

ผลของอุณหภูมิต่อค่าออกเทนของของผสมไฮโดรคาร์บอน สำหรับแก๊สโซลีน

Temperature Effect on Octane Number of Hydrocarbon Mixtures for Gasoline Fuel

มาลี สันติคุณาภรณ์^{1*}

¹ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ ศูนย์รังสิต อ. คลองหลวง จ. ปทุมธานี 12121

โทร 0-2564-3003 ต่อ 3132 โทรสาร 0-2564-3003 ต่อ 3040 *อีเมลล์ smalee@enr.tu.ac.th

บทคัดย่อ

คุณสมบัติที่สำคัญของแก๊สโซลีนประการหนึ่งคือ ค่าออกเทน ซึ่งเป็นตัวเลขที่บ่งบอกถึงความสามารถในการต้านทานการจุดระเบิดของน้ำมันแก๊สโซลีน ดังนั้นเพื่อเป็นการใช้พลังงานให้เกิดประโยชน์สูงสุด ต้องเลือกใช้น้ำมันที่มีค่าออกเทนให้เหมาะสมกับเครื่องยนต์ โดยทั่วไปการเพิ่มค่าออกเทนทำได้โดยการเติมสารตะกั่วหรืออะโรมาติกส์ แต่เนื่องจากสารเหล่านี้ก่อให้เกิดปัญหามลภาวะ ทำให้มีการจำกัดปริมาณของสารเหล่านี้ งานวิจัยนี้ เป็นการศึกษาค่าออกเทนของของผสมไฮโดรคาร์บอนที่มีจำนวนคาร์บอน 7 อะตอมต่อหนึ่งโมเลกุล โดยผ่านกระบวนการเปิดพันธะของวง ของผสมตั้งต้นได้จากกระบวนการลดขนาดของเมทิลไซโคลเฮกเซน บนตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/HY ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสและความดัน 2 เมกกะพาสคาล สำหรับกระบวนการเปิดพันธะของวง ทำการศึกษาโดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบแพคเบดที่มีการไหลอย่างต่อเนื่อง บนตัวเร่งปฏิกิริยา Ir/SiO₂ ที่อุณหภูมิ 220-245 องศาเซลเซียส และความดัน 2 เมกกะพาสคาล จากการทดลองพบว่า ค่าออกเทนทั้ง 2 (RON และ MON) ของของผสมที่ได้มีค่าเพิ่มขึ้น และมีค่าสูงกว่าของผสมตั้งต้นในทุกอุณหภูมิ แต่ที่อุณหภูมิเท่ากับ 235 องศาเซลเซียส จะให้ค่าออกเทนสูงที่สุด จากการศึกษาสรุปได้ว่า ปฏิกิริยาการเปิดพันธะของวงแบบที่สามสามารถนำมาใช้เป็นวิธีหนึ่งในการเพิ่มค่าออกเทน ซึ่งช่วยลดปัญหาในเรื่องข้อกำหนดปริมาณอะโรมาติกส์ที่ปนอยู่ในน้ำมันได้ แต่ทั้งนี้ต้องเลือกใช้สภาวะการเกิดปฏิกิริยาที่เหมาะสม คืออุณหภูมิปานกลาง ซึ่งจะทำให้เกิดไฮโดรคาร์บอนที่มีกิ่งซึ่งมีค่าออกเทนสูง

Abstract

One of the most important qualities for gasoline fuel is the octane number, which is the number indicating the anti-detonation performance of gasoline fuels. For the most effective energy usage, it is to use gasoline having the octane number suitable for an engine. In general, the octane number is improved by adding lead additives or aromatics; however, these additives cause the

negative environmental impacts. Thus, the amount of these compounds has been limited. In the present work, the octane number of C₇-hydrocarbon mixtures obtained from the ring-opening reaction was studied. Naphthenic compounds obtained from the ring-contraction reaction of methylcyclohexane on Pt/HY catalyst at 300°C and 2 MPa are used as feed. The ring opening reaction was carried out in the continuous bed reactor on Ir/SiO₂ catalyst in the temperature range 220-245°C at a total pressure of 2 MPa. It was found that both research octane number (RON) and motor octane number (MON) of product mixtures increase and even higher than feed at all the studied reaction temperatures. The highest octane numbers (RON and MON) are obtained at 235°C. It can be concluded that the ring-opening reaction of naphthenic compounds is the most effective choice for the octane number improvement that helps decreasing the aromatic concentration in fuel in the following regulation. However, the ring-opening reaction of naphthenic compounds should be operated at the suitable reaction condition that is not too high or too low temperature in order to give high branching paraffins having high octane number.

1. คำนำ

พลังงานเป็นปัจจัยที่สำคัญประการหนึ่งสำหรับการพัฒนาประเทศ โดยเฉพาะพลังงานเชื้อเพลิง ซึ่งส่วนใหญ่ได้มาจากปิโตรเลียม ความต้องการใช้น้ำมันเชื้อเพลิงปิโตรเลียมได้เพิ่มปริมาณมากขึ้นทุกปี ในขณะที่ปิโตรเลียมมีปริมาณจำกัด ทำให้เกิดปัญหาราคาน้ำมันปิโตรเลียมมีราคาสูงขึ้น และมีจำนวนไม่เพียงพอต่อความต้องการ นอกจากนี้การใช้พลังงานเชื้อเพลิงปิโตรเลียมยังเกิดผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม โดยเฉพาะอย่างยิ่ง การปลดปล่อยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์หรือก๊าซเรือนกระจก ซึ่งจะส่งผลให้เกิดภาวะโลกร้อนขึ้น นอกจากนี้สารประกอบ

ไฮโดรคาร์บอนจำพวกอะโรมาติกที่อยู่ในน้ำมันปิโตรเลียมยังมีผลต่อการปลดปล่อยฝุ่นละออง (particulate matter) หรือเขม่าดำ (soot) และยังสามารถให้เป็นมะเร็งในคนได้

ดังนั้นการหาแหล่งพลังงานใหม่ที่จะนำมาใช้ทดแทนพลังงานเชื้อเพลิงปิโตรเลียม กล่าวคือเทคโนโลยีพลังงานสะอาดจึงเป็นสิ่งจำเป็น แต่ในสภาวะปัจจุบัน เชื้อเพลิงปิโตรเลียมยังคงเป็นแหล่งพลังงานที่สำคัญและมีปริมาณการใช้เป็นอันดับต้นๆ ดังนั้นการปรับปรุงคุณภาพของเชื้อเพลิงปิโตรเลียม รวมทั้งการลดปริมาณสารอันตรายที่ปนอยู่ในน้ำมันจึงเป็นอีกทางเลือกหนึ่ง เพื่อเป็นการแก้ไขปัญหาสิ่งแวดล้อมที่เป็นผลมาจากเชื้อเพลิงปิโตรเลียม นอกจากนี้หน่วยงานดูแลสภาพแวดล้อม (EPA: United State Environmental Protection Agency) ได้ออกข้อกำหนดเกี่ยวกับคุณสมบัติของเชื้อเพลิงปิโตรเลียมที่เคร่งครัดมากขึ้น สำหรับ European Union 2005 [1] ได้กำหนดปริมาณความเข้มข้นของสารอะโรมาติกในแก๊สโซลีนต้องมีค่าไม่เกิน 35 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร และสำหรับประเทศไทย [2] ปริมาณเบนซินต้องมีไม่สูงกว่าร้อยละ 3.5 โดยปริมาตร และจะต้องไม่สูงกว่าร้อยละ 1.0 โดยปริมาตรตั้งแต่ปี พ.ศ. 2555 เป็นต้นไป สำหรับอะโรมาติกต้องมีปริมาณไม่สูงกว่าร้อยละ 35 โดยปริมาตร

สำหรับแก๊สโซลีนหรือน้ำมันเบนซินนั้น สารอะโรมาติกที่มีอยู่ในน้ำมัน ทำให้เกิดทั้งผลดีและผลเสีย กล่าวคือ สารอะโรมาติกมีค่าออกเทนสูง ซึ่งค่าออกเทนเป็นตัวบ่งชี้คุณภาพของน้ำมันเบนซิน ดังนั้นน้ำมันเบนซินที่มีค่าออกเทนสูงจะมีความสามารถในการต้านทานการน็อกของเครื่องยนต์ได้ดี แต่สารอะโรมาติกเมื่อเกิดการเผาไหม้จะเกิดเขม่าในปริมาณมาก และถ้าการเผาไหม้ไม่สมบูรณ์จะเกิดการปนเปื้อนของสารอะโรมาติกออกมากับไอเสีย ซึ่งสารอะโรมาติกเป็นสารก่อให้เกิดมะเร็ง ด้วยเหตุนี้จึงเป็นการท้าทายวิศวกรในการควบคุมคุณภาพน้ำมันเบนซินโดยต้องลดปริมาณอะโรมาติกในขณะเดียวกันต้องควบคุมให้ค่าออกเทนมีค่าสูงด้วย ทั้งนี้สามารถทำได้โดยการนำสารอะโรมาติกไปผ่านปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจน (hydrogenation) [3,4] หรือปฏิกิริยาแตกกิ่งพร้อมกับการเติมไฮโดรเจน (hydrocracking) [5] แต่ทั้งสองวิธีที่กล่าวมานี้มีข้อจำกัด ดังนั้น Santikunaporn และคณะ [6] ได้เสนอทางเลือกใหม่ในการแก้ปัญหาข้างต้นคือ การเปลี่ยนสารอะโรมาติกให้เป็นไฮโดรคาร์บอนแบบกิ่งที่มีค่าออกเทนสูง สำหรับงานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาผลของอุณหภูมิที่มีต่อการเกิดไฮโดรคาร์บอนโซ่กิ่ง รวมทั้งค่าออกเทนของของผสมไฮโดรคาร์บอนที่ได้

2. สารเคมีและอุปกรณ์ที่ใช้

2.1 สารเคมี

สารตั้งต้นที่ใช้ในการทดลอง คือ เมทิลไซโคลเฮกเซน (Methylcyclohexane; MCH) ที่สามารถได้มาจากปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของอะโรมาติกที่มีชื่อว่า โทลูอีน (Toluene)

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการทดลองนี้ ได้จากการเตรียมโดยวิธีการทำให้เปียกชุ่มพอดิ (Incipient wetness impregnation) สารละลายเฮกซะคลอโรแพลตตินิก (H_2PtCl_6 , Acros) ที่มีความเข้มข้นของโลหะแพลตตินัม 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ใช้สำหรับการเตรียมตัวเร่ง

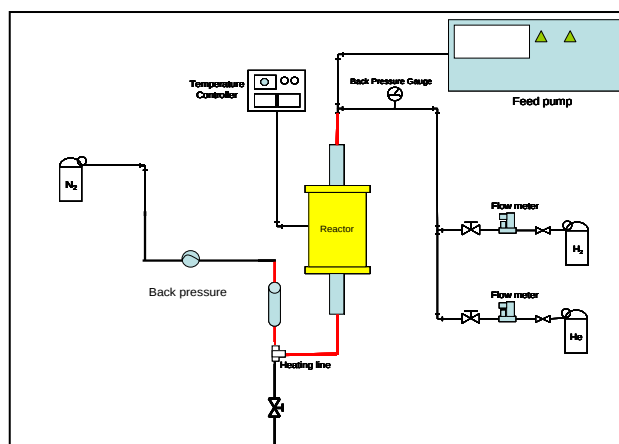
ปฏิกิริยา Pt/HY และสารละลายอิริเดียมคลอไรด์ (IrCl_3 , AlfaAesar) ที่มีความเข้มข้นของโลหะอิริเดียม 1 เปอร์เซ็นต์ นำมาใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Ir/SiO_2 หลังจากได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ชุ่มด้วยสารละลายดังกล่าวแล้ว ตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกทำให้แห้งที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำไปเผาด้วยแก๊สออกซิเจนที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลานาน 3 ชั่วโมง ก่อนการนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปใช้ ต้องทำการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแก๊สไฮโดรเจนในเครื่องปฏิกรณ์ ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลานาน 3 ชั่วโมง ซึ่งจะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถทำงานได้

2.2. ลักษณะตัวเร่งปฏิกิริยา

การหาการกระจายตัวของโลหะทั้ง 2 ชนิดบนตัวรองรับ ทำโดยใช้วิธีการดูดซับก๊าซไฮโดรเจน นอกจากนี้สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/HY ได้ทำการวิเคราะห์หาค่าความเป็นกรด (acidity) โดยวิธีการคายก๊าซแอมโมเนียตามอุณหภูมิ (Temperature Programmed Desorption)

2.3. เครื่องปฏิกรณ์

เครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ในการทดลองนี้ ทำมาจากท่อเหล็กสเตนเลส ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 3/8 นิ้ว และยาว 18 นิ้ว เครื่องปฏิกรณ์นี้จะอยู่ภายในเตาเผาที่สามารถควบคุมอุณหภูมิได้ รายละเอียดแสดงดังรูปที่ 1 สารตั้งต้นถูกป้อนเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์โดยใช้ปั๊มความดันสูงตามอัตราที่กำหนด เช่น 1-3 มิลลิเมตรต่อชั่วโมง ภายในเครื่องปฏิกรณ์มีตัวเร่งปฏิกิริยาบรรจุไว้ตรงกลาง อุณหภูมิภายในเครื่องปฏิกรณ์สามารถควบคุมโดยใช้เตาไฟฟ้า เมื่อสารตั้งต้นไหลเข้าในเครื่องปฏิกรณ์ และสัมผัสกับตัวเร่งปฏิกิริยาในสภาวะที่เหมาะสมต่อการเกิดปฏิกิริยา จะได้สารผลิตภัณฑ์เกิดขึ้น



รูปที่ 1 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

3. วิธีการทดลอง

งานวิจัยนี้จะทำการศึกษาถึงผลของอุณหภูมิที่มีต่อค่าออกเทนของของผสมไฮโดรคาร์บอนโซ่กิ่ง โดยในการทดลองนี้จะทำการศึกษาไฮโดรคาร์บอนที่มีจำนวนคาร์บอน 7 อะตอมในหนึ่งโมเลกุล (C_7) ดังแสดงในตารางที่ 1

การทดลองแบ่งออกเป็น 2 ขั้นตอน ได้แก่ ขั้นตอนที่ 1 การเตรียมของผสมไฮโดรคาร์บอนพวกแนฟธีน ได้แก่ เมทิลไซโคลเฮกเซน (MCH) 1,1-ไดเมทิลไซโคลเพนเทน (1,1-DMCP) 1,2-ไดเมทิลไซโคลเพนเทน (1,2-DMCP) 1,3-ไดเมทิลไซโคลเพนเทน (1,3-DMCP) และเอทิลไซโคลเพนเทน (ECP) ซึ่งได้จากการนำเมทิลไซโคลเฮกเซนมาผ่านเครื่องปฏิกรณ์ที่บรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/HY ที่อุณหภูมิ 280 องศาเซลเซียส ความดัน 2 เมกกะพาสคาล ในสภาวะที่มีแก๊สไฮโดรเจน

ตารางที่ 1 C₇-ไฮโดรคาร์บอน และค่าออกเทนโดยวิธีวิจัย (RON) และโดยวิธีมอเตอร์ (MON)

ชื่อ	โครงสร้าง	ค่าออกเทน	
		RON	MON
โทลูอีน		119.7	112.6
เมทิลไซโคลเฮกเซน		73.8	73.8
1,1-ไดเมทิลไซโคลเพนเทน		92.3	89.3
1,2-ไดเมทิลไซโคลเพนเทน		86.5	85.7
1,3-ไดเมทิลไซโคลเพนเทน		92.3	89.3
เอทิลไซโคลเพนเทน		67.2	61.2
2,2-ไดเมทิลเพนเทน		92.8	95.6
3,3-ไดเมทิลเพนเทน		80.8	86.6
2,3-ไดเมทิลเพนเทน		91.1	88.5
2,4-ไดเมทิลเพนเทน		83.1	83.3
เอทิลเพนเทน		65.0	69.3
2-เมทิลเฮกเซน		42.4	46.4
3-เมทิลเฮกเซน		52.0	55.0
นอร์มัล-เฮปเทน		0.0	0.0

ขั้นตอนที่สอง คือการทดสอบการเกิดปฏิกิริยาเปิดพันธะ (ring opening reaction) เพื่อให้ได้ไฮโดรคาร์บอนพวกพาราฟิน (หรือเรียกว่า ของผสมพาราฟิน) ซึ่งทำโดยการนำของผสมแนฟธีนที่ได้ในขั้นตอนที่ 1 มาผ่านเครื่องปฏิกรณ์ที่บรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา Ir/SiO₂ ที่อุณหภูมิระหว่าง 220 – 245 องศาเซลเซียส และความดัน 2 เมกกะพาสคาล ในสภาวะที่มีแก๊สไฮโดรเจนมากเกินไป

การวิเคราะห์องค์ประกอบของสารที่อยู่ทั้งในของผสมแนฟธีนและของผสมไซกิง ทำได้โดยการใช้เครื่องวิเคราะห์แก๊ส หรือที่เรียกว่า gas chromatography ชนิด Flame ionization detector

4. ผลการทดลองและวิจารณ์ผล

จากการวิเคราะห์ลักษณะตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิดมีการกระจายตัวของโลหะบนตัวรองรับอย่างสม่ำเสมอ (~2.0) และปริมาณความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/HY มีค่าประมาณ 795 μmol/g

สำหรับการทดลองการเกิดปฏิกิริยา พบว่าผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นสามารถแบ่งได้เป็น 2 พวก คือ ไฮโดรคาร์บอนพวกแนฟธีนและพาราฟินทั้งที่เป็นไซกิงและไซตรง ส่วนไฮโดรคาร์บอนชนิดอื่นมีอยู่ในปริมาณที่น้อยมาก ของผสมแนฟธีนได้จากการเกิดปฏิกิริยาไอโซเมอร์ไรเซชัน (isomerization) ของเมทิลไซโคลเฮกเซน โดยอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/HY และองค์ประกอบของของผสมแนฟธีนได้แสดงในตารางที่ 2 จะเห็นได้ว่า ที่อุณหภูมิ 280 องศาเซลเซียส ความดัน 2 เมกกะพาสคาล ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/HY เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาไอโซเมอร์ไรเซชันของเมทิลไซโคลเฮกเซน โดยเมทิลไซโคลเฮกเซนสามารถเปลี่ยนเป็นสารผลิตภัณฑ์ (conversion) ได้สูงถึง 48.4 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และได้ผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากปฏิกิริยาไอโซเมอร์ไรเซชัน (selectivity) สูงถึง 95.3 เปอร์เซ็นต์ ส่วนที่เหลืออีก 4.7 เปอร์เซ็นต์เป็นไฮโดรคาร์บอนพวกพาราฟินที่มีจำนวนคาร์บอนเท่ากับ 7 อะตอมหรือน้อยกว่านั้น ทั้งนี้อาจเนื่องจากสภาวะที่ใช้ในการทดลองมีความเหมาะสม และปริมาณความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/HY มีเพียงพอสำหรับการเกิดปฏิกิริยาไอโซเมอร์ไรเซชัน แต่มีปริมาณความแรงของกรดไม่มากพอสำหรับการเกิดปฏิกิริยาลดขนาดโมเลกุล (cracking reaction) ดังนั้นจึงทำให้ได้สารผลิตภัณฑ์เป็นพวกแนฟธีนที่มีการลดขนาดวงเกิดขึ้น กล่าวคือเปลี่ยนจากวงที่มีจำนวนคาร์บอน 6 อะตอม เป็นวงที่มีจำนวนคาร์บอน 5 อะตอม ได้แก่ ไดเมทิลและเอทิลไซโคลเพนเทน

ตารางที่ 2 องค์ประกอบของของผสมแนฟธีนที่ได้จากตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/HY ที่อุณหภูมิ 280 องศาเซลเซียส และความดัน 2 เมกกะพาสคาล

ชื่อ	ปริมาณ (เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก)	
	สารตั้งต้น	ผลิตภัณฑ์
เมทิลไซโคลเฮกเซน	100	51.6
1,1-ไดเมทิลไซโคลเพนเทน	-	7.2
1,2-ไดเมทิลไซโคลเพนเทน	-	18.8
1,3-ไดเมทิลไซโคลเพนเทน	-	12.9
เอทิลไซโคลเพนเทน	-	7.2
พาราฟิน	-	1.5

ในการศึกษาผลของอุณหภูมิที่มีผลต่อค่าออกเทนของของผสม C₇ ไฮโดรคาร์บอน ในงานวิจัยนี้ทำโดยการเกิดปฏิกิริยาเปิดพันธะของของผสมแนฟธีนบนตัวเร่งปฏิกิริยา Ir/SiO₂ ที่ความดัน 2 เมกกะพาสคาล และอุณหภูมิอยู่ระหว่าง 220 – 245 องศาเซลเซียส เพื่อให้ได้ C₇ พาราฟินในปริมาณสูง ซึ่งเป็นการลดการเกิดปฏิกิริยาลดขนาดไฮโดรคาร์บอน (จำนวนคาร์บอนน้อยกว่า 7 อะตอมในหนึ่งโมเลกุล) ตารางที่ 3 แสดงองค์ประกอบของไฮโดรคาร์บอนที่ผ่านการเกิดปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยา Ir/SiO₂ ทั้งนี้ได้มีการแบ่งไฮโดรคาร์บอนออกเป็น 2 กลุ่ม คือ กลุ่มแนฟธีน และกลุ่มพาราฟิน ซึ่งกลุ่มแนฟธีนและเมทิลไซโคลเฮกเซนเป็นสารตั้งต้น ส่วนสำหรับกลุ่มพาราฟินซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น ทั้งนี้จะเห็นว่าพาราฟินที่เกิดขึ้นสามารถแบ่งออกเป็น 2 กลุ่มตามค่าออกเทน กล่าวคือ พาราฟินที่มีค่าออกเทนสูงกว่า 73.8 และ

พาราฟินที่มีค่าออกเทนต่ำกว่า 73.8 นั้นเอง

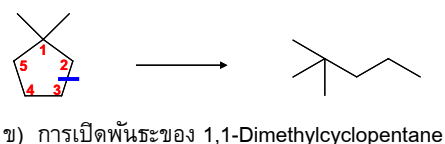
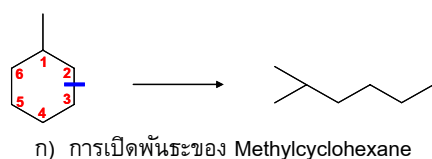
จากผลการทดลองได้แสดงให้เห็นว่า การเกิดการเปิดพันธะระหว่างอะตอมคาร์บอนต่อกับคาร์บอนภายในวงที่มีขนาดเล็ก (5 อะตอม หรือที่เรียกว่าไซโคลเพนเทน) ได้ง่ายกว่าการเปิดพันธะระหว่าง

อะตอมคาร์บอนต่อกับคาร์บอนภายในวงที่มีขนาดใหญ่ (6 อะตอมหรือที่เรียกว่า ไซโคลเฮกเซน) ซึ่งดูได้จากปริมาณของเมทิลไซโคลเฮกเซน ไม่มีการเปลี่ยนแปลงถึงแม้อุณหภูมิจะเพิ่มขึ้นจาก 220 องศาเซลเซียส

ตาราง 3 ของผสมตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ที่ได้ที่อุณหภูมิต่างๆ

อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	ปริมาณองค์ประกอบ (เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก)					
	ของผสมตั้งต้น	ของผสมผลิตภัณฑ์				
		220	230	235	240	245
Conversion	-	7.1	8.5	10.7	16.4	21.5
องค์ประกอบ						
เมทิลไซโคลเฮกเซน	51.6	51.6	51.6	51.6	51.4	51.2
แนพทีน (N)	46.2	41.5	39.8	37.7	32.0	27.2
พาราฟิน (P)	1.4	5.6	7.3	9.7	15.4	20.4
- มีค่าออกเทนสูงกว่า 73.8						
- มีค่าออกเทนต่ำกว่า 73.8						
อัตราส่วนระหว่าง N/P	32.5	7.4	5.5	3.9	2.1	1.3

เป็น 235 องศาเซลเซียส โดยมีค่าเท่ากับที่มีอยู่ในของผสมตั้งต้น คือเท่ากับ 51.6 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นเป็น 240 - 245 องศาเซลเซียส ปริมาณเมทิลไซโคลเฮกเซนมีการเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อยเท่านั้น แต่จะพบว่าปริมาณแนพทีนจะเปลี่ยนแปลงจาก 46.2 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เป็น 41.5 39.8 37.7 32.0 และ 27.2 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นเป็น 220 230 235 240 และ 245 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ทั้งนี้เนื่องจากวงไซโคลเฮกเซน (มีคาร์บอน 6 อะตอมภายในวง; MCH) มีความเสถียรมากกว่าวงไซโคลเพนเทน (มีคาร์บอน 5 อะตอมภายในวง; DMCP และ ECP) การเปิดพันธะของวงแนพทีนแสดงในรูปที่ 3



รูปที่ 3 การเปิดพันธะของวงแนพทีน

นอกจากนี้ยังสามารถสรุปได้ว่า ความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาเปิดพันธะมีค่ามากขึ้น เมื่ออุณหภูมิมีค่าสูงขึ้น ซึ่งดูได้จากการที่ค่าอัตราส่วนระหว่างแนพทีนต่อพาราฟินมีค่าลดลง เมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการเกิด ปฏิกิริยาเพิ่มสูงขึ้น

ค่าออกเทน เป็นตัวเลขที่ใช้บ่งบอกคุณภาพของแก๊สโซลีนหรือน้ำมันเบนซิน ในการศึกษาครั้งนี้จึงได้คำนวณค่าออกเทนของของผสมในรูปของค่าออกเทนโดยวิธีวิจัย (RON) และค่าออกเทนโดยวิธีมอร์เตอร์ (MON) โดยใช้สมการที่ถูกเสนอโดย Ghosh และคณะ [7] ดังแสดงในสมการที่ (1)

$$ON = \frac{\sum_{PONA} v_i \beta_i ON_i + I_p \sum_P v_i \beta_i ON_i}{\sum_{PONA} v_i \beta_i + I_p \left(\sum_P v_i \beta_i - \sum_P v_i \right)} \quad (1)$$

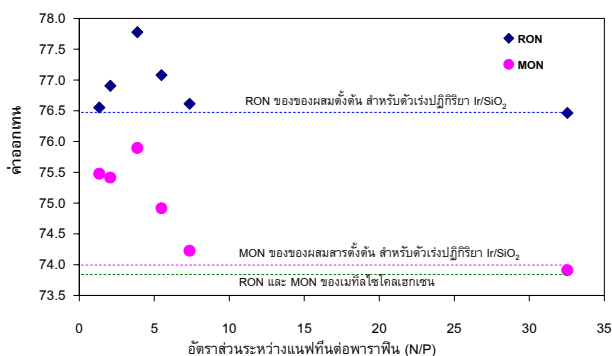
โดยที่ ON คือค่าออกเทน v คือเศษส่วนปริมาตร β คือค่าคงที่ และ I คือผลของปฏิกิริยาที่มีต่อกันระหว่างสารสองชนิด ซึ่งสามารถหาได้จากสมการ (2)

$$I_i = \begin{cases} \frac{k_{PN}^{(a)} v_{PN} + k_{PO}^{(a)} v_{PO}}{1 + k_{PN}^{(b)} v_{PN} + k_{PO}^{(b)} v_{PO}} & \text{สำหรับพาราฟิน} \\ 0 & \text{สำหรับไฮโดรคาร์บอนอื่น} \end{cases} \quad (2)$$

โดยที่ k คือค่าคงที่ ความสัมพันธ์ระหว่างค่าออกเทนของของผสมกับอัตราส่วนของแนพทีนต่อพาราฟินได้ถูกแสดงในรูปที่ 4

จากรูปที่ 4 แสดงให้เห็นว่า ค่าออกเทนมีการเปลี่ยนแปลงเมื่อองค์ประกอบของของผสมเปลี่ยนไป กล่าวคือ เมทิลไซโคลเฮกเซนซึ่งส่วนใหญ่ได้จากการเติมไฮโดรเจนเข้าไปในพันธะคู่ของโทลูอินมีค่าออกเทนลดลงดังนี้ ค่าออกเทนโดยวิธีวิจัยลดลงจาก 119.7 เหลือ 73.8 และค่าออกเทนโดยวิธีมอร์เตอร์ลดลงจาก 112.6 เหลือ 73.8 เมื่อนำไซโคลเฮกเซนไปผ่านปฏิกิริยาไฮโซเมอร์ไรเซชันได้เป็นของผสมแนพทีน และ

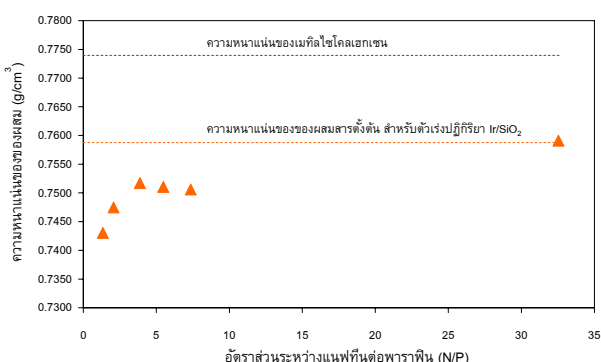
ได้ค่าออกเทนโดยวิธีวิจัยเพิ่มขึ้นจาก 73.8 เป็น 76.5 แต่สำหรับค่าออกเทนโดยวิธีมอเตอร์มีการเปลี่ยนแปลงน้อยมาก จาก 73.8 เป็น 73.9 ด้วยเหตุผลนี้ ทำให้ต้องมีการเปลี่ยนของผสมแนฟธีนเป็นของผสมพาราฟินโซกิงโดยปฏิกิริยาเปิดพันธะ ทั้งนี้จะเห็นได้จากอัตราส่วนระหว่างแนฟธีนต่อพาราฟินลดลงจาก 32.5 เป็นน้อยกว่า 7.4 เมื่อมีปฏิกิริยาเปิดพันธะเกิดขึ้น



รูปที่ 4 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าออกเทนของของผสมที่ได้กับอัตราส่วนไฮโดรคาร์บอนแนฟธีนต่อพาราฟิน

จากค่าออกเทนที่แสดงในรูปที่ 4 แสดงให้เห็นว่า ค่าออกเทนทั้งที่ได้โดยวิธีการวิจัยและค่าที่ได้โดยวิธีมอเตอร์ของของผสมโซกิง มีค่าเพิ่มขึ้นกว่าของผสมแนฟธีนที่เป็นสารตั้งต้น โดยเฉพาะสูงกว่าเมทิลไซโคลเฮกเซนมาก แต่เมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยามีค่าสูงขึ้น ค่าออกเทนที่ได้จากทั้ง 2 วิธีมีค่าลดต่ำลง ทั้งนี้เนื่องจากพาราฟินที่มีค่าออกเทนต่ำมีปริมาณมากขึ้นนั่นเอง เช่น เอทิลเพนเทน นอร์มัล-เฮปเทน เป็นต้น ดังนั้นอุณหภูมิที่เหมาะสมที่สุดคือ ที่อุณหภูมิ 235 องศาเซลเซียส

การเปลี่ยนของผสมแนฟธีนเป็นของผสมโซกิง โดยการเปิดพันธะของวงแนฟธีน นอกจากจะส่งผลต่อค่าออกเทนแล้ว ยังส่งผลให้ความหนาแน่นของของผสมลดลงอีกด้วย กล่าวคือ สารที่มีความหนาแน่นต่ำจะมีปริมาณมากกว่าสารที่มีความหนาแน่นสูง จากรูปที่ 5 จะเห็นได้ว่าความหนาแน่นของของผสมโซกิงจะมีความหนาแน่นต่ำกว่าของผสมแนฟธีนและเมทิลไซโคลเฮกเซน หรือปริมาณของของผสมที่ได้จะมีค่าเพิ่มขึ้นประมาณ 3.8-5.4 เปอร์เซ็นต์



รูปที่ 5 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นของของผสมที่ได้กับอัตราส่วนไฮโดรคาร์บอนแนฟธีนต่อพาราฟิน

5. สรุปผลการทดลอง

- จากผลของการเพิ่มปริมาณการใช้เชื้อเพลิงปิโตรเลียมอย่างรวดเร็ว ได้ส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมเป็นอย่างมาก ด้วยเหตุผลนี้ทำให้ข้อกำหนดคุณภาพของเชื้อเพลิงเครื่องบินขึ้น สำหรับแก๊สโซลีนหรือน้ำมันเบนซิน ต้องลดปริมาณอะโรมาติกส์ที่ปนอยู่ในน้ำมัน จากไม่เกินร้อยละ 3.5 ให้เหลือไม่เกินร้อยละ 1.1 โดยปริมาตร ภายในปี พ.ศ. 2555 ซึ่งมีผลทำให้ค่าออกเทนของน้ำมันเบนซินมีค่าต่ำลง ทั้งนี้เนื่องจากอะโรมาติกส์มีค่าออกเทนสูง ค่าออกเทนมีความสำคัญต่อการเผาไหม้ของเชื้อเพลิง ทำให้เครื่องยนต์ทำงานอย่างมีประสิทธิภาพสูง เกิดการเผาไหม้อย่างสมบูรณ์และลดการปล่อยเขม่าหรือควันดำได้ ดังนั้นงานวิจัยนี้ จึงทำการศึกษการเพิ่มค่าออกเทนของของผสมที่มีอยู่ในน้ำมันเบนซินให้มีค่าสูง โดยทำการศึกษปฏิกิริยาการเปิดพันธะของของผสมแนฟธีนที่มีจำนวนคาร์บอน 7 อะตอมในหนึ่งโมเลกุล ซึ่งส่วนใหญ่ได้มาจาก การเติมไฮโดรเจนเข้าไปในวงแนฟธีนของอะโรมาติกส์ จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่า ค่าออกเทนทั้งที่ได้จากวิธีวิจัย (RON) และวิธีมอเตอร์ (MON) ของผลิตภัณฑ์พาราฟินมีค่าสูงขึ้นจากของสารตั้งต้นพวกแนฟธีน แต่ค่าออกเทนที่ได้โดยวิธีมอเตอร์มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นมากกว่าค่าออกเทนที่ได้โดยวิธีวิจัย นอกจากนี้พบว่าการเกิดปฏิกิริยาเปิดพันธะของวงที่จะทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ที่มีค่าออกเทนสูงนั้น อุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาต้องมีค่าไม่สูงหรือต่ำจนเกินไป ทั้งนี้เนื่องจาก ถ้าอุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยามีค่าต่ำจนเกินไปปฏิกิริยาเปิดพันธะจะไม่สามารถเกิดขึ้นได้ ในขณะที่ถ้าอุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยามีค่าสูงมาก โอกาสที่จะได้พาราฟินที่มีค่าออกเทนต่ำมีสูงขึ้น นั่นแสดงว่าการเปิดพันธะของแนฟธีนที่ภายในวงมีจำนวนคาร์บอน 5 อะตอม (ไซโคลเพนเทน) สามารถเกิดได้ง่ายกว่าการเปิดพันธะของแนฟธีนที่ภายในวงมีจำนวนคาร์บอน 6 อะตอม (ไซโคลเฮกเซน) และเมื่อดูจากความถ่วงจำเพาะของของผสมโซกิงที่ได้เทียบกับของผสมแนฟธีนที่ใช้เป็นสารตั้งต้น พบว่าของผสมโซกิงมีความถ่วงจำเพาะลดลง ซึ่งส่งผลให้ปริมาตรของผลิตภัณฑ์มีค่าสูงกว่าของสารตั้งต้นคิดเป็นร้อยละ 3.8-5.4 ทั้งนี้เป็นการช่วยเพิ่มปริมาณของน้ำมันได้อีกทางหนึ่ง

จากผลการทดลองสามารถสรุปได้ว่า ปฏิกิริยาเปิดพันธะของวงแนฟธีน นอกจากจะช่วยเพิ่มค่าออกเทนของแนฟธีนที่อยู่ในช่วงของน้ำมันเบนซินได้แล้ว ยังสามารถเพิ่มปริมาณของน้ำมันได้อีกด้วย

6. กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณมหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ที่ให้การสนับสนุนทุนวิจัยบางส่วนสำหรับงานวิจัยนี้ และขอขอบคุณ Prof. Daniel E. Resasco และรองศาสตราจารย์ ดร. ขาวสวน กาญจนมัญญ์ ที่ให้คำปรึกษาและคำแนะนำที่มีประโยชน์สำหรับงานวิจัยนี้

เอกสารอ้างอิง

[1] Lee, S. L., Wind, M. De, Desai, P.H., Johnson, C.C. and

Mehmet, Y. Asim., 1993. *Fuel Reformulation* Vol. 5, No. 26.

[2] <http://www.doeb.go.th/th/law/data/ben.pdf>

[3] Weitkamp, J., Raichle, A., Traa, Y., Rupp, M. and Fuder, F., 2000 *Chem. Commun.* Vol. 403, No. 1133.

[4] Raichle, A., Traa, Y., Fuder, F., Rupp M. and Weitkamp, J., 2001. *Angew. Chem Int. Ed.* Vol. 40, pp. 1243.

[5] Raichle, A., Traa Y. and Weitkamp, J., 2003 *Appl. Catal. B.* Vol. 41 pp. 193.

[6] Santikunaporn, M., Alvarez, W.E., Resasco, D.E., 2007. *Appl. Catal. A.* Vol. 325 pp. 175-187.

[7] Ghosh, P., Hickey, K.J., and Jaffe, S.B., 2006. *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol. 45 pp. 337-346.