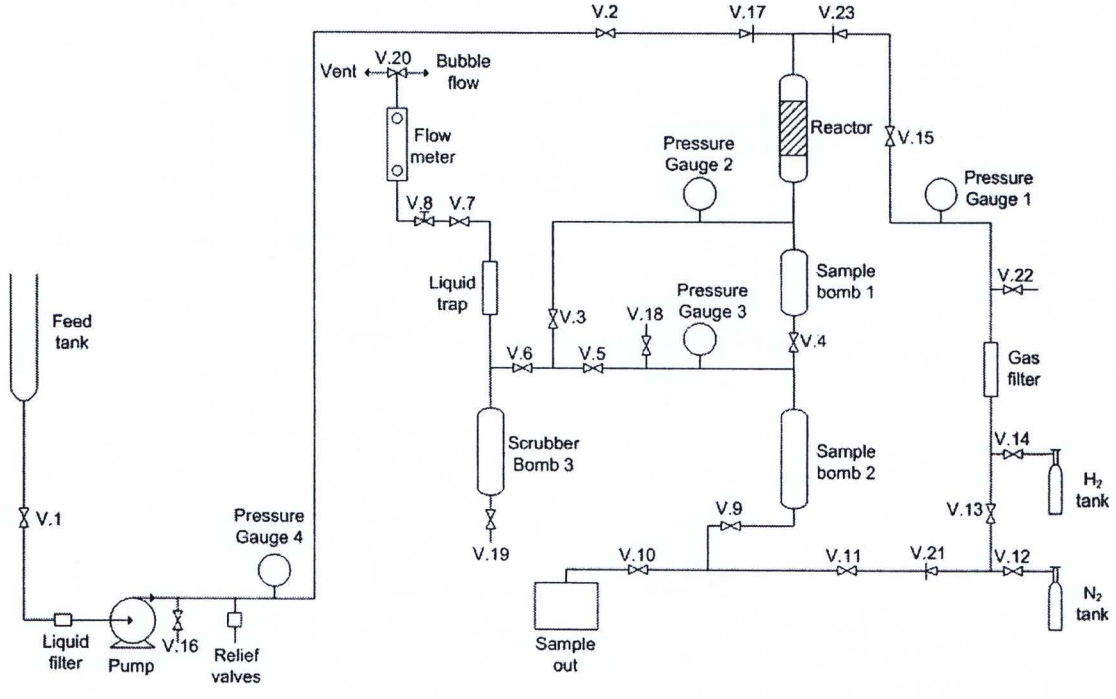
บทที่ 3
การทดลองและการวิเคราะห์

3.1 การทดลอง

ระบบเครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัยนี้เป็นเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งที่มีการไหลอย่างต่อเนื่อง ถูกใช้เพื่อศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันของน้ำมันปาล์มโอเลอิน โดยระบบเครื่องปฏิกรณ์ถูกออกแบบและสร้างที่ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ซึ่งระบบถูกปรับแต่งเพื่อความเหมาะสมในงานวิจัย โดยเครื่องปฏิกรณ์ถูกออกแบบให้รองรับอุณหภูมิสูงสุด 380 องศาเซลเซียส และความดันสูงสุด 1600 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว และชิ้นส่วนของเครื่องปฏิกรณ์จะใช้วัสดุสเตนเลสสตีลเป็นหลัก เพื่อป้องกันการกัดกร่อน เช่น ท่อ ข้อต่อ และวาล์ว โดยแผนผังเครื่องปฏิกรณ์ แสดงในรูป 3.1



รูป 3.1 แผนผังระบบเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งที่มีการไหลอย่างต่อเนื่อง

ในการทดลองก๊าซ และของเหลวจะไหลจากส่วนของก๊าซและส่วนของของเหลวตามลำดับ และจะมาพบกันที่ส่วนบนของเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (Reactor)

ส่วนของก๊าซ ก๊าซไฮโดรเจนจะไหลผ่านมาตรวัดความดัน ซึ่งถูกติดตั้งเพื่อวัดความดันในส่วนของก๊าซ และจะไหลผ่านวาล์วหมายเลข 15 (Valve 15) เพื่อเข้าสู่ส่วนบนของเครื่องปฏิกรณ์ (Reactor)

ส่วนของของเหลว ประกอบด้วยถังเก็บสารตั้งต้น ซึ่งปรับแต่งมาจากบิวเรตต์เพื่อสามารถอ่านค่าระดับของเหลวได้ สารตั้งต้นที่เป็นของเหลวจะไหลผ่านวาล์วหมายเลข 1(Valve 1) เข้าสู่ปั๊มความดันสูง ซึ่งสารมารถสร้างความดันสูงได้ที่อัตราการไหลต่ำ โดยความดันในส่วนของของเหลวสามารถวัดได้จาก มาตรวัดความดันหมายเลข 4 (Pressure Gauge 4) ซึ่งในส่วนของของเหลวจะถูกติดตั้งวาล์วนิรภัยเพื่อความปลอดภัย โดยจะปล่อยความดันเมื่อความดันในระบบสูงเกินกว่า 1500 ปอนต์ต่อรารางนิ้ว

ของเหลวและก๊าซ จะพบกันที่ส่วนบนของเครื่องปฏิกรณ์และไหลลงมาสู่ส่วนล่าง ในเครื่องปฏิกรณ์บรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาตรงกลางระหว่างขั้นของลูกแก้ว โดยเครื่องปฏิกรณ์มีความยาว 47 เซนติเมตร ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายนอก 1.27 เซนติเมตร และความหนา 0.089 เซนติเมตร ซึ่งในส่วนของเครื่องปฏิกรณ์ (Reactor) จะถูกหุ้มด้วยเหล็กประกับสองชิ้นเพื่อส่งความร้อนต่อจากแหล่งให้ความร้อน ซึ่งใช้ฮีทเตอร์ไฟฟ้าขนาด 2000 วัตต์ สองชิ้นและทั้งหมดในส่วนของเครื่องปฏิกรณ์จะถูกหุ้มด้วยฉนวนกันความร้อน เพื่อความปลอดภัยจากพื้นผิวที่ร้อน โดยอุณหภูมิในส่วนของเครื่องปฏิกรณ์ถูกวัด เทอร์โมคัฟเปิล (thermocouple) ซึ่งถูกติดตั้ง 3 จุดภายนอกเครื่องปฏิกรณ์ (ส่วนบน ตรงกลาง และส่วนล่าง) และ 1 ในตำแหน่งจุดศูนย์กลางภายในเครื่องปฏิกรณ์ และในส่วนใต้ของเครื่องปฏิกรณ์จะเชื่อมต่อกับระบบเก็บตัวอย่างซึ่งมีการทำงานดังนี้

ผลิตภัณฑ์ของเหลวและก๊าซ จะไหลผ่านถังเก็บตัวอย่างที่ 1 (Sample Bomb 1) เข้าสู่กับเก็บตัวอย่างที่ 2 (Sample Bomb 2) เพื่อแยกของเหลวและก๊าซออกจากกัน โดยของเหลวจะไหลลงสู่ด้านล่างของถังเก็บตัวอย่าง และก๊าซจะไกลออกที่ด้านบนของถังเก็บตัวอย่าง ซึ่งความดันในส่วนบนและส่วนล่างของระบบเก็บตัวอย่างสามารถวัดได้จากมาตรวัดความดันที่ 1 และ 2 ตามลำดับ และอัตราการไหลจะถูกควบคุมโดย วาล์วปรับละเอียดที่ 8 (Micro Metering Valve 8) ซึ่งสามารถวัดอัตราการไหลที่มาตรวัดอัตราการไหล (Bubble Flow Meter)

การเก็บตัวอย่างออกจากระบบ จะทำทุกๆ 6 ชั่วโมงระหว่างทำการทดลอง ซึ่งระบบถูกออกแบบใช้มีถังเก็บตัวอย่าง 2 ถัง เพื่อไม่ให้สภาวะคงตัวในระบบถูกกวนในระหว่างเก็บตัวอย่าง ซึ่งมีขั้นตอนในการเก็บตัวอย่างดังนี้ ปิดวาล์วที่ 4 และ 5 เพื่อแยกถังเก็บตัวอย่างที่ 2 ออกจาก

ระบบ โดยของเหลวที่ไหลอย่างต่อเนื่องจากเครื่องปฏิกรณ์จะถูกเก็บชั่วคราวในถังเก็บตัวอย่างที่ 1 และก๊าซจากระบบจะวิ่งผ่านวาล์วหมายเลข 3 เพื่อออกสู่บรรยากาศ และในส่วนถังเก็บตัวอย่างที่ 2 ก๊าซจะถูกระบายออกสู่บรรยากาศที่วาล์วหมายเลข 18 ส่วนของเหลวจะไหลออกจากระบบด้วยแรงดันผ่านวาล์วหมายเลข 9 และ 10 สู่กล่องเก็บตัวอย่าง

หลังจากการเก็บตัวอย่างเสร็จสิ้น ถังเก็บตัวอย่างหมายเลข2 จะสูญเสียความดัน จึงจำเป็นต้องปรับความดันให้เท่ากับแรงดันของระบบ โดยเติมก๊าซไนโตรเจน ผ่านวาล์วหมายเลข 9 11 และ 12 จนความดันในถังเก็บตัวอย่างหมายเลข 2 มีค่าเท่ากับความดันของระบบ จากนั้นปิดวาล์วหมายเลข 9 11 และ 12 และเปิดวาล์วหมายเลข 4 และ 5 อย่างช้าๆเพื่อเชื่อมต่อถังเก็บตัวอย่างหมายเลข 2 กับระบบทั้งหมด ตัวอย่างที่เก็บจะถูกติดฉลากเพื่อรอการวิเคราะห์

การทดลองจะใช้ตัวเร่งในอุตสาหกรรมไฮโดรทรีตติ้งเพื่อใช้ในการศึกษาสองชนิดคือ โคบอลต์โมลิบดีนัม และนิกเกิลโมลิบดีนัม โดยสภาวะในการทดลองแสดงในตาราง 3.1

ตาราง 3.1 สภาวะในการทดลอง

สภาวะ		
อุณหภูมิเครื่องปฏิกรณ์(เซลเซียส)	:	200,250, 300, 350
ความดัน(ปอนด์ต่อตารางนิ้ว)	:	750
ความเร็วเชิงสเปซของของเหลว(ชั่วโมง$^{-1}$)	:	0.5, 1, 1.5
อัตราการไหลของน้ำมัน(มล./ชม.)	:	15, 30, 45
อัตราส่วนก๊าซต่อน้ำมัน	:	500 : 1
ระยะเวลาในการทดลอง(ชั่วโมง)	:	18
เวลาในการเก็บตัวอย่าง(ชั่วโมง)	:	6
ตัวเร่งปฏิกิริยา	:	โคบอลต์โมลิบนินัม
	:	นิกเกิลโมลิบดีนัม
ปริมาตรเบดบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา(มล.)	:	30

3.2 สารตั้งต้นและสารเคมี

3.2.1 น้ำมันปาล์มโอเลอิน ในงานวิจัยนี้ใช้น้ำมันปาล์มโอเลอินในเกรดอุตสาหกรรมอาหาร

3.2.2 สารเคมี สารเคมีทั้งหมดที่ใช้ในงานวิจัยแสดงในตาราง 3.2

ตาราง 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

ผลิตภัณฑ์ของเหลวในแต่ละการทดลองจะถูกวิเคราะห์ปริมาณของสารประกอบประเภทอัลเคน การกระจายตัวของสารประกอบประเภทอัลเคน ความหนาแน่น ร้อยละกรดไขมัน ค่าของกรด และร้อยละน้ำหนักของน้ำ

3.3.1 การวิเคราะห์ปริมาณสารประกอบประเภทอัลเคนและการกระจายตัว

จากผลของสภาวะการทดลองเช่น อุณหภูมิ ความเร็วเชิงสเปซของเหลว และตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน ในการทดลอง เป็นสาเหตุให้ ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีปริมาณและการกระจายตัวของ

สารประกอบประเภทอัลเคนที่แตกต่างกัน โดยปริมาณอัลเคน จะถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิคก๊าซโครมาโตกราฟฟี โดยใช้ก๊าซโครมาโตกราฟฟี varian รุ่น 3800 โดยใช้คอลัมน์แบบคาปิลารีรุ่น innowax m 20 เส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 0.32 มิลลิเมตร ความยาว 30 เมตร และความหนาชั้นฟิล์ม 0.25 ไมโครเมตร โดยใช้ตัวตรวจวัดแบบ เฟรมไอออนไนซ์ (flame ionization detector) โดยสภาวะคอลัมน์ในการวิเคราะห์ก๊าซโครมาโตกราฟฟีแสดงในตาราง 3.3

ตาราง 3.3 สภาวะของคอลัมน์

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

3.3.2 ความหนาแน่นผลิตภัณฑ์

การวิเคราะห์ความหนาแน่นมีความสำคัญเนื่องจากสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์มีค่าที่แตกต่างกันมาก โดยค่าความหนาแน่นจะใช้ในการเปรียบเทียบคุณภาพของผลิตภัณฑ์ โดยค่าความหนาแน่นจะถูกวิเคราะห์โดยขวดถ่วงจำเพาะแบบ Gay-lussac pycnometer ทำโดยเติมผลิตภัณฑ์ของเหลวลงสู่ขวดถ่วงจำเพาะจนเต็ม แล้วจึงปิดฝา ซึ่งขวดถ่วงจำเพาะจะปรับเทียบปริมาตรของเหลวที่แน่นอนเมื่อปิดฝา เมื่อได้ค่าปริมาตรที่แน่นอนและน้ำหนักที่แน่นอนจึงสามารถคำนวณหาค่าความหนาแน่นได้

3.3.3 ค่าของกรด

ค่าของกรดถูกวิเคราะห์ด้วยวิธีการไตเตรตตามมาตรฐาน AOCS Cd-3D-63 ซึ่งเป็นการไตเตรตโดยใช้ โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์สะเทินตัวอย่างให้เป็นกลาง ซึ่งค่าซึ่งค่าของกรดมีนิยามคือ ปริมาณของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) ในหน่วยมิลลิกรัมที่ใช้ในการทำให้ตัวอย่างปริมาณหนึ่งกรัมเป็นกลาง

3.3.4 ปริมาณร้อยละของน้ำ

หลังจากที่เก็บตัวอย่างผลิตภัณฑ์ของเหลวซึ่งมีน้ำเป็นผลิตภัณฑ์ร่วมและจะแยกชั้นกับผลิตภัณฑ์หลัก โดยปริมาณของน้ำสามารถบอกถึงออกซิเจนที่โดนกำจัดออกจากสารตั้งต้น ซึ่งสามารถวัดปริมาณได้โดยการ แยกชั้นและชั่งน้ำหนัก

3.4 การคำนวนในงานวิจัย

3.4.1 การคำนวนค่าแฟกเตอร์ตอบสนอง (Respond Factor)

ค่าแฟกเตอร์ตอบสนอง (Respond Factor) มีนิยามดังนี้

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

3.4.2 การคำนวณหาปริมาณสารประกอบประเภทอัลเคน

$$\text{ปริมาณสารประกอบประเภทอัลเคน (\%)} = \frac{\text{ปริมาณอัลเคน(กรัม)}}{\text{ปริมาณตัวอย่างในชั้นน้ำมัน(กรัม)}} \times 100$$

โดย

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

ตัวอย่างการคำนวณหาค่าปริมาณของอัลเคนที่สภาวะการทดลองอุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ความเร็วเชิงสเปซ 0.5 ชั่วโมง$^{-1}$ ซึ่งมีค่าดังต่อไปนี้

- พื้นที่ของอัลเคน C15 = 102031
- น้ำหนักของสารตัวอย่าง = 0.00703 กรัม
- พื้นที่ของสารตัวอย่างภายใน = 1067047
- แฟกเตอร์ตอบสนองของ C15 = 1.3

เมื่อนำค่าทั้งหมดแทนลงในสมการที่ 3.3 ซึ่งจะมีค่าดังนี้

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

หลังจากนั้นคำนวณหาเปอร์เซนต์อัลเคนได้จาก

- ปริมาณอัลเคน C15 = 0.000517 กรัม
- ปริมาณสารตัวอย่าง = 0.0083 กรัม

เมื่อนำค่าทั้งหมดแทนลงในสมการที่ 3.2 ซึ่งจะมีค่าดังนี้

$$\text{ปริมาณสารประกอบอัลเคน C15 (\%)} = \frac{0.000517}{0.0083} \times 100 = 6.2301$$

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

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

ตัวอย่างการคำนวณหาค่าเชิงสเปซที่ 0.5 ชั่วโมง$^{-1}$

- อัตราการไหลของของเหลว = 15 มิลลิตรต่อชั่วโมง
- ปริมาตรของเบดบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา = 30 มิลลิตร

เมื่อนำค่าทั้งหมดแทนลงในสมการที่ 3.4 ซึ่งจะมีค่าดังนี้

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

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

- ปริมาณน้ำหนักตัวอย่าง (กรัม) = w
- สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (มิลลิลิตร) = v
- ความเข้มข้นของสารละลาย (โมล/ลิตร) = N
- น้ำหนักโมเลกุลของกรดไขมัน = M

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

ตัวอย่างการคำนวณหาค่าของกรดของผลิตภัณฑ์ที่สภาวะการทดลองอุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ความเร็วเชิงสเปซ 0.5 ชั่วโมง$^{-1}$โดยใช้ตัวเร่งนิกเกิลโมลิบดีนัม ซึ่งมีค่าดังต่อไปนี้

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

เมื่อนำค่าทั้งหมดแทนลงในสมการที่ 3.5 ซึ่งจะมีค่าดังนี้

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