

บทที่ 3

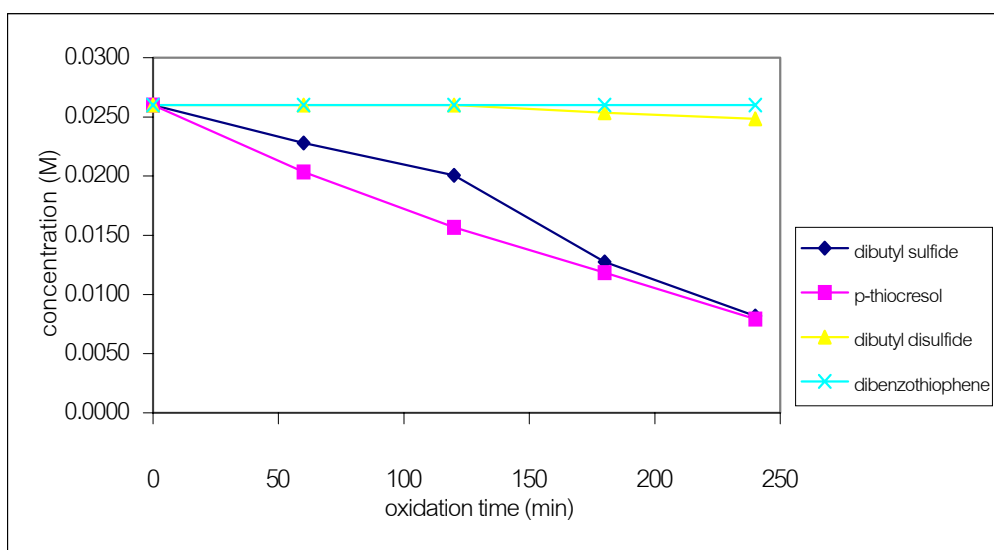
ผลและวิจารณ์ผลการทดลอง

1. ผลของการออกซิเดชันสารประกอบกำมะถันโดยใช้โอโซนเป็นตัวออกซิไดซ์

จากการศึกษาผลของการออกซิเดชันสารประกอบกำมะถันในไวท์ออยล์ โดยใช้โอโซนเป็นตัวออกซิไดซ์ที่เวลาการออกซิเดชัน 60, 120, 180 และ 240 นาที สามารถติดตามผลการวิเคราะห์ความเข้มข้นสารประกอบกำมะถันที่เปลี่ยนแปลงไปด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี-เฟลมไอออนไนเซชัน ดีเทคเตอร์ (GC-FID)

ตาราง 6 ผลของเวลาการออกซิเดชันสารประกอบกำมะถันด้วยโอโซนต่อการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารประกอบกำมะถันที่เวลาการออกซิเดชันต่างๆ

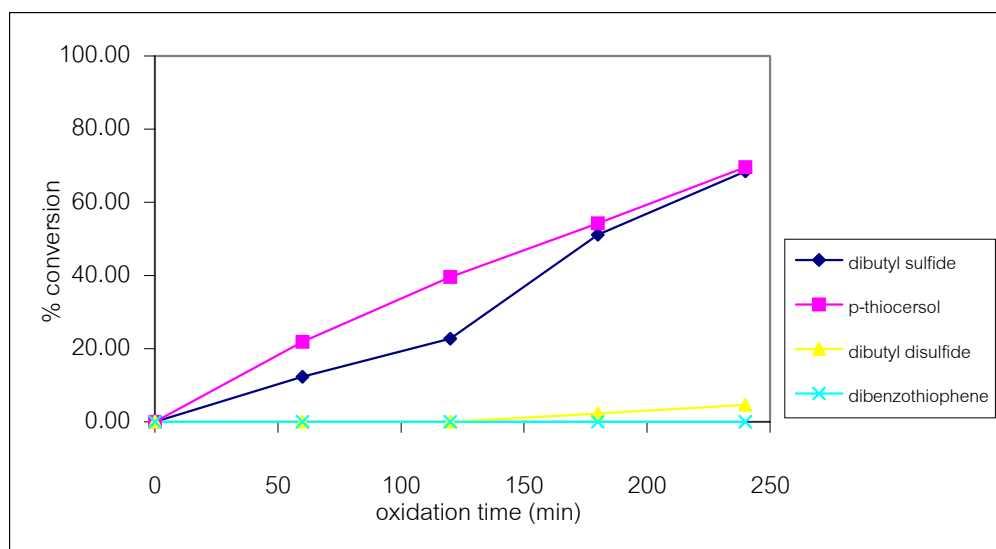
oxidation time (min)	concentration of sulfur compounds (M)			
	dibutyl sulfide	p-thiocresol	dibutyl disulfide	dibenzothiophene
0	0.0260	0.0260	0.0260	0.0260
60	0.0228	0.0203	0.0260	0.0260
120	0.0201	0.0157	0.0260	0.0260
180	0.0127	0.0119	0.0254	0.0260
240	0.0082	0.0079	0.0248	0.0260



ภาพประกอบ 4 ผลของเวลาการออกซิเดชันสารประกอบกำมะถันต่อการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นสารประกอบกำมะถัน

ตาราง 7 ผลของเวลาการออกซิเดชันสารประกอบกำมะถันด้วยโอโซนต่อ % การเปลี่ยนของความเข้มข้นสารประกอบกำมะถันที่เวลาการออกซิเดชันต่างๆ

oxidation time (min)	% conversion of sulfur compounds			
	dibutyl sulfide	p-thiocresol	dibutyl disulfide	dibenzothiophene
0	0.00	0.00	0.00	0.00
60	12.31	21.92	0.00	0.00
120	22.69	39.62	0.00	0.00
180	51.15	54.23	2.31	0.00
240	68.46	69.62	4.61	0.00



ภาพประกอบ 5 ผลของเวลาการออกซิเดชันสารประกอบกำมะถันต่อ % การเปลี่ยนของความเข้มข้นสารประกอบกำมะถัน

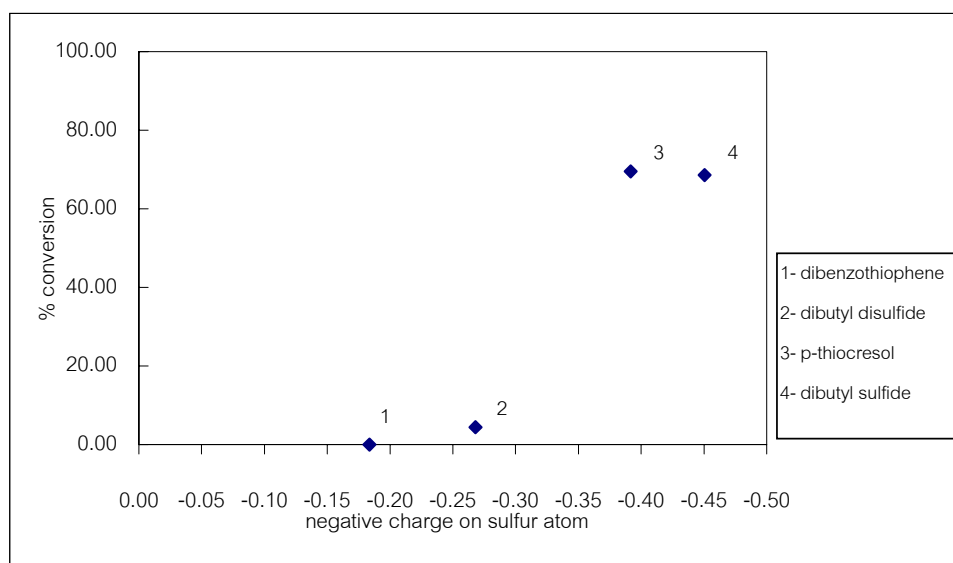
จากภาพประกอบ 4 และ 5 พบว่าที่เวลาการออกซิเดชันสารประกอบกำมะถัน 60, 120, 180 และ 240 นาที นั้นมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นสารประกอบกำมะถันแต่ละชนิดแตกต่างกัน และที่เวลาการออกซิเดชันนาน 240 นาที จะให้ % การเปลี่ยนของความเข้มข้นของ p-thiocresol, dibutyl sulfide, dibutyl disulfide และ dibenzothiophene มีค่าเท่ากับ 69.62,

68.46, 4.61 และ 0.00 ตามลำดับ แสดงให้เห็นได้เวลาที่เวลาการออกซิเดชันเดียวกันสารประกอบกำมะถัน p-thiocresol จะถูกออกซิไดซ์ได้สูงกว่า dibutyl sulfide, dibutyl disulfide และ dibenzothiophene ตามลำดับ นั้นแสดงให้เห็นว่า สารประกอบกำมะถันแต่ละชนิดจะมีความยากง่ายต่อการถูกออกซิไดซ์ด้วยโอโซนที่แตกต่างกัน จากผลดังกล่าวสารประกอบกำมะถันแต่ละชนิดจึงถูกนำมาเปรียบเทียบ โดยพิจารณาค่าประจุลบ (negative charge) บนอะตอมกำมะถันในสารประกอบกำมะถันชนิดต่างๆ พบว่าสารประกอบกำมะถันแต่ละชนิดมีค่าประจุลบที่แตกต่างกัน ดังแสดงในตาราง 8 และภาพประกอบ 6

ตาราง 8 ผลของประจุลบบนอะตอมกำมะถันในสารประกอบกำมะถันต่อ % การเปลี่ยนของความเข้มข้นสารประกอบกำมะถัน ที่เวลาการออกซิเดชัน 240 นาที

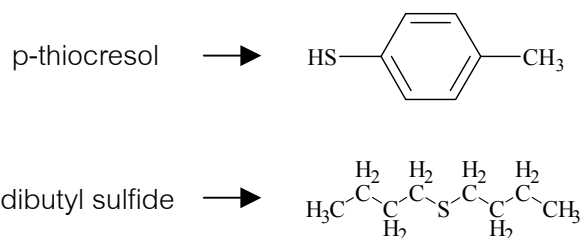
sulfur compounds	negative charge*	concentration (M) after O ₃ oxidation for 240 min	% conversion
dibutyl sulfide	-0.4505	0.0082	68.46
p-thiocresol	-0.3917	0.0079	69.62
dibutyl disulfide	-0.2681	0.0248	4.61
dibenzothiophene	-0.1835	0.0260	0.00

* คำนวณจากโปรแกรม SPARTAN version 5.0, ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์



ภาพประกอบ 6 ผลของประจุลบบนอะตอมกำมะถันในสารประกอบกำมะถันต่อ % การเปลี่ยนของความเข้มข้นสารประกอบกำมะถัน ที่เวลาการออกซิเดชัน 240 นาที

จากภาพประกอบ 6 พบว่าเมื่อประจุลบบนอะตอมกำมะถันในสารประกอบกำมะถันมีค่าสูงขึ้น การออกซิไดซ์สารประกอบกำมะถันด้วยไอโชนจะเกิดได้ดีขึ้นส่งผลให้ % การเปลี่ยนของความเข้มข้นสารประกอบกำมะถันสูงขึ้นด้วย ผลดังกล่าวน่าจะมาจากการเกิดพันธะระหว่างอะตอมกำมะถันกับอะตอมออกซิเจนจากแก๊สไอโชนแล้วเกิดผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบซัลฟอกไซด์ (sulfoxide) และ/หรือ ซัลฟอน (sulfone) ดังนั้นจึงอาจสรุปได้ว่า ที่เวลาการออกซิเดชันนาน 240 นาที สารประกอบกำมะถันที่อะตอมกำมะถันมีค่าประจุลบสูง % การเปลี่ยนของความเข้มข้นสารประกอบกำมะถันจะมีแนวโน้มสูงขึ้นด้วย โดย dibutyl sulfide จะมีค่าประจุลบบนอะตอมกำมะถันมากที่สุด รองลงมาก็คือ p-thiocresol, dibutyl disulfide และ dibenzothiophene ตามลำดับ ผลการทดลองนี้สอดคล้องกับผลงานวิจัยของ Otsuki *et al.*, (2000) ซึ่งพบว่าเมื่อความหนาแน่นอิเล็กตรอน (electron density) บนอะตอมกำมะถันสูงขึ้นจะทำให้การทำปฏิกิริยากับสารผสมระหว่างไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ กับ กรดฟอร์มิค เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ดีขึ้น ส่งผลให้ค่าคงที่อัตราการออกซิเดชันสารประกอบกำมะถันสูงขึ้นด้วย และจะเห็นได้ว่าที่เวลาการออกซิเดชันนาน 240 นาที % การเปลี่ยนของความเข้มข้นของ p-thiocresol จะมีค่ามากกว่า dibutyl sulfide เพียงเล็กน้อย แม้ว่าประจุลบบนอะตอมกำมะถันของ dibutyl sulfide จะมีค่ามากกว่า p-thiocresol ซึ่งนอกจากผลของค่าประจุลบบนอะตอมกำมะถันในสารประกอบกำมะถันที่ส่งผลต่อการถูกออกซิไดซ์ด้วยไอโชนได้ยากอยู่แล้ว ยังขึ้นกับผลอันเนื่องมาจากตำแหน่ง ขนาด และรูปร่างของโครงสร้างสารประกอบกำมะถัน (steric effect)



จากลักษณะโครงสร้างของ p-thiocresol พบว่าอะตอมกำมะถันซึ่งอยู่ที่ปลายด้านหนึ่งของโครงสร้าง มีกลุ่มอะตอมข้างเคียงที่มีความระเกะระกะน้อยกว่าของ dibutyl sulfide ทำให้อะตอมกำมะถันใน p-thiocresol อาจเกิดพันธะกับอะตอมออกซิเจนจากแก๊สไอโชนได้ดีกว่าของ dibutyl sulfide

จากภาพประกอบ 4 และ 5 พบว่า dibutyl disulfide ถูกออกซิไดซ์ด้วยไอโชนได้ยาก ซึ่งเป็นผลจากการที่อะตอมกำมะถันใน dibutyl disulfide มีค่าประจุลบต่ำ ทำให้การเกิดพันธะระหว่างอะตอมกำมะถันกับอะตอมออกซิเจนจากแก๊สไอโชนเกิดขึ้นได้ยาก และเหตุผลอีกประการหนึ่งคือ ปริมาณไอโชนที่ใช้ในการทำปฏิกิริยากับ dibutyl disulfide ซึ่งมีอะตอมกำมะถัน

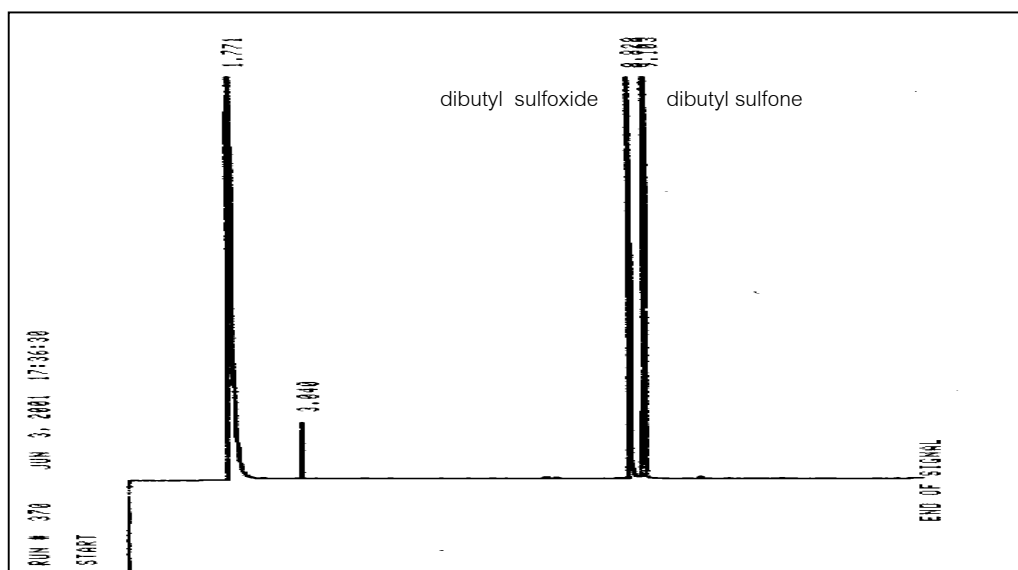
2 อะตอม จะต้องใช้ปริมาณไอโชนในการทำปฏิกิริยาเป็น 2 เท่า เมื่อเปรียบเทียบกับสารประกอบกำมะถันอื่นๆ ในปริมาณจำนวนโมลที่เท่ากัน ดังนั้นในการออกซิไดซ์สารประกอบกำมะถันประเภทไดซัลไฟด์ (disulfide) อาจต้องใช้ปริมาณไอโชนที่มากขึ้น ทำให้ต้องใช้เวลาในการออกซิไดซ์ที่นานขึ้น

2. ผลของการออกซิเดชัน dibutyl sulfide ในไวท์ออยล์ โดยใช้ไอโชนเป็นตัวออกซิไดซ์

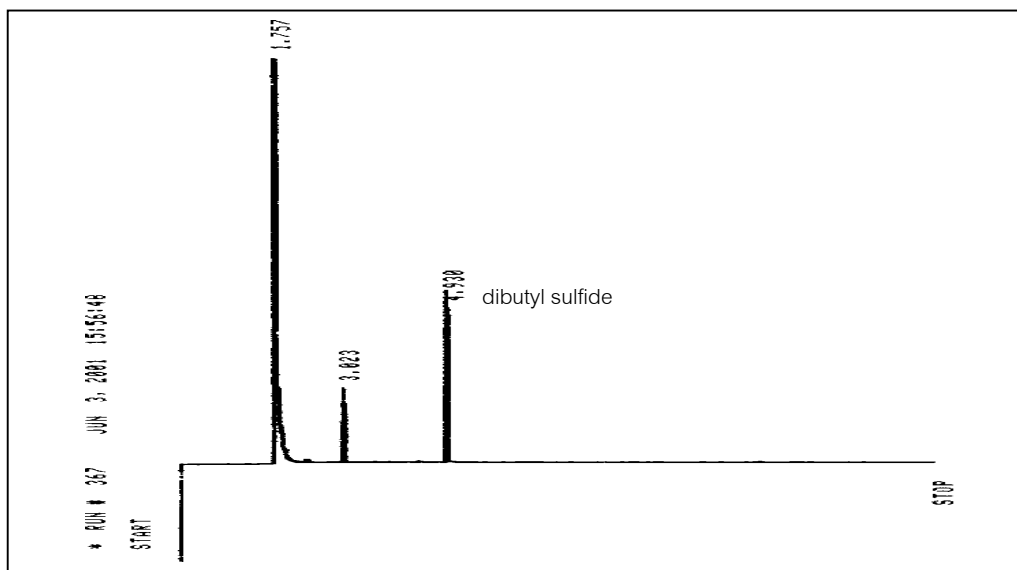
จากผลการทดลองข้างต้นที่ว่า dibutyl sulfide ซึ่งมีประจุลบบนอะตอมกำมะถันมากที่สุด จะมีแนวโน้มให้ค่า % การเปลี่ยนของความเข้มข้น dibutyl sulfide ที่สูง และเกิดผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบซัลฟอกไซด์ และ/หรือ ซัลฟอน ได้นั้น นำมาซึ่งการศึกษาในลำดับต่อไป

2.1 ผลของการออกซิเดชัน dibutyl sulfide ในไวท์ออยล์ โดยใช้ไอโชนเป็นตัวออกซิไดซ์นาน 240 นาที และทำการสกัดด้วยเมทานอล

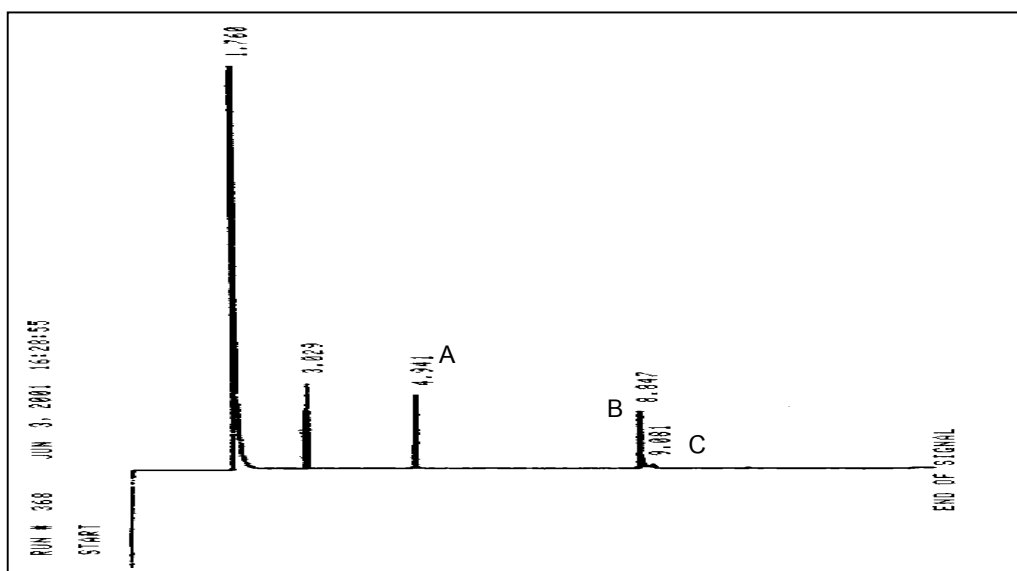
นำ dibutyl sulfide ที่ผ่านออกซิไดซ์ด้วยไอโชนเป็นเวลา 240 นาที มาทำการสกัดด้วยเมทานอลในอัตราส่วนเฟสไวท์ออยล์ ต่อ เมทานอล เท่ากับ 1 : 3 จากนั้นนำส่วนสกัดเมทานอล มาทำการตรวจวัดด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ-เฟลมไอออไนเซชัน ดีเทคเตอร์ เพื่อติดตามสารประกอบซัลฟอกไซด์ และ/หรือ ซัลฟอน ที่เกิดจากปฏิกิริยาระหว่าง dibutyl sulfide กับ ไอโชน โดยลักษณะโครมาโทแกรม GC-FID ของสารประกอบกำมะถันต่างๆ แสดงดังภาพประกอบ 7-11



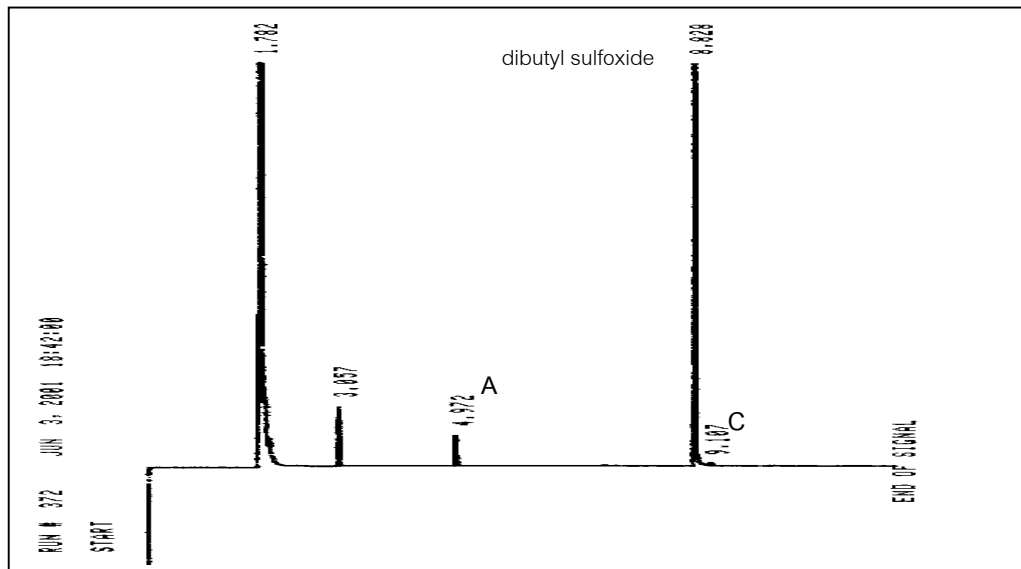
ภาพประกอบ 7 โครมาโทแกรม GC-FID ของสารละลายมาตรฐาน dibutyl sulfoxide กับ dibutyl sulfone ในเมทานอล



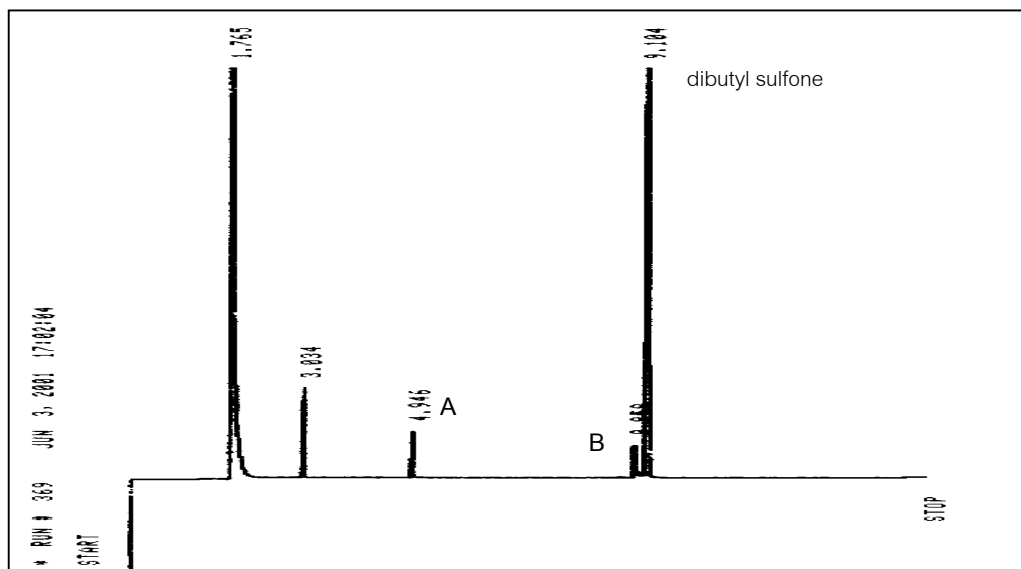
ภาพประกอบ 8 โครมาโทแกรม GC-FID ของส่วนสกัดเมทานอลจากการสกัด dibutyl sulfide ในไวท์ออยล์เริ่มต้น



ภาพประกอบ 9 โครมาโทแกรม GC-FID ของส่วนสกัดเมทานอลจากการสกัด dibutyl sulfide ในไวท์ออยล์ที่ถูกออกซิไดซ์ด้วยโอโซนนาน 240 นาที



ภาพประกอบ 10 โครมาโทแกรม GC-FID ของส่วนสกัดเมทานอลจากการสกัด dibutyl sulfide ในไวท์ออยล์ที่ถูกออกซิไดซ์ด้วยโอโซนนาน 240 นาที ผสมกับสารละลายมาตรฐาน dibutyl sulfoxide

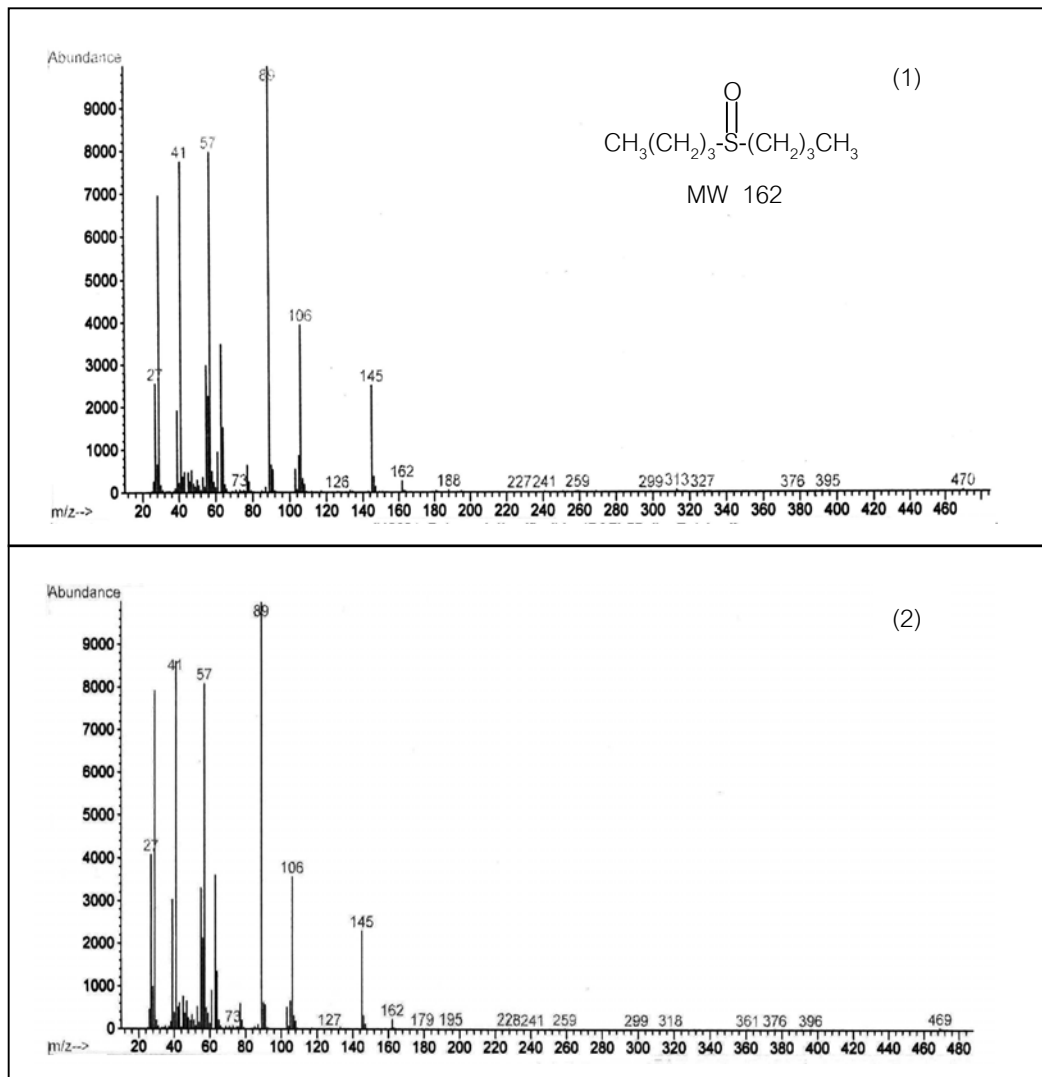


ภาพประกอบ 11 โครมาโทแกรม GC-FID ของส่วนสกัดเมทานอลจากการสกัด dibutyl sulfide ในไวท์ออยล์ที่ถูกออกซิไดซ์ด้วยโอโซนนาน 240 นาที ผสมกับสารละลายมาตรฐาน dibutyl sulfone

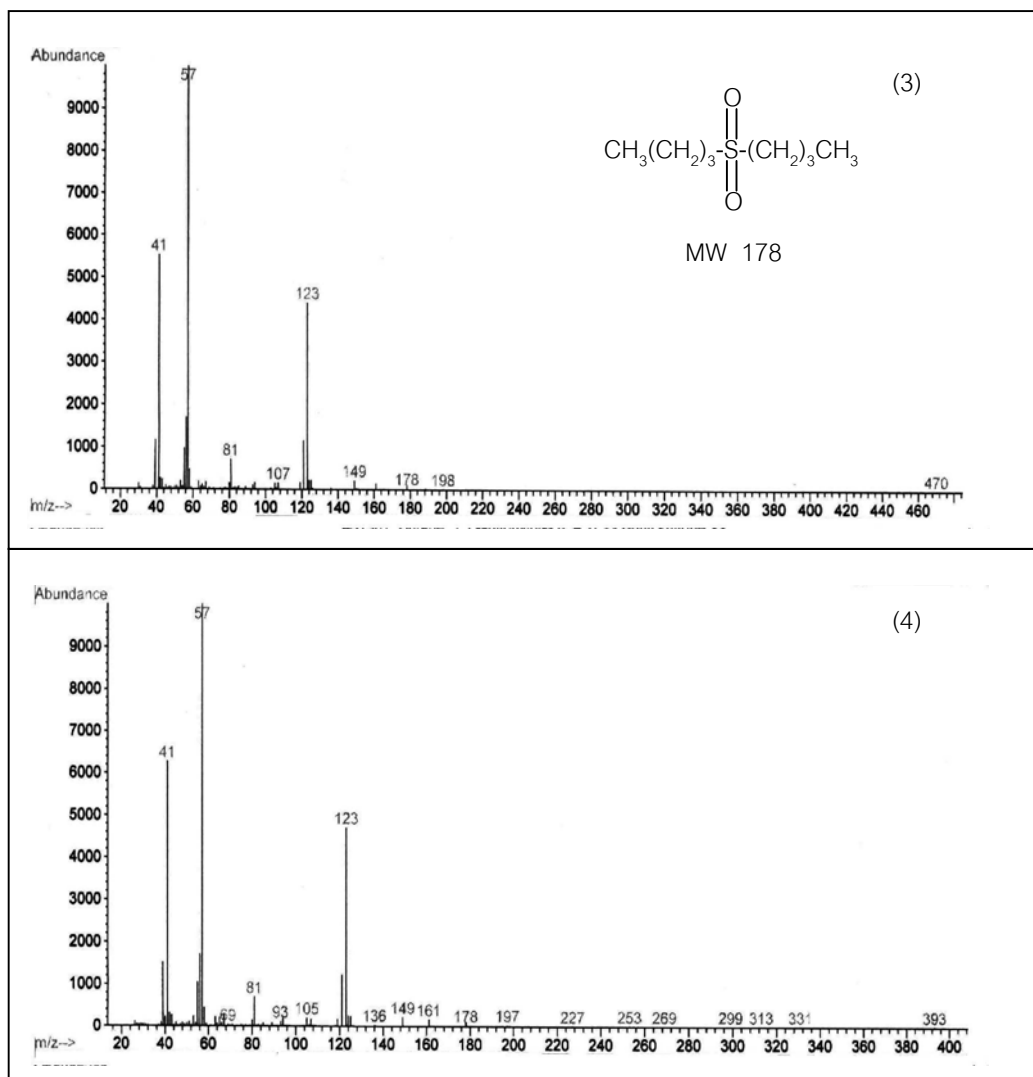
จากการเปรียบเทียบ เวลาที่เเทนชั้น (retention time) ของโครมาโทแกรม A, B และ C ในภาพประกอบ 9 กับภาพประกอบ 7-8 พบว่า โครมาโทแกรม A ที่เวลาที่เเทนชั้น 4.941 นาที จะปรากฏที่ตำแหน่งเดียวกับ โครมาโทแกรมของ dibutyl sulfide ในภาพประกอบ 8 โครมาโทแกรม B ที่เวลาที่เเทนชั้น 8.847 นาที จะปรากฏที่ตำแหน่งเดียวกับโครมาโทแกรมของสารมาตรฐาน dibutyl sulfoxide ในภาพประกอบ 7 และโครมาโทแกรม C ที่เวลาที่เเทนชั้น 9.081 นาที จะปรากฏที่ตำแหน่งเดียวกับโครมาโทแกรมของสารมาตรฐาน dibutyl sulfone ในภาพประกอบ 7

จากนั้นทำการเติมสารมาตรฐาน dibutyl sulfoxide และ dibutyl sulfone ลงในส่วนสกัดเมทานอล จากการสกัด dibutyl sulfide ในไวท์ออยล์ที่ถูกออกซิไดซ์ด้วยโอโซนนาน 240 นาที พบว่าโครมาโทแกรม B และ C ในภาพประกอบ 9 จะมีขนาดเพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัด ดังแสดงในภาพประกอบ 10 และ 11 ตามลำดับ จากข้อมูลทั้งหมดนี้เป็นการยืนยันเบื้องต้นได้ว่า ในภาพประกอบ 9 โครมาโทแกรม A คือ dibutyl sulfide ที่ถูกสกัดเข้าสู่ส่วนสกัดเมทานอล โครมาโทแกรม B และ C ที่ปรากฏขึ้นหลังจากการออกซิไดซ์ด้วยโอโซน คือ dibutyl sulfoxide และ dibutyl sulfone ตามลำดับ

ทำการวิเคราะห์ส่วนสกัดเมทานอลจากการสกัด dibutyl sulfide ในไวท์ออยล์ที่ถูกออกซิไดซ์ด้วยโอโซนนาน 240 นาที ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ-แมสสเปกโตรมิเตอร์ (GC-MS) เพื่อเป็นการยืนยัน dibutyl sulfoxide และ dibutyl sulfone ที่เกิดขึ้นจากการทำปฏิกิริยาระหว่าง dibutyl sulfide กับ โอโซน โดยลักษณะของแมสสเปกตรัมของสารประกอบกำมะถันต่างๆ แสดงดังภาพประกอบ 12-13



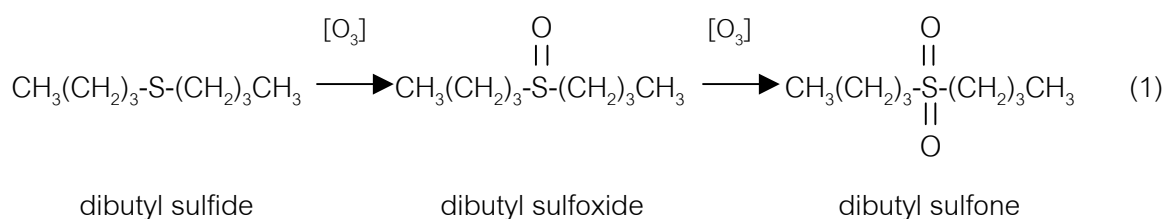
ภาพประกอบ 12 แมสสเปกตรัมของสารมาตรฐาน dibutyl sulfoxide (1) และ แมสสเปกตรัมของโครมาโทแกรม B (2) ในภาพประกอบ 9



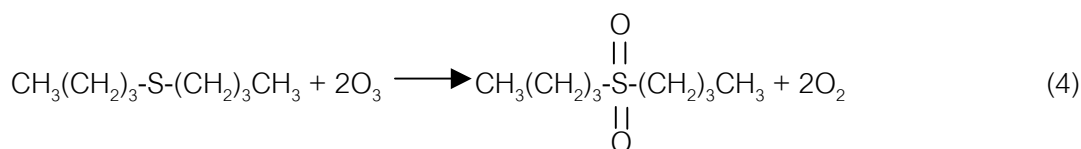
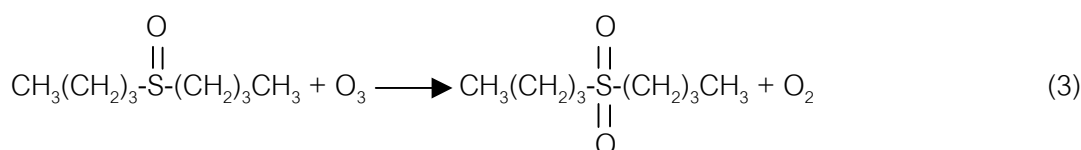
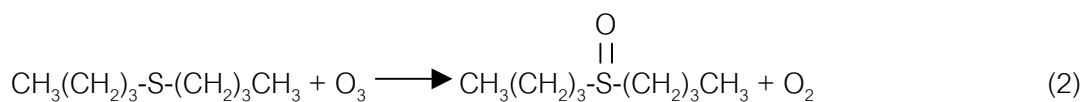
ภาพประกอบ 13 แมสสเปกตรัมของสารมาตรฐาน dibutyl sulfone (3) และแมสสเปกตรัมของโครมาโทแกรม C (4) ในภาพประกอบ 9

จากภาพประกอบ 12 และ 13 เมื่อทำการเปรียบเทียบแมสสเปกตรัมของสารมาตรฐาน dibutyl sulfoxide (1) กับ แมสสเปกตรัมของโครมาโทแกรม B (2) ในภาพประกอบ 9 และแมสสเปกตรัมของสารมาตรฐาน dibutyl sulfone (3) กับ แมสสเปกตรัมของโครมาโทแกรม C (4) ในภาพประกอบ 9 จะเห็นได้ว่าลักษณะของแมสสเปกตรัมจะมีลักษณะคล้ายคลึงกัน โดยค่ามวลต่อประจุ (m/z) ของไอออนย่อย (fragment ion) จากแมสสเปกตรัมของสารที่เกิดจากการออกซิไดซ์ dibutyl sulfide ด้วยโอโซนจะมีค่ามวลต่อประจุที่เกิดขึ้นเดียวกันกับแมสสเปกตรัมของสารมาตรฐาน รวมทั้งค่าความอุดมสมบูรณ์ (abundance) ก็มีค่าใกล้เคียงกัน

จากข้อมูลข้างต้น แสดงให้เห็นว่าโอโซนสามารถออกซิไดซ์ dibutyl sulfide ให้เปลี่ยนไปอยู่ในรูปของ dibutyl sulfoxide และ dibutyl sulfone ได้ดังปฏิกิริยา (1)



ดังนั้นสามารถสรุปปฏิกิริยาเบื้องต้นที่เกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของ dibutyl sulfide ในไวท์ออยล์ โดยใช้โอโซนเป็นตัวออกซิไดซ์ ซึ่งสามารถแสดงได้ดังปฏิกิริยา (2) ถึง (4)

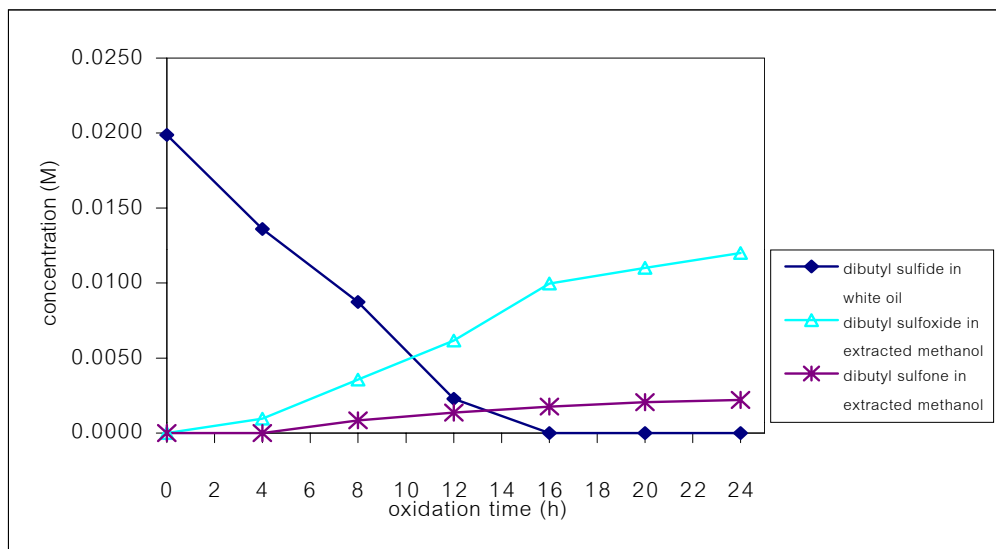


2.2 ผลของการออกซิเดชัน dibutyl sulfide ในไวท์ออยล์ โดยใช้โอโซนเป็นตัวออกซิไดซ์ และทำการสกัดด้วยเมทานอลที่เวลาการออกซิเดชันต่างๆ

จากการศึกษาผลของการออกซิเดชัน dibutyl sulfide โดยใช้โอโซนเป็นตัวออกซิไดซ์นาน 4, 8, 12, 16, 20 และ 24 ชั่วโมง และทำการสกัดด้วยเมทานอลในอัตราส่วนเฟสไวท์ออยล์ ต่อเมทานอล เท่ากับ 1 : 3 นำส่วนไวท์ออยล์ และส่วนสกัดเมทานอล ที่เวลาการออกซิเดชันต่างๆ มาทำการตรวจวัดด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี-เฟลมไอออไนเซชัน ดีเทคเตอร์ (GC-FID) เพื่อหาปริมาณ dibutyl sulfide ในไวท์ออยล์ รวมทั้ง dibutyl sulfoxide และ dibutyl sulfone ในส่วนสกัดเมทานอลที่เกิดจากปฏิกิริยาระหว่าง dibutyl sulfide กับ โอโซน แสดงดังผลในตาราง 9 และภาพประกอบ 14

ตาราง 9 ผลของเวลาการออกซิเดชันโดยใช้โอโซนเป็นตัวออกซิไดซ์ต่อการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้น dibutyl sulfide, dibutyl sulfoxide และ dibutyl sulfone

oxidation time (h)	concentration of sulfur compounds (M)		
	dibutyl sulfide in white oil	dibutyl sulfoxide in extracted methanol	dibutyl sulfone in extracted methanol
0	0.0199	0.0000	0.0000
4	0.0136	0.0009	0.0000
8	0.0087	0.0036	0.0008
12	0.0023	0.0062	0.0014
16	0.0000	0.0100	0.0018
20	0.0000	0.0110	0.0021
24	0.0000	0.0120	0.0022



ภาพประกอบ 14 ผลของเวลาการออกซิเดชันต่อการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้น dibutyl sulfide, dibutyl sulfoxide และ dibutyl sulfone

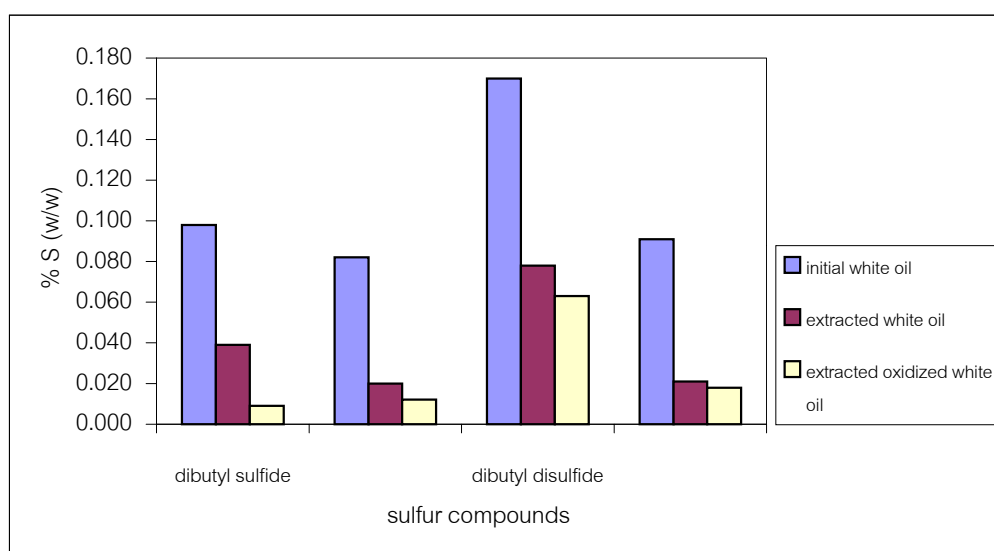
จากภาพประกอบ 14 พบว่าเมื่อเวลาการออกซิเดชันโดยใช้โอโซนเป็นตัวออกซิไดซ์นานขึ้น ความเข้มข้นของ dibutyl sulfide จะลดลงอย่างต่อเนื่อง ซึ่งจะสอดคล้องกับผลการทดลอง 1 โดยความเข้มข้นของ dibutyl sulfide จะลดลงอย่างต่อเนื่องเมื่อถูกออกซิไดซ์ด้วยโอโซนนาน 240 นาที (ภาพประกอบ 4) และจากภาพประกอบ 14 จะเห็นได้ว่าความเข้มข้นของ dibutyl sulfoxide และ dibutyl sulfone ที่เกิดขึ้นจะมีค่าสูงขึ้นเมื่อเวลาการออกซิเดชันผ่านไป 4 และ 8 ชั่วโมงตามลำดับ นั่นแสดงว่าที่เวลาการออกซิเดชันด้วยโอโซนนานเกินพอ (24 ชั่วโมง) โอโซนจะทำปฏิกิริยากับ dibutyl sulfide ได้สารประกอบ dibutyl sulfoxide และ dibutyl sulfone (ผลการทดลอง 2.1) โดยความเข้มข้น dibutyl sulfoxide ที่ตรวจวัดได้จะมีค่ามากกว่าความเข้มข้น dibutyl sulfone ที่เห็นได้อย่างชัดเจน โดยมีความเข้มข้นต่างกัน 82 % ที่เวลาการออกซิเดชัน 24 ชั่วโมง จากข้อมูลการทดลองเหล่านี้จะกล่าวได้ว่าโอโซนสามารถออกซิไดซ์ dibutyl sulfide ให้เปลี่ยนไปอยู่ในรูปของ dibutyl sulfoxide มากกว่าการเปลี่ยนไปอยู่ในรูปของ dibutyl sulfone และจากค่าผลรวมของความเข้มข้น dibutyl sulfoxide และ dibutyl sulfone ที่ได้จากการสกัด dibutyl sulfide ที่เวลาการออกซิเดชันต่างๆ พบว่าจะมีค่าไม่เท่ากับความเข้มข้น dibutyl sulfide เริ่มต้น (0.0199 M) ซึ่งอาจเนื่องมาจากว่า dibutyl sulfoxide และ dibutyl sulfone ที่เกิดขึ้นจากการออกซิเดชัน จะไม่สามารถถูกสกัดเข้าสู่ส่วนสกัดเมทานอลได้ทั้งหมด ทำให้อาจมีบางส่วนหลงเหลืออยู่ในไวท์ออยล์ และเหตุผลอีกประการหนึ่ง อาจมาจากขีดจำกัดการตรวจวัด (detection limit) ของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี-เฟลมไอออนไนเซชัน ดีเทคเตอร์ (GC-FID) ที่สภาวะในการตรวจวัดปริมาณ dibutyl sulfide ในไวท์ออยล์ รวมทั้ง dibutyl sulfoxide และ dibutyl sulfone ในส่วนสกัดเมทานอล ทำให้ไม่สามารถตรวจวัดความเข้มข้นที่ต่ำมากๆ ได้

3. ผลของการขจัดสารประกอบกำมะถันในไวท์ออยล์ โดยการสกัดด้วยเมทานอล

เพื่อศึกษาอิทธิพลของตัวทำละลายในการสกัดสารประกอบกำมะถันจากไวท์ออยล์ให้ชัดเจนขึ้น จึงศึกษาผลของการขจัดสารประกอบกำมะถันในไวท์ออยล์ด้วยเมทานอล โดยทำการสกัดสารประกอบกำมะถันในไวท์ออยล์ที่ไม่ผ่านการออกซิไดซ์ด้วยโอโซน และผ่านการออกซิไดซ์ด้วยโอโซนนาน 240 นาที ในอัตราส่วนเฟสไวท์ออยล์ ต่อ เมทานอล เท่ากับ 1 : 3 โดยทำการวิเคราะห์ปริมาณกำมะถันด้วยเครื่องเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนส์ สเปกโทรมิเตอร์ (XRF)

ตาราง 10 ผลของการขจัดสารประกอบกำมะถันในไวท์ออยล์ โดยการสกัดด้วยเมทานอลต่อ % กำมะถันโดยน้ำหนัก

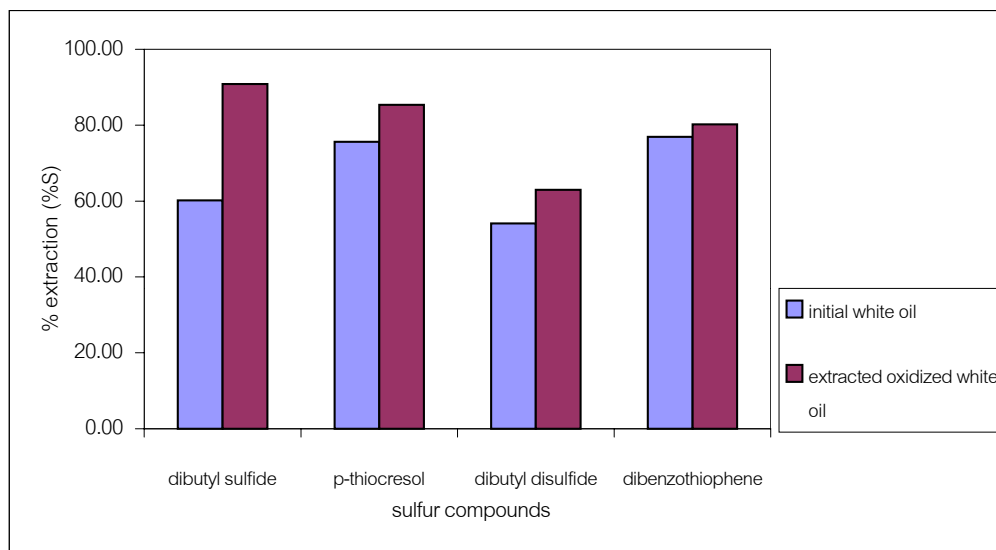
ขั้นตอน	% S (w/w) ของสารประกอบกำมะถันใน white oil			
	dibutyl sulfide	p-thiocresol	dibutyl disulfide	dibenzothiophene
initial white oil	0.098	0.082	0.170	0.091
extracted white oil	0.039	0.020	0.078	0.021
extracted oxidized white oil	0.009	0.012	0.063	0.018



ภาพประกอบ 15 ผลของการขจัดสารประกอบกำมะถันในไวท์ออยล์ต่อ % กำมะถันโดยน้ำหนัก

ตาราง 11 ผลของการขจัดสารประกอบกำมะถันในไวท์ออยล์ โดยการสกัดด้วยเมทานอลต่อ % การสกัดปริมาณกำมะถัน

ขั้นตอน	% extraction ของปริมาณกำมะถันใน white oil จากการสกัดด้วยเมทานอล			
	dibutyl sulfide	p-thiocresol	dibutyl disulfide	dibenzothiophene
initial white oil	60.20	75.61	54.12	76.92
extracted oxidized white oil	90.82	85.37	62.94	80.22



ภาพประกอบ 16 ผลของการขจัดสารประกอบกำมะถันในไวท์ออยล์ต่อ % การสกัด ปริมาณกำมะถัน

จากภาพประกอบ 15 และ 16 พบว่าการใช้เมทานอลเป็นตัวทำละลายสกัด (extracting solvent) มาสกัดสารประกอบกำมะถันในไวท์ออยล์ สามารถทำการสกัดสารประกอบกำมะถันที่ไม่ผ่านการออกซิไดซ์ด้วยโอโซนได้ และให้ % การสกัดปริมาณกำมะถันของสารประกอบ dibenzothiophene, p-thiocresol, dibutyl sulfide และ dibutyl disulfide มีค่าเท่ากับ 76.92, 75.61, 60.20 และ 54.12 ตามลำดับ และจากงานวิจัยของ ชาศริต และคณะ (2541) ได้ทำการศึกษาการสกัดสารประกอบกำมะถันในน้ำมันดีเซลด้วยเมทานอล ในอัตราส่วนน้ำมันดีเซล ต่อ เมทานอล เท่ากับ 1 : 3 พบว่าปริมาณกำมะถันในน้ำมันดีเซลลดลงจาก 0.080 % โดยน้ำหนัก ลงเหลือ 0.060 % โดยน้ำหนัก หรือคิดเป็น 25 % การสกัดปริมาณกำมะถัน ซึ่งจะเห็นได้ว่าโดยปกติ การขจัดสารประกอบกำมะถันโดยการสกัดด้วยตัวทำละลายเมทานอลเพียงอย่างเดียวจะไม่เพียงพอต่อการขจัดปริมาณกำมะถันให้ได้ต่ำกว่าเกณฑ์มาตรฐานกำหนดของประเทศไทย (ไม่เกิน 0.05 % โดยน้ำหนัก)

ผลจากการสกัดสารประกอบกำมะถันที่ผ่านการออกซิไดซ์ด้วยโอโซนนาน 240 นาที พบว่า % การสกัดปริมาณกำมะถันของสารประกอบ dibutyl sulfide, p-thiocresol, dibenzothiophene และ dibutyl disulfide มีค่าเท่ากับ 90.82, 85.37, 80.22 และ 62.94 ตามลำดับ ผลที่ได้จะสอดคล้องกับ % การเปลี่ยนแปลงของความเข้มข้นของสารประกอบกำมะถัน (ภาพประกอบ 5) ซึ่งแสดงว่า สารประกอบกำมะถันเริ่มต้นได้ถูกออกซิไดซ์เปลี่ยนไปอยู่ในรูปอื่น เช่น สารประกอบซัลฟอกไซด์

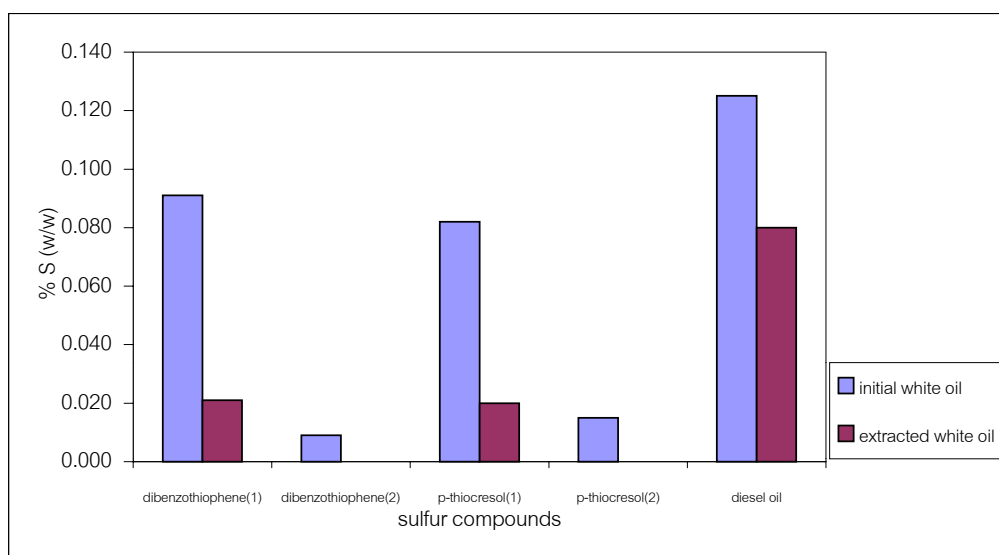
และซัลโฟน ทำให้สามารถสกัดสารประกอบเหล่านี้ออกจากไวท์ออยล์ ได้ง่ายยิ่งขึ้นเมื่อทำการสกัดด้วยเมทานอล ซึ่งความเข้มข้น dibutyl sulfide จะลดลงหลังจากการถูกออกซิไดซ์ด้วยไฮโดรเจนที่เวลาการออกซิเดชันนาน 240 นาที พิจารณาได้ว่า dibutyl sulfide จะถูกออกซิไดซ์ด้วยไฮโดรเจนและเปลี่ยนไปอยู่ในรูปของสารประกอบ dibutyl sulfoxide และ dibutyl sulfone ซึ่งเป็นสารประกอบกำมะถันที่มีความเป็นขั้วมากขึ้น และสามารถถูกสกัดออกได้ง่ายขึ้น และพบว่าผลจากการสกัด p-thiocresol ที่ผ่านการออกซิไดซ์ด้วยไฮโดรเจนจะมี % การสกัดปริมาณกำมะถันต่างกับของ p-thiocresol ที่ไม่ผ่านการออกซิไดซ์ด้วยไฮโดรเจน เพียงประมาณ 10 % ถึงแม้ว่า % การเปลี่ยนของความเข้มข้น p-thiocresol ที่ผ่านการออกซิไดซ์ด้วยไฮโดรเจนนาน 240 นาที จะมีค่าเท่ากับ 69.62 % ซึ่งใกล้เคียงกับค่าของ dibutyl sulfide ก็ตาม (ภาพประกอบ 5) แต่ความสามารถของการขจัด p-thiocresol โดยการสกัดด้วยเมทานอลเพียงอย่างเดียว ก็สูงเพียงพอที่จะสามารถสกัด p-thiocresol ที่ไม่ผ่านการออกซิไดซ์ด้วยไฮโดรเจนออกจากไวท์ออยล์ ได้สูงถึง 75.61 % ทำให้ผลของการสกัด p-thiocresol ที่ผ่านการออกซิไดซ์ด้วยไฮโดรเจน จึงมีความแตกต่างไม่มากนักเมื่อเปรียบเทียบกับผลของการสกัด p-thiocresol ที่ไม่ผ่านการออกซิไดซ์ด้วยไฮโดรเจน

ผลของการสกัด dibutyl disulfide และ dibenzothiophene ที่ผ่านและไม่ผ่านการออกซิไดซ์ด้วยไฮโดรเจนจะมีค่า % การสกัดปริมาณกำมะถันที่แตกต่างกันไม่มากนัก ซึ่งจะสอดคล้องกับผลของการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของ dibutyl disulfide และ dibenzothiophene ที่เปลี่ยนแปลงน้อยมากจากการถูกออกซิไดซ์ด้วยไฮโดรเจนนาน 240 นาที (ภาพประกอบ 4) ทำให้ผลจากการสกัดด้วยเมทานอลจึงมีค่าที่ไม่ต่างกันมากจากการสกัด dibutyl disulfide และ dibenzothiophene ที่ผ่านและไม่ผ่านการออกซิไดซ์ด้วยไฮโดรเจน

เพื่อเป็นการศึกษาผลของการสกัด dibenzothiophene และ p-thiocresol ในไวท์ออยล์ โดยการสกัดด้วยเมทานอล ซึ่งจากภาพประกอบ 15 และ 16 พบว่า dibenzothiophene และ p-thiocresol ในไวท์ออยล์ ที่ไม่ผ่านการออกซิไดซ์ด้วยไฮโดรเจนสามารถถูกสกัดออกมาได้มากด้วยเมทานอล ซึ่งมีค่า % การสกัดปริมาณกำมะถันเท่ากับ 76.92 และ 75.61 ตามลำดับ โดยจะเห็นได้ว่ามีค่าที่สูง ดังนั้นได้ทำการศึกษาผลของการละลาย dibenzothiophene และ p-thiocresol ให้มีปริมาณต่ำลง (ประมาณ 0.010 % กำมะถันโดยน้ำหนัก) ในไวท์ออยล์ ที่จะส่งผลต่อการสกัดด้วยเมทานอลได้น้อยหรือมากขึ้นเพียงใด ซึ่งมีผลการทดลองดังต่อไปนี้

ตาราง 12 ผลของการสกัด dibenzothiophene, p-thiocresol ในไวท์ออยล์ และสารประกอบกำมะถันในน้ำมันดีเซล โดยการสกัดด้วยเมทานอลต่อ % กำมะถันโดยน้ำหนัก

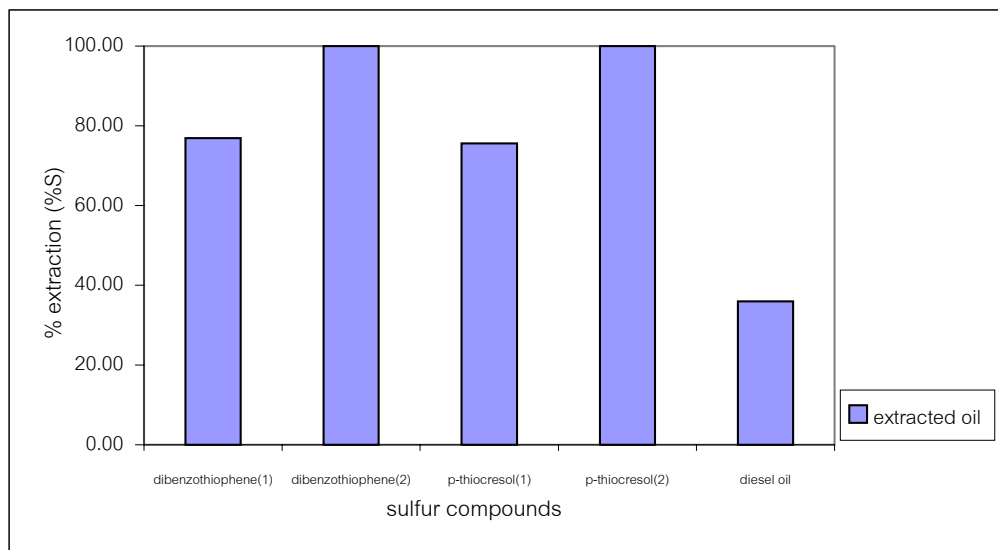
ขั้นตอน	% S (w/w) ของสารประกอบกำมะถันใน white oil				
	dibenzothiophene(1)	dibenzothiophene(2)	p-thiocresol(1)	p-thiocresol(2)	diesel oil
initial white oil	0.091	0.009	0.082	0.015	0.125
extracted white oil	0.021	0.000	0.020	0.000	0.080



ภาพประกอบ 17 ผลของการสกัด dibenzothiophene, p-thiocresol ในไวท์ออยล์ และสารประกอบกำมะถันในน้ำมันดีเซลต่อ % กำมะถันโดยน้ำหนัก

ตาราง 13 ผลของการสกัด dibenzothiophene, p-thiocresol ในไวท์ออยล์ และสารประกอบกำมะถันในน้ำมันดีเซล โดยการสกัดด้วยเมทานอลต่อ % การสกัดปริมาณกำมะถัน

ขั้นตอน	% extraction ของปริมาณกำมะถันใน white oil จากการสกัดด้วยเมทานอล				
	dibenzothiophene(1)	dibenzothiophene(2)	p-thiocresol(1)	p-thiocresol(2)	diesel oil
extracted oil	76.92	100.00	75.61	100.00	36.00



ภาพประกอบ 18 ผลของการสกัด dibenzothiophene , p-thiocresol ในไวท์ออยล์ และ สารประกอบกำมะถันในน้ำมันดีเซลต่อ % การสกัดปริมาณกำมะถัน

จากภาพประกอบ 17 และ 18 พบว่าการสกัดสารประกอบกำมะถันในน้ำมันดีเซลด้วย เมทานอล จะสามารถสกัดสารประกอบกำมะถันออกจากน้ำมันดีเซลได้เพียง 36.00 % ซึ่งจะมีค่าน้อยกว่าสารประกอบ dibenzothiophene(1) และ p-thiocresol(1) โดยมีค่า % การสกัดปริมาณกำมะถันเท่ากับ 76.92 และ 75.61 ตามลำดับ ซึ่งพิจารณาได้ว่าน้ำมันดีเซลจะมีสารประกอบกำมะถันอยู่หลายชนิด และแต่ละชนิดจะมีปริมาณมากน้อยแตกต่างกันไป (ปราโมชย์ และนุรักษ์, 2543; Gary and Handwerk, 1994) จากภาพประกอบ 17 พบว่าจะมีปริมาณกำมะถันในน้ำมันดีเซลเท่ากับ 0.125 % โดยน้ำหนัก และสามารถตรวจวัดปริมาณกำมะถันของสารประกอบ dibenzothiophene(1) และ p-thiocresol(1) ในไวท์ออยล์ ได้เท่ากับ 0.091 และ 0.082 % โดยน้ำหนัก ตามลำดับ จะเห็นว่าค่าที่ได้สูงมากเมื่อเทียบกับปริมาณกำมะถันที่มีหลายชนิดในน้ำมันดีเซล โดยผลจากการสกัด dibenzothiophene(1) และ p-thiocresol(1) ในไวท์ออยล์ ด้วยเมทานอลจะมีค่าสูงเกิน 75 % อาจเนื่องจาก dibenzothiophene(1) และ p-thiocresol(1) ไม่สามารถละลายในไวท์ออยล์ได้ดีนัก ดังนั้นจึงทำให้การสกัด dibenzothiophene(1) และ p-thiocresol(1) สามารถสกัดออกมาได้ง่าย และเพื่อเป็นการตรวจสอบสมมติฐานนี้ จึงได้ทำการลดปริมาณ dibenzothiophene และ p-thiocresol ในไวท์ออยล์ โดยมีค่า % กำมะถันโดยน้ำหนักของ dibenzothiophene(2) และ p-thiocresol(2) ในไวท์ออยล์ เท่ากับ 0.009 และ 0.015 ตามลำดับ ซึ่งผลของการสกัดพบว่า จะตรวจวัดไม่พบปริมาณกำมะถันในไวท์ออยล์ หลังจากการสกัด

ด้วยเมทานอล แสดงให้เห็นว่า dibenzothiophene และ p-thiocresol จะถูกสกัดเข้าสู่ส่วนสกัดเมทานอลได้ดีกว่าการที่จะละลายอยู่ในไวท์ออยล์ และอีกเหตุผลหนึ่งน่าจะมาจากการที่ dibenzothiophene และ p-thiocresol อยู่ในสถานะของแข็งทำให้การละลายในไวท์ออยล์ ซึ่งเป็นสารไม่มีขั้ว และมีความหนืดสูงทำให้เกิดการละลายได้ยากเมื่อเปรียบเทียบกับ dibutyl sulfide และ dibutyl disulfide ที่อยู่ในสถานะของเหลว ทำให้ผลการสกัดของ dibenzothiophene และ p-thiocresol ที่ไม่ผ่านการออกซิไดซ์ด้วยโอโซนจะให้ % การสกัดปริมาณก้ำมะถันที่สูงกว่า dibutyl sulfide และ dibutyl disulfide

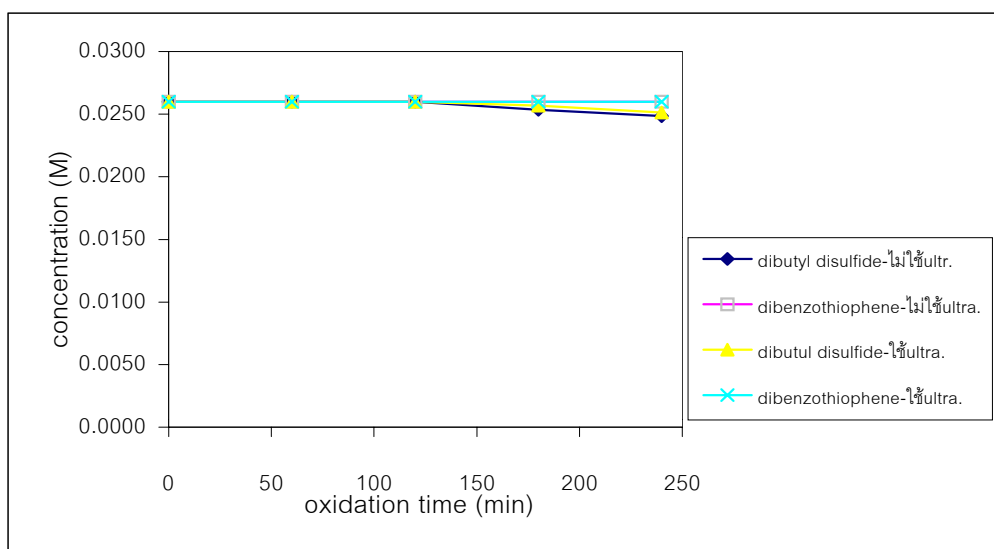
ผลจากการทดลองนี้อาจบ่งชี้ได้ว่า การใช้ไวท์ออยล์จะไม่มี ความเหมาะสมในการใช้เป็นสารไฮโดรคาร์บอนแทนน้ำมันดีเซลเพื่อศึกษาการสกัดสารประกอบก้ำมะถัน

4. ผลของการออกซิเดชัน dibutyl disulfide และ dibenzothiophene โดยใช้โอโซนเป็นตัวออกซิไดซ์ ร่วมกับการใช้เครื่องอัลตราโซนิก (ultrasonic)

จากผลของการศึกษาการออกซิเดชัน dibutyl disulfide และ dibenzothiophene ในไวท์ออยล์ โดยใช้โอโซนเป็นตัวออกซิไดซ์ (ผลการทดลอง 1) พบว่า dibutyl disulfide และ dibenzothiophene จะถูกออกซิไดซ์ได้ยาก ซึ่งที่เวลาการออกซิเดชันนาน 240 นาที ความเข้มข้น dibutyl disulfide และ dibenzothiophene จะมีค่าลดลงน้อยมาก ดังนั้นจึงได้ทำการใช้เครื่องอัลตราโซนิกซึ่งมีความถี่ 40 kHz เพื่อช่วยในการออกซิเดชัน (Amos and Mark, 2001) ร่วมกับการใช้โอโซนเป็นตัวออกซิไดซ์ โดยทำการวิเคราะห์ความเข้มข้นสารประกอบก้ำมะถันที่เปลี่ยนแปลงไปด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี-เฟลมไอออนไนเซชัน ดีเทคเตอร์ (GC-FID)

ตาราง 14 ผลของเวลาการออกซิเดชัน dibutyl disulfide และ dibenzothiophene ด้วยไฮโซน ร่วมกับการใช้และไม่ใช้เครื่องอัลตราโซนิก ต่อการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นสาร ประกอบกำมะถัน

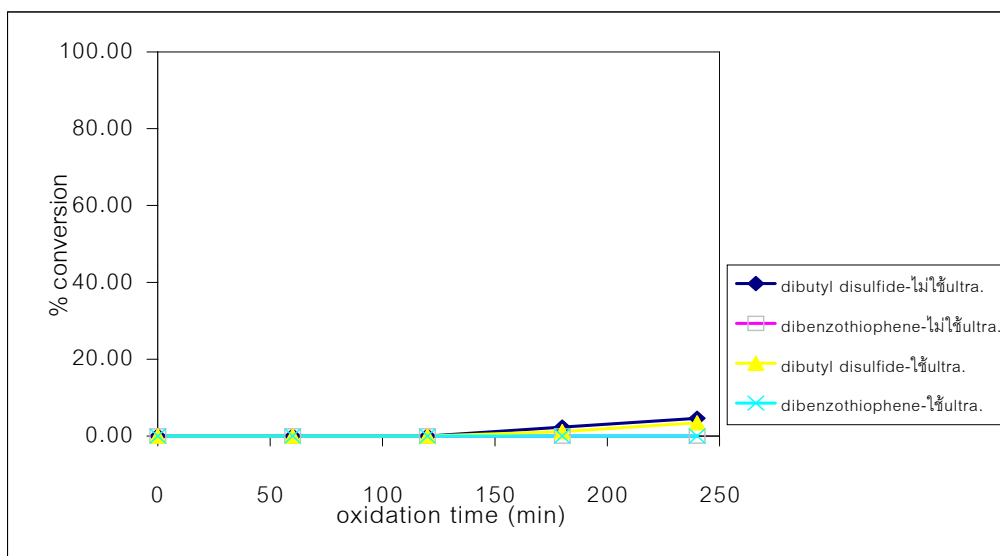
oxidation time (min)	concentration of sulfur compounds (M)			
	ไม่ใช้เครื่องอัลตราโซนิก		ใช้เครื่องอัลตราโซนิก	
	dibutyl disulfide	dibenzothiophene	dibutyl disulfide	dibenzothiophene
0	0.0260	0.0260	0.0260	0.0260
60	0.0260	0.0260	0.0260	0.0260
120	0.0260	0.0260	0.0260	0.0260
180	0.0254	0.0260	0.0257	0.0260
240	0.0248	0.0260	0.0251	0.0260



ภาพประกอบ 19 ผลของเวลาการออกซิเดชัน dibutyl disulfide และ dibenzothiophene ร่วมกับการใช้และไม่ใช้เครื่องอัลตราโซนิก ต่อการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นสาร ประกอบกำมะถัน

ตาราง 15 ผลของเวลาการออกซิเดชันสารประกอบกำมะถันด้วยโอโซน ร่วมกับการใช้และไม่ใช้เครื่องอัลตราโซนิกต่อ % การเปลี่ยนของความเข้มข้นสารประกอบกำมะถัน

oxidation time (min)	% conversion of sulfur compounds			
	ไม่ใช้เครื่องอัลตราโซนิก		ใช้เครื่องอัลตราโซนิก	
	dibutyl disulfide	dibenzothiophene	dibutyl disulfide	dibenzothiophene
0	0.00	0.00	0.00	0.00
60	0.00	0.00	0.00	0.00
120	0.00	0.00	0.00	0.00
180	2.31	0.00	1.15	0.00
240	4.61	0.00	3.46	0.00



ภาพประกอบ 20 ผลของเวลาการออกซิเดชัน dibutyl disulfide และ dibenzothiophene ร่วมกับการใช้และไม่ใช้เครื่องอัลตราโซนิกต่อ % การเปลี่ยนของความเข้มข้นสารประกอบกำมะถัน

จากการออกซิเดชันสารประกอบกำมะถัน dibutyl disulfide และ dibenzothiophene ด้วยโอโซน ซึ่งไม่สามารถออกซิไดซ์สารประกอบกำมะถันเหล่านี้ให้เปลี่ยนไปอยู่ในรูปอื่นได้ ซึ่งวัด

จากความเข้มข้นหลังจากการออกซิเดชันด้วยไอโซนนาน 240 นาที จะมีการเปลี่ยนแปลงน้อยมาก ดังแสดงในภาพประกอบ 19 และ 20 จึงได้มีการใช้เครื่องอัลตราโซนิก (Amos and Mark, 2001) ร่วมกับการออกซิเดชันด้วยไอโซน พบว่าความเข้มข้น และ % การเปลี่ยนของความเข้มข้น dibutyl disulfide และ dibenzothiophene จะมีค่าที่ไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญเมื่อเปรียบเทียบกับผลการทดลองที่ไม่ใช้เครื่องอัลตราโซนิก ดังนั้นอาจกล่าวเบื้องต้นได้ว่าการนำเครื่องอัลตราโซนิก มาใช้ในกระบวนการออกซิเดชัน ร่วมกับการใช้ไอโซนเป็นตัวออกซิไดซ์ dibutyl disulfide และ dibenzothiophene ไม่ได้ช่วยให้การออกซิไดซ์สารประกอบกำมะถันเหล่านี้ดีขึ้น อาจมาจากสาเหตุเบื้องต้น คือ

- (1) การจัดวางอุปกรณ์การทดลองในการใช้เครื่องอัลตราโซนิก ร่วมกับการออกซิไดซ์ด้วย ไอโซนไม่ถูกต้องนัก ส่งผลให้ประสิทธิภาพการทำงานของเครื่องอัลตราโซนิกต่ำ
- (2) ความถี่ของเครื่องอัลตราโซนิก 40 KHz อาจไม่เหมาะสมต่อการช่วยออกซิไดซ์สารประกอบกำมะถันเหล่านี้