บทที่ 2

วัสดุอุปกรณ์และวิธีการ

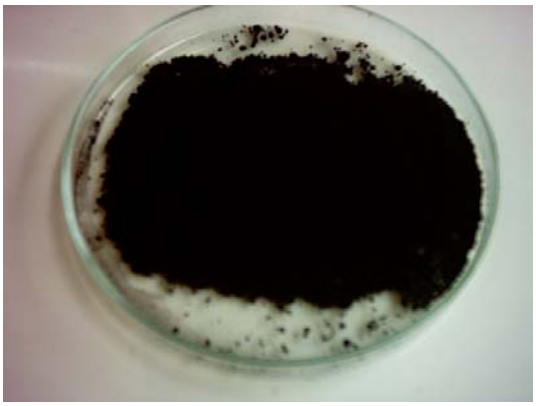
1. วัสดุ

1.1 วัตถุดิบ: เมทิลเอสเตอร์ที่ได้จากการผลิตไบโอดีเซลของ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ อำเภอหาดใหญ่ จังหวัดสงขลา ซึ่งได้จากการทำทรานส์เอสเตอริฟิเคชันของน้ำมันปาล์ม ดังภาพที่ 20 พบว่าจากการวิเคราะห์มีเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเตอร์ > 98%

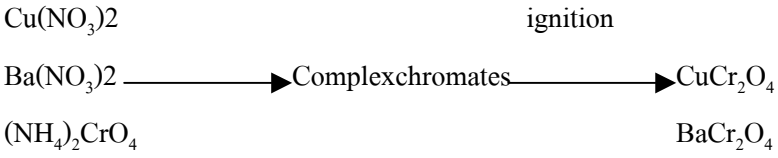
ภาพที่ 20 เมทิลเอสเตอร์จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซล

1.2 สารเคมี

1.2.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์โครไมต์ (copper chromite catalyst, $CuCr_2O_4$)



ภาพที่ 21 ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์โครไมต์



ภาพที่ 22 ปฏิกิริยาการฟอร์มตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์โครไมต์

การทำปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันของเมทิลเอสเตอร์จะต้องมีตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี ซึ่งในการทดลองนี้ได้ใช้ copper chromite เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จากบริษัท Fluka Chemie GmbH

โดยทั่วไปแล้ว copper chromite จะประกอบไปด้วยทองแดงประมาณ 34-36% โครไมต์ประมาณ 29-31% และจะต้องมีแมงกานีสหรือแบเรียมประมาณ 7.5-8.5% เพื่อเป็นตัวสนับสนุนการใช้งานให้ยาวนานยิ่งขึ้น ตัวเร่งปฏิกิริยานี้จะมีความสามารถในการก่อกัมมันต์ (activation) และสามารถใช้ได้อย่างยาวนานในกระบวนการทำไฮโดรจีเนชันที่อยู่ในสถานะเฟสของเหลวและเฟสแก๊ส และโดยส่วนมากจะถูกนำมาใช้สำหรับการทำไฮโดรจีเนชันของสารที่ไม่อิ่มตัวไปสู่สารที่มีความอิ่มตัว หรือใช้ในกระบวนการผลิตแอลกอฮอล์ที่มีการใช้ปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันของแอลดีไฮด์ คีโตน และกรดของสารอินทรีย์หรือเอสเตอร์ของสารอินทรีย์

1.2.2 แก๊สไฮโดรเจน

แก๊สไฮโดรเจนที่นำมาใช้ต้องมีความบริสุทธิ์มากกว่า 99.9 โมล % หรือเป็น High Pure Grade จาก บริษัทไทยแก๊สอินดัสเตรียล จำกัด (Thai Industrial Gas, TIG)

1.2.3 โพรเพนเหลว

โพรเพนเหลวเป็นคอมเมอร์เชียลเกรด (commercial grade) จาก บริษัทไทยแก๊สอินดัสเตรียล จำกัด (Thai Industrial Gas, TIG)

1.2.4 Standard fatty alcohol

เป็นแอลกอฮอล์ไขมันชนิดอิ่มตัวที่ C_{16}, C_{18}, C_{20} จากบริษัท Fluka Chemie GmbH (Production of switzerland)

1.2.5 เฮกเซน

เฮกเซนคอมเมอร์เชียลเกรด (commercial grade) จากบริษัท Labscan Asia Co.Ltd.

2. อุปกรณ์

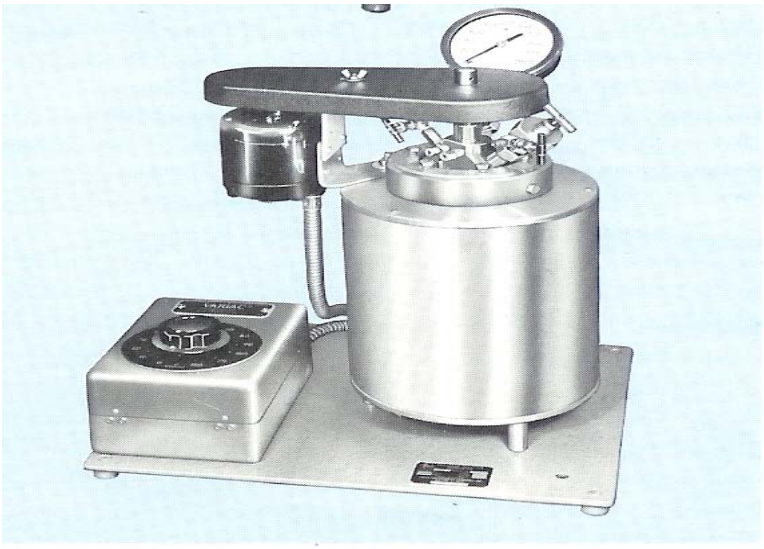
2.1 หน่วยกระบวนการไฮโดรจีเนชันแบบแขวนลอย (suspension)

การออกแบบกระบวนการประกอบด้วย 3 หน่วยดำเนินการอย่างง่าย คือ

2.1.1 ถังปฏิกรณ์ความดัน (Pressure reactor)

ถังปฏิกรณ์นี้เป็น Pressure reaction รุ่น 4501 ของบริษัท Parr ประเทศสหรัฐอเมริกาสามารถทนสภาวะความดันและอุณหภูมิสูงได้และเป็นระบบปิด (close system) ตัวเครื่องทำจากเหล็กกล้าไร้สนิม (stainless steel T316) ซึ่งโลหะชนิดนี้จะสามารถต้านทานการกัดกร่อนจากปฏิกิริยาทางเคมีได้อย่างดีและสามารถใช้งานได้กับสารประกอบอินทรีย์ได้ทุกชนิด และ oxidizing chemical ได้ทั้งหมดอีกด้วย มีขนาด 1 ลิตร เส้นผ่านศูนย์กลาง 4 นิ้ว สูง 5.38 นิ้ว สามารถดำเนินงานได้สูงสุดที่ความดัน 2000 psig และอุณหภูมิ 250 ^{o}C ฝาด้านบนสามารถเปิดออกได้ ยึดติดกับถังปฏิกรณ์ด้วยเหล็กครึ่งวงแหวน 2 ชิ้น และเหล็กรัดวงแหวน 1 ชิ้น มีการยึดติดกันด้วยสกรูโดยรอบด้านบนของฝาจะมี pressure gage ไว้เพื่อแสดงความดันภายในถัง ฝาปิดมีใบพัดกวนยื่นลงมาภายในถัง ท่อสำหรับป้อนแก๊สเข้าสู่ถังปฏิกรณ์ และท่อเหล็กสำหรับใส่ thermocouple สำหรับวัดอุณหภูมิภายในถังเพื่อส่งสัญญาณต่อไปให้เครื่องควบคุมอุณหภูมิ ทำการควบคุมให้มีค่าคงที่ตลอดการทดลอง

ความปลอดภัยของเครื่องในกรณีที่เกิด over pressure พบว่า rupture disc ซึ่งเป็น safety จะเป็นตัวป้องกันโดยจะทำลายตัวเองเมื่อเกิดสภาวะความดันสูงเกินกว่าสามารถรับได้ ภายในห้องจึงต้องมีการระบายอากาศที่ดีเพื่อความปลอดภัยระหว่างทำการทดลอง และการป้องกันเมื่อมีการระเบิดเกิดขึ้น สามารถสร้างเครื่องป้องกันด้วยคอนกรีต, อิฐ และเหล็กที่มีความหนา เป็นการป้องกันการลอยขึ้นของชิ้นส่วนต่างๆ ที่อาจทำอันตรายต่อผู้ทำการทดลองได้



ภาพที่ 23 ถังปฏิกรณ์ความดันที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันแบบแขวนลอย

(Norman V., 1967)

2.1.2 หน่วยกรอง

หลังจากการทำปฏิกิริยาเสร็จสิ้นแล้ว ต้องนำเอาผลผลิต (crude fatty alcohol) ที่ได้มากรองเพื่อแยกเอาตัวเร่งปฏิกิริยาออก โดยใช้เครื่องกรองลดความดัน และใช้กระดาษกรองวอทแมน (whatman) เบอร์ 42 มีขนาดรูพรุน 2.5 ไมครอน

ภาพที่ 24 แสดงชุดเครื่องกรองลดความดัน

2.1.3 การวิเคราะห์

ใช้เทคนิคการวิเคราะห์แบบแก๊สโครมาโทกราฟ ใช้เครื่อง Gas Chromatograph รุ่น 5890 Series II plus ของ Hewlett Packard ประเทศสหรัฐอเมริกา Mass Spectrometer รุ่น 5972 Series ของ Hewlett Packard ประเทศสหรัฐอเมริกา

สภาวะที่ใช้วิเคราะห์คือ

- Inlet temperature 245 ^{o}C , split inject^{n} mode, split ratio 20:1
- Oven initial temperature: 100 ^{o}C
- Ramp to: 250 ^{o}C, hold 5 minutes, at 8 ^{o}C/min
- Detector temperature: 250 ^{o}C, hydrogen flow 30 ml/min
- Column: HP1, length 30 m, film thickness 0.25 μm, ID 0.25 mm
- Carry gas flow 1.2 ml/minute
- Air flow 300 ml/min
- Make up flow 15 ml/min

2.2 หน่วยกระบวนการไฮโดรจีเนชันแบบเบดนิ่ง (fixed bed)

การออกแบบกระบวนการประกอบด้วย 2 หน่วยดำเนินการอย่างง่าย คือ

2.2.1 Bomb

บอมบ์ใช้สำหรับการผสมสารระหว่างน้ำมันเมทิลเอสเตอร์ แก๊สไฮโดรเจน และตัวทำละลายโพรเพน เพื่อให้เป็นสารผสมเฟสเดียวที่สภาวะเหนือจุดวิกฤต บอมบ์จึงต้องเป็นภาชนะที่สามารถทนความดันได้สูง ลักษณะของบอมบ์ที่ใช้ในการทดลองจะเป็นท่อทรงกระบอกแบบปิดทำจากเหล็กกล้าไร้สนิม (stainless steel T316) มีขนาด 300 มิลลิลิตร ด้านบนมีวาล์วสำหรับใส่น้ำมันได้ ด้านล่างมีวาล์ว 3 ทางสำหรับใส่แก๊สไฮโดรเจนและโพรเพน และมี pressure gauge สำหรับวัดความดันภายในบอมบ์

2.2.2 Heater

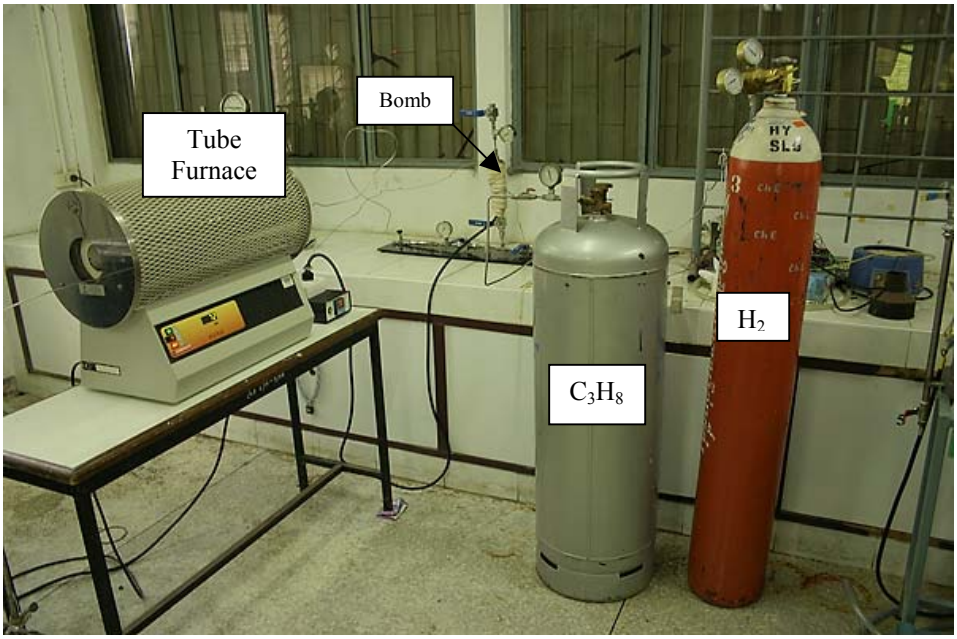
สำหรับการให้ความร้อนแก่สารผสมที่ออกมาจากบอมบ์นั้น จะใช้ขดลวดยาวขดอยู่ภายในเตาเผาที่สามารถควบคุมอุณหภูมิได้ตามต้องการ ความยาวของขดลวดที่ขดอยู่ภายในเตาเผานั้น จะช่วยทำให้สารมีอุณหภูมิตามที่เราต้องการได้ดียิ่งขึ้น และขดลวดที่นำมาใช้นี้ต้องสามารถทนต่ออุณหภูมิและความดันสูงที่มาจากบอมบ์ได้

เตาเผาที่นำมาใช้เป็นชนิด Tube Furnace จากบริษัท CARBOLITE Parsons Lane, Hope Valley England สามารถทำอุณหภูมิได้สูงสุดที่ 1200 ^{o}C

2.2.3 fixed bed reactor

ได้มีการนำเอาคอลัมน์ HPLC มาใช้เพื่อประยุกต์เป็นปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง โดยภายในสามารถแพค (pack) ตัวเร่งปฏิกิริยา โดยมีแผ่นตัวกรองที่มีขนาดรูน้อยกว่า 5 ไมครอนปิดท้ายเพื่อป้องกันการไหลออกของตัวเร่งปฏิกิริยา

คอลัมน์ HPLC นี้เป็นของ restex มีขนาดความยาว 100 มิลลิเมตร เส้นผ่านศูนย์กลาง 2.1 มิลลิเมตร ปริมาตรภายในคอลัมน์ 0.347 มิลลิลิตร



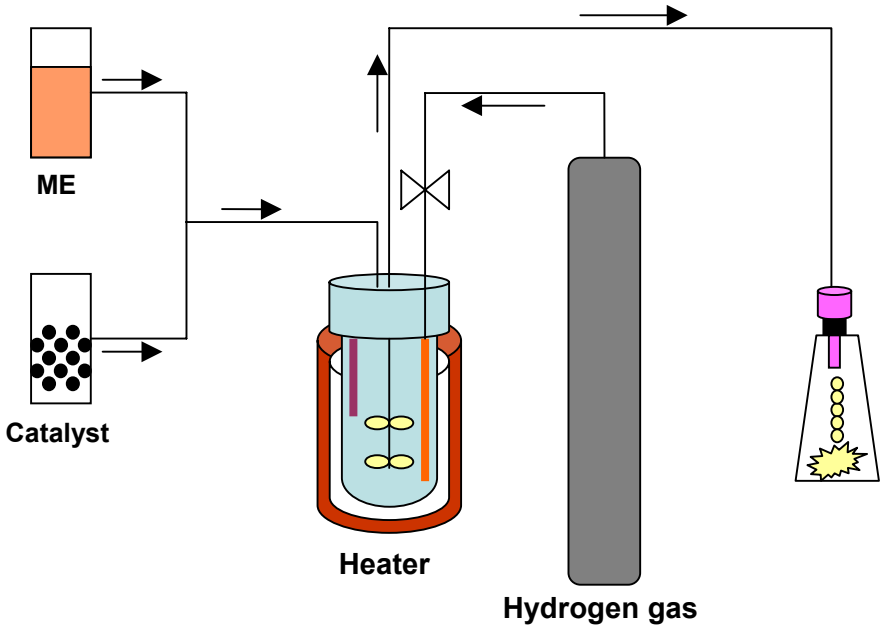
ภาพที่ 25 ชุดอุปกรณ์ทำปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันแบบเบดนิ่ง

3. วิธีการวิจัย

3.1 การผลิตแอลกอฮอล์ด้วยปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันแบบแขวนลอย

3.1.1 อุณหภูมิ, ความดัน, ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา และเวลาที่เหมาะสม

เลือกทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 100 - 250 ^{o}C และความดัน 100 – 1700 psig เนื่องจากข้อจำกัดและความปลอดภัยของเครื่องมือ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 2- 8% W/V เมทิลเอสเตอร์ และเวลาในการทำปฏิกิริยา 5 – 20 ชั่วโมง หลังจากการทำปฏิกิริยาผลผลิตที่ได้นำมากรองแยกเอาตัวเร่งปฏิกิริยาออกด้วยเครื่องกรองลดความดัน เก็บตัวอย่างแต่ละการทดลองนำมาวิเคราะห์หาค่าการเปลี่ยนแปลงของแอลกอฮอล์ไขมันที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิคการวิเคราะห์ GC



ภาพที่ 26 ไดอะแกรมการทำงานของชุดทำปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันแบบแขวนลอย

การทดลองทำปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันแบบแขวนลอยนี้จะมีลักษณะการทำงานที่แสดงได้ดังภาพที่ 26 คือป้อนเมทิลเอสเตอร์และตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์โครไมต์ตามอัตราส่วนเข้าสู่ถังปฏิกรณ์ความดัน แล้วจึงให้ความร้อนจนถึงอุณหภูมิที่กำหนด โดยควบคุมอุณหภูมิให้มีค่าคงที่ตลอดการทดลอง ป้อนแก๊สไฮโดรเจนเข้าสู่ท่อทางด้านล่างของถังปฏิกรณ์จนถึงระดับความดันที่ต้องการและป้อนเพิ่มต่อในช่วงการทดลองเพื่อชดเชยส่วนที่ทำปฏิกิริยาไป โดยรักษาความดันให้คงที่ เปิดใบพัดกวนเพื่อให้มีการสัมผัสที่ดีระหว่างแก๊สและของเหลว เมื่อการครบกำหนดเวลาการทดลอง จึงหยุดการให้ความร้อนแล้วปล่อยให้เย็นตัวลงจนถึงอุณหภูมิห้อง นำผลผลิตที่ได้ไปอุ่นที่ 70 °C แล้วกรองด้วยเครื่องกรองแบบลดความดันเพื่อแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากผลผลิต นำไปวิเคราะห์ค่าการเปลี่ยนแปลงโดยใช้เทคนิคการวิเคราะห์แก๊สโครมาโตกราฟ

3.1.2 การนำเอาตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่

ในการศึกษาการใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยา กระทำโดยการนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานแล้วมาล้างด้วยสารละลายเฮกเซนแล้วนำไปอบระเหยที่ 100 °C

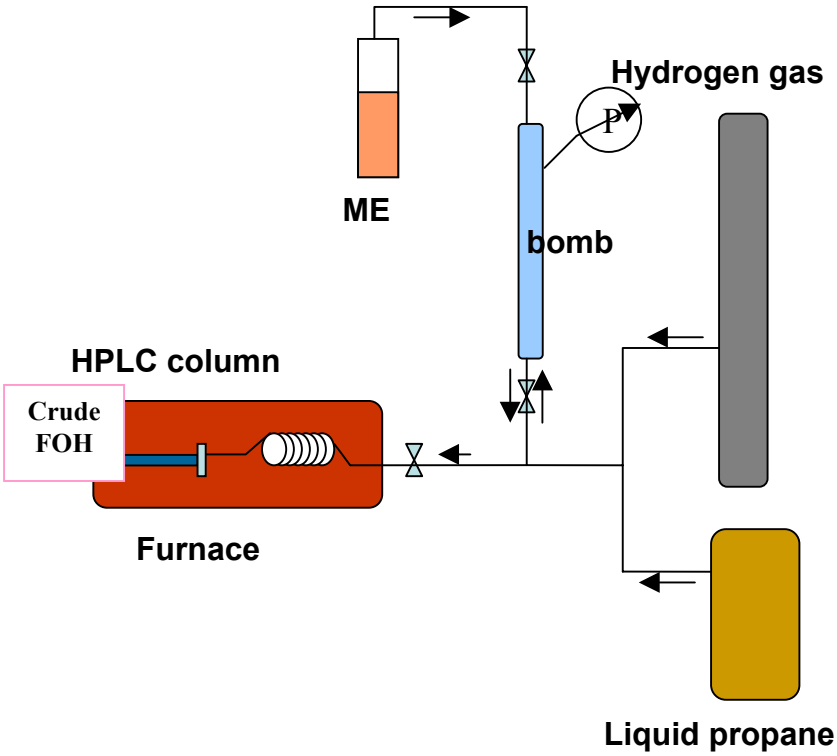
3.2 การผลิตแอลกอฮอล์ไขมันด้วยปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันแบบเบดนิ่ง

3.2.1 สภาวะ single – phase

ดำเนินการที่อุณหภูมิ 100 °C และความดัน 1700 psig ป้อนเมทิลเอสเตอร์ที่ผ่านการกรองด้วยชุดเครื่องกรองลดความดัน โดยใช้กระดาษกรองวอทแมนเบอร์ 42 เข้าสู่บอมบ์ ป้อนโพรเพนเหลวเข้าสู่บอมบ์ทางด้านล่าง ให้ความร้อนแก่บอมบ์โดยใช้ผ้าเทปความร้อน (heating tape) พันไว้รอบบอมบ์ให้ได้อุณหภูมิ 100 °C โดยใช้เครื่องควบคุมอุณหภูมิให้มีค่าคงที่ตลอดการทดลอง ป้อนแก๊สไฮโดรเจนเข้าสู่บอมบ์ทางด้านล่างจนถึงระดับความดัน 1700 psig

3.2.2 การทำปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันที่สภาวะ supercritical

สารจากข้อ 3.2.1 ที่อยู่ในสภาวะ single – phase นำมาทำปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันที่อุณหภูมิ 250 °C โดยใช้เตาเผา tube furnace ให้ความร้อน ความดัน 1700 psig แพคตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5 กรัมในคอลัมน์ HPLC และเวลาในการทำปฏิกิริยา 612 วินาที



ภาพที่ 27 ไดอะแกรมการทำงานของชุดทำปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันแบบเบดนิ่ง

ป้อนของผสมที่ได้จากบอมบ์เข้าสู่ขดลวดที่ขดอยู่ภายในเตาเผาที่อุณหภูมิ 250 ^{o}C ถูกส่งผ่านเข้าสู่คอลัมน์ HPLC ที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาบรรจุอยู่ภายใน ดังภาพที่ 27 ผลผลิตที่ได้จากการทำปฏิกิริยานำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการวิเคราะห์ GC