



โครงการวิจัยที่ ภ.65-30/ย.1/รายงานฉบับที่ 1 (ฉบับสมบูรณ์)

โครงการพัฒนาคุณภาพผลิตภัณฑ์ไบโอเมทานอล ให้เทียบเท่าเมทานอลทางการค้าที่ใช้ใน อุตสาหกรรมผลิตไบโอดีเซล



สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย
กระทรวงการอุดมศึกษา วิทยาศาสตร์ วิจัยและนวัตกรรม

สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย

โครงการวิจัยที่ ภ.65-30

การศึกษาความเป็นไปได้ในการใช้ไบโอเมทานอลที่ผลิตจากก๊าซชีวภาพเพื่อทดแทน
เมทานอลทางการค้า

โครงการย่อยที่ 1

โครงการพัฒนาคุณภาพผลิตภัณฑ์ไบโอเมทานอลให้เทียบเท่าเมทานอลทางการค้าที่ใช้
ในอุตสาหกรรมผลิตไบโอดีเซล

รายงานฉบับที่ 1 (ฉบับสมบูรณ์)

โครงการพัฒนาคุณภาพผลิตภัณฑ์ไบโอเมทานอลให้เทียบเท่าเมทานอลทาง
การค้าที่ใช้ในอุตสาหกรรมผลิตไบโอดีเซล

โดย

กันทิมา	เกริกเกียรติสกุล
รุจิรา จิตรหวัง	กมลรัตน์ สุขสัมฤทธิ์
จิราพร ฉลองธรรม	จิราพัชร คำพิเดช
จารุกิตต์ เทพแก้ว	กฤษณา ใจเก่งดี
อนันตชัย วรรณจำปา	หิรัญ จินดา

บรรณาธิการ

อลิสรา คุประสิทธิ์

บุญเรียม น้อยชุมแพ

สลิลดา พัฒนศิริ

วว., พฤษภาคม 2565

สงวนลิขสิทธิ์

รายงานฉบับนี้ได้รับการอนุมัติให้พิมพ์โดย
ผู้ว่าการสถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย

ชุตินา เอี่ยมโชติชวลิต

(นางชุตินา เอี่ยมโชติชวลิต)

ผู้ว่าการ

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยของโครงการนี้สำเร็จลุล่วงด้วยดีจากความกรุณาในการสนับสนุนและเห็นชอบในการอนุมัติให้ดำเนินการยื่นของบประมาณโดยคณะกรรมการทิศทางการวิจัย (Technology Roadmap; TRM) สาขาพลังงานและสิ่งแวดล้อม สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย (วว.) และคณะกรรมการจากสำนักงานคณะกรรมการส่งเสริมวิทยาศาสตร์ วิจัยและนวัตกรรม (สกสว.) ที่ได้อนุมัติเห็นชอบในการได้รับงบประมาณในการทำวิจัยตลอดโครงการ ขอขอบคุณศูนย์เชี่ยวชาญพลังงานสะอาดและสิ่งแวดล้อม วว. ในการอนุเคราะห์เครื่องมือตรวจวิเคราะห์ปริมาณน้ำในตัวอย่างเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟี สำหรับวัดปริมาณและคุณภาพความบริสุทธิ์ผลิตภัณฑ์เมทานอลรวมถึงองค์ประกอบสารอื่นๆ อาทิ เอทานอล แอซีโตน ไอโซโพรพานอล เป็นต้น และบริษัทเอกชน ได้แก่ บริษัท อาร์อี พาวเวอร์ เซอร์วิส จำกัด ที่สนับสนุนข้อมูลด้านก๊าซชีวภาพ บริษัทวีระสุวรรณ จำกัด ที่สนับสนุนในการช่วยวิเคราะห์สารตัวอย่าง ซึ่งมีส่วนให้งานวิจัยประสบความสำเร็จและข้อมูลที่ได้รับสามารถนำไปประยุกต์ใช้ได้จริงในอุตสาหกรรม และผู้ที่เกี่ยวข้องอีกมากที่ไม่ได้กล่าวถึงนามในรายงานฉบับนี้ ในนามที่มคณะวิจัยขอขอบคุณทุกท่าน และหวังว่างานวิจัยฉบับนี้จะเป็นประโยชน์ต่อไปในการวิจัยต่อยอด การนำไปพัฒนาต่อในเชิงพาณิชย์ และเป็นประโยชน์ต่อผู้ที่ใคร่ศึกษาเกี่ยวกับงานวิจัยด้านไบโอเมทานอลโดยเฉพาะอย่างยิ่งกระบวนการเพิ่มความบริสุทธิ์.

สารบัญ

หน้า

กิตติกรรมประกาศ	ก
สารบัญตาราง	ค
สารบัญรูป	ง
ABSTRACT	1
บทคัดย่อ	2
1. บทนำ	3
2. วัสดุ อุปกรณ์ และวิธีการ	19
3. ผลการวิจัยและวิจารณ์	26
4. สรุปผลการวิจัย	37
5. แนวทางการนำผลงานวิจัยไปใช้ประโยชน์	38
6. ข้อเสนอแนะ	40
7. เอกสารอ้างอิง	41

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 1. ค่ามาตรฐานของผลิตไปโอเมทานอลเทียบกับค่ามาตรฐานของเมทานอลทางการค้า	9
ตารางที่ 2. องค์ประกอบผลิตภัณฑ์ไปโอเมทานอลที่ผ่านการทำให้บริสุทธิ์ด้วยเครื่อง Evaporator	11
ตารางที่ 3. การเปรียบเทียบกระบวนการแยกน้ำออกจากเอทานอล	16
ตารางที่ 4. ขนาด Critical Diameter Molecular Sieves	17
ตารางที่ 5. ชนิดและการประยุกต์ใช้ Molecular Sieves	17
ตารางที่ 6. สภาพที่ใช้ในการวิเคราะห์องค์ประกอบในผลิตภัณฑ์ก๊าซด้วยเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟี	23
ตารางที่ 7. สภาพที่ใช้ในการวิเคราะห์องค์ประกอบในผลิตภัณฑ์ของเหลวด้วยเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟี	24
ตารางที่ 8. ปริมาณและชนิดมลทินที่เจือปนในการสังเคราะห์ไปโอเมทานอลจากกระบวนการไฮโดรจีเนชันบนก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ของแต่ละสัดส่วนก๊าซไฮโดรเจนต่อก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (H_2/CO)	28
ตารางที่ 9. ผลค่าการจำลองความเป็นมลทินของไปโอเมทานอลที่ใช้ศึกษาเทียบกับค่ามาตรฐานของเมทานอลทางการค้า	30
ตารางที่ 10. ผลของการกลั่นภายใต้สารดูดซับชนิด 3A และ 4A โดยใช้สารตั้งต้นไปโอเมทานอลที่มีองค์ประกอบน้ำและเอทานอลค่าสูงและต่ำ	32
ตารางที่ 11. ผลของการกลั่นภายใต้ระบบหอกลั่นแบบต่อเนื่องจำนวน 5 หอ โดยใช้สารตั้งต้นไปโอเมทานอลที่มีองค์ประกอบน้ำและเอทานอลค่าสูง	33
ตารางที่ 12. ผลการเปรียบเทียบการกลั่นภายใต้ระบบหอกลั่นแบบต่อเนื่องจำนวน 5 หอ แบบธรรมดา กับติดตั้งระบบรีฟลักซ์อัตโนมัติ โดยใช้สารตั้งต้นไปโอเมทานอลที่มีองค์ประกอบน้ำและเอทานอลค่าสูง	35

สารบัญรูป

	หน้า
รูปที่ 1. ปริมาณความต้องการเมทานอลในประเทศไทย	4
รูปที่ 2. ปริมาณความต้องการเมทานอลในระดับโลก	5
รูปที่ 3. ปฏิกิริยาการผลิตไบโอดีเซล	6
รูปที่ 4. กระบวนการความเชื่อมโยงแหล่งวัตถุดิบทางชีวภาพหลากหลายที่สามารถแปรรูปเป็นไบโอเมทานอล เปรียบเทียบกับเมทานอลทางการค้า	6
รูปที่ 5. แนวทางการเกิดสารประกอบอินทรีย์ที่สามารถผลิตได้ผ่านปฏิกิริยาจากก๊าซสังเคราะห์ภายใต้ตัวเร่งปฏิกิริยา	8
รูปที่ 6. ห่วงโซ่คุณค่าไบโอเมทานอล	8
รูปที่ 7. (ก) ผลิตภัณฑ์เมทานอลทางการค้า และ (ข) ผลิตภัณฑ์ไบโอเมทานอล วว.	9
รูปที่ 8. การกลั่นลำดับส่วน (ก) และ หอกกลั่น (Distillation column) (ข).	13
รูปที่ 9. ส่วนประกอบที่สำคัญของหอกกลั่น	14
รูปที่ 10. การดูดซับน้ำจากสารละลายเอทานอลในสถานะไอ โดยใช้หอดูดซับแบบสลับความดัน	16
รูปที่ 11. ปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (Fixed-bed reactor) ระดับห้องปฏิบัติการ ที่ใช้สำหรับผลิตเมทานอลจากก๊าซสังเคราะห์	21
รูปที่ 12. เครื่องกลั่นลำดับส่วนแบบ 5 หอ ต่อเนื่องที่ติดตั้งระบบรีฟลักซ์อัตโนมัติ ระดับห้องปฏิบัติการที่ใช้สำหรับการเพิ่มความบริสุทธิ์ไบโอเมทานอล	22
รูปที่ 13. เครื่องก๊าซโครมาโทกราฟีสำหรับวิเคราะห์ตัวอย่างที่เป็นก๊าซ	23
รูปที่ 14. เครื่องก๊าซโครมาโทกราฟี สำหรับวิเคราะห์ตัวอย่างที่เป็นของเหลว	24
รูปที่ 15. เครื่องวิเคราะห์หาปริมาณน้ำด้วยวิธี Karl Fischer	25
รูปที่ 16. ปริมาณไบโอเมทานอลที่เกิดขึ้นสัมพันธ์กับสัดส่วนก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เมื่อเจือด้วยสัดส่วนปริมาณก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์	26
รูปที่ 17. ปริมาณน้ำที่เกิดขึ้นในการสังเคราะห์ไบโอเมทานอลเมื่อเปลี่ยนแปลงสัดส่วน H_2/CO โดยใช้ CO_2 ร้อยละ 20 ภายใต้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส ความดัน 40 บาร์	29
รูปที่ 18. ปริมาณมลทินอื่นๆ นอกจากน้ำที่เกิดขึ้นในการสังเคราะห์ไบโอเมทานอลเมื่อเปลี่ยนแปลงสัดส่วน H_2/CO โดยใช้ CO_2 ร้อยละ 20 ภายใต้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส ความดัน 40 บาร์	29

สารบัญรูป

	หน้า
รูปที่ 19. ปริมาณมลทินของน้ำและเอทานอลเมื่อทำการกลั่นภายใต้สารตั้งต้นไบโอเมทานอลที่มีมลทินค่าสูง ระบบการป้อนที่ 3.0 มิลลิลิตรต่อนาที	34
รูปที่ 20. เปรียบเทียบปริมาณมลทินของน้ำเมื่อทำการกลั่นด้วยวิธีธรรมดา กับติดตั้งระบบรีฟลักซ์อัตโนมัติ ภายใต้สารตั้งต้นไบโอเมทานอลที่มีมลทินค่าสูง ระบบการป้อนที่ 3.0 มิลลิลิตรต่อนาที	36
รูปที่ 21. เปรียบเทียบปริมาณมลทินของเอทานอลเมื่อทำการกลั่นด้วยวิธีธรรมดา กับติดตั้งระบบรีฟลักซ์อัตโนมัติ ภายใต้สารตั้งต้นไบโอเมทานอลที่มีมลทินค่าสูง ระบบการป้อนที่ 3.0 มิลลิลิตรต่อนาที	36

BIOMETHANOL PURIFICATION EQUIVALENT TO COMMERCIAL METHANOL USING IN BIODIESEL

Kuntima Krekkeitsakul, Rujira Jitwung, Kamonrat Suksumrit,
Jiraporn chalongtham, Chiraphat Kumpidet, Jarukit Tepkaew, Krissana
Jaikengdee, Anantachai Wannajampa and Hiran Jinda

ABSTRACT

The aim of this study was to investigate the production of biomethanol from biogas, which is a combination of raw material and carbon dioxide. This was achieved through a two-step process involving reforming and hydrogenation. The biomethanol produced was refined to a quality equivalent to commercial methanol used in biodiesel production. However, impurities were observed in the synthesis process, which were dependent on the composition of the synthetic gas. These impurities included water, ethanol, acetone, and isopropanol. It was found that the H_2/CO ratio produced by the reforming process was in the range of 1.6 to 1.8, with a carbon monoxide ratio of 20 to 27 percent, and CO_2 contamination in the range of 20 to 25 percent. This resulted in a biomethanol product of 28 to 38 g/h. The optimized condition was obtained at a synthetic gas feed rate of 1,800 ml per minute or 1,080 liters per hour, using a $Cu/ZnO/Al_2O_3$ catalyst, a temperature of $170^\circ C$, and a pressure of 40 bar. The resulting biomethanol was contaminated with 32,000 ppm of water, 2,000 ppm of ethanol, 48 ppm of isopropanol, and substances with a boiling point greater than 2,500 ppm. No acetone was detected. To purify the impurities, the biomethanol was subjected to 5 stages of distillation equipped with an auto reflux system. The biomethanol was refined by reducing the impurity of water to 1,000 ppm and ethanol to 50 ppm. Isopropanol and higher boiling point substances were completely separated in the bottom product of the first tower.

โครงการพัฒนาคุณภาพผลิตภัณฑ์ไบโอเมทานอลให้เทียบเท่าเมทานอล ทางการค้าที่ใช้ในอุตสาหกรรมผลิตไบโอดีเซล

กันทิมา เกริกเกียรติสกุล¹, รุจิรา จิตรหวัง¹, กมลรัตน์ สุขสัมฤทธิ์¹, จิราพร ฉลองธรรม¹,
จิราพัชร คำพิเดช¹, จารุกิตต์ เทพแก้ว¹, กฤษณา ใจเก่งดี¹,
อนันตชัย วรรณจำปา¹ และ หิรัญ จินดา¹

บทคัดย่อ

ก๊าซชีวภาพเป็นแหล่งวัตถุดิบร่วมกับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่ถูกเปลี่ยนเป็นไบโอเมทานอลด้วยกระบวนการสองขั้นตอนประกอบด้วยรีฟอร์มมิงและไฮโดรจีเนชันไบโอเมทานอลที่เกิดขึ้นจะถูกพัฒนาคุณภาพให้เทียบเท่าเมทานอลทางการค้า โดยอ้างอิงกับเมทานอลที่ใช้ในอุตสาหกรรมผลิตไบโอดีเซลพบว่าปัจจัยการเกิดมลทินต่างๆ จากการสังเคราะห์ไบโอเมทานอลนั้นขึ้นอยู่กับองค์ประกอบของก๊าซสังเคราะห์อันประกอบด้วย ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ก๊าซคาร์บอนมอนนอกไซด์ และก๊าซไฮโดรเจน โดยที่มลทิน ประกอบด้วย น้ำ เอทานอล แอซีโตน ไอโซโพรพานอล พบว่าอัตราส่วนของก๊าซไฮโดรเจนต่อก๊าซคาร์บอนมอนนอกไซด์ (H_2/CO) ที่เกิดขึ้นจากกระบวนการรีฟอร์มมิงอยู่ในช่วง 1.6 ถึง 1.8 มีสัดส่วนก๊าซคาร์บอนมอนนอกไซด์ในช่วง ร้อยละ 20 ถึง 27 และมีค่าการปนเปื้อนของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในช่วงร้อยละ 20 ถึง 25 ซึ่งจะให้ผลิตภัณฑ์ไบโอเมทานอลในช่วง 28 ถึง 38 กรัมต่อชั่วโมง เมื่ออัตราการป้อนก๊าซสังเคราะห์ที่ 1,800 มิลลิลิตรต่อนาที หรือ 1,080 ลิตรต่อชั่วโมง ที่สภาวะภายใต้ปฏิกิริยาโดยมีตัวเร่งปฏิกิริยา $Cu/ZnO/Al_2O_3$ อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส และความดัน 40 บาร์ พบว่าไบโอเมทานอลที่ถูกผลิตขึ้นจะมีการปนเปื้อนของน้ำ 32,000 ppm เอทานอลประมาณ 2,000 ppm ไอโซโพรพานอล 48 ppm และสารที่มีจุดเดือดมากกว่าไอโซโพรพานอลประมาณ 2,500 ppm และไม่พบแอซีโตน องค์ประกอบของมลทินนี้สามารถทำให้บริสุทธิ์ได้โดยการกลั่นแบบต่อเนื่อง 5 หอ ที่ติดตั้งด้วยระบบรีฟลักซ์อัตโนมัติ ที่สามารถทำให้มลทินของน้ำลดลงเหลือ 1,000 ppm และเอทานอล 50 ppm สำหรับไอโซโพรพานอลซึ่งเป็นมลทินที่มีจุดเดือดสูงกว่าเอทานอลสามารถแยกออกได้บริสุทธิ์ในผลิตภัณฑ์กันห่อที่ 1.

¹ศูนย์เชี่ยวชาญนวัตกรรมพลังงานสะอาดและสิ่งแวดล้อม, สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย (วว.)

1. บทนำ

1.1 ที่มา

กระทรวงพลังงาน ได้วางกรอบแผนบูรณาการพลังงานแห่งชาติ โดยมุ่งเน้น 3 ประเด็นหลัก ดังนี้

(1) ด้านความมั่นคงทางพลังงาน (Security) เพื่อตอบสนองต่อปริมาณความต้องการพลังงานที่มีเพิ่มมากขึ้นตามการเจริญเติบโตทางเศรษฐกิจ อัตราการเพิ่มของประชากร และอัตราการขยายตัวของเขตเมือง รวมถึงการกระจายสัดส่วนของเชื้อเพลิงให้มีความเหมาะสม

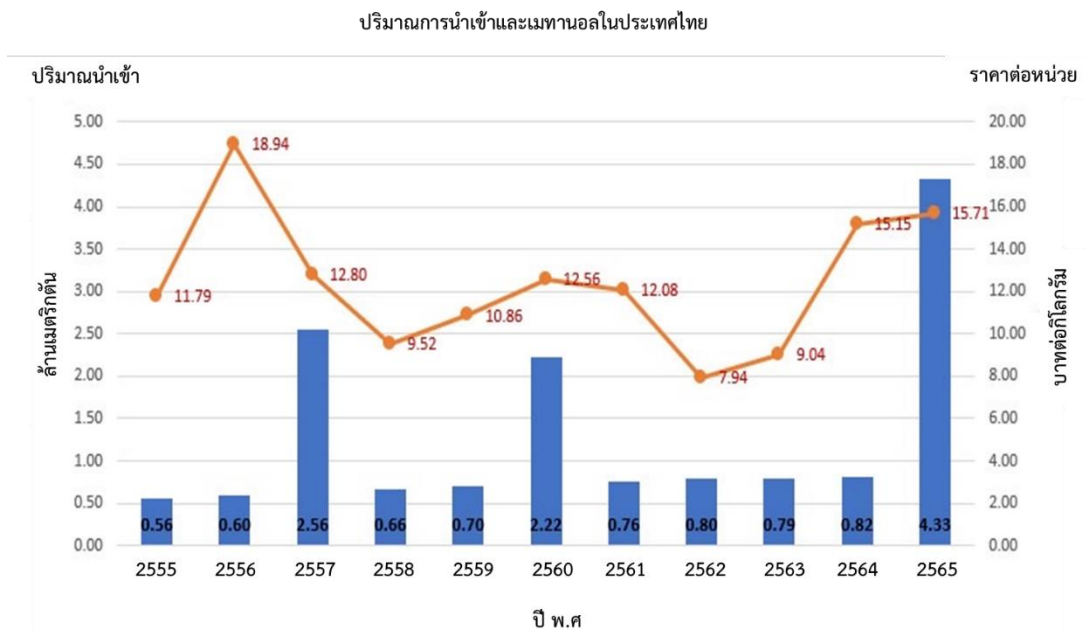
(2) ด้านเศรษฐกิจ (Economy) ที่ต้องคำนึงถึงต้นทุนพลังงานที่มีความเหมาะสมและไม่เป็นอุปสรรคต่อการพัฒนาทางเศรษฐกิจและสังคมของประเทศในระยะยาว การปฏิรูปโครงสร้างราคาเชื้อเพลิงประเภทต่างๆ เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการใช้พลังงานของประเทศอย่างคุ้มค่าและมีประสิทธิภาพ

(3) ด้านสิ่งแวดล้อม (Ecology) เพิ่มสัดส่วนการผลิตพลังงานหมุนเวียนภายในประเทศ และการผลิตพลังงานด้วยเทคโนโลยีประสิทธิภาพสูงเพื่อลดผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมและชุมชน อ้างอิงจากแผนพัฒนาพลังงานทดแทนและพลังงานทางเลือก พ.ศ. 2558 -2579 (Alternative Energy Development Plan: AEDP 2015)

ประกอบกับการส่งเสริมเพื่อให้เกิดธุรกิจในด้าน Bio Circular and Green Economy (BCG) ดังนั้นเพื่อตอบโจทยนโยบายดังกล่าว พบว่าแอลกอฮอล์ 2 ชนิด ที่สามารถผลิตโดยแหล่งวัตถุดิบชีวภาพ สามารถจัดเข้าอยู่ในระบบ BCG ได้ แอลกอฮอล์ชีวภาพชนิดแรกคือ เอทานอล เป็นที่รู้จักกันดีในการผลิตจากแหล่งอ้อย น้ำตาล และมันสำปะหลัง เมื่อทำเอทานอลให้บริสุทธิ์ระดับร้อยละ 99.5 สามารถนำไปทดแทนในเชื้อเพลิงก๊าซโซลีน ในปัจจุบันมีการผลิตและทำการจำหน่ายอย่างกว้างขวางทางการค้าในชื่อของผลิตภัณฑ์ที่หลากหลายแต่ระดับของส่วนผสม อาทิ เช่น น้ำมันเบนซิน 95, เบนซิน 91, E20 และ E85 ซึ่งมีส่วนผสมของเอทานอลบริสุทธิ์ ในระดับร้อยละ 5, 10, 20, และ 85 ตามลำดับ แอลกอฮอล์ชีวภาพชนิดที่สองคือ เมทานอล ซึ่งปัจจุบันยังอยู่ในระดับการวิจัย แต่มีการใช้เมทานอลทางการค้าที่ผลิตจากแหล่งฟอสซิลกันอย่างกว้างขวาง โดยเฉพาะในอุตสาหกรรมผลิตไบโอดีเซล และอุตสาหกรรมตัวทำละลาย ดังนั้นงานวิจัยฉบับนี้จะมุ่งเน้นศึกษาเกี่ยวข้องกับเมทานอลที่ผลิตขึ้นจากแหล่งชีวภาพ หรือไบโอเมทานอล.

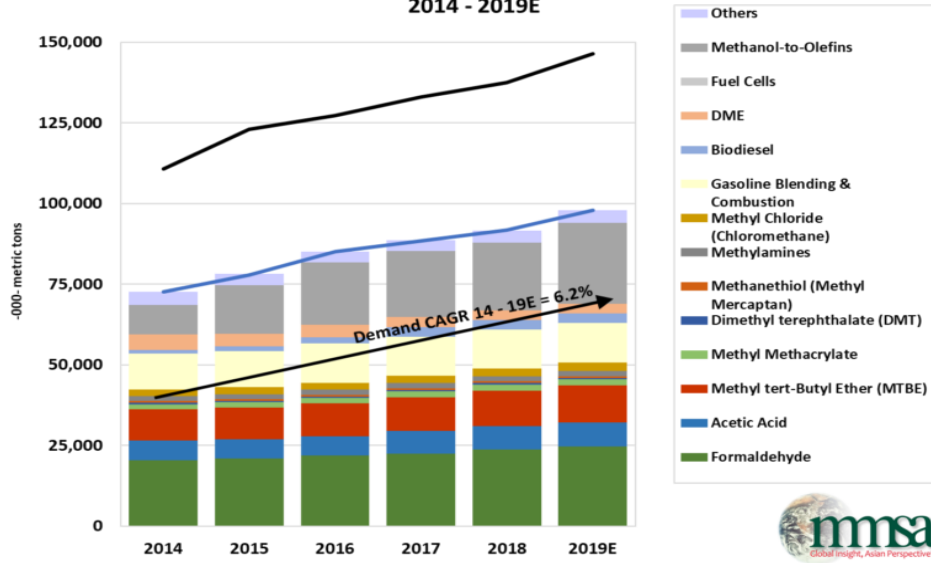
เมทานอล (methanol) เป็นสารประกอบแอลกอฮอล์ที่มีสูตรโมเลกุลคือ ($-CH_3OH$) มีสถานะเป็นของเหลวที่อุณหภูมิห้อง ใส ระเหยง่าย เป็นพิษ มีความหนาแน่นและจุดเดือดต่ำกว่าน้ำ (0.7918 กรัมต่อลูกบาศก์เมตร และ 64.7 องศาเซลเซียส) สามารถเกิดการเผาไหม้ได้อย่างสมบูรณ์ โดยไม่มีเขม่าและให้เปลวไฟสีฟ้า นิยมใช้เป็นตัวทำละลายในอุตสาหกรรม และใช้ในการผลิต

ไบโอดีเซล โดยทั่วไปเมทานอลทางการค้าผลิตขึ้นจากก๊าซธรรมชาติ หรือถ่านหิน สำหรับไบโอมะทานอล (bio-methanol) ถูกนิยามว่า เป็นเมทานอลที่ผลิตจากแหล่งชีวภาพ เช่น ก๊าซชีวภาพ (Biogas) ดังนั้นเมื่อไบโอมะทานอลสามารถผลิตขึ้นจากแหล่งชีวภาพ ที่มีส่วนในความเชื่อมโยงต่อความมั่นคงด้านพลังงานของประเทศ และก๊าซชีวภาพถูกผลิตขึ้นจากวัสดุด้านการเกษตร พบว่าความต้องการใช้เมทานอลภายในประเทศมีปริมาณที่สูงมากขึ้น สอดคล้องกับการสนับสนุนนโยบายด้านพลังงานโดยให้มีการใช้ไบโอดีเซลเป็นส่วนประกอบและถูกวางจำหน่ายในรูปแบบ B5, B7, B10 และ B20 เพื่อทดแทนเชื้อเพลิงดีเซลมากขึ้น ซึ่งไบโอดีเซลนั้นต้องผลิตจากเมทานอล จากรูปที่ 1 แสดงแนวโน้มการนำเข้าเมทานอลเพื่อใช้ภายในประเทศมากขึ้นในแต่ละปี และมีการนำเข้าเมทานอลถึง 0.82 ล้านเมตริกตัน ในปี พ.ศ. 2564 (รายงานวัตถุดิบรายที่เป็นสารเคมี ที่มีการแจ้งนำเข้า-ส่งออก ช่วงเดือนมกราคม - ธันวาคม พ.ศ. 2564) ดังแสดงในรูปที่ 1 การนำเข้าเมทานอลเพื่อใช้ในอุตสาหกรรมภายในประเทศมีการเพิ่มขึ้นและสอดคล้องกับการเพิ่มขึ้นของการใช้งานเมทานอลในโลก เพื่อใช้ในอุตสาหกรรมที่หลากหลาย เช่น ฟอรัมาลดีไฮด์ โอลิฟิน MTBE และไบโอดีเซล เป็นต้น ดังแสดงในรูปที่ 2.



รูปที่ 1. ปริมาณความต้องการเมทานอลและราคาขายต่อหน่วยในประเทศไทย.

MMSA Global Methanol Supply and Demand Balance 2014 - 2019E



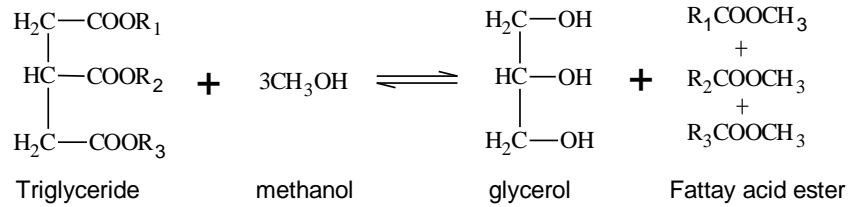
รูปที่ 2. ปริมาณความต้องการเมทานอลในระดับโลก.

1.2 สภาพปัญหา/ความต้องการของกลุ่มเป้าหมายที่จะนำผลงานไปใช้ประโยชน์/ที่จะรับการถ่ายทอด

สำหรับอุตสาหกรรมในประเทศไทยยังไม่มีการผลิตทั้งเมทานอลและการพัฒนาเมทานอลทางชีวภาพ หรือไบโอเมทานอล มีเพียงแต่การวิจัยโดย รุจิรา จิตรหวัง และคณะ (2563) ที่ศึกษาการใช้ก๊าซชีวภาพร่วมกับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในการผลิตไบโอเมทานอลที่กำลังการผลิต 0.025 ลิตรต่อวัน จากนั้น มุกระวี มณีวุฒิวรสกุล (2560) ได้ริเริ่มการนำกลีเซอรอลดิบที่ยังไม่ผ่านการทำให้บริสุทธิ์มาเป็นวัตถุดิบโดยตรง ในการผลิตเมทานอลผ่านกระบวนการสังเคราะห์เมทานอลจากกลีเซอรอลโดยตรง ต่อมา รุจิรา จิตรหวัง และคณะ (2557) ได้พัฒนาการสังเคราะห์เมทานอลโดยผ่านกระบวนการรีฟอร์มมิงที่ระดับ 1 ลิตรต่อวัน ตามลำดับ.

การใช้งานของเมทานอลในอุตสาหกรรมในประเทศไทยมีการใช้โดยตรง คือ นำไปใช้เป็นตัวทำละลาย เช่น อุตสาหกรรมสี สารทำความสะอาด อุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ เป็นต้น สำหรับการใช้งานทางอ้อม คือ การนำเมทานอลไปร่วมทำปฏิกิริยาเพื่อก่อให้เกิดสารตัวใหม่ อาทิ เมทานอลถูกใช้งานในกระบวนการผลิตไบโอดีเซล การเปลี่ยนไตรกลีเซอไรด์ที่เป็นองค์ประกอบหลักในน้ำมันพืชให้กลายเป็นสารเอสเทอร์ของกรดไขมัน ด้วยกระบวนการทรานเอสเทอริฟิเคชัน (Transesterification) ร่วมกับแอลกอฮอล์ เช่น เมทิลแอลกอฮอล์ หรือเอทิลแอลกอฮอล์ โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์ หรือโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ เพื่อให้การเกิดปฏิกิริยาเป็นไปได้อย่างสมบูรณ์ใน

สภาวะที่ไม่รุนแรง (ความดันและอุณหภูมิต่ำ) นอกจากไบโอดีเซลที่เป็นผลิตภัณฑ์หลักแล้วในกระบวนการยังได้กลีเซอรอลเป็นผลิตภัณฑ์รองอีกด้วย ดังแสดงในรูปที่ 3.

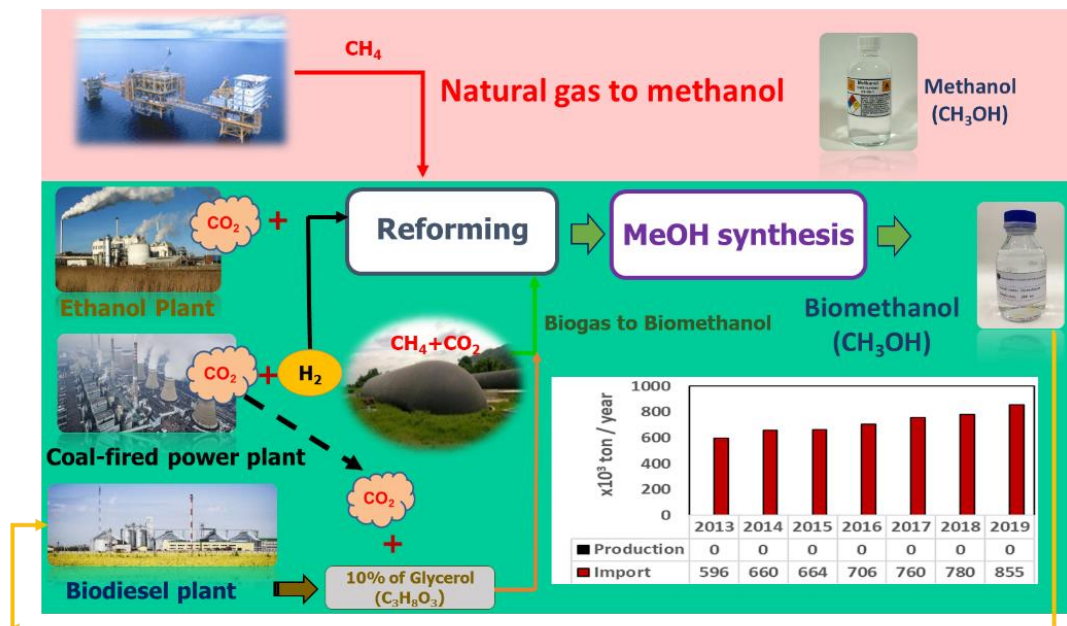


ที่มา: Nda-Umar *et al.* (2019)

รูปที่ 3. ปฏิกิริยาการผลิตไบโอดีเซล.

จากสมการชี้ให้เห็นว่า ไตรกลีเซอไรด์ (น้ำมันดิบ) จำนวน 1 โมล มีความต้องการเมทานอล 3 โมล ในทางทฤษฎีเพื่อทำให้เกิดไบโอดีเซล 3 โมล และกลีเซอริน 1 โมล.

ศักยภาพของแหล่งวัตถุดิบทางชีวภาพของอุตสาหกรรมชีวภาพอื่นๆ สามารถแสดงให้เห็นแหล่งวัตถุดิบที่สามารถนำมาผลิตไบโอเมทานอลได้ เช่น ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ร่วมกับเอทานอลจากอุตสาหกรรมการผลิตเอทานอล ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ร่วมกับก๊าซไฮโดรเจนจากอิเล็กโทรไลซิสของโรงไฟฟ้าถ่านหิน เป็นต้น ไบโอเมทานอลที่ผลิตได้นี้มีส่วนประกอบหลักเป็นเมทานอลมากกว่าร้อยละ 95 เมื่อนำไปผ่านการทำให้บริสุทธิ์จะสามารถนำเข้าทดแทนเมทานอลทางการค้าที่ผลิตจากเชื้อเพลิงฟอสซิลได้ ดังแสดงในรูปที่ 4.

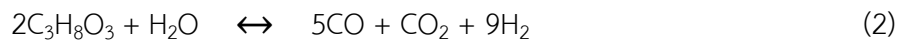
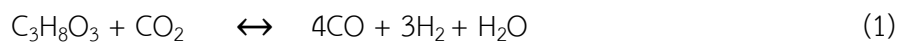


รูปที่ 4. กระบวนการความเชื่อมโยงแหล่งวัตถุดิบทางชีวภาพหลากหลายที่สามารถแปรรูปเป็นไบโอเมทานอล เปรียบเทียบกับเมทานอลทางการค้า.

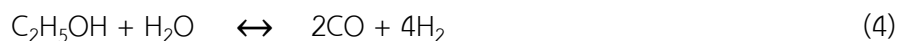
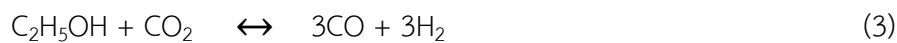
สำหรับเทคโนโลยีที่ใช้ในการศึกษาเป็นเทคโนโลยีภายใต้สิทธิบัตร ของสถาบันวิจัย วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย (วว.) โดยปฏิกิริยาของการแปรเปลี่ยนวัตถุดิบเหล่านี้ เป็นไบโอเมทานอลนั้นการดำเนินไปของปฏิกิริยาถูกแบ่งเป็น 3 ขั้นตอน ประกอบด้วย 1) ปฏิกิริยา รีฟอร์มมิงวัตถุดิบ เอทานอล กลีเซอรอล ก๊าซชีวภาพ ด้วยไอน้ำเพื่อได้รับก๊าซสังเคราะห์ 2) ปฏิกิริยา รีเวอร์สวอเตอร์แก๊สชิฟ เพื่อปรับสภาพก๊าซสังเคราะห์ และ 3) ปฏิกิริยาสังเคราะห์เมทานอลโดยการ เปลี่ยนก๊าซสังเคราะห์ที่ปรับสภาพแล้วเป็นไบโอเมทานอล ดังแสดงในสมการที่ (1) ถึง (9).

ขั้นตอนที่ 1: ปฏิกิริยารีฟอร์มมิง

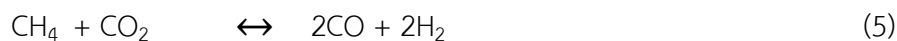
กลีเซอรอลดิบ (Glycerol, $C_3H_8O_3$)



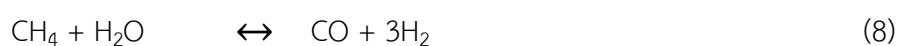
เอทานอล (Ethanol, C_2H_5OH)



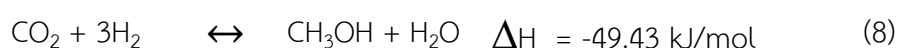
ก๊าซชีวภาพ (Biogas, $CH_4 + CO_2$)



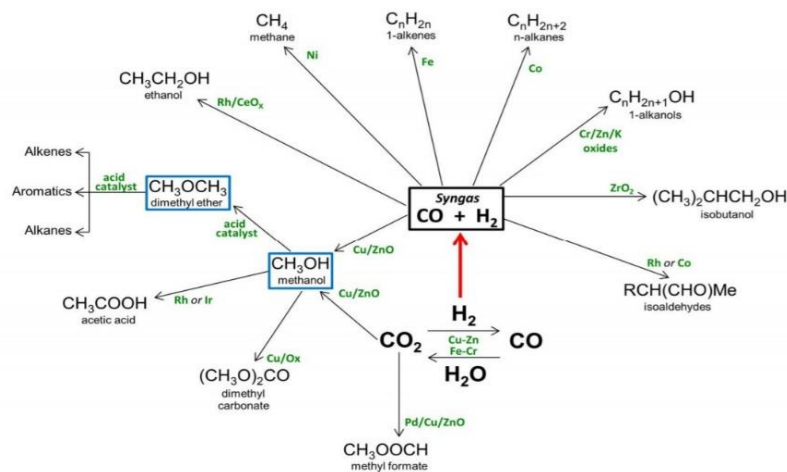
ขั้นตอนที่ 2: ปฏิกิริยารีเวอร์สวอเตอร์แก๊สชิฟ (Reverse Water Gas Shift, RWGS)



ขั้นตอนที่ 3: ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน/สังเคราะห์เมทานอล (Hydrogenation/Methanol synthesis)



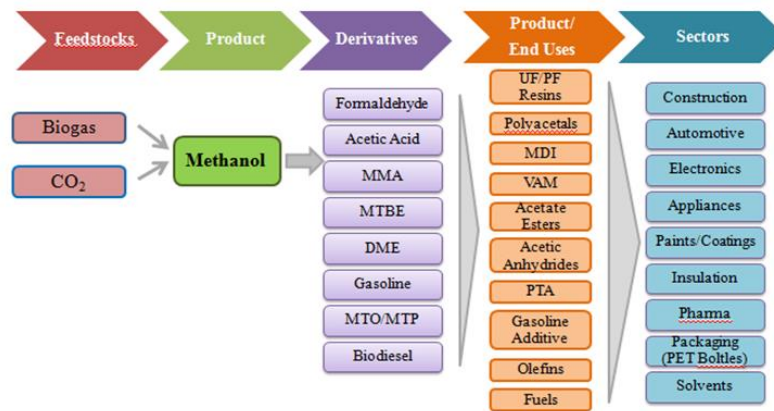
คุณภาพของผลิตภัณฑ์ไบโอเมทานอลจะเป็นไปตามสมการที่ 8 และ 9 ซึ่งถูกกำหนดด้วย ปฏิกิริยาขั้นตอนสุดท้าย แต่อย่างไรก็ตาม การเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงสามารถเกิดขึ้นได้ซึ่งขึ้นอยู่กับว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ หรือสภาวะของปฏิกิริยาที่ดำเนินการ มีงานวิจัยของ Lope *et.al.* (2019) แสดงให้เห็นว่าก๊าซสังเคราะห์ CO และ H_2 สามารถแปรเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์ที่หลากหลาย ดังแสดงในรูป ที่ 5.



ที่มา: Lope *et. al.* (2019)

รูปที่ 5. แนวทางการเกิดสารประกอบอินทรีย์ที่สามารถผลิตได้ผ่านปฏิกิริยาจากก๊าซสังเคราะห์ภายใต้ตัวเร่งเร่งปฏิกิริยา.

คุณภาพและความบริสุทธิ์ของไบโอเมทานอลที่จะนำไปทดแทนเมทานอลทางการค้านี้มีความสำคัญ เนื่องจากเมทานอลสามารถนำเข้าสู่อุตสาหกรรมกลางน้ำและต้นน้ำในการสร้างผลิตภัณฑ์ที่หลากหลาย ดังแสดงในรูปที่ 6.



รูปที่ 6. ห่วงโซ่คุณค่าไบโอเมทานอล.

ดังนั้น แต่ละอุตสาหกรรมอาจต้องการความบริสุทธิ์และองค์ประกอบสิ่งเจือปนในเมทานอลที่แตกต่างกัน อย่างไรก็ตาม คุณภาพเมทานอลทางการค้าถูกกำหนดมาตรฐานไว้ ดังแสดงในตารางที่ 1 และในงานวิจัยนี้จะมุ่งเน้นคุณภาพทางการค้าของผลิตภัณฑ์เมทานอลที่ได้รับจากการใช้วัตถุดิบก๊าซชีวภาพเพื่อผลิตไบโอเมทานอล และทำการเทียบเคียงกับที่ใช้ในอุตสาหกรรมไบโอดีเซลเป็นหลัก เบื้องต้นพบว่า ผลิตภัณฑ์ไบโอเมทานอลดิบที่ออกจากกระบวนการมีคุณภาพยังไม่เป็นไปตามข้อกำหนดทางการค้า ดังแสดงในรูปที่ 7 และสามารถเปรียบเทียบได้ ดังแสดงในตารางที่ 1 เมื่อเทียบเคียงกับเมทานอลทางการค้าสำหรับอุตสาหกรรมไบโอดีเซล.



(ก)



(ข)

รูปที่ 7. ผลิตภัณฑ์เมทานอลทางการค้า (ก) และ ผลิตภัณฑ์ไบโอเมทานอล วว. (ข).

ตารางที่ 1. ค่ามาตรฐานของผลิตไบโอเมทานอลเทียบกับค่ามาตรฐานของเมทานอลทางการค้า

รายการ	หน่วย	ค่ามาตรฐาน	ผลการทดสอบไบโอเมทานอล
รูปลักษณะ	-	ใส และปราศจากสารแขวนลอย	ใส และปราศจากสารแขวนลอย
ความบริสุทธิ์	ร้อยละ (นอร์มัลไลเซชัน)	ขั้นต่ำ 99.85	96
แอสีโตน	มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม	ขั้นสูง 30	90
เอทานอล	มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม	ขั้นสูง 50	1,200
สี	หน่วยของน้ำมันปาล์ม	ขั้นสูง 5	0.49
สารที่สลายเป็นคาร์บอน	Pt-Cpo scale	ขั้นสูง 30	<50
น้ำ	ร้อยละ (น้ำหนักต่อน้ำหนัก)	ขั้นสูง 0.1	4
ความถ่วงจำเพาะ	กรัมต่อมิลลิลิตร	0.791-0.793	0.798
ค่าเวลาเปอร์แมงกาเนต	นาที	ขั้นต่ำ 60	57
คลอไรด์	มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม	ขั้นสูง 0.5	-
ปริมาณเหล็ก	มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม	ขั้นสูง 0.1	-
สารไม่ระเหย	มิลลิกรัมต่อลิตร	ขั้นสูง 8	3
กรด หรือกรดแอสีติก	ร้อยละ (น้ำหนักต่อน้ำหนัก)	ขั้นสูง 30	0.054
ซัลเฟอร์	มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม	ขั้นสูง 0.5	-
ไฮโดรคาร์บอน	-	-	-
ช่วงการกลั่นที่ 760	องศาเซลเซียส	ขั้นสูง 1.0 ถึง 64.6 ±	-
มิลลิเมตรปรอท		0.1	

จากตารางที่ 1 พบว่า คุณสมบัติขององค์ประกอบของเมทานอลมีค่าต่ำกว่ามาตรฐาน น้ำและ สารประกอบอินทรีย์ที่สำคัญ เอทานอล และแอสีโตน มีค่าสูงเกินค่ามาตรฐานทางค่า ดังนั้น กระบวนการปรับปรุงคุณภาพของไบโอเมทานอลจึงมีความจำเป็น ทีมงานวิจัยจึงได้จัดทำการศึกษาเพื่อ ปรับปรุงคุณภาพไบโอเมทานอล โดยเน้นการปรับปรุงใน 2 ลักษณะ ประกอบด้วย 2 ขั้นตอน คือ (1) การปรับปรุงกระบวนการสังเคราะห์ไบโอเมทานอลโดยการปรับสภาวะดำเนินการของกระบวนการ ผลิตไบโอเมทานอล และ (2) ปรับปรุงคุณภาพผลิตภัณฑ์หลังกระบวนการผลิต เช่น กระบวนการกลั่น (Distillation) หรือกระบวนการดูดซับด้วยโมเลกุลาร์ ซีฟ (Molecular Sieve).

1.3 วัตถุประสงค์ของโครงการ

1.3.1 เพื่อพัฒนาคุณภาพผลิตภัณฑ์ไบโอเมทานอลให้เทียบเท่าเมทานอลทางการค้าที่ใช้ใน อุตสาหกรรมผลิตไบโอดีเซล

1.3.2 เพื่อศึกษาความบริสุทธิ์ของผลิตภัณฑ์ไบโอเมทานอลโดยการปรับสภาวะของกระบวนการ ผลิตในส่วนของคุณสมบัติ และความดัน สัดส่วนก๊าซสารตั้งต้น และสัดส่วนองค์ประกอบในตัวเร่ง ปฏิกริยา

1.3.3 เพื่อศึกษากระบวนการดูดซับทางเคมีโดยใช้ Molecular sieve เพื่อให้ได้มาซึ่งผลิตภัณฑ์ ไบโอเมทานอลมีคุณสมบัติเป็นไปตามข้อกำหนดของอุตสาหกรรมไบโอดีเซล

1.4 ขอบเขตของโครงการ

โครงการพัฒนาคุณภาพผลิตภัณฑ์ไบโอเมทานอลให้เทียบเท่าเมทานอลทางการค้าที่ใช้ใน อุตสาหกรรมผลิตไบโอดีเซล ทำการศึกษาแนวทางการทำให้ผลิตภัณฑ์ไบโอเมทานอลมีความบริสุทธิ์ สูงมากขึ้นเพื่อให้มีคุณสมบัติเทียบเคียงตรงตามคุณลักษณะของเมทานอลที่ใช้ในการค้าได้ และเพื่อ เป็นข้อมูลในการต่อยอดการผลิตไบโอเมทานอลให้มีคุณภาพตามมาตรฐานในระดับอุตสาหกรรม.

1.5 การทบทวนวรรณกรรม

1.5.1 ทฤษฎี สมมติฐาน

การสังเคราะห์เมทานอลชีวภาพสามารถสังเคราะห์ได้จากก๊าซชีวภาพ (Biogas) หรือสาร ชีวมวลโดยผ่านกระบวนการ ดังนี้ Gasification, Reforming, Bio-synthesis, Electrolysis, Pyrolysis และ Photo electrochemical เป็นต้น อ้างอิงจากงานวิจัย Lope *et al.* (2014) และ Maria *et al.* (2014) โครงการวิจัยนี้ภายใต้ความสำเร็จของ วว. คือ การพัฒนาผลิตภัณฑ์ไบโอเมทา นอลที่ผลิตจากก๊าซชีวภาพร่วมกับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ดังแสดงในสมการที่ 1-5 Maria *et al.* (2014) ซึ่งแบ่งเป็น 2 กระบวนการหลัก คือ กระบวนการรีฟอร์มมิงมีเทน (CH_4 reforming) แบบ

Dry Reforming (1) และ Steam Reforming (2) เพื่อผลิตก๊าซสังเคราะห์ (Synthesis gas) ที่ประกอบด้วย ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) และก๊าซไฮโดรเจน (H₂) เพื่อใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตไบโอเมทานอลต่อไป ดังแสดงในสมการที่ 10-14.



1.5.1.1 แนวทางการปรับปรุงคุณภาพ

จากผลการวิเคราะห์องค์ประกอบผลิตภัณฑ์ไบโอเมทานอลดิบตามค่าที่มาตรฐานกำหนด ดังแสดงในตารางที่ 1 ยังคงมีบางค่าที่ไม่ผ่านมาตรฐาน จากนั้นจึงนำผลิตภัณฑ์ไบโอเมทานอลที่ได้จากการทดลองไปทำการระเหย (Evaporation) เพื่อให้ผลิตภัณฑ์ไบโอเมทานอลมีความบริสุทธิ์มากขึ้น ผลการวิเคราะห์จากบริษัทจาก บริษัท เอสจีเอส (ประเทศไทย) จำกัด ดังแสดงในตารางที่ 2.

ตารางที่ 2. องค์ประกอบผลิตภัณฑ์ไบโอเมทานอลที่ผ่านการทำให้บริสุทธิ์ด้วยเครื่อง Evaporator

รายการ	หน่วย	ค่ามาตรฐาน	ผลการทดสอบ ไบโอเมทานอล
ความบริสุทธิ์	ร้อยละ (นอร์มัลไลเซชัน)	ขั้นต่ำ 99.85	99.84
แอสีโตน	มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม	ขั้นสูง 30	16.00
เอทานอล	มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม	ขั้นสูง 50	913
น้ำ	ร้อยละ (น้ำหนักต่อน้ำหนัก)	ขั้นสูง 0.1	1.89
ค่าเวลาเปอร์แมงกานัต	นาที	60	<60
คลอไรด์	มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม	ขั้นสูง 0.5	<0.25
ปริมาณเหล็ก	มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม	ขั้นสูง 0.1	<0.01

จะเห็นได้ว่า เมื่อนำไบโอเมทานอลดิบที่ได้จากกระบวนการไประเหยจะสามารถทำให้สารระเหย หรือโลหะหนักบางชนิดลดลง เช่น แอสีโตน คลอรีน และโลหะหนัก (Total Iron) แต่ปริมาณน้ำและเอทานอลยังคงไม่ต่างจากก่อนการนำผลิตภัณฑ์ไประเหย ค่าที่ได้ยังไม่ผ่านคุณภาพมาตรฐานกำหนดครบทุกรายการ ดังนั้น จึงมีแนวทางการปรับปรุงคุณภาพเป็น 2 วิธี ดังนี้ (1) ปรับปรุงกระบวนการผลิต (2) ปรับปรุงคุณภาพผลิตภัณฑ์ไบโอเมทานอลหลังกระบวนการผลิตเพื่อแยกน้ำเอทานอลและสิ่งเจือปนอื่นๆ ออกจากไบโอเมทานอลให้ได้มากที่สุดเพื่อให้ได้ตามที่มาตรฐานกำหนด.

1.5.1.2 ปรับปรุงกระบวนการผลิต

จากที่ได้กล่าวไปข้างต้น ไบโอมethanolจากงานวิจัยนี้เป็นเมทานอลที่สังเคราะห์จากแหล่งชีวภาพ (ก๊าซชีวภาพ) โดยขั้นตอนหลักๆ จะประกอบด้วย 2 ขั้นตอน (1) กระบวนการรีฟอร์มมิงก๊าซมีเทน เป็นก๊าซสังเคราะห์ภายใต้ตัวเร่งปฏิกิริยากลุ่มนิกเกิล ความดันบรรยากาศ และอุณหภูมิประมาณ 700 องศาเซลเซียส (2) กระบวนการไฮโดรจีเนชันเพื่อผลิตเมทานอล ที่ต้องอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยากลุ่มคอปเปอร์ซิงออกไซด์อะลูมินา โดยใช้ความดันประมาณ 40 บาร์ และอุณหภูมิช่วง 170-200 องศาเซลเซียส จะเห็นได้ว่ากระบวนการยังสามารถปรับแต่งเพื่อให้ผลิตภัณฑ์เลือกเกิดเฉพาะเมทานอลมากที่สุด โดยองค์ประกอบของก๊าซในสารตั้งต้นมีผลต่อปริมาณของผลิตภัณฑ์ จากงานวิจัยของ Tamnitra *et al.* (2018) ที่ได้ศึกษาผลกระทบของปริมาณ CO₂ พบว่าที่ CO₂ มากกว่าร้อยละ 25 จะส่งผลให้ไบโอมethanolมีปริมาณน้ำเจือปนร้อยละ 4-10 จากข้อมูลงานวิจัยของ Lopez *et al.* (2017) กล่าวว่า เมทานอลสามารถทำปฏิกิริยากับก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) โดยผ่านกระบวนการ carbonylation and esterification จนเกิดเป็น methyl acetate จากนั้นเติมก๊าซไฮโดรเจนจะสามารถเกิดเป็นเมทานอลและเอทานอลได้ และจากโอกาสของก๊าซสังเคราะห์ที่สามารถผลิตเอทานอลกรดแอซีติก Lope, *et. al.* (2019) ซึ่งหากใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสัดส่วนของซิงค์ (Zn) จะทำให้ก๊าซสังเคราะห์สามารถทำปฏิกิริยาภายใต้ตัวเร่งกลุ่มซิงค์ออกไซด์เกิดเป็นแอลกอฮอล์อื่น เช่น เอทานอลได้ และก๊าซสังเคราะห์ที่เปลี่ยนเป็นเมทานอลจะสามารถเกิดต่อเนื่องไปเป็นกรดแอซีติก (CH₃COOH) ได้ (ภายใต้ตัวเร่งปฏิกิริยา กลุ่ม Rh/Ir) และเมื่อกรดแอซีติก (CH₃COOH) รวมตัวกับกรดฟอร์มิก (HCOOH) จะสามารถเกิดเป็นแอซีโตน (C₃H₆O) ดังนั้นจึงจำเป็นต้องมีการศึกษาเพิ่มเติมในส่วนของสถานะดำเนินการ อาทิ อุณหภูมิ ความดัน สัดส่วนสารตั้งต้น และองค์ประกอบในตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อควบคุมการเกิดปฏิกิริยาให้สามารถเลือกเกิดเมทานอลได้ดีที่สุดและเกิดผลิตภัณฑ์ข้างเคียงน้อยที่สุด.

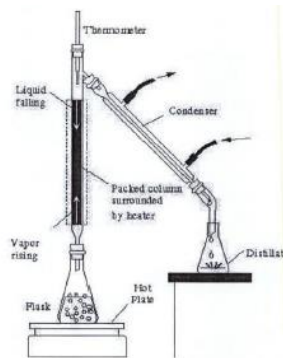
1.5.1.2.1 ปรับปรุงคุณภาพผลิตภัณฑ์ไบโอมethanolหลังกระบวนการผลิต

กระบวนการปรับปรุงคุณภาพผลิตภัณฑ์ไบโอมethanolให้มีความบริสุทธิ์อาศัยหลักการแยกสาร ดังนี้

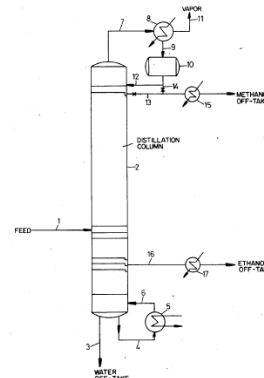
(1) การกลั่นลำดับส่วน (Fractional distillation)

การกลั่นคือกระบวนการที่ให้ความร้อนแก่ของเหลวเพื่อให้ระเหยกลายเป็นไอ เมื่อไอได้รับความเย็นก็จะควบแน่นเปลี่ยนเป็นของเหลวไหลลงสู่ภาชนะที่รองรับของเหลวที่กลั่นได้นี้เรียกว่า ของเหลวกลั่น (Distillate หรือ Condensate) ส่วนของเหลวที่ยังเหลืออยู่ในภาชนะที่ให้ความร้อนเรียกว่า ของเหลวตกค้าง (Residue) การกลั่นเป็นกระบวนการที่ใช้กันอย่างแพร่หลายในการทำให้ของเหลวบริสุทธิ์ขึ้น การกลั่นลำดับส่วนเหมาะสำหรับกลั่นแยกของเหลวที่มีจุดเดือดใกล้เคียงกัน ซึ่งการกลั่นแบบธรรมดาเพียงครั้งเดียวจะได้สารไม่บริสุทธิ์ เช่น การกลั่นน้ำผสมกับเอทานอลต้องทำการ

กลั่นแบบธรรมดาซ้ำหลายๆ ครั้ง จะทำให้สิ้นเปลืองค่าใช้จ่าย และใช้เวลานาน จึงได้นำไปกลั่นในคอลัมน์ลำดับส่วน หรือในหอกลั่น ดังแสดงในรูปที่ 8.



(ก)



(ข)

ที่มา: Cifre and Badr (2007) และ Holmen (2009)

รูปที่ 8. การกลั่นลำดับส่วน (ก) และ หอกลั่น (Distillation column) (ข).

หอกลั่น (Distillation of column)

การออกแบบหอกลั่นนั้นขึ้นอยู่กับชนิดของการแยกสารผสม แบ่งเป็น (1) หอกลั่นแบบ Batch การกลั่นแบบกะนี้ จะป้อนสารเข้าไปครั้งเดียวและให้ความร้อนเพื่อทำการกลั่น (2) หอกลั่นแบบต่อเนื่อง (Continuous Column) การกลั่นแบบนี้จะป้อนสารเข้าอย่างต่อเนื่อง เหมาะสำหรับสารที่มีอัตราการทะลุผ่านสูง และมีสาร 2 องค์ประกอบ แบ่งได้ดังนี้

แบ่งตามชนิดสารป้อน

- binary column สารป้อนที่ใช้จะมี 2 องค์ประกอบ เท่านั้น
- multi-component column สารป้อนที่ใช้จะมีมากกว่า 2 องค์ประกอบ

แบ่งตามจำนวนผลิตภัณฑ์

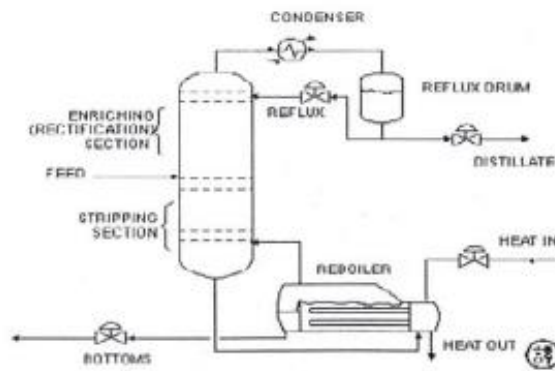
- multi-product column จะได้ผลิตภัณฑ์มากกว่า 2 ชนิด

แบ่งตามชนิดคอลัมน์

- tray column
- packed column

หอกลั่นมีหลายส่วนประกอบที่สำคัญ ดังแสดงในรูปที่ 9 โดยแต่ละส่วนทำงานต่างกัน ซึ่งประกอบด้วย

- reboiler ใช้ในการต้มกลั่นเพื่อทำให้สารผสมกลายเป็นไอ
- condenser ใช้สำหรับควบแน่นไอให้กลายเป็นของเหลว
- reflux drum มีส่วนช่วยให้การแยกสารผสมมีประสิทธิภาพดีขึ้น



รูปที่ 9. ส่วนประกอบที่สำคัญของหอกลั่น.

กระบวนการกลั่นเริ่มจากของเหลวที่ป้อนเข้าสู่กระบวนการกลั่นที่ทราบความเข้มข้นของสารที่ป้อน และส่วนใหญ่ขึ้นในการป้อนสารนั้น เมื่อทำการกลั่นสารที่ระเหยง่ายขึ้นไปทางด้านบนของหอกลั่น ดังนั้นร้อยละของสารที่ระเหยง่ายจะมีมากด้านบนของหอกลั่น ส่วนของเหลวที่ยังไม่ระเหยจะไหลลงสู่ด้านล่างของหอกลั่นเพื่อทำการกลั่นซ้ำอีกครั้ง.

การกลั่นแบบรีฟลักซ์ (Reflux still)

เป็นกระบวนการกลั่นแยกคั้นผลิตภัณฑ์ยอดหอให้กลายเป็นของเหลวกลับไปยังหออีกครั้งหนึ่ง โดยการติดตั้งวัสดุตัวกลางเข้าไปในคอลัมน์ (packed column) ในตำแหน่งระหว่างเครื่องควบแน่นกับหม้อต้ม เมื่อไอร้อนไหลผ่านวัสดุตัวกลางในคอลัมน์จะทำให้เกิดการควบแน่นและหยดกลับลงไปยังหม้อต้ม ของเหลวที่เกิดการควบแน่นและหยดกลับ (Reflux liquid) นี้จะช่วยให้ไอมีความบริสุทธิ์มากขึ้น และเพิ่มความเข้มข้นมากขึ้น หากวัสดุตัวกลางในคอลัมน์ยิ่งยาวมากเท่าไรของเหลวที่หยดย้อนกลับก็จะเพิ่มมากขึ้นผลผลิตที่ได้ก็จะบริสุทธิ์มากยิ่งขึ้นตามไปด้วย.

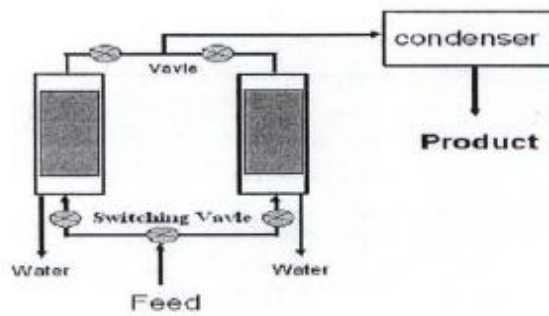
เนื่องจากเมทานอลจุดเดือด 64.7 องศาเซลเซียส เป็นสารและเป็นแอลกอฮอล์ที่มีความใกล้เคียงกับเอทานอล จุดเดือด 78.2 องศาเซลเซียส ดังนั้นข้อมูลด้านการวิจัยของการแยกสารสององค์ประกอบระหว่างเอทานอลกับน้ำ อาจใช้เป็นแนวทางของการทำความบริสุทธิ์ของเมทานอลที่มีน้ำเจือปนได้ ตัวอย่างการแยกสารสององค์ประกอบ น้ำและเอทานอล ดังแสดงในตารางที่ 3.

ตารางที่ 3. การเปรียบเทียบกระบวนการแยกน้ำออกจากเอทานอล

กระบวนการแยกน้ำออก จากเอทานอล	ประเภท กระบวนการ	ความเข้มข้นเอทานอลที่ได้ (ร้อยละโดยปริมาตร)	ลักษณะกระบวนการ/ การลงทุน
การกลั่นจากพลังงาน แสงอาทิตย์	การกลั่นแบบไม่มี รีฟลักซ์	66-78	ต้นทุนการกลั่น 8.29 บาทต่อลิตร (จ. จิตติ พานิชกุล 2548)
การกลั่นแบบรีฟลักซ์	การกลั่นแบบมี รีฟลักซ์	80-94.4	กระบวนการง่าย การลงทุนต่ำ
การกลั่นลำดับส่วน	การกลั่นแบบมี รีฟลักซ์	95 ขึ้นไป	การลงทุนสูง ใช้ในโรงงาน อุตสาหกรรม (ชนิดพล 2553)
การกลั่นด้วยการเติมสาร ตัวที่ 3	ใช้สารประกอบ ดูดซับน้ำ	99.5	มีสารพิษเจือปน (Raragnani <i>et al.</i> 2010)
กระบวนการโมเลกุลาร์ ซีฟ	ใช้สารประเภท ซีโอไลต์ดูดซับน้ำ	99.5	การลงทุนสูงและต้องเปลี่ยนสาร ซีโอไลต์ทุกๆ 5 ปี (จิระเดช ฮา ยุกต์ 2546 และชนิดพล 2553)
เมมเบรนโดยขบวนการ เพอแวนเพอเรชัน	ใช้เยื่อเมมเบรน เลือกผ่านน้ำออก จากเอทานอล	99.5	กระบวนการยุ่งยากและการ ลงทุนสูง (นิรชร ชูติเนตร 2552 และ ชนิดพล 2553)

(2) การดูดซับน้ำจากสารละลายโดยใช้หอดูดซับแบบสลับความดัน (Pressure Swing Absorption)

วิธีดูดซับด้วยหอดูดซับสลับความดันถูกนำไปใช้กับการแยกน้ำออกจากเอทานอล หลักการคือ จะใช้ 2 หอทำงาน สลับกัน ในหอกลั่นแรกไอของเอทานอลความบริสุทธิ์น้อยกว่าร้อยละ 95 สามารถผ่านเข้ามาในหอดูดซับที่มีความดันสูงและอุณหภูมิสูง (สูงกว่าจุดควบแน่น) ไอน้ำจะถูกดูดซับโดยตัวดูดซับที่เป็นของแข็งมีโครงสร้างเป็นรูพรุนขนาดเล็ก โดยน้ำจะไปเกาะบนผิวตัวดูดซับ สารดูดซับที่นิยมใช้กันในปัจจุบันคือซีโอไลต์ ส่วนไอระเหยของเอทานอลจะผ่านเลยออกจากตัวดูดซับและถูกควบแน่น กลั่นตัวเป็นของเหลวไปเป็นผลิตภัณฑ์เอทานอลบริสุทธิ์ สำหรับหอที่ดูดซับน้ำจนอิ่มตัวจะถูกนำไปลดความดันเพื่อให้ น้ำที่ดูดซับบนผิวของตัวดูดซับระเหยกลายเป็นไอออกไป ทำให้หอดูดซับที่ระเหยน้ำออกไปแล้วจะสามารถนำกลับมาใช้สลับกันไปเป็นวัฏจักร (ดังแสดงในรูปที่ 10) Cifre and Badr (2007) และ Holmen (2009).



รูปที่ 10. การดูดซับน้ำจากสารละลายเอทานอลในสถานะไอ โดยใช้หอดูดซับแบบสลับความดัน.

จากหลักการข้างต้นความแตกต่างของขนาดโมเลกุลสารที่ต้องการแยก และขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของตัวดูดซับ นำมาซึ่งการใช้เทคนิคการใช้สารดูดซับในการทำ ความบริสุทธิ์ไปโอเมทานอล กลุ่มนักวิจัยจึงมีสมมุติฐาน นำแบบการกลั่นแบบพิเศษโดยใช้การดูดซับน้ำจากสารละลายไปโอเมทานอล โดยใช้หอดูดซับแบบสลับความดันเพื่อแยกน้ำออกจากผลิตภัณฑ์ โดยเมื่อพิจารณาถึงขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของโมเลกุลเมทานอล (3.3 อังสตรอม) และน้ำ (2.6 อังสตรอม) (ดังแสดงในตารางที่ 4) ที่สามารถแยกจากกันได้โดยใช้ Molecular sieves ชนิด 3A ที่มีคุณสมบัติในการดูดซับสารที่มีขนาดเล็กกว่า 3 อังสตรอม ซึ่ง Molecular sieves ชนิด 3A มีคุณสมบัติในการดูดซับน้ำรายละเอียดดังแสดงในตารางที่ 5 และประกอบกับข้อมูลทางการค้าของ Molecular sieves ชนิด 3A ที่มีการประยุกต์ใช้งานโดยทั่วไป ในด้านการดูดซับน้ำ (drying) ในสารพวกแอลกอฮอล์ที่มีขั้วสูง เช่น เอทานอล เมทานอล และสามารถแยกน้ำออกจากพวก Unsaturated Hydrocarbon เช่น เอทิลีน โพรพิลีน และบิวทาไดอีน เป็นต้น.

การแยกของผสมระหว่างเมทานอลกับเอทานอลจะทำได้โดยอาศัยหลักการความแตกต่างของขนาดโมเลกุลที่ขนาดเอทานอล (4.4 อังสตรอม), เมทานอล (3.3 อังสตรอม) โดยทำการแยกต่อเนื่องมายังขั้นที่ 2 หลัก จากแยกน้ำออกจากเมทานอลแล้วโดยใช้ Molecular Sieve ชนิด 4A เพื่อเพิ่มความบริสุทธิ์ให้กับผลิตภัณฑ์ไปโอเมทานอล.

ตารางที่ 4. ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางวิกฤติ

โมเลกุล	ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางวิกฤติ
น้ำ	2.6
ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์	3.3
ไฮโดรเจนซัลไฟด์	3.6
เมทานอล	3.6
เอทิลีน	3.9
โพรพิลีน	4.5

ตารางที่ 5. ชนิดและการประยุกต์ใช้โมเลกุลลาร์ซีฟ

ชนิด	การดูดซับโมเลกุล	การไม่ดูดซับโมเลกุล
3A	โมเลกุลที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางที่มีขนาดน้อยกว่า 3 อังสตรอม รวมทั้ง น้ำ และแอมโมเนีย	โมเลกุลที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางมากกว่า 3 อังสตรอม (อีเทน)
4A	โมเลกุลที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางที่มีขนาดน้อยกว่า 4 อังสตรอม รวมถึงเอทานอล ไฮโดรเจนซัลไฟด์ คาร์บอนไดออกไซด์ ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ เอทิลีน อีเทน และก๊าซปิโตรเลียมเหลว	โมเลกุลที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางมากกว่า 4 อังสตรอม (โพรเพน)
5A	โมเลกุลที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางที่มีขนาดน้อยกว่า 5 อังสตรอม รวมถึง บิวทานอล บิวเทน และ โพรเพน	โมเลกุลที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางมากกว่า 5 อังสตรอม (โพรเพน สารประกอบไอโซ 4-คาร์บอนริง)
13X	โมเลกุลที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางที่มีขนาดน้อยกว่า 8 อังสตรอม รวมถึง เบนซีน และโทลูอีน	โมเลกุลที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางมากกว่า 8 อังสตรอม

1.5.1.3 เทคนิคการวิเคราะห์ไบโอเมทานอลและสารเจือปนอื่น

ตามที่มาตรฐานไบโอเมทานอลกำหนด ดังแสดงในตารางที่ 1 สามารถสรุปหลักการวิเคราะห์สิ่งเจือปนหลักๆ สำหรับผลิตภัณฑ์ไบโอเมทานอล ดังนี้

1. ความบริสุทธิ์ของไบโอเมทานอลและองค์ประกอบมลทินอื่นๆ สามารถตรวจสอบด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (GC) ตั้งแต่ระดับ <10 ppm เช่น เอทานอล แอซีโตน เอมีน และ reactive impurities วิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (GC-FID)

2. ปริมาณน้ำในเมทานอล วิเคราะห์ด้วยเครื่อง Karl-Fischer titration

3. โลหะหนักสามารถวิเคราะห์ด้วย Flameless atomic absorption หรือ X-ray fluorescence.

4. ปริมาณคลอไรด์ วิเคราะห์ด้วย Titroprocessor

อย่างไรก็ตาม ในรายงานวิจัยฉบับนี้ เทคนิคที่สำคัญที่จำเป็นที่นำมาใช้เพื่อวิเคราะห์คุณสมบัติไบโอเมทานอล ประกอบด้วย ส่วนหลัก 2 ส่วน ดังนี้ 1) วิเคราะห์เมทานอลและมลทินอื่นๆ เช่น เอทานอล และแอซีโตน ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี 2) วิเคราะห์ปริมาณน้ำในผลิตภัณฑ์ไบโอเมทานอล.

2. วัสดุ อุปกรณ์ และวิธีการ

2.1 วัสดุและอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัย

2.1.1 สารเคมี

2.1.1.1 ก๊าซไนโตรเจน (N_2), ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.999 จากบริษัท ไทยสเปเชียลแก๊ส จำกัด

2.1.1.2 ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2), ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.999 จากบริษัท ไทยสเปเชียลแก๊ส จำกัด

2.1.1.3 ก๊าซสังเคราะห์ที่ประกอบด้วย ก๊าซไฮโดรเจน (H_2 ร้อยละ 63) ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO ร้อยละ 32) และก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2 ร้อยละ 5) จากบริษัท ไทยสเปเชียลแก๊ส จำกัด.

2.1.1.4 ก๊าซรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยา (ก๊าซไฮโดรเจน (H_2) ที่ความเข้มข้นร้อยละ 10 โดยปริมาตร ในก๊าซไนโตรเจน (N_2)) จากบริษัท ไทยสเปเชียลแก๊ส จำกัด.

2.1.1.5 ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์/ซิงค์ออกไซด์อะลูมินา ($Cu/Zn/Al_2O_3$) จากบริษัท Xi'an Sunward Aeromat Co., Ltd.

2.1.2 วัสดุและอุปกรณ์

2.1.2.1 เครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่ง (fixed bed reactor) ผลิตเมทานอลจากก๊าซสังเคราะห์ ร่วมกับคาร์บอนไดออกไซด์ระดับห้องปฏิบัติการ

2.1.2.2 เครื่องกลั่นลำดับส่วน ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 2.5 เซนติเมตร ความสูง 1.20 เมตร แบบต่อเนื่อง 5 หอกกลั่น ที่มีการติดตั้งระบบรีฟลักซ์อัตโนมัติ

2.1.2.3 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (GC) รุ่น 7890B ของบริษัท Agilent Technologies.

2.1.2.4 เครื่อง Karl Fischer จากบริษัท เมทโรห์ม สยาม จำกัด

2.1.2.5 เครื่องชั่งความละเอียดทศนิยม 4 ตำแหน่ง จากบริษัท A&D Company Limited.

2.1.2.6 ปัมป์ความดันสูง (HPLC pump) รุ่น series III

2.1.2.7 เครื่องวัดอัตราการไหลของก๊าซ (gas counter) จากบริษัท สมาร์ท วิชชั่น อินเตอร์เนชันแนล จำกัด

2.1.2.8 อุปกรณ์ควบคุมการไหล (Mass Flow Controller, MFC) ยี่ห้อ Brooks

2.1.2.9 เครื่องเพิ่มแรงดัน (compressor) จากบริษัท วิสตอม อินเตอร์เนชันแนล จำกัด

2.1.2.10 อุปกรณ์ทำความเย็น (chiller) ยี่ห้อ ample cool

2.2 กิจกรรมที่ดำเนินงานวิจัย

เนื่องจากการผลิตไบโอเมทานอลเริ่มต้นจากแหล่งวัสดุชีวภาพ เช่น ก๊าซชีวภาพที่ได้รับจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซล และก๊าซชีวภาพที่มีองค์ประกอบก๊าซมีเทนและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ทั้งสองวัตถุดิบเมื่อนำมาผ่านกระบวนการรีฟอร์มมิ่งแล้วจะได้ผลิตภัณฑ์เป็นน้ำ และก๊าซสังเคราะห์ ประกอบด้วย ก๊าซไฮโดรเจน ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ และก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ เพียงแต่องค์ประกอบและสัดส่วนของก๊าซแต่ละชนิดมีปริมาณแตกต่างกัน ดังนั้นในงานวิจัยนี้จะแสดงผลของการสังเคราะห์ไบโอเมทานอลโดยใช้กระบวนการเริ่มต้นจากก๊าซสังเคราะห์เป็นไบโอเมทานอลเท่านั้น คือหน่วยการเปลี่ยนก๊าซสังเคราะห์เป็นเมทานอลผ่านปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์/คาร์บอนไดออกไซด์ (CO/CO₂ hydrogenation reaction) ซึ่งมีรายละเอียด ดังนี้

2.2.1 หน่วยสังเคราะห์เมทานอล (methanol synthesis unit)

หน่วยสังเคราะห์เมทานอลดำเนินปฏิกิริยาภายในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (fixed bed reactor) ซึ่งปฏิกรณ์มีลักษณะเหมือนกับหน่วยปฏิกริยารีฟอร์มมิ่ง โดยก่อนเริ่มปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์/ซิงค์ออกไซด์/อะลูมินา (Cu/Zn/Al₂O₃) สำหรับใช้สำหรับสังเคราะห์เมทานอลนั้น จะถูกกระตุ้นด้วยก๊าซรีดิวซ์ ที่อุณหภูมิ 230 องศาเซลเซียส ความดัน 3 บาร์ เป็นเวลา 10 ชั่วโมง จากนั้นจะทำการลดอุณหภูมิของกระบวนการลงมาที่ 200 องศาเซลเซียส เพื่อเริ่มการทำปฏิกิริยาโดยก๊าซสังเคราะห์ที่อยู่ในถังพักจะถูกอัดเพื่อสร้างแรงดันด้วยเครื่องอัดแรงดัน (Compressor) เพื่อสร้างก๊าซแรงดันเก็บเข้าถังพักแรงดันประมาณ 50 บาร์ ก่อนป้อนเข้าสู่ปฏิกรณ์ด้วยอุปกรณ์ควบคุมการไหลก๊าซ สภาพวะของการสังเคราะห์เมทานอลศึกษาที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส และความดัน 40 บาร์ เป็นสภาพวะที่ได้รับภายใต้สิทธิบัตรของสถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย (วว.) เมื่อผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกรณ์จะถูกลดอุณหภูมิลงด้วยการแลกเปลี่ยนความร้อนในอุปกรณ์แลกเปลี่ยนความร้อนที่มีการไหลเวียนของน้ำเย็นจากอุปกรณ์ทำความเย็น (chiller) เมื่อผลิตภัณฑ์เย็นลงจะถูกควบแน่นเป็นของเหลวที่มีองค์ประกอบหลักเป็นเมทานอล และมีสิ่งเจือปนเช่น น้ำ เอทานอล และแอมโมเนีย เป็นต้น ส่วนผลิตภัณฑ์ไบโอเมทานอลที่เป็นของเหลวนี้จะถูกส่งต่อไปศึกษาการทำให้บริสุทธิ์ในหัวข้อถัดไป.



รูปที่ 11. ปฏิกรณ์แบบเบตนิ่ง (Fixed-bed reactor) ระดับห้องปฏิบัติการ ที่ใช้สำหรับผลิตเมทานอลจากก๊าซสังเคราะห์.

2.2.2 หน่วยปรับสภาพความบริสุทธิ์ไบโอเมทานอล

กระบวนการกลั่นลำดับส่วนเพื่อแยกไบโอเมทานอลบริสุทธิ์ในระดับที่มีน้ำเจือปนในระดับน้อยกว่าร้อยละ 0.4 (40,000 ppm) เป็นการกลั่นลำดับส่วนโดยใช้หอกลั่นจำนวน 5 หอ ที่ต่ออนุกรมกัน โดย 4 หอแรก เป็นการกลั่นลำดับส่วน และหอที่ 5 เป็นการกลั่นลำดับส่วนธรรมดา หรือบรรจุด้วยสารดูดซับ โดยเริ่มต้นด้วยการป้อนไบโอเมทานอลดิบที่มีความเข้มข้นไม่น้อยกว่าร้อยละ 95 จากภาชนะบรรจุสารตั้งต้นเข้าสู่หอกลั่นที่ 1 ที่ชุดคอลัมน์กันหอนมีการติดตั้งขดลวดไฟฟ้าให้ความร้อน ที่รับสัญญาณการควบคุมอุณหภูมิมาจากอุปกรณ์วัดอุณหภูมิ สามารถตั้งค่าอุณหภูมิเพื่อการควบคุมด้วยอุปกรณ์ตั้งค่าอุณหภูมิ เมื่อไบโอเมทานอลดิบได้รับอุณหภูมิแล้ว จะระเหยเป็นไอผ่านแต่ละคอลัมน์ขึ้นด้านบนจนถึงยอดหอที่สามารถตรวจวัดอุณหภูมิด้วยอุปกรณ์วัดอุณหภูมิ การตั้งค่าการควบคุมไอยอดหอเมื่อควบคุมด้วยความเย็นจากท่อแลกเปลี่ยนความร้อนที่รับน้ำเย็นมาจากเครื่องทำน้ำเย็น และไอของไบโอเมทานอลจะควบแน่นเป็นของเหลวลงมาผ่านท่อและจะถูกป้อนกลับเข้าหอกลั่นบางส่วนโดยอุปกรณ์ควบคุมการป้อนกลับผลิตภัณฑ์ยอดหอ อุปกรณ์ควบคุมผลิตภัณฑ์ยอดหอนี้จะทำหน้าที่เปิดหรือปิดเป็นสัดส่วนร้อยละ (Auto reflux) เมื่อมีการตั้งค่าอุณหภูมิไอยอดหอบางส่วนของผลิตภัณฑ์ที่จะถูกป้อนกลับจะไหลเข้าหอ และผลิตภัณฑ์บางส่วนจะไหลลง เพื่อป้อนสู่หอที่ 2 เป็นลำดับถัดไปจากหอ 1 ถึง 4 ในรูปแบบเดียวกัน เมื่อไอที่ควบแน่นจากหอที่ 4 จะป้อนเข้าที่คอลัมน์แรกของหอที่ 5 บรรจุด้วยสารดูดซับน้ำไว้ที่คอลัมน์ที่ 2 เมื่อไบโอเมทานอลได้รับความร้อนแล้วเคลื่อนขึ้นด้านบนผ่านตัวดูดซับ ปริมาณน้ำในระดับต่ำกว่าร้อยละ 0.02 จะถูกดูดซับไว้ด้วยสารดูดซับ จากนั้นไอของ

ไบโอเมทานอลที่มีความบริสุทธิ์มากขึ้นจะเคลื่อนตัวจนถึงยอดหอ และถูกควบแน่นด้วยการแลกเปลี่ยนความร้อนด้วยความเย็นจากหอแลกเปลี่ยนความร้อน และไหลลงสู่ที่รองรับผลิตภัณฑ์เข้าสู่ภาชนะรองรับผลิตภัณฑ์ไบโอเมทานอลคุณภาพสูงที่ผ่านมาตรฐานทางการค้า สำหรับของเหลวกันหอกลั่น 1 2 3 4 และ 5 แต่ละหอจะถูกดึงออกด้านล่างผ่านระดับน้ำเซิงกล และผ่านการปรับวาล์วเพื่อให้ผลิตภัณฑ์กันหอไหลออกตามสัดส่วนปริมาณที่ต้องการดึงออกแต่ละหอผ่านท่อเพื่อเก็บในภาชนะรองรับของแต่ละหอ และนำมาป้อนกลับเพื่อทำการรีไซเคิลต่อไป.



รูปที่ 12. เครื่องกลั่นลำดับส่วนแบบ 5 หอ ต่อเนื่องที่ติดตั้งระบบรีฟลักซ์อัตโนมัติ ระดับห้องปฏิบัติการที่ใช้สำหรับการเพิ่มความบริสุทธิ์ไบโอเมทานอล.

2.2.3 การวิเคราะห์องค์ประกอบผลิตภัณฑ์

2.2.3.1 วิเคราะห์ชนิดและปริมาณองค์ประกอบของก๊าซที่ได้จากปฏิกิริยา ซึ่งทำการวิเคราะห์โดยต่อเชื่อมท่อ (line) จากเครื่องปฏิกรณ์สู่เครื่องก๊าซโครมาโทกราฟีโดยตรง ดังแสดงในรูปที่ 13 โดยรายละเอียดสภาวะของการวิเคราะห์ตัวอย่าง ดังแสดงในตารางที่ 6.



รูปที่ 13. เครื่องก๊าซโครมาโทกราฟีสำหรับวิเคราะห์ตัวอย่างที่เป็นก๊าซ.

ตารางที่ 6. สภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์องค์ประกอบในผลิตภัณฑ์ก๊าซด้วยเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟี

ขาเข้า	
เตาเผาอุณหภูมิ	250 องศาเซลเซียส
อัตราการแบ่งส่วนออก	100 : 1
คอลัมน์	
PoraPLOT Q-HT(FID)	0 องศาเซลเซียส ถึง 290 องศาเซลเซียส: 25 เมตร × 320 ไมโครเมตร × 10 ไมโครเมตร
MolSieve 13X (TCD)	0 องศาเซลเซียส ถึง 400 องศาเซลเซียส: 10 ฟุต 1/8 2 มิลลิเมตร 45/60 สเตนเลส
Poropak Q (TCD)	0 องศาเซลเซียส ถึง 250 องศาเซลเซียส: 6 ฟุต 1/8 2 มิลลิเมตร 80/100 สเตนเลส
โปรแกรมอุณหภูมิ	
เตาเผา	
อุณหภูมิเริ่มต้น	60 องศาเซลเซียส หยุดไว้ 6 นาที
อัตราที่ 1	20 องศาเซลเซียสต่อนาที ถึง 80 องศาเซลเซียส
อัตราที่ 2	30 องศาเซลเซียสต่อนาที ถึง 190 องศาเซลเซียส หยุดไว้ 5 นาที
ดีเทคเตอร์	
FID	350 องศาเซลเซียส
TCD	250 องศาเซลเซียส
ก๊าซตัวพา	
ชนิด	ฮีเลียม

2.2.3.2 การวิเคราะห์องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ของเหลว

วิเคราะห์ชนิดและปริมาณองค์ประกอบของเหลวที่ได้จากปฏิกิริยาด้วยเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟี ดังแสดงในรูปที่ 14 โดยทำการเก็บตัวอย่างของเหลวใส่ขวด Vial ขนาด 2 มิลลิลิตร ซึ่งรายละเอียดสภาวะของการวิเคราะห์ตัวอย่าง ดังแสดงในตารางที่ 7.



รูปที่ 14. เครื่องก๊าซโครมาโทกราฟี สำหรับวิเคราะห์ตัวอย่างที่เป็นของเหลว.

ตารางที่ 7. สภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์องค์ประกอบในผลิตภัณฑ์ของเหลวด้วยเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟี

ขาเข้า	
ปริมาณที่ฉีด	0.2 ไมโครลิตร
เตาเผาอุณหภูมิ	250 องศาเซลเซียส
อัตราการแบ่งส่วนออก	20 : 1
คอลัมน์	
DB – 1701	-20 องศาเซลเซียส ถึง 280 องศาเซลเซียส: 30 เมตร × 250 ไมโครเมตร × 0.25 ไมโครเมตร
โปรแกรมอุณหภูมิเตาเผา	
อุณหภูมิเริ่มต้น	30 องศาเซลเซียส
อัตราที่ 1	20 องศาเซลเซียสต่อนาที ถึง 50 องศาเซลเซียส
อัตราที่ 2	30 องศาเซลเซียสต่อนาที ถึง 120 องศาเซลเซียส
อัตราที่ 3	40 องศาเซลเซียสต่อนาที ถึง 250 องศาเซลเซียส
ดีเทคเตอร์	
FID	250 องศาเซลเซียส
ก๊าซตัวพา	
ชนิด	ฮีเลียม

2.2.3.3 การวิเคราะห์หาปริมาณน้ำในผลิตภัณฑ์ของเหลว

วิธีการวัดปริมาณน้ำด้วยวิธี Karl Fischer ทำโดยการไทเทรตตัวอย่างที่มีน้ำเป็นส่วนประกอบด้วยสารละลายไอโอดีนในเมทานอล เมื่อน้ำทำปฏิกิริยาจนหมดการไทเทรตสิ้นสุด สีของสารละลายจะเปลี่ยนเป็นสีน้ำตาลของไอโอดีนอิสระ วัดปริมาตรของไอโอดีนที่ใช้ในการไทเทรตเครื่องวิเคราะห์ด้วยวิธี Karl Fischer ดังแสดงในรูปที่ 15.



รูปที่ 15. เครื่องวิเคราะห์หาปริมาณน้ำด้วยวิธี Karl Fischer.

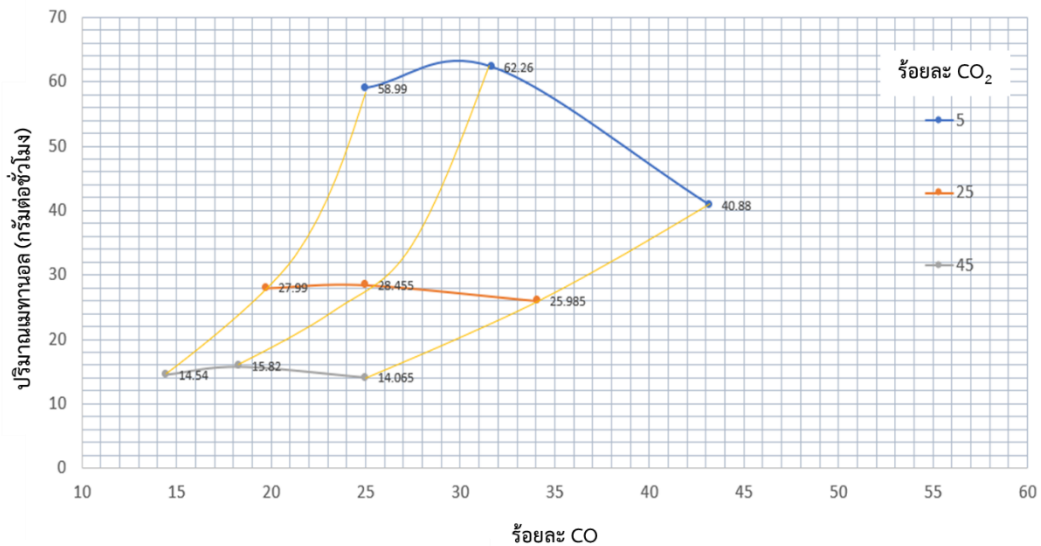
2.3 เป้าหมายในการดำเนินงานวิจัย

- 2.3.1 เพื่อให้ได้มาซึ่งข้อมูลการปรับปรุงคุณภาพผลิตภัณฑ์ไบโอเมทานอล
- 2.3.2 เพื่อให้ได้มาซึ่งผลการวิเคราะห์องค์ประกอบผลิตภัณฑ์ไบโอเมทานอล
- 2.3.3 เพื่อให้มาซึ่งเทคโนโลยีที่ใช้ในการปรับปรุงคุณภาพ ที่สามารถนำไปต่อยอดในเชิงพาณิชย์ได้

3. ผลการวิจัยและวิจารณ์

ในรายงานฉบับนี้แสดงผลการทดลองวิจัย และการวิจารณ์เกี่ยวกับการปรับคุณภาพผลิตภัณฑ์ไบโอเมทานอลที่ได้รับจากกระบวนการสังเคราะห์ไบโอเมทานอลจากแหล่งวัตถุดิบก๊าซชีวภาพ เพื่อให้คุณภาพผลิตภัณฑ์ผ่านเกณฑ์มาตรฐานตามข้อกำหนดเบื้องต้นของอุตสาหกรรมผู้ใช้เมทานอลและทางการค้า.

3.1 ปริมาณผลิตภัณฑ์ไบโอเมทานอลจากกระบวนการไฮโดรจีเนชันของการแต่ละสัดส่วนองค์ประกอบก๊าซ ไฮโดรเจน คาร์บอนมอนอกไซด์ และคาร์บอนไดออกไซด์



รูปที่ 16. ปริมาณไบโอเมทานอลที่เกิดขึ้นสัมพันธ์กับสัดส่วนก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ เมื่อเจือด้วยสัดส่วนปริมาณก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ณ อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส อัตราการป้อน 1800 มิลลิลิตรต่อนาที.

ผลการสังเคราะห์ไบโอเมทานอลจากก๊าซชีวภาพ ผ่านกระบวนการแบบ 2 ขั้นตอน ดังได้กล่าวไว้เบื้องต้นนั้น ประกอบด้วยขั้นตอนแรก คือกระบวนการรีฟอร์มมิงของก๊าซชีวภาพร่วมกับน้ำ ได้ผลิตภัณฑ์เป็นน้ำส่วนเกินที่ถูกแยกออกไปและก๊าซสังเคราะห์ที่มีองค์ประกอบผลิตภัณฑ์เป็นก๊าซไฮโดรเจน ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ และก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ดังนั้นเพื่อเป็นการศึกษาวิจัยที่สามารถสร้างกรอบเพื่อครอบคลุมองค์ประกอบของก๊าซที่จะถูกผลิตขึ้นจากการรีฟอร์มมิงด้วยวัสดุชนิดอื่นๆ ซึ่งกระบวนการผลิตไบโอเมทานอลของงานวิจัยนี้อยู่บนพื้นฐานของปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันบน

ก๊าซคาร์บอนมอนนอกไซด์ ดังแสดงในสมการที่ 12 และเนื่องจากสัดส่วนของก๊าซคาร์บอนมอนนอกไซด์ที่จะถูกผลิตขึ้นในแต่ละสภาวะของการใช้สารตั้งต้นที่แตกต่างกัน ทางทีมีวิจัยจึงจัดทำการศึกษาปรับค่าองค์ประกอบก๊าซคาร์บอนมอนนอกไซด์เป็น 9 สัดส่วน เพื่อสอดคล้องกับสัดส่วนของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ และไฮโดรเจน โดยผลรวมของก๊าซทั้งสามชนิดอยู่ในสัดส่วนร้อยละ 100 ผลการทดลอง ดังแสดงในรูปที่ 16 แสดงให้เห็นว่าสัดส่วนการเจือปนของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ส่งอิทธิพลอย่างมากต่อการเกิดผลิตภัณฑ์ไบโอเมทานอล ปริมาณไบโอเมทานอลลดลงอย่างเห็นได้ชัดจากเส้น สีน้ำเงิน สีแดง และสีเทา เมื่อเพิ่มสัดส่วนก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ จากร้อยละ 5, 25 และ 45 สำหรับการเพิ่มขึ้นของก๊าซคาร์บอนมอนนอกไซด์ที่ความเข้มข้นที่เพิ่มขึ้น ในแต่ละความเข้มข้นของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่คงที่ เกือบจะไม่มีผลกระทบต่อปริมาณผลิตภัณฑ์ไบโอเมทานอลเลยที่สังเกตจากกราฟในแนวนอนของแต่ละเส้นสีเทา (CO₂ ร้อยละ 45) สีแดง (CO₂ ร้อยละ 25) มีเพียงเส้นสีเทา (CO ร้อยละ 25) ที่ความเข้มข้นก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ต่ำระดับร้อยละ 5 เมื่อเพิ่มปริมาณก๊าซคาร์บอนมอนนอกไซด์ มากกว่าร้อยละ 30 ส่งผลให้ปริมาณไบโอเมทานอลที่ผลิตได้ลดลงอย่างมีนัยสำคัญ อย่างเพิ่มเติมในกระบวนการรีฟอร์มมิงของก๊าซชีวภาพร่วมกับน้ำโดยเทคโนโลยีของ วว. นั้นพบว่าปริมาณสัดส่วนขององค์ประกอบก๊าซคาร์บอนมอนนอกไซด์และก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์อยู่ในช่วงกรอบรูปสี่เหลี่ยมด้านขนาน ที่มีสัดส่วนก๊าซคาร์บอนมอนนอกไซด์ในช่วงร้อยละ 20 ถึง 27 และก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในช่วงร้อยละ 20 ถึง 25 ซึ่งจะให้ผลิตภัณฑ์ไบโอเมทานอลในช่วง 28 ถึง 38 กรัมต่อชั่วโมง แสดงโดยกรอบของสี่เหลี่ยมด้านขนาน เมื่ออัตราการป้อนก๊าซสังเคราะห์ที่ 1,800 มิลลิลิตรต่อนาที หรือ 1,080 ลิตรต่อชั่วโมง ที่สภาวะภายใต้ปฏิกิริยาโดยมีตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO/Al₂O₃ อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส และความดัน 40 บาร์.

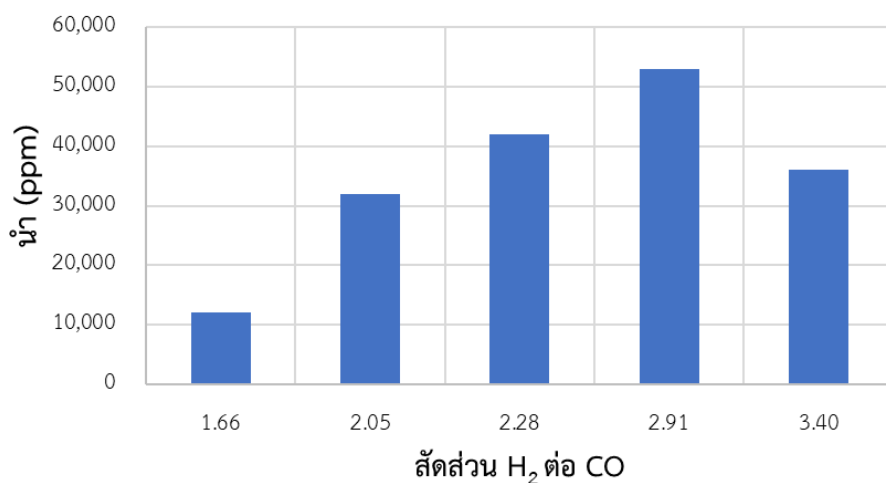
3.2 ปริมาณและชนิดมลทินที่เจือปนในการสังเคราะห์ไบโอเมทานอลจากกระบวนการไฮโดรจีเนชันบนก๊าซคาร์บอนมอนนอกไซด์ ของแต่ละสัดส่วนก๊าซไฮโดรเจนต่อก๊าซคาร์บอนมอนนอกไซด์ (H₂/CO)

จากผลการทดลอง ดังแสดงในตารางที่ 8 พบว่า อัตราส่วนการเจือปนของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่เกิดขึ้นจากระบวนการสังเคราะห์ไบโอเมทานอลจากก๊าซชีวภาพ ผ่านกระบวนการแบบ 2 ขั้นตอน นั้นอยู่ประมาณร้อยละ 20 ดังนั้นการทดลองจึงได้ตั้งค่าส่วนผสมก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่ร้อยละ 20 และปรับสัดส่วนผสมของอัตราส่วนก๊าซไฮโดรเจนต่อก๊าซคาร์บอนมอนนอกไซด์ (H₂/CO) โดยสัดส่วน 5 สัดส่วน จากนั้นน้อยไปมาก 1.66, 2.05, 2.28, 2.91 และ 3.40 และเมื่อนำข้อมูลมาแสดงในรูปแบบของกราฟ จะเห็นได้ว่าปริมาณมลทินทุกชนิดมีการเพิ่มขึ้นเป็นลักษณะระฆังคว่ำ โดยมลทินหลักที่มากที่สุด คือ น้ำ ดังแสดงในรูปที่ 17 และมลทินอื่นๆ ประกอบด้วย เอทานอล แอซีโตน ไอโซโพรพานอล และไม่ทราบชนิดของสารที่มีจุดเดือดมากกว่า

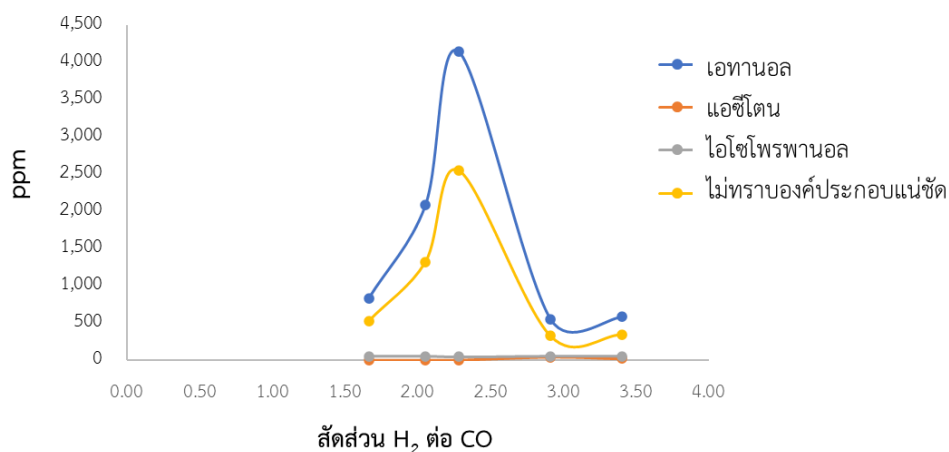
ไอโซโพรพานอล ดังแสดงในรูปที่ 18 และพบว่าสัดส่วน H_2/CO ที่ 2.91 ส่งผลให้ ปริมาณน้ำที่มากที่สุดที่ 53,000 ppm และมลทินอื่นๆ มากที่สุดที่ H_2/CO 2.28 โดยมีเอทานอล 2,076 ppm แอซีโตน 0 ppm ไอโซโพรพานอล 46 ppm และที่ไม่ทราบชนิดของสาร (Unknowns) 2,543 ppm ด้วยข้อมูลดังกล่าวนี้สามารถช่วยในการวิจัยในการกำหนดค่าสิ่งเจือปนเพื่อทำการจำลองสารตั้งต้นไบโอเมทานอลเพื่อใช้ในการศึกษาวิจัยการแยกมลทินต่างๆ ต่อไป จากข้อมูลของการทำปฏิกิริยารีฟอร์มมิงของก๊าซชีวภาพร่วมกับน้ำ พบว่า อัตราส่วน H_2/CO อยู่ในช่วง 1.6 ถึง 2.0 ดังนั้นเมื่อนำค่าดังกล่าวนี้เทียบกับตารางที่ 8 จะพบว่าไบโอเมทานอลที่ถูกผลิตขึ้นจะมีการปนเปื้อนที่ไม่เกินกำหนดของน้ำ 32,000 ppm เอทานอลประมาณ 2,000 ppm ไอโซโพรพานอล 48 ppm สารที่มีจุดเดือดมากกว่าไอโซโพรพานอลประมาณ 2,500 ppm และไม่พบแอซีโตนในองค์ประกอบผลิตภัณฑ์ไบโอเมทานอล ดังนั้นตัวอย่างไบโอเมทานอลที่ประกอบด้วย มลทินของน้ำ เอทานอล และไอโซโพรพานอล ถูกเตรียมขึ้นเพื่อใช้ในการศึกษาเบื้องต้นของระบบการกลั่นเพื่อเพิ่มความบริสุทธิ์ไบโอเมทานอลต่อไป สำหรับสารจุดเดือดสูงกว่าไอโซโพรพานอลที่ไม่รู้จักจะไม่ถูกเติมเข้าไป โดยมีสมมติฐานว่าสารจุดเดือดสูงจะสามารถถูกแยกออกได้ง่ายในระบบหอกลั่นโดยดึงออกที่ก้นหอโดยทั่วไปอยู่แล้ว.

ตารางที่ 8. ปริมาณและชนิดมลทินที่เจือปนในการสังเคราะห์ไบโอเมทานอลจากกระบวนการไฮโดรจีเนชันบนก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ของแต่ละสัดส่วนก๊าซไฮโดรเจนต่อก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (H_2/CO)

H_2/CO	H ₂	CO	CO ₂	องค์ประกอบเมทานอล (ppm)				
	ร้อยละ	ร้อยละ	ร้อยละ	เอทานอล	แอซีโตน	ไอโซโพรพานอล	ไม่ทราบองค์ประกอบแน่ชัด	น้ำ
1.66	50	30	20	828	0	48	523	12,000
2.05	54	26	20	2,076	0	48	1,313	32,000
2.28	56	24	20	4,140	0	46	2,543	42,000
2.91	60	20	20	552	39	48	321	53,000
3.40	62	18	20	580	17	48	343	36,000



รูปที่ 17. ปริมาณน้ำที่เกิดขึ้นในการสังเคราะห์ไบโอเมทานอลเมื่อเปลี่ยนแปลงสัดส่วน H₂/CO โดยใช้ CO₂ ร้อยละ 20 ภายใต้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO/Al₂O₃ อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส ความดัน 40 บาร์.



รูปที่ 18. ปริมาณผลิตภัณฑ์อื่นๆ นอกจากน้ำที่เกิดขึ้นในการสังเคราะห์ไบโอเมทานอลเมื่อเปลี่ยนแปลงสัดส่วน H₂/CO โดยใช้ CO₂ ร้อยละ 20 ภายใต้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO/Al₂O₃ อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส ความดัน 40 บาร์.

3.3 คุณสมบัติเมทานอลทางการค้าเพื่อใช้เป็นค่าเป้าหมายของงานวิจัยในครั้งนี้

ค่ามลทินเจือปนในไบโอเมทานอลจากหัวข้อ 3.2 สามารถนำมาเปรียบเทียบกับค่ามาตรฐานเมทานอลทางการค้า ดังแสดงในตารางที่ 9.

ตารางที่ 9. ผลค่าการจำลองความเป็นมลทินของไบโอเมทานอลที่ใช้ศึกษาเทียบกับค่ามาตรฐานของเมทานอลทางการค้า

รายการ	หน่วย	ค่ามาตรฐาน	ผลการทดสอบ ไบโอเมทานอล
รูปลักษณะ	-	ใส และปราศจากสาร แขวนลอย	ใส และปราศจากสาร แขวนลอย
ความบริสุทธิ์	ร้อยละ (นอร์มัลไลเซชัน)	ขั้นต่ำ 99.85	96
แอสีโตน	มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม	ขั้นสูง 30	0
เอทานอล	มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม	ขั้นสูง 50	2,000
สี	หน่วยของน้ำมัน ปาล์ม	ขั้นสูง 5	-
สารที่สลายเป็นคาร์บอน น้ำ	Pt-Cpo scale ร้อยละ (น้ำหนักต่อน้ำหนัก)	ขั้นสูง 30 ขั้นสูง 0.1	- 4 (40,000 ppm)
ความถ่วงจำเพาะ	กรัมต่อมิลลิลิตร	0.791-0.793	0.798
ค่าเวลาเปอร์แมงกาเนต	นาที	ขั้นต่ำ 60	-
คลอไรด์	มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม	ขั้นสูง 0.5	-
ปริมาณเหล็ก	มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม	ขั้นสูง 0.1	-
สารไม่ระเหย	มิลลิกรัมต่อลิตร	ขั้นสูง 8	-
กรด หรือกรดแอสีติก	ร้อยละ (น้ำหนักต่อน้ำหนัก)	ขั้นสูง 30	-
ซัลเฟอร์	มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม	ขั้นสูง 0.5	-
ไฮโดรคาร์บอน	-	-	-
ช่วงการกลั่นที่ 760 มิลลิเมตรปรอท	องศาเซลเซียส	ขั้นสูง 1.0 ถึง 64.6 ± 0.1	-

ดังนั้นการทดลองต่อไปจะเป็นการจำลองสารผสมที่มีองค์ประกอบของสารประกอบดังกล่าว เพื่อใช้ในการทดสอบกระบวนการทำให้ไบโอเมทานอลบริสุทธิ์ 2 แนวทาง คือ การกลั่นลำดับส่วน (Normal distillation) และการกลั่นภายใต้สารดูดซับ (Reactive distillation).

3.4 การกลั่นภายใต้สารดูดซับ

เนื่องจากปริมาณของสิ่งเจือปนที่เป็นมลทินในไบโอเมทานอลนั้นมีระดับค่อนข้างต่ำ โดยมีการปนเปื้อนด้วยมลทินหลัก ประกอบด้วย น้ำไม่มากกว่าร้อยละ 4 และมลทินอื่นๆ เช่น เอทานอลไม่เกิน 4,000 ppm ดังนั้นจึงได้ทำการทดสอบโดยกลั่นด้วยสารดูดซับจำนวน 2 ชนิด คือ Molecular sieve 3A และ 4A ซึ่งการทดลองโดยใช้การกลั่นแบบสารดูดซับทั้ง 2 ชนิด กับความเข้มข้นมลทินสูงและต่ำ ของน้ำร้อยละ 4 และร้อยละ 2 และเอทานอล 4,000 ppm และ 2,000 ppm ตามลำดับ ผลการทดลองพบว่าสารดูดซับ 4A ให้ค่าการดูดซับน้ำได้ดีกว่า 3A และดีกว่าแบบการกลั่นธรรมดา โดยสามารถดูดซับน้ำได้ร้อยละ 87, 75 และ 58 ตามลำดับ ทั้งความเข้มข้นมลทินน้ำสูงและต่ำ สำหรับเอทานอลความเข้มข้นสูงการดูดซับสำหรับความเข้มข้นสูง ที่ร้อยละ 36.85, 35.45 และ 37.48 และเอทานอลความเข้มข้นต่ำการดูดซับร้อยละ 40.00, 39.00 และ 38.00 ตามลำดับ ผลของการใช้สารดูดซับ 4A, 3A และไม่ใช้สารดูดซับ ดังแสดงในตารางที่ 10 อย่างไรก็ตาม จะเห็นได้ว่าสารดูดซับทั้ง 2 ชนิด สามารถจะช่วยลดมลทินของเอทานอลได้ราวร้อยละ 35 ถึง 40 ซึ่งทำให้ค่ามลทินของเอทานอลยังสูงกว่ามาตรฐานมาก (50 ppm) และแม้กระทั่งค่ามลทินของน้ำก็ถูกลดไปราวร้อยละ 75 ถึง 87 แต่ก็ยังมีค่าสูงอยู่ ผลที่ได้รับจากการใช้สารดูดซับชนิด 4A ค่าสำหรับมลทินสูงน้ำลดลงจากร้อยละ 4 เหลือร้อยละ 0.52 และค่ามลทินต่ำ น้ำลดลงจากร้อยละ 2 เหลือร้อยละ 0.25 ถึงแม้ว่าปริมาณน้ำจะลดลงมากแต่ปริมาณเอทานอลยังคงมากอยู่ ดังนั้นกลวิธีโดยใช้สารดูดซับนี้ยังไม่สามารถเป็นคำตอบของกระบวนการนี้ได้.

ตารางที่ 10. ผลของการกลั่นภายใต้สารดูดซับชนิด 3A และ 4A โดยใช้สารตั้งต้นไบโอเมทานอล
ที่มีองค์ประกอบน้ำและเอทานอลค่าสูงและต่ำ

ชนิดสาร ดูดซับ	ความสูง	อุณหภูมิ	ปริมาณเมทานอล			ปริมาณน้ำ			ปริมาณเอทานอล			
	หอบ เซนติเมตร	ยอดหอบ องศาเซลเซียส	(ร้อยละ)			(ร้อยละ)			(ppm)			
			เข้า	ออก	ร้อยละ	เข้า	ออก	ร้อยละ	เข้า	ออก	ร้อยละ	
ความเข้มข้นสูง (High contaminated)												
None	15	64	95.70	98.88	3.32	4.40	1.68	58.00	4,000	2,501	37.48	
3A (Loba)	15	64	95.70	99.17	3.63	4.40	1.00	75.00	4,000	2,582	35.45	
4A (Loba)	15	64	95.70	99.37	3.83	4.40	0.52	87.00	4,000	2,526	36.85	
ความเข้มข้นต่ำ (Low contaminated)												
None	15	64	97.66	98.88	1.25	2.00	0.84	58.24	2,000	1,240	38.00	
3A (Loba)	15	64	97.66	99.17	1.55	2.00	0.48	75.88	2,000	1,220	39.00	
4A (Loba)	15	64	97.66	99.37	1.75	2.00	0.25	87.65	2,000	1,200	40.00	

3.5 การกลั่นภายใต้ระบบหอกลั่นแบบต่อเนื่องจำนวน 5 หอ

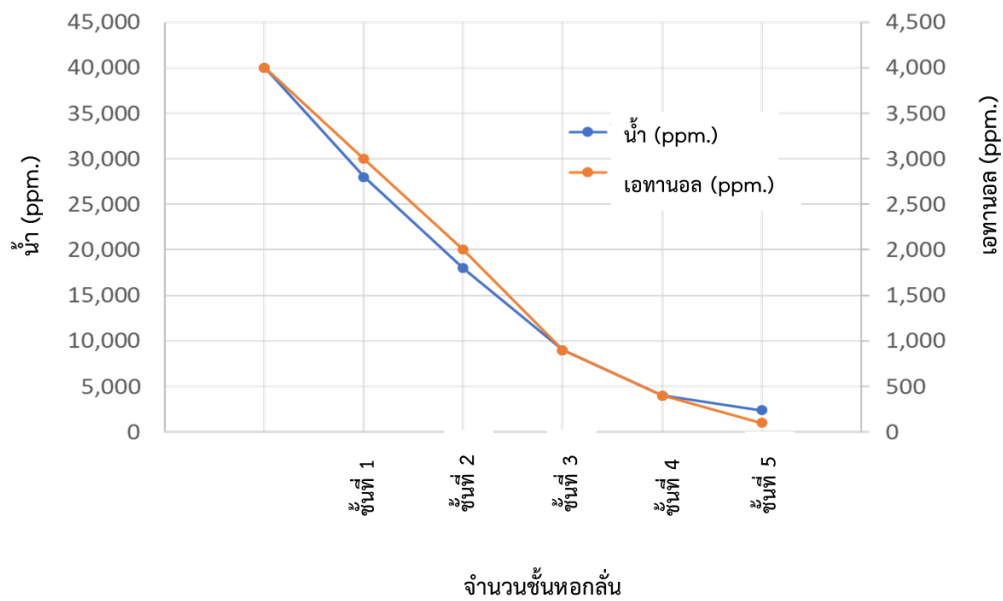
3.5.1 การกลั่นแบบต่อเนื่องภายใต้หอกลั่นจำนวน 5 หอ แบบธรรมดา

เนื่องจากปริมาณของสิ่งเจือปนที่เป็นมลทินในไบโอเมทานอลนั้นมีระดับค่อนข้างต่ำ โดยมีการปนเปื้อนด้วยมลทินหลัก ประกอบด้วย น้ำและเอทานอล ดังแสดงในตารางที่ 11 ซึ่งในการทดลองด้วยระบบการกลั่นแบบต่อเนื่องภายใต้การกลั่นลำดับส่วนแบบธรรมดา นี้ จะเริ่มต้นด้วยการป้อนไบโอเมทานอลที่มีองค์ประกอบมลทินค่าสูงอันประกอบด้วยน้ำร้อยละ 4 (40,000 ppm) และเอทานอล 4000 ppm ด้วยอัตราการป้อน 3.0 มิลลิลิตรต่อนาที และมีอัตราการดึงผลิตภัณฑ์ออกที่ก้นหอในอัตราเฉลี่ยร้อยละ 10 สำหรับผลิตภัณฑ์ยอดหอบจะเป็นส่วนของไบโอเมทานอลที่มีความบริสุทธิ์มากขึ้นหรือมีสิ่งเจือปนน้อยลง จะถูกป้อนเข้าสู่คอลัมน์ที่ 1 ของหอถัดไปเป็นลำดับอย่างนี้จนสิ้นสุดกระบวนการ พบว่าการกลั่นแบบธรรมดาโดยไม่มีการควบคุมการป้อนไอน้ำย้อนกลับ (without reflux) ความเข้มข้นมลทินน้ำลดลงจาก 40,000 ppm เหลือ 28,000, 18,000, 9,000, 4,000 และ 2,400 ตามลำดับ ความเข้มข้นเอทานอลลดลงจาก 4,000 ppm เหลือ 3,000, 2,000, 900, 400 และ 100 ตามลำดับ และพบว่าแนวโน้มการลดลงของน้ำและเอทานอล มีลักษณะการลดลงสอดคล้องกันมาก ดังแสดงในรูปที่ 19 จะเห็นได้ว่าช่วงที่ความเข้มข้นของมลทินมากเส้นกราฟจะมีความลาดเอียง

ค่อนข้างชัน และเมื่อความเข้มข้นของมลพิษทั้งน้ำและเอทานอลน้อยลง ลักษณะของเส้นการลดลงมีความชันน้อยลง หรือจะกล่าวได้ว่าอัตราการลดลงของมลพิษมีค่าน้อยลง เมื่อผ่านกระบวนการกลั่นทั้ง 5 หอ ผลของผลิตภัณฑ์ยอดหอที่ได้รับประมาณร้อยละ 50 แต่ยังคงมีความบริสุทธิ์ของไบโอเมทานอลสูงกว่าค่ามาตรฐานเล็กน้อย โดยมีองค์ประกอบมลพิษของน้ำ 2,400 ppm (STD<1,000 ppm) เอทานอล 100 ppm (STD<50 ppm) ซึ่งเมื่อวิเคราะห์ดูพบว่า การกลั่นแบบต่อเนื่องนี้คุณภาพยอดหอไม่สามารถควบคุมให้อยู่ในช่วงจุดเดือดของเมทานอลบริสุทธิ์ได้ ซึ่งมีค่าอยู่ที่ 64.5 องศาเซลเซียส โดยที่หอที่อุณหภูมิยอดหอที่ 1 ถึง 5 มีค่า 68-70, 66-68, 64-66, 62-64 และ 62-64 องศาเซลเซียส การที่อุณหภูมิที่สูงกว่าอุณหภูมิของจุดเดือดเมทานอล ส่งผลให้ความบริสุทธิ์ของผลิตภัณฑ์เมทานอลยอดหอน้อยลง.

ตารางที่ 11. ผลของการกลั่นภายใต้ระบบหอกลั่นแบบต่อเนื่องจำนวน 5 หอ โดยใช้สารตั้งต้นไบโอเมทานอลที่มีองค์ประกอบน้ำและเอทานอลค่าสูง

อุณหภูมิยอดหอ (องศาเซลเซียส)	จำนวนชั้น	ปริมาณน้ำ (ppm)	เอทานอล (ppm)
28-34	สารป้อน	40,000	4,000
68-70	หอกลั่นลำดับที่ 1	28,000	3,000
66-68	หอกลั่นลำดับที่ 2	18,000	2,000
64-66	หอกลั่นลำดับที่ 3	9,000	900
62-64	หอกลั่นลำดับที่ 4	4,000	400
62-64	หอกลั่นลำดับที่ 5	2,400	100



รูปที่ 19. ปริมาณมลทินของน้ำและเอทานอลเมื่อทำการกลั่นภายใต้สารตั้งต้นไป โอเมทานอลที่มีมลทินค่าสูงระบบการป้อนที่ 3.0 มิลลิตรต่อนาที.

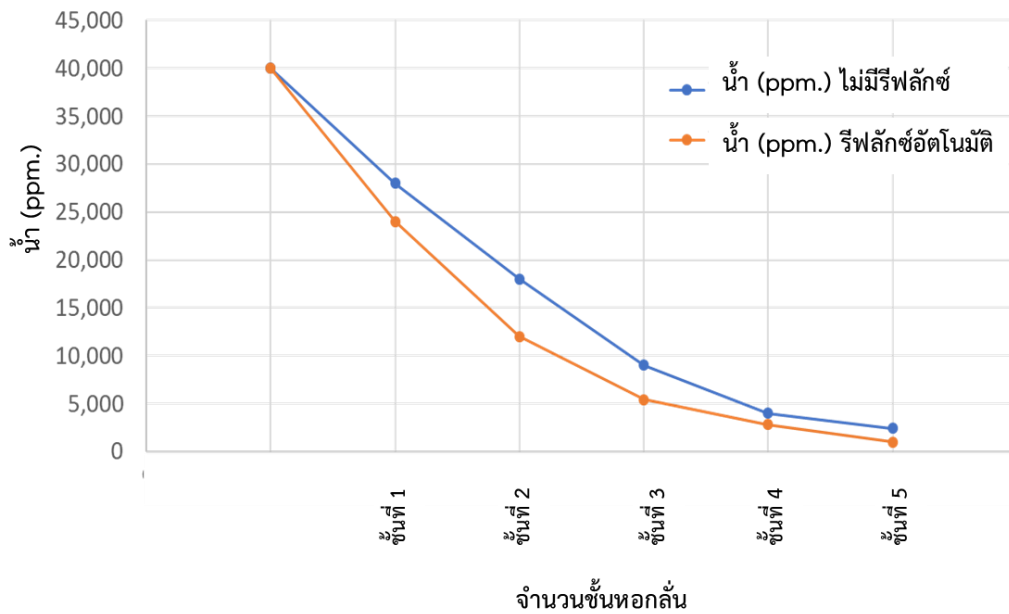
3.5.2 การกลั่นแบบต่อเนื่องภายใต้หอกลั่นจำนวน 5 หอ และติดตั้งระบบรีฟลักซ์อัตโนมัติ

จากการกลั่นลำดับส่วนแบบธรรมดาที่กล่าวไว้แล้วในหัวข้อ 3.5.1 นั้น ด้วยระบบเดียวกันนี้ได้ติดตั้งระบบรีฟลักซ์อัตโนมัติเพื่อควบคุมอุณหภูมิไอยอดหอกลั่น พบว่าการติดตั้งระบบรีฟลักซ์อัตโนมัติเพื่อการควบคุมการป้อนไอย้อนกลับ (Auto reflux) สามารถช่วยลดมลทินของทั้งน้ำและเอทานอลลงได้ เมื่อเปรียบเทียบมลทินของน้ำในผลิตภัณฑ์ยอดหอแต่ละหอแบบธรรมดา กับแบบออโต้รีฟลักซ์ โดยผลิตภัณฑ์ยอดหอที่ 1 เท่ากับ 28,000 ppm กับ 24,000 ppm ยอดหอที่ 2 เท่ากับ 18,000 ppm กับ 12,000 ppm ยอดหอที่ 3 เท่ากับ 9,000 ppm กับ 5,400 ppm ยอดหอที่ 4 เท่ากับ 4,000 ppm กับ 2,800 ppm และยอดหอที่ 5 เท่ากับ 2,400 ppm กับ 1,000 ppm ตามลำดับ ความเข้มข้นเอทานอลลดลงโดยผลิตภัณฑ์ยอดหอที่ 1 เท่ากับ 2,900 ppm กับ 2,600 ppm ยอดหอที่ 2 เท่ากับ 1,800 ppm กับ 1,500 ppm ยอดหอที่ 3 เท่ากับ 900 ppm กับ 800 ppm ยอดหอที่ 4 เท่ากับ 400 ppm กับ 300 ppm และยอดหอที่ 5 เท่ากับ 100 ppm กับ 50 ppm ตามลำดับ พบว่าแนวโน้มการลดลงของน้ำและเอทานอลมีลักษณะการลดลงสอดคล้องกันมาก ดังแสดงในรูปที่ 20 และ 21 ตามลำดับ จะเห็นได้ว่าเมื่อติดตั้งระบบรีฟลักซ์อัตโนมัติ เส้นการลดลงของมลทินจะลดลงมากกว่าทุกขั้นตอนของการกลั่นทั้งน้ำและเอทานอล อย่างไรก็ตาม ช่วงที่ความเข้มข้นของมลทินมากเส้นกราฟยังมีความลาดเอียงค่อนข้างชัน และเมื่อความเข้มข้นของมลทินทั้งน้ำและเอทานอลลดลง ลักษณะของเส้นการลดลงมีความชันน้อยลงหรือจะกล่าวได้ว่าอัตราการลดลงของมลทินมีค่าน้อยลง เมื่อผ่านกระบวนการกลั่นทั้ง 5 หอ ผลของผลิตภัณฑ์ยอดหอที่ได้รับประมาณ

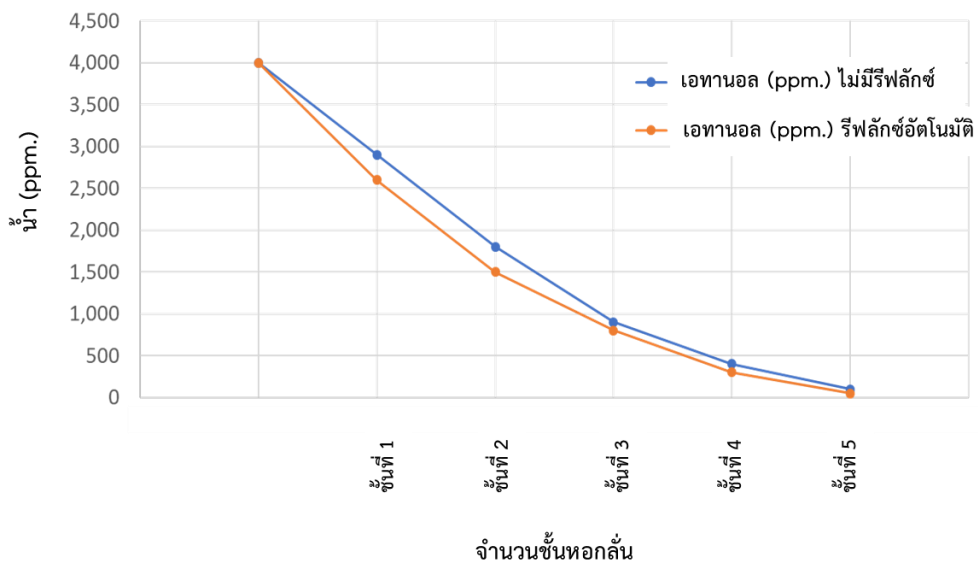
ร้อยละ 50 และมีความบริสุทธิ์ของไปโอเมทานอลใกล้เคียงกับค่ามาตรฐานแต่อยู่บนเกณฑ์พอดี (Marginal Line) โดยมีองค์ประกอบมลทินของน้ำ 1,000 ppm (STD<1,000 ppm) เอทานอล 50 ppm (STD<50 ppm) เมื่อวิเคราะห์พบว่า การกลั่นแบบต่อเนื่องโดยติดตั้งระบบรีฟลักซ์อัตโนมัตินี้ สามารถช่วยควบคุมอุณหภูมิยอดหอให้อยู่ในช่วงจุดเดือดของเมทานอลบริสุทธิ์ได้ ซึ่งมีค่าอยู่ที่ 64.5 องศาเซลเซียส โดยที่เมื่ออุณหภูมิยอดหอมีค่าสูงเกินกว่าจุดเดือดเมทานอล ไอของผลิตภัณฑ์จะถูกป้อนกลับเข้าหอเพื่อทำการกลั่นซ้ำ จะเห็นได้ว่า ระบบแบบติดตั้งออโต้รีฟลักซ์ช่วยควบคุมอุณหภูมิยอดหอค่อนข้างคงที่มาก ส่งผลให้ความบริสุทธิ์ของผลิตภัณฑ์เมทานอลยอดหออยู่บนเกณฑ์มาตรฐาน.

ตารางที่ 12. ผลการเปรียบเทียบการกลั่นภายใต้ระบบหอกกลั่นแบบต่อเนื่องจำนวน 5 หอ แบบธรรมดา กับติดตั้งระบบรีฟลักซ์อัตโนมัติ โดยใช้สารตั้งต้นไปโอเมทานอลที่มีองค์ประกอบน้ำและเอทานอลค่าสูง

		ไม่มี รีฟลักซ์	รีฟลักซ์ อัตโนมัติ	ไม่มี รีฟลักซ์	รีฟลักซ์ อัตโนมัติ
อุณหภูมิรีฟลักซ์ (องศาเซลเซียส)	จำนวนชั้น หอกกลั่น	น้ำ (ppm)	น้ำ (ppm)	เอทานอล (ppm)	เอทานอล (ppm)
	สารป้อน	40,000	40,000	4,000	4,000
63-64	ชั้นที่ 1	28,000	24,000	2,900	2,600
63-64	ชั้นที่ 2	18,000	12,000	1,800	1,500
63-64	ชั้นที่ 3	9,000	5,400	900	800
63-64	ชั้นที่ 4	4,000	2,800	400	300
63-64	ชั้นที่ 5	2,400	1,000	100	50



รูปที่ 20. เปรียบเทียบปริมาณมลทินของน้ำเมื่อทำการกลั่นด้วยวิธีธรรมดา กับติดตั้งระบบรีฟลักซ์อัตโนมัติ ภายใต้สารตั้งต้นไบโอเมทานอลที่มีมลทินค่าสูง ระบบการป้อนที่ 3.0 มิลลิลิตรต่อนาที.



รูปที่ 21. เปรียบเทียบปริมาณมลทินของเอทานอลเมื่อทำการกลั่นด้วยวิธีธรรมดา กับติดตั้งระบบรีฟลักซ์อัตโนมัติ ภายใต้สารตั้งต้นไบโอเมทานอลที่มีมลทินค่าสูง ระบบการป้อนที่ 3.0 มิลลิลิตรต่อนาที.

4. สรุปผลการวิจัย

4.1 ผลผลิต/เทคโนโลยีที่ได้

ผลผลิตไบโอเมทานอลที่ผ่านกระบวนการเพิ่มความบริสุทธิ์ด้วยกระบวนการกลั่น มีคุณภาพเทียบเท่าเมทานอลทางการค้าที่ใช้ในอุตสาหกรรมผลิตไบโอดีเซล.

4.2 องค์ความรู้ที่ได้

โครงการวิจัยนี้เป็นการวิจัยโครงการพัฒนาคุณภาพผลผลิตไบโอเมทานอลให้เทียบเท่าเมทานอลทางการค้าที่ใช้ในอุตสาหกรรมผลิตไบโอดีเซล โดยพัฒนาคุณภาพผลผลิตโดยการพัฒนาตั้งแต่ศึกษาปัจจัยที่ส่งผลการมีมลทินต่างๆ ของไบโอเมทานอลจากการสังเคราะห์ไบโอเมทานอล และเมื่อรู้ค่าของช่วงมลทินและองค์ประกอบของมลทินแล้ว นำมาซึ่งพัฒนาระบบการแยกมลทินนั้นออกเพื่อให้ได้มาซึ่งความบริสุทธิ์ไบโอเมทานอลเทียบเท่าเมทานอลทางการค้าที่ใช้ในอุตสาหกรรมผลิตไบโอดีเซล พบว่าองค์ประกอบของก๊าซสังเคราะห์อันประกอบด้วย ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ และก๊าซไฮโดรเจน มีความสำคัญต่อความมีมลทินเล็กน้อย โดยที่มลทินที่พบประกอบด้วย น้ำ เอทานอล แอซีโตน ไอโซโพรพานอล และสารที่มีจุดเดือดสูงกว่าไอโซโพรพานอล อัตราส่วนของก๊าซไฮโดรเจนต่อก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (H_2/CO) ที่ได้รับการใช้ก๊าซชีวภาพเป็นวัตถุดิบในการสังเคราะห์เมทานอลอยู่ในช่วง 1.6 ถึง 1.8 มีสัดส่วนก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ในช่วงร้อยละ 20 ถึง 27 และมีค่าการปนเปื้อนของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในช่วงร้อยละ 20 ถึง 25 ซึ่งจะให้ผลผลิตไบโอเมทานอลในช่วง 28 ถึง 38 กรัมต่อชั่วโมง เมื่ออัตราการป้อนก๊าซสังเคราะห์ที่ 1,800 มิลลิลิตรต่อนาที หรือ 1,080 ลิตรต่อชั่วโมง ที่สภาวะภายใต้ปฏิบัติการโดยมีตัวเร่งปฏิบัติการ $Cu/ZnO/Al_2O_3$ อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส และความดัน 40 บาร์ พบว่าไบโอเมทานอลที่ถูกผลิตขึ้นจะมีการปนเปื้อนของน้ำ 32,000 ppm เอทานอลประมาณ 2,000 ppm ไอโซโพรพานอล 48 ppm และสารที่มีจุดเดือดมากกว่าไอโซโพรพานอลประมาณ 2,500 ppm และไม่พบแอซีโตนในองค์ประกอบผลผลิตไบโอเมทานอล ไบโอเมทานอลที่มีองค์ประกอบของมลทินนี้สามารถทำให้บริสุทธิ์ได้โดยการกลั่นแบบต่อเนื่อง 5 หอ ที่ติดตั้งด้วยระบบรีฟลักซ์อัตโนมัติ ที่สามารถทำให้มลทินของน้ำลดลงเหลือ 1,000 ppm และเอทานอล 50 ppm สำหรับไอโซโพรพานอลซึ่งเป็นมลทินที่มีจุดเดือดสูงกว่าเอทานอลสามารถแยกออกได้บริสุทธิ์ในผลผลิตก้นหอที่ 1 จึงสามารถสรุปได้ว่ากระบวนการปรับปรุงคุณภาพผลผลิตไบโอเมทานอลที่ได้รับจากการทดลองสามารถเพิ่มความบริสุทธิ์ให้ใช้ทดแทนเมทานอลในอุตสาหกรรมไบโอดีเซลได้.

5. แนวทางการนำผลงานวิจัยไปใช้ประโยชน์

5.1 ผลผลิตของโครงการ

5.1.1 เทคโนโลยีการปรับปรุงคุณภาพผลิตภัณฑ์ไบโอเมทานอลระดับห้องปฏิบัติการ

5.1.2 สิทธิบัตร ชุดเพิ่มความบริสุทธิ์ไบโอเมทานอล

5.1.3 บทความวิชาการเรื่อง Effect of CH₄/CO₂ ratio to quantity and quality of Bio-methanol produced from biogas นำเสนองาน Pure and Applied Chemistry International Conference 2022 (PACCON 2022)

5.2 ผู้นำผลงานไปใช้ประโยชน์

อุตสาหกรรมที่มีการปลดปล่อยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ที่มุ่งหวังจะลดโดยการเปลี่ยนมาอยู่ในรูปไบโอเมทานอล อุตสาหกรรมผลิตก๊าซชีวภาพที่ไม่สามารถส่งขายการไฟฟ้าได้

5.3 การนำผลงานไปใช้ประโยชน์

สามารถนำเทคโนโลยีการเพิ่มความบริสุทธิ์ไบโอเมทานอลไปปรับใช้ในอุตสาหกรรมการแยกสารเคมีได้ โดยที่ชุดเพิ่มความบริสุทธิ์เมทานอลนี้มีขนาดไม่ใหญ่และไม่สูงมาก จึงเหมาะกับบริษัทที่มีพื้นที่จำกัด

5.4 ผลลัพธ์และผลกระทบของโครงการ

5.4.1 ด้านเศรษฐกิจ

เมื่อเกิดโรงงานผลิตไบโอเมทานอลขึ้นในประเทศไทยจะส่งผลกระทบต่อด้านเศรษฐกิจ ดังนี้ โรงงานผลิตไบโอเมทานอล (15,000 กิโลกรัมต่อวัน) จะเกิดมูลค่าทางเศรษฐกิจประมาณ 76.65 ล้านบาท

5.4.2 ด้านสังคม

เมื่อเกิดโรงงานผลิตไบโอเมทานอลขึ้นในประเทศไทยจะก่อให้เกิดการสร้างงานส่งผลกระทบต่อด้านสังคม ดังนี้

- วิศวกร จำนวน 4 คนต่อ 1 โรงงาน
- ช่างเทคนิค จำนวน 12 คนต่อ 1 โรงงาน
- คนงาน จำนวน 24 คนต่อ 1 โรงงาน

5.4.3 ด้านสิ่งแวดล้อม

ผู้ประกอบการสามารถนำงานวิจัยเพื่อต่อยอดการพัฒนาผลิตภัณฑ์ไบโอเมทานอลให้มีคุณภาพสูงเพื่อจำหน่ายในรูปแบบ “กรีนเมทานอล” ให้อุตสาหกรรมเคมีชีวภาพ และเชื้อเพลิงชีวภาพ เช่น อุตสาหกรรมผลิตไบโอดีเซล เป็นต้น ซึ่งไบโอเมทานอลที่ผ่านกระบวนการทำให้บริสุทธิ์เทียบเคียงเมทานอลทางการค้านี้เป็นเมทานอลที่ผลิตจากแหล่งชีวภาพ แตกต่างจากเมทานอลทางการค้าที่ผลิตจากก๊าซธรรมชาติ ถ่านหิน และแหล่งปิโตรเคมี และยังเป็นการส่งเสริมเป้าหมายการพัฒนาอย่างยั่งยืน Sustainable Development Goals (SDGs) ข้อ 13: การรับมือการเปลี่ยนแปลงสภาพภูมิอากาศ และยังช่วยให้ประเทศไทยบรรลุข้อตกลง Paris Agreement (2015) และสอดคล้องกับการลดการปล่อยก๊าซเรือนกระจก ร้อยละ 20 ในปี 2030 (พ.ศ. 2573).

5.5 ศักยภาพทางการตลาดของผลผลิตที่ได้

ไบโอเมทานอลเป็นเมทานอลที่ผลิตขึ้นจากแหล่งชีวภาพเพื่อทดแทนเมทานอลในกลุ่มอุตสาหกรรมผลิตไบโอดีเซล อุตสาหกรรมตัวทำละลาย และอุตสาหกรรมต้นน้ำเคมีชีวภาพ เช่น MTBE, formic acid, acrylic acid และ methyl amine เป็นต้น หากมีการสร้างโรงงานผลิตไบโอเมทานอลจะเกิดอุตสาหกรรมที่สามารถทดแทนการนำเข้าเมทานอลทางการค้าในประเทศ ที่มีปริมาณ 0.88 ล้านตันต่อปี ปี พ.ศ. 2564 และมีแนวโน้มความต้องการสูงมากขึ้นเรื่อยๆ เมื่อเปรียบเทียบกับปริมาณความต้องการไบโอดีเซลตามแผน AEDP ปี พ.ศ. 2579 (ค.ศ. 2036) ที่มากถึง 14 ล้านลิตรต่อวัน จำเป็นต้องใช้เมทานอลมากถึงวันละ 1.66 ล้านกิโลกรัมต่อวัน จะเห็นได้ว่า หากโครงการนี้สำเร็จจะสามารถผลิตไบโอเมทานอลที่มีคุณสมบัติเทียบเท่าเมทานอลทางการค้า ช่วยทดแทนการนำเข้าเมทานอลจากต่างประเทศ ช่วยลดการสูญเสียเงินตราจากต่างประเทศ และยังเป็นการสนับสนุนตั้งแต่ อุตสาหกรรมต้นน้ำ กลางน้ำ และปลายน้ำ อีกด้วย.

6. ข้อเสนอแนะ

6.1 ปัญหา/อุปสรรคในการดำเนินงานวิจัย

เนื่องจากการออกแบบหอกลับโดยทั่วไปส่วนมากเป็นหอบเดียวที่มีลักษณะสูงมาก และภายในมีแผ่นกั้นที่ชิดติดกันมาก ด้วยเหตุผลดังกล่าวถือเป็นข้อจำกัดของอุปกรณ์วิทยาศาสตร์ในระดับห้องปฏิบัติการ จึงส่งผลกระทบต่อความเสถียรภาพของกระบวนการเพิ่มความบริสุทธิ์ไปโอเมทานอล.

6.2 แนวทางแก้ไข

หากเกิดอุตสาหกรรมไปโอเมทานอล เทคโนโลยีการกลั่นที่ได้รับจากงานวิจัยสามารถนำมาปรับใช้ได้ แต่อย่างไรก็ตาม จะต้องเปลี่ยนจากลักษณะหอบเดี่ยวหลายๆ หอบเป็นหอบสูง เพื่อให้คุณภาพของผลิตภัณฑ์มีความเสถียรมากขึ้น.

7. เอกสารอ้างอิง

- กรมพัฒนาพลังงานทดแทนและอนุรักษ์พลังงาน. 2558. [ออนไลน์]. เข้าถึงได้จาก: <http://www.eppo.go.th/images/POICY/PDF/ADEP2015.pdf>, [เข้าถึงเมื่อ 17 กรกฎาคม 2565].
- กรมศุลกากร. 2565. [ออนไลน์]. เข้าถึงได้จาก: http://www.customs.go.th/statistic_report.php, [เข้าถึงเมื่อ 10 กรกฎาคม 2565].
- จ. จิตติ พานิชกุล. 2548. การจัดการเชิงความร้อนของการกลั่นเอทานอลด้วยตัวเก็บรังสีอาทิตย์แบบท่อแก้วสุญญากาศ. เชียงใหม่.
- จิระเดช ฮายุกต์. 2546. การแยกของผสมเอทานอล-น้ำโดยกระบวนการดูดซับ. กรุงเทพฯ: คณะวิศวกรรมศาสตร์สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี. มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี.
- ชนิดพล. Ethanol energy of Thailand. 2553. [ออนไลน์]. เข้าถึงได้จาก: <http://www.tpa.or.th>, [เข้าถึงเมื่อ 10 กุมภาพันธ์ 2565].
- นิรชร ชูตินेत्र. 2552. การแยกเอทานอลออกจาก น้ำหมักโดยกระบวนการเมมเบรนเพอแวนพอเรชัน. มปท.
- รุจิรา จิตรหวัง และคณะ. 2557. ปฏิกรณ์ผลิตเมทานอลโดยกระบวนการออโตเทอร์มอลรีฟอร์มมิง. โครงการวิจัยที่ ภ.57-08, โครงการย่อยที่ 3, รายงานฉบับที่ 1 (ฉบับสมบูรณ์). ปทุมธานี: สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย, หน้า 20-30.
- รุจิรา จิตรหวัง และคณะ. 2563. การวิจัยการผลิตเมทานอลจากกลีเซอรอลในระดับกึ่งสาธิตเพื่อนำกลับไปใช้เป็นสารตั้งต้นในกระบวนการผลิตไบโอดีเซล. โครงการวิจัยที่ ภ.63-07, โครงการย่อยที่ 3, รายงานฉบับที่ 1 (ฉบับสมบูรณ์). ปทุมธานี: สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย, หน้า 18-22.
- มุกกระวี มณีวุฒิวรสกุล. 2560. *ปรับปรุงวัสดุเพื่อเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการผลิตเมทานอลแบบทางตรงจากกลีเซอรอล*. วิทยานิพนธ์วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาหลักศาสตรวิศวกรรมเคมี. นครปฐม: มหาวิทยาลัยศิลปากร.
- Cifre, P.G. and Badr, O., 2007. Renewable hydrogen utilisation for the production of methanol. *Energy conversion and management*. **48**(2), pp. 519-527.
- Delzenne, A. 1958. Vapor Liquid Equilibrium Data for Ternary System Methanol-Ethanol-Water. *Ind. Chem. Eng. Data Series*. **3**(2), pp.224-230.
- Holmen, A., 2009. Direct conversion of methane to fuels and chemicals. *Catalysis today*. **142**(1-2), pp. 2-8.

- Jitrwung, R., Krekkeitsakul, K., Leeheng, K., Tamnitra, R. and Chalontham, J., 2019. Intergrated economic analysis of agricultural waste-biogas to inverstment of bio-methanol industry. pp. 87-94.
- Leonov, V.E., Karavaev, M.M., Tsybina, E.N., and Petrischeva, G.S., 1973. Methanol synthesis kinetic. *Kinetics Katal.* **14**, 848 p.
- Lim, H.W, Park, M.J., Kang, S.H., Chae, H.J., Bae, J.W., and Jun, K.W., 2009. Modeling of the Kinetics for Methanol Synthesis using Cu/ZnO/Al₂O₃/ZrO₂ Catalyst: Influence of Carbon Dioxide during Hydrogenation. *Ind. Eng. Chem. Res.* **48**, pp. 10448-10455.
- Lope, R. G., Mota, N., Llorente, Millan J. E., Pawelec, B., Fierro, J.L.G. and Navarro, R. M. 2019. Methanol Synthesis from CO₂: A Review of the Latest Developments in Heterogeneous Catalysis. *Materials.* **12**.pp.1-24.
- Lopez, N., and Luis G. 2017. Catalytic conversion of syngas to ethanol and higher alcohols over Rh and Cu based catalysts, Doctoral Thesis in Chemical Engineering KTH Royal Institute of Technology School of Chemical Science and Engineering Department of Chemical Engineering and Technology Stockholm, Sweden. pp.1-98.
- Maria, M.L., Aleksandra, K.M., Henryk, M., Gliwice, A. I., and Lachowski, H.W., 2014. Methanol synthesis from carbon dioxide and hydrogen over cuo/zno/zro₂ promoted catalysts.**68**.1pp.65-68
- Mayra, O. and Leiviska, K., 2008. Modelling in methanol synthesis (Engineering Laboratory Report A No.37). University of Oulu Control, Finland.
- n.d. [online]. Available at: <https://www.methanol.org/methanol-price-supply-demand>, [accessed 14 May 2022]
- n.d. [online]. <http://www.molecular-sieve.cc/faq/molecular-sieve-adsorption-f.html>, [accessed 26 June 2022]
- Nda-Umar, U.I., Ramli, I., Taufiq-Yap Y.H. and Muhamad, E.N., 2019. An Overview of REscent Research in the Conversion of Glycerol into Biofuels, Fuel Additives and other Bio-Based Chemicals. *Catalyst.* **15**.pp.1-47.
- Raragnani, MASS., Reis, MHM., MicielFilho, R., and Wolf-Maciel,MR., 2010. Anhydrous ethanol production by extractive distillation: A solvent case study. *Process Safety and Environmental Protection.* **88**: pp.67-73.

Tamnitra, R., Jitwung, R., Puangpetc, h.T., Patthaveekongka, W. and Leeheng, K., 2018.
Kinetic modeling and simulation of bio-methanol process from biogas by using
Aspen Plus, MATEC Web of sci. pp.1-4. Phuket, Thailand.