

บทที่ 2

วิธีการวิจัย

1. เครื่องมือและอุปกรณ์

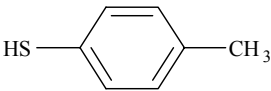
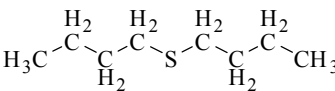
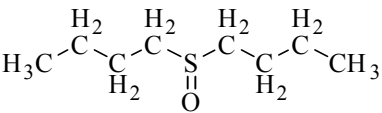
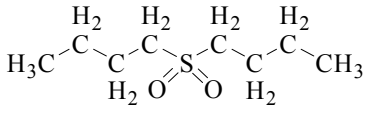
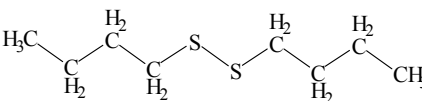
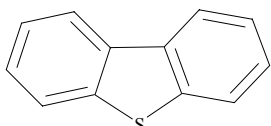
- 1.1 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี-เฟลมไอออไนเซชัน ดีเทคเตอร์ (GC-FID) (Agilent, model-HP6890)
- 1.2 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโตรมิเตอร์ (GC-MS) (HP5890 GC-HP5972 MS)
- 1.3 เครื่องเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนส์ สเปกโตรมิเตอร์ (XRF) (Philips, model PW2400)
- 1.4 เครื่องผลิตไอโซน (บ. ไบรท์ กรีน จำกัด, model OZ-180), อัตราการผลิตไอโซน 130 – 150 มิลลิกรัมต่อชั่วโมง
- 1.5 เครื่องวัดปริมาณไอโซนในอากาศ (Eco Sensor Inc., model A-21Z)
- 1.6 เครื่องอัลตราโซนิก (บ. D.S.C group), ความถี่ 40 kHz
- 1.7 นาฬิกาจับเวลา
- 1.8 กรวยแยก
- 1.9 ชุดขวดแก้วเก็บตัวอย่างขนาด 15 ml
- 1.10 impinger

2. สารเคมี

- 2.1 dibutyl sulfide ($[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3]_2\text{S}$)
- 2.2 dibutyl sulfoxide ($[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3]_2\text{SO}$)
- 2.3 dibutyl sulfone ($[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3]_2\text{SO}_2$)
- 2.4 dibenzothiophene ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{S}$)
- 2.5 p-thiocresol ($\text{C}_7\text{H}_8\text{S}$)
- 2.6 dibutyl disulfide ($\text{C}_8\text{H}_{18}\text{S}_2$)
- 2.7 methanol (CH_3OH)
- 2.8 hexane (C_6H_{14})
- 2.9 n-dodecane ($\text{n-C}_{12}\text{H}_{26}$)
- 2.10 white oil

จากข้อมูลเบื้องต้นเป็นที่ทราบกันดีแล้วว่า สารประกอบกำมะถันในน้ำมันจะมีหลายประเภท เช่น ซัลไฟด์ (sulfide) ไดซัลไฟด์ (disulfide) เมอร์แคพแทน (mercaptan) และ ไทโอเฟน (thiophene) ซึ่งในการทดลองนี้จะใช้ตัวอย่างสารประกอบกำมะถันเป็นตัวแทนสารประกอบกำมะถันประเภทต่างๆ ในน้ำมัน โดยพิจารณาจากจุดเดือดของตัวอย่างสารประกอบกำมะถัน ซึ่งมีค่าอยู่ในช่วงจุดเดือดของน้ำมันดีเซลประมาณ 150-400 °C จึงทำให้น้ำมันดีเซลมีคุณภาพแตกต่างกันในเรื่อง การระเหย การจุดระเบิด ความหนืด และความสะอาด และเหตุผลอีกประการหนึ่งคือ ตัวอย่างสารประกอบกำมะถันเหล่านี้จัดหาซื้อได้ไม่ยากนัก และราคาไม่แพงเกินไป

ตาราง 5 ตัวอย่างสารประกอบกำมะถันที่ใช้ในการทดลอง

ประเภท	สารประกอบกำมะถัน	โครงสร้าง	จุดเดือด °C
mercaptan	p-thiocresol		195
sulfide	dibutyl sulfide		186
	dibutyl sulfoxide		250
	dibutyl sulfone		290
disulfide	dibutyl disulfide		226
thiophene	dibenzothiophene		332

3. วิธีทดสอบ

3.1 การเตรียมสารละลาย

เตรียมสารประกอบกำมะถัน (dibutyl sulfide, p-thiocresol, dibutyl disulfide และ dibenzothiophene) โดยละลายในไนโทออยล์ ให้ได้ความเข้มข้น 0.0260 M

3.2 การวิเคราะห์หาความเข้มข้นสารประกอบกำมะถันในไนโทออยล์

การเตรียมกราฟเทียบมาตรฐาน (calibration curve) ของสารประกอบกำมะถัน dibutyl sulfide, p-thiocresol, dibutyl disulfide และ dibenzothiophene ในไนโทออยล์

(1) เจือจางสารประกอบกำมะถันด้วยไนโทออยล์ ให้มีความเข้มข้น 0.0260, 0.0200, 0.0120 และ 0.0060 M

(2) นำสารละลายเจือจางของสารประกอบกำมะถันตามข้อ (1) ปริมาตร 0.2 ml (dibutyl sulfide และ dibenzothiophene) หรือ 0.1 ml (dibutyl disulfide และ p-thiocresol) ผสมกับสารอ้างอิงมาตรฐาน (internal standard) คือสารละลาย n-dodecane ใน hexane ความเข้มข้น 0.0050 M ปริมาตร 10 ml ในขวดเก็บตัวอย่าง และเขย่าให้เข้ากัน

(3) นำสารละลายผสมตามข้อ (2) ไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี-เฟลมไอออไนเซชัน ดีเทคเตอร์ (GC-FID)

(4) เขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารประกอบกำมะถัน กับ อัตราส่วนของพื้นที่พีคของสารประกอบกำมะถันต่อพื้นที่พีคของสารอ้างอิงมาตรฐาน (peak ratio)

3.3 การคำนวณความเข้มข้นของสารประกอบกำมะถันในตัวอย่าง

(1) นำตัวอย่างสารประกอบกำมะถันในไนโทออยล์ ที่เก็บที่เวลาการออกซิเดชันต่างๆ ปริมาตร 0.2 ml (dibutyl sulfide และ dibenzothiophene) หรือ 0.1 ml (dibutyl disulfide และ p-thiocresol) มาผสมกับสารอ้างอิงมาตรฐานปริมาตร 10 ml

(2) นำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี-เฟลมไอออไนเซชัน ดีเทคเตอร์ (GC-FID) ที่สภาวะเดียวกับการเตรียมกราฟเทียบมาตรฐาน

(3) คำนวณอัตราส่วนของพื้นที่พีคของสารประกอบกำมะถันที่ต้องการ ต่อพื้นที่พีคของสารอ้างอิงมาตรฐาน และนำไปหาความเข้มข้นของสารประกอบกำมะถันนั้นโดยการเทียบกับกราฟเทียบมาตรฐาน

3.4 ขั้นตอนการทดลอง

การทดลองการขจัดกำมะถันจากน้ำมันจะทำในห้องปฏิบัติการ โดยใช้วิธีโอโซนดีซัลเฟอร์ไรเซชัน (ozone-desulfurization) และการสกัดด้วยตัวทำละลาย การทดลองแบ่งออกได้เป็น 4 ขั้นตอนใหญ่ๆ คือ

3.4.1 ศึกษาผลของการออกซิเดชันสารประกอบกำมะถันโดยใช้โอโซนเป็นตัวออกซิไดซ์

- (1) นำตัวอย่างสารประกอบกำมะถันแต่ละชนิดในไวท์ออยล์ ซึ่งมีความเข้มข้น 0.0260 M ปริมาตร 100 ml มาออกซิไดซ์ด้วยโอโซนในปริมาณที่มากเกินไปนาน 240 นาที
- (2) นำตัวอย่างไวท์ออยล์ ที่ผ่านการออกซิไดซ์ที่เวลาการออกซิเดชัน 60, 120, 180, และ 240 นาที มาวิเคราะห์หาความเข้มข้นของสารประกอบกำมะถันที่เปลี่ยนแปลงไป ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี-เฟลมไอออไนเซชัน ดีเทคเตอร์ (GC-FID) เทียบกับกราฟเทียบมาตรฐานของสารประกอบกำมะถันแต่ละชนิด

3.4.2 ศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารประกอบกำมะถันโดยใช้โอโซนเป็นตัวออกซิไดซ์

3.4.2.1 ศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชันของ dibutyl sulfide ในไวท์ออยล์

- (1) นำตัวอย่าง dibutyl sulfide ในไวท์ออยล์ ซึ่งมีความเข้มข้น 0.0260 M ปริมาตร 100 ml มาออกซิไดซ์ด้วยโอโซนในปริมาณที่มากเกินไปนาน 240 นาที
- (2) นำตัวอย่างไวท์ออยล์ ที่ผ่านการออกซิไดซ์มาสกัดด้วยเมทานอล ในอัตราส่วนเฟสไวท์ออยล์ ต่อ เมทานอล เท่ากับ 1:3
- (3) ปล่อยให้แยกชั้นในกรวยแยกจะได้ส่วนของไวท์ออยล์ ในส่วนล่างและส่วนสกัดเมทานอลจะอยู่ด้านบน
- (4) นำส่วนสกัดเมทานอล มาวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี-เฟลมไอออไนเซชัน ดีเทคเตอร์ (GC-FID) และเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโตรมิเตอร์ (GC-MS) เพื่อติดตามผลของการออกซิไดซ์ dibutyl sulfide ด้วยโอโซน

3.4.2.2 ศึกษาผลของการออกซิเดชัน dibutyl sulfide ในไวท์ออยล์

- (1) นำตัวอย่าง dibutyl sulfide ในไวท์ออยล์ ซึ่งมีความเข้มข้น 0.0200 M ปริมาตร 150 ml มาออกซิไดซ์ด้วยโอโซนในปริมาณที่มากเกินไปนาน 24 ชั่วโมง

(2) นำตัวอย่างไวท์ออยล์ ที่ผ่านการออกซิไดซ์ที่เวลาการออกซิเดชัน 4, 8, 12, 16, 20 และ 24 ชั่วโมง มาสกัดด้วยเมทานอลในอัตราส่วนเฟสไวท์ออยล์ ต่อ เมทานอล เท่ากับ 1 : 3

(3) นำส่วนไวท์ออยล์ และส่วนสกัดเมทานอล ที่เวลาการออกซิเดชันต่างๆ มาวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ-เฟลมไอออไนเซชัน ดีเทคเตอร์ (GC-FID) เพื่อติดตามผลการออกซิไดซ์ dibutyl sulfide ด้วยไอโซน

3.4.3 ศึกษาผลของการสกัดด้วยเมทานอลในการขจัดสารประกอบกำมะถัน

3.4.3.1 ศึกษาผลของการสกัดด้วยเมทานอลต่อสารประกอบกำมะถันแต่ละชนิดในไวท์ออยล์ ที่ไม่ผ่านการออกซิไดซ์ด้วยไอโซน

(1) นำตัวอย่างสารประกอบกำมะถันแต่ละชนิดในไวท์ออยล์ ซึ่งมีความเข้มข้น 0.0260 M มาสกัดด้วยเมทานอล ในอัตราส่วนเฟสไวท์ออยล์ ต่อ เมทานอล เท่ากับ 1:3

(2) ปล่อยให้แยกชั้นในกรวยแยกจะได้ส่วนของไวท์ออยล์ ในส่วนล่างและส่วนสกัดเมทานอลจะอยู่ด้านบน

(3) นำส่วนไวท์ออยล์ ไปวิเคราะห์หาปริมาณกำมะถันโดยใช้เครื่องเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนส์ สเปกโตรมิเตอร์ (XRF)

3.4.3.2 ศึกษาผลของการสกัดด้วยเมทานอลต่อสารประกอบกำมะถันในไวท์ออยล์ ที่ผ่านการออกซิไดซ์ด้วยไอโซน

(1) นำตัวอย่างสารประกอบกำมะถันแต่ละชนิดในไวท์ออยล์ ซึ่งมีความเข้มข้น 0.0260 M ปริมาตร 100 ml มาออกซิไดซ์ด้วยไอโซนในปริมาณที่มากเกินพอนาน 240 นาที

(2) นำตัวอย่างไวท์ออยล์ ที่ผ่านการออกซิไดซ์มาสกัดด้วยเมทานอล ในอัตราส่วนเฟสไวท์ออยล์ ต่อ เมทานอล เท่ากับ 1:3

(3) ปล่อยให้แยกชั้นในกรวยแยกจะได้ส่วนของไวท์ออยล์ ในส่วนล่างและส่วนสกัดเมทานอลจะอยู่ด้านบน

(4) นำส่วนไวท์ออยล์ ไปวิเคราะห์หาปริมาณกำมะถัน โดยใช้เครื่องเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนส์ สเปกโตรมิเตอร์ (XRF)

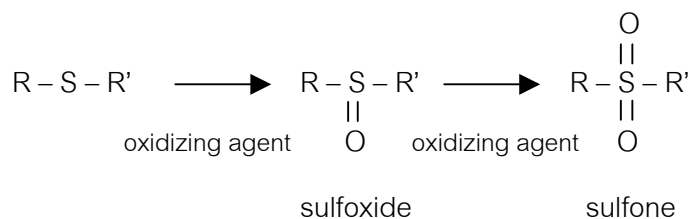
3.4.4 ศึกษาผลของการออกซิเดชันสารประกอบกำมะถันโดยใช้โอโซนเป็นตัวออกซิไดซ์ ร่วมกับการใช้เครื่องอัลตราโซนิก (ultrasonic)

(1) นำตัวอย่างสารประกอบกำมะถัน dibutyl disulfide และ dibenzothiophene ในไวท์ออยล์ ซึ่งมีความเข้มข้น 0.0260 M ปริมาตร 100 ml มาออกซิไดซ์ด้วยโอโซนในปริมาณที่ มากเกินพอนาน 240 นาที ร่วมกับการใช้เครื่องอัลตราโซนิกที่มีความถี่ 40 kHz

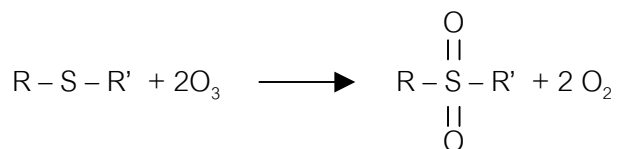
(2) นำตัวอย่างไวท์ออยล์ ที่ผ่านการออกซิไดซ์ที่เวลาการออกซิเดชันต่างๆ มา วิเคราะห์หาความเข้มข้นของสารประกอบกำมะถันที่เปลี่ยนแปลงไป ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโท กราฟ-เฟลมไอออนไนเซชัน ดีเทคเตอร์ (GC-FID) เทียบกับกราฟเทียบมาตรฐานของสารประกอบ กำมะถันแต่ละชนิด

4. แนวคิดพื้นฐานการคำนวณปริมาณโอโซนที่ใช้ในปฏิกิริยา

จากหลักการเปลี่ยนสารประกอบกำมะถันจากสถานะไม่มีซัลเฟอร์เป็นสถานะมีซัลเฟอร์โดยการออกซิ ไดซ์ด้วยโอโซน ได้ใช้ฐานการคำนวณปริมาณโอโซนที่ใช้ทำปฏิกิริยากับสารประกอบกำมะถันดังนี้



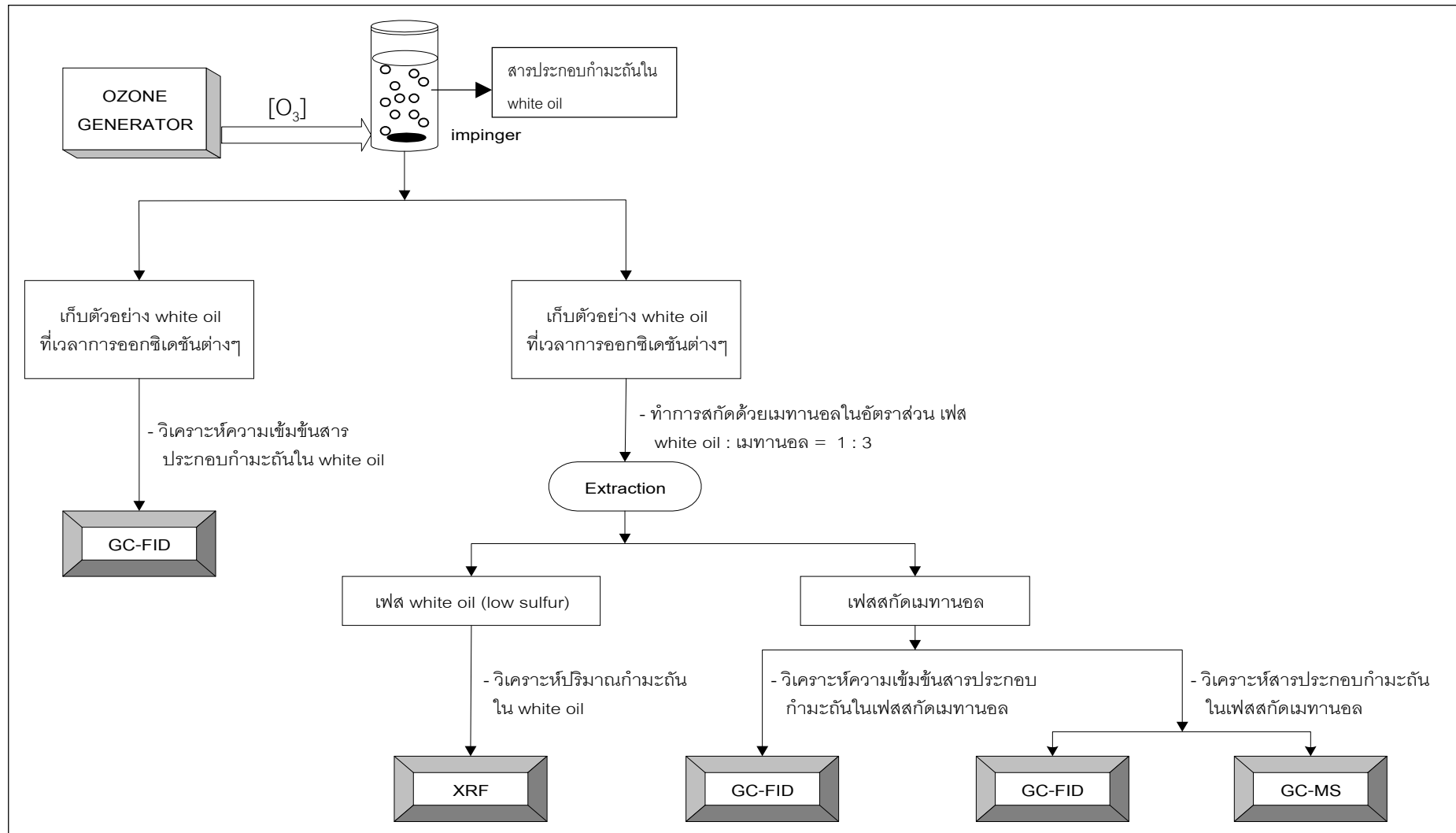
ในการเปลี่ยนสารประกอบกำมะถัน 1 โมล ให้เป็นสารประกอบซัลโฟน 1 โมล จะต้องใช้ โอโซน 2 โมล ดังสมการ



บนสมมติฐานนี้แสดงว่า โอโซนที่ผลิตได้จำนวน 2 โมล จะทำปฏิกิริยากับสารประกอบ กำมะถันจำนวน 1 โมล ดังนั้นหากมีปริมาณสารประกอบกำมะถัน 0.0026 โมล (จากการทดลอง ใช้ 0.0260 M ของสารประกอบกำมะถันในไวท์ออยล์ ปริมาตร 100 ml) จะต้องใช้ปริมาณโอโซน ในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 0.0052 โมล

ดังนั้นถ้าเครื่องผลิตไอโซนในการทดลองนี้มีกำลังการผลิต 130 มิลลิกรัมต่อชั่วโมง หรือคิดเป็น 0.0027 โมลต่อชั่วโมง จะต้องใช้เวลาในการผลิตไอโซนเท่ากับ

$0.0052 \text{ โมล} / 0.0027 \text{ โมลต่อชั่วโมง} = 1.926 \text{ ชั่วโมง}$ เพื่อให้ได้ปริมาณไอโซน 0.0052 โมล โดยในการทดลองจะทำการออกซีไดซัลฟารประกอบกำมะถันในไนท์ออยล์ ด้วยไอโซนให้นานเกินพอเป็นเวลา 4 ชั่วโมง



ภาพประกอบ 3 แผนผังขั้นตอนการศึกษาระบบการโอโซนดีซัลเฟอร์ไฮโดรเจน