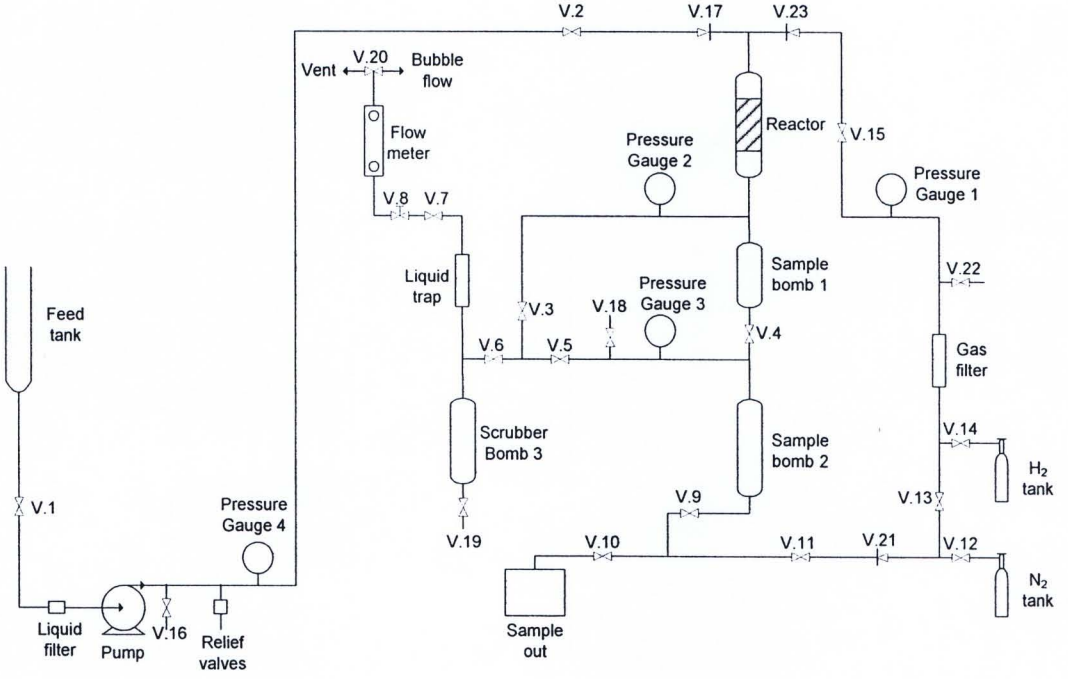
บทที่ 3

การทดลองและการวิเคราะห์

3.1 การทดลอง

งานวิจัยจะใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งที่มีการไหลอย่างต่อเนื่องมาทำการศึกษาการไฮโดรทรีตติ้งของน้ำมันปาล์มโอเลอิน ปาล์มสเตียริน และกรดไขมันปาล์ม ดังแสดงในรูปที่ 3.1 โดยเครื่องปฏิกรณ์ถูกออกแบบให้รองรับอุณหภูมิสูงสุด 380 องศาเซลเซียส และความดันสูงสุด 1,600 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว และชิ้นส่วนของเครื่องปฏิกรณ์จะใช้วัสดุสเตนเลสสตีลเป็นหลัก เพื่อป้องกันการกัดกร่อนและทนต่อสภาวะของแรงดันและอุณหภูมิสูงได้



รูปที่ 3.1 แผนผังระบบเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งที่มีการไหลอย่างต่อเนื่อง

ในการทดลองจะให้ค่อยๆให้ความร้อนโดยฮีตเตอร์ด้วยอัตรา 1 องศาเซลเซียสต่อนาที จนอุณหภูมิของระบบเพิ่มขึ้นเป็น 150 องศาเซลเซียส ภายใต้การป้อนก๊าซไนโตรเจนเป็นระยะเวลา 1.5 ชั่วโมง เพื่อที่จะกำจัดความชื้น หลังจากนั้นเปลี่ยนจากก๊าซไนโตรเจนเป็น

ก๊าซไฮโดรเจนเพื่อที่จะทำการเริ่มซัลไฟต์ตัวเร่งปฏิกิริยา ก๊าซและของเหลวจะถูกป้อนเข้าสู่ด้านบนของเครื่องปฏิกรณ์ ซึ่งก๊าซไฮโดรเจนจะไหลผ่านมาตรวัดความดัน ซึ่งถูกติดตั้งเพื่อวัดความดันในส่วนของก๊าซ แล้วไหลผ่านตัวกรองก๊าซ ผ่านมาตรวัดความดันหมายเลข 1 และไหลผ่านวาล์วหมายเลข 15 ตามลำดับ เพื่อเข้าสู่ส่วนบนของเครื่องปฏิกรณ์ สำหรับส่วนของของเหลวจะไหลออกมาจากหลอดบิวเรตต์ซึ่งเป็นอุปกรณ์ที่ใช้ในการบรรจุสารตั้งต้น ไหลผ่านตัวกรองของเหลวแล้วผ่านมาเข้าสู่ปั๊มความดันสูงซึ่งสามารถสร้างความดันสูงได้ที่อัตราการไหลต่ำ โดยความดันในส่วนของของเหลวสามารถวัดได้จากมาตรวัดความดันหมายเลข 4 ซึ่งในส่วนของของเหลวจะถูกติดตั้งวาล์วนิรภัยเพื่อความปลอดภัย โดยจะปล่อยความดันเมื่อความดันในระบบสูงเกินกว่า 1,500 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว

ก๊าซและของเหลวจะพบกันบริเวณส่วนบนของเครื่องปฏิกรณ์และไหลลงมาสู่ส่วนล่างในเครื่องปฏิกรณ์บรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาตร 30 มิลลิลิตร ซึ่งอยู่ตรงกลางระหว่างชั้นของลูกแก้ว โดยเครื่องปฏิกรณ์มีความยาว 47 เซนติเมตร ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายนอก 1.27 เซนติเมตร และความหนา 0.089 เซนติเมตร ซึ่งในส่วนของเครื่องปฏิกรณ์จะถูกหุ้มด้วยเหล็กประกับสองชิ้นเพื่อส่งความร้อนต่อจากแหล่งให้ความร้อน ซึ่งใช้ฮีทเตอร์ไฟฟ้าขนาด 2,000 วัตต์ สองชิ้น และอุปกรณ์ทั้งหมดในส่วนของเครื่องปฏิกรณ์จะถูกหุ้มด้วยฉนวนกันความร้อน เพื่อความปลอดภัยจากพื้นผิวที่ร้อน โดยอุณหภูมิในส่วนของเครื่องปฏิกรณ์วัดด้วยเทอร์โมคัฟเปิล (thermocouple) ซึ่งถูกติดตั้ง 3 จุดภายนอกเครื่องปฏิกรณ์ (ส่วนบน ส่วนกลาง และส่วนล่าง) และอีกหนึ่งจุดในตำแหน่งจุดศูนย์กลางภายในเครื่องปฏิกรณ์

ผลิตภัณฑ์ที่ได้ทั้งส่วนของก๊าซและส่วนของของเหลว จะไหลผ่านถังเก็บตัวอย่างที่ 1 เข้าสู่ถังเก็บตัวอย่างที่ 2 เพื่อแยกของเหลวและก๊าซออกจากกัน โดยมีมาตรวัดความดันหมายเลข 3 วัดความดันของถังเก็บตัวอย่าง โดยก๊าซจะไหลออกที่ด้านบนของถังเก็บตัวอย่างหมายเลข 1 ผ่านวาล์วปรับละเอียดหมายเลข 8 แล้วผ่านมาตรวัดอัตราการไหลหลังจากนั้นจะปล่อยก๊าซลงสู่ภาชนะที่บรรจุด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ก่อนที่จะปล่อยสู่บรรยายกาศ และของเหลวจะไหลลงสู่ด้านล่างของถังเก็บตัวอย่าง

การเก็บตัวอย่างออกจากระบบจะทำทุกๆ 6 ชั่วโมงระหว่างทำการทดลอง ซึ่งระบบถูกออกแบบโดยมีถังเก็บตัวอย่าง 2 ถัง เพื่อไม่ให้สภาวะคงตัวในระบบถูกรบกวนในระหว่างเก็บ

ตัวอย่าง ซึ่งมีขั้นตอนในการเก็บตัวอย่างดังนี้ ปิดวาล์วที่ 4 และ 5 เพื่อแยกถังเก็บตัวอย่างที่ 2 ออกจากระบบ โดยของเหลวที่ไหลอย่างต่อเนื่องจากเครื่องปฏิกรณ์จะถูกเก็บชั่วคราวในถังเก็บตัวอย่างที่ 1 และก๊าซจากระบบจะวิ่งผ่านวาล์วหมายเลข 3 เพื่อออกสู่บรรยากาศ และในส่วนถังเก็บตัวอย่างที่ 2 ก๊าซจะถูกระบายออกสู่บรรยากาศที่วาล์วหมายเลข 18 ส่วนของเหลวจะไหลออกจากระบบด้วยแรงดันผ่านวาล์วหมายเลข 9 และ 10 สู่กล่องเก็บตัวอย่าง หลังจากการเก็บตัวอย่างเสร็จสิ้น ถังเก็บตัวอย่างหมายเลข 2 จะสูญเสียความดัน จึงจำเป็นต้องปรับความดันให้เท่ากับแรงดันของระบบ โดยเติมก๊าซไนโตรเจน ผ่านวาล์วหมายเลข 9, 11 และ 12 จนกระทั่งความดันในถังเก็บตัวอย่างหมายเลข 2 มีค่าเท่ากับความดันของระบบ จากนั้นปิดวาล์วหมายเลข 9, 11 และ 12 และเปิดวาล์วหมายเลข 4 และ 5 อย่างช้าๆเพื่อเชื่อมต่อถังเก็บตัวอย่างหมายเลข 2 กับระบบทั้งหมด ตัวอย่างที่เก็บจะถูกติดฉลากเพื่อรอการวิเคราะห์

การทดลองจะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในอุตสาหกรรมไฮโดรทรีทติ้งเพื่อใช้ในการศึกษาคือ นิกเกิลโมลิบดีนัม โดยมีสารตั้งต้น 3 ชนิด ดังแสดงในตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 สภาวะของการทดลอง

สภาวะของการทดลอง	
อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	: 200, 250, 300, 350
ความดัน (ปอนด์ต่อตารางนิ้ว)	: 750
ความเร็วเชิงสเปซของของเหลว (ชั่วโมง$^{-1}$)	: 0.5, 1, 1.5
อัตราการไหลของน้ำมัน (มิลลิลิตรต่อชั่วโมง)	: 15, 30, 45
ไฮโดรเจน : น้ำมัน	: 500 : 1
ตัวเร่งปฏิกิริยา	: นิกเกิลโมลิบดีนัม
ปริมาตรเบดบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา (มิลลิลิตร)	: 30
สารตั้งต้น	: น้ำมันปาล์มโอเลอิน, ปาล์มสเตียริน, กรดไขมันปาล์ม

3.2 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

ในการทดลองจะใช้สารเคมีหลายชนิดและการวิเคราะห์ผลซึ่งจะได้มาจากแหล่งผลิตที่แตกต่างกันไปดังแสดงในตารางที่ 3.2

ตารางที่ 3.2 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

ชื่อสาร	ผู้ผลิต/ผู้ขาย	เกรด/ความบริสุทธิ์
Hydrogen	Praxair	99.99 %
Ethanol	S.R. lab	industrial
Iso-propanol	Fisher Scientific	analytical reagent
Toluene	S.R. lab	industrial
Heptane	Qrec	analytical reagent
Methyl Octanoate	Aldrich	analytical reagent
Mix alkane ASTM D2886	Restek	99.9%
Carbon disulfide	Pan reaction	analytical reagent
Cobalt Molybdenum	ART	commercial
Nickel Molybdenum	Criterion	commercial

3.3 การวิเคราะห์

การทดลองจะนำผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้มาวิเคราะห์ปริมาณของสารประกอบประเภทอัลเคน, การกระจายตัวของสารประกอบประเภทอัลเคน, ความหนาแน่น, ร้อยละกรดไขมัน, ค่าของ-กรด และร้อยละน้ำหนักของน้ำ

3.3.1 การวิเคราะห์ปริมาณสารประกอบประเภทอัลเคนและการกระจายตัวของสารประกอบประเภทอัลเคน

ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะมีปริมาณสารประกอบประเภทอัลเคน และการกระจายตัวของสารประกอบประเภทอัลเคนแตกต่างกันเนื่องจากผลของสภาวะของการทดลองเช่น อุณหภูมิ, ความเร็วเชิงสเปซของของเหลว โดยปริมาณอัลเคน จะถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิคก๊าซโครมาโตกราฟฟี โดยใช้ก๊าซโครมาโตกราฟฟี varian รุ่น 3,800 โดยใช้คอลัมน์แบบคาปิลารีรุ่น innowax m 20

เส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 0.32 มิลลิเมตร ความยาว 30 เมตร และความหนาชั้นฟิล์ม 0.25 ไมโครเมตร โดยใช้ตัวตรวจวัดแบบเฟรมไอออนไนซ์ (flame ionization detector) โดยสภาวะคอลัมน์ในการวิเคราะห์ก๊าซโครมาโตกราฟฟีแสดงในตารางที่ 3.3

ตารางที่ 3.3 สภาวะของคอลัมน์

สภาวะ	
อุณหภูมิเริ่มต้น (องศาเซลเซียส)	35
ระยะเวลาคงที่อุณหภูมิเริ่มต้น (นาที)	10
อัตราการเพิ่มอุณหภูมิขั้นที่ 1 เพิ่มถึง 50 เซลเซียส (องศาเซลเซียส/นาที)	1
อัตราการเพิ่มอุณหภูมิขั้นที่ 2 เพิ่มถึง 80 เซลเซียส (องศาเซลเซียส/นาที)	2
อัตราการเพิ่มอุณหภูมิขั้นที่ 3 เพิ่มถึง 230 เซลเซียส (องศาเซลเซียส/นาที)	3
อุณหภูมิสุดท้าย (องศาเซลเซียส)	230
ระยะเวลาคงที่อุณหภูมิสุดท้าย (นาที)	10
อุณหภูมิหัวฉีดสาร (องศาเซลเซียส)	230
อุณหภูมิตัวตรวจวัด (องศาเซลเซียส)	250

3.3.2 ความหนาแน่นของผลิตภัณฑ์

สารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ที่ได้จะมีความหนาแน่นที่แตกต่างกัน ซึ่งค่าความหนาแน่นจะใช้ในการเปรียบเทียบคุณภาพของผลิตภัณฑ์ โดยค่าความหนาแน่นจะถูกวิเคราะห์โดยขวดถ่วงจำเพาะแบบ Gay lussac pycnometer ทำโดยเติมผลิตภัณฑ์ของเหลวลงสู่ขวดถ่วงจำเพาะจนเต็มแล้วจึงปิดฝา ซึ่งขวดถ่วงจำเพาะจะปรับปริมาตรของเหลวที่แน่นอนเมื่อปิดฝา เมื่อได้ค่าปริมาตรที่แน่นอน และน้ำหนักที่แน่นอนจึงสามารถคำนวณหาค่าความหนาแน่นได้ ซึ่งผลิตภัณฑ์ที่ได้ในสภาวะการทดลองที่ดีจะมีความหนาแน่นน้อย เนื่องจากสารตั้งต้นที่ใช้ในการทดลองจะมี

ความหนาแน่นอยู่ในช่วง 0.8 ถึง 0.9 กรัมต่อมิลลิลิตร แต่ผลิตภัณฑ์ที่เป็นสารประกอบประเภทอัลเคนจะมีความหนาแน่นอยู่ในช่วง 0.7 ถึง 0.8 กรัมต่อมิลลิลิตร ดังแสดงในตารางที่ 3.4

ตารางที่ 3.4 ความหนาแน่นของน้ำมันปาล์มโอเลอิน ปาล์มสเตียริน กรดไขมันปาล์ม และสารประกอบประเภทอัลเคน

สารเคมี	ความหนาแน่น (กรัม/มิลลิลิตร)
ปาล์มโอเลอิน	0.903
ปาล์มสเตียริน	0.891
กรดไขมันปาล์ม	0.877
เพนตะเดคเคน (n-C15)	0.769
เฮกซะเดคเคน (n-C16)	0.773
เฮพตะเดคเคน (n-C17)	0.777
อ๊อคตะเดคเคน (n-C18)	0.780

3.3.3 ค่าของกรด

ค่าของกรด จะใช้บอกถึงปริมาณกรดไขมันที่อยู่ในผลิตภัณฑ์ ซึ่งค่าของกรดมีนิยามคือ ปริมาณของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) ในหน่วยมิลลิกรัมที่ใช้ในการทำให้ตัวอย่างปริมาณหนึ่งกรัมเป็นกลาง ซึ่งนำมาวิเคราะห์โดยการไตเตรดตามมาตรฐาน AOCS Official method Cd-3d-63

3.3.4 ปริมาณร้อยละของน้ำ

การไฮโดรทรีทติ้งจะพบว่ามีผลิตภัณฑ์หลักคือ สารประกอบประเภทอัลเคน และมีน้ำเป็นผลิตภัณฑ์ร่วมซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจิเนชัน และปฏิกิริยาดีคาร์บอนิลเลชัน หลังจากเก็บตัวอย่างผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลว จะพบว่าน้ำจะแยกชั้นกับผลิตภัณฑ์หลัก ซึ่งปริมาณน้ำจะเป็นข้อมูลที่บอกถึงปริมาณออกซิเจนที่กำจัดออกจากโมเลกุลของสารตั้งต้น

3.4 การคำนวณในงานวิจัย

3.4.1 การคำนวณค่าแฟกเตอร์ตอบสนอง (Respond Factor)

ค่าแฟกเตอร์ตอบสนอง (Respond Factor) มีนิยามดังนี้

$$\text{แฟกเตอร์ตอบสนอง (Response Factor)} = \frac{\text{พื้นที่ของอัลเคน} \times \text{น้ำหนักของสารตัวอย่าง (Weight of I.S.)}}{\text{พื้นที่ของสารตัวอย่าง (Area of I.S)} \times \text{น้ำหนักของอัลเคน}}$$

สมการที่ 3.1 แสดงค่าแฟกเตอร์ตอบสนอง

3.4.2 การคำนวณหาปริมาณสารประกอบประเภทอัลเคน

$$\text{ปริมาณสารปะกอบประเภทอัลเคน (\%)} = \frac{\text{ปริมาณอัลเคน}}{\text{ปริมาณตัวอย่าง}} \times 100$$

สมการที่ 3.2 แสดงค่าปริมาณอัลเคน (%)

ซึ่งปริมาณสารประกอบประเภทอัลเคนคำนวณได้จาก

$$\text{ปริมาณสารปะกอบประเภทอัลเคน (กรัม)} = \frac{\text{พื้นที่ของอัลเคน} \times \text{น้ำหนักของสารตัวอย่าง (Weight of I.S.)}}{\text{พื้นที่ของสารตัวอย่าง} \times \text{แฟกเตอร์ตอบสนอง (Response Factor)}}$$

สมการที่ 3.3 แสดงค่าปริมาณสารประกอบประเภทอัลเคน (กรัม)

ตัวอย่างการคำนวณหาปริมาณสารประกอบประเภทอัลเคนของน้ำมันปาล์มโอเลอินที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ความเร็วเชิงสเปซของของเหลว 0.5 ชั่วโมง$^{-1}$ ซึ่งมีค่าดังต่อไปนี้

- พื้นที่ของสารประกอบประเภทอัลเคนที่มีจำนวนคาร์บอน 15 อะตอม = 102,031
- น้ำหนักของสารตัวอย่าง = 0.00703 กรัม
- พื้นที่ของสารตัวอย่าง = 1,067,047
- แฟกเตอร์ตอบสนองของสารประกอบประเภทอัลเคน 15 อะตอม = 1.3

เมื่อนำค่าทั้งหมดแทนลงในสมการที่ 3.3 ซึ่งจะมีค่าดังนี้

$$\text{ปริมาณสารประกอบประเภทอัลเคน (กรัม)} = \frac{102031 \times 0.00703}{1067047 \times 1.3} = 0.000517$$

หลังจากนั้นคำนวณหาเปอร์เซนต์สารประกอบประเภทอัลเคนได้จาก

- ปริมาณสารประกอบประเภทอัลเคนที่มีจำนวนคาร์บอน 15 อะตอม = 0.000517 กรัม
- ปริมาณสารตัวอย่าง = 0.0083 กรัม

เมื่อนำค่าทั้งหมดแทนลงในสมการที่ 3.2 ซึ่งจะมีค่าดังนี้

$$\text{ปริมาณสารประกอบประเภทอัลเคน (\%)} = \frac{0.000517}{0.0083} \times 100 = 6.2301$$

3.4.3 **การคำนวณหาค่าความเร็วเชิงสเปซของของเหลว** (Liquid Hourly Space Velocity)

$$\text{ความเร็วเชิงสเปซของของเหลว (ชม.}^{-1}\text{)} = \frac{\text{อัตราการไหลของของเหลว (มล./ชม.)}}{\text{ปริมาตรของเบดบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา (มล.)}}$$

สมการที่ 3.4 แสดงค่าความเร็วเชิงสเปซของของเหลว

ตัวอย่างการคำนวณหาความเร็วเชิงสเปซของของเหลวที่ใช้น้ำมันปาล์มโอเลอินทำการทดลองที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ความเร็วเชิงสเปซของของเหลว 0.5 ชั่วโมง$^{-1}$ ซึ่งมีค่าดังต่อไปนี้

- อัตราการไหลของของเหลว = 15 มิลลิตรต่อชั่วโมง
- ปริมาตรของเบดบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา = 30 มิลลิตร

เมื่อนำค่าทั้งหมดแทนลงในสมการที่ 3.4 ซึ่งจะมีค่าดังนี้

$$\text{ความเร็วเชิงสเปซของของเหลว (ชม.}^{-1}\text{)} = \frac{15}{30} = 0.5$$

3.4.4 **การคำนวณค่าของกรด** (Acid value) **ตามมาตรฐาน** AOCS Cd-3d-63

โดยกำหนด

- ปริมาณน้ำหนักตัวอย่าง (กรัม) = w
- สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (มิลลิลิตร) = v
- ความเข้มข้นของสารละลาย (โมลต่อลิตร) = N

สามารคำนวณหาค่าของกรดได้ดังนี้

$$\text{ค่าของกรด} = \frac{56.1\ Nv}{w}$$

สมการที่ 3.5 แสดงค่าของกรด

ตัวอย่างการคำนวณหาค่าของกรดของน้ำมันปาล์มโอเลอินที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ความเร็วเชิงสเปซของของเหลว 0.5 ชั่วโมง$^{-1}$ ซึ่งมีค่าดังต่อไปนี้

- ปริมาณน้ำหนักตัวอย่าง = 10.2 กรัม
- สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ = 0.1 มิลลิลิตร
- ความเข้มข้นของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ = 0.08 โมลต่อลิตร

เมื่อนำค่าทั้งหมดแทนลงในสมการที่ 3.5 ซึ่งจะมีค่าดังนี้

$$\text{ค่าของกรด} = \frac{56.1*0.08*0.1}{10.2} = 0.044$$