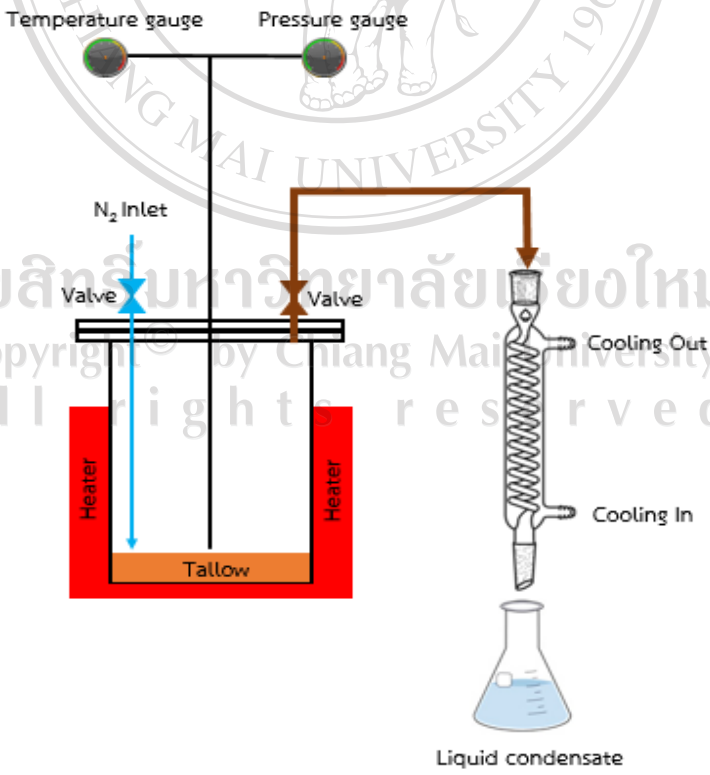
บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

งานวิจัยนี้เริ่มจากการออกแบบและสร้างเตาปฏิกิริยาแบบแบทช์กับชุดควบคุมอุณหภูมิ เพื่อเพิ่มคุณภาพทางเชื้อเพลิงของไขวัวโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ซึ่งคุณสมบัติของเตาปฏิกิริยาจะต้องสามารถทนความร้อนได้สูง เมื่อได้เตาปฏิกิริยาที่สมบูรณ์แบบแล้ว จึงนำมาทำการทดลองศึกษาผลกระทบจากพารามิเตอร์ทั้ง 3 ตัวได้แก่ อุณหภูมิ, เวลาในการทำปฏิกิริยา และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้การออกแบบการทดลองแบบส่วนผสมกลาง เข้ามาช่วยในการลดจำนวนการทดลองและหาจุดที่เหมาะสมที่สุดที่จะทำให้ได้ผลิตภัณฑ์มากที่สุด เมื่อทำปฏิกิริยาเสร็จแล้ว ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะถูกนำไปกลั่นที่อุณหภูมิ 350°C เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ของเหลวโมเลกุลเบา หลังจากนั้นจึงนำของเหลวโมเลกุลเบาไปทำการทดสอบองค์ประกอบทางเคมีและคุณสมบัติทางกายภาพ

3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์



ภาพที่ 3.1 แผนภาพเครื่องปฏิกรณ์แบบแบทช์ที่ใช้ในการทดลอง

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

3.1.1 ชุดเครื่องปฏิกรณ์แบบแบทช์ ประกอบด้วยเตาปฏิกิริยาสำหรับเปลี่ยนสถานะไขวัวให้กลายเป็นไอ ทำจากสแตนเลสสตีล ทรงกระบอกขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 6 นิ้ว หนา 10 มิลลิเมตร สูง 37 เซนติเมตร ดังภาพที่ 3.2

ภาพที่ 3.2 ชุดเครื่องปฏิกรณ์แบบแบทช์

3.1.2 ชุดให้ความร้อนแบบขดลวดขนาด 2500 วัตต์ หุ้มฉนวนหนา 2 นิ้ว เพื่อให้ความร้อนเตาปฏิกิริยาสำหรับทำการแตกตัวสารตั้งต้นและชุดควบคุมอุณหภูมิ ดังภาพที่ 3.3

ภาพที่ 3.3 ชุดให้ความร้อนแบบขดลวดพร้อมฉนวน

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

3.1.3 ชุดลดอุณหภูมิผลิตภัณฑ์ เป็นคอนเดนเซอร์แก้วไส้ขด 1 ชิ้น เพื่อลดอุณหภูมิผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นให้ควบแน่นเป็นของเหลว ดังภาพที่ 3.4

ภาพที่ 3.4 ชุดลดอุณหภูมิผลิตภัณฑ์

3.2 สารเคมี

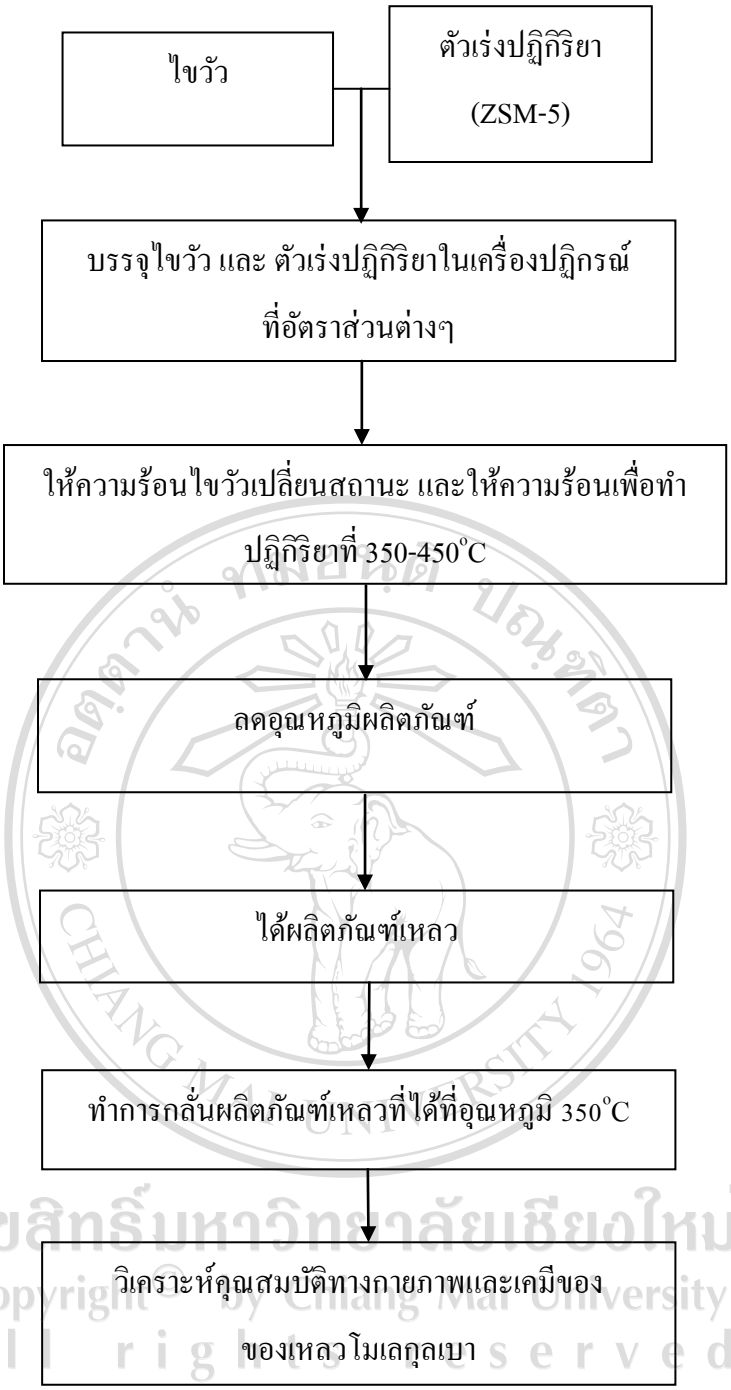
3.2.1 ตัวเร่งปฏิกิริยา ใช้ ZSM-5 Acsmaterial CO., LTD อัตราส่วน SiO_2/Al_2O_3 เท่ากับ 38 พื้นที่ผิวจำเพาะ 250 ตารางเมตร/กรัม ก่อนนำมาใช้ ทำการกระตุ้นตัวเร่งโดยการเผาที่อุณหภูมิ 450°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

3.2.2 ไขวัว จากห้างหุ้นส่วนจำกัดเชียงใหม่ศักดิ์รุ่งเรือง

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

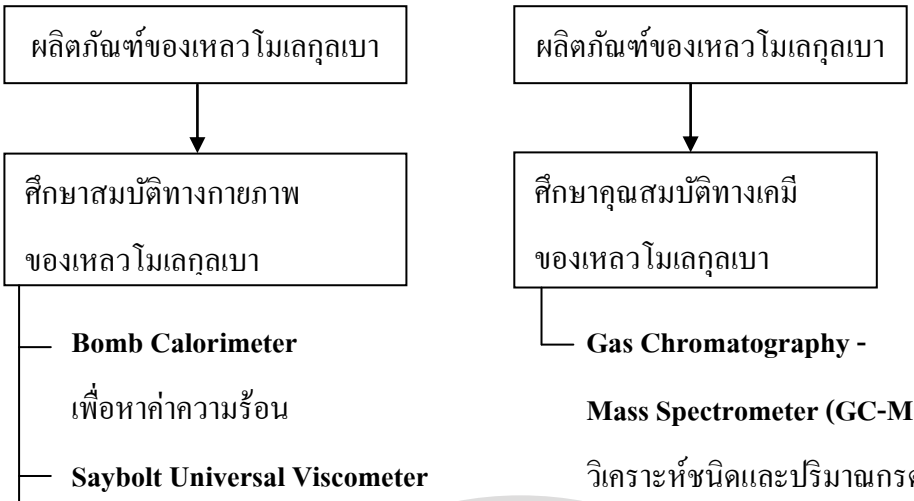
3.3 ขั้นตอนการศึกษา

จากการศึกษาทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้องในการเพิ่มคุณภาพของไขวัวเปลี่ยนเป็นของเหลวไฮโดรคาร์บอนเบาด้วยการแตกตัว โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่หาได้ตามท้องตลาด ได้ออกแบบขั้นตอนการศึกษาและการทดสอบดังภาพที่ 3.5 และ 3.6



ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

ภาพที่ 3.5 ขั้นตอนการศึกษาการแตกตัวด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาของไขวัว



ภาพที่ 3.6 วิธีที่ใช้ในการศึกษาการแตกตัวด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาของไขวัว

3.3.1 ตรวจสอบสมบัติทางเคมีและกายภาพของไขวัว

3.3.1.1 วิเคราะห์ชนิดและปริมาณกรดไขมันโดยเทคนิค Gas Chromatography- Mass Spectrometer (GC-MS)

ไขวัวที่ผ่านการเพิ่มคุณภาพด้วยการแตกตัวโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 แล้วนั้นจะถูกนำไปตรวจวิเคราะห์โดยเครื่อง GC-MS (Agilent GC-7890A และ MSD-5975C, NIST MS Library) ใช้คอลัมน์ DB-5MS ที่อุณหภูมิ 40-280^{o}C อัตราการเพิ่มของอุณหภูมิ 10^{o}C/min

3.3.1.2 การทดสอบความหนาแน่น (ASTM D4052)

3.3.1.3 การวัดค่าความร้อน ด้วย Bomb Calorimeter (ASTM 240-64)

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

ภาพที่ 3.7 Bomb Calorimeter

3.3.1.4 การวัดค่าความหนืด ด้วย Saybolt Universal Viscometer (ASTM D88)

ภาพที่ 3.8 Saybolt Universal Viscometer

ผลิตภัณฑ์เหลวโลเลกุลเบาจะถูกตรวจวัดความหนืดของที่ 40°C ผ่านเครื่อง Saybolt Universal Viscometer (ASTM D88) จากนั้นจึงนำค่า SUS ที่วัดได้ คำนวณตามสมการ

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

$$\upsilon = 0.222(SUS) - \left(\frac{180}{SUS}\right)$$

เมื่อ υ = ความหนืดจลน์ (centistokes, cSt)

SUS = Saybolt Universal Second (วินาที)

3.3.1.5 การวัดค่าความเป็นกรดรวม (Total Acid Number, TAN)

ตารางที่ 3.1 สารเคมีที่ใช้ในการวิเคราะห์ TAN

ASTM D974	
Titration solvent	Toluene 500 ml
	Isopropanol 495 ml
	Water 5 ml
Titrant	0.1M KOH ใน Isopropanol
ตัวอย่างผลิตภัณฑ์เหลว	2 กรัม

ทำการผสมน้ำมันตัวอย่างใน Titration Solvent 100 มล. จากนั้นใส่ Phenolphthalein 0.5 มิลลิลิตร. แล้วทำการไทเทรตด้วย 0.1M KOH จนสารเปลี่ยนเป็นสีชมพู และไม่เปลี่ยนกลับเป็นเวลาอย่างน้อย 15 วินาที จึงบันทึกปริมาณ Titrant ที่ใช้ไป ในขั้นตอนสุดท้ายทำการคำนวณ TAN จากสมการ

$$\text{TAN}\left(\frac{\text{mg KOH}}{\text{g sample}}\right) = \left[\frac{\text{ปริมาณ KOH ที่ใช้ (ml)} \times \text{ความเข้มข้นKOH (mol/L)} \times 56.1\ (\text{g/mol})}{\text{น้ำหนักสาร (g)}}\right]$$

3.4 ขั้นตอนการทดสอบ

ในการทดสอบกระบวนการแตกตัวด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำผ่านเครื่องปฏิกรณ์ที่ออกแบบดังภาพที่ 3.9

ภาพที่ 3.9 ภาพชุดเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งที่ใช้ในการทดลอง

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

ขั้นตอนแรกของการศึกษาในหัวข้อการเพิ่มคุณภาพทางเชื้อเพลิงของไขวัวด้วยการแตกตัวโดยใช้ ZSM-5 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ทำการกระตุ้นตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ด้วยการเผา ที่อุณหภูมิ 550°C ณ ความดันบรรยากาศ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง (Mo & Savage, 2014) จากนั้นนำ ZSM-5 ที่ผ่านการกระตุ้นแล้วนำไปใช้ในกระบวนการแตกตัวด้วยตัวเร่งของไขวัวได้ บรรจุไขวัว 30 กรัมและตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ที่ผ่านการกระตุ้นแล้วนำลงไปในเตาปฏิกิริยา ให้ความร้อนจนถึงอุณหภูมิที่กำหนด เมื่อถึงอุณหภูมิที่กำหนดให้ปล่อยไขวัวและตัวเร่งปฏิกิริยาให้ทำปฏิกิริยาตามระยะเวลาที่กำหนด เมื่อครบเวลาที่กำหนดแล้วจึงทำการเปิดวาล์วทางออกและเปิดวาล์วไนโตรเจนเพื่อพาไอของน้ำมันไขวัวที่ผ่านการทำปฏิกิริยาไหลเข้าสู่กระบวนการควบแน่นเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์เหลวตามต้องการ ส่วนของผลิตภัณฑ์ที่ได้ออกมาจะถูกเรียกว่าผลิตภัณฑ์เหลว การทดลองนี้จะใช้การออกแบบการทดลองแบบส่วนผสมกลาง เข้ามาช่วยในการออกแบบการทดลอง เพื่อลดจำนวนการทดลองและหาจุดที่เหมาะสมที่สุดที่จะทำให้ได้ปริมาณผลิตภัณฑ์เหลวมากที่สุด โดยพารามิเตอร์ที่ศึกษาประกอบไปด้วย 3 พารามิเตอร์ได้แก่ อุณหภูมิ, เวลาในการทำปฏิกิริยา และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อใช้การออกแบบการทดลองแบบส่วนผสมกลาง จะได้ช่วงของพารามิเตอร์ดังตารางที่ 3.2 ซึ่งได้จำนวนการทดลองทั้งหมด 20 จุด ที่ประกอบไปด้วย Factorial point จำนวน 8 จุด, จุดกึ่งกลาง (Center point) จำนวน 6 จุด และจุดในแนวแกน (Axial point) 6 จุด ดังแสดงในในตาราง 3.3

ตารางที่ 3.2 ช่วงแสดงระดับของทั้ง 3 พารามิเตอร์ ในการทำปฏิกิริยา

พารามิเตอร์	สัญลักษณ์	รหัสของพารามิเตอร์				
		$-\alpha$	-1	0	+1	$+\alpha$
อุณหภูมิ (°C)	A	350	370	400	430	450
เวลาในการทำปฏิกิริยา (min)	B	20	32	40	52	60
ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา (เปอร์เซนต์โดยน้ำหนัก)	C	1	2.8	5.5	8.2	10

α = 1.68

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

หลังจากทำการทดลองตามสภาวะการออกแบบการทดลองแบบส่วนผสมกลาง จากนั้นนำค่าที่ได้มาคำนวณด้วยโปรแกรมคำนวณทางสถิติ Minitab ผลลัพธ์ที่ได้สามารถนำมาประมาณพื้นผิวตอบสนองโดยใช้ตัวแปรความสัมพันธ์อันดับสอง ได้สมการพยากรณ์สำหรับกระบวนการแตกตัวด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา คือ

$$Y = a_1+a_2X_A+a_3X_B+a_4X_C+a_5X_A^2+a_6X_B^2+a_7X_C^2+a_8X_AX_B+a_9X_AX_C+a_{10}X_BX_C$$

โดยที่ค่า a_1 , a_2 , a_3 , a_4 , a_5 , a_6 , a_7 , a_8 , a_9 , และ a_{10} เป็นค่าสัมประสิทธิ์จากพารามิเตอร์ทั้งหลาย ทั้งพารามิเตอร์หลักและพารามิเตอร์ร่วมที่มีผลกระทบกับผลการทดลอง

การคำนวณทางสถิติจะสามารถหาสภาวะเหมาะสมที่สุด ที่ได้ผลิตภัณฑ์เหลวปริมาณมากที่สุด จึงนำผลิตภัณฑ์เหลวที่สภาวะเหมาะสมที่สุด ไปทำการกลั่นที่อุณหภูมิ 350^{o}C ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการกลั่นจะถูกเรียกว่า ของเหลวโมเลกุลเบา ขั้นตอนสุดท้ายนำของเหลวโมเลกุลเบาไปวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีและองค์ประกอบทางกายภาพ

ตารางที่ 3.3 แสดงสภาวะในการทดลองที่ได้จากการออกแบบการทดลองแบบส่วนผสมกลาง

Test	X_A	X_B	X_C	A	B	C	
1	-1	-1	-1	370	32	2.8	
2	-1	-1	1	370	32	8.2	
3	-1	1	-1	370	52	2.8	
4	-1	1	1	370	52	8.2	Full Factorial Design
5	1	-1	-1	430	32	2.8	
6	1	-1	1	430	32	8.2	
7	1	1	-1	430	52	2.8	
8	1	1	1	430	52	8.2	
9	-α	0	0	350	40	5.5	
10	+α	0	0	450	40	5.5	
11	0	-α	0	400	20	5.5	Axial
12	0	+α	0	400	60	5.5	Point
13	0	0	-α	400	40	1	
14	0	0	+α	400	40	10	
15	0	0	0	400	40	5.5	
16	0	0	0	400	40	5.5	
17	0	0	0	400	40	5.5	Center
18	0	0	0	400	40	5.5	Point
19	0	0	0	400	40	5.5	
20	0	0	0	400	40	5.5	

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

3.5 การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ (Twaiq et al., 1999 และ Ramya et al., 2014)

ปฏิกิริยาแตกตัวด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาของไขวัว จะได้ผลิตภัณฑ์ดังสมการ 3.1, 3.2 และ 3.3

$$\text{ไขวัว} \xrightarrow{\text{Catalytic cracking}} \text{ผลิตภัณฑ์เหลว} + \text{แก๊ส} + \text{โค้ก} \qquad (3.1)$$

จากสมการ 3.1 จะสามารถคำนวณ %Yield ของปฏิกิริยาเพื่อใช้ในการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ได้ดังสมการ

$$\%\ \text{Yield ของผลิตภัณฑ์เหลว แก๊ส หรือ โค้ก} = \frac{\text{ปริมาณผลิตภัณฑ์เหลว, แก๊ส หรือ โค้ก (กรัม)}}{\text{ปริมาณไขวัว (กรัม)}}$$

$$\text{ผลิตภัณฑ์เหลว} \xrightarrow{\text{ประกอบด้วย}} \text{สารประกอบกลุ่มเชื้อเพลิง} + \text{สาระประกอบกลุ่มอื่นๆ} \qquad (3.2)$$

จากสมการ 3.2 จะสามารถทำการคำนวณ %Selectivity ขององค์ประกอบในผลิตภัณฑ์เหลวได้ดังสมการ

$$\%\ \text{Selectivity ของสารประกอบกลุ่มเชื้อเพลิง หรือ สารประกอบกลุ่มอื่นๆ} = \frac{\text{ปริมาณสารประกอบกลุ่มเชื้อเพลิง หรือ สารประกอบกลุ่มอื่นๆ}}{\text{ปริมาณผลิตภัณฑ์ผลิตภัณฑ์เหลว}}$$

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

เมื่อ ปริมาณสารประกอบในกลุ่มเชื้อเพลิง คือ ผลรวมพื้นที่ใต้กราฟของสารประกอบในกลุ่มเชื้อเพลิง จาก GC-MS Chromatogram

ปริมาณสารประกอบกลุ่มอื่นๆ คือ ผลรวมพื้นที่ใต้กราฟของสารประกอบอื่นๆ จาก GC-MS Chromatogram

ปริมาณผลิตภัณฑ์ผลิตภัณฑ์เหลว คือ ผลรวมทั้งหมดของพื้นที่ใต้กราฟ จาก GC-MS Chromatogram

โดยที่ %Yield ของสารประกอบกลุ่มเชื้อเพลิง หรือ สารประกอบกลุ่มอื่นๆสามารถคำนวณได้จากสมการ

$$\%\text{ Yield ของสารประกอบกลุ่มเชื้อเพลิง หรือ สารประกอบกลุ่มอื่นๆ} = \frac{\text{ปริมาณสารประกอบกลุ่มเชื้อเพลิง หรือ สารประกอบกลุ่มอื่นๆ(กรัม)}}{\text{ปริมาณไขวัว (กรัม)}}$$

หรือคำนวณได้จาก

$$\%\text{Yield ของสารประกอบกลุ่มเชื้อเพลิง หรือ สารประกอบกลุ่มอื่นๆ} = \%\text{Selectivity ของสารประกอบกลุ่มเชื้อเพลิง หรือ สารประกอบกลุ่มอื่นๆ} \times \%\text{Yield ของผลิตภัณฑ์เหลว}$$

สารประกอบกลุ่มเชื้อเพลิง **ประกอบด้วย** → **แก๊สโซลีน** + **เคโรซีน** + **ดีเซล** (3.3)

ในส่วนของสมการ 3.3 จะสามารถคำนวณ %Selectivity ขององค์ประกอบในสารประกอบกลุ่มเชื้อเพลิง ดังสมการ

$$\%\text{ Selectivity ของแก๊สโซลีน เคโรซีน หรือ ดีเซล} = \frac{\text{ปริมาณแก๊สโซลีน เคโรซีน หรือดีเซล}}{\text{ปริมาณสารประกอบกลุ่มเชื้อเพลิง}}$$

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

เมื่อ ปริมาณแก๊สโซลีน คือ ผลรวมพื้นที่ใต้กราฟของสารประกอบกลุ่มเชื้อเพลิงหรือสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีจำนวนคาร์บอนอะตอม C_7-C_{11} จาก GC-MS Chromatogram

ปริมาณเคโรซีน คือ ผลรวมพื้นที่ใต้กราฟของสารประกอบกลุ่มเชื้อเพลิงหรือสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีจำนวนคาร์บอนอะตอม C_{12}-C_{15} จาก GC-MS Chromatogram

ปริมาณดีเซล คือ ผลรวมพื้นที่ใต้กราฟของสารประกอบกลุ่มเชื้อเพลิงหรือสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีจำนวนคาร์บอนอะตอม C_{16}-C_{21} จาก GC-MS Chromatogram

ปริมาณสารประกอบกลุ่มเชื้อเพลิง คือ ผลรวมพื้นที่ใต้กราฟของสารประกอบกลุ่มเชื้อเพลิง จาก GC-MS Chromatogram

ในส่วนของ %Yield ของแก๊สโซลีน เคโรซีน หรือ ดีเซล สามารถคำนวณได้จากสมการ

$$\%\ \text{Yield ของแก๊สโซลีน เคโรซีน หรือ ดีเซล} = \frac{\text{ปริมาณแก๊สโซลีน เคโรซีน หรือดีเซล (กรัม)}}{\text{ปริมาณไขวัว (กรัม)}}$$

หรือคำนวณได้จาก

$$\%\ \text{Yield ของแก๊สโซลีน เคโรซีน หรือ ดีเซล} = \%\text{Selectivity ของแก๊สโซลีน เคโรซีน หรือ ดีเซล} \times \%\text{Yield ของสารประกอบกลุ่มเชื้อเพลิง}$$

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved