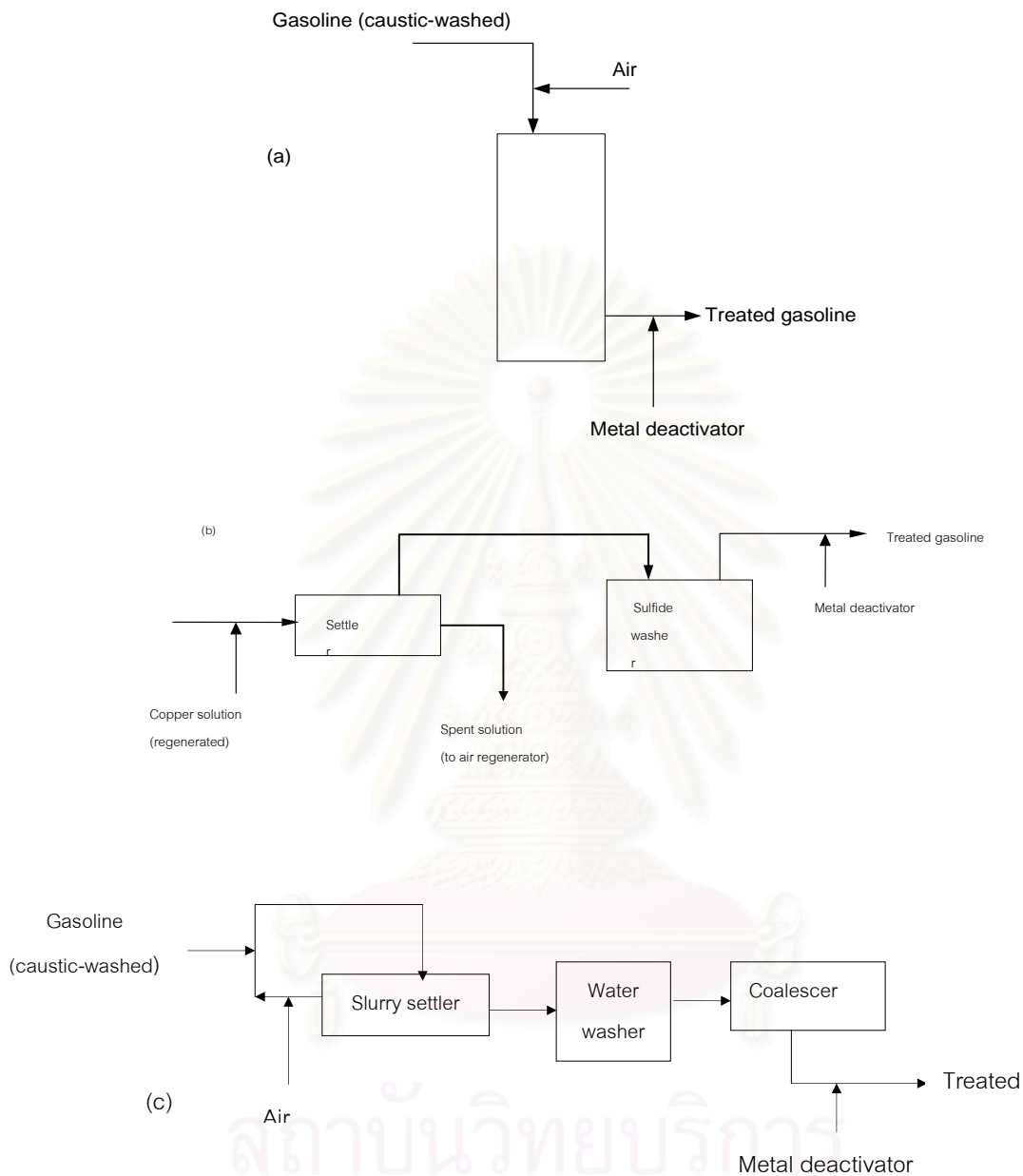


คิวปรัสคลอไรด์ (CuCl) ที่ละลายในสารละลายเกลือจะไม่เกิดการตกตะกอน ในปฏิกิริยาดังกล่าวจำนวนของคอปเปอร์จะยังคงมีอยู่ในผลิตภัณฑ์ที่ออกมา อาจอยู่ในรูปคิวปรัสเมอร์แคปไทด์หรือ cuprous chloride-olefin addition products แต่สามารถกำจัดออกได้โดยการล้างกับสารละลายโซเดียมซัลไฟด์ อากาศที่เป่าไปในสารละลายคิวปรัสคลอไรด์ระหว่างที่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน จะทำการ regenerate คิวปรัสคลอไรด์ให้เป็นคิวปริกคลอไรด์นำกลับมาใช้งานได้อีก ดังแสดงในสมการ



กระบวนการที่ใช้สารละลายคอปเปอร์คลอไรด์กับน้ำมันที่เป็น sour fraction มีวิธีการ 3 วิธี ดังแสดงในรูป 2.3

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

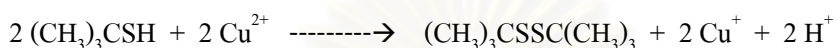


รูป 2.3 กระบวนการต่างๆ ของ copper sweetening : (a) fixed-bed (solid) process, (b) solution process และ (c) slurry process

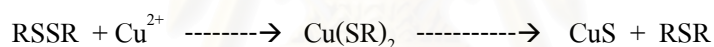
ในกระบวนการ fixed-bed ทำได้โดยให้น้ำมัน sour fraction ผ่านเข้าไปใน bed ของตัวดูดซับที่เป็นคิวปริกคลอไรด์ สำหรับกระบวนการ solution สารละลายคิวปริกคลอไรด์ จะถูกผสมอย่างต่อเนื่องในปั๊มกับน้ำมัน sour fraction และกระบวนการ slurry ใช้ดินเหนียว

หรือวัสดุที่มีคิวปริกคลอไรด์ผสมกับ naphtha ในปริมาณที่พอเหมาะเกิดเป็น slurry ซึ่งจะถูกล้างต่อเข้าไปผสมกับ sour naphtha อากาศหรือออกซิเจนจะถูกเติมเข้าไปใน sour naphtha อย่างต่อเนื่องเพื่อ regenerate คิวปรักลอไรด์เป็นคิวปริกคลอไรด์

ตัวอย่าง tert-butyl mercaptan ถูกเปลี่ยนแปลงให้เป็น di-tert-butyl disulfide โดยคิวปรักลอไรด์ในปริมาณที่มากกว่า 90 % yield ⁽¹⁶⁾

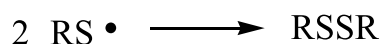


โดยมีไซลีนเป็นตัวทำละลาย ในปฏิกิริยาออกซิเดชันเมอร์แคปแทนกับ cupric octanoate สามารถเกิด dialkyl sulfide ขึ้นในปริมาณที่มากด้วย ข้อจำกัดของการศึกษาคือ ไคซัลไฟด์ทำปฏิกิริยากับ copper (II) เกิดเป็นซัลไฟด์ ดังนั้นคาดว่าเกิดการเกิดซัลไฟด์ขณะที่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมอร์แคปแทน เป็นผลของการเกิดขึ้นและการสลายตัว (decomposition) ของ cupric thiolates ที่เสถียร



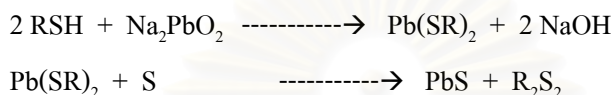
ปฏิกิริยาออกซิเดชันดังกล่าว ในช่วงแรกๆ ใช้ในการกำจัดเมอร์แคปแทนออกจากก๊าซไฮโดรคาร์บอน

กลไกของปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมอร์แคปแทนโดย copper (II) เกิดขึ้นคล้ายๆ กับการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดย ferricyanide ion ⁽¹⁶⁾

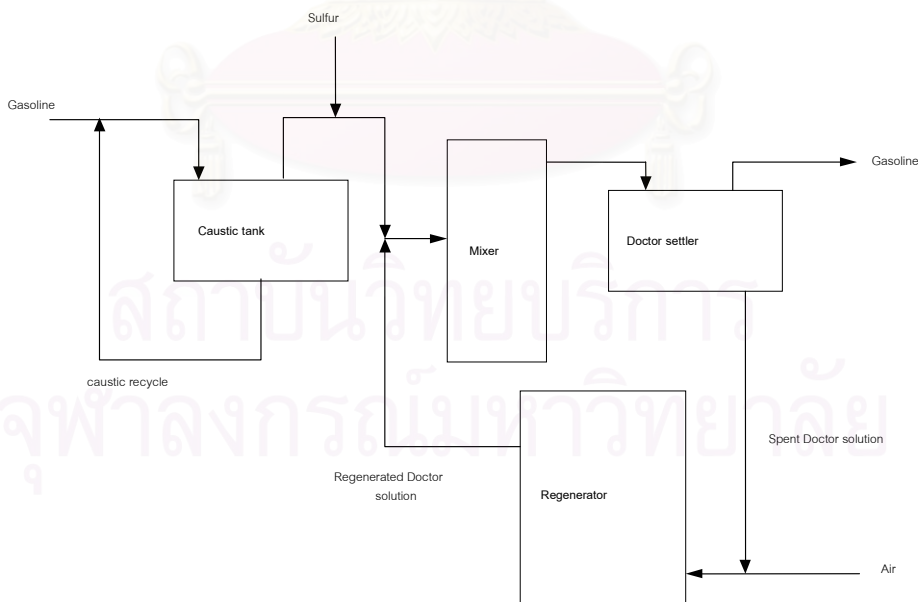
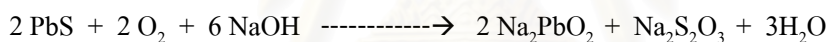
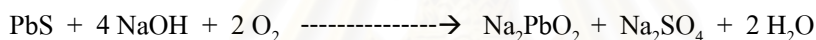


2.5.2 กระบวนการ Doctor method⁽³⁾

กระบวนการบำบัดน้ำมัน sour distillates (รูป 2.4) ประกอบด้วยการผสมน้ำมันกับ alkaline sodium plumbite (doctor solution) ในภาวะที่มีปริมาณธาตุซัลเฟอร์ปริมาณเพียงเล็กน้อย จะเกิดการตกตะกอนสีดำของ lead sulfide และสารอื่นๆ ซึ่งวิธีการนี้จะปรับปรุงสมบัติในเรื่องกลิ่น ปฏิกริยาหลักๆ ของกระบวนการนี้คือ



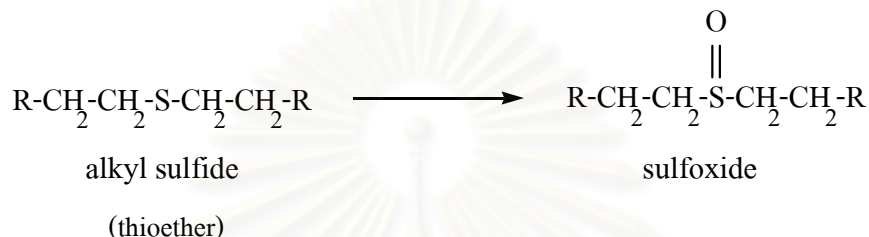
doctor solution ที่ออกจากเครื่องปฏิกรณ์ (reactor) ประกอบด้วยส่วนผสมของ lead sulfide, emulsified hydrocarbons และ doctor solution ที่ใช้แล้ว สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้อีก ดังแสดงในสมการ



รูป 2.4 กระบวนการ Doctor (sodium plumbite) treating

2.5.3 กระบวนการ Hypochlorite sweetening⁽³⁾

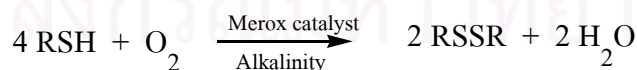
กระบวนการนี้ใช้โซเดียมหรือแคลเซียมไฮโปคลอไรต์ (NaOCl หรือ Ca(OCl)₂) โดยไฮโปคลอไรต์สามารถออกซิไดซ์เมอร์แคปแทน (R-SH) เกิดเป็นไดซัลไฟด์ (R-S-S-H) และ alkyl sulfides หรือ thioethers; (R-S-R) เกิดเป็น sulfoxides; (R₂S=O) และ sulfonic acids; (R-SO₃H)



ผลิตภัณฑ์ที่มีมวลโมเลกุลต่ำอาจสามารถละลายน้ำได้

2.5.4 กระบวนการ UOP Merox⁽¹⁷⁾

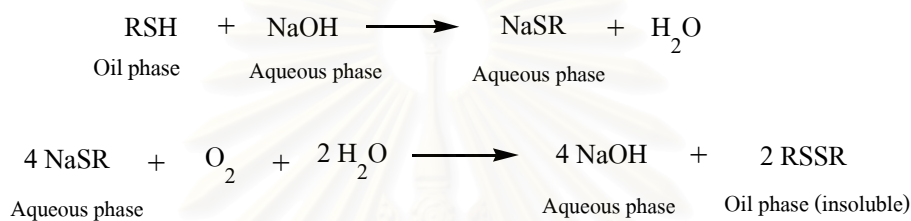
กระบวนการ UOP Merox เป็นกระบวนการที่มีประสิทธิภาพและใช้กันอย่างกว้างขวางในอุตสาหกรรมปิโตรเลียม ในการกำจัดสารประกอบซัลเฟอร์ที่อยู่ในรูปเมอร์แคปแทน (Mercox extraction) หรือเปลี่ยนแปลงเมอร์แคปแทนให้เป็นไดซัลไฟด์ (Mercox sweetening) ขึ้นอยู่กับการนำไปใช้งาน กระบวนการ extraction และ sweetening สามารถใช้ร่วมกันหรือแยกออกจากกันได้ กระบวนการ Mercox ทั้งหมดใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา organometallic เร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันเมอร์แคปแทนให้เป็นไดซัลไฟด์ที่อุณหภูมิและความดันบรรยากาศปกติ ออกซิเจนที่ใช้จะได้จากบรรยากาศ ปฏิกิริยาดำเนินไปในภาวะที่เป็นต่างในเครื่องปฏิกรณ์ ซึ่งสามารถเกิดปฏิกิริยาดังนี้



ในที่นี้ R คือสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนที่อาจเป็นสายโซ่ตรงหรือเป็นสาขาหรืออาจเป็นวงแหวน และอาจจะอิ่มตัวหรือไม่อิ่มตัว พบว่าปฏิกิริยาออกซิเดชันเมอร์แคปแทนเกิด

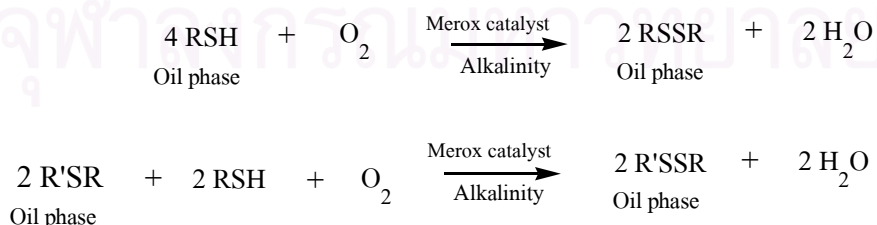
ขึ้นก่อนข้างช้า ผลของสารเร่งปฏิกิริยาสามารถเร่งปฏิกิริยานี้เกิดเป็นไดซัลไฟด์และสามารถลดปฏิกิริยาข้างเคียงที่ไม่ต้องการได้

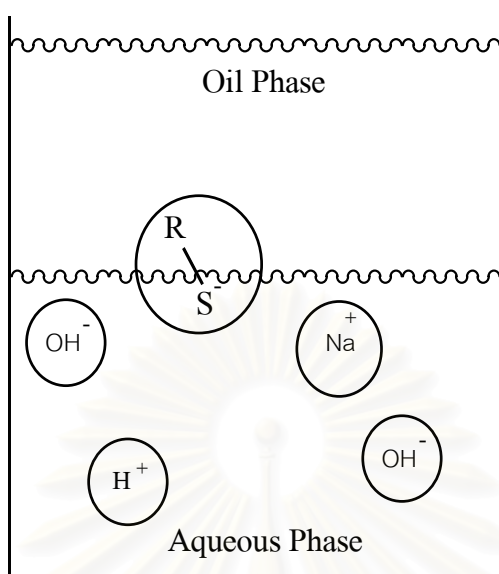
ในกระบวนการ Mercox extraction ในที่นี้เมอร์แคปแทนในสารป้อนที่ของเหลวหรือก๊าซจะละลายได้ดีในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่เป็นตัวทำละลาย ปฏิกิริยาออกซิเดชันเมอร์แคปแทนจะเกิดหลังจากขั้นตอนของ mercaptan-extraction โดยเมอร์แคปแทนที่สกัดออกมาจะทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน ซึ่งแสดงได้ดังนี้



ในขั้นตอนนี้ ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะมีปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์ลดลง ซึ่งสอดคล้องกับจำนวนของเมอร์แคปแทนที่ถูกสกัดออกไป

ในกระบวนการ Mercox sweetening ในที่นี้เมอร์แคปแทนในสารป้อนยากที่จะถูกทำการสกัด กระบวนการ sweetening จะกระทำภายใต้ Mercox catalyst และออกซิเจนจากอากาศในภาวะที่เป็นค้าง UOP ได้ทำการศึกษาพบว่าในขั้นตอนแรกเมอร์แคปแทนหรือไทออลจะถ่ายเทไปยังส่วนของ aqueous alkaline (รูป 2.5) และรวมกับสารเร่งปฏิกิริยา ในเวลาเดียวกันออกซิเจนจะทำให้เกิดสารเชิงซ้อนของ mercaptan-catalyst เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้เป็นโมเลกุลของไดซัลไฟด์และน้ำ ปฏิกิริยานี้จะเกิดขึ้นที่รอยต่อระหว่างชั้นน้ำมันกับสารละลายน้ำ สามารถแสดงปฏิกิริยาได้ดังนี้

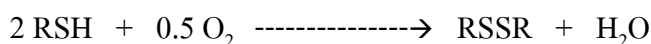




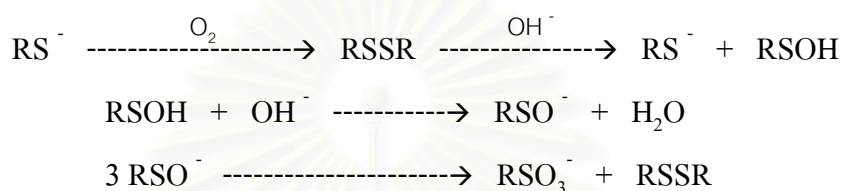
รูป 2.5 Mercaptide ที่ interface

2.6 ผลงานวิจัยที่ผ่านมา

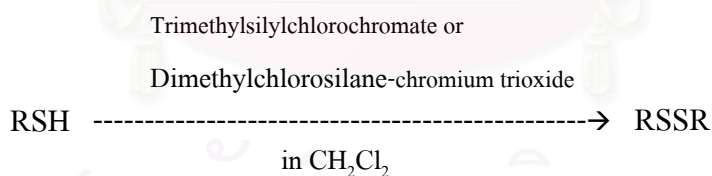
T.J. Wallace และ A. Schriesheim (1965)⁽¹⁸⁾ ศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชัน base-catalysed ของแอลิแฟติกไทออล แอโรแมติกไทออล และไดซัลไฟด์ เกิดเป็นกรดซัลโฟนิก ในปริมาณที่มาก ภายใต้ความดันบรรยากาศที่อุณหภูมิ 23.5 องศาเซลเซียส และ 80 องศาเซลเซียส ในระบบตัวทำละลาย alkali metal hydroxide-dipolar ตัวทำละลายที่ใช้ในปฏิกิริยานี้คือ hexamethylphosphoramide (HMPA) ปฏิกิริยาออกซิเดชันของ 1-butanethiol เกิดเป็น 1-butanethiolsulphonic acid ถูกใช้เป็นตัวอย่างของปฏิกิริยานี้ เพื่อศึกษาผลกระทบของเบสและตัวทำละลายที่มีผลต่อปฏิกิริยา การใช้โปแตสเซียมและโซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นเบสในปริมาณที่มากเกินไปและใช้ตัวทำละลายชนิด dipolar solvents คือ dimethylformamide (DMF), hexa-methylphosphoramide (HMPA) และ tetramethylurea (TMU) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา base-catalysed autoxidation ทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่อุณหภูมิต่ำและผลของ anion, RS^- พบว่าทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในลำดับสูงขึ้น



ผลลัพธ์ที่คาดว่าจะเกิดจากปฏิกิริยานี้จะเกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาออกซิเดชันในขั้นตอนแรกของ mercaptide ion เกิดเป็นไดซัลไฟด์ ถ้าดับต่อมา nucleophilic ทำปฏิกิริยาแตกพันธะไดซัลไฟด์เกิดเป็น mercaptide ion (RS^-) และ sulfenate ion (RSO^-) ซึ่งทำให้เกิดเป็นกรดซัลโฟนิกและไดซัลไฟด์ ส่วนของ RS^- จะถูกออกซิไดซ์อีกครั้งเกิดเป็นไดซัลไฟด์และนำกลับมาใช้ใหม่ได้อีก

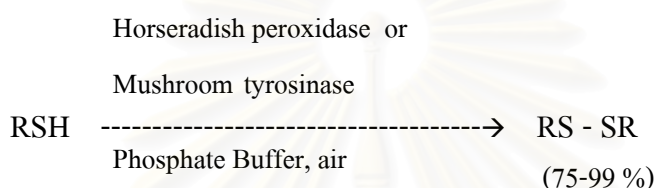


J.M. Aizpurua, M. Juaristi, B. Lecea และ C. Palomo (1985)⁽¹⁹⁾ เสนอประโยชน์ของการสังเคราะห์ของ halosilanes-chromium trioxide ที่เป็นตัวออกซิไดซ์ที่ดีเยี่ยมชนิดใหม่ สารดังกล่าวมีศักยภาพสูงในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันแอลกอฮอล์เกิดเป็นสารประกอบคาร์บอนิล และสำหรับการเกิดปฏิกิริยา oxidative coupling ของเมอร์แคปแทนเกิดเป็นไดซัลไฟด์ ซึ่งไทอลหรือเมอร์แคปแทนจะทำปฏิกิริยากับ halosilanes-chromium trioxide เพื่อให้เกิดเป็น ไดซัลไฟด์โดยไม่เกิดการปฏิกิริยา over-oxidation

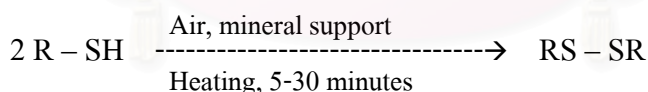


สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

M. Sridhar, S. K. Vadivel และ U.T. Bhalerao (1998) ⁽²⁰⁾ ศึกษาวิธีการเตรียม symmetric disulfides จากไทออล โดยใช้ enzyme catalysis เขาเลือกที่จะใช้ redox enzymes เช่น horseradish peroxidase (HRP) และ mushroom tyrosinase (MT) สำหรับการศึกษากการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของไทออลให้เกิดเป็น ไดซัลไฟด์ พบว่าเอนไซม์พวกนี้มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันได้กับแอลิเฟติกไทออลและเอโรแมติกไทออล เพื่อให้ได้เป็น symmetric disulfides ในปริมาณที่ดี



L. S. Marie, E. G. Jampel และ M. Therisod (1998) ⁽²¹⁾ ศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชันภายใต้ภาวะที่ไม่มีตัวทำละลาย (solvent-free oxidation) ของไทออลโดยใช้ mineral supports เขาพบว่าปฏิกิริยาออกซิเดชันในภาวะที่แห้งโดยใช้ mineral supports (silica, celite, florisol, alumina) เป็นทางเลือกที่น่าสนใจ เขาสังเคราะห์ไดซัลไฟด์โดยการให้ความร้อนกับไทออลที่กระจายหรือที่ฝังอยู่บน florisol ที่มีค่า pH 8.5-9 ในภาวะบรรยากาศ

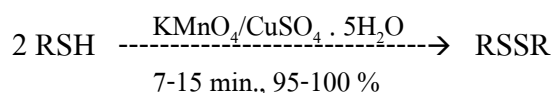


สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

M.H. Habibi, S. Tangestaninejad และ B. Yadollahi (2000)⁽²²⁾ ศึกษาปฏิกิริยาของ photocatalytic mineralisation ของเมอร์แคปแทนที่เป็นมลพิษต่อสิ่งแวดล้อมในระบบที่เป็นน้ำ โดยใช้ TiO_2 suspension ปฏิกิริยา photocatalytic oxidation ของสารละลาย 2-mercaptobenzothiazole (MBT), 2-mercaptobenzimidazole (MBI), 2-mercaptobenzoxazole (MBO), 2-mercaptopyridine (MP), *para*-totylmercaptan (PTM) จะถูกพิจารณาโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา heterogeneous catalyst ของ TiO_2 ในเครื่องปฏิกรณ์ ผลกระทบของตัวแปรทางกายภาพและทางเคมี เช่น ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา อัตราเร็วของออกซิเจน ค่า pH และเวลาของการฉายแสงจะถูกนำมาศึกษา เพื่อหาภาวะที่เหมาะสมของปฏิกิริยา ปริมาณของเมอร์แคปแทนเกือบทั้งหมดจะถูก mineralised ให้เป็นคาร์บอนไดออกไซด์, แอมโมเนียและ sulphate ion โดยวิธีการของ photocatalytic ผลที่ได้รับจากปฏิกิริยา photocatalytic oxidation ของ MBT คือ ได้สารประกอบของ benzothiazol-2-sulfonate (BTSO_3) ที่เป็นผลิตภัณฑ์หลัก

A. Shaabani และ G.L. Donald (2001)⁽²³⁾ เสนอปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารประกอบอินทรีย์โดยใช้เปอร์มังกาเนตภายใต้ภาวะที่ไม่มีตัวทำละลาย ไทออลและ primary aromatic amines ทำปฏิกิริยาออกซิเดชันเกิดเป็นไดซัลไฟด์ และ diazines ตามลำดับ ส่วนซัลไฟด์จะถูกออกซิไดซ์ให้เป็นซัลโฟน สำหรับ primary และ secondary alcohols จะถูกเปลี่ยนเป็นแอลดีไฮด์และคีโตน ในส่วนของ 1,4-diols และ cyclic ethers ถูกเปลี่ยนเป็น lactones และ arenes และถูกออกซิไดซ์ต่อไปเป็น α -ketones วิธีการทดลองจะทำอย่างง่ายและผลิตภัณฑ์ที่ได้มีปริมาณที่มากและสามารถแยกออกได้ง่ายเช่นกัน

ตัวอย่าง thiophenol และ butanethiol จะถูกเปลี่ยนเป็นไดซัลไฟด์ในปริมาณที่มากภายใต้ภาวะที่ไม่รุนแรง



B. H. Kim, H. Y. Kim, T. S. Kim และ D. H. Park (1995) ⁽²⁴⁾ เสนอปฏิกิริยา desulfurization โดยใช้สาร *Desulfoibrio desulfuricans M6* กับผลิตภัณฑ์น้ำมันชนิดต่างๆ พบว่า Sulfate-reducing bacterium *Desulfoibrio desulfuricans M6* ใช้ในการย่อยสลายสารประกอบซัลเฟอร์ที่พบในน้ำมันและใช้กำจัดสารประกอบซัลเฟอร์ออกจากน้ำมันชนิดต่างๆ แบคทีเรียดังกล่าวสามารถสลายสารประกอบต่างๆ เช่น benzothiophene จากปริมาณ 96 % สลายให้เหลือปริมาณน้อยกว่า 10 % สารประกอบซัลเฟอร์ส่วนใหญ่จะถูกกำจัดออกจากน้ำมันส่วนหนักมากกว่าที่จะถูกกำจัดออกจากน้ำมันดิบและน้ำมันส่วนเบา พบว่าสารประกอบซัลเฟอร์บางชนิดกำจัดออกได้อย่างสมบูรณ์ในขณะที่บางชนิดไม่สามารถกำจัดออกได้ จากผลการทดลองนี้ พบว่า sulfur-carbon bonds ใน aromatic sulfur compounds จะมีความไวที่จะย่อยสลายโดยแบคทีเรียมากกว่าใน aliphatic sulfur compounds ดังนั้น คาดว่าแบคทีเรียสามารถใช้สำหรับการพัฒนากระบวนการ desulfurize กับน้ำมันชนิดหนักได้

L. A. Rankel และ N. J. Princeton (1986) ⁽²⁵⁾ เสนอวิธีการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชนิดหนัก โดยใช้สารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ วิธีการนี้จะเกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาที่เรียกว่า demetallation น้ำมันไฮโดรคาร์บอนจะถูก demetallized โดยให้น้ำมันสัมผัสกับสารละลายไฮโปคลอไรต์ เช่น สารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ หรือสารละลายแคลเซียมไฮโปคลอไรต์ ต่อจากนั้นนำส่วนของน้ำมันไปเข้าขั้นตอนของ solvent deasphalting ผลิตภัณฑ์น้ำมันไฮโดรคาร์บอนที่ได้รับจากขั้นตอนนี้ คือ demetallized oil ซึ่งเหมาะสำหรับเป็นสารป้อนของกระบวนการ hydrocracking ในโรงกลั่นน้ำมัน ที่จะต้องปรับปรุงสมบัติของน้ำมันไฮโดรคาร์บอนก่อนเข้ากระบวนการดังกล่าว จากการทดลองพบว่า สามารถลดปริมาณโลหะลงถึง 93.7 % ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับน้ำมันที่ยังไม่ได้ผ่านกระบวนการนี้ พบว่าลดลงเพียง 80 %

บทที่ 3

การทดลอง

3.1 สารเคมี

- 3.1.1 สารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ (NaOCl) ที่มีปริมาณคลอรีน 10-12 % ซึ่งเป็นสารออกซิไดซ์ ได้รับจากบริษัท ไทย-อาซาฮีเคมีภัณฑ์ จำกัด
- 3.1.2 สารมาตรฐาน Dodecylmercaptan หรือ 1-dodecanthiol; $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SH})$, เข้มข้น 97 %, ความหนาแน่น 0.844 g/cm^3 , มวลโมเลกุล 202.40 ของบริษัท ฟุการ์เคมี เอ จี จำกัด
- 3.1.3 Nonyl phenoxy poly (oxy-ethylene) ethanol (NPOE) ซึ่งเป็นสารลดแรงตึงผิวชนิด nonionic ได้รับจากบริษัท อุตสาหกรรมปิโตรเคมีกัลไทย จำกัด (มหาชน)
- 3.1.4 Acrylic acid – Maleic anhydride Copolymer Sodium Salt (POIZ 520) ซึ่งเป็นสารลดแรงตึงผิวชนิด anionic ได้รับจากบริษัท คาโอคอมเมอร์เชียล (ประเทศไทย) จำกัด
- 3.1.5 Hexadecyl trimethyl ammonium chloride; $(\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl})$, (HTAC) ซึ่งเป็นสารลดแรงตึงผิวชนิด cationic ได้รับจาก บริษัท ยูนิวิเวอร์ ไทย โฮลดิ้ง จำกัด
- 3.1.6 Residue oil , จุดเดือดมากกว่า $370 \text{ }^\circ\text{C}$ จากโรงกลั่นน้ำมันฝางจังหวัดเชียงใหม่
- 3.1.7 Sour gas oil (SGO), จุดเดือด = $200\text{-}350 \text{ }^\circ\text{C}$, ความหนาแน่นที่ $15 \text{ }^\circ\text{C}$ = 0.9448 กรัม/มล. , ปริมาณซัลเฟอร์ = 0.56 \% wt , ความหนืด = $1.1 \text{ mm}^2/\text{s}$ ได้รับจากโรงกลั่นน้ำมัน แอลลายน์แอนซรีไฟน์เนอร์ จำกัด (ARC)
- 3.1.8 Pyrolysis gas oil (PGO), จุดเดือด = $248 - 365 \text{ }^\circ\text{C}$, ความหนาแน่นที่ $15 \text{ }^\circ\text{C}$ = 0.9658 กรัม/มล. , ปริมาณซัลเฟอร์ = 0.332 \% wt , ความหนืด = $1.3 \text{ mm}^2/\text{s}$ ได้รับจากโรงโอเลฟินส์ บริษัท อุตสาหกรรมปิโตรเคมีกัลไทย จำกัด (มหาชน)

3.1.9 Kerosene, จุดเดือด = 180 - 250 °C, ความหนาแน่นที่ 15 °C = 0.780 กรัม/มล., ปริมาณซัลเฟอร์ = 0.1300 % wt

3.1.10 Vacuum fuel oil (VFO), จุดเดือดมากกว่า 365 °C, ความหนาแน่นที่ 15 °C = 0.9750 กรัม/มล., ปริมาณซัลเฟอร์ = 1.95 % wt, ความหนืด = 9 mm²/s ได้รับจากโรงกลั่นน้ำมัน แอลลายน์แอนซรีไฟน์เนอร์ จำกัด (ARC)

3.2 เครื่องมือวัด

3.2.1 เครื่อง X-ray fluorescence (Oxford Lab - X 3000) ที่ใช้วิเคราะห์ปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์ในตัวอย่างน้ำมัน ได้รับการอนุเคราะห์จาก บริษัท ปตท. จำกัด (มหาชน) ที่ห้องปฏิบัติการวิเคราะห์ ณ คลังน้ำมันศรีราชา จังหวัดชลบุรี

3.2.2 เครื่อง Fourier Transform Infrared Spectrometer (FTIR) ที่ใช้วิเคราะห์โครงสร้างของสารประกอบซัลเฟอร์ในน้ำมัน ได้รับการอนุเคราะห์จากห้องปฏิบัติการแผนกวิจัยและพัฒนาผลิตภัณฑ์ บริษัท อุตสาหกรรมปิโตรเคมีกัลไทย จำกัด

3.2.3 เครื่อง Raman Spectrometer (Perkin Elmer System 2000) ที่ใช้วิเคราะห์โครงสร้างของสารประกอบซัลเฟอร์ในน้ำมัน (S-S bond) วิเคราะห์โดย ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ (MTEC)

3.3 วิธีการทดลอง

3.3.1 การเตรียมตัวอย่าง residue oil และ kerosene

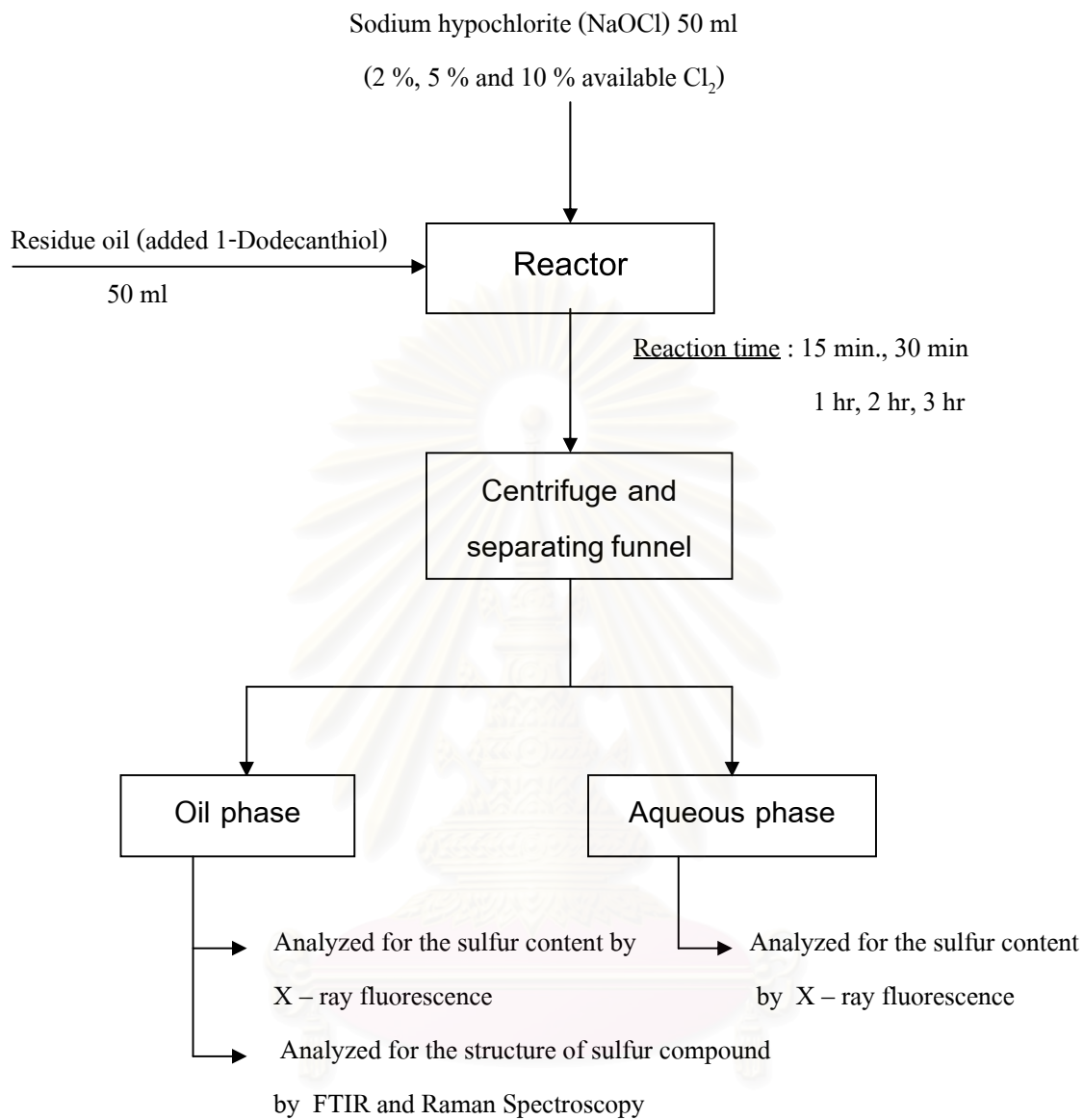
เนื่องจากตัวอย่าง residue oil และ kerosene ที่ใช้ในการทดลอง มีปริมาณของสารประกอบซัลเฟอร์ในปริมาณที่น้อยมากยากต่อการเปรียบเทียบผลการทดลอง ดังนั้นตัวอย่าง residue oil และ kerosene จะถูกเติมด้วยสารมาตรฐาน 1-dodecanthiol ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SH}$) เพื่อให้มีปริมาณของสารประกอบซัลเฟอร์ในปริมาณประมาณ 1 % wt ก่อนที่ทำการปฏิกิริยาออกซิเดชันกับสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์

3.3.2 การเตรียมสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ที่มีปริมาณคลอรีน 2, 5 และ 10 %

สารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ที่ได้รับจากบริษัท ไทย-อาซาฮีเคมีภัณฑ์ จำกัด จะมีปริมาณคลอรีนประมาณ 10-12 % จะถูกนำมาวิเคราะห์หาปริมาณคลอรีนก่อน และจะถูกเจือจางด้วย demineralized water เพื่อให้ได้สารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ที่มีปริมาณคลอรีน 2 %, 5 % และ 10 % ตามลำดับ

3.3.3 ปฏิกริยาออกซิเดชัน residue oil กับสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์

ให้ residue oil ปริมาณ 50 มล. ทำปฏิกิริยากับสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ที่มีปริมาณคลอรีน 2 %, 5 % และ 10 % ในปริมาณ 50 มล. โดยใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันต่างๆ กัน คือ 15 นาที, 30 นาที, 1 , 2 และ 3 ชั่วโมง พร้อมควบคุมเวลาปฏิกิริยาออกซิเดชันจะเกิดเป็นลักษณะอิมัลชันขึ้น หลังจากนั้นอิมัลชันนี้จะถูกแยกส่วนของ residue oil และสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ออกจากกัน โดยวิธีการเซนตริฟิวจ์และแยกด้วยกรวยแยก ซึ่งทั้ง 2 ส่วนนี้จะถูกนำไปวิเคราะห์หาปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์โดยเทคนิค X-ray fluorescence และวิเคราะห์หาโครงสร้างของสารประกอบซัลเฟอร์โดยเทคนิค Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) และ Raman Spectroscopy รูปแบบของวิธีการทดลองแสดงในรูป 3.1 และภาวะต่างๆ ของปฏิกิริยาออกซิเดชัน residue oil กับสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์แสดงในตาราง 3.1



รูป 3.1 รูปแบบการทดลอง

ตาราง 3.1 ภาวะของปฏิกิริยาออกซิเดชัน residue oil กับสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์

ลำดับ	ปริมาณ residue oil (มล.)	ปริมาณ NaOCl (มล.)	เวลา (ชั่วโมง)
NaOCl 2 % available Cl₂			
1	50	50	0.25
2	50	50	0.5
3	50	50	1
4	50	50	2
5	50	50	3
NaOCl 5 % available Cl₂			
6	50	50	0.25
7	50	50	0.5
8	50	50	1
9	50	50	2
10	50	50	3
NaOCl 10 % available Cl₂			
11	50	50	0.25
12	50	50	0.5
13	50	50	1
14	50	50	2
15	50	50	3

3.3.4 ปฏิกริยาออกซิเดชัน residue oil กับสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์

และสารลดแรงตึงผิวชนิด nonionic

ให้ residue oil ปริมาณ 50 มล. ทำปฏิกริยาออกซิเดชันกับสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ที่มีปริมาณคลอรีน 5 % ในปริมาณ 50 มล. ในภาวะที่มีสารลดแรงตึงผิวชนิด nonionic : NPOE โดยใช้เวลาต่างๆ กัน (30 นาที, 1, 2 และ 3 ชั่วโมง) พร้อมกวนตลอดเวลา ปฏิกริยาออกซิเดชันจะเกิดเป็นลักษณะอิมัลชันขึ้น จากนั้นอิมัลชันนี้จะถูกนำไปแยกส่วนของ residue oil และสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ออกจากกันโดยวิธีการเซนตริฟิวจ์ และแยกด้วยกรวยแยก ซึ่งผลิตภัณฑ์ทั้งสองส่วนนี้จะถูกนำไปวิเคราะห์หาปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์โดยเทคนิค X-ray fluorescence และวิเคราะห์หาโครงสร้างของสารประกอบซัลเฟอร์โดยเทคนิค Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) และ Raman Spectroscopy รูปแบบของวิธีการทดลองจะเหมือนกับที่แสดงในรูป 3.1 และภาวะต่างๆ ของปฏิกริยาออกซิเดชันแสดงในตาราง 3.2

ตาราง 3.2 ภาวะของปฏิกริยาออกซิเดชัน residue oil กับสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ที่มีปริมาณคลอรีน 5 % และสารลดแรงตึงผิว NPOE

ลำดับ	ปริมาณ residue oil (มล.)	ปริมาณ NaOCl (มล.)	ปริมาณ NPOE		เวลา (ชั่วโมง)
			(มล.)	% โดยปริมาตร	
1	50	50	1.0	1.00	1
2	50	50	2.5	2.44	1
3	50	50	5.0	4.76	1
4	50	50	2.5	2.44	0.5
5	50	50	2.5	2.44	2
6	50	50	2.5	2.44	3

3.3.5 ปฏิกริยาออกซิเดชัน sour gas oil กับสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ และสารลดแรงตึงผิวชนิด nonionic

ให้ sour gas oil (SGO) ที่ได้รับจากหอกลั่นบรรยากาศ (atmospheric distillation unit) ปริมาณ 50 มล. ทำปฏิกริยาออกซิเดชันกับสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ที่มีปริมาณคลอรีน 5 % ในภาวะที่มีสารลดแรงตึงผิวชนิด nonionic : NPOE รูปแบบการทดลองจะคล้ายกับการทดลองปฏิกริยาออกซิเดชัน residue oil ภาวะต่างๆ ของปฏิกริยาออกซิเดชัน sour gas oil แสดงในตาราง 3.3

ตาราง 3.3 ภาวะของปฏิกริยาออกซิเดชัน sour gas oil กับสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ที่มีปริมาณคลอรีน 5 % และสารลดแรงตึงผิว NPOE

ลำดับ	ปริมาณ sour gas oil (มล.)	ปริมาณ NaOCl (มล.)	ปริมาณ NPOE		เวลา (ชั่วโมง)
			(มล.)	% โดยปริมาตร	
1	50	50	0	0	0.25
2	50	50	0	0	0.5
3	50	50	0	0	1
4	50	50	0	0	2
5	50	50	0	0	3
6	50	50	1.0	1.00	1
7	50	50	2.5	2.44	1
8	50	50	5.0	4.76	1
9	50	50	2.5	2.44	0.5
10	50	50	2.5	2.44	2

3.3.6 ปฏิกริยาออกซิเดชัน pyrolysis gas oil กับสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ และสารลดแรงตึงผิวชนิด nonionic

ให้ pyrolysis gas oil (PGO) ที่ได้รับจากโรงโหล่งปิณฑ์ บริษัท อุตสาหกรรมปิโตร-เคมีกัฒไทย จำกัด ทำปฏิกริยาออกซิเดชันกับสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ที่มีปริมาณคลอรีน 5 % ในภาวะที่มีสารลดแรงตึงผิวชนิด nonionic : NPOE รูปแบบการทดลองจะคล้ายกับการทดลองปฏิกริยาออกซิเดชัน residue oil ภาวะต่างๆ ของปฏิกริยาออกซิเดชัน pyrolysis gas oil แสดงในตาราง 3.4

ตาราง 3.4 ภาวะของปฏิกริยาออกซิเดชัน pyrolysis gas oil กับสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ที่มีปริมาณคลอรีน 5 % และสารลดแรงตึงผิว NPOE

ลำดับ	ปริมาณ PGO (มล.)	ปริมาณ NaOCl (มล.)	ปริมาณ NPOE		เวลา (ชั่วโมง)
			(มล.)	% โดยปริมาตร	
1	50	50	0	0	0.25
2	50	50	0	0	0.5
3	50	50	0	0	1
4	50	50	0	0	2
5	50	50	0	0	3
6	50	50	1.0	1.0	1
7	50	50	2.5	2.44	1
8	50	50	5.0	4.76	1
9	50	50	2.5	2.44	0.5
10	50	50	2.5	2.44	2

3.3.7 ปฏิกริยาออกซิเดชัน kerosene กับสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์

และสารลดแรงตึงผิวชนิด nonionic

ให้ kerosene ที่ถูกเติมด้วยสารมาตรฐาน 1-Dodecanthiol ทำปฏิกริยาออกซิเดชันกับสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ที่มีปริมาณคลอรีน 5 % ในภาวะที่มีสารลดแรงตึงผิวชนิด nonionic : NPOE รูปแบบการทดลองจะคล้ายกับการทดลองปฏิกริยาออกซิเดชัน residue oil ภาวะต่างๆ ของปฏิกริยาออกซิเดชัน kerosene แสดงในตาราง 3.5

ตาราง 3.5 ภาวะของปฏิกริยาออกซิเดชัน kerosene กับสารละลายโซเดียม

ไฮโปคลอไรต์ที่มีปริมาณคลอรีน 5 % และสารลดแรงตึงผิว NPOE

ลำดับ	ปริมาณ kerosene (มล.)	ปริมาณ NaOCl (มล.)	ปริมาณ NPOE		เวลา (ชั่วโมง)
			(มล.)	% โดยปริมาตร	
1	50	50	0	0	0.25
2	50	50	0	0	0.5
3	50	50	0	0	1
4	50	50	0	0	2
5	50	50	0	0	3
6	50	50	1.0	1.00	1
7	50	50	2.5	2.44	1
8	50	50	5.0	4.76	1
9	50	50	2.5	2.44	0.5
10	50	50	2.5	2.44	2

3.3.8 ปฏิกริยาออกซิเดชัน vacuum fuel oil กับสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ และสารลดแรงตึงผิวชนิด nonionic

ให้ vacuum fuel oil (VFO) จากหอกลั่นภายใต้สูญญากาศ (Vacuum distillation unit) ทำปฏิกริยาออกซิเดชันกับสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ที่มีปริมาณคลอรีน 5 % ในภาวะที่มีสารลดแรงตึงผิวชนิด nonionic : NPOE รูปแบบการทดลองจะคล้ายกับการทดลองปฏิกริยาออกซิเดชัน residue oil ภาวะต่างๆ ของปฏิกริยาออกซิเดชัน VFO แสดงในตาราง 3.6

ตาราง 3.6 ภาวะของปฏิกริยาออกซิเดชัน vacuum fuel oil กับสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ที่มีปริมาณคลอรีน 5 % และสารลดแรงตึงผิว NPOE

ลำดับ	ปริมาณ VFO (มล.)	ปริมาณ NaOCl (มล.)	ปริมาณ NPOE		เวลา (ชั่วโมง)
			(มล.)	% โดยปริมาตร	
1	50	50	0	0	1
2	50	50	2.5	2.44	1
3	50	50	5.0	4.76	1
4	50	50	2.5	2.44	0.5
5	50	50	2.5	2.44	2

3.3.9 ปฏิกริยาออกซิเดชัน residue oil กับสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์

และสารลดแรงตึงผิวชนิด anionic

ให้ residue oil ทำปฏิกริยาออกซิเดชันกับสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ที่มีปริมาณคลอรีน 5 % ในภาวะที่มีสารลดแรงตึงผิวชนิด anionic : POIZ 520 รูปแบบของวิธีการทดลองจะเหมือนกับที่แสดงในรูป 3.1 และภาวะต่างๆ ของปฏิกริยาออกซิเดชันแสดงในตาราง 3.7

ตาราง 3.7 ภาวะของปฏิกริยาออกซิเดชัน residue oil กับสารละลายโซเดียม

ไฮโปคลอไรต์ที่มีปริมาณคลอรีน 5 % และสารลดแรงตึงผิว POIZ 520

ลำดับ	ปริมาณ residue oil (มล.)	ปริมาณ NaOCl (มล.)	ปริมาณ POIZ 520		เวลา (ชั่วโมง)
			(มล.)	% โดยปริมาตร	
1	50	50	1.0	1.00	1
2	50	50	2.5	2.44	1
3	50	50	5.0	4.76	1
4	50	50	2.5	2.44	0.5
5	50	50	2.5	2.44	2
6	50	50	2.5	2.44	3

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

3.3.10 ปฏิกริยาออกซิเดชัน residue oil กับสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์

และสารลดแรงตึงผิวชนิด cationic

ให้ residue oil ทำปฏิกิริยาออกซิเดชันกับสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ที่มีปริมาณคลอรีน 5 % ในภาวะของสารลดแรงตึงผิวชนิด cationic : HTAC รูปแบบของวิธีการทดลองจะเหมือนกับที่แสดงในรูป 3.1 และภาวะต่างๆ ของปฏิกิริยาออกซิเดชันแสดงในตาราง 3.8

ตาราง 3.8 ภาวะของปฏิกิริยาออกซิเดชัน residue oil กับสารละลายโซเดียม

ไฮโปคลอไรต์ที่มีปริมาณคลอรีน 5 % และสารลดแรงตึงผิว HTAC

ลำดับ	ปริมาณ residue oil (มล.)	ปริมาณ NaOCl (มล.)	ปริมาณ HTAC		เวลา (ชั่วโมง)
			(มล.)	% โดยปริมาตร	
1	50	50	0.5	0.50	0.5
2	50	50	1.0	1.00	0.5
3	50	50	1.5	1.48	0.5
4	50	50	2.0	1.96	0.5
5	50	50	1.0	1.00	0.25
6	50	50	1.0	1.00	1

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

3.3.11 การวิเคราะห์ปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์

ปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์ในตัวอย่างน้ำมันและในสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ จะถูกวิเคราะห์โดยเทคนิค X-ray fluorescence วิธีการนี้จะครอบคลุมการวิเคราะห์หาปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์ในน้ำมันชนิดอื่นๆ ได้แก่ naphtha, fuel oil, residue oil และ lubricating base oil ⁽²⁶⁾ ที่มีความเข้มข้นในช่วง 0.01 ถึง 2.5 % wt

3.3.12 การวิเคราะห์โครงสร้างของสารประกอบซัลเฟอร์

โครงสร้างของสารประกอบซัลเฟอร์ในตัวอย่างน้ำมันที่เปลี่ยนแปลง หลังจากเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันแล้ว จะถูกวิเคราะห์โดยเทคนิค Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) และ Raman Spectroscopy

บทที่ 4

ผลการทดลองและอภิปรายผล

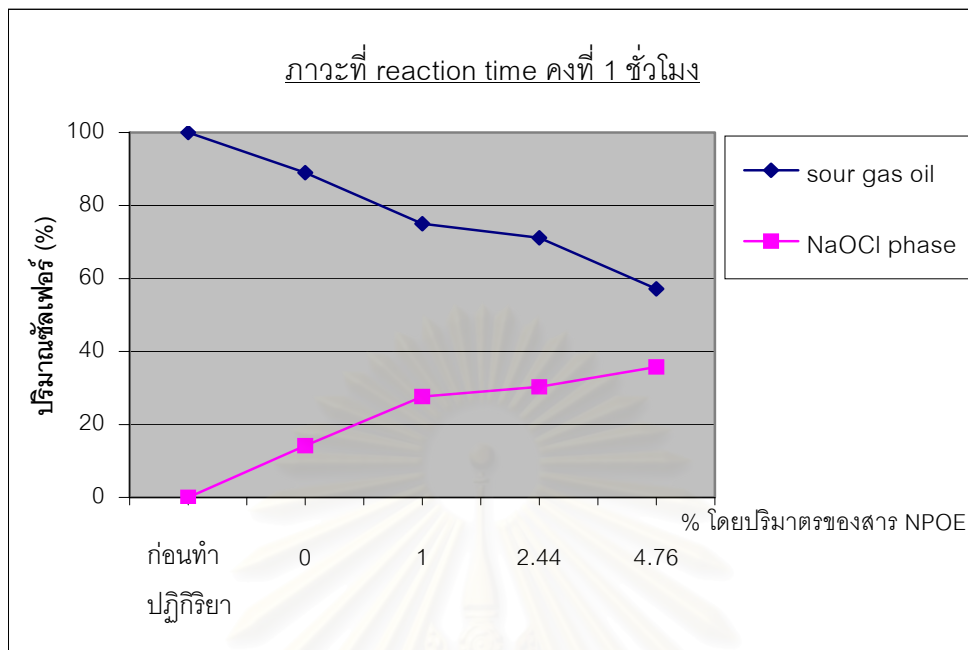
ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์และโครงสร้างของสารประกอบซัลเฟอร์ในตัวอย่างน้ำมันและในสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรด์ทั้งก่อนทำปฏิกิริยาออกซิเดชันและที่เปลี่ยนแปลงหลังจากทำปฏิกิริยาออกซิเดชันแล้ว จะใช้เทคนิค X-ray fluorescence ในการวิเคราะห์หาปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์ ใช้เทคนิค Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) และ Raman Spectroscopy ในการวิเคราะห์โครงสร้างของสารประกอบซัลเฟอร์ที่เปลี่ยนแปลงจากเมอร์แคปแทนเป็นไคซัลไฟด์ ซัลฟอกไซด์ และซัลโฟน

4.1 การวิเคราะห์ปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์และค่า % ของปฏิกิริยาออกซิเดชัน

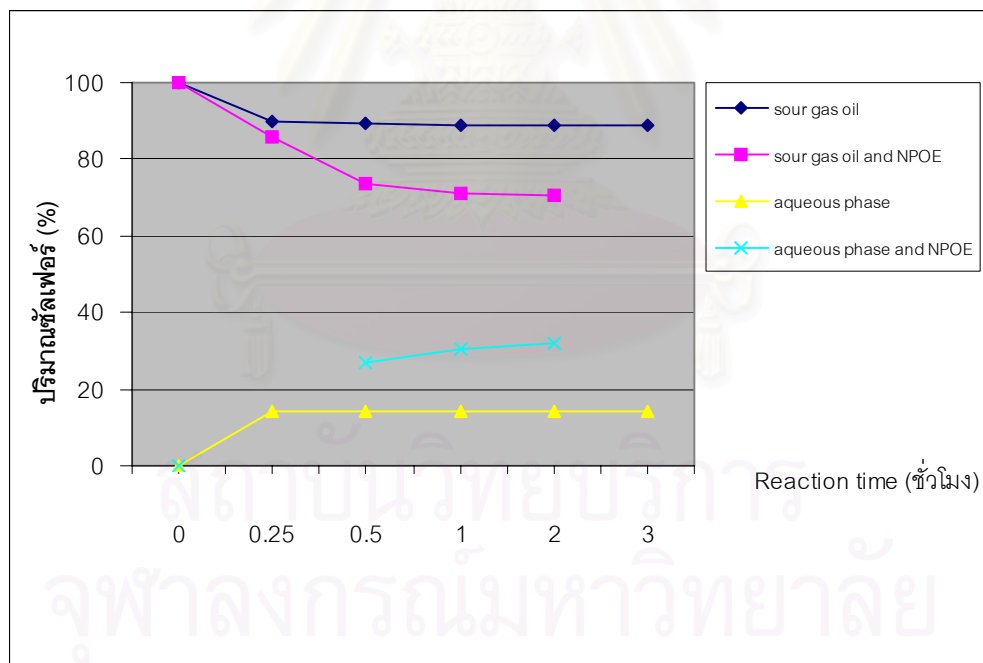
4.1.1 ปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์และค่า % ของปฏิกิริยาออกซิเดชัน sour gas oil

จากปฏิกิริยาออกซิเดชันของ sour gas oil ด้วยสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรด์ที่มีปริมาณคลอรีน 5 % และสารลดแรงตึงผิว nonionic : NPOE ซึ่งแสดงไว้ในตาราง ผ5 โดยปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์ใน sour gas oil ที่เปลี่ยนแปลงหลังจากเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน สามารถนำมาแสดงเปรียบเทียบไว้ในรูป 4.1

จากข้อมูลในตาราง ผ5 ถึง ผ13 ในภาคผนวก ง เพื่อให้สามารถแสดงเปรียบเทียบผลการทดลองได้ชัดเจนขึ้น ปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์ที่วิเคราะห์ได้ในตัวอย่างน้ำมันก่อนทำปฏิกิริยาออกซิเดชันซึ่งมีหน่วยเป็น % wt จะถูกกำหนดให้ปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์ดังกล่าวมีค่าเท่ากับ 100 % และปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์ที่วิเคราะห์ได้หลังจากเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันแล้วซึ่งมีหน่วยเป็น % wt จะถูกนำมาคิดเทียบกับปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์ที่ 100 % ของน้ำมันก่อนทำปฏิกิริยาออกซิเดชันเสมอ



4.1a) ปริมาณสารประกอบซัลเฟออร์เทียบกับ % โดยปริมาตรของสาร NPOE



4.1b) ปริมาณสารประกอบซัลเฟออร์เทียบกับ reaction time

รูป 4.1 ปริมาณสารประกอบซัลเฟออร์ของปฏิกิริยาออกซิเดชัน sour gas oil ด้วยสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ที่มีปริมาณคลอรีน 5 % และสารลดแรงตึงผิว nonionic : NPOE

รูป 4.1a) แสดงปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์เทียบกับ % โดยปริมาตรของสาร NPOE ที่ภาวะการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันด้วยสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ที่มีปริมาณคลอรีน 5 % ที่เวลา 1 ชั่วโมง พบว่า การเติมสารลดแรงตึงผิว NPOE มีต่อการลดลงของปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์ใน sour gas oil การเติมสาร NPOE ในปริมาณ 1.0 %, 2.44 % และ 4.76 % โดยปริมาตร ทำให้ปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์ใน sour gas oil ลดลงจากปริมาณ 100 % เหลือ 75 %, 71 % และ 57 % ตามลำดับ ในขณะที่ภาวะที่ไม่มีการเติมสาร NPOE หรือภาวะที่สาร NPOE มีค่าเท่ากับ 0 % โดยปริมาตร ทำให้ปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์ใน sour gas oil ลดลงเป็นปริมาณ 89 % และเมื่อพิจารณาในส่วนของสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ พบว่า เมื่อเติมสาร NPOE ลงไป 4.76 % โดยปริมาตร ทำให้ปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์เพิ่มขึ้นเป็น 35 % สามารถอธิบายได้ว่า การเติมสาร NPOE ทำให้บางส่วนของสารประกอบซัลเฟอร์ใน sour gas oil ย้ายไปอยู่ในส่วนของสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์

รูป 4.1b) แสดงปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์เทียบกับ reaction time ของปฏิกิริยาออกซิเดชัน sour gas oil ด้วยสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ในภาวะที่มีสารลดแรงตึงผิว NPOE และในภาวะที่ไม่มีการเติมสารลดแรงตึงผิว NPOE พบว่า ปฏิกิริยาออกซิเดชัน sour gas oil ด้วยสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ในภาวะที่ไม่มีการเติมสารลดแรงตึงผิว NPOE ทำให้ปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์ใน sour gas oil ลดลงเป็นปริมาณ 89 % ในเวลา 15 นาที และมีแนวโน้มคงที่ เมื่อเวลาของปฏิกิริยาออกซิเดชันมากขึ้นในช่วงเวลา 3 ชั่วโมง นั้นแสดงว่าสามารถใช้เวลาเพียง 30 นาทีก็สามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน sour gas oil ได้อย่างสมบูรณ์ ในส่วนของปฏิกิริยาออกซิเดชัน sour gas oil ด้วยสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ในภาวะที่มีสารลดแรงตึงผิว NPOE 2.44 % โดยปริมาตร พบว่า ปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์ลดลงเป็นปริมาณ 73 % ในช่วงเวลา 30 นาที จากนั้นจะมีแนวโน้มลดลงเล็กน้อยเมื่อเวลามากขึ้นในช่วงเวลา 2 ชั่วโมง นั้นแสดงว่าสามารถใช้เวลาเพียง 30 นาที ก็สามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน sour gas oil ได้อย่างสมบูรณ์

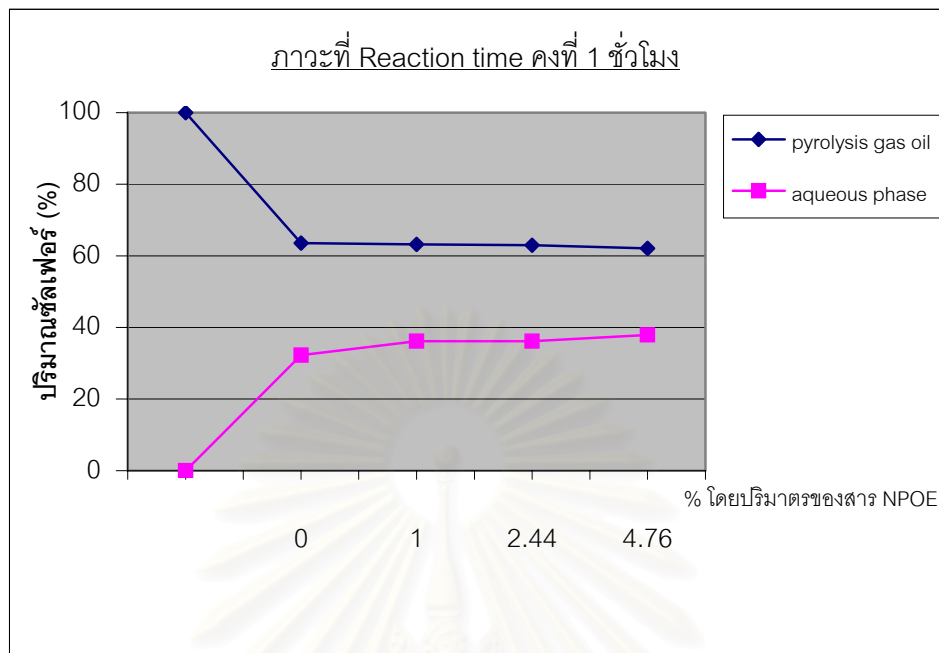
จากข้อมูลในตาราง ผ5 ปฏิกิริยาออกซิเดชันดังกล่าวทำให้ปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์ใน sour gas oil ลดลง และทำให้ปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์ในสารละลายโซเดียมไฮ

โพลคลอไรด์เพิ่มขึ้น เพราะว่าบางส่วนของสารประกอบซัลเฟอร์ย้ายเข้ามาในสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ และจากข้อมูลดังกล่าว พบว่า ปฏิกิริยาออกซิเดชัน sour gas oil ด้วยสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ในภาวะที่มีสารลดแรงตึงผิว NPOE 2.44 % โดยปริมาตร ทำให้ค่า % yield ของ sour gas oil ลดลงเป็นปริมาณ 72 % เพราะอิทธิพลของสารลดแรงตึงผิว NPOE ทำให้บางส่วนของ sour gas oil ย้ายเข้าไปอยู่ในส่วนของสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ และบางส่วนของ sour gas oil ระเหยออกไปจากระบบ เนื่องจากว่า sour gas oil เป็น gas oil ที่มีจุดเดือดค่อนข้างต่ำ

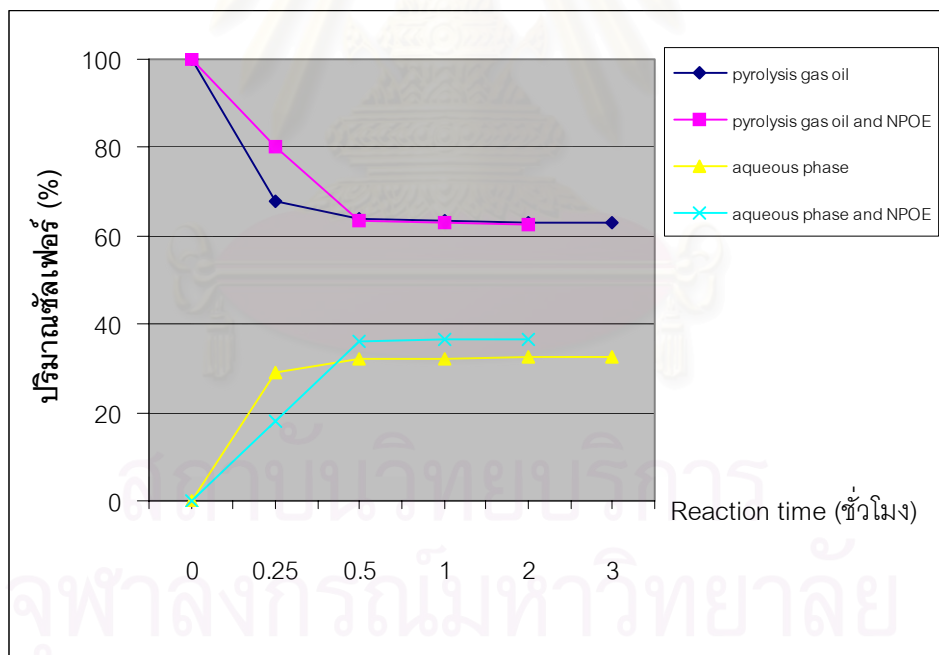
4.1.2 ปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์และค่า % ของปฏิกิริยาออกซิเดชัน pyrolysis gas oil

จากปฏิกิริยาออกซิเดชันของ pyrolysis gas oil ด้วยสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ที่มีปริมาณคลอรีน 5 % และสารลดแรงตึงผิว nonionic : NPOE ซึ่งแสดงไว้ในตาราง ผ6 โดยปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์ใน pyrolysis gas oil ที่เปลี่ยนแปลงหลังจากเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันสามารถนำมาแสดงเปรียบเทียบไว้ในรูป 4.2

รูป 4.2a) แสดงปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์เทียบกับ % โดยปริมาตรของสาร NPOE ของปฏิกิริยาออกซิเดชัน pyrolysis gas oil ด้วยสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ที่มีปริมาณคลอรีน 5 % ที่เวลา 1 ชั่วโมง พบว่า ในภาวะที่ไม่ได้เติมสาร NPOE เข้าไปในปฏิกิริยาออกซิเดชันหรือภาวะที่สาร NPOE = 0 % โดยปริมาตร ทำให้ปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์ใน pyrolysis gas oil ลดลงจากปริมาณ 100 % เหลือ 62 % และเมื่อมีการเติมสาร NPOE เข้าไปในปฏิกิริยาออกซิเดชันในปริมาณ 4.76 % โดยปริมาตร ทำให้ปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์ใน pyrolysis gas oil ลดลงเป็นปริมาณ 62 % เช่นเดียวกัน นั่นแสดงว่าการเติมสาร NPOE ไม่มีผลต่อการลดลงของปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์ใน pyrolysis gas oil สามารถอธิบายได้ว่า pyrolysis gas oil ดังกล่าวเป็น gas oil ที่ได้จากระบวนการ thermal cracking (steam cracking) จากโรงโหล่ฟีนส์ ซึ่งมีความหนืด (viscosity) สูงกว่า gas oil ที่ได้จากโรงกลั่นน้ำมันที่เป็นชนิด sour gas oil



4.2a) ปริมาณสารประกอบซัลเฟตเทียบกับ % โดยปริมาตรของสาร NPOE



4.2b) ปริมาณสารประกอบซัลเฟตเทียบกับ reaction time

รูป 4.2 ปริมาณสารประกอบซัลเฟตของปฏิกิริยาออกซิเดชัน pyrolysis gas oil ด้วยสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ที่มีปริมาณคลอรีน 5 % และสารลดแรงตึงผิว nonionic : NPOE

เมื่อมีการเติมสาร NPOE ลงไป โอกาสที่ทำให้ pyrolysis gas oil เกิดเป็นลักษณะของ คอลลอยด์เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้มากขึ้น มีโอกาสเป็นไปได้ยาก ดังนั้นกรณีที่มีการเติมสาร NPOE ลงไปในปฏิกิริยาจึงไม่แตกต่างกับกรณีที่ไม่ได้เติมสาร NPOE และเมื่อพิจารณาในส่วนของการละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ พบว่า เมื่อเติมสาร NPOE ลงไป 4.76 % โดยปริมาตร ทำให้ปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์เพิ่มขึ้นเป็น 38 % สามารถอธิบายได้ว่าการเติมสาร NPOE ทำให้บางส่วนของสารประกอบซัลเฟอร์ใน pyrolysis gas oil ย้ายไปอยู่ในส่วนของสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์

รูป 4.2b) แสดงปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์เทียบกับ reaction time ของปฏิกิริยาออกซิเดชัน pyrolysis gas oil ด้วยสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ที่มีปริมาณคลอรีน 5 % ในภาวะที่มีสารลดแรงตึงผิว NPOE และในภาวะที่ไม่มีสารลดแรงตึงผิว NPOE พบว่า ในภาวะที่ไม่มีสารลดแรงตึงผิว NPOE ทำให้ปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์ใน pyrolysis gas oil ลดลงจากปริมาณ 100 % เหลือ 62 % และปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์ในสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์เพิ่มขึ้นเป็นปริมาณ 32 % ในช่วงเวลา 30 นาที และเมื่อเปรียบเทียบกับภาวะที่มีสารลดแรงตึงผิว NPOE ปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์ใน pyrolysis gas oil ลดลงเป็นปริมาณ 62 % และปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์ในสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์เพิ่มขึ้นเป็นปริมาณ 36 % ในช่วงเวลา 30 นาที เช่นเดียวกัน นั่นแสดงว่าสามารถใช้เวลาเพียง 30 นาที ก็สามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน pyrolysis gas oil ได้อย่างสมบูรณ์

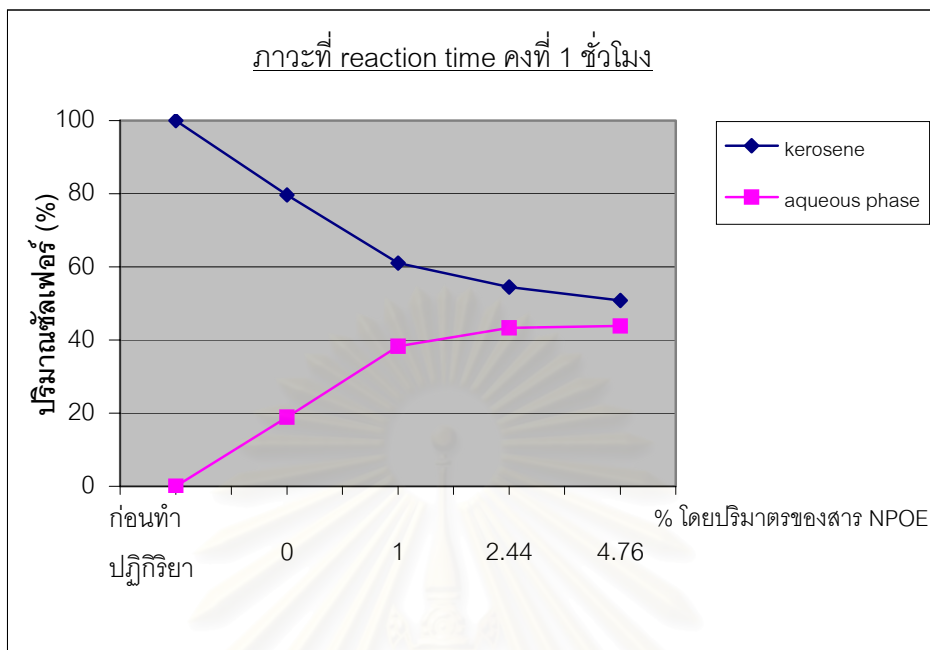
จากข้อมูลในตาราง ๗6 เมื่อพิจารณาค่า % yield ของปฏิกิริยาออกซิเดชัน pyrolysis gas oil โดยใช้สารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ที่มีปริมาณคลอรีน 5 % ในภาวะที่ไม่มีสารลดแรงตึงผิว NPOE เข้าไปในปฏิกิริยาออกซิเดชัน พบว่า ค่า % yield ของ pyrolysis gas oil ลดลงเหลือ 95 % และในภาวะที่มีการเติมสารลดแรงตึงผิว NPOE เข้าไปในปฏิกิริยาออกซิเดชัน พบว่า ค่า % yield ของ pyrolysis gas oil ลดลงเหลือ 94 % เมื่อเปรียบเทียบทั้งสองภาวะ พบว่า ค่า % yield ทั้งสองไม่แตกต่างกัน และพบว่าค่า % yield ของทั้งสองภาวะลดลงไม่มากเหมือนกับปฏิกิริยาออกซิเดชันของ sour gas oil อธิบายได้ว่าการเติมสาร NPOE เข้าไปในปฏิกิริยาออกซิเดชัน ไม่ได้ทำให้บางส่วนของ pyrolysis gas oil

ย้ายเข้าไปในสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ และไม่ได้ทำให้บางส่วนของ pyrolysis gas oil ระเหยออกไปจากปฏิกิริยาเหมือนกับกรณีของ sour gas oil เนื่องจากว่า pyrolysis gas oil ที่ได้จากโรงโหลาเป็น gas oil ที่มีส่วนประกอบของสารแอโรแมติก ค่าความหนืด (viscosity) และจุดเดือดสูงกว่า sour gas oil ที่ได้จากกระบวนการกลั่นในโรงกลั่นน้ำมัน ดังนั้นโอกาสที่ pyrolysis gas oil สามารถระเหยออกจากปฏิกิริยาออกซิเดชันจึงมีโอกาสน้อยมาก ทำให้ค่า % yield ของปฏิกิริยาออกซิเดชัน pyrolysis gas oil มีค่ามากกว่า % yield ของปฏิกิริยาออกซิเดชัน sour gas oil

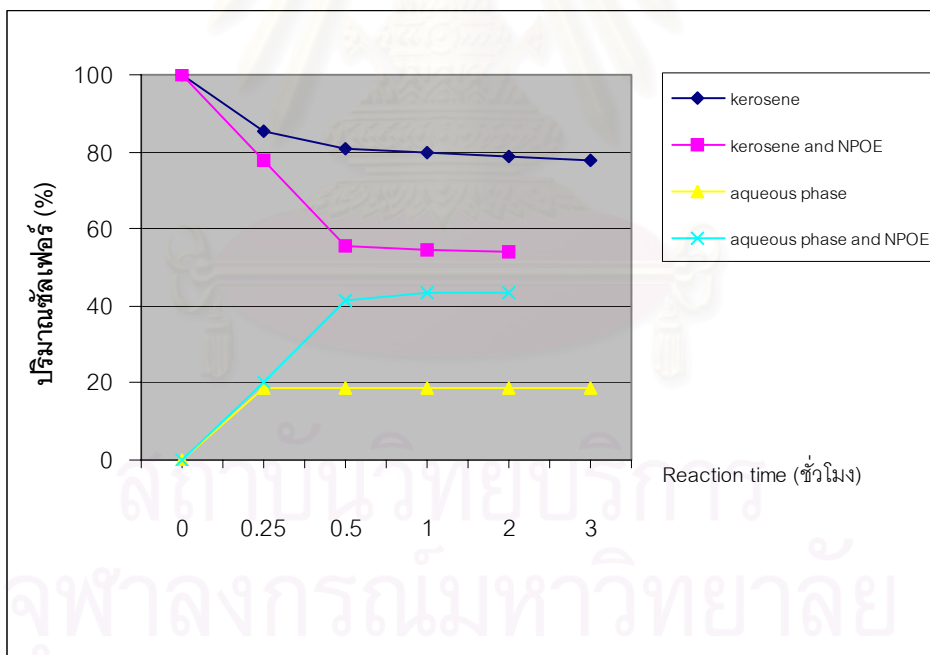
4.1.3 ปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์และค่า % ของปฏิกิริยาออกซิเดชัน kerosene

จากปฏิกิริยาออกซิเดชันของ kerosene ด้วยสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ที่มีปริมาณคลอรีน 5 % และสารลดแรงตึงผิว nonionic : NPOE ซึ่งแสดงไว้ในตาราง พ7 โดยปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์ใน kerosene ที่เปลี่ยนแปลงหลังจากเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันสามารถนำมาแสดงเปรียบเทียบไว้ในรูป 4.3

รูป 4.3a) แสดงปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์เทียบกับ % โดยปริมาตรของสาร NPOE ของปฏิกิริยาออกซิเดชัน kerosene ด้วยสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ที่มีปริมาณคลอรีน 5 % ที่เวลา 1 ชั่วโมง พบว่า ในภาวะที่ไม่ได้เติมสาร NPOE เข้าไปในปฏิกิริยาออกซิเดชัน หรือภาวะที่สาร NPOE = 0 % โดยปริมาตร ทำให้ปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์ใน kerosene ลดลงจากปริมาณ 100 % เหลือ 80 % และเมื่อมีการเติมสาร NPOE เข้าไปในปฏิกิริยาออกซิเดชันในปริมาณ 4.76 % โดยปริมาตร ทำให้ปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์ใน kerosene ลดลงเป็นปริมาณ 51 % นั้นแสดงว่าการเติมสาร NPOE มีผลอย่างมากต่อการลดลงของสารประกอบซัลเฟอร์ใน kerosene และเมื่อพิจารณาในส่วนของสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ พบว่า เมื่อเติมสาร NPOE ลงไป 4.76 % โดยปริมาตร ทำให้ปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์เพิ่มขึ้นเป็น 44 % สามารถอธิบายได้ว่า การเติมสาร NPOE ทำให้บางส่วนของสารประกอบซัลเฟอร์ใน kerosene ย้ายไปอยู่ในส่วนของสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์



4.3a) ปริมาณสารประกอบซัลเฟตเฟอ์เทียบกับ % โดยปริมาตรของสาร NPOE



4.3b) ปริมาณสารประกอบซัลเฟตเฟอ์เทียบกับ reaction time

รูป 4.3 ปริมาณสารประกอบซัลเฟตเฟอ์ของปฏิกิริยาออกซิเดชัน kerosene ด้วยสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ที่มีปริมาณคลอรีน 5 % และสารลดแรงตึงผิว nonionic : NPOE

รูป 4.3b) แสดงปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์เทียบกับ reaction time ของปฏิกิริยาออกซิเดชัน kerosene ด้วยสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ที่มีปริมาณคลอรีน 5 % ในภาวะที่ไม่มีสารลดแรงตึงผิว NPOE พบว่า ปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์ใน kerosene ลดลงจากปริมาณ 100 % เหลือ 78 % ในช่วงเวลา 1 ชั่วโมง ซึ่งมีแนวโน้มคงที่เมื่อเวลามากกว่า 1 ชั่วโมง และปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์ในสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์เพิ่มขึ้นเป็น 19 % ในช่วงเวลา 30 นาที ซึ่งมีแนวโน้มคงที่เมื่อเวลามากกว่า 30 นาที นั้นแสดงว่าสามารถใช้เวลา 1 ชั่วโมง ก็สามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน kerosene ได้อย่างสมบูรณ์

จากข้อมูลในตาราง ๗ เมื่อพิจารณาค่า % yield ของปฏิกิริยาออกซิเดชัน kerosene โดยใช้สารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ที่มีปริมาณคลอรีน 5 % ในภาวะที่ไม่มีสารลดแรงตึงผิว NPOE เข้าไปในปฏิกิริยาออกซิเดชัน พบว่า ค่า % yield ของ kerosene ลดลงเหลือ 90 % ในช่วงเวลา 1 ชั่วโมง และเมื่อเวลามากขึ้น ทำให้ค่า % yield ของ kerosene ลดลงเหลือ 80 % อธิบายได้ว่า อาจเป็นเพราะการใช้เวลามากเกินไป ทำให้บางส่วนของ kerosene เกิดการระเหยออกไปจากปฏิกิริยาออกซิเดชัน และในภาวะที่มีการเติมสารลดแรงตึงผิว NPOE เข้าไปในปฏิกิริยาออกซิเดชัน พบว่า ค่า % yield ของ kerosene ลดลงเหลือ 70 % ในช่วงเวลา 1 ชั่วโมง อธิบายได้ว่า สาร NPOE มีผลทำให้บางส่วนของ kerosene ย้ายไปอยู่ในส่วนของสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ และทำให้บางส่วนของ kerosene เกิดการระเหยออกไปจากปฏิกิริยาออกซิเดชันได้มากขึ้น

4.1.4 ปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์และค่า % ของปฏิกิริยาออกซิเดชัน

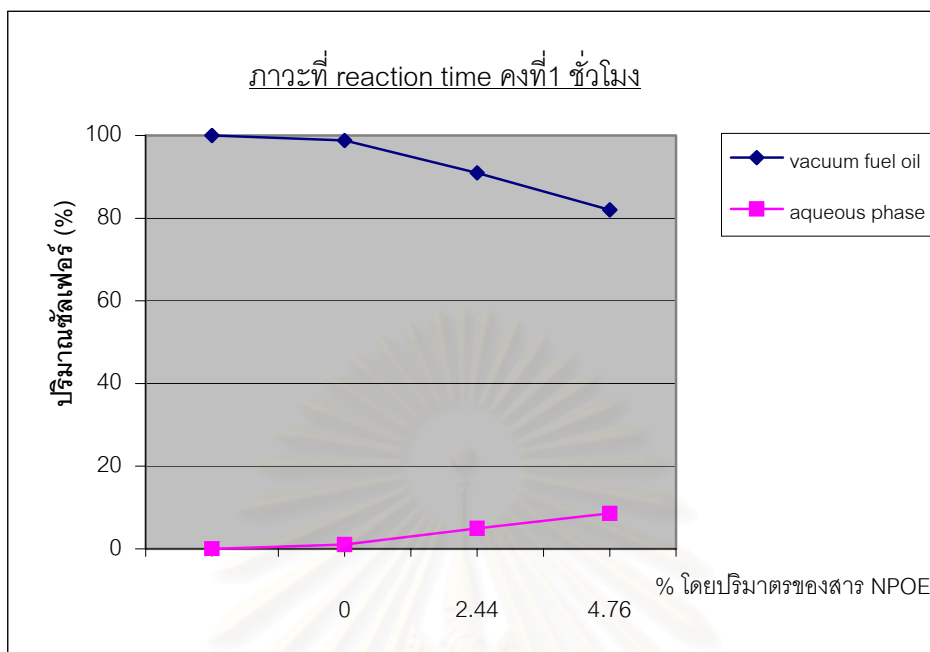
vacuum fuel oil

จากปฏิกิริยาออกซิเดชันของ vacuum fuel oil ด้วยสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ ที่มีปริมาณ 5 % และสารลดแรงตึงผิว nonionic : NPOE ซึ่งแสดงไว้ในตาราง ผ8 โดยปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์ใน vacuum fuel oil ที่เปลี่ยนแปลงหลังจากเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันสามารถนำมาแสดงเปรียบเทียบไว้ในรูป 4.4

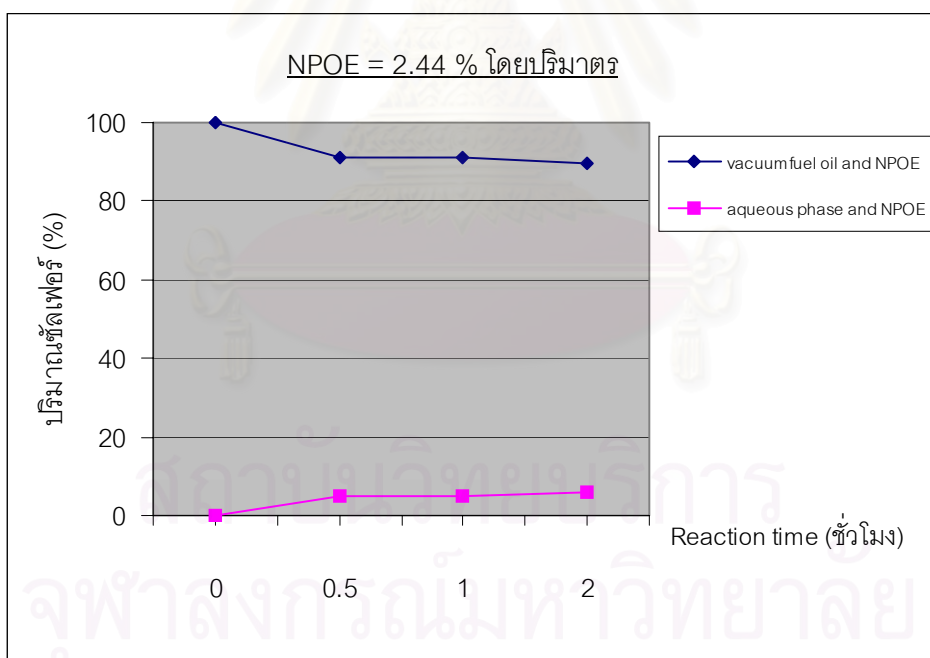
จากการทดลองพบว่า ปฏิกิริยาออกซิเดชัน vacuum fuel oil เกิดเป็นลักษณะของอิมัลชัน ทำให้ขั้นตอนการแยก vacuum fuel oil ออกจากส่วนของสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์กระทำได้ยาก ดังนั้นจึงไม่สามารถแยก vacuum fuel oil ออกจากสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ได้อย่างสมบูรณ์ และทำให้ไม่สามารถคำนวณหาค่า % yield ของปฏิกิริยาออกซิเดชัน vacuum fuel oil ได้

รูป 4.4a) แสดงปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์เทียบกับ % โดยปริมาตรของสาร NPOE ของปฏิกิริยาออกซิเดชัน vacuum fuel oil ด้วยสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ที่มีปริมาณคลอรีน 5 % ที่เวลา 1 ชั่วโมง พบว่า ในภาวะที่ไม่ได้เติมสาร NPOE เข้าไปในปฏิกิริยาออกซิเดชันหรือภาวะที่สาร NPOE = 0 % โดยปริมาตร ปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์ใน vacuum fuel oil เกือบจะไม่ลดลงเลย นั่นคือลดลงเหลือ 99 % และเมื่อมีการเติมสาร NPOE เข้าไปในปฏิกิริยาออกซิเดชันในปริมาณ 4.76 % โดยปริมาตร ทำให้ปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์ใน vacuum fuel oil ลดลงได้เล็กน้อย นั่นคือลดลงเหลือ 82 % อธิบายได้ว่า vacuum fuel oil เป็นน้ำมันที่มีค่าความหนืด (viscosity) สูง ปฏิกิริยาออกซิเดชันของ vacuum fuel oil อาจเกิดขึ้นได้ยาก

รูป 4.4b) แสดงปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์เทียบกับ reaction time ของปฏิกิริยาออกซิเดชัน vacuum fuel oil ด้วยสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ที่มีปริมาณคลอรีน 5 % ในภาวะที่มีสารลดแรงตึงผิว NPOE พบว่า ปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์ใน vacuum fuel oil ลดลงจากปริมาณ 100 % เหลือ 90 % ในช่วงเวลา 30 นาที ซึ่งมีแนวโน้มคงที่เมื่อเวลามากกว่า 30 นาที และปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์ในสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์เพิ่มขึ้นเป็น 5 % ในช่วงเวลา 30 นาที ซึ่งมีแนวโน้มคงที่เมื่อเวลามาก



4.4a) ปริมาณสารประกอบซัลเฟตเทียบกับ % โดยปริมาตรของสาร NPOE



4.4b) ปริมาณสารประกอบซัลเฟตเทียบกับ reaction time

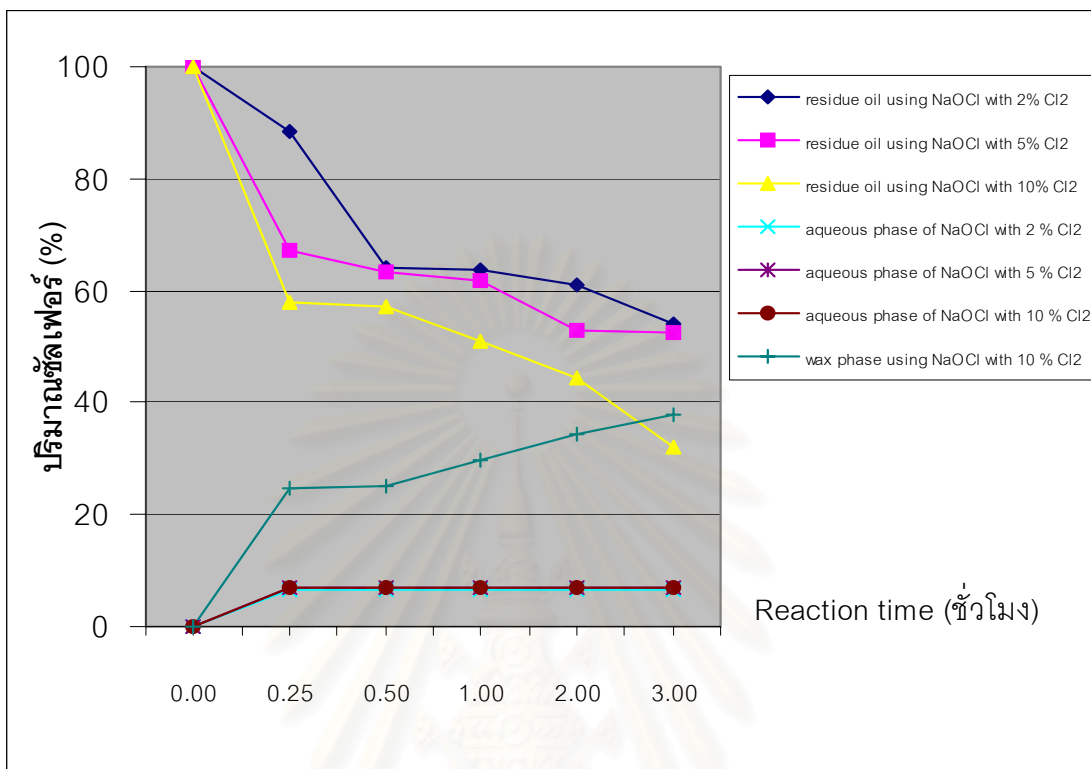
รูป 4.4 ปริมาณสารประกอบซัลเฟตของปฏิกิริยาออกซิเดชัน vacuum fuel oil ด้วยสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ที่มีปริมาณคลอรีน 5 % และสารลดแรงตึงผิว nonionic : NPOE

กว่า 30 นาทีเช่นกัน นั่นแสดงว่าสามารถใช้เวลาเพียง 30 นาที ในการทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน vacuum fuel oil ได้อย่างสมบูรณ์ และการเพิ่มขึ้นของเวลาในช่วงเวลา 30 นาทีจนถึง 2 ชั่วโมง ไม่มีผลต่อการลดลงของปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์ใน vacuum fuel oil

4.1.5 ปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์และค่า % ของปฏิกิริยาออกซิเดชัน residue oil

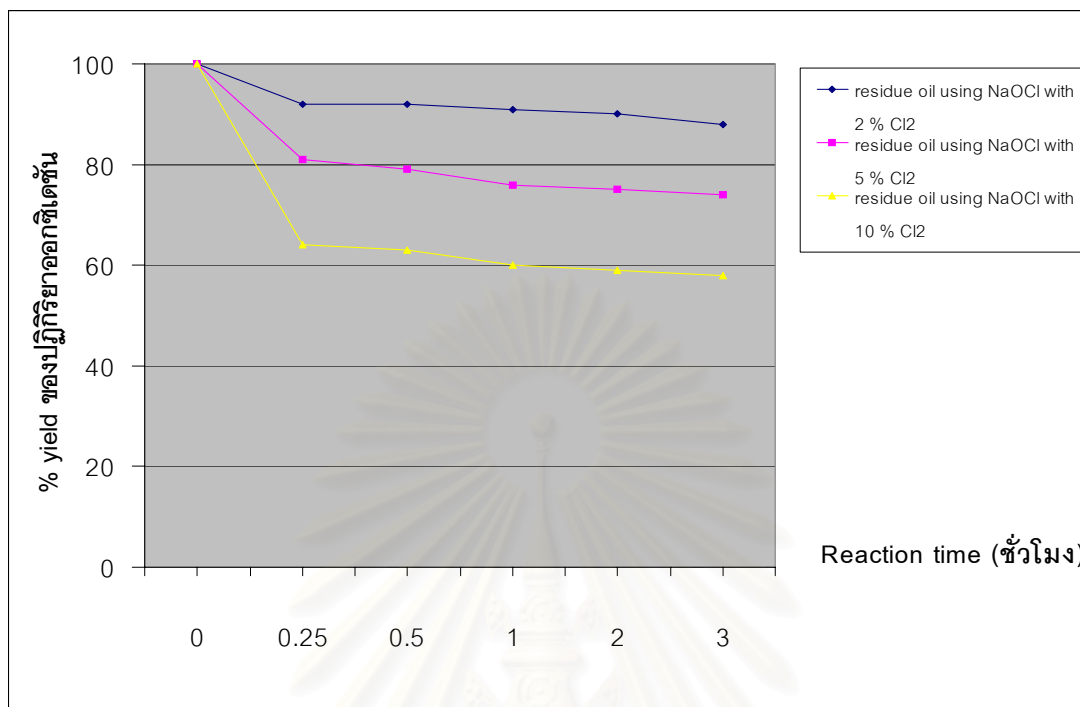
ในงานวิจัยนี้ ปฏิกิริยาออกซิเดชันของ residue oil ได้แบ่งการทดลองออกอย่างชัดเจนระหว่างปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ใช้เพียงสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์และปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ใช้สารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ร่วมกับสารลดแรงตึงผิว 3 ชนิด ได้แก่ nonionic : NPOE , anionic : POIZ 520, cationic : HTAC จากปฏิกิริยาออกซิเดชันของ residue oil ด้วยสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ ซึ่งแสดงไว้ในตาราง ผ9 และค่า % yield ของปฏิกิริยาออกซิเดชัน ซึ่งแสดงไว้ในตาราง ผ10 โดยข้อมูลทั้งหมดสามารถนำมาแสดงเปรียบเทียบไว้ในรูป 4.5 และ 4.6 ตามลำดับ

รูป 4.5 แสดงปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์เทียบกับ reaction time ของปฏิกิริยาออกซิเดชัน residue oil โดยใช้สารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ที่มีปริมาณคลอรีน 2 %, 5 % และ 10 % พบว่า ที่เวลา 1 ชั่วโมง ปฏิกิริยาออกซิเดชัน residue oil โดยใช้สารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ที่มีปริมาณคลอรีน 2 % ทำให้ปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์ใน residue oil ลดลงจากปริมาณ 100 % เหลือ 63 % และเมื่อใช้สารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ที่มีปริมาณคลอรีนมากขึ้นที่ 5 % ทำให้ปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์ใน residue oil ลดลงได้ดีขึ้น คือ ลดลงเหลือ 61 % และเมื่อใช้สารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ที่มีปริมาณคลอรีน 10 % ทำให้ปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์ใน residue oil ลดลงอย่างมาก คือ ลดลงเหลือ 51 % และเกิดส่วนที่เรียกว่า inter phase ขึ้นระหว่างชั้นของ residue oil กับชั้นของสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ เป็นผลให้บางส่วนของ residue oil เกิดการสูญเสียไป และทำให้ค่า % yield ของ residue oil เมื่อเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันลดลงอย่างมากดังแสดงในรูป 4.6



รูป 4.5 ปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์เทียบกับ reaction time ของปฏิกิริยาออกซิเดชัน residue oil โดยใช้สารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ที่มีปริมาณคลอรีน 2 %, 5 % และ 10 %

ส่วนที่เรียกว่า inter phase นี้มีลักษณะเป็นอิมัลชันที่มีสีเหลือง เมื่อนำส่วนของอิมัลชันนี้ไปวิเคราะห์หาปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์ พบว่า มีปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์อยู่ในอิมัลชันนี้ และเมื่อเวลาในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน residue oil เพิ่มขึ้น พบว่าอิมัลชันมีปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์เพิ่มขึ้น อธิบายได้ว่าสารประกอบซัลเฟอร์ใน residue oil บางส่วนย้ายเข้าไปในส่วนของอิมัลชันที่เกิดขึ้น และสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชัน residue oil โดยใช้สารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ที่มีปริมาณคลอรีน 2 % และ 5 % พบว่า ปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์ใน residue oil ลดลงได้น้อยกว่าการใช้สารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ที่มีปริมาณคลอรีน 10 % และเกิดอิมัลชันขึ้นด้วยเหมือนกัน



รูป 4.6 % yield ของปฏิกิริยาออกซิเดชัน residue oil เทียบกับ reaction time โดยใช้สารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ที่มีปริมาณคลอรีน 2 %, 5 % และ 10 %

แต่เกิดขึ้นในปริมาณที่น้อยกว่า และเนื่องจากข้อจำกัดในด้านเทคนิคการแยกชั้นของ residue oil กับชั้นของสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ จึงไม่สามารถนำอิมัลชันดังกล่าวไปวิเคราะห์หาปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์ได้ ดังนั้นจากผลการทดลองในตาราง ผ9 ผลรวมของปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์ใน residue oil และสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์หลังเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันจึงไม่เท่ากับปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์ก่อนทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน เนื่องจากมีบางส่วนของปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์หายไปในขณะที่ทำการแยกชั้นของ residue oil กับชั้นสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์

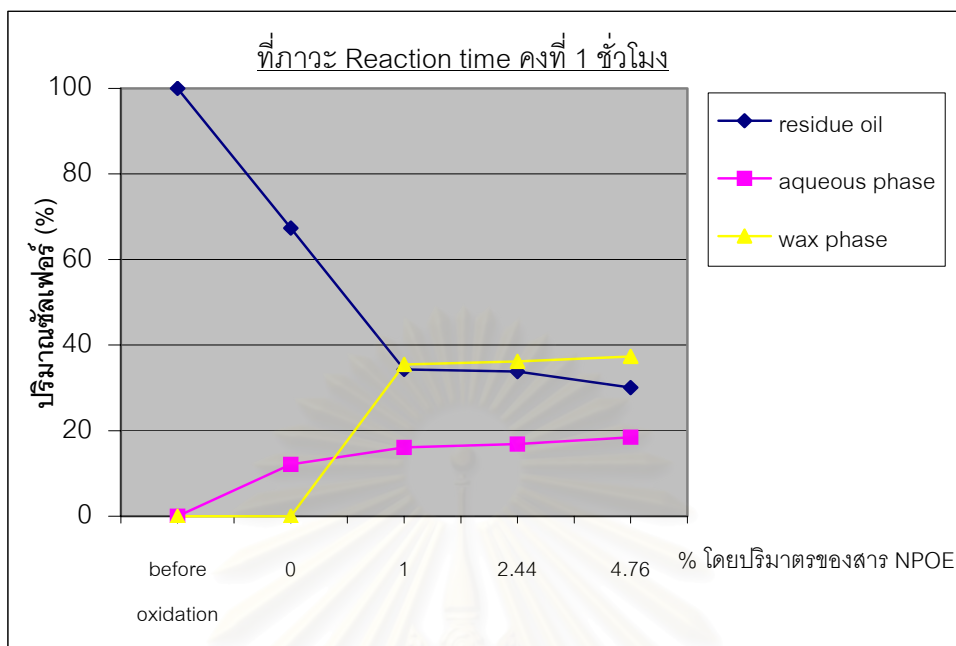
ในส่วนของสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ พบว่า มีปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์จำนวนเล็กน้อยเท่านั้น ที่สามารถละลายอยู่ในส่วนของสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ เพราะว่า สารประกอบซัลเฟอร์ คือ สารมาตรฐาน 1-dodecanthiol ที่เติมเข้าไปใน residue oil เป็นสารประกอบโมเลกุลขนาดใหญ่และมีมวลโมเลกุลสูงไม่สามารถละลายในส่วน

สารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ได้ ดังนั้นปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์ที่ละลายในสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์จึงมีข้อจำกัดในด้านการละลาย เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์และเวลาของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันจึงไม่มีผลต่อการเพิ่มขึ้นของปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์ในสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์

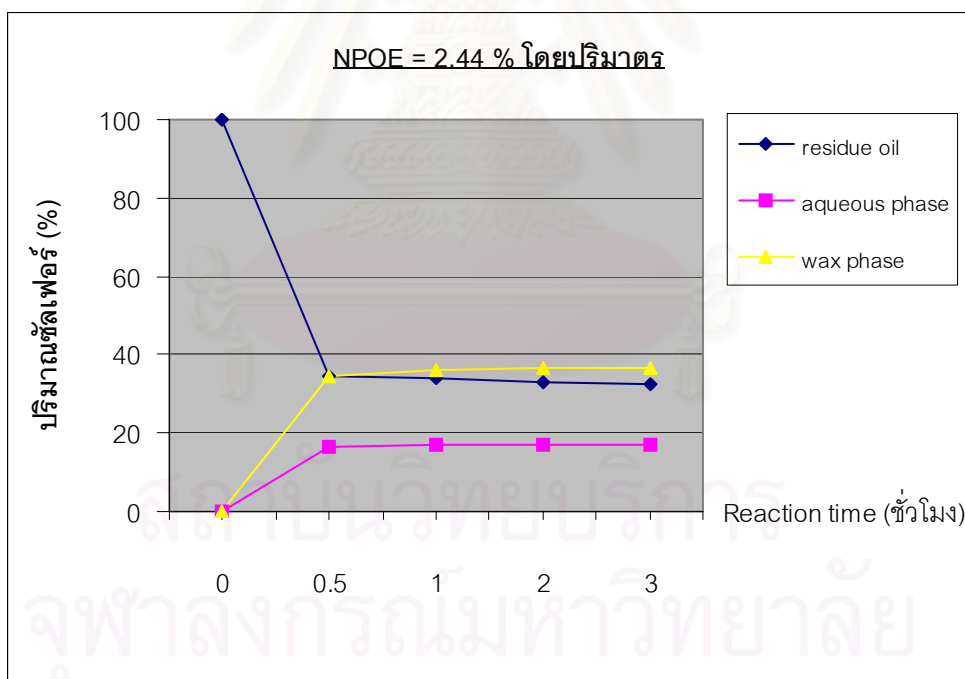
รูป 4.6 แสดงค่า % yield ของปฏิกิริยาออกซิเดชัน residue oil เทียบกับ reaction time ที่สารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ที่มีปริมาณคลอรีน 2 %, 5 % และ 10 % พบว่า ปฏิกิริยาออกซิเดชัน residue oil โดยใช้สารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ที่มีปริมาณคลอรีน 2 % ทำให้ค่า % yield ของ residue oil ลดลงเหลือ 90 % สำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชัน residue oil โดยใช้สารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ที่มีปริมาณคลอรีน 5 % ทำให้ค่า % yield ของ residue oil ลดลงเหลือ 80 % และปฏิกิริยาออกซิเดชัน residue oil โดยใช้สารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ที่มีปริมาณคลอรีน 10 % ทำให้ค่า % yield ของ residue oil ลดลงเหลือ 60 % เพราะว่า บางส่วนของ residue oil เปลี่ยนรูปเป็นอิมัลชันที่อยู่ระหว่างชั้นของ residue oil กับชั้นของสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ และพบว่า เมื่อสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ที่ใช้ในปฏิกิริยาออกซิเดชันมีปริมาณคลอรีนมากขึ้น จะทำให้ residue oil เปลี่ยนรูปเป็นอิมัลชันได้มากขึ้นด้วย

และเมื่อพิจารณาจากผลการทดลองทั้งหมดที่กล่าว พบว่าสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ที่ทำให้ปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์ใน residue oil ลดลงอย่างมีประสิทธิภาพ และทำให้ค่า % yield ของ residue oil ลดลงในระดับที่ยอมรับได้ ควรใช้สารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ที่มีปริมาณคลอรีน 5 %

สำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของ residue oil ด้วยสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ ร่วมกับสารลดแรงตึงผิว nonionic : NPOE ซึ่งแสดงไว้ในตาราง ผ11 โดยข้อมูลทั้งหมดสามารถนำมาแสดงเปรียบเทียบไว้ในรูป 4.7



4.7a) ปริมาณสารประกอบซัลเฟออร์เทียบกับ % โดยปริมาตรของสาร NPOE



4.7b) ปริมาณสารประกอบซัลเฟออร์เทียบกับ reaction time

รูป 4.7 ปริมาณสารประกอบซัลเฟออร์ของปฏิกิริยาออกซิเดชัน residue oil ด้วยสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ที่มีปริมาณคลอรีน 5 % และสารลดแรงตึงผิว nonionic : NPOE

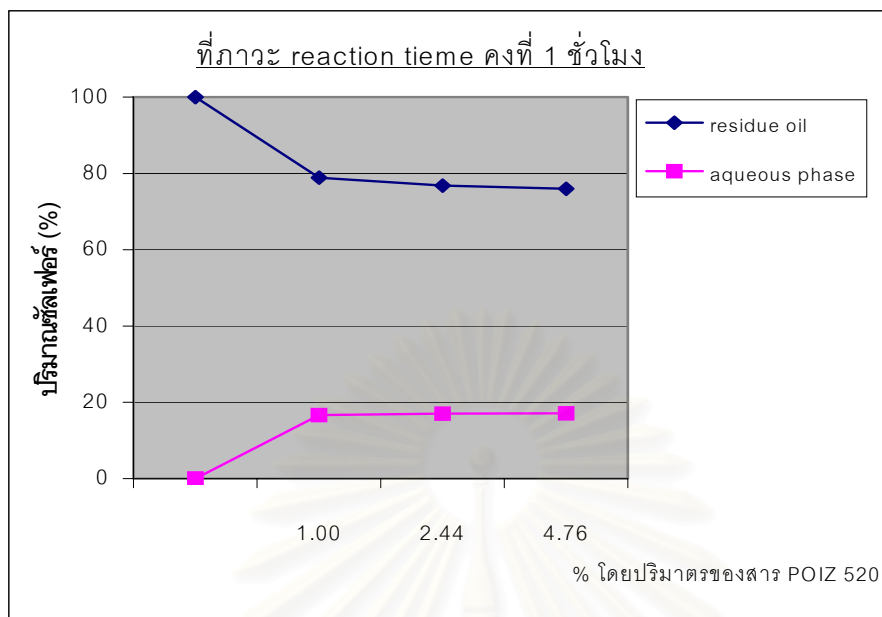
รูป 4.7a) แสดงปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์เทียบกับ % โดยปริมาตรของสาร NPOE ที่เติมเข้าไปในปฏิกิริยาออกซิเดชัน residue oil ด้วยสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ ที่มีปริมาณคลอรีน 5 % ที่เวลา 1 ชั่วโมง พบว่า ในภาวะที่ไม่ได้เติมสาร NPOE เข้าไปในปฏิกิริยาออกซิเดชัน นั่นคือ สาร NPOE = 0 % โดยปริมาตร ทำให้ปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์ใน residue oil ลดลงจากปริมาณ 100 % เหลือ 67 % และเมื่อมีการเติมสาร NPOE เข้าไปในปฏิกิริยาออกซิเดชัน ทำให้เกิดอิมัลชันขึ้นระหว่างชั้นของ residue oil กับชั้นของสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ เหมือนกับกรณีของปฏิกิริยาออกซิเดชัน residue oil โดยใช้สารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ที่มีปริมาณคลอรีน 10 % และทำให้ปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์ใน residue oil ลดลงจากปริมาณ 100 % เหลือ 30 % สามารถอธิบายได้ว่า การเติมสาร NPOE เข้าไปในปฏิกิริยาออกซิเดชัน residue oil มีการผลต่อการลดลงของปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์ใน residue oil ทำให้บางส่วนของสารประกอบซัลเฟอร์ใน residue oil ย้ายไปอยู่ในส่วนของอิมัลชันที่เกิดขึ้นระหว่างชั้นของ residue oil กับชั้นของสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ และย้ายไปอยู่ในส่วนของสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ที่มีสาร NPOE ปนอยู่ ทำให้ปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์ในอิมัลชันเพิ่มขึ้นเป็นปริมาณ 37 % และปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์ในส่วนของสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์เพิ่มขึ้นเป็นปริมาณ 18 %

ในกรณีนี้ อธิบายได้ว่า บางส่วนของสารประกอบซัลเฟอร์ใน residue oil สามารถย้ายเข้าไปในส่วนของสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์และอิมัลชันที่เกิดขึ้นมา เพราะว่า สารลดแรงตึงผิว NPOE เป็นสาร dispersing agent ที่ดีในสารประกอบไฮโดรคาร์บอนและสามารถเกิดสภาพของคอลลอยด์ขึ้นมาในระบบ สารลดแรงตึงผิว NPOE สามารถเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน residue oil ด้วยสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ โดยการเพิ่มพื้นที่ผิวของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ซึ่งจะเกิดส่วนที่เรียกว่า micelle ขึ้นมาในระบบ ในขณะที่ระบบปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ไม่มีสารลดแรงตึงผิว NPOE ปฏิกิริยาออกซิเดชันจะเกิดในอัตราที่ช้ากว่าเพราะปฏิกิริยาออกซิเดชันเกิดขึ้นในภาวะที่มีพื้นที่ผิวของการเกิดปฏิกิริยาน้อยกว่าหรือเกิดปฏิกิริยาขึ้นที่ระหว่างชั้นของ residue oil กับชั้นสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ หรือที่เรียกว่า inter-phase เท่านั้น

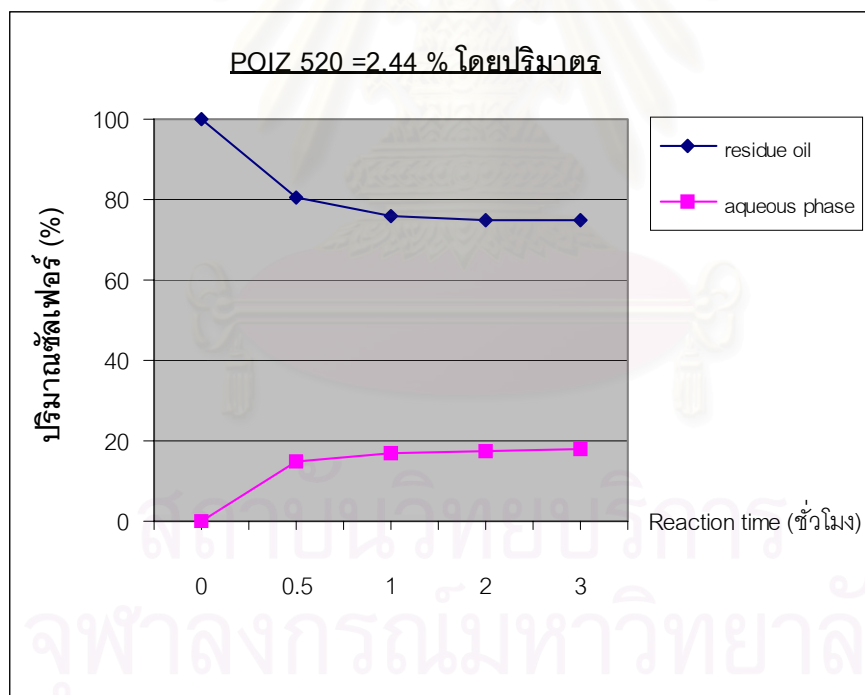
รูป 4.7b) แสดงปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์เทียบกับ reaction time ของปฏิกิริยาออกซิเดชัน residue oil โดยใช้สารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ที่มีปริมาณคลอรีน 5 % ในภาวะที่มีสารลดแรงตึงผิว NPOE 2.44 % โดยปริมาตร พบว่า ปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์ใน residue oil ลดลงอย่างมาก คือ ลดลงจากปริมาณ 100 % เหลือ 35 % ในช่วงเวลา 30 นาที และมีแนวโน้มคงที่เมื่อเวลามากกว่า 30 นาที และในส่วนของสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์และอิมัลชันที่เกิดขึ้น ทำให้ปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์เพิ่มขึ้นเป็นปริมาณ 17 % และ 36 % ตามลำดับในช่วงเวลา 30 นาที และมีแนวโน้มคงที่เมื่อเวลามากกว่า 30 นาที เช่นกัน นั่นแสดงว่า นั่นแสดงว่า สามารถใช้เวลาเพียง 30 นาที ในการทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน residue oil ได้อย่างสมบูรณ์ และการเพิ่มขึ้นของเวลาในช่วงเวลา 30 นาทีจนถึง 3 ชั่วโมง ไม่มีผลต่อการลดลงของปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์ใน residue oil

จากปฏิกิริยา พบว่า เมื่อมีการเติมสาร NPOE เข้าไปมีผลทำให้ residue oil บางส่วนเปลี่ยนรูปเป็นอิมัลชัน ทำให้เกิดการสูญเสีย residue oil และทำให้ค่า % yield ของ residue oil ลดลงอย่างมาก ซึ่งจากข้อมูลในตาราง พ11 สำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชัน residue oil โดยใช้สารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ที่มีปริมาณคลอรีน 5 % ร่วมกับสารลดแรงตึงผิว NPOE 2.44 % โดยปริมาตร ทำให้ค่า % yield ของ residue oil ลดลงเหลือ 54 % เปรียบเทียบกับค่า % yield ของปฏิกิริยาออกซิเดชัน residue oil โดยใช้เพียงสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ที่มีปริมาณคลอรีน 5 % ค่า % yield ของ residue oil ลดลงเหลือ 76 %

และสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของ residue oil ด้วยสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ที่มีปริมาณ 5 % ร่วมกับสารลดแรงตึงผิว anionic : POIZ 520 ซึ่งแสดงไว้ในตาราง พ12 โดยข้อมูลทั้งหมดสามารถนำมาแสดงเปรียบเทียบไว้ในรูป 4.8



4.8a) ปริมาณสารประกอบซัลเฟตเทียบกับ % โดยปริมาตรของสาร POIZ 520



4.8b) ปริมาณสารประกอบซัลเฟตเทียบกับ reaction time

รูป 4.8 ปริมาณสารประกอบซัลเฟตของปฏิกิริยาออกซิเดชัน residue oil ด้วยสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ที่มีปริมาณคลอรีน 5 % และสารลดแรงตึงผิว anionic : POIZ 520

จากปฏิกิริยาออกซิเดชันของ residue oil ด้วยสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ที่มีปริมาณคลอรีน 5 % ร่วมกับสารลดแรงตึงผิว anionic : POIZ 520 พบว่า จะไม่เกิดส่วนของอิมัลชันขึ้นระหว่างชั้นของ residue oil กับชั้นสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์

รูป 4.8a) แสดงปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์เทียบกับ % โดยปริมาตรของสาร POIZ 520 ที่เติมเข้าไปในปฏิกิริยาออกซิเดชัน residue oil ด้วยสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ที่มีปริมาณคลอรีน 5 % ที่เวลา 1 ชั่วโมง พบว่า เมื่อมีการเติมสาร POIZ 520 เข้าไปในปฏิกิริยาออกซิเดชัน ทำให้ปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์ใน residue oil ลดลงจากปริมาณ 100 % เหลือ 76 % และปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์ในส่วนของสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์เพิ่มขึ้นเป็นปริมาณ 17 % และมีแนวโน้มคงที่เมื่อเติม POIZ 520 ในปริมาณ 2.44 % โดยปริมาตร

รูป 4.8b) แสดงปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์เทียบกับ reaction time ของปฏิกิริยาออกซิเดชัน residue oil โดยใช้สารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ที่มีปริมาณคลอรีน 5 % ในภาวะที่มีสารลดแรงตึงผิว POIZ 520 ในปริมาณ 2.44 % โดยปริมาตร พบว่า ปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์ใน residue oil ลดลงจากปริมาณ 100 % เหลือ 77 % และปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์ในสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์เพิ่มขึ้นเป็นปริมาณ 17 % ในช่วงเวลา 1 ชั่วโมง โดยมีแนวโน้มคงที่เมื่อเวลามากกว่า 1 ชั่วโมง นั่นแสดงว่า สามารถใช้เวลา 1 ชั่วโมงในการทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน residue oil ได้อย่างสมบูรณ์ และการเพิ่มขึ้นของเวลาในช่วงเวลา 1 ชั่วโมง จนถึง 3 ชั่วโมง ไม่มีผลต่อการลดลงของปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์ใน residue oil

เมื่อพิจารณาค่า % yield ของปฏิกิริยาออกซิเดชัน จากข้อมูลในตาราง พ12 พบว่า เมื่อมีการเติมสาร POIZ 520 เข้าไปในปฏิกิริยาออกซิเดชัน มีผลทำให้ค่า % yield ของ residue oil ลดลงเหลือ 94 %

เมื่อเปรียบเทียบการใช้สารลดแรงตึงผิวในปฏิกิริยาออกซิเดชัน residue oil ระหว่างการใช้สาร POIZ 520 (anionic) กับสาร NPOE (nonionic) พบว่า การใช้สาร NPOE มีผลทำให้ปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์ใน residue oil ลดลงได้มากกว่าการใช้สาร POIZ 520 เพราะว่าการใช้สาร NPOE ทำให้บางส่วนของ residue oil เปลี่ยนรูปเป็นอิมัลชัน ทำให้สาร

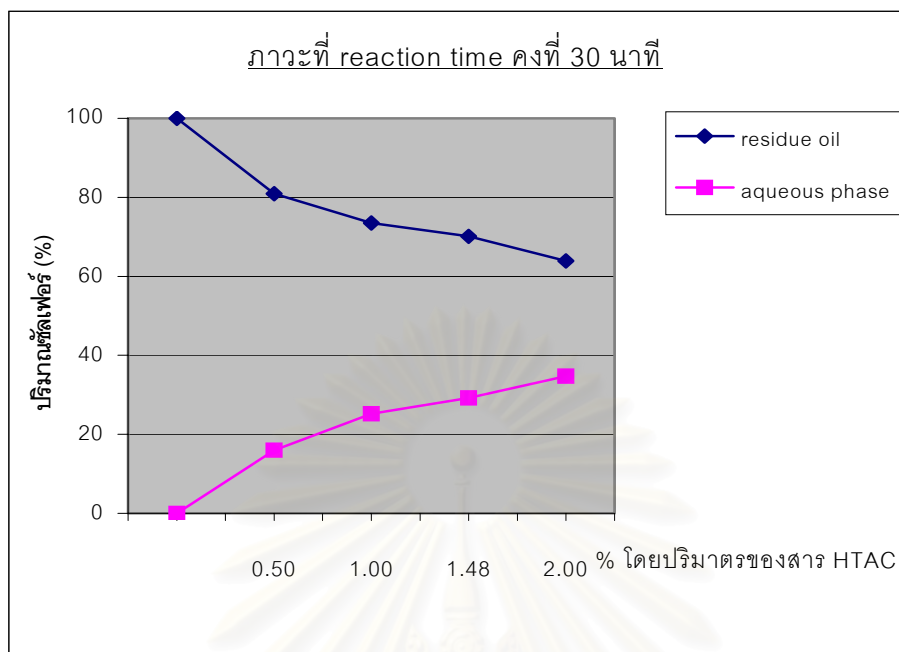
ประกอบซัลเฟอร์ใน residue oil ย้ายไปอยู่ในส่วนของอิมัลชันที่เกิดขึ้น มีผลทำให้สารประกอบซัลเฟอร์ใน residue oil ลดลง แต่จะทำให้ค่า % yield ของ residue oil ลดลงอย่างมากด้วย

สำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของ residue oil ด้วยสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ที่มีปริมาณคลอรีน 5 % ร่วมกับสารลดแรงตึงผิว cationic : HTAC ซึ่งแสดงไว้ในตาราง ๗13 โดยข้อมูลทั้งหมดสามารถนำมาแสดงเปรียบเทียบไว้ในรูป 4.9

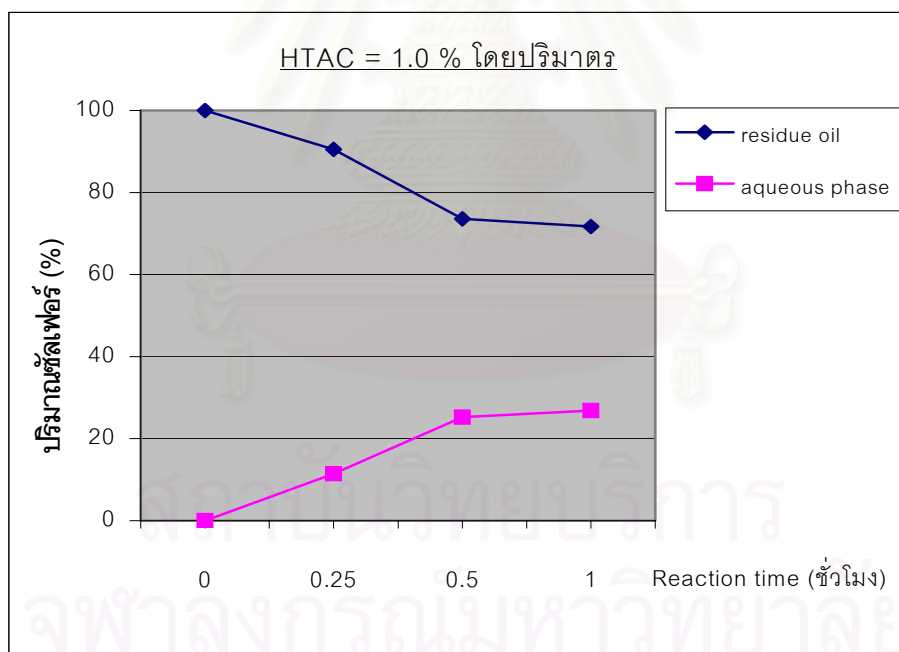
จากปฏิกิริยาออกซิเดชันพบว่า การทดลองไม่สามารถเติมสาร HTAC เข้าไปในปฏิกิริยาออกซิเดชันในปริมาณมากกว่า 2 % โดยปริมาตรได้ และไม่สามารถใช้เวลานานในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันมากกว่า 1 ชั่วโมง เพราะว่าระบบของปฏิกิริยาออกซิเดชันเปลี่ยนรูปเป็นคอลลอยด์ทั้งหมด และทำให้ไม่สามารถแยกชั้นของ residue oil ออกจากชั้นของสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ได้

รูป 4.9a) แสดงปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์เทียบกับ % โดยปริมาตรของสาร HTAC ที่เติมเข้าไปในปฏิกิริยาออกซิเดชัน residue oil ด้วยสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ที่มีปริมาณคลอรีน 5 % ที่เวลา 30 นาที พบว่า เมื่อมีการเติมสาร HTAC เข้าไปในปฏิกิริยาออกซิเดชัน ทำให้ปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์ใน residue oil ลดลงจากปริมาณ 100 % เหลือ 64 % และปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์ในส่วนของสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์เพิ่มขึ้นเป็นปริมาณ 35 %

รูป 4.9b) แสดงปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์เทียบกับ reaction time ของปฏิกิริยาออกซิเดชัน residue oil โดยใช้สารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ที่มีปริมาณคลอรีน 5 % ในภาวะที่มีสารลดแรงตึงผิว HTAC ในปริมาณ 1.0 % โดยปริมาตร พบว่า ปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์ใน residue oil ลดลงจากปริมาณ 100 % เหลือ 71 % และทำให้ปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์ในสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์เพิ่มขึ้นเป็นปริมาณ 27 % ในช่วงเวลา 30 นาที โดยมีแนวโน้มคงที่เมื่อเวลามากกว่า 30 นาที นั่นแสดงว่า สามารถใช้เวลา 30 นาที ในการทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน residue oil ได้



4.9a) ปริมาณสารประกอบซัลเฟตเทียบกับ % โดยปริมาตรของสาร HTAC

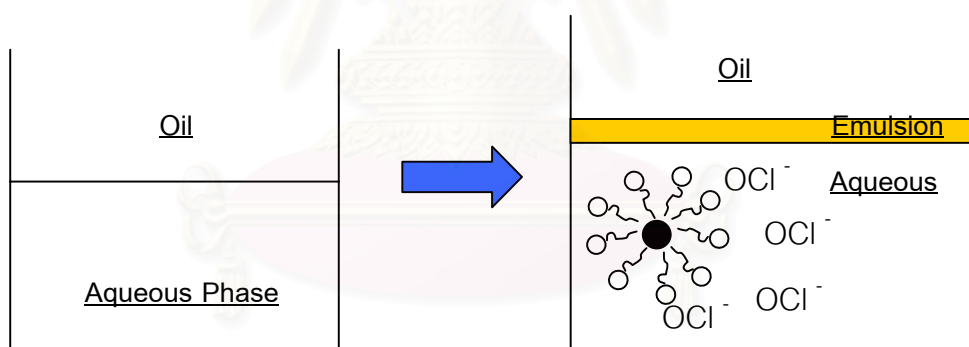


4.9b) ปริมาณสารประกอบซัลเฟตเทียบกับ reaction time

รูป 4.9 ปริมาณสารประกอบซัลเฟตของปฏิกิริยาออกซิเดชัน residue oil ด้วยสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ที่มีปริมาณคลอรีน 5 % และสารลดแรงตึงผิว cationic : HTAC

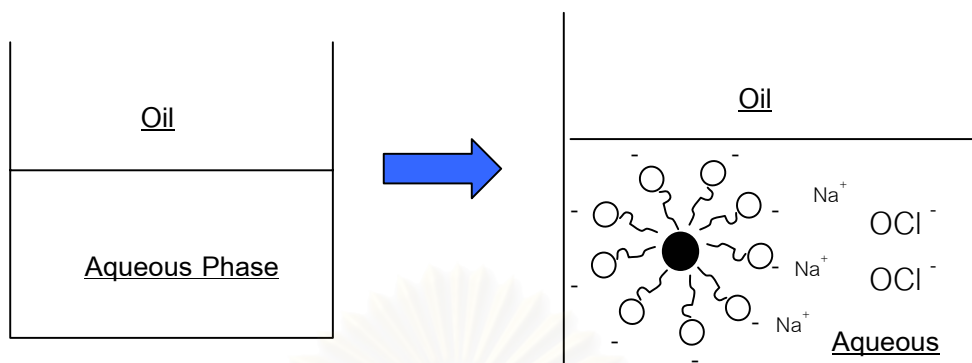
เมื่อพิจารณาค่า % yield ของปฏิกิริยาออกซิเดชัน จากข้อมูลในตาราง ผ13 พบว่าการเติมสาร HTAC เข้าไปในปฏิกิริยาออกซิเดชัน ทำให้ค่า % yield ของ residue oil ลดลงเหลือ 81 % เนื่องจากบางส่วนของ residue oil ย้ายเข้าไปในส่วน of สารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ และทำให้ปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์ที่มีอยู่ใน residue oil ย้ายเข้าไปในส่วน of สารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ด้วย อธิบายได้ว่าสาร HTAC ที่เติมเข้าไปในระบบนั้นทำให้เกิดคอลลอยด์ขึ้นในปฏิกิริยาออกซิเดชัน และข้อจำกัดด้านเทคนิคการแยกชั้น residue oil ออกจากชั้นสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ ที่ไม่สามารถแยกออกจากกันได้ทั้งหมด ทำให้ค่า % yield ของ residue oil ลดลง

สำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของ residue oil ด้วยสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ ร่วมกับสารลดแรงตึงผิว 3 ชนิด ได้แก่ nonionic : NPOE , anionic : POIZ 520, cationic : HTAC สามารถแสดงเปรียบเทียบการใช้สารลดแรงตึงผิวทั้งสามชนิดดังแสดงในรูป 4.10

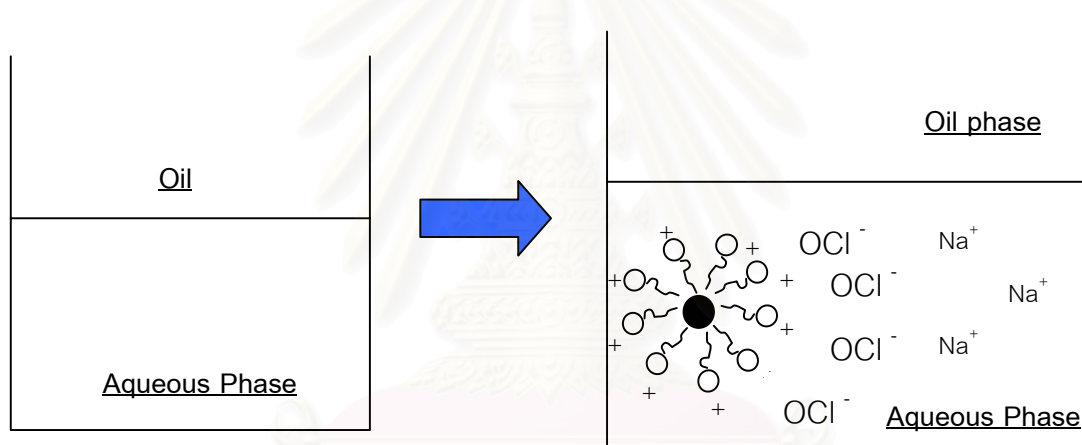


a) การกระจายตัวของ residue oil ในภาวะที่มีสารลดแรงตึงผิว nonionic s

รูป 4.10 การกระจายตัวของ residue oil ในปฏิกิริยาออกซิเดชัน ด้วยสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ร่วมกับสารลดแรงตึงผิว



b) การกระจายตัวของ residue oil ในภาวะที่มีสารลดแรงตึงผิว anionic



c) การกระจายตัวของ residue oil ในภาวะที่มีสารลดแรงตึงผิว cationic

รูป 4.10 การกระจายตัวของ residue oil ในปฏิกิริยาออกซิเดชัน ด้วยสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ร่วมกับสารลดแรงตึงผิว

1. สารลดแรงตึงผิว Nonionic ; NPOE

เมื่อพิจารณาปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์ใน residue oil พบว่า ปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์ใน residue oil ลดลงอย่างมาก โดยลดลงมากกว่าการใช้สารลดแรงตึงผิวชนิด anionic และ cationic และเมื่อพิจารณาค่า % yield ของ residue oil หลังจากเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันแล้ว พบว่า ค่า % yield ลดลงอย่างมากด้วย โดยลดลงมากกว่าการใช้สารลดแรง

ตั้งผิวชนิด anionic และ cationic เนื่องจากบางส่วนของ residue oil เปลี่ยนรูปเป็นอิมัลชันที่เกิดขึ้นระหว่างชั้น residue oil กับชั้นสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรด์ ปริมาณสารประกอบซัลเฟตใน residue oil ที่ลดลงอย่างมากเพราะบางส่วนของสารประกอบซัลเฟตย้ายเข้าไปในส่วนของอิมัลชันที่เกิดขึ้น และเข้าไปในส่วนของสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรด์ที่มีสาร NPOE ปนอยู่ เป็นผลทำให้ปริมาณสารประกอบซัลเฟตในอิมัลชันและในสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรด์เพิ่มขึ้น

ส่วนของอิมัลชันที่เกิดขึ้น สามารถอธิบายได้ว่า การเติมสาร NPOE เข้าไปในปฏิกิริยาออกซิเดชัน residue oil กับสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรด์ ภายใต้ภาวะที่อุณหภูมิของปฏิกิริยามากกว่าจุด cloud point จะทำให้ residue oil มีแนวโน้มที่จะเกิดเป็นกระจายตัวมันเองเกิดเป็น coacervate phase หรือเกิดอิมัลชันขึ้นนั่นเอง ดังแสดงในรูป 4.10a)

2. สารลดแรงตึงผิว Anionic ; POIZ 520

จากผลการทดลอง การเติมสาร POIZ 520 เข้าไปในปฏิกิริยาออกซิเดชัน residue oil พบว่าปริมาณสารประกอบซัลเฟตใน residue oil ลดลงได้น้อย เมื่อเปรียบเทียบการใช้สารลดแรงตึงผิวชนิด nonionic และ cationic พบว่าการใช้สาร POIZ 520 ทำให้ปริมาณสารประกอบซัลเฟตลดลงได้น้อยที่สุด และเมื่อพิจารณาค่า % yield ของ residue oil หลังจากเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน พบว่า ค่า % yield ของ residue oil ลดลงเพียงเล็กน้อย ทำให้ได้ค่า % yield หลังจากเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันมีค่ามากที่สุด เพราะว่าไม่มีส่วนของ residue oil ย้ายเข้าไปในส่วน of สารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรด์ และไม่เกิดส่วนของอิมัลชันหรือ coacervate phase ขึ้นระหว่างชั้นของ residue oil กับชั้นของสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรด์

การเติมสาร POIZ 520 เข้าไปในปฏิกิริยาออกซิเดชันเป็นผลให้เกิด normal micelle ขึ้นในชั้นของสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรด์ ดังแสดงในรูป 4.10b) ซึ่งจากรูปดังกล่าว เพราะอิทธิพลของลบของสารลดแรงตึงผิวชนิด anionic ที่มีต่อ Na^+ ในชั้นของสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรด์ ทำให้เกิดเป็นลักษณะของ counter pair ion ขึ้น ทำให้โอกาสที่ OCI

จะเข้าไปออกซิไดซ์ residue oil มีโอกาสน้อยมาก และเป็นผลทำให้ปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์ใน residue oil ลดลงได้น้อย และค่า % yield ของ residue oil ลดลงได้น้อยด้วย

3. สารลดแรงตึงผิว Cationic ; HTAC

จากผลการทดลอง การเติมสาร HTAC เข้าไปในปฏิกิริยาออกซิเดชัน residue oil เมื่อเปรียบเทียบกับการใช้สารลดแรงตึงผิวชนิด nonionic และ anionic พบว่า ปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์ใน residue oil ลดลงในปริมาณที่มากกว่าการใช้สารลดแรงตึงผิวชนิด anionic แต่น้อยกว่าการใช้สารลดแรงตึงผิวชนิด nonionic และเมื่อพิจารณาค่า % yield ของ residue oil ที่ลดลงหลังจากเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน พบว่า % yield ของ residue oil ลดลงได้ในระดับหนึ่ง และเมื่อเปรียบเทียบกับการใช้สารลดแรงตึงผิวชนิด nonionic และ anionic พบว่า ค่า % yield จะมีค่ามากกว่าค่า % yield ที่ได้รับจากการใช้สารลดแรงตึงผิวชนิด nonionic แต่จะมีค่าน้อยกว่าค่า % yield ที่ได้รับจากการใช้สารลดแรงตึงผิวชนิด anionic

จากที่กล่าวมาทั้งหมด สามารถอธิบายการเติมสาร HTAC เข้าไปในปฏิกิริยาออกซิเดชัน ทำให้เกิด normal micelle ขึ้นในสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ ดังแสดงในรูป 4.10c) ซึ่ง normal micelles ที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาออกซิเดชันดังกล่าว จะมีความเสถียรโดยอิทธิพลอันอ่อนของสาร cationic ที่มีต่อไอออน OCI^- ในสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ ซึ่งไอออน OCI^- ที่มีขนาดใหญ่กว่าไอออน Na^+ และมีค่า electronegativity; EN มากกว่า จะทำให้เกิดเป็นลักษณะของ ionic interaction และเกิดเป็น normal micelle ที่เสถียร โดย normal micelle ที่เสถียรดังกล่าวสามารถทำให้บางส่วนของ residue oil ย้ายเข้าไปในส่วนของสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์และถูกออกซิไดซ์ เป็นผลทำให้ค่า % yield ของ residue oil หลังจากเกิดปฏิกิริยามีค่าน้อยกว่าการใช้สารลดแรงตึงผิวชนิด anionic และจะมากกว่าการใช้สารลดแรงตึงผิวชนิด nonionic ในปฏิกิริยาออกซิเดชัน จากที่กล่าวมาทั้งหมดสามารถสรุปผลการใช้สารลดแรงตึงผิวทั้งสามชนิดได้ ดังแสดงไว้ในตาราง 4.1

ตาราง 4.1 การเปรียบเทียบการใช้สารลดแรงตึงผิวในปฏิกิริยาออกซิเดชัน
residue oil

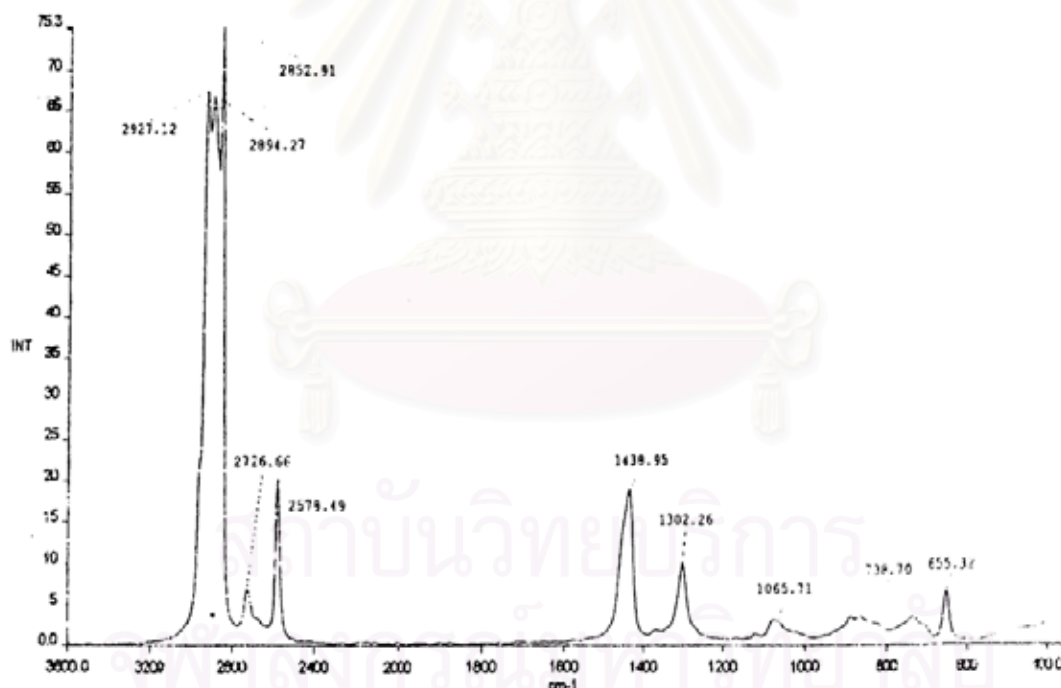
ชนิดของสารลดแรงตึงผิว	ปริมาณสารประกอบ ซัลเฟอร์ที่ลดลง	% yield ของ residue oil ที่ลดลงหลังจากเกิดปฏิกิริยา
	ปริมาณตั้งต้น 100 %	เริ่มต้น 100 %
Nonionic	ลดลงเหลือ 34 %	% yield ลดลงเหลือ 54 %
Anionic	ลดลงเหลือ 77 %	% yield ลดลงเหลือ 94 %
Cationic	ลดลงเหลือ 64 %	% yield ลดลงเหลือ 81 %

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

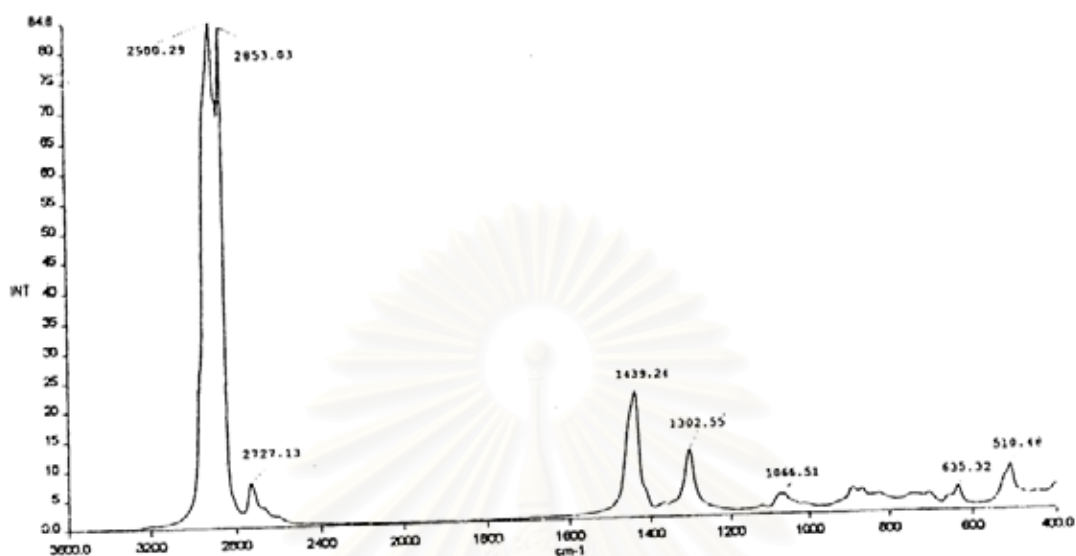
4.2 การวิเคราะห์โครงสร้างของสารประกอบซัลเฟอร์

4.2.1 สารประกอบซัลเฟอร์ใน residue oil

เพื่อเป็นการพิสูจน์ว่าโทอลใน residue oil เปลี่ยนเป็นไคซัลไฟด์ ซัลฟอกไซด์และซัลโฟน เมื่อทำปฏิกิริยาออกซิเดชันกับสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ จึงได้มีการจำลองการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารมาตรฐาน 1-dodecanthiol (10 มล.) ในตัวทำละลายเฮกเซน (40 มล.) โดยใช้สารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ที่มีปริมาณคลอรีน 5 % ที่เวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นใช้เทคนิค Raman Spectroscopy วิเคราะห์สารมาตรฐาน 1-dodecanthiol ก่อนและหลังทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน ซึ่งผลการวิเคราะห์แสดงดังในรูป 4.11 และ 4.12 ตามลำดับ



รูป 4.11 Raman spectrum ของสารมาตรฐาน 1-dodecanthiol ก่อนทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน

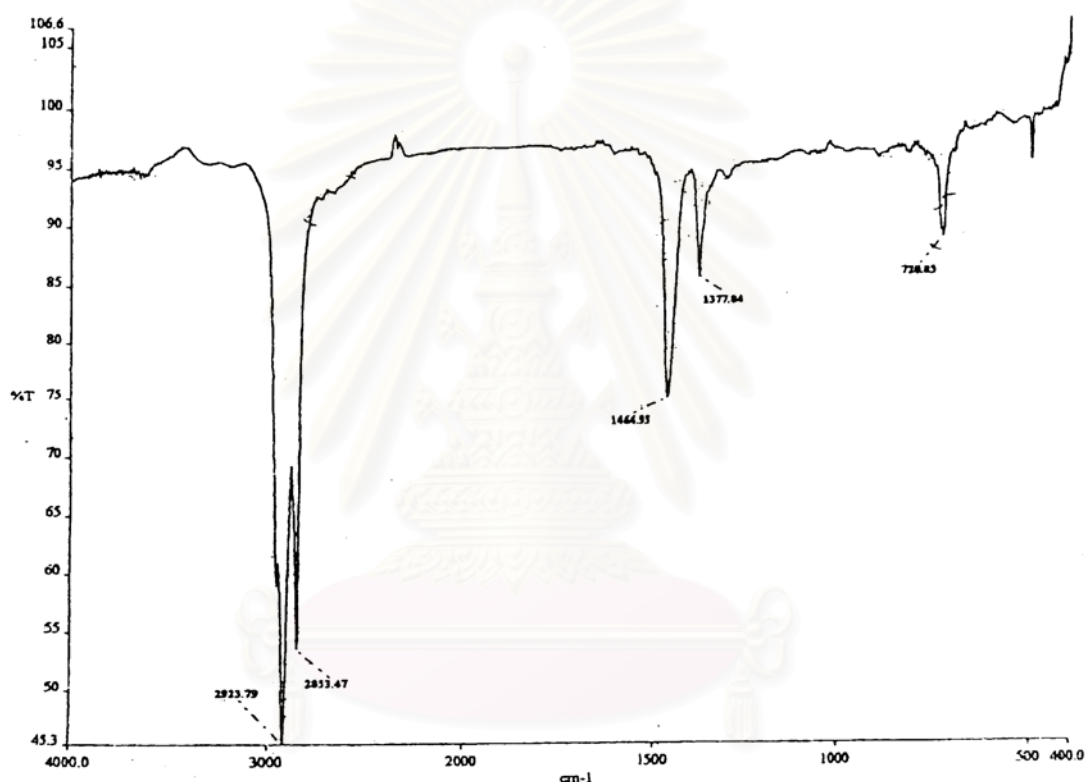


รูป 4.12 Raman spectrum ของสารมาตรฐาน 1-dodecanthiol หลังทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน

รูป 4.11 แสดง Raman spectrum ของสารมาตรฐาน 1-dodecanthiol (n R – SH) ซึ่งแสดงถึงการดูดกลืน S – H stretching ที่ wave number 2578 cm^{-1} และ C – S stretching ที่ wave number 655 cm^{-1} ซึ่งสอดคล้องกับค่า wave number ของสารประกอบ aliphatic thiol (aliphatic mercaptans) และ thiophenols ในสถานะของเหลวหรือสารละลาย ซึ่งแสดงการดูดกลืน S – H stretching ในช่วง $2600 - 2550\text{ cm}^{-1}$ และค่า C – S stretching ในช่วง $700 - 600\text{ cm}^{-1}$ (27)

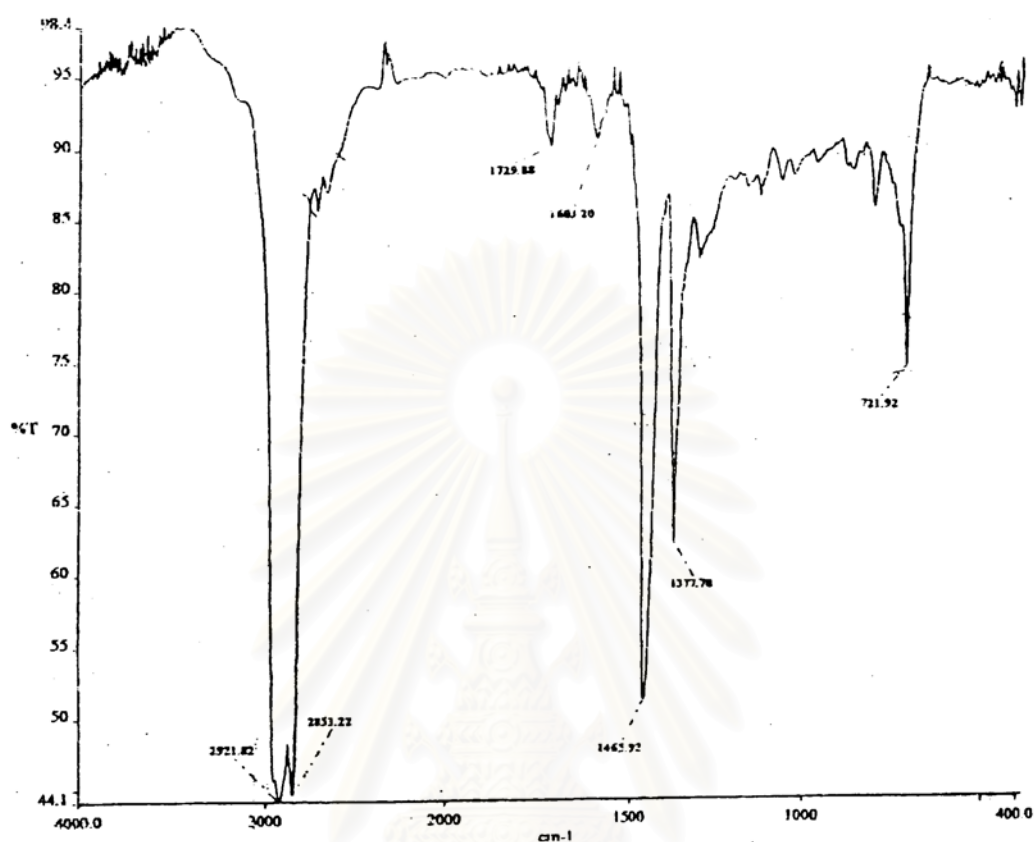
รูป 4.12 แสดง Raman spectrum ของสารมาตรฐาน 1-dodecanthiol หลังทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน พบว่าที่ wave number 510 cm^{-1} แสดงถึง S – S stretching ของไดซัลไฟด์ ซึ่งสอดคล้องกับค่า S – S stretching ของไดซัลไฟด์ที่แสดงในช่วง $500 - 400\text{ cm}^{-1}$ และที่ wave number 635 cm^{-1} แสดงถึง C – S stretching ซึ่งสอดคล้องกับค่า C – S stretching ของสารประกอบไดซัลไฟด์ที่แสดงในช่วง $700 - 630\text{ cm}^{-1}$ นั้นหมายความว่าสารมาตรฐาน 1-dodecanthiol เปลี่ยนเป็นไดซัลไฟด์ (27)

จากปฏิกิริยาออกซิเดชันของ residue oil โดยใช้สารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ที่มีปริมาณคลอรีน 5 % ที่เวลา 1 ชั่วโมง สารประกอบซัลเฟอร์ที่เปลี่ยนแปลงหลังจากทำปฏิกิริยา จะถูกวิเคราะห์โดยเทคนิค FTIR และเทคนิค Raman spectroscopy ซึ่งผลการวิเคราะห์ แสดงในรูป 4.13 และ 4.14 ตามลำดับ



รูป 4.13a) Infrared spectrum ของ residue oil ก่อนทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

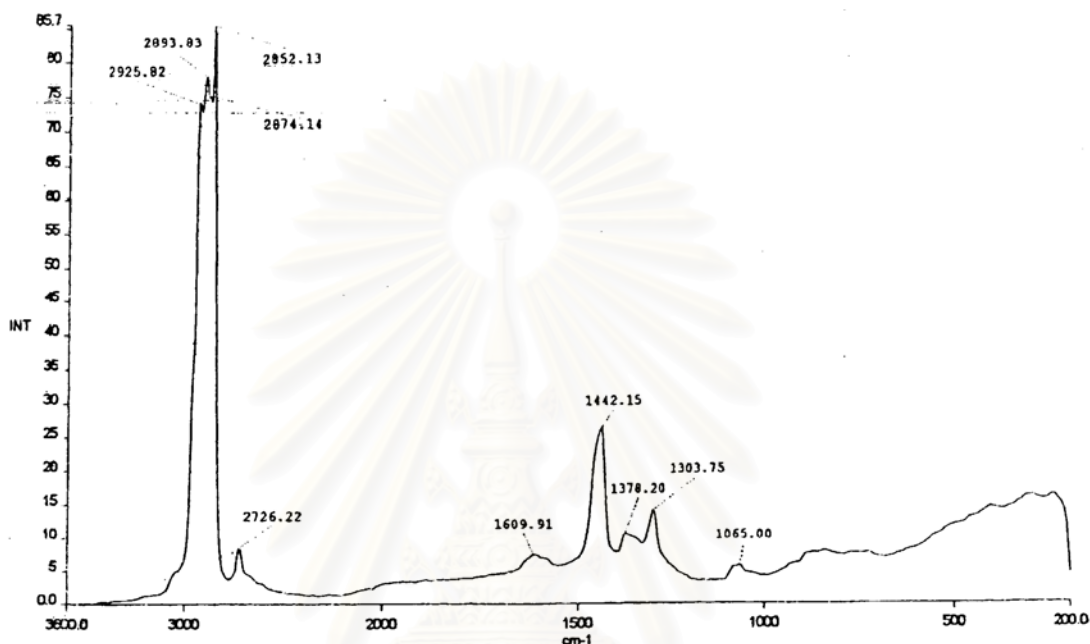


รูป 4.13b) Infrared spectrum ของ residue oil หลังทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยใช้สารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ที่มีปริมาณคลอรีน 5 % ที่เวลา 1 ชั่วโมง

รูป 4.13a) แสดง infrared spectrum ของ residue oil ก่อนทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน พบว่า แสดงการเกิด S – H stretching ที่ wave number 2590-2560 cm^{-1} และแสดง C – S stretching (Ar – SH) ปรากฏอยู่ในช่วง 721 cm^{-1}

รูป 4.13b) แสดง infrared spectrum ของ residue oil หลังทำปฏิกิริยาออกซิเดชันกับสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ที่มีปริมาณคลอรีน 5 % ที่เวลา 1 ชั่วโมง พบว่าที่ wave number 510 และ 517 cm^{-1} แสดงถึง S – S stretching ของ Me – S – S – Me และ PhCH_2 – S – S – CH_2Ph ตามลำดับ ที่ wave number 721 cm^{-1} แสดงถึง C – S stretching ของไทออล และที่ wave number ในช่วง 2590-2560 cm^{-1} แสดงถึง S – H stretching ของไทออลใน

residue oil นั้นแสดงว่า บางส่วนของโทออลใน residue oil เปลี่ยนเป็นไคซัลไฟด์ได้ และมีบางส่วนที่ยังไม่เกิดการเปลี่ยนแปลง



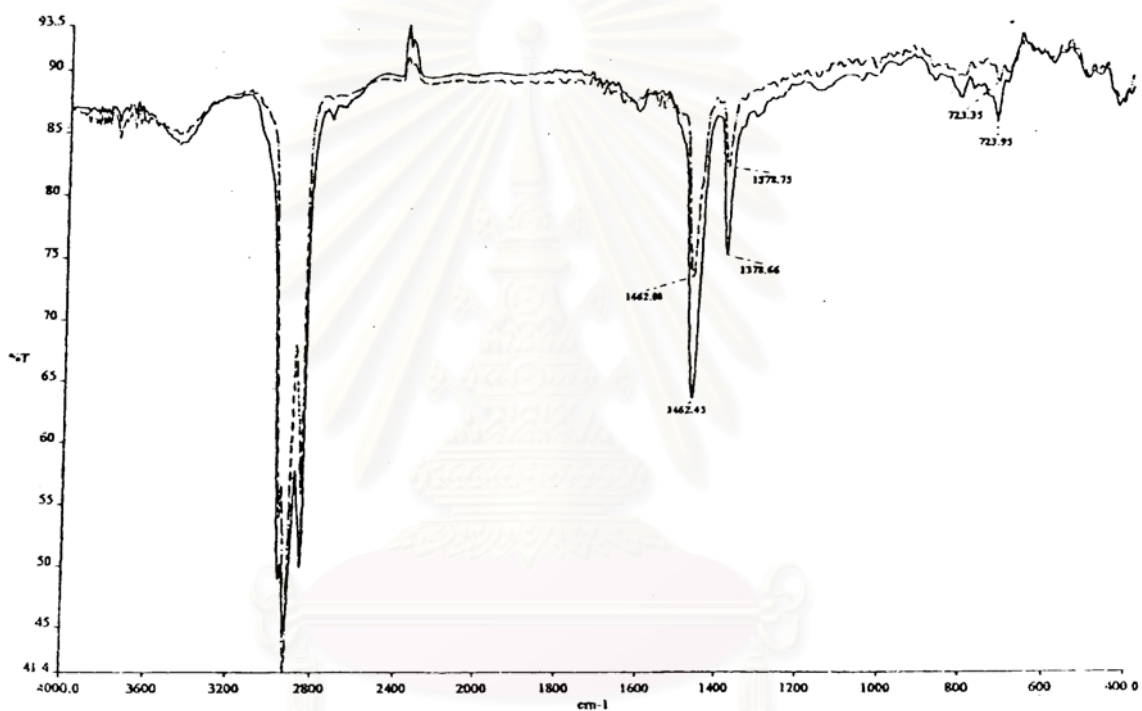
รูป 4.14 Raman spectrum ของ residue oil หลังทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยใช้สารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ที่มีปริมาณคลอรีน 5 % ที่เวลา 1 ชั่วโมง

รูป 4.14 แสดง Raman spectrum ของ residue oil หลังทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยใช้สารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ที่มีปริมาณคลอรีน 5 % พบว่าที่ spectrum ที่ wave number 1065 cm^{-1} แสดงถึง S = O stretching ของซัลฟอกไซด์ใน residue oil ซึ่งสารประกอบ alkyl sulfoxide และ aryl sulfoxides ในสถานะของเหลวหรือสารละลายจะแสดงการดูดกลืนอย่างมากที่ wave number ในช่วง $1070\text{--}1030\text{ cm}^{-1}$ (27) และพบว่าที่ wave number 1303 cm^{-1} แสดงถึง SO_2 stretching ของซัลโฟน ซึ่งซัลโฟนจะแสดงการดูดกลืนอย่างมากที่ wave number $1350\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ และที่ wave number $1160\text{--}1120\text{ cm}^{-1}$ (27)

นั่นหมายความว่า จากปฏิกิริยาออกซิเดชันโทออลใน residue oil สามารถเปลี่ยนเป็นลฟอกไซด์และซัลโฟนได้

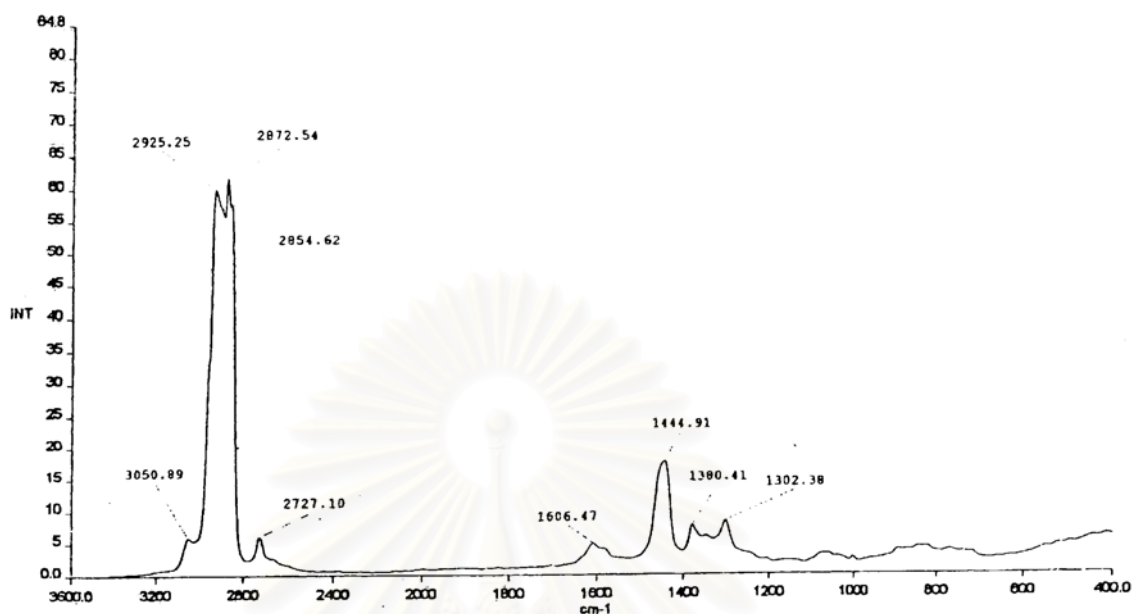
4.2.2 สารประกอบซัลเฟอร์ใน sour gas oil

จากปฏิกิริยาออกซิเดชันของ sour gas oil ด้วยสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ที่มีปริมาณคลอรีน 5 % สารประกอบซัลเฟอร์ใน sour gas oil ทั้งก่อนและหลังทำปฏิกิริยา จะถูกวิเคราะห์โดยใช้เทคนิค FTIR และ Raman spectroscopy ซึ่งผลการวิเคราะห์ sour gas oil แสดงในรูป 4.15 และ 4.16 ตามลำดับ



..... infrared spectrum ของ sour gas oil ก่อนทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน
 _____ infrared spectrum ของ sour gas oil หลังทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน ด้วยสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ที่มีปริมาณคลอรีน 5 % ในภาวะที่มีสาร NPOE ที่ 2.5 % โดยปริมาตร

รูป 4.15 Infrared spectrum ของ sour gas oil.



รูป 4.16 Raman spectrum ของ sour gas oil หลังทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ที่มีปริมาณคลอรีน 5 % ในภาวะของ NPOE ที่ 2.5 % โดยปริมาตร ที่เวลา 1 ชั่วโมง

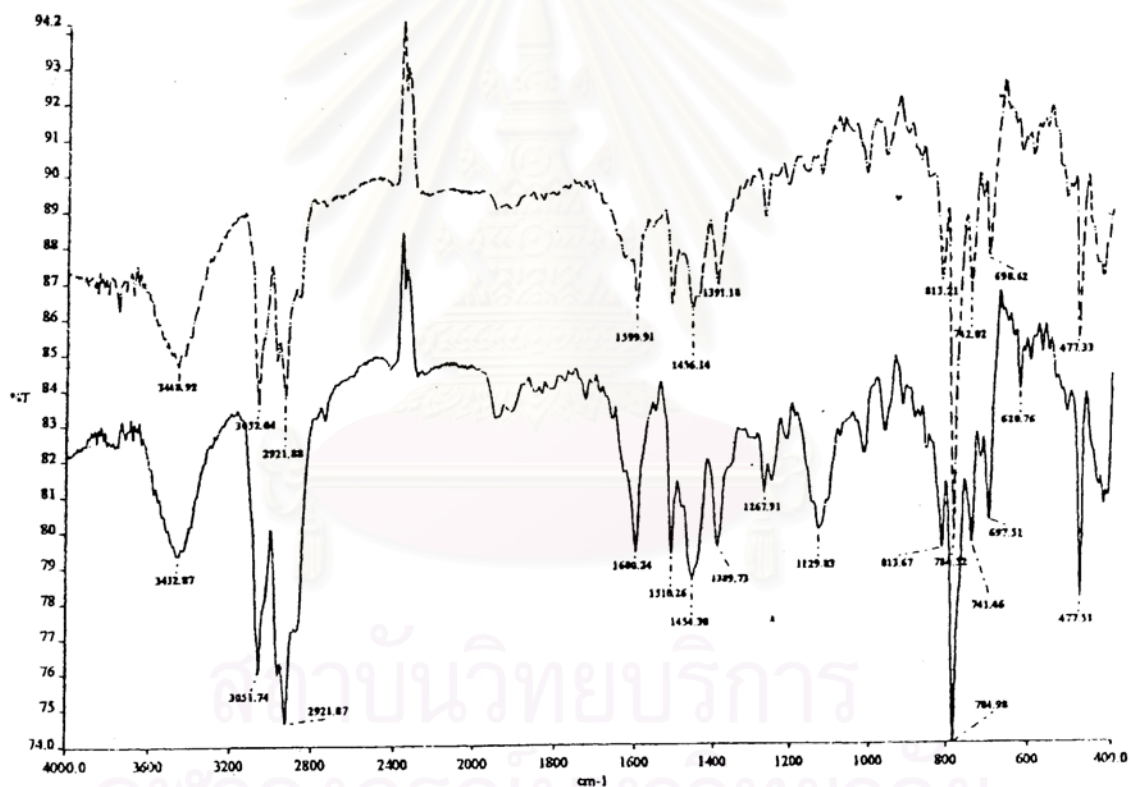
รูป 4.15 แสดง infrared spectrum ของ sour gas oil ก่อนและหลังทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ที่มีปริมาณคลอรีน 5 % พบว่า spectrum ทั้งสอง แสดงค่า wave number ที่มีความใกล้เคียงกัน โดยที่ spectrum ของ sour gas oil ก่อนทำปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ wave number 2590 cm^{-1} แสดงถึง S-H stretching ของไทออลใน sour gas oil และ spectrum ของ sour gas oil หลังทำปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ wave number 2590 cm^{-1} แสดงการลดลงของ peak ดังกล่าว นั้นหมายความว่าไทออลใน sour gas oil มีค่าลดลง โดยเปลี่ยนรูปเป็นสารประกอบซัลเฟอร์ชนิดอื่น ซึ่งอาจเปลี่ยนรูปเป็นไคซัลไฟด์และซัลโฟน

รูป 4.16 แสดง Raman spectrum ของ sour gas oil หลังทำปฏิกิริยาออกซิเดชันด้วยสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ที่มีปริมาณคลอรีน 5 % พบว่าที่ wave number 1302 cm^{-1} แสดงถึง SO_2 stretching ซึ่งในส่วนนี้เกิดขึ้นจาก asymmetric และ symmetric ที่ใกล้ 1300 cm^{-1} นั้นหมายความว่า บางส่วนของไทออลใน sour gas oil สามารถเปลี่ยนรูปเป็นซัลโฟน

และที่ wave number 1380 cm^{-1} แสดงถึง S = O stretching ของซัลโฟเนต นั้นหมายความว่า บางส่วนของไทออลสามารถเปลี่ยนรูปเป็นซัลโฟเนตได้

4.2.3 สารประกอบซัลเฟอร์ใน pyrolysis gas oil

จากปฏิกิริยาออกซิเดชันของ pyrolysis gas oil ด้วยสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ ที่มีปริมาณคลอรีน 5 % สารประกอบซัลเฟอร์ใน pyrolysis gas oil ทั้งก่อนและหลังทำปฏิกิริยา จะถูกวิเคราะห์โดยใช้เทคนิค FTIR ซึ่งผลการวิเคราะห์แสดงในรูป 4.17



----- infrared spectrum ของ pyrolysis gas oil ก่อนทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน

————— infrared spectrum ของ pyrolysis gas oil หลังทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน ด้วยสารละลาย

โซเดียมไฮโปคลอไรต์ที่มีปริมาณคลอรีน 5 % ในภาวะที่มีสาร NPOE ที่ 2.5 % โดยปริมาตร

รูป 4.17 Infrared spectrum ของ pyrolysis gas oil.

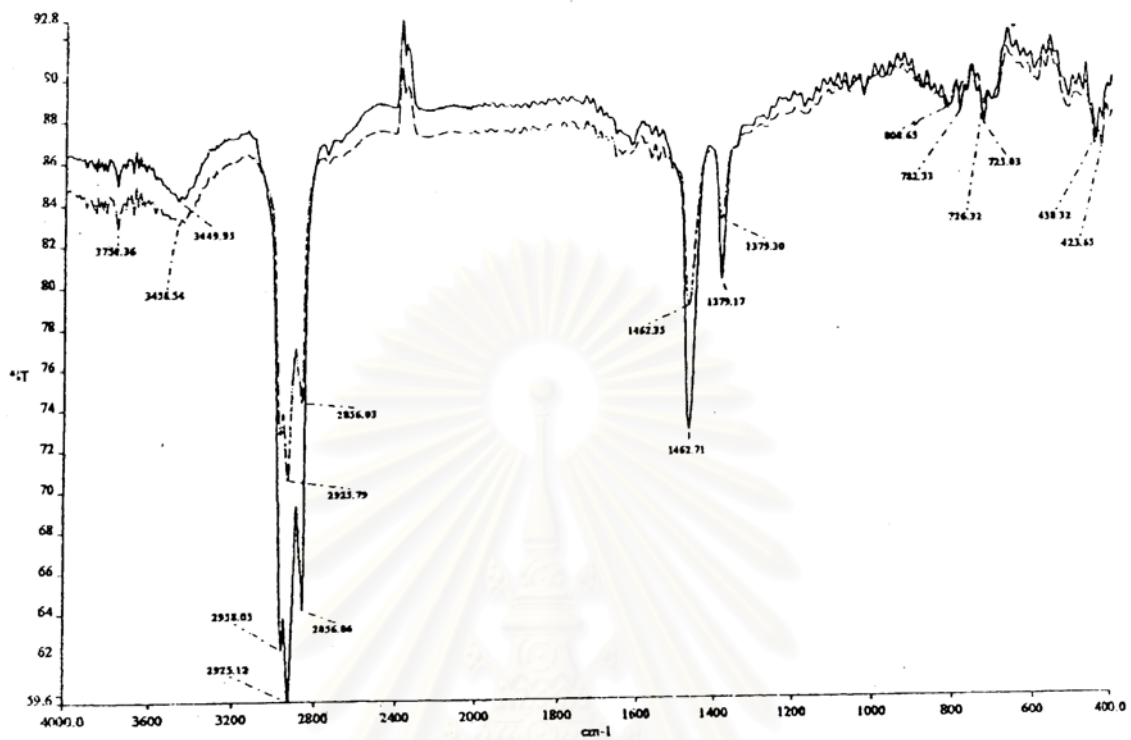
รูป 4.17 แสดง infrared spectrum ของ pyrolysis gas oil ก่อนและหลังทำปฏิกิริยาออกซิเดชันด้วยสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ที่มีปริมาณคลอรีน 5 % ในภาวะที่มีสาร NPOE ที่ 2.5 % โดยปริมาตรในเวลา 1 ชั่วโมง spectrum ทั้งสองแสดงถึงค่า wave number ที่คล้ายกัน จุดที่แตกต่างกัน คือ spectrum ของ pyrolysis gas oil หลังทำปฏิกิริยาออกซิเดชันแล้วที่ wave number 620 cm^{-1} แสดงถึง C – S stretching ของไคซัลไฟด์ แต่ที่ spectrum ของ pyrolysis gas oil ก่อนทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน จะไม่เกิด spectrum ดังกล่าวขึ้น นั่นแสดงว่า ไทออลใน pyrolysis gas oil สามารถเปลี่ยนเป็นไคซัลไฟด์

4.2.4 สารประกอบซัลเฟอร์ใน kerosene

จากปฏิกิริยาออกซิเดชันของ kerosene ด้วยสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ที่มีปริมาณคลอรีน 5 % สารประกอบซัลเฟอร์ใน kerosene ทั้งก่อนและหลังทำปฏิกิริยา จะถูกวิเคราะห์โดยใช้เทคนิค FTIR และ Raman spectroscopy ซึ่งผลการวิเคราะห์แสดงในรูป 4.18 และ 4.19 ตามลำดับ

รูป 4.18 แสดง infrared spectrums ของ kerosene ก่อนและหลังทำปฏิกิริยาออกซิเดชันกับสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ที่มีปริมาณคลอรีน 5 % ในภาวะที่มีสาร NPOE ที่ 2.5 % โดยปริมาตรในเวลา 1 ชั่วโมง ทั้งสองสเปกตรัมมีความคล้ายคลึงกัน เพราะว่า ใน kerosene มีปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์เพียงเล็กน้อยเท่านั้นที่เกิดการเปลี่ยนแปลงหลังจากทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน ดังนั้นความแตกต่างของ spectrum จึงพิจารณาได้ยาก

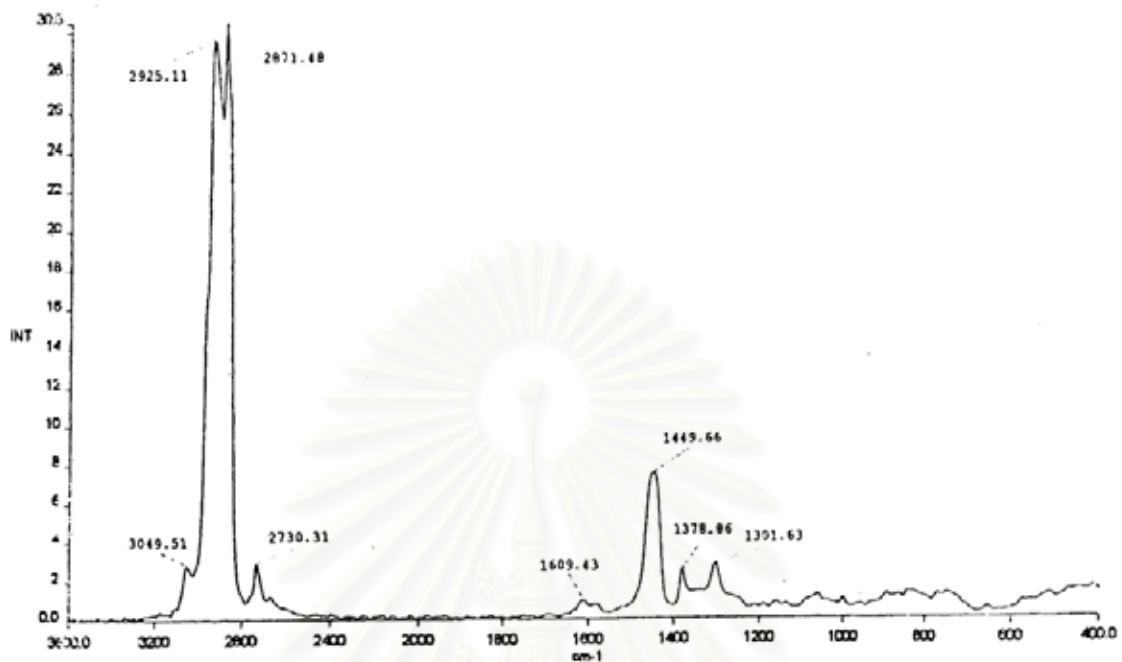
รูป 4.19 แสดง Raman spectrum ของ kerosene หลังจากทำปฏิกิริยาออกซิเดชันพบว่าที่ wave number 1301 cm^{-1} แสดงถึง SO_2 stretching ของซัลโฟน และที่ wave number 1378 cm^{-1} แสดงถึง S = O stretching ของซัลโฟเนต นั่นแสดงว่า สารประกอบไทออลใน kerosene สามารถเปลี่ยนรูปเป็นและสารประกอบซัลโฟนและสารประกอบซัลโฟเนต



----- infrared spectrum ของ kerosene ก่อนทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน
 ————— infrared spectrum ของ kerosene หลังทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน ด้วยสารละลาย
 โซเดียมไฮโปคลอไรต์ที่มีปริมาณคลอรีน 5 % ในภาวะของ NPOE ที่ 2.5 % โดยปริมาตร

รูป 4.18 Infrared spectrum ของ kerosene

สถาบันวิทยบริการ
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



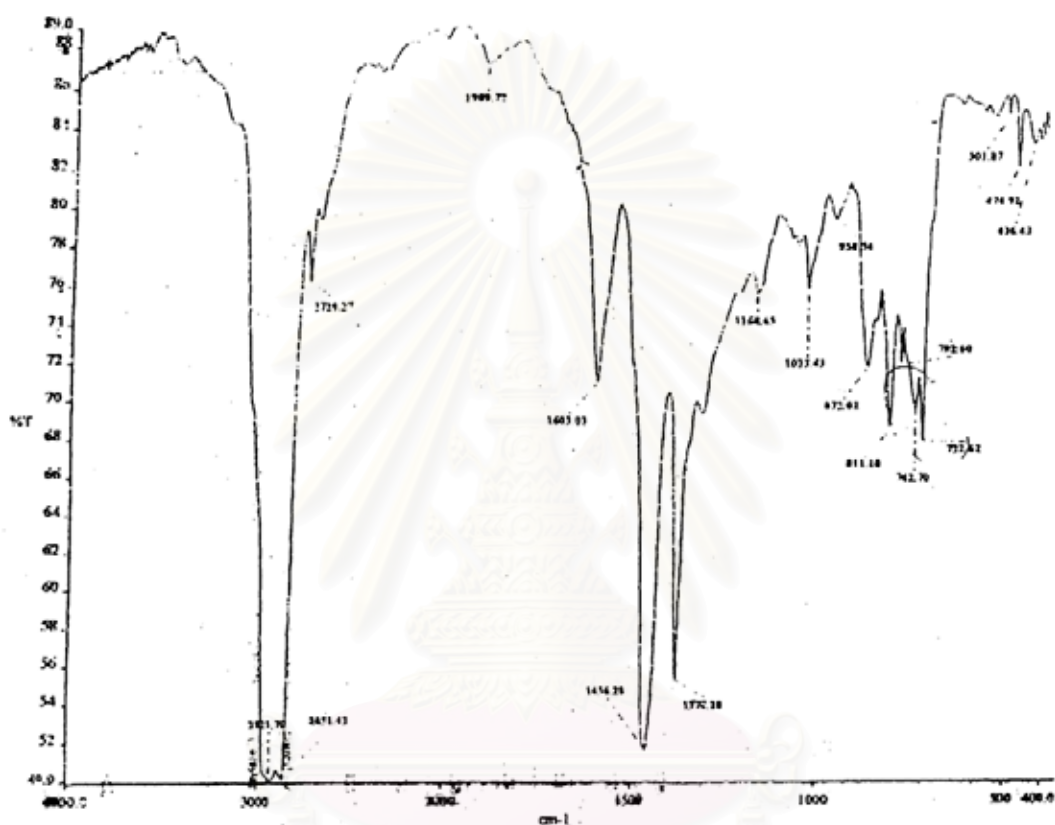
รูป 4.19 Raman spectrum ของ kerosene หลังทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยใช้สารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ที่มีปริมาณคลอรีน 5 % ที่เวลา 1 ชั่วโมง

4.2.5 สารประกอบซัลเฟอร์ใน vacuum fuel oil

จากปฏิกิริยาออกซิเดชันของ vacuum fuel oil ด้วยสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ที่มีปริมาณคลอรีน 5 % จะถูกวิเคราะห์โดยใช้เทคนิค FTIR technique ซึ่งผลการวิเคราะห์แสดงในรูป 4.20

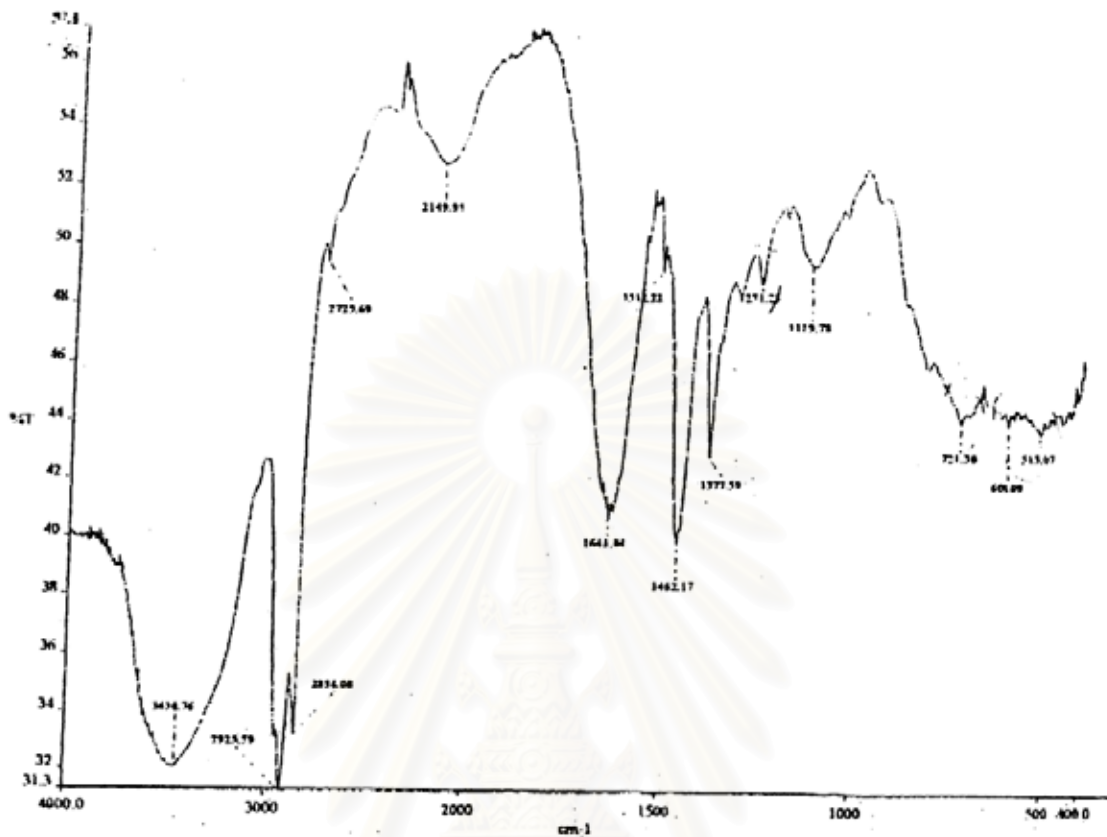
รูป 4.20a) แสดง infrared spectrum ของ vacuum fuel oil ก่อนทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน พบว่าที่ wave number 722, 742 cm^{-1} แสดงถึง C – S stretching ของไทออลและซัลไฟด์ตามลำดับ และรูป 4.20b) แสดง infrared spectrum ของ vacuum fuel oil หลังทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน พบว่าที่ wave number 515 cm^{-1} แสดงถึง S – S stretching ของไดซัลไฟด์ และที่ wave number 721 cm^{-1} แสดงถึง C – S stretching ของซัลไฟด์ ซึ่งแสดง band ที่มีค่าลดลง และที่ wave number 1,251 cm^{-1} แสดงถึง $-\text{SO}_2-$ stretching ของซัลโฟนนั่น

หมายความว่า บางส่วนของไทออลใน vacuum fuel oil สามารถเปลี่ยนรูปเป็นไคซัลไฟด์ และบางส่วนเปลี่ยนรูปเป็นซัลโฟน



รูป 4.20a) Infrared spectrum ของ vacuum fuel oil ก่อนทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูป 4.20b) Infrared spectrum ของ vacuum fuel oil หลังทำปฏิกิริยาออกซิเดชันด้วยสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ที่มีปริมาณคลอรีน 5 % ในภาวะที่มีสาร NPOE ในปริมาณ 2.5 % โดยปริมาตรที่เวลาคงที่ 1 ชั่วโมง

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง

5.1 สรุปผลการทดลอง

จากปฏิกิริยาออกซิเดชันของ residue oil ด้วยสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ที่มีปริมาณคลอรีน 2 %, 5 % และ 10 % ร่วมกับสารลดแรงตึงผิว คือ สาร NPOE, POIZ 520 และ HTAC โดยใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยาต่างๆ กัน สามารถสรุปได้ว่า

ปฏิกิริยาออกซิเดชันของ residue oil ด้วยสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ที่มีปริมาณคลอรีนมากขึ้น เป็นผลทำให้ปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์ใน residue oil ลดลงได้มากขึ้น และทำให้ค่า % yield ของ residue oil หลังจากเกิดปฏิกิริยาลดลงได้มากด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชันด้วยสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ที่มีปริมาณคลอรีน 10 % เป็นผลทำให้ residue oil บางส่วนเปลี่ยนรูปเป็นอิมัลชัน ซึ่งเกิดเป็นลักษณะ inter phase ขึ้นระหว่างชั้นของ residue oil กับชั้นของสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ ซึ่งเป็นผลทำให้ค่า % yield ของ residue oil หลังจากเกิดปฏิกิริยาลดลงเหลือปริมาณ 60 % และปฏิกิริยาออกซิเดชันของ residue oil มีผลทำให้ปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์ลดลงในช่วงเวลา 2 ชั่วโมง

ปฏิกิริยาออกซิเดชันของ residue oil ด้วยสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ที่มีปริมาณคลอรีน 5 % ในภาวะที่มีสารลดแรงตึงผิวชนิด nonionic : NPOE เป็นผลทำให้ปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์ใน residue oil ลดลงมากกว่าปฏิกิริยาที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว และเป็นผลทำให้ค่า % yield ของ residue oil หลังจากเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันลดลงได้มากกว่าด้วย เพราะว่า residue oil บางส่วนเปลี่ยนรูปเป็นอิมัลชัน สำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของ residue oil ด้วยสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ที่มีปริมาณคลอรีน 5 % ร่วมกับสารลดแรงตึงผิวชนิด anionic : POIZ 520 เป็นผลทำให้ปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์และ ค่า % yield ของ residue oil หลังจากเกิดปฏิกิริยาลดลงไม่ต่างจากปฏิกิริยาที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว และสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของ residue oil ด้วยสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ที่มี

ปริมาณคลอรีน 5 % ร่วมกับสารลดแรงตึงผิวชนิด cationic : HTAC เป็นผลทำให้ปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์ใน residue oil ลดลงมากกว่าปฏิกิริยาที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว และทำให้ค่า % yield ของ residue oil หลังจากเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันลดลงได้มากกว่าด้วย แต่จากการทดลองจะใช้สาร HTAC ร่วมในปฏิกิริยาในปริมาณที่น้อยกว่าสารลดแรงตึงผิวชนิด nonionic และ anionic ดังนั้นจึงสามารถสรุปได้ว่า เมื่อพิจารณาปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์ใน residue oil ที่ลดลง การใช้สาร NPOE ร่วมในปฏิกิริยามีผลดีกว่าการใช้สาร HTAC และสาร POIZ 520 ตามลำดับ และเมื่อพิจารณาค่า % yield ของ residue oil หลังจากเกิดปฏิกิริยา การใช้สาร POIZ 520 มีผลที่ดีกว่าการใช้สาร HTAC และสาร NPOE ตามลำดับ และเมื่อพิจารณาจากที่กล่าวมาทั้งหมดแล้ว ภาวะที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของ residue oil คือ ภาวะการใช้สารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ที่มีปริมาณคลอรีน 5 % ร่วมกับสารลดแรงตึงผิวชนิด cationic : HTAC

จากการศึกษาโครงสร้างของสารประกอบซัลเฟอร์ที่เปลี่ยนแปลงหลังจากเกิดปฏิกิริยา พบว่า ปฏิกิริยาออกซิเดชันของ residue oil มีผลทำให้ไทออลเปลี่ยนเป็นไดซัลไฟด์ และบางส่วนสามารถเปลี่ยนเป็นซัลฟอกไซด์และซัลโฟนได้

เมื่อประยุกต์ใช้ปฏิกิริยาออกซิเดชันกับน้ำมันชนิดต่างๆ คือ kerosene, sour gas oil, pyrolysis gas oil และ vacuum fuel oil โดยใช้สารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ที่มีปริมาณคลอรีน 5 % ร่วมกับสารลดแรงตึงผิว พบว่า ปฏิกิริยาออกซิเดชันมีผลทำให้ปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์ในน้ำมันทุกชนิดลดลง โดยมีผลกับน้ำมันชนิดเบาากกว่าน้ำมันชนิดหนัก คือมีผลทำให้สารประกอบซัลเฟอร์ใน kerosene ลดลงได้มากกว่า sour gas oil, pyrolysis gas oil และ vacuum fuel oil ตามลำดับ เพราะว่าน้ำมันชนิดหนักเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีโครงสร้างซับซ้อนและมีค่าความหนืดสูง ทำให้ปฏิกิริยาออกซิเดชันกับน้ำมันชนิดหนักกระทำได้ยากกว่าน้ำมันชนิดเบา

5.2 ข้อเสนอแนะ

ปฏิกิริยาออกซิเดชันของ residue oil กับสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ร่วมกับสารลดแรงตึงผิว มีข้อเสนอแนะสำหรับงานวิจัยในลำดับต่อไป ดังนี้

1. การวิเคราะห์โครงสร้างของสารประกอบซัลเฟอร์ในตัวอย่างน้ำมันอากาศยานเพิ่มเติมโดยใช้เทคนิคการวิเคราะห์อื่นๆ เช่น NMR spectroscopy และ GMS spectrometry
2. ปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยใช้สารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ อากาศศึกษาต่อกับเชื้อเพลิงชนิด ถ่านหิน (Coal) ซึ่งมีสารประกอบซัลเฟอร์ปนอยู่เป็นจำนวนมาก



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รายการอ้างอิง

- 1) J.P. Wavquier. Crude oil Petroleum Products Process Flowsheets. France : Imprimerie Chirat, 1995. pp. 9-10, 31-33, 384-385.
- 2) D.S.J. Jones. Elements Petroleum Processing. England : John Wiley & Sons, 1995. p. 277.
- 3) J. G. Speight. The Chemistry and Technology Petroleum. New York : Marcel Dekker, 1980. pp. 377-379, 400-405.
- 4) J. K. Jeanblanc and W. E. Wismann. Desulfurization Process utilizing an oxidizing agent, carbonyl compound, and hydroxide. United States Patent, US No. 5961820. May 27, 1998.
- 5) N. Yoshiharu, O. Kazuhiko and I. Hideya. Desulfurization of gases containing sulfur compounds using alkaline hypochlorite solutions. United States Patent, US No. 0330282. March 25, 1975.
- 6) M. Hirano, S. Yakabe, M. Fukami and T. Morimoto. An environmentally friendly oxidation of thiols to disulfides by calcium hypochlorite and Montmorillonite K 10 in hexane. Synthetic Communications, Vol. 27(16), 1997. pp. 2783 – 2788.
- 7) J. Drabowicz. Encyclopedia of Analytical Science. London : Academic Press. Limited, 1995. p. 376.
- 8) F. T. Campbell, R. Pfefferkorn, J. F. Rounsaville. Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A6. New York : VCH Limited, 1982. pp. 484-490.
- 9) J.A. Wojtowicz. Encyclopedia of Chemical Technology Vol. 5. New York : Olin Corporation, 1979. pp. 590-604.
- 10) J. H. Gary, G. E. Handwerk. Petroleum Refining Technology and Economics. New York : Marcel Dekker, 1994. pp. 23-25.
- 11) R. L. Augustine. Oxidation techniques and Application in Organic Synthesis Vol. I. New York : Marcel Dekker, 1969. pp. 244-248.

- 12) L.G. Wade. Organic Chemistry. New York : Prentice-hall International, 1991.
pp. 391-392.
- 13) T.W. Graham Solomons. Organic Chemistry. New York : John Wiley & Sons, 1984.
pp. 703-705.
- 14) A. Streitwieser, C. H. Heathcook. Introduction to Organic Chemistry. New York :
Macmillon publishing Co., 1981. pp. 807-811.
- 15) W.L. Nelson. Petroleum Refinery Engineering. Singapore : Mcgraw-Hill book
company, 1985. pp. 298-305.
- 16) W. S. Trahanovsky. Oxidation in Organic Chemistry Vol.-B. London : Academic
Press, 1982. pp. 84-85.
- 17) R.A. Meyers. Handbook of Petroleum Refining Processes. New York : Mcgraw-Hill,
1997. pp. 11.29-11.36.
- 18) T.J. Wallace and A. Schriesheim. The base-catalysed oxidation of aliphatic and
aromatic thiols and disulfides to sulphonic acids. Tetrahedron, Vol. 21, 1965.
pp. 2271-2280.
- 19) J.M. Aizpurua, M. Juaristi, B. Lecea and C. Palomo. Reagents and synthetic methods-
40 Halosilanes/chromium trioxide as efficient oxidizing reagent. Tetrahedron,
Vol. 41, 1985. pp. 2903-2911.
- 20) M. Sridhar, S. K. Vadivel and U.T. Bhalerao. Novel method for preparation of
symmetric disulfides from thiols using enzyme catalysis.
Synthetic Communications, Vol. 28(8), 1998. pp. 1499-1502.
- 21) L. S. Marie, E. G. Jampel and M. Therisod. Facile solvent-free oxidation of thiols
mediated by mineral supports. Tetrahedron Letters, Vol. 39, 1998. pp. 9661-9662.
- 22) M.H. Habibi, S. Tangestaninejad and B. Yadollahi. Photocatalytic mineralisation of
mercaptans as environmental pollutants in aquatic system using TiO₂ suspension.
Applied Catalysis B. 2001. pp. 57-63.

- 23) A. Shaabani and G.L. Donald. Solvent free permanganate oxidations. Tetrahedron Letters, Vol. 42, 2001. pp. 5833-5836.
- 24) B. H. Kim, H. Y. Kim, T. S. Kim and D. H. Park. Selectivity of desulfurisation activity of Desulfovibrio desulfuricans M6 on different petroleum products. Fuel Processing Technology. 1995. pp. 87-94.
- 25) L. A. Rankel and N. J. Princeton. Upgrading heavy hydrocarbon oils using sodium hypochlorite. United States Patent, US No. 4601816. July 22, 1986.
- 26) Annual Book of ASTM Standard, ASTM D 4294-90. Standard Test Method for Sulfur in Petroleum Products by Energy-Dispersive X-ray Fluorescence Spectroscopy. Vol. 05.02, 1995. pp. 806-808.
- 27) R. M. Silverstein, G. C. Bassler and T. C. Morrill. Spectrometric Identification of organic compounds. New York : John Wiley & Sons, 1981. pp. 131-133.
- 28) D. Lin-Vien and N. B. Colthup. Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules. London : Academic Press, 1991. pp. 225-234.
- 29) Annual Book of ASTM Standard, ASTM D 2022-89. Standard Test Method of Sampling and Chemical Analysis of Chlorine-Containing Bleaches. Vol. 11.01, 1995. pp. 198-199.



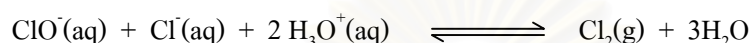
ภาคผนวก

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

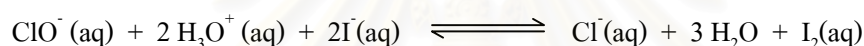
ภาคผนวก ก

การวิเคราะห์ปริมาณคลอรีน

ปริมาณคลอรีน คือ ส่วนของก๊าซคลอรีนซึ่ง chlorite ion ทำปฏิกิริยากับกรดเจือจาง



Available chlorine วิเคราะห์ได้โดยปฏิกิริยาของไฮโปคลอไรต์กับโปแตสเซียมไอโอไดด์ (KI) ในปริมาณที่มากเกินไปและกรดอะซิติก (CH_3COOH)



จากทั้งสองสมการ พบว่า chlorine 1 โมเลกุล จะเท่ากับ iodine 1 โมเลกุล ดังนั้นการวิเคราะห์หาค่า available chlorine ของไฮโปคลอไรต์ ทำได้โดยนำสารตัวอย่างที่จะวิเคราะห์นำไปเติมสารละลายโปแตสเซียมไอโอไดด์ในสารละลายกรด จะทำให้เกิด iodine ขึ้น จากนั้นนำไปไตเตรตกับสารละลายมาตรฐาน โซเดียมไธโอซัลเฟต ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) โดยมีน้ำแป้งเป็นอินดิเคเตอร์จุดยุติของปฏิกิริยาการวิเคราะห์หา iodine ⁽²⁹⁾

สารเคมี

1. 50 % glacial acetic acid, CH_3COOH (Merck)
2. 20 % โปแตสเซียมไอโอไดด์, KI (Analar)
3. สารละลายมาตรฐาน โซเดียมไธโอซัลเฟต, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, (0.1 M)
4. น้ำแป้ง (0.5 %)

วิธีการวิเคราะห์

1. ชั่งน้ำหนักตัวอย่างที่จะวิเคราะห์ลงใน Erlenmeyer flask ประมาณ 0.2-0.3 กรัม
2. เจือจางตัวอย่างโดยน้ำประมาณ 50 มล.
3. เติม 20 % KI จำนวน 10 มล. และเติม 50 % CH_3COOH จำนวน 10 มล.
4. ไตเตรตสารละลายดังกล่าวกับสารละลายมาตรฐาน 0.1 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ จนกระทั่งสีของไอโอดีนเริ่มเจือจาง จากนั้นหยดน้ำแบ่งลงไป 1-2 หยด แล้วไตเตรตต่อจนถึงจุดยุติคือ สารละลายเปลี่ยนจากสีน้ำเงินเป็นไม่มีสี บันทึกปริมาณของสารละลายมาตรฐาน

การคำนวณ

การคำนวณหาค่า available chlorine เป็นดังต่อไปนี้:

$$\text{Available chlorine, \% wt} = [(AN \times 0.035453) / V] \times 100$$

โดยที่ :

A = ปริมาณสารละลาย $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ที่ใช้ในการไตเตรต, มล.

N = ความเข้มข้น normality ของสารละลายมาตรฐาน $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

V = ปริมาณของสารตัวอย่าง, g

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ข

การวิเคราะห์สารประกอบซัลเฟอร์

เป็นที่รู้กันว่าการวิเคราะห์หาปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์ในผลิตภัณฑ์น้ำมันเป็นสิ่งจำเป็น วิธีการวิเคราะห์ที่ใช้กัน จะขึ้นอยู่กับค่าความเข้มข้นที่จะทำการวิเคราะห์และสารตัวอย่างที่จะวิเคราะห์

วิธีการส่วนใหญ่ที่ใช้กัน มีอยู่ดังนี้⁽¹⁾

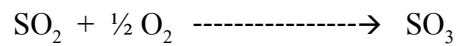
a) การวิเคราะห์สารประกอบซัลเฟอร์โดยการเผาไหม้ (Sulfur Analysis by Combustion)

วิธีการนี้คือ นำตัวอย่างที่จะวิเคราะห์มาเผาไหม้ เป็นผลให้สารประกอบซัลเฟอร์ถูกออกซิไดซ์ เปลี่ยนรูปเป็น SO_2 และ SO_3 ตาราง ผ1 จะสรุปวิธีการวิเคราะห์ต่างๆ

ตาราง ผ1 วิธีการวิเคราะห์ปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์

	วิธีการ	ASTM	NF	Range	Material
Combustion	Coulometry		M 07-052	100 ppm – 100%	All
	Microcoulom	D 3120		3-100 ppm	$26^\circ < \text{BP} < 274^\circ \text{C}$
	Wickbold	D 2774	T 60-142	1 ppm – 5 %	All
	Induction furnace	D 1552	M 07-025	0.05 – 100 %	$\text{BP} > 175^\circ \text{C}$
	Lamp	D 1266	M 07-031	0.01 - 0.4 %	
	Quartz tube		T 60-108	0.05 – 100 %	$\text{BP} > 175^\circ \text{C}$
	Bomb	D129	T 60-109	0.1 – 100 %	Non-volatile
	UV fluorescence		M 07-059	0.5 ppm-a few %	Liquid
	Hydrogenolysis	D4045		0.02 – 10 ppm	$30^\circ < \text{BP} < 371^\circ \text{C}$
	Non-disp. XF	D 4294	M 07-053	0.01 – 5 %	

โดยวิธีการต่างๆ จะเกี่ยวข้องกับอุณหภูมิระหว่างที่เกิดการเผาไหม้ (combustion) เพราะว่าจะเกิดปฏิกิริยา



ซึ่งไม่ควรที่จะทำให้เกิด SO_3 ที่อุณหภูมิสูงมากกว่า 1200°C คือ เพียงทำให้เกิด SO_2 ที่เสถียรเท่านั้น

วิธีการของ Wickbold method ตัวอย่างจะผ่านเข้าไปในเปลวไฟของ a hydrogen-oxygen ที่มีปริมาณออกซิเจนมากเกินไป เป็นผลให้ซัลเฟอร์ออกไซด์เปลี่ยนรูปเป็น sulfuric acid โดยการสัมผัสกับสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์

วิธีการของ Quartz tube method ตัวอย่างจะถูกเผาไหม้ใน quartz tube และก๊าซที่เกิดขึ้น จะผ่านเข้าไปในสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์

สำหรับวิธีการอื่นๆ การตรวจวัดจะใช้วิธีการ volume measurement, gravimetry, conductimetry หรือ coulometry

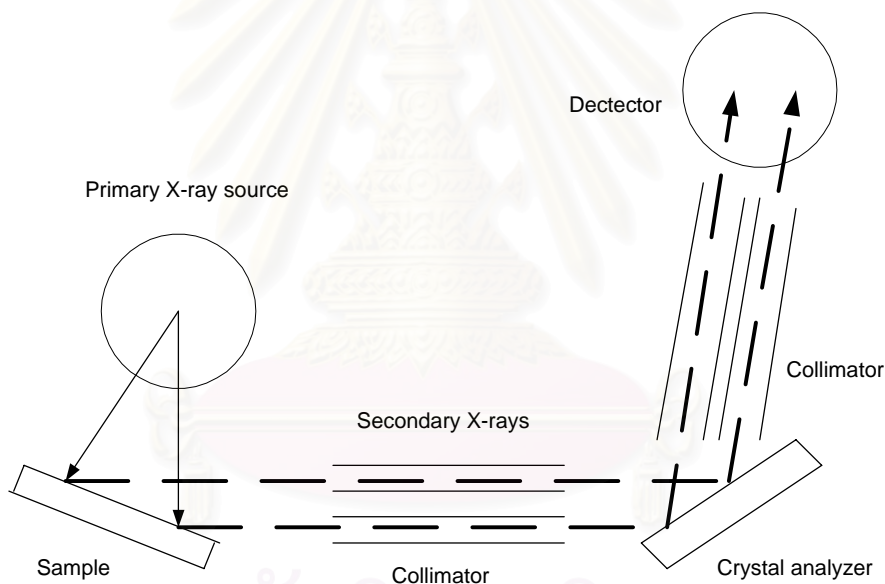
b) การวิเคราะห์สารประกอบซัลเฟอร์โดยวิธีไฮโดรจิโนไลซิส (Sulfur Analysis by Hydrogenolysis)

เป็นอีกวิธีการหนึ่งที่ต่างจากวิธีการอื่น โดยการไพโรไลส์ (pyrolyze) ตัวอย่างในก๊าซไฮโดรเจน สารประกอบซัลเฟอร์จะเปลี่ยนเป็นไฮโดรเจนซัลไฟด์ซึ่งทำให้เกิดจุดดำของ lead acetate ลงในกระดาษ การเพิ่มขึ้นของจุดดำจะถูกวัดโดยเครื่องมือทาง optical ทำให้วัดค่าความเข้มข้นได้ วิธีการนี้จะวัดค่าความเข้มข้นในช่วง 0.02 ppm.

ความถูกต้องขึ้นกับค่าความเข้มข้นของสารประกอบซัลเฟอร์ที่ทำการวัด และวิธีการนี้เกิดความผิดพลาดประมาณ 0.1 %

c) การวิเคราะห์สารประกอบซัลเฟอร์โดยเทคนิค X-ray Fluorescence

เทคนิค X-ray fluorescence ใช้วิเคราะห์หาปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์ในอุตสาหกรรมน้ำมันกันอย่างกว้างขวาง จากรูป ผ1 แสดงหลักการของเทคนิค X-ray fluorescence โดย Primary X-rays จะฉายรังสีเข้าไปในตัวอย่างน้ำมัน ทำให้บางส่วนของ electrons ใน internal shell ภายในเคลื่อนที่อย่างไม่เป็นระเบียบและเคลื่อนที่ออกไปภายนอก ทำให้เกิดส่วนที่เรียกว่า “hole” ซึ่งจะถูกรวมโดยอิเล็กตรอนที่มาจาก shell ที่มีระดับสูงกว่า การจัดเรียงตัวใหม่ของอิเล็กตรอนทำให้เกิดการแผ่ของ secondary X-ray ขึ้น ซึ่งมีลักษณะ wave lengths เป็นของธาตุที่ถูกฉายรังสี spectrum ที่เกิดขึ้นคือ ความเข้มของ secondary X-ray จะใช้ crystal analyzer เป็นตัวกำหนด บนพื้นฐานของกฎ Bragg's law



รูป ผ1 หลักการวิเคราะห์ปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์โดย X-ray fluorescence

วิธีการนี้ ความถูกต้องขึ้นอยู่กับชนิดของตัวอย่างน้ำมัน ความเข้มข้นอยู่ในช่วง 10 ppm wt โดยมีความคลาดเคลื่อนประมาณ 20 %

ภาคผนวก ค

ลักษณะ Infrared Frequencies ของสารประกอบซัลเฟอร์

สารประกอบซัลเฟอร์จะมีลักษณะ Infrared Frequencies เฉพาะตัว ขึ้นกับโครงสร้างโมเลกุล โดยการ vibrations ของ S-H, C-S, S=O, และ -SO₂- groups ค่า stretch bands ของ S=O และ SO₂ จะมีค่ามากใน IR spectra ในขณะที่ stretch bands ของ SH และ C-S จะมีค่าน้อยใน IR spectra และจะมีค่ามากใน Raman spectra⁽²⁸⁾

ตาราง ผ2 สรุปค่า frequencies ของไทออลและซัลไฟด์ โดยการแสดงค่าของ S-H stretching และ C-S stretching ซึ่งเป็นลักษณะเด่นของ -SH grouping และ -S-grouping

ตาราง ผ2 ลักษณะ IR frequencies (cm⁻¹) ของ S-H และ C-S stretch ในไทออลและซัลไฟด์

Compounds	cm ⁻¹
Thiol : S - H stretch	
R - SH	2590-2560
Ar - SH	2580-2560
C - S stretch	
CH ₃ - SH	704
<i>n</i> -R - SH	660
<i>cyclo</i> -C ₆ H ₁₁ - SH	734
Sulfide : C - S stretch	
CH ₃ - S -	750-690
- CH ₂ - S -	750-710
Ph - S - Ph	701
CH ₃ - S - Ph	722

ลักษณะ stretching frequencies ของ C-S stretching และ S-S stretching ในไคซัลไฟด์ แสดงไว้ในตาราง ผ3

ตาราง ผ3 ลักษณะ stretching frequencies ของ C – S stretching และ S – S stretching (cm^{-1}) ในไคซัลไฟด์

Compounds	cm^{-1}
C – S stretch	
Me – S – S – Me	694
PhCH ₂ – S – S – CH ₂ Ph	662
S – S stretch	
(Me – S) ₂	510
(PhCH ₂ – S) ₂	517

ลักษณะของ S=O stretching ในซัลฟอกไซด์ และลักษณะของ – SO₂ – stretching ในสารประกอบที่มี – SO₂ – อยู่ในโครงสร้าง แสดงไว้ในตาราง ผ4

ตาราง ผ4 ลักษณะ stretching frequencies ของ S = O stretching และ – SO₂ - stretching (cm^{-1}) ในซัลฟอกไซด์, ซัลโฟนและซัลโฟนิกแอซิด

Compounds	cm^{-1}
Sulfoxide : R – SO – R	1070-1035
R – SO – Ar	1050-1040
Ar – SO – Ar	1042-1035
Sulfone : R – SO ₂ – R	1330-1295
Ar – SO ₂ – R	1334-1325
Ph – SO ₂ – Ph	1328
Sulfonic acids:	
R – SO ₂ - OH	1352-1342

ภาคผนวก ง

ปริมาณซัลเฟอร์และค่า % yield ของน้ำมันที่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน

ตาราง ผ5 ปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์และค่า % yield ของปฏิกิริยาออกซิเดชัน sour gas oil โดยใช้สารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์
เข้มข้น 5 % available Cl₂ ร่วมกับสารลดแรงตึงผิว NPOE

Conditions of oxidation		SGO phase		Aqueous phase		Volume of SGO after oxidation (ml)	% yield Of Oxidation
% Volume of NPOE	Reaction Time (hr.)	Sulfur Content (% wt)	Sulfur Content (%)	Sulfur Content (% wt)	Sulfur Content (%)		
SGO before oxidation		-	0.565	100	-	-	-
0	0.25	0.507	89.73	0.079	13.98	49	98
0	0.5	0.506	89.56	0.079	13.98	48	96
0	1	0.503	89.03	0.080	14.16	45	90
0	2	0.502	88.85	0.080	14.16	43	86
0	3	0.502	88.85	0.080	14.16	40	80

ตาราง ผ5 (ต่อ)

Conditions of oxidation		SGO phase		Aqueous phase		Volume of SGO after oxidation (ml)	% yield Of Oxidation
% Volume of NPOE	Reaction Time (hr.)	Sulfur Content (% wt)	Sulfur Content (%)	Sulfur Content (% wt)	Sulfur Content (%)		
1.00	1	0.424	75.04	0.156	27.61	39	78
2.44	1	0.402	71.15	0.171	30.26	37	74
4.76	1	0.323	57.17	0.202	35.75	35	70
2.44	0.5	0.415	73.45	0.151	26.72	37	74
2.44	2	0.400	70.80	0.182	32.21	36	72

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตาราง ผ6 ปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์และค่า % yield ของปฏิกิริยาออกซิเดชัน pyrolysis gas oil โดยใช้
 สารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์เข้มข้น 5 % available Cl₂ ร่วมกับสารลดแรงตึงผิว NPOE

Conditions of oxidation		PGO phase		Aqueous phase		Volume of PGO after oxidation (ml)	% yield of oxidation
% Volume of NPOE	Reaction Time (hr.)	Sulfur Content (% wt)	Sulfur Content (%)	Sulfur Content (% wt)	Sulfur Content (%)		
PGO before oxidation	-	0.332	100	-	-	-	-
0	0.25	0.225	67.78	0.096	28.92	49.5	99.0
0	0.5	0.212	63.86	0.107	32.23	49.5	99.0
0	1	0.211	63.55	0.107	32.23	49.0	98.0
0	2	0.209	62.95	0.108	32.53	48.0	96.0
0	3	0.209	62.95	0.108	32.53	47.5	95.0
1.00	1	0.210	63.25	0.120	36.14	48.0	96.0
2.44	1	0.209	62.95	0.121	36.44	47.0	94.0
4.76	1	0.206	62.05	0.126	37.95	47.0	94.0
2.44	0.5	0.210	63.25	0.120	36.14	47.0	94.0
2.44	2	0.207	62.35	0.121	36.44	46.5	93.0

ตาราง พ7 ปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์และค่า % yield ของปฏิกิริยาออกซิเดชัน kerosene โดยใช้
 สารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์เข้มข้น 5 % available Cl₂ ร่วมกับสารลดแรงตึงผิว NPOE

Conditions of oxidation		Kerosene phase		Aqueous phase		Volume of Kerosene after oxidation (ml)	% yield Of Oxidation
% Volume of NPOE	Reaction Time (hr.)	Sulfur Content (% wt)	Sulfur Content (%)	Sulfur Content (% wt)	Sulfur Content (%)		
Kerosene before oxidation		-	0.413	100	-	-	-
0	0.25	0.353	85.47	0.077	18.64	49	98
0	0.5	0.333	80.63	0.077	18.64	48	96
0	1	0.329	79.66	0.078	18.89	45	90
0	2	0.325	78.69	0.078	18.89	43	86
0	3	0.322	77.97	0.078	18.89	40	80
1.00	1	0.252	61.02	0.158	38.26	39	78
2.44	1	0.225	54.48	0.179	43.34	37	74
4.76	1	0.210	50.85	0.181	43.82	35	70
2.44	0.5	0.229	55.45	0.171	41.40	37	74
2.44	2	0.223	54.00	0.179	43.34	36	72

ตาราง ผ8 ปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์ของปฏิกริยาออกซิเดชัน vacuum fuel oil โดยใช้
 สารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์เข้มข้น 5 % available Cl_2 ร่วมกับสารลดแรงตึงผิว NPOE

Conditions of oxidation		VFO phase		Aqueous phase	
% Volume of NPOE	Reaction	Sulfur	Sulfur	Sulfur	Sulfur
	Time (hr.)	Content (% wt)	Content (%)	Content (% wt)	Content (%)
VFO before oxidation	-	1.959	100	-	-
0.00	1	1.935	98.77	0.020	1.02
2.44	1	1.782	90.96	0.098	5.00
4.76	1	1.607	82.03	0.168	8.58
2.44	0.5	1.786	91.17	0.097	4.95
2.44	2	1.757	89.69	0.116	5.92

สถาบันวิทยบริการ
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตาราง ๗๑ ปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์ของปฏิกิริยาออกซิเดชัน residue oil โดยใช้สารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์

Conditions of oxidation		Residue oil				Aqueous phase				Wax phase			
% available Cl ₂ of NaOCl	Reaction time (hr.)	Sulfur content (% wt)			Sulfur content (%)	Sulfur content (% wt)			Sulfur content (%)	Sulfur content (% wt)			Sulfur content (%)
		Ex. 1	Ex. 2	Average		Ex. 1	Ex. 2	Average		Ex. 1	Ex. 2	Average	
before oxidation		1.141			100	-	-	-	-	-	-	-	-
2	0.25	1.036	0.982	1.009	88.43	0.075	0.075	0.075	6.57	-	-	-	-
2	0.5	0.751	0.712	0.732	64.15	0.075	0.075	0.075	6.57	-	-	-	-
2	1	0.726	0.726	0.725	63.54	0.075	0.075	0.075	6.57	-	-	-	-
2	2	0.693	0.704	0.698	61.17	0.075	0.075	0.075	6.57	-	-	-	-
2	3	0.621	0.612	0.616	53.99	0.076	0.076	0.076	6.66	-	-	-	-
5	0.25	0.768	0.768	0.768	67.31	0.078	0.079	0.078	6.84	-	-	-	-
5	0.5	0.717	0.725	0.721	63.19	0.078	0.079	0.079	6.92	-	-	-	-
5	1	0.706	0.704	0.705	61.79	0.078	0.079	0.079	6.92	-	-	-	-
5	2	0.603	0.604	0.604	52.94	0.079	0.079	0.079	6.92	-	-	-	-
5	3	0.601	0.601	0.601	52.67	0.079	0.079	0.079	6.92	-	-	-	-

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตาราง ผ9 (ต่อ)

Conditions of oxidation		Residue oil				Aqueous phase				Wax phase			
% available Cl ₂ of NaOCl	Reaction time (hr.)	Sulfur content (% wt)			Sulfur content (%)	Sulfur content (% wt)			Sulfur content (%)	Sulfur content (% wt)			Sulfur content (%)
		Ex. 1	Ex. 2	Average		Ex. 1	Ex. 2	Average		Ex. 1	Ex. 2	Average	
10	0.25	0.656	0.667	0.661	57.93	0.079	0.079	0.079	6.92	0.288	0.276	0.282	24.72
10	0.5	0.616	0.684	0.650	56.97	0.078	0.079	0.079	6.92	0.290	0.284	0.287	25.15
10	1	0.583	0.578	0.580	50.83	0.080	0.079	0.080	7.01	0.345	0.338	0.341	29.89
10	2	0.518	0.497	0.507	44.43	0.081	0.080	0.080	7.01	0.388	0.394	0.391	34.27
10	3	0.363	0.368	0.366	32.08	0.081	0.082	0.081	7.10	0.431	0.429	0.430	37.69

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตาราง พ10 ปริมาตรและค่า % yield ของ residue oil หลังจากเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยใช้สารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์

Conditions of oxidation		Volume of residue oil after oxidation (ml)			% yield of oxidation
% available Cl ₂ of NaOCl	Reaction time (hr.)	Experiment 1	Experiment 2	Average	
2	0.25	46.0	46.5	46.0	92
2	0.5	46.0	46.0	46.0	92
2	1	45.0	45.5	45.5	91
2	2	44.5	45.0	45	90
2	3	44.0	44.0	44	88
5	0.25	40.0	41.0	40.5	81
5	0.5	39.0	39.5	39.5	79
5	1	38.0	37.5	38.0	76
5	2	37.5	37.0	37.5	75
5	3	37.0	37.0	37.0	74

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตาราง ผ10 (ต่อ)

Conditions of oxidation		Volume of residue oil after oxidation (ml)			% yield of oxidation
% available Cl ₂ of NaOCl	Reaction time (hr.)	Experiment 1	Experiment 2	Average	
10	0.25	32.0	31.5	32	64
10	0.5	32.0	31.0	31.5	63
10	1	30.0	29.5	30	60
10	2	29.5	29.5	29.5	59
10	3	29.0	29.0	29.0	58

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตาราง พ11 ปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์และค่า % yield ของปฏิกิริยาออกซิเดชัน residue oil โดยใช้
 สารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์เข้มข้น 5 % available Cl₂ ร่วมกับสารลดแรงตึงผิว NPOE

Conditions of oxidation		Residue oil			Aqueous phase			Wax phase			Volume of residue oil			% yield of oxidation
% by volume of NPOE	Reaction time (hr.)	Sulfur content (% wt)		Sulfur content (%)	Sulfur content (% wt)		Sulfur content (%)	Sulfur content (% wt)		Sulfur content (%)	after oxidation (ml)			
		Ex. 1	Ex. 2		Ex. 1	Ex. 2		Ex. 1	Ex. 2		Ex. 1	Ex. 2	Average	
before oxidation		0.659	0.728	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0	1	0.428	0.508	67.36	0.080	0.088	12.12	-	-	-	38.0	41.0	39.5	79
1.00	1	0.199	0.280	34.33	0.107	0.116	16.08	0.203	0.292	35.46	26.0	28.5	27.5	55
2.44	1	0.196	0.276	33.82	0.114	0.120	16.89	0.204	0.301	36.16	26.0	27.5	27.0	54
4.76	1	0.175	0.245	30.10	0.128	0.127	18.43	0.212	0.310	37.38	27.0	27.0	27.0	54
2.44	0.5	0.204	0.278	34.58	0.112	0.118	16.6	0.199	0.284	34.60	26.0	28.0	27.0	54
2.44	2	0.193	0.268	33.05	0.118	0.121	17.26	0.206	0.305	36.58	26.0	28.0	27.0	54
2.44	3	0.190	0.266	32.68	0.119	0.124	17.04	0.207	0.305	36.65	26.0	27.5	27.0	54

สถาบันวิทยบริการ
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตาราง พ12 ปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์และค่า % yield ของปฏิกิริยาออกซิเดชัน residue oil โดยใช้
 สารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์เข้มข้น 5 % available Cl₂ ร่วมกับสารลดแรงตึงผิว POIZ 520

Conditions of oxidation		Residue oil			Aqueous phase			Wax phase			Volume of residue oil			% yield of oxidation
% by volume of POIZ 520	Reaction time (hr.)	Sulfur content (% wt)		Sulfur content (%)	Sulfur content (% wt)		Sulfur content (%)	Sulfur content (% wt)		Sulfur content (%)	After oxidation (ml)			
		Ex. 1	Ex. 2		Ex. 1	Ex. 2		Ex. 1	Ex. 2		Ex. 1	Ex. 2	Average	
before oxidation		0.659	0.728	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1.0	1	0.508	0.587	78.86	0.110	0.121	16.66	-	-	-	46.0	47.0	46.5	93
2.44	1	0.496	0.571	76.84	0.112	0.124	17.02	-	-	-	46.0	47.5	47.0	94
4.76	1	0.490	0.565	75.95	0.113	0.124	17.09	-	-	-	45.0	47.0	46.0	93
2.44	0.5	0.517	0.598	80.30	0.100	0.109	15.07	-	-	-	46.0	48.0	47.0	94
2.44	2	0.490	0.552	75.09	0.115	0.128	17.52	-	-	-	45.0	46.0	45.5	91
2.44	3	0.488	0.548	74.66	0.117	0.129	17.74	-	-	-	44.5	45.0	45.0	90

สถาบันวิทยบริการ
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตาราง พ13 ปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์และค่า % yield ของปฏิกิริยาออกซิเดชัน residue oil โดยใช้
 สารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์เข้มข้น 5 % available Cl₂ ร่วมกับสารลดแรงตึงผิว HTAC

Conditions of oxidation		Residue oil			Aqueous phase			Wax phase			Volume of residue oil			% yield of oxidation
% by volume of HTAC	Reaction time (hr.)	Sulfur content (% wt)		Sulfur content (%)	Sulfur content (% wt)		Sulfur content (%)	Sulfur content (% wt)		Sulfur content (%)	after oxidation (ml)			
		Ex. 1	Ex. 2		Ex. 1	Ex. 2		Ex. 1	Ex. 2		Ex. 1	Ex. 2	Average	
before oxidation		0.659	0.728	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0.50	0.5	0.525	0.598	80.90	0.109	0.112	15.96	-	-	-	43.0	44.0	43.5	87
1.00	0.5	0.488	0.532	73.56	0.206	0.140	25.24	-	-	-	41.0	42.5	42.0	84
1.48	0.5	0.454	0.520	70.16	0.227	0.175	29.24	-	-	-	40.0	42.0	41.0	82
1.96	0.5	0.412	0.475	63.88	0.252	0.228	34.78	-	-	-	39.0	42.0	40.5	81
1.00	0.25	0.610	0.644	90.51	0.098	0.058	11.42	-	-	-	43.0	44.5	44.0	88
1.00	1	0.467	0.528	71.70	0.218	0.150	26.84	-	-	-	37.0	39.0	38.0	76

สถาบันวิทยบริการ
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นายต่อศักดิ์ เค้ามูล เกิดเมื่อวันที่ 5 ตุลาคม 2516 ที่จังหวัดแพร่ จบการศึกษาวิทยาศาสตร์บัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม) จากมหาวิทยาลัยเชียงใหม่ในปี 2538 เริ่มเข้าทำงานกับบริษัท อุตสาหกรรมปิโตรเคมีกัลไทย จำกัด (มหาชน) จากนั้นปี 2541 เข้าทำงานกับบริษัท ไทย-อซาฮีเคมีภัณฑ์ จำกัด จบการศึกษาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในปี 2545



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย