การใช้สารประกอบดีบุกอินทรีย์และอีเทอร์เพื่อเพิ่มค่าออกเทนในแก๊โซลีน

นายวันฉัตร ชื่นชม

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาปิโตรเคมี
บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
พ.ศ. 2536

ISBN 974-583-553-6

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

I 19368017

USE OF ORGANOTIN COMPOUNDS AND ETHERS FOR IMPROVING GASOLINE OCTANE NUMBER

Mr. Vanchat Chuenchom

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Science

Program of Petrochemistry

Graduate School

Chulalongkorn University

1993

ISBN 974-583-553-6

Thesis Title USE OF ORGANOTIN COMPOUNDS AND ETHERS FOR IMPROVING GASOLINE OCTANE NUMBER

By Mr.Vanchat Chuenchom

Department Petrochemistry

Thesis Advisor Associate Professor Sophon Roengsamran, Ph.D.

Thesis Coadvisor Mrs. Ratanavalee Inochanon

Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree.

.....Dean of Graduate School

(Professor Thavorn Vajrabhaya, Ph.D.)

Thesis Committee

.....Chairman

(Associate Professor Pattarapan Prasassarakich, Ph.D.)

.....Thesis Advisor

(Associate Professor Sophon Roengsamran, Ph.D.)

.....Thesis Coadvisor

(Mrs. Ratanavalee Inochanon)

.....Member

(Assistant Professor Amorn Petsom, Ph.D.)

.....Member

(Preecha Ngoviwatchai, Ph.D.)

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสีเขียวนี้เพียงแผ่นเดียว

วันฉัตร ชื่นชม : การใช้สารประกอบดีบุกอินทรีย์และอีเทอร์เพื่อเพิ่มค่าออกเทนในแก๊โซลีน (USE OF ORGANOTIN COMPOUNDS AND ETHERS FOR IMPROVING GASOLINE OCTANE NUMBER) อ.ที่ปรึกษา : รศ.ดร. โสภณ เธิงสำราญ, 78 หน้า. ISBN 974-583-553-6 นางรัตนาวลี อินโอชานนท์

ในการศึกษานี้ ได้สังเคราะห์เตตระเฮกซิลทินขึ้นโดยใช้กรินยารีเอเจนต์ ซึ่งให้ผลิตภัณฑ์ที่บริสุทธิ์และมีเปอร์เซ็นต์ผลผลิตสูงถึง 88.55 เปอร์เซ็นต์ เมื่อเทียบกับสแตนนิกคลอไรด์ ค่าออกเทนที่วัดได้จากตัวอย่างของแก๊โซลีนผสมกับ เตตระเฮกซิลทิน, เตตระบิวทิลทิน, ไอโซโพรพิลแอลกอฮอล์ และเมทิลเทอร์เชียรีบิวทิล อีเทอร์ แสดงให้เห็นถึงการต้านทานการน็อคที่ดีขึ้น โดยค่าออกเทนเพิ่มขึ้น 1.2-1.8 หน่วย เมื่อผสมด้วยเตตระเฮกซิลทิน 1-2 กรัมต่อลิตร, เพิ่มขึ้น 1.7-2.5 หน่วย เมื่อผสมเตตระบิวทิลทิน 1-2 กรัมต่อลิตร, เพิ่มขึ้น 1.4-3.9 หน่วย เมื่อผสมแอลกอฮอล์ 5-10 เปอร์เซ็นต์ และ เพิ่มขึ้น 1.8-3.8 หน่วย เมื่อผสมอีเทอร์ 5-10 เปอร์เซ็นต์ จากการศึกษา พบว่าสัดส่วนที่พอเหมาะและน่าจะก่อปัญหาได้น้อยที่สุด ประกอบด้วย อีเทอร์ 3 เปอร์เซ็นต์, แอลกอฮอล์ 2 เปอร์เซ็นต์ และเตตระบิวทิลทิน 1.5 กรัมต่อลิตร ซึ่งให้ค่าออกเทนเพิ่มขึ้น 4.0 หน่วย โดยประมาณ

ภาควิชา ...สหสาขาวิชาปิโตรเคมี-โพลิเมอร์..... ลายมือชื่อนิสิต .....

สาขาวิชา ปิโตรเคมี ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา .....

ปีการศึกษา .....2536..... ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม .....

ระพีพันธ์ บัวหอม : การใช้ออร์กาโนทินและอีเทอร์เพื่อปรับปรุงค่าออกเทนของน้ำมันเบนซิน (USE OF ORGANOTIN COMPOUNDS AND ETHERS FOR IMPROVING GASOLINE OCTANE NUMBER) อ.ที่ปรึกษา : รศ.ดร. โสภณ รองสำราญ, 78 หน้า. ISBN 974-583-553-6

C485133 : MAJOR PETROCHEMISTRY
KEY WORD: GASOLINE / OCTANE IMPROVER / MTBE / ORGANOTIN COMPOUND

VANCHAT CHUENCHOM : USE OF ORGANOTIN COMPOUNDS AND ETHERS FOR IMPROVING GASOLINE OCTANE NUMBER . THESIS ADVISOR : ASSO. PROF. SOPHON ROENGSAMRAN, Ph.D. 78 pp. ISBN 974-583-553-6

MRS. RATANAVALEE INOCHANON

Synthesis of tetrahexyltin by Grignard method gave pure product with 88.55% yield based on stannic chloride. Octane number determination of gasoline samples blended with tetrahexyltin, tetrabutyltin, isopropyl alcohol (IPA) and methyl-tert-butyl ether (MTBE) showed that they enhanced antiknock property. The octane numbers of the blends were increased 1.2-1.8 units by adding tetrahexyltin 1-2 g/l, 1.7-2.5 units by adding tetrabutyltin 1-2 g/l, 1.4-3.9 units by adding IPA 5%-10% and 1.8-3.8 units by adding MTBE 5%-10%. In this study, unleaded gasoline base containing 3% MTBE, 2% IPA and 1.5 g/l tetrabutyltin was the best proportion which gave higher feasibility to use than the others. By using this proportion, the octane number was increased 4.0 units approximately.

ภาควิชา สหสาขาวิชาปิโตรเคมี-โพลิเมอร์ ลายมือชื่อนิสิต .....

สาขาวิชา ปิโตรเคมี ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา .....

ปีการศึกษา 2536 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม .....

ACKNOWLEDGEMENTS

The author wishes to express his deepest gratitude to his advisor, Associate Professor Dr.Sophon Roengsamran for his generous guidance, understanding and encouragement throughout the course of this research. The author is also grateful to his co-advisor, Mrs. Ratanavalee Inochanon for her guidance and understanding and Assistant Professor Dr.Amorn Petsom for his unfailing guidance and help throughout this project.

The special thanks are due to the Petroleum Authority of Thailand for their help in determining the octane numbers of the blended gasolines. In addition, the author wishes to thank the thesis committee for their comments. Thanks are also due to everyone who has contributed suggestions and supports throughout this work.

CONTENT

PAGE

ABSTRACT(in Thai)..... iv

ABSTRACT..... v

ACKNOWLEDGEMENTS..... vi

LIST OF TABLES..... ix

LIST OF FIGURES..... x

ABBREVIATIONS..... xii

CHAPTER 1 : INTRODUCTION..... 1

CHAPTER 2 : THEORETICAL CONSIDERATION..... 4

2.1 Gasoline..... 4

2.1.1 General Characteristics..... 4

2.1.2 Performance Requirements..... 6

2.1.3 Gasoline Additives..... 9

2.2 Combustion and Theory of Knock..... 12

2.2.1 Normal Combustion..... 13

2.2.2 Abnormal Combustion..... 14

2.2.3 Characteristics of Knock..... 17

2.3 Oxygenates in Motor Gasolines..... 18

2.3.1 Manufacture of Oxygenates..... 19

2.3.2 Materials Compatibility..... 24

2.3.3 Distribution of Fuels Containing Oxygenates..... 24

2.3.4 Vehicle Performance with Fuels Containing Oxygenates..... 26

2.4 Oxidation of Methyl tert-Butyl Ether..... 28

2.5 Tin Chemicals..... 30

2.6 Basic Methods of Preparation of Organotin Compounds..... 34
2.6.1 Grignard Reaction..... 34
2.6.2 Wurtz Reaction..... 36
2.6.3 Organoaluminums..... 37
2.6.4 Direct Reaction..... 38
2.6.5 Redistribution Reaction (Kocheskov Reaction)..... 39
2.6.6 Industrial Preparations..... 40
CHAPTER 3 : EXPERIMENTAL AND RESULTS..... 41
3.1 Apparatus and Instruments..... 41
3.2 Reagents and Their Purifications..... 41
3.3 Synthesis of Tetrahexyltin by Grignard Reaction... 42
3.4 Determination of Antiknock Property in Blended Gasoline Bases..... 43
3.4.1 With MTBE, tetrahexyltin and tetrabutyltin.. 48
3.4.2 With MTBE, IPA and tetrabutyltin..... 54
CHAPTER 4 : DISCUSSION AND CONCLUSION..... 66
REFERENCES..... 74
VITA..... 78

LIST OF TABLES

TABLE PAGE

2.1 Operating conditions for Research and Motor methods..... 7

2.2 Engine availables which affect knock..... 16

3.1 RON of unleaded gasoline base which was blended with MTBE, tetrahexyltin and tetrabutyltin..... 48

3.2 RON of unleaded gasoline base which was blended with lower MTBE percent, tetrahexyltin and tetrabutyltin..... 51

3.3 RON of unleaded gasoline base which was blended with MTBE, IPA and tetrabutyltin (5% oxygenated test 1)..... 54

3.4 RON of unleaded gasoline base which was blended with MTBE, IPA and tetrabutyltin (5% oxygenated test 2)..... 56

3.5 RON of unleaded gasoline base which was blended with MTBE, IPA (non-distilled) and tetrabutyltin (5% oxygenated test 3)..... 58

3.6 RON of unleaded gasoline base which was blended with MTBE, IPA and tetrabutyltin (5% oxygenated test 4)..... 60

3.7 RON of unleaded gasoline base which was blended with 3% MTBE, IPA and tetrabutyltin (5,7,10% oxygenated)..... 62

3.8 RON of unleaded gasoline base which was blended with MTBE, IPA and tetrabutyltin (7% oxygenated)..... 64

LIST OF FIGURES

FIGURE PAGE

2.1 Schematic of normal combustion process..... 13

2.2 Abnormal combustion characteristics..... 15

2.3 Volumetric fuel consumption (average of five vehicles)..... 27

2.4 Fuel energy consumption (average of five vehicles)..... 28

3.1 FTIR Spectrum of Tetrahexyltin..... 44

3.2 ^{1}H-NMR Spectrum of Tetrahexyltin..... 45

3.3 ^{13}C-NMR Spectrum of Tetrahexyltin..... 46

3.4 Mass Spectrum of Tetrahexyltin..... 47

3.5 RON of unleaded gasoline base blended with MTBE, tetrahexyltin and tetrabutyltin..... 49

3.6 RON of unleaded gasoline base blended with MTBE, tetrahexyltin and tetrabutyltin..... 50

3.7 RON of unleaded gasoline base blended with lower MTBE percent, tetrahexyltin and tetrabutyltin..... 52

3.8 RON of unleaded gasoline base blended with lower MTBE percent, tetrahexyltin and tetrabutyltin..... 53

3.9 RON of unleaded gasoline base blended with MTBE, IPA and tetrabutyltin (5% oxygenated test 1)..... 55

3.10 RON of unleaded gasoline base blended with MTBE, IPA and tetrabutyltin (5% oxygenated test 2)..... 57

3.11 RON of unleaded gasoline base blended with MTBE, IPA (non-distilled), tetrabutyltin (5% test 3)..... 59

3.12 RON of unleaded gasoline base blended with MTBE, IPA and tetrabutyltin (5% oxygenated test 4)..... 61

LIST OF FIGURES (CONT.)

FIGURE PAGE

3.13 RON of unleaded gasoline base blended with MTBE, IPA and tetrabutyltin (5,7,10% oxygenated)..... 63

3.14 RON of unleaded gasoline base blended with MTBE, IPA and tetrabutyltin (7% oxygenated)..... 65

ABBREVIATIONS

NO_x = compounds of nitrogen and oxygen

cm^{-1} = unit of wavenumber

ppm = part per million

m/e = mass to charge ratio

H_4Sn = tetrahexyltin

B_4Sn = tetrabutyltin

RON = Research Octane Number

MTBE = methyl-tert-butyl ether

IPA = isopropyl alcohol