

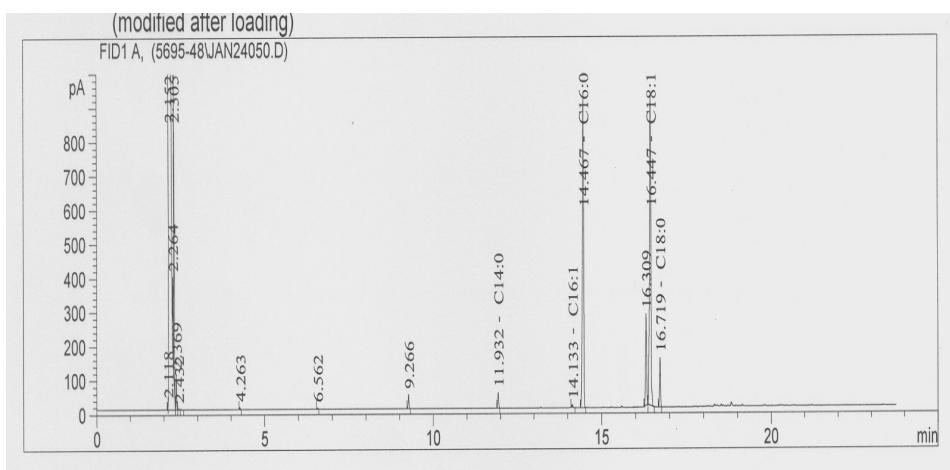
บทที่ 3

ผลและวิจารณ์

1. กระบวนการเกิดแอลกอฮอล์ไขมัน

1.1 องค์ประกอบของเมทิลเอสเทอร์น้ำมันปาล์ม

เมทิลเอสเทอร์น้ำมันปาล์มจากการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน นำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการวิเคราะห์ GC แสดงได้ดังภาพที่ 28



ภาพที่ 28 องค์ประกอบของเมทิลเอสเทอร์ของน้ำมันปาล์มจากการผลิตไบโอดีเซล

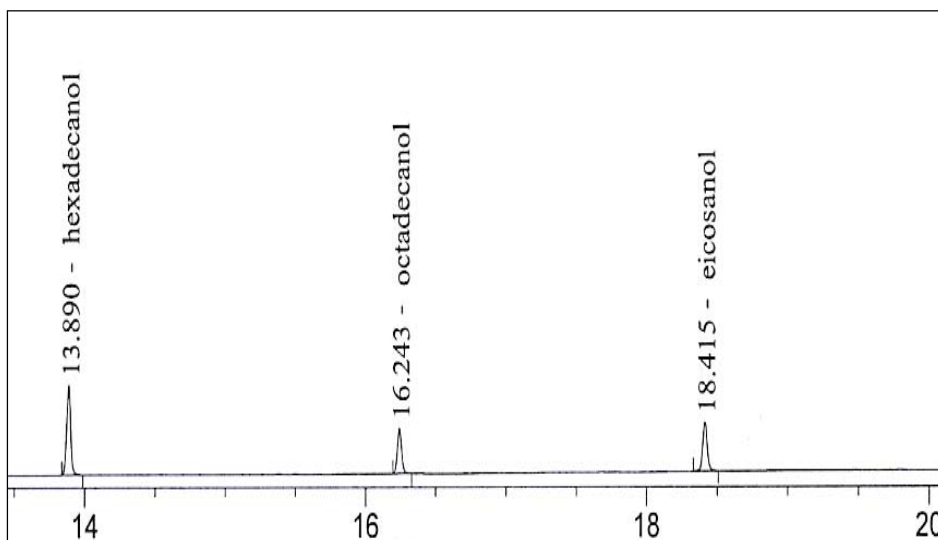
องค์ประกอบภายในเมทิลเอสเทอร์จะประกอบไปด้วยส่วนหลักคือ C16:1, C16:0, C18:2, C18:1, C18:0, C20:2 และส่วนอื่นๆ อีกเพียงเล็กน้อยดังตารางที่ 2

ตารางที่ 2 แสดงองค์ประกอบของเมทิลเอสเทอร์จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซล

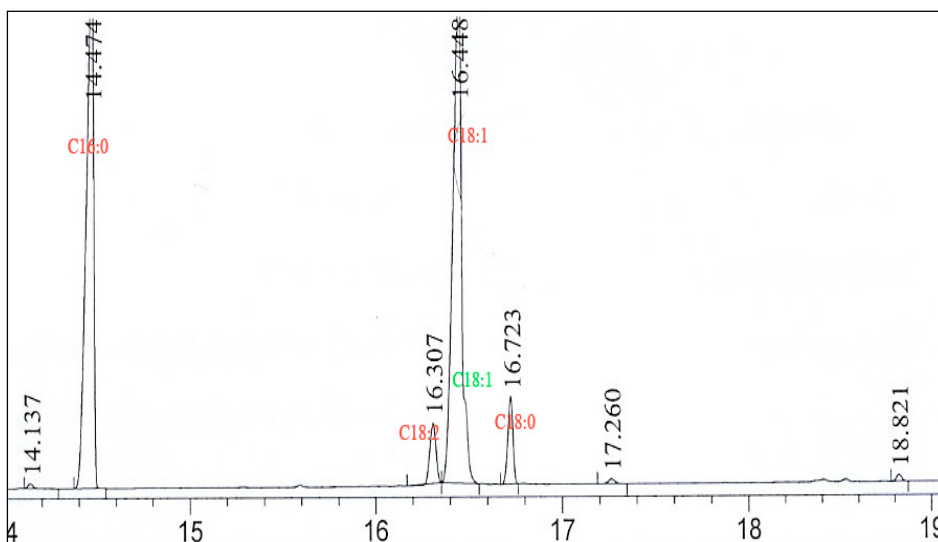
Carbon atom	ร้อยละโดยปริมาตร (%)
C16:1	0.29
C16:0	38.88
C18:2	9.93
C18:1	42.95
C18:0	4.42

C20:2	1.29
-------	------

1.2 การเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นระหว่างทำปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันแบบแวนลอย

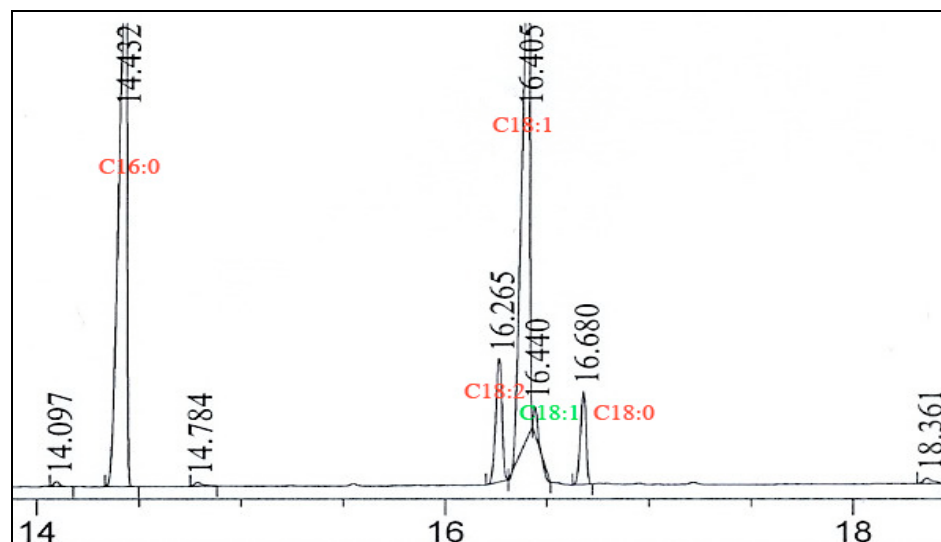


ภาพที่ 29 แอลกอฮอล์ไขมันมาตรฐานที่ C16, C18, C20 จากการวิเคราะห์ด้วย GC



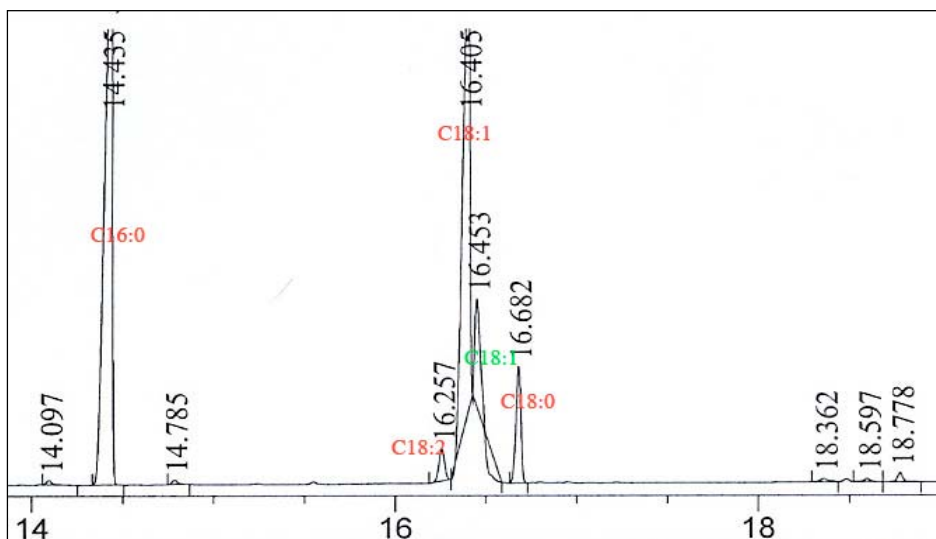
ภาพที่ 30 องค์ประกอบ (Run No. 1) จากการทำปฏิกิริยาที่

T = 100 °C, P = 300 psig, % cat = 2 และ t = 1 hr



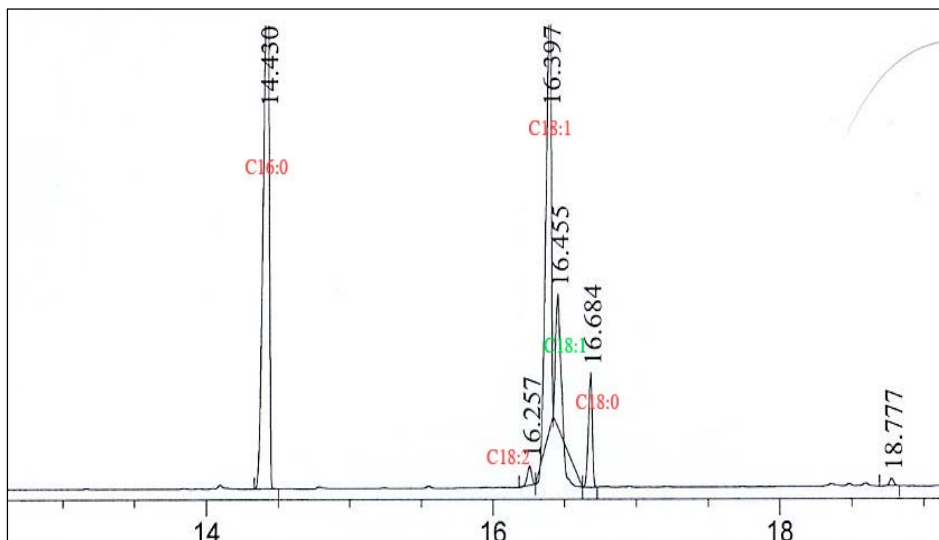
ภาพที่ 31 องค์ประกอบ (Run No. 2) จากการทำปฏิกิริยาที่

T = 150 °C, P = 800 psig, % cat = 2 และ t = 5 hr



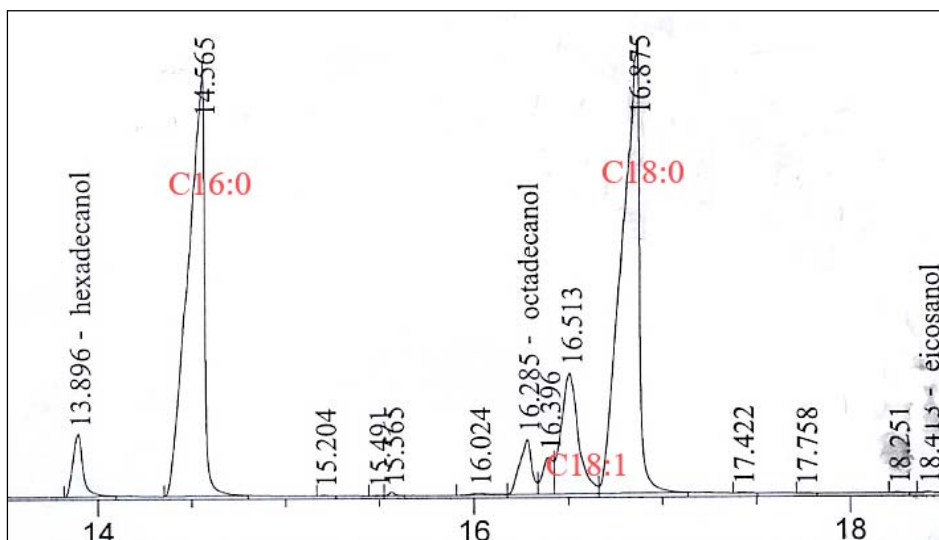
ภาพที่ 32 องค์ประกอบ (Run No. 3) จากการทำปฏิกิริยาที่

T = 200 °C, P = 900 psig, % cat = 2 และ t = 5 hr



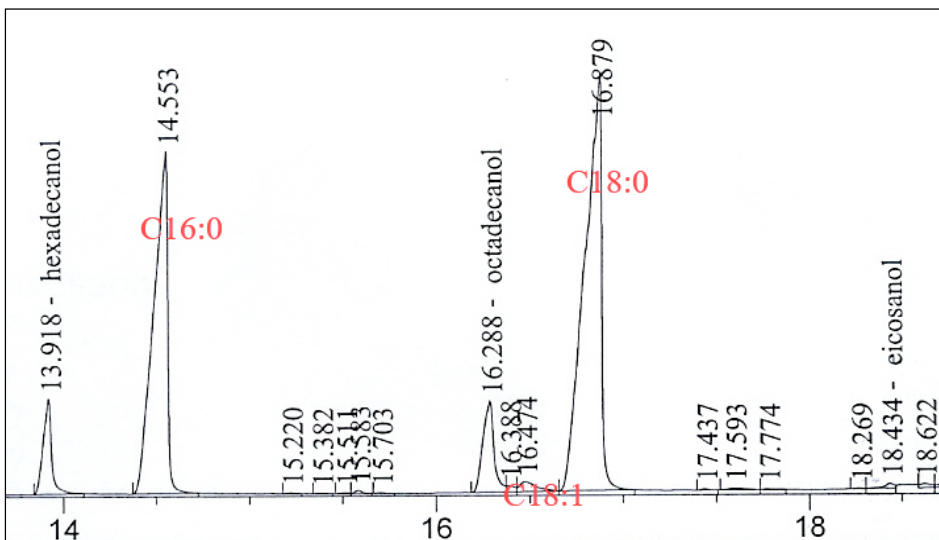
ภาพที่ 33 องค์ประกอบ (Run No. 4) จากการทำปฏิกิริยาที่

T = 200 °C, P = 1100 psig, % cat = 2 และ t = 5 hr



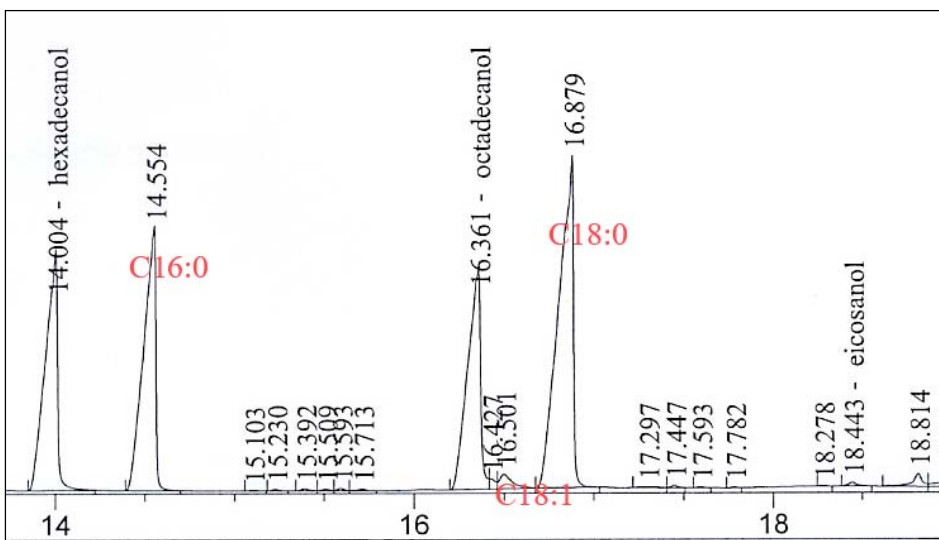
ภาพที่ 34 องค์ประกอบ (Run No. 5) จากการทำปฏิกิริยาที่

T = 250 °C, P = 1400 psig, % cat = 4 และ t = 10 hr



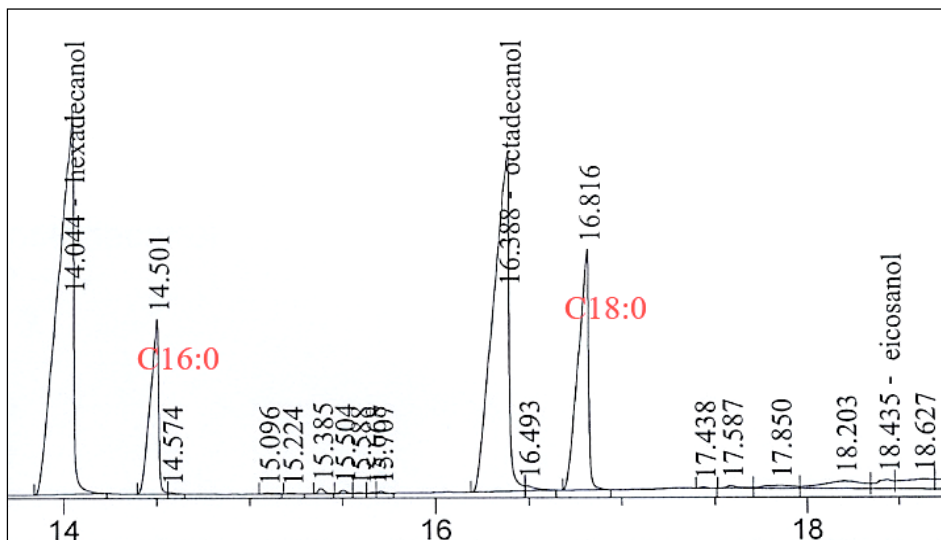
ภาพที่ 35 องค์ประกอบ (Run No. 6) จากการทำปฏิกิริยาที่

$T = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 1700\text{ psig}$, % cat = 4 และ $t = 5\text{ hr}$



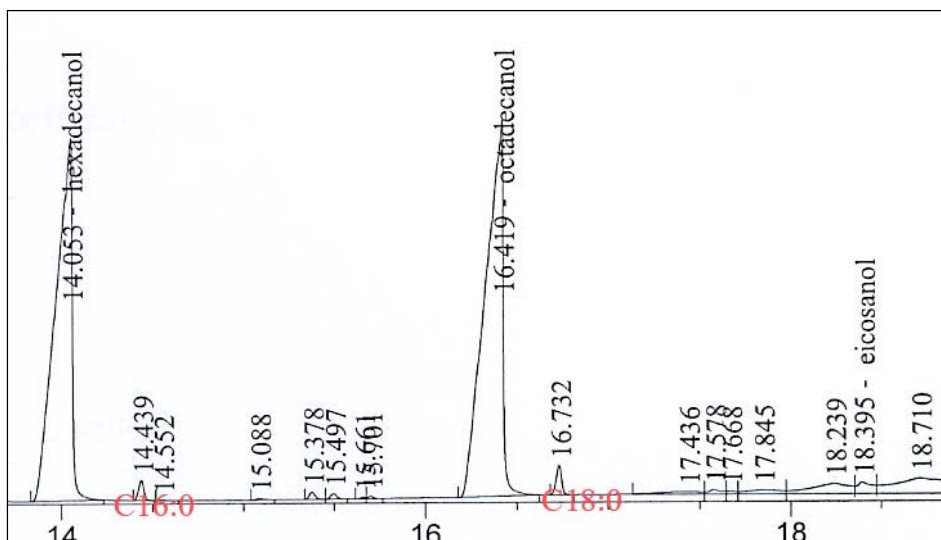
ภาพที่ 36 องค์ประกอบ (Run No. 7) จากการทำปฏิกิริยาที่

$T = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 1700\text{ psig}$, % cat = 4 และ $t = 10\text{ hr}$



ภาพที่ 37 องค์ประกอบ (Run No. 8) จากการทำปฏิกิริยาที่

$T = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 1700\text{ psig}$, % cat = 4 และ $t = 15\text{ hr}$

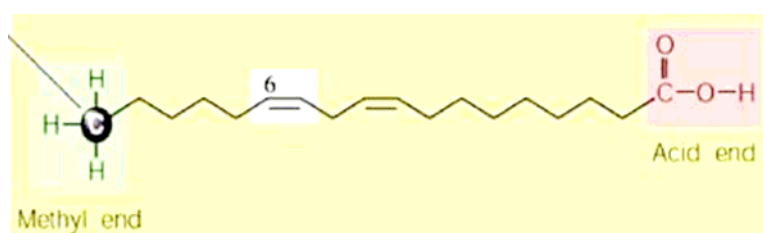


ภาพที่ 38 องค์ประกอบของ final product (Run No. 9) จากการทำปฏิกิริยาที่

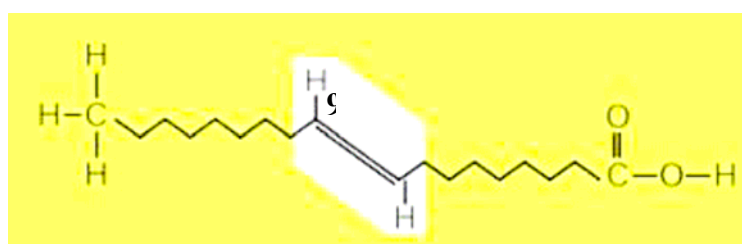
$T = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 1700\text{ psig}$, % cat = 6 และ $t = 20\text{ hr}$

ตารางที่ 3 แสดงการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบในการทำปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชัน

Carbon atom	Raw Material Methyl Ester (%)	Methyl Ester (%) Run No.								Final Product (%)
		1	2	3	4	5	6	7	8	
C16:0	38.88	38.9	38.87	38.92	39.52	33.25	28.57	21.63	8.16	0.88
C16:1	0.3	0.25	0.21	0.13	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C18:0	4.42	4.36	4.45	5.03	5.34	36.07	45.63	38.04	18.87	0.94
C18:1nC6	0.00	0.00	2.23	6.86	7.53	2.82	0.05	0.84	0.00	0.00
C18:1nC9	42.95	44.82	43.8	42.78	43.02	15.76	0.19	0.23	0.00	0.00
C18:2nC6,nC9	9.93	8.52	6.84	3.25	1.85	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C20:2	1.29	1.12	1.15	1.14	0.85	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C16-OH	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	4.75	12.76	17.54	33.2	40.85
C18-OH	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	5.34	12.59	17.81	37.09	55.91
C20-OH	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	0.07	0.63	0.95	1.18



ภาพที่ 39 กรดไขมันเลโนลิก (Lenoleic Acid, C18:2)



ภาพที่ 40 กรดไขมันโอเลอิก (Oleic Acid, C18:1)

ข้อมูลจากภาพที่ 28 และ 30-38 ได้ถูกรวบรวมไว้ในตารางที่ 3 ซึ่งแสดงให้เห็นว่า ปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันจะเกิดที่พันธะคู่ของไฮโดรคาร์บอนก่อนที่จะเปลี่ยนกลุ่มเอสเทอร์ให้เป็น แอลกอฮอล์ โดยในเริ่มต้นเมทิลเลโนเลอเตต (C18:2) จะว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยามากกว่า เมทิล โอเลอเตต (C18:1) โดยอะตอมของไฮโดรเจนเข้ามาทำปฏิกิริยาในส่วนของพันธะคู่ C=C ทั้งสอง ตำแหน่งของเมทิลเลโนเลอเตต เกิดเป็นเมทิลเอสเทอร์ C18:1 ที่ตำแหน่งพันธะคู่ C6 หรือ C9 และ ในขณะที่เดียวกันเมทิลโอเลอเตต (C18:1n6,n9) ก็เกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันต่อเป็นเมทิลสเตียเรต (C18:0) ดังภาพที่ 32 และ 33 และเมื่อเอสเทอร์ไม่อิ่มตัวเหลือน้อยลง ไฮโดรเจนจะเข้าทำ ปฏิกิริยาที่ปลายด้านเอสเทอร์ เกิดเป็นแอลกอฮอล์ไขมันของ C16, C18 และ C20 ต่อไป โดยเพิ่ม ขึ้นเป็นสัดส่วนกับปริมาณการลดลงของเมทิลเอสเทอร์ดังภาพที่ 34-38 แอลกอฮอล์ไขมันที่เกิดขึ้นจะเป็นชนิดอิ่มตัว คือ hexadecanol, octadecanol และ eicosanol ซึ่งแสดงให้เห็นว่าเราจะไม่ สามารถสังเคราะห์แอลกอฮอล์ไขมันชนิดไม่อิ่มตัวได้จากกรรมวิธีการนี้

1.3 สภาพที่เหมาะสมของการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันแบบแวนดอลอย

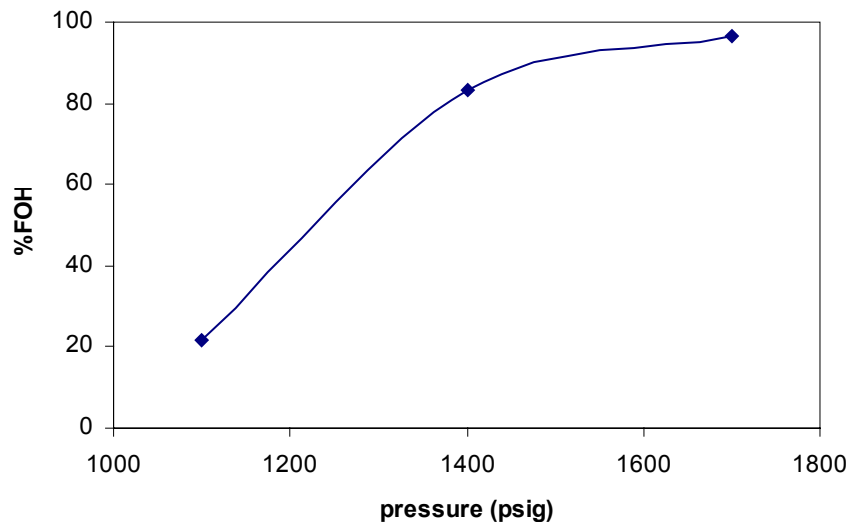
1.3.1 อุณหภูมิ

จากตารางที่ 4 แสดงให้เห็นว่า ปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 150 °C ไม่น่าจะเกิดเป็น แอลกอฮอล์ไขมันได้ การทดลองที่อุณหภูมิสูงขึ้นคือที่ 200 และ 250 °C พบว่าอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น จะช่วยในการเกิดปฏิกิริยาได้ดียิ่งขึ้น แต่พบว่าไม่เป็นไปตามสมการของ Arrhenius rate law ที่ว่า $k = A \exp(-E_a/RT)$, k คือ ค่าคงที่สำหรับสมการอัตรา (rate equation) ในการทดลองชุดต่อไปจึงได้ เลือกทำที่อุณหภูมิสูงสุดที่เครื่องมือสามารถทำได้คือ 250 °C

ตารางที่ 4 แสดงการเปลี่ยนแปลงของแอลกอฮอล์ไขมันหลังการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่างๆ

run	อุณหภูมิ	ความดัน	% ตัวเร่งปฏิกิริยา	เวลา	% yield
1	150	1700	2	15	0.00
2	150	1700	4	15	0.00
3	150	1700	6	15	0.00
4	200	1400	4	10	0.48
5	250	1400	4	10	47.89

1.3.2 ความดัน

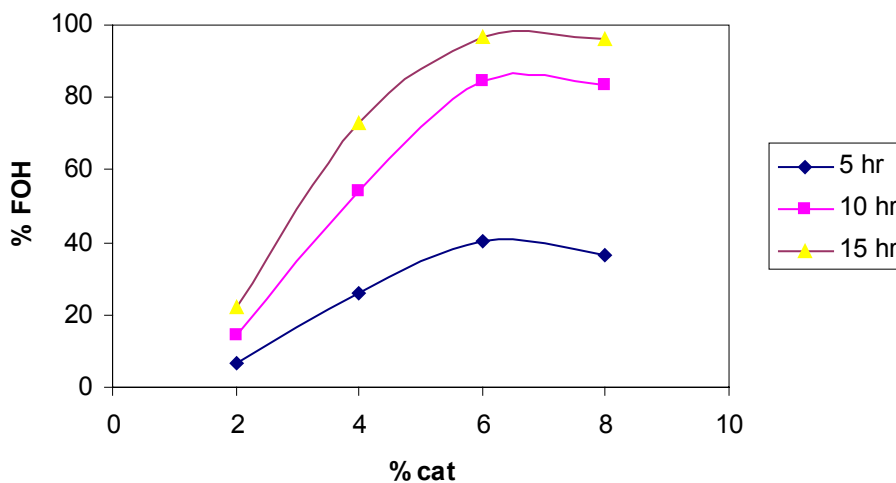


ภาพที่ 41 เปอร์เซ็นต์แอลกอฮอล์ไขมันหลังทำปฏิกิริยาที่เวลา 15 ชั่วโมง อุณหภูมิ 250 °C และตัวเร่งปฏิกิริยา 6% ความดัน 1100-1700 psig

ผลการทดลองแสดงว่าความดันมีอิทธิพลต่อร้อยละการเปลี่ยนของแอลกอฮอล์ไขมัน (ภาพที่ 12) ความดันที่ 1100, 1400 และ 1700 psig จะให้ร้อยละการเปลี่ยนเท่ากับ 21.04, 82.22 และ 96.44% ตามลำดับ โดยความดันจะมีอิทธิพลต่อการละลายของแก๊สไฮโดรเจนในเฟสของเหลวที่สูงขึ้น ตามกฎของเฮนรี (Henry's Law) $p = k'c$, C คือ ความเข้มข้นของแก๊สที่ละลายอยู่ในเฟสของเหลว จะเห็นได้ว่าสภาพการละลายของแก๊สจะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความดันของแก๊สที่อยู่เหนือผิวของเหลวนั้น ดังนั้นเมื่อความเข้มข้นของไฮโดรเจนในเฟสของเหลวสูงขึ้น การเกิดปฏิกิริยาก็จะสูงขึ้นสอดคล้องกับทฤษฎีของสมการอัตรา (rate equation) แต่อิทธิพลของความดันต่อการเกิดปฏิกิริยาจะมีแนวโน้มที่ไม่เป็นเชิงเส้น (linear) ดังนั้นในการทดลองต่อไปจะเลือกสภาวะการทดลองที่ความดันสูงสุดที่เครื่องมือสามารถทำได้ คือ 1700 psig

1.3.3 ตัวเร่งปฏิกิริยา

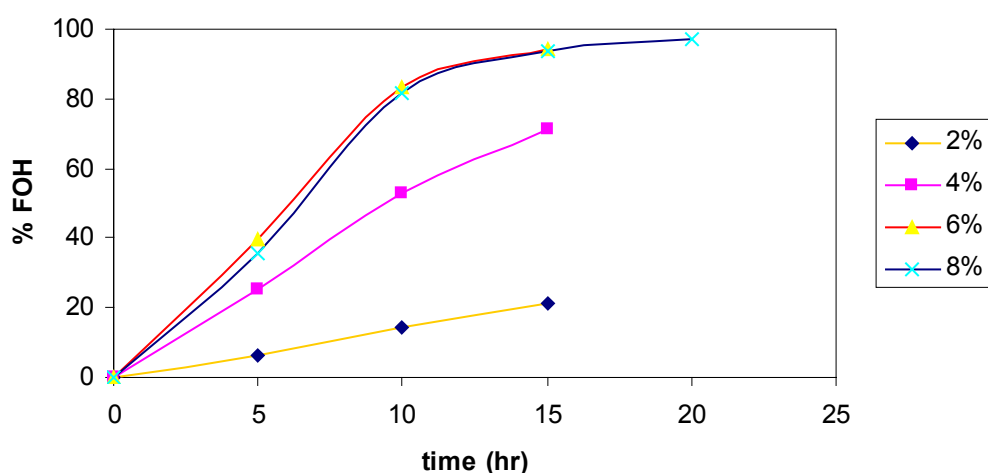
จากการทดลองการเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่สูงขึ้น อัตราการเกิดแอลกอฮอล์ไขมันจะเพิ่มมากขึ้นตามลำดับจากที่ 2-6% แต่เมื่อเพิ่มปริมาณจาก 6% ไปยัง 8% พบว่าเปอร์เซ็นต์ของแอลกอฮอล์ไขมันจะลดลงเล็กน้อยดังภาพที่ 42



ภาพที่ 42 เปอร์เซ็นต์แอลกอฮอล์ไขมันหลังทำปฏิกิริยาที่ อุณหภูมิ 250 °C และความดัน 1700 psig และตัวเร่งปฏิกิริยา 2-8%

เมื่อทำการเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเพิ่มแต่เมื่อถึงค่าหนึ่ง พบว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาลดลงโดยตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณมากที่ถูกผสมอยู่ในเมทิลเอสเทอร์นั้นจะทำให้สารผสมของเหลวมีความหนืดสูงขึ้น เมื่อการทดลองใช้อัตราการกวนผสมเท่าเดิม ทำให้อัตราการถ่ายโอนมวลที่เข้าหรือออกจากพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง จึงน่าจะเป็นปัจจัยหลักที่ทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาลดน้อยลง

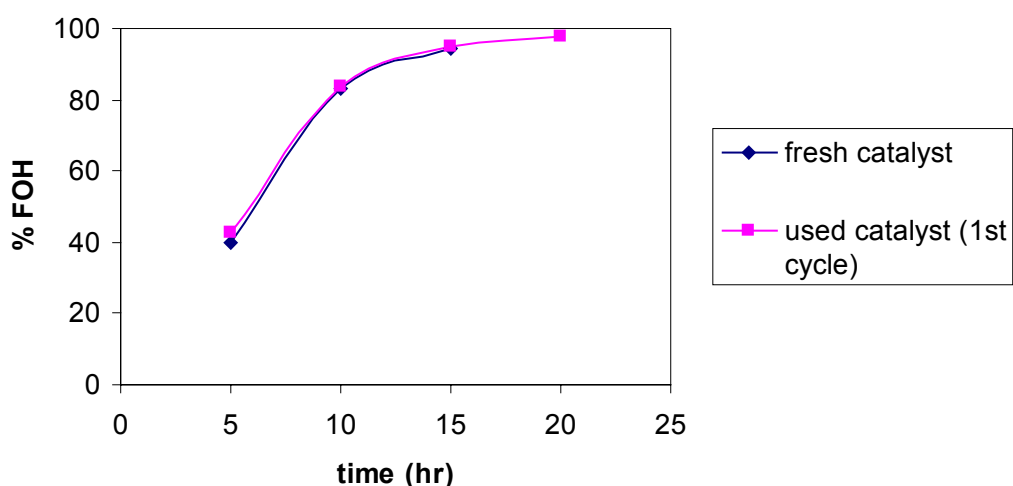
1.3.4 เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา



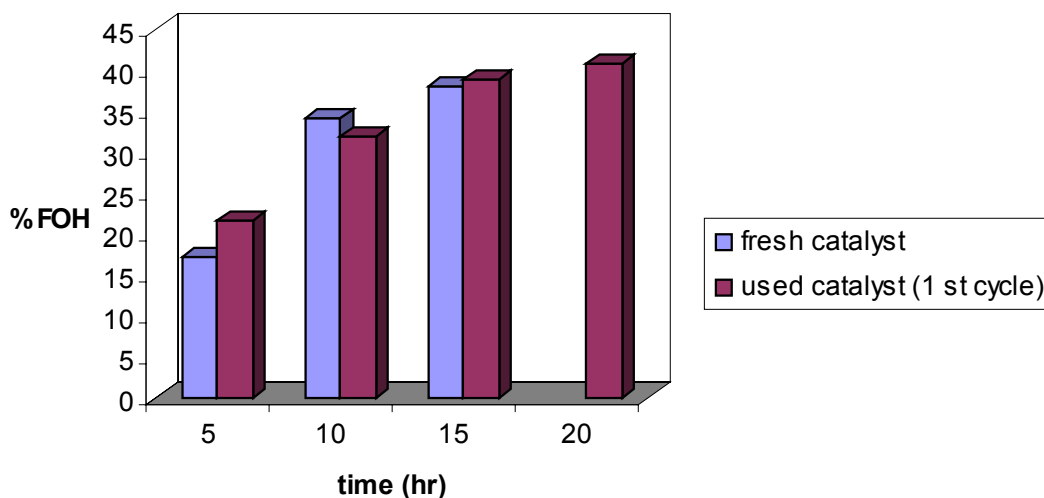
ภาพที่ 43 เปอร์เซ็นต์แอลกอฮอล์ไขมันหลังทำปฏิกิริยาที่ อุณหภูมิ 250 °C ความดัน 1700 psig และเวลาในการทำปฏิกิริยา 5-20 ชั่วโมง

ข้อมูลการทดลองแสดงให้เห็นว่า อัตราการเปลี่ยนสูงขึ้นตามระยะเวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยาและเกือบจะเป็นเชิงเส้น (linear) เมื่อร้อยละแอลกอฮอล์ไขมันต่ำกว่า 80% และเมื่อมีค่าสูงกว่านี้อัตราการเปลี่ยนจะลดลง ดังแสดงในภาพที่ 43 อาจเนื่องมาจากปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันของการเกิดแอลกอฮอล์ไขมันเป็นปฏิกิริยาที่ผันกลับได้ และการลดลงของอัตราการเกิดปฏิกิริยาเป็นกรณีปกติของกระบวนการแบบแบทช์ โดยเมื่อทดลองที่สภาวะ 250 °C ความดัน 1700 psig ที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 6% จะพบว่าจากชั่วโมงที่ 15-20 จะมีเปอร์เซ็นต์ของแอลกอฮอล์ไขมันเพิ่มขึ้นเพียง 2-3% เท่านั้น

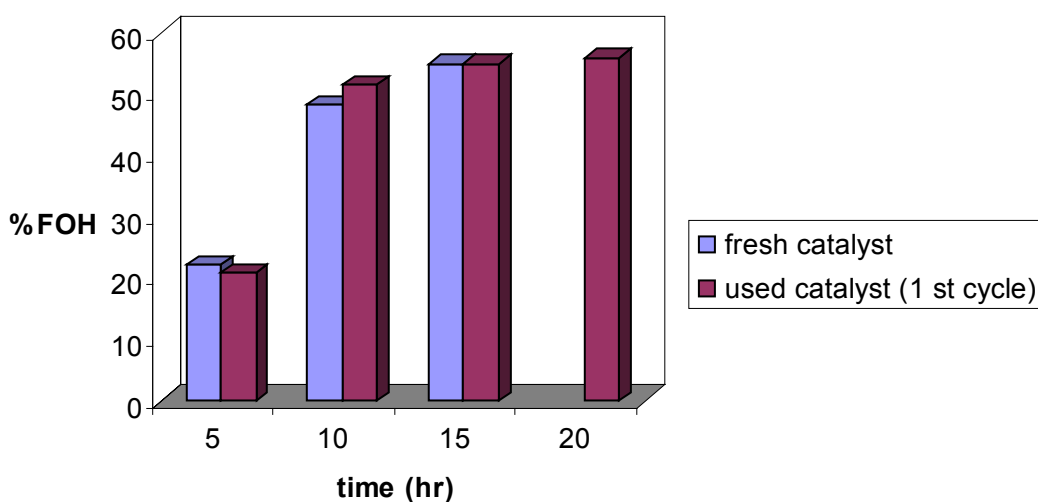
1.3.5 การใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยา



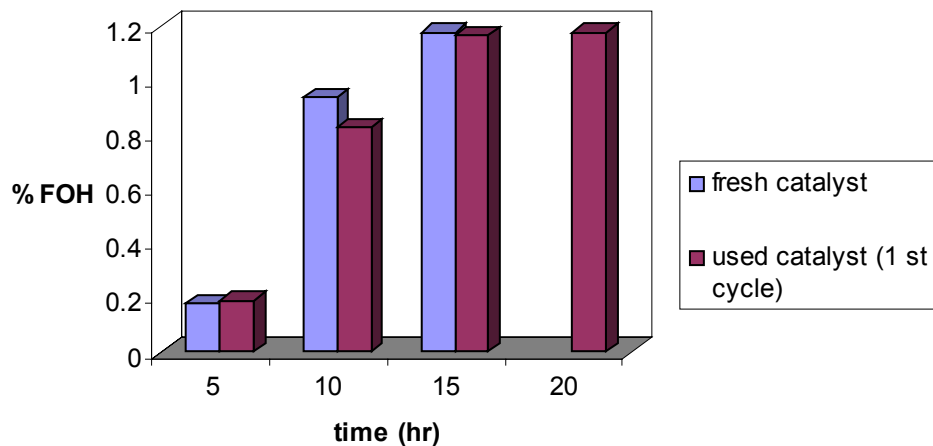
ภาพที่ 44 เปรียบเทียบเปอร์เซ็นต์แอลกอฮอล์ไขมันแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่กับตัวเร่งปฏิกิริยาเดิมซ้ำ หลังทำปฏิกิริยาที่ อุณหภูมิ 250 °C ความดัน 1700 psig ตัวเร่งปฏิกิริยา 6% และเวลาในการทำปฏิกิริยา 5-20 ชั่วโมง



ภาพที่ 45 เปรียบเทียบเปอร์เซ็นต์แอลกอฮอล์ไขมัน C16 แบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่กับตัวเร่งปฏิกิริยาเก่า หลังทำปฏิกิริยาที่ อุณหภูมิ 250 °C ความดัน 1700 psi g และเวลาในการทำปฏิกิริยา 5–20 ชั่วโมง



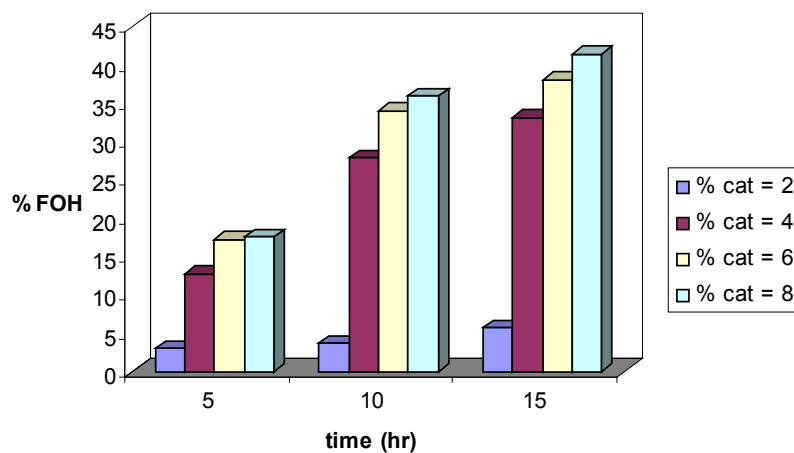
ภาพที่ 46 เปรียบเทียบเปอร์เซ็นต์แอลกอฮอล์ไขมัน C18 แบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่กับตัวเร่งปฏิกิริยาเก่า หลังทำปฏิกิริยาที่ อุณหภูมิ 250 °C ความดัน 1700 psig และเวลาในการทำปฏิกิริยา 5–20 ชั่วโมง



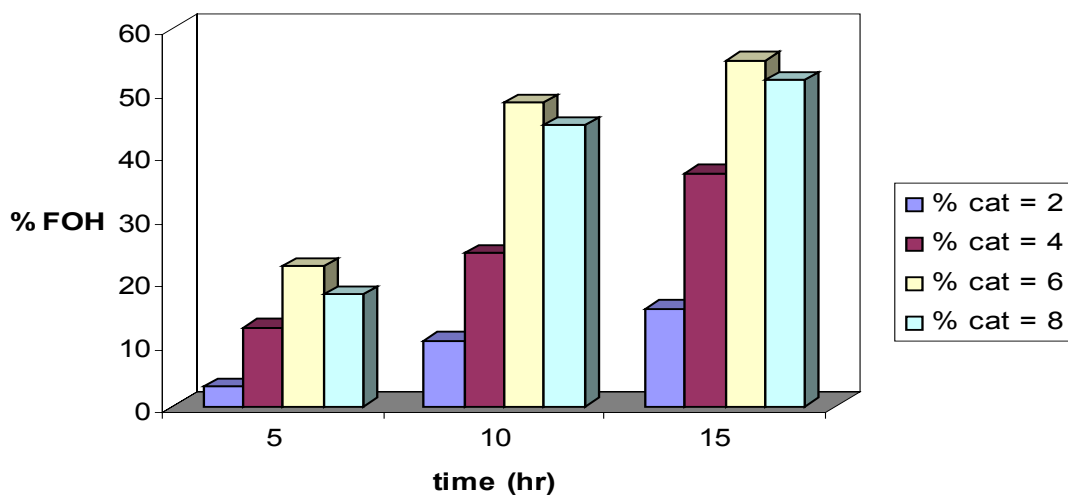
ภาพที่ 47 เปรียบเทียบเปอร์เซ็นต์แอลกอฮอล์ไขมัน C20 แบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่กับตัวเร่งปฏิกิริยาเก่า หลังทำปฏิกิริยาที่ อุณหภูมิ 250 °C ความดัน 1700 psig และเวลาในการทำปฏิกิริยา 5–20 ชั่วโมง

จากการพิจารณาพบว่า การนำเอาตัวเร่งปฏิกิริยาเก่ากลับมาใช้ซ้ำ ดังภาพที่ 44-47 เมื่อเปรียบเทียบอัตราการเกิดแอลกอฮอล์ไขมันจะมีค่าใกล้เคียงกับตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่ จึงเป็นการยืนยันได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีแนวโน้มที่จะรักษาสภาพความสามารถในการก่อกัมมันต์ (activation) ไว้ได้ดีเหมือนเดิม

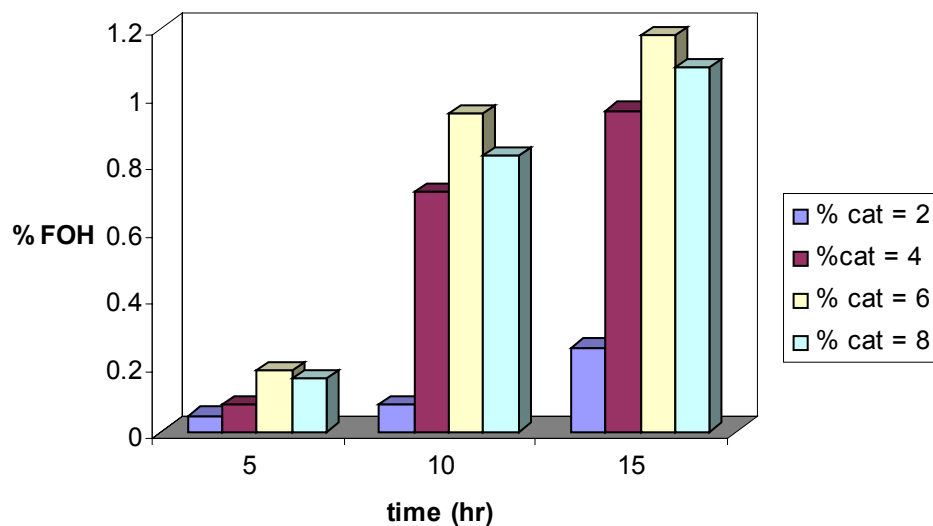
1.3.6 เปรียบเทียบแอลกอฮอล์ไขมันคาร์บอนอะตอมต่างๆที่เกิดขึ้น ณ สภาวะการทำปฏิกิริยาที่ต่างกัน



ภาพที่ 48 เปอร์เซ็นต์แอลกอฮอล์ไขมัน C16 หลังทำปฏิกิริยาที่ อุณหภูมิ 250 °C ความดัน 1700 psig และเวลาในการทำปฏิกิริยา 5-15 ชั่วโมง



ภาพที่ 49 เปอร์เซนต์แอลกอฮอล์ไขมัน C18 หลังทำปฏิกิริยาที่ อุณหภูมิ 250 °C ความดัน 1700 psig และเวลาในการทำปฏิกิริยา 5-15 ชั่วโมง



ภาพที่ 50 เปอร์เซนต์แอลกอฮอล์ไขมัน C20 หลังทำปฏิกิริยาที่ อุณหภูมิ 250 °C ความดัน 1700 psig และเวลาในการทำปฏิกิริยา 5-15 ชั่วโมง

จากการเปรียบเทียบแอลกอฮอล์ไขมันชนิด C16, C18 และ C20 ที่เกิดจากการใช้ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 2-8% พบว่าแอลกอฮอล์ไขมัน C16 ดังภาพที่ 16 มีปริมาณเพิ่มขึ้น ตาม

ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาและเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ส่วนแอลกอฮอล์ไขมันที่ C18 และ C20 นั้น มีปริมาณเพิ่มขึ้นในช่วงของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ 2–6% แต่เมื่อเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น 8% นั้นพบว่าเปอร์เซ็นต์ของแอลกอฮอล์ไขมันที่เกิดขึ้นน้อยกว่าที่ได้จากการใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 6% ในทุกช่วงเวลาดังภาพที่ 49–50

ถึงแม้ว่าการทดลองที่กระทำจะมีปริมาณน้อยครั้งเกินกว่าที่จะสามารถยืนยันผลได้ในเชิงสถิติ แต่มีทฤษฎีที่อธิบายอิทธิพลของขนาดโมเลกุลต่อการเกิดปฏิกิริยา ดังนี้

$$F = \text{mass} \times \text{velocity}^2$$

เมื่อ F เท่ากับ force of potential collision ซึ่งจะขึ้นอยู่กับมวลและความเร็วในการเคลื่อนที่ของสาร เมทิลเอสเตอร์ C16 แม้จะมีมวลน้อยแต่สามารถเคลื่อนที่ได้เร็วกว่า จึงอาจทำให้ค่า F สูงกว่า โดยเฉพาะอย่างยิ่งในกรณีที่มีความหนืดสูง ที่เมทิลเอสเตอร์ C16 ยังเกิดปฏิกิริยาได้ดี ในขณะที่ เมทิลเอสเตอร์ C18 และ C20 มีการเกิดปฏิกิริยาที่ช้าลง

ตารางที่ 5 แสดงข้อมูลสรุปเปอร์เซ็นต์แอลกอฮอล์ไขมันที่สภาวะตัวแปรการทดลองทั้งหมด

ตัวแปร	Run	ความดัน (psig)	อุณหภูมิ (°C)	กะตะลิสต์ (%wt/vol. ME)	เวลา (hr)	Yield (%)
อุณหภูมิ	1	1100	150	2	5	0.00
	2	1100	150	2	15	0.00
	3	1100	150	6	15	0.00
	4	1700	150	2	5	0.00
	5	1700	150	6	5	0.00
	6	1700	150	6	15	0.00
	7	1400	200	4	10	0.48
	8	1400	250	4	10	47.90
ความดัน	9	1100	250	6	15	21.04
	10	1400	250	6	15	82.22
	11	1700	250	6	15	96.44

% คะตะลิสต์	12	1100	150	2	15	0.00
ตัวแปร	Run	ความดัน (psig)	อุณหภูมิ (°C)	กะตะลิสต์ (%wt/vol. ME)	เวลา (hr)	Yield (%)
% คะตะลิสต์	13	1100	150	6	15	0.00
	14	1700	150	2	5	0.00
	15	1700	150	6	5	0.00
	16	1700	250	2	5	6.35
	17	1700	250	4	5	26.00
	18	1700	250	6	5	40.57
	19	1700	250	8	5	36.15
	20	1700	250	2	10	14.45
	21	1700	250	4	10	54.14
	22	1700	250	6	10	84.61
	23	1700	250	8	10	82.52
	24	1700	250	2	15	21.87
	25	1700	250	4	15	72.87
	26	1700	250	6	15	96.44
27	1700	250	8	15	95.42	
เวลา	28	1100	150	2	5	0.00
	29	1100	150	2	15	0.00
	30	1700	150	6	5	0.00
	31	1700	150	6	15	0.00
	32	1700	250	2	5	6.35
	33	1700	250	2	10	14.45
	34	1700	250	2	15	21.87
	35	1700	250	4	5	26.01
	36	1700	250	4	10	54.13

	37	1700	250	4	15	72.87
ตัวแปร	Run	ความดัน (psig)	อุณหภูมิ (°C)	คะตะลิสต์ (%wt/vol. ME)	เวลา (hr)	Yield (%)
เวลา	38	1700	250	6	5	40.57
	39	1700	250	6	10	84.61
	40	1700	250	6	15	96.44
	41	1700	250	8	5	36.15
	42	1700	250	8	10	82.52
	43	1700	250	8	15	95.42
	44	1700	250	8	20	96.53
reuse คะ ตะ ลิส ต์ (1 st cycle)	45	1700	250	6	5	43.77
	46	1700	250	6	10	85.83
	47	1700	250	6	15	96.49
	48	1700	250	6	20	97.73



ภาพที่ 51 ลักษณะทางกายภาพของแอลกอฮอล์ไขมันที่ความบริสุทธิ์ต่างกัน



ภาพที่ 52 แอลกอฮอล์ไขมันที่ได้จากการทำปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันแบบแวนลอย

ลักษณะความบริสุทธิ์ของแอลกอฮอล์ไขมัน สามารถสังเกตได้จากสีและความขุ่นของแอลกอฮอล์ไขมันของแข็งที่เกิดขึ้นแวนลอยอยู่ในน้ำมันเมทิลเอสเทอร์ โดยที่แอลกอฮอล์ไขมันที่มีเปอร์เซ็นต์ความบริสุทธิ์ต่ำจะยังมีปริมาณของเมทิลเอสเทอร์ซึ่งเป็นของเหลวสีเหลืองอยู่มาก มีของแข็งสีขาวแวนลอยอยู่เพียงเล็กน้อย แต่เมื่อแอลกอฮอล์ไขมันมีความบริสุทธิ์สูงขึ้นของเหลวสีเหลืองจะลดน้อยลงตามลำดับจนหมดไป และแทนที่ด้วยแอลกอฮอล์ไขมันที่เป็นของแข็งสีขาวดังภาพที่ 51 แอลกอฮอล์ไขมันที่สภาวะอุณหภูมิห้องจะมีลักษณะเป็นของแข็งสีขาว ดังภาพที่ 52 แต่เมื่อทำการหลอมจะมีลักษณะเป็นของเหลวใสไม่มีสี

1.4 กระบวนการผลิตแอลกอฮอล์ไขมันด้วยวิธีไฮโดรจีเนชันแบบเบดนิ่ง

1.4.1 สภาวะเริ่มต้น

บอมบ์ มีปริมาตร 300 มิลลิลิตร

1. เติมเมทิลเอสเทอร์ 15 กรัม

ค่าความหนาแน่นของเมทิลเอสเทอร์ 0.86 กรัม/มิลลิลิตร
ปริมาตรของเมทิลเอสเทอร์

$$\begin{aligned} V_{ME} &= m/d \\ &= 15/0.86 \\ &= 17.44 \text{ มิลลิลิตร} \end{aligned}$$

2. เติมโพรเพนเหลว 53 กรัม

ค่าความหนาแน่นของโพรเพนเหลว 0.582 กรัม/มิลลิลิตร
ปริมาตรของโพรเพนเหลว

$$\begin{aligned} V_{CH_3} &= m/d \\ &= 53/0.582 \\ &= 91.06 \text{ มิลลิลิตร} \end{aligned}$$

ดังนั้น ปริมาตรที่เหลือภายในบอมบ์ คือ

$$\begin{aligned} V_{\text{bomb}} &= 300 - (17.44 + 91.06) \\ &= 191.5 \text{ มิลลิลิตร} \end{aligned}$$

1.4.2 สภาวะ single – phase

สภาวะความดัน 1700 psi และ อุณหภูมิ 100 °C

1. สมมุติฐานให้เมทิลเอสเทอร์ยังคงสถานะเป็นของเหลว

ปริมาตรของเมทิลเอสเทอร์

$$V_{ME} = 17.44 \text{ มิลลิลิตร}$$

2. สมมุติฐานให้โพรเพนเหลวยังคงสถานะเป็นของเหลว

ปริมาตรของโพรเพนเหลว

$$V_{CH_3} = 91.06$$

3. เติมแก๊สไฮโดรเจนเข้าสู่บอมบ์จนถึงระดับความดัน 1700 psi

จากค่าความหนาแน่นของแก๊สไฮโดรเจน $d_1 = 0.031$ กรัม/มิลลิลิตร ที่

$$(T = -239.9 \text{ } ^\circ\text{C}, P = 188.16 \text{ psi})$$

ค่าความหนาแน่นของแก๊สไฮโดรเจน d_2 ที่ ($T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 1700\text{ psi}$) คำนวณได้
จาก สมการแก๊สอุดมคติ

$$(P_1/P_2) = (d_1 T_1 / D_2 T_2)$$

$$(188.16/1700) = (0.031 * (-239.9 + 273) / (d_2 * (100 + 273)))$$

$$d_2 = 0.025\text{ กรัม/มิลลิลิตร}$$

จากน้ำหนักของแก๊สไฮโดรเจน 3.8 กรัม

ดังนั้น ปริมาตรของแก๊สไฮโดรเจน

$$V_{H_2} = 3.8 / 0.025$$

$$= 152\text{ มิลลิลิตร}$$

4. ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ละลายอยู่ในเฟสของโพรเพนเหลว

- ที่สภาวะ single – phase

ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่อยู่ภายในบอมบ์ 3.8 กรัม

$$N_{H_2} = m / M_w$$

$$= 3.8 / 2$$

$$= 1.9\text{ โมล}$$

- ที่สภาวะเริ่มต้น

ปริมาตรบอมบ์ที่เหลือ 191.5 มิลลิลิตร

ที่ปริมาตรนี้สามารถคำนวณหาโมลของไฮโดรเจนได้จาก

$$PV = znRT$$

ค่า z สามารถหาได้จาก

1. จาก compressibility chart

โดยที่แก๊สไฮโดรเจน มีค่า $T_c = -239.9\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_c = 185.6\text{ psi}$

$$T_r = T_{\text{actual}} / T_c$$

$$= (100 + 273) / (-239.9 + 273)$$

$$= 10.97$$

$$P_r = P_{\text{actual}} / P_c$$

$$= 1700 / 185.6$$

$$= 9.16$$

นำค่า T_r และ P_r มาลากใน compressibility chart จะได้ค่า

$$z = 1.1$$

2. จากสมการ Redlich – Kwang Equation of state

Assume , $z = 1.1$

$$\begin{aligned} h &= 0.0867*(P/P_c)/z*(T/T_c) \\ &= 0.0867*(1700/185.6)/(1.1*(373/34)) \\ &= 0.07941/12.067 \\ &= 0.0658 \end{aligned}$$

หาค่า z

$$\begin{aligned} z &= 1/(1-h) - [(0.4278R^2T_c^{2.5}/P_c)/(0.0867RT_cP_c)(RT_c^{1.5})]*(h/(1+h)) \\ &= 1/(1-0.0658) - [18486.03/(18.897*82.057*373^{1.5})]*(0.0658/1.0658) \\ &= 1.069 \end{aligned}$$

- ที่สภาวะการทดลอง single - phase

$$P = 1700 \text{ psi}, T = 100 \text{ }^\circ\text{C}, V = 191.5 \text{ ml} \quad (R = 82.057 \text{ cm}^3 \cdot \text{atm/mol.K})$$

หาปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่อยู่ในปริมาตรที่ว่างภายในบอมบ์

$$Pv = znRT$$

$$(1700/14.47)*191.5 = 1.1*n*82.057*(273.15+100)$$

$$n = 0.668$$

ดังนั้นปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่อยู่ในโพรงคือ

$$H_2(\text{propane}) = H_2(\text{total}) - H_2(\text{space volume})$$

$$= 1.9 - 0.668 = 1.232$$

$$= 1.232 \text{ mol}$$

$$\text{ME in propane} = m/M_w$$

$$= 15/286.67$$

$$= 0.05 \text{ mol}$$

5. การหาเวลาในการทำปฏิกิริยาภายในคอลัมน์ HPLC

คอลัมน์ HPLC ของ restex มีขนาด

$$\text{- ความยาว } L = 100 \text{ mm}$$

$$\text{- เส้นผ่านศูนย์กลางภายใน } ID = 2.1 \text{ mm}$$

ปริมาตรของคอลัมน์ HPLC

$$V = L*(\pi*ID^2)/4$$

$$= 100 * \pi * (2.1)^2 / 4$$

$$= 346.99 \quad \text{mm}^3$$

$$= 0.347 \quad \text{ml}$$

เวลาในการทำปฏิกิริยา t, (retention time)

$$\text{อัตราการไหล } Q = 10 \quad \text{ml/5hr}$$

$$= 2 \quad \text{ml/hr}$$

$$t = V/Q = 0.347/2 \quad \text{hr}$$

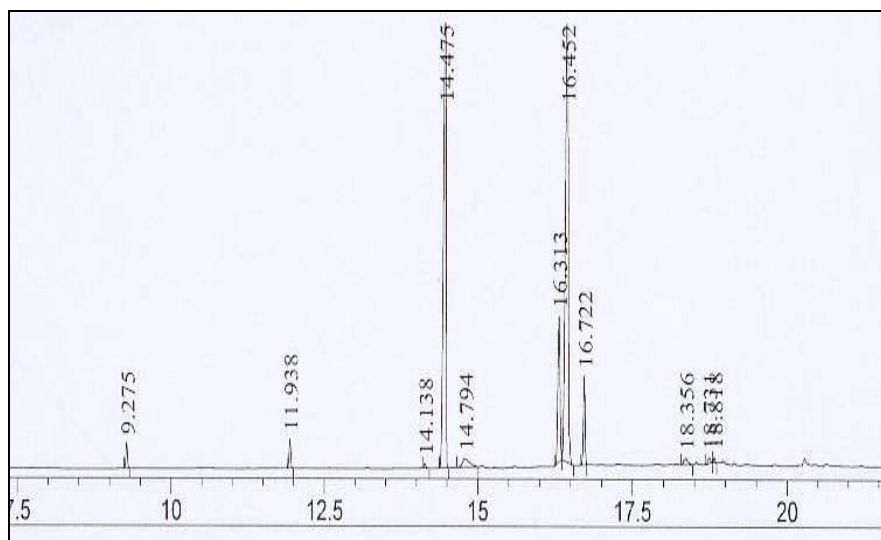
$$= 0.17 \quad \text{hr}$$

$$= 612 \quad \text{sec}$$

ตารางที่ 6 เปรียบเทียบสภาวะดำเนินการระหว่างกรทดลองและงานวิจัยของ

(Sander van den Kark, Magnus Harrod, 2000)

ตัวแปร	งานวิจัย	การทดลอง
ความดัน (bar)	250-300	117.48
อุณหภูมิ (°C)	200-300	200-300
ปริมาณตัวทำละลาย (% propane/methyl ester)	30	77.94
ปริมาณไฮโดรเจน (mol H ₂ /mol methyl ester)	3.4	24.64
เวลา (sec)	3	612



ภาพที่ 53 แสดงองค์ประกอบของเมทิลเอสเทอร์ หลังทำปฏิกิริยาแบบเบคคินจ์ที่สภาวะเหนือจุดวิกฤต

การทดลองทำปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันแบบเบคคินจ์ เพื่อที่จะศึกษาว่าสามารถผลิตแอลกอฮอล์ไขมันจากวิธีดังกล่าวได้หรือไม่ แต่จากข้อจำกัดของเครื่องมือที่ไม่สามารถดำเนินการที่ความดันสูงกว่านี้ได้ พบว่าจากภาพที่ 53 แสดงให้เห็นว่าที่สภาวะการทดลองดังกล่าวไม่สามารถผลิตแอลกอฮอล์ไขมันได้ เมื่อเปรียบเทียบสภาวะการทดลองในงานวิจัยกับงานทดลองที่สามารถทำได้ พบว่าตัวแปรทั้งหมดคือ ความดัน, อุณหภูมิ, ปริมาณตัวทำละลาย, สัดส่วนปริมาณแก๊สไฮโดรเจนกับเมทิลเอสเทอร์ และเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา นั้นสามารถดำเนินการให้ไปถึงยังจุดมุ่งหมายที่ใกล้เคียงกับสภาวะในงานวิจัย ยกเว้นตัวแปรความดันที่สามารถทำมากที่สุดได้เพียง 117.48 บาร์ ขณะที่สภาวะในงานวิจัยคือ 250-300 บาร์ ซึ่งพบว่าไม่ถึงครึ่งหนึ่งของความดันที่ต้องการในการทำปฏิกิริยา ความดันเป็นตัวแปรสำคัญที่ทำให้แก๊สไฮโดรเจนละลายได้มากในของเหลวเมื่อความดันเพิ่มขึ้น จึงเป็นไปได้ว่า สาเหตุที่ไม่สามารถผลิตแอลกอฮอล์ไขมันจากการทำปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันแบบเบคคินจ์ได้นั้นเนื่องมาจากการกระบวนการผลิตเป็นแบบต่อเนื่องมีการเข้าออกของสารตลอดเวลาในช่วงเวลาทำปฏิกิริยาสั้นมาก สภาวะในการทำปฏิกิริยาจึงต้องรุนแรงเพียงพอสำหรับการทำปฏิกิริยาในช่วงสั้น ๆ