

การสังเคราะห์เมทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดทองแดง/สังกะสีออกไซด์/อะลูมินาในรูปของสเลอรรี่

Methanol Synthesis on Cu/ZnO/Al₂O₃ Catalyst in Slurry Phase

เกียรติคุณ เผือกพวง¹, ธเนศ อุทิศธรรม², แก้วกันยา สดประเสริฐ³, นวadol เหล่าศิริพจน์⁴

Kiattikhon Phuakpunk¹, Thanee Utistham², Kaokanya Sudapresert³, Navadol Laosiripojana⁴

Received: 15 October 2012 ;Accepted: 10 December 2012

บทคัดย่อ

ประเทศไทยมีการนำเข้าเมทานอลเพื่อผลิตไบโอดีเซลมากขึ้น ในงานวิจัยนี้จึงมีการศึกษากระบวนการผลิตเมทานอลภายในของเหลวที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดทองแดง/สังกะสีออกไซด์/อะลูมินา เพื่อพัฒนาให้เหมาะกับการใช้กับแก๊สสังเคราะห์จากชีวมวลที่ได้จากปฏิกิริยาแก๊สซิฟิเคชันเพื่อทดแทนแก๊สธรรมชาติ โดยการจำลองแก๊สสังเคราะห์ด้วยแก๊สไฮโดรเจน แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ในสัดส่วน 63%, 32% และ 5% ตามลำดับ ป้อนด้วยอัตราการไหล 40 sccm เข้าปฏิกิริยาที่อุณหภูมิของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งมีสัดส่วน Cu : Zn : Al เท่ากับ 4 : 4 : 3 โดยโมล ทำการทดลองที่ความดัน 30, 40, 50 และ 70 บาร์ ภายใต้อุณหภูมิ 280°C และ 380°C พบว่า แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และแก๊สไฮโดรเจนถูกใช้ไปในการเกิดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และแก๊สมีเทนรวมกันมากกว่าเกิดเป็นเมทานอล พิจารณาผลของอุณหภูมิ พบว่า ที่อุณหภูมิ 380°C เกิดแก๊สมีเทนและแก๊สไฮโดรเจนมากกว่า และเกิดน้ำอยู่ในของเหลวด้วย พิจารณาผลของความดันที่อุณหภูมิ 280°C พบว่า ที่ความดัน 30 และ 40 บาร์ แม้ว่าผลได้เชิงสเปซและเวลาของเมทานอลสูงถึง 10.286 และ 11.741 กรัมต่อตัวเร่งหนึ่งกิโลกรัมต่อชั่วโมง ตามลำดับ แต่แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ถูกใช้ไปถึง 60.24% และ 72.03% ตามลำดับ ขณะที่ความดัน 50 บาร์ แม้ว่าผลได้เชิงสเปซและเวลาของเมทานอลมีเพียง 3.748 กรัมต่อตัวเร่งหนึ่งกิโลกรัมต่อชั่วโมง แต่แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ถูกใช้ไปเพียง 24.42% และเกิดแก๊สมีเทนกับแก๊สไฮโดรเจนน้อยกว่าด้วย

คำสำคัญ: ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดทองแดง ทองแดง สังกะสีออกไซด์ อะลูมินา แก๊สสังเคราะห์ การสังเคราะห์เมทานอล วัฏภาคของเหลว สเลอรรี่

Abstract

Owing to Thailand's bio-diesel situation, commercial production requires more methanol importation. This study is about domestic methanol synthesis from gasified bio-masses, substituting for natural gas, using a new method that has been proceeding on Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst in liquid phase. Mixed gas, which contained 63% H₂, 32% CO and 5% CO₂, was fed at 40 sccm into a stirred reactor loading slurry of catalyst that had Cu : Zn : Al molar ratio of 4 : 4 : 3. Experimental conditions were varied as follows: temperature at 280°C and 380°C pressure at 30, 40, 50 and 70

¹ นักศึกษาปริญญาโท, ³ อาจารย์, คณะพลังงานสิ่งแวดล้อมและวัสดุ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี เขตทุ่งครุ กรุงเทพฯ 10140,

² นักวิชาการ, ฝ่ายเทคโนโลยีพลังงาน สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย อำเภอดอนหิอง จังหวัดปทุมธานี 10210,

⁴ รองศาสตราจารย์, บัณฑิตวิทยาลัยร่วมด้านพลังงานและสิ่งแวดล้อม มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี เขตทุ่งครุ กรุงเทพฯ 10140,

¹ Master degree student, ³ Lecturer, School of Energy, Environment and Materials, King Mongkut's University of Technology Thonburi, Thungkhru District, Bangkok 10140, Thailand.

² Researcher Officer, Energy Technology Department, Thailand Institute of Scientific and Technological Research, Amphoe Khlong Luang, Pathum Thani 10210, Thailand.

⁴ Assoc. Prof., The Joint Graduate School of Energy and Environment, King Mongkut's University of Technology Thonburi, Thungkhru District, Bangkok 10140, Thailand.

* Corresponding author; Kiattikhon Phuakpunk, School of Energy, Environment and Materials, King Mongkut's University of Technology Thonburi, Thungkhru District, Bangkok 10140, Thailand. om2kriztian@gmail.com,

bar. The results indicated that CO and H₂ were converted to CO₂ and methane together rather than methanol. Effects of temperature, undesired methane and ethane increased and liquid samples contained unwanted water at 380°C. Effects of pressure at the same 280°C, space time yields (STY) of methanol reached 10.286 and 11.741 g/kg_{cat}-h at 30 and 40 bar, respectively, but conversions of CO reached 60.24% and 72.03%, respectively, as well. even though STY of methanol was only 3.748 g/kg_{cat}-h at 50 bar, conversion of CO was lower at 24.42% and undesired methane and ethane were less, as well.

Keywords: Cu-based catalysts, Cu/ZnO/Al₂O₃, Syngas, Methanol synthesis, Liquid-phase, Slurry

บทนำ

ประเทศไทยมีการริเริ่มทำโครงการไบโอดีเซล มาตั้งแต่พ.ศ. 2543 เพื่อทดแทนน้ำมันดีเซลที่นำเข้าจากต่างประเทศ โดยตามมาตรฐานไบโอดีเซล B100 ในระดับอุตสาหกรรม พ.ศ. 2548 ตามประกาศกรมธุรกิจพลังงาน¹ ระบุว่า ไบโอดีเซล B100 เป็นชนิดเมทิล เอสเตอร์ ซึ่งต้องใช้เมทานอลเป็นวัตถุดิบในการผลิต แต่การผลิตเมทานอลเพื่อจำหน่ายภายในประเทศยังไม่เพียงพอ จึงต้องมีการนำเข้าเมทานอล ทั่วไปแล้วการผลิตเมทานอลในอุตสาหกรรมของต่างประเทศใช้กระบวนการรีฟอร์มมิง (Reforming) จากแก๊สธรรมชาติที่เป็นวัตถุดิบประเภทฟอสซิล ซึ่งก่อให้เกิดปัญหาโลกร้อน ทางเลือกหนึ่งของการผลิตเมทานอล คือ การใช้แก๊สสังเคราะห์ (Syngas) ที่ได้จากเตาแก๊สซิไฟเออร์ (Gasifier) ที่ใช้ชีวมวลเป็นวัตถุดิบ เช่น ไม้ เศษวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตร เป็นต้น เพื่อทดแทนแก๊สที่ได้จากกระบวนการรีฟอร์มมิงจากแก๊สธรรมชาติ การผลิตเมทานอลในระดับอุตสาหกรรม เริ่มต้นตั้งแต่ ค.ศ. 1923 ด้วยเทคโนโลยีการสังเคราะห์เมทานอลภายใต้ความดันสูงประมาณ 250-350 บาร์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดสังกะสีออกไซด์/โครเมียมออกไซด์ (ZnO/Cr₂O₃) และเป็นที่นิยมอย่างแพร่หลายจนกระทั่ง ค.ศ. 1963 จึงเริ่มมีการใช้เทคโนโลยีการสังเคราะห์ เมทานอลภายใต้ความดันต่ำ ที่ความดันน้อยกว่า 100 บาร์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดทองแดง/สังกะสีออกไซด์/อะลูมินา (Cu/ZnO/Al₂O₃) อย่างไรก็ตาม กระบวนการผลิตที่ผ่านมา มีการใช้ปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (Fixed bed reactor) เท่านั้น จนกระทั่ง ค.ศ. 1975 จึงได้เริ่มพัฒนา เทคโนโลยีการสังเคราะห์เมทานอลใน วัฏภาคของเหลว (Liquid-phase methanol synthesis process, LPMeOHTM) และเริ่มนำมาใช้ในระดับอุตสาหกรรมบางแห่งในทศวรรษที่ 1990 กระบวนการนี้มีข้อได้เปรียบด้านคุณลักษณะการถ่ายโอนความร้อนผ่าน

ตัวกลางที่เป็นของเหลว รวมทั้งสามารถใช้ร่วมกับระบบที่ผลิตแก๊สสังเคราะห์ ที่มีสัดส่วนแก๊สคาร์บอน- ไดออกไซด์สูง (CO-rich syngas) แต่มีสัดส่วนแก๊สไฮโดรเจนน้อย เช่น เตาแก๊สซิไฟเออร์ ด้วยสัดส่วนข้างต้น ทำให้กระบวนการสังเคราะห์เป็นแบบรอบเดียว (Once-through methanol process, OTM) โดยไม่ต้องนำแก๊สสังเคราะห์กลับมาเข้าปฏิกรณ์อีก² แต่อย่างไรก็ตาม เทคโนโลยีนี้ยังไม่แพร่หลายและยังต้องมีการพัฒนาอีก ดังนั้น ถ้าประเทศไทยมีความสามารถผลิตเมทานอลได้มากขึ้น ด้วยเทคโนโลยีของตนเอง จะช่วยลดการนำเข้าเมทานอล และเป็นผลดีต่อความมั่นคงด้านพลังงานของประเทศในอนาคต

วัตถุประสงค์

1. ศึกษาและออกแบบกระบวนการสังเคราะห์เมทานอล จากปฏิกิริยาของแก๊สที่ได้จากเตาแก๊สซิไฟเออร์บนตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดทองแดง/สังกะสีออกไซด์/อะลูมินา
2. ศึกษาผลผลิตเมทานอลที่ได้ จากการทำปฏิกิริยาระหว่างแก๊สที่ได้จากเตาแก๊สซิไฟเออร์บนตัวเร่งปฏิกิริยา ภายใต้อุณหภูมิและความดันต่างๆ

วิธีดำเนินการวิจัย

อุปกรณ์และวิธีการทดลอง

นำตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดทองแดง/สังกะสีออกไซด์/อะลูมินา ที่มีอัตราส่วน Cu : Zn : Al เท่ากับ 4 : 4 : 3 โดยโมล ซึ่งพัฒนาและสังเคราะห์โดยฝ่ายเทคโนโลยีพลังงานสถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย (วว.) จำนวน 20.4 กรัม ผสมลงในน้ำมันน้ำมันพาราฟิน (Paraffin oil) 170 มิลลิลิตรให้เป็น สเลอรี่ นำใส่ลงในปฏิกรณ์ขนาด 250 มิลลิลิตร และประกอบเข้ากับชุดอุปกรณ์ ดังแสดงใน Figure 1

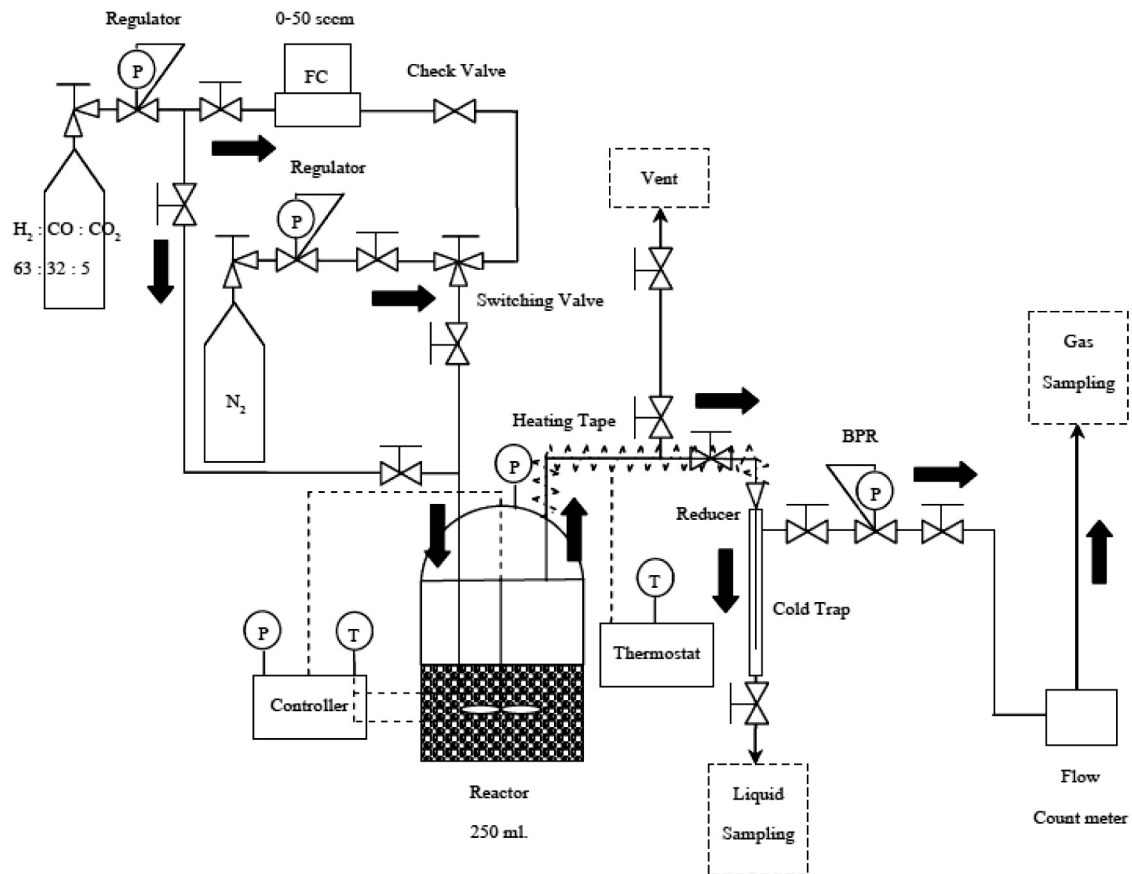


Figure 1 Methanol synthesis apparatus

จากนั้นใช้แก๊สไนโตรเจนไล่อากาศและแก๊สอื่นๆ ออกจากระบบ อัดแก๊สสังเคราะห์จำลองซึ่งเป็นสารตั้งต้นที่ประกอบด้วย แก๊สไฮโดรเจน แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ในสัดส่วน 63%, 32% และ 5% ตามลำดับ เข้าไปในปฏิกรณ์ที่มีแรงดันควบคุมไว้คงที่ มีตัวควบคุมแรงดันตีกลับ (Back pressure regulator, BPR) ไว้คุมความดัน ในงานวิจัยนี้ ทำการทดลองที่ความดัน 30, 40, 50 และ 70 บาร์ ภายใต้อุณหภูมิ 280°C และ 380°C ป้อนสารตั้งต้นผ่านตัวควบคุมอัตราการไหล (Flow controller) ที่ 40 sccm และใช้ใบพัดหมุนกวนสเลอรี่ในปฏิกรณ์ด้วยความเร็ว 900-1,000 รอบต่อนาที

แก๊สที่ออกจากปฏิกรณ์มีการควบคุมอุณหภูมิด้วยขดลวดทำความร้อน (Heating Tape) ไว้ที่ 110°C เพื่อให้เมทานอลและน้ำที่ออกจากปฏิกรณ์ไม่มีการควบแน่นกลายเป็นของเหลวติดอยู่ในท่อ ก่อนจะเข้าสู่ชุดดักเก็บของเหลว (Cold trap) ส่วนแก๊สที่เหลือออกจากชุดดักเก็บของเหลว ไหลผ่านตัวควบคุมแรงดันตีกลับและเครื่องวัดปริมาณแก๊สแบบแทนที่น้ำ (Flow count meter) เพื่อวัดอัตราการไหลออกของแก๊ส โดยทุกภาวะใช้เวลาในการทดลอง 6 ชั่วโมง

การวิเคราะห์ตัวอย่าง

ผลผลิตที่ได้จากการสังเคราะห์เมทานอล คือ แก๊ส และของเหลว นำมาวิเคราะห์ดังนี้

1) การวิเคราะห์ตัวอย่างที่เป็นแก๊ส

แต่ละการทดลองได้สุ่มเก็บแก๊สที่ออกมา ใส่ถุงเก็บแก๊สทุก 1.5 ชั่วโมง นำไปหาองค์ประกอบด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี ยี่ห้อ Varian รุ่น 450GC แยกแก๊สออกเป็นสองสาย สายหนึ่งใช้แก๊สฮีเลียมเป็นตัวพาผ่านคอลัมน์ Hayesep T ต่อด้วย Hayesep Q (หาแก๊สออกซิเจน แก๊สไนโตรเจน แก๊สมีเทน และแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์) หรือ Molsieve 13X (หาแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และแก๊สอีเทน) อีกสายใช้แก๊สไนโตรเจนเป็นตัวพาผ่านคอลัมน์ Hayesep Q และ Molsieve 5A (หาแก๊สไฮโดรเจน) และใช้เครื่องตรวจวัดสัญญาณชนิด Thermal Conductivity Detector (TCD) ทั้งสองสาย

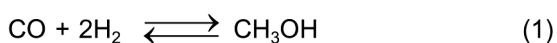
เมื่อนำมาพิจารณาร่วมกับจำนวนครั้งที่เครื่องวัดปริมาณแก๊สแบบแทนที่น้ำบันทึกได้ ทำให้ทราบอัตราการไหลของแก๊สแต่ละชนิดที่ภาวะบรรยากาศ ณ ช่วงเวลาต่างๆ ได้ (รวมทั้งใช้วัดเทียบอัตราการไหลของสารตั้งต้น ที่แม้ว่าผ่านตัวควบคุมอัตราการไหลมาด้วยค่าที่ตั้งไว้ 40 sccm เท่ากัน

แต่หลังจากนั้นแก๊สต้องผ่านระบบที่ซับซ้อนภายใต้แรงดันที่ต่างกัน ทำให้มีแรงดันตกต่างกัน สารตั้งต้นที่ไหลผ่านระบบจึงมีอัตราการไหลที่ภาวะบรรยากาศ คลาดเคลื่อนต่างกันไปด้วย) และทราบการเปลี่ยนแปลงของแก๊สชนิดต่างๆ

2) การวิเคราะห์ตัวอย่างที่เป็นของเหลว

ภายหลังจบการทดลองในแต่ละครั้ง ทำการเก็บของเหลวจากชุดดักเก็บของเหลว และนำไปหาเมทานอลด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี ยี่ห้อ Shimadzu รุ่น GC-7AG ใช้แก๊สไนโตรเจนเป็นตัวพาผ่านคอลัมน์ Porapak Q และใช้เครื่องตรวจวัดสัญญาณชนิด Flame Ionization Detector (FID)

เนื่องจากตัวอย่างที่ได้มีปริมาณน้อยมาก ดัง Figure 2 ทำให้มีโอกาสดังกล่าวคลาดเคลื่อนสูง ดังนั้นในงานวิจัยนี้ จึงทำการวิเคราะห์ของเหลวด้วยวิธีการทำแบบจำลอง จากการทำสมดุลของอะตอมคาร์บอนและอะตอมออกซิเจน ของแก๊สที่ป้อนเข้ากับแก๊สที่เหลือออกจากระบบ โดยตั้งสมมติฐานว่าเกิดของเหลวตามทฤษฎี² มีเพียงสองชนิดคือ เมทานอลและน้ำ จากปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจน (Hydrogenation) ของแก๊สคาร์บอน-มอนอกไซด์ ดังสมการที่ (1)



จากปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ร่วมกับปฏิกิริยาการเปลี่ยนน้ำเป็นแก๊ส (Water-Gas Shift Reaction) ดังสมการที่ (2) และ (3) ตามลำดับ

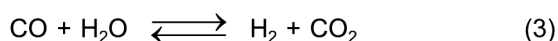
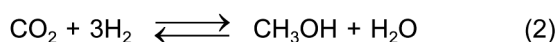


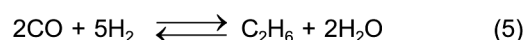
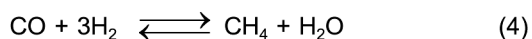
Figure 2 Liquid collected from experiment in condition of 380°C
30 bar

โดยหาโมลโมเลกุลของเมทานอลจากสมดุลอะตอมของคาร์บอน และหาโมลโมเลกุลของน้ำจากสมดุลอะตอมของออกซิเจนที่เหลือ ภายหลังจากสมดุลโมลโมเลกุลของเมทานอลแล้วในทุกการทดลอง พบว่า สมดุลของอะตอมคาร์บอนมีค่า 91-100% สมดุลของอะตอมออกซิเจนมีค่า 92-100% และสมดุลของอะตอมไฮโดรเจนมีค่า 84-94%

ผลการวิจัยและวิจารณ์

ผลการวิเคราะห์ส่วนที่เป็นแก๊ส

เมื่อนำอัตราการไหลเชิงมวลของแก๊สที่ป้อนเข้าและแก๊สที่ออก มาเปรียบเทียบกับกันดังใน Figure 3 พบว่า แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ถูกใช้ไป แต่แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์กลับเพิ่มขึ้น แสดงว่ามีปฏิกิริยาการเปลี่ยนน้ำเป็นแก๊ส (3) มากขึ้น ซึ่งน่าจะทำให้มีแก๊สไฮโดรเจนมากขึ้นและต้องใช้ไปด้วย ประกอบกับใน Figure 3 แก๊สไฮโดรเจนกลับถูกใช้ไปมากกว่าเกิดเพิ่มขึ้น และมีแก๊สมีเทนและแก๊สอีเทนเกิดขึ้นด้วย แสดงว่ามีปฏิกิริยาการเกิดมีเทน (Methanation)² และปฏิกิริยาการเกิดอีเทน³ ดังสมการที่ (4) และ (5) ตามลำดับ ซึ่งมีการใช้แก๊สไฮโดรเจนไปในอัตราส่วนโดยโมล มากกว่าที่เพิ่มขึ้นจากสมการที่ (3) นั้นทำให้สอดคล้องกับการที่แก๊สไฮโดรเจนลดลง รวมทั้งการมีน้ำเกิดขึ้นเป็นตัวกลางระหว่างสมการที่ (4-5) และ (3)



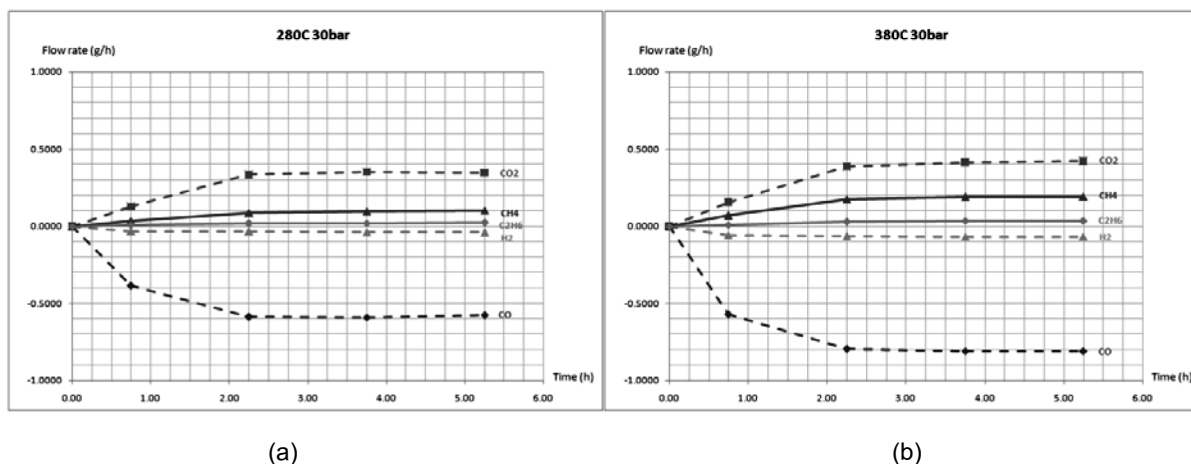
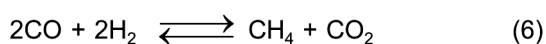
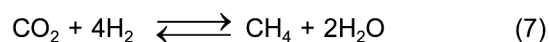


Figure 3 Mass flow rates of gases related to residual time in any condition such as (a) 280°C 30 bar (b) 380°C 30 bar

นอกจากนี้ แก๊สมีเทนและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ อาจเกิดขึ้นโดยตรง² ดังสมการที่ (6) โดยไม่ต้องมีน้ำเป็นตัวกลาง



อย่างไรก็ตาม การเกิดแก๊สมีเทนยังอาจเกิดได้โดยทางอ้อมจากการใช้แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์²⁻³ ที่ได้เพิ่มขึ้น ดังสมการที่ (7)



ผลการวิเคราะห์ส่วนที่เป็นของเหลวด้วยแบบจำลอง

เมื่อนำการเปลี่ยนแปลงของแก๊สต่างๆ ใน Figure 3 มาทำสมดุลหาจำนวนน้ำและเมทานอลในแบบจำลอง โดยรวมผลแบบสะสมทั้ง 6 ชั่วโมง ทำให้ได้ผลการทดลองที่มีสารในปฏิกิริยาต่างๆ ครบทุกชนิด ดังแสดงใน Table 1-2

Table 1 Component molar changes in each condition

Condition	Component Molar Change (mmol)						
	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	H ₂ O ^a	MeOH ^a
280°C 30 bar	-108.9	-115.0	39.3	29.8	3.3	0.0	39.3
280°C 40 bar	-126.6	-128.1	43.0	31.5	4.3	1.7	44.9
280°C 50 bar	-9.9	-41.0	23.8	2.2	0.4	0.0	14.3
280°C 70 bar	-0.3	-16.0	15.4	9.8	1.5	0.0	0.0
380°C 30 bar	-194.4	-160.2	46.9	58.1	5.3	21.8	44.6
380°C 40 bar	-211.7	-156.3	41.5	80.3	9.7	58.2	15.1
380°C 50 bar	-77.3	-49.6	14.6	32.9	7.5	16.9	3.5
380°C 70 bar	-142.5	-73.6	14.9	43.4	10.0	30.3	13.5

^a Moles of liquid component (water and methanol) are simulated from balancing of gases.

จาก Table 1 เปรียบเทียบผลของอุณหภูมิ ณ ความดันต่างๆ พบว่า แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และแก๊สไฮโดรเจนถูกใช้ไป และทำให้เกิดแก๊สมีเทนและแก๊สอีเทนที่อุณหภูมิ 380°C มากกว่าที่อุณหภูมิ 280°C รวมทั้งในของเหลวที่อุณหภูมิ 380°C มีน้ำออกมาด้วย ซึ่งจะก่อความยุ่งยากในการทำเมทานอลบริสุทธิ์ แต่ที่อุณหภูมิ 280°C ไม่มีหรือแทบไม่มีน้ำออกมาเลย ส่วนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และเมทานอลไม่มีแนวโน้มของความแตกต่างระหว่างสองอุณหภูมินี้ แสดงว่า ที่อุณหภูมิ 380°C เกิดปฏิกิริยาที่ (4) และ (5) มากกว่าที่อุณหภูมิ 280°C อย่างชัดเจน ดังนั้น ที่อุณหภูมิ 380°C ไม่ใช่ภาวะที่ดีในการสังเคราะห์เมทานอล

เปรียบเทียบผลของความดันที่อุณหภูมิทั้งสอง พบว่า แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และแก๊สไฮโดรเจนถูกใช้ไป และทำให้เกิดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และแก๊สมีเทนที่ความดัน 30 และ 40 บาร์ ไม่ต่างกันนัก แต่มากกว่าที่ความดัน 50 และ 70 บาร์ อย่างชัดเจน รวมทั้งในของเหลวที่ความดัน 30 และ 40 บาร์ มีเมทานอลมากกว่าที่ความดัน 50 และ 70 บาร์ เช่นกัน ส่วนแก๊สอีเทนไม่มีแนวโน้มของความแตกต่างที่ความดัน

ช่วง 30 ถึง 70 บาร์นี้ แสดงว่า ที่ความดัน 30 และ 40 บาร์ เกิด ปฏิกิริยาที่ (1), (3), (4) และ (6) มากกว่าที่ความดัน 50 และ 70 บาร์ อย่างชัดเจน

ถ้าเปรียบเทียบผลของความดัน เฉพาะที่อุณหภูมิ 280°C ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมกว่า พบว่า แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และแก๊สไฮโดรเจนถูกใช้ไป และทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ต่างๆ มากที่สุดที่ความดัน 40 บาร์ แต่มากกว่าที่ความดัน 30 บาร์ เพียงเล็กน้อยเท่านั้น แสดงว่า ที่ความดัน 30 และ 40 บาร์ เกิดปฏิกิริยาต่างๆ ที่กล่าวมา มากกว่าที่ความดัน 50 และ 70 บาร์ อย่างชัดเจน โดยที่ความดัน 30 และ 40 บาร์ ได้เมทานอลมาก แต่เกิดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ แก๊สมีเทน และแก๊สอีเทนมาก รวมทั้งสิ้นเปลืองแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และแก๊สไฮโดรเจนมากด้วยเช่นกัน ส่วนที่ความดัน 50 บาร์ ได้เมทานอลน้อยกว่าที่ความดัน 30 และ 40 บาร์ แต่เกิดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ แก๊สมีเทน และแก๊สอีเทนน้อยกว่า รวมทั้งสิ้นเปลืองแก๊สคาร์บอน-มอนอกไซด์และแก๊สไฮโดรเจนน้อยกว่าด้วยเช่นกัน

Table 2 Total conversions, total methanol space time yields (STY) and selectivities in each condition

Condition	Total Conversion (%)		Total MeOH STY ^a (g/kg _{cat} -h)	Selectivity ^b (C mol%)						
	H ₂	CO		CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	MeOH			
280°C 30 bar	29.98	60.24	10.286	-	(34.19)	39.32 (25.88)	8.74 (5.75)	51.94	(34.18)	
280°C 40 bar	37.40	72.03	11.741	-	(33.58)	37.04 (24.60)	10.22 (6.79)	52.74	(35.03)	
280°C 50 bar	3.10	24.42	3.748	-	(57.99)	12.59 (5.29)	4.37 (1.84)	83.04	(34.89)	
280°C 70 bar	0.10	11.76	0.000	-	(54.71)	77.08 (34.91)	22.92 (10.38)	0.00	(0.00)	
380°C 30 bar	53.49	83.89	11.663	-	(29.29)	51.32 (36.29)	9.33 (6.60)	39.35	(27.82)	
380°C 40 bar	61.46	86.38	3.956	-	(26.53)	69.95 (51.39)	16.89 (12.41)	13.16	(9.67)	
380°C 50 bar	23.44	28.60	0.909	-	(22.14)	63.98 (49.81)	29.26 (22.78)	6.76	(5.26)	
380°C 70 bar	52.88	51.97	3.535	-	(16.24)	56.50 (47.33)	25.92 (21.71)	17.58	(14.72)	

^a In catalytic reaction, yield of methanol is prefer to be informed as space time yield (g/kg_{cat}-h) rather than absolute yield (g) and these space time yields are simulated from balancing of gases.

^b Selectivities are simulated from balancing of gases and in parentheses, CO₂ is considered as another product.

เนื่องจากแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ได้เพิ่มขึ้นจากปริมาณที่ป้อนเข้ามาอย่างมาก จึงควรพิจารณาให้แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เสมือนเป็นผลิตภัณฑ์ชนิดหนึ่งที่รบกวนปฏิกิริยาการเกิดเมทานอลด้วย ดังนั้น การเลือกทำปฏิกิริยา (Selectivity) ของผลิตภัณฑ์ต่างๆ ที่แสดงใน Table 2 มีทั้งแบบที่พิจารณารวมแก๊สคาร์บอนได-ออกไซด์ (ในวงเล็บ) และแบบไม่รวมแก๊สคาร์บอนได-ออกไซด์ (นอกวงเล็บ)

เมื่อพิจารณาการเลือกทำปฏิกิริยาของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ด้วย พบว่า การเลือกทำปฏิกิริยาของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ซึ่งไม่ใช่แก๊สเชื้อเพลิง มีค่าค่อนข้างสูงตั้งแต่ 16-58% ของโมลอะตอมคาร์บอนที่เปลี่ยนไป แสดงว่าสารตั้งต้น (ที่สำคัญคือแก๊สคาร์บอน-มอนอกไซด์) บางส่วนสิ้นเปลืองไปกับการเกิดปฏิกิริยาที่ (3) และ (6) แทนที่จะถูกใช้ในการทำปฏิกิริยาเกิดเป็นเมทานอลให้มากขึ้น โดยในเกือบทุกภาวะ การเลือกทำปฏิกิริยาของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์กับของแก๊สมีเทน มีค่าค่อนข้างสูงสลับกัน และเมื่อรวมกันมีค่าสูงมาก ขณะที่การเลือกทำปฏิกิริยาของเมทานอล มีค่าน้อยกว่าของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งการเลือกทำปฏิกิริยาของเมทานอลมีค่าสูงสุดประมาณเพียง 35% ของโมลอะตอมคาร์บอนที่เปลี่ยนไป ที่อุณหภูมิ 280°C ความดันระหว่าง 30 ถึง 50 บาร์ นอกจากนี้ยังสังเกตได้ว่า ที่อุณหภูมิ 380°C การเลือกทำปฏิกิริยาของแก๊สมีเทนและอีเทนมีค่าสูงขึ้น

เมื่อเทียบกับงานวิจัยอื่นที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดทองแดง/สังกะสีออกไซด์/อะลูมินาเช่นเดียวกัน ต่างระบุว่ากรณีที่ไม่พิจารณาให้แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เสมือนเป็นผลิตภัณฑ์ชนิดหนึ่ง การเลือกทำปฏิกิริยาของแก๊สมีเทนและแก๊สอีเทนมีค่าไม่ถึง 2% และการเลือกทำปฏิกิริยาของเมทานอลมีค่าสูงกว่า 96%⁴⁻⁷ นอกจากนี้ ปฏิกิริยาการเกิดแก๊สต่างๆ ตั้งแต่ (3) ถึง (7) สามารถเกิดขึ้นได้โดยไม่ต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้² แสดงว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในงานวิจัยนี้มีประสิทธิภาพ-ภาพในการสังเคราะห์เมทานอลน้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในงานวิจัยอื่น

ที่อุณหภูมิ 280°C ความดัน 50 และ 70 บาร์ มีการเปลี่ยนแปลง (Conversion) ของสารตั้งต้นน้อยกว่าที่ภาวะอื่นๆ จึงเกิดผลิตภัณฑ์ต่างๆ น้อยกว่าที่ภาวะอื่นๆ โดย

เฉพาะถ้าพิจารณาตรงอัตราส่วนการเปลี่ยน แปลงของแก๊สไฮโดรเจน เทียบกับของแก๊สคาร์บอน-มอนอกไซด์ พบว่า ที่สองภาวะนี้มีค่าน้อยกว่าที่ภาวะอื่นๆ ทั้งที่มีการเกิดแก๊สมีเทนแก๊สอีเทน และเมทานอล ตามปฏิกิริยาที่ (1), (4), (5) และ (6) ซึ่งน่าจะใช่แก๊สไฮโดรเจนไปมากด้วย แสดงว่าเกิดปฏิกิริยาการเปลี่ยนน้ำเป็นแก๊ส (3) มาก ซึ่งทำให้ได้แก๊สไฮโดรเจนกลับมามาก สอดคล้องกับที่การเลือกทำปฏิกิริยาของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์มีค่าสูงที่สุด (57.99% และ 54.71% ตามลำดับ) และไม่มีน้ำออกมาทั้งสองภาวะนี้ โดยเฉพาะ ที่ความดัน 70 บาร์ ไม่มีการเลือกทำปฏิกิริยาของเมทา-นอลด้วย ดังนั้น ผลิตภัณฑ์ที่ออกมาจึงมีแต่แก๊ส ไม่มีของเหลวออกมา (สอดคล้องกับตัวอย่างที่ไม่มีของเหลวออกมา ซึ่งจะกล่าวในหัวข้อ เปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ส่วนที่เป็นของเหลวในทางปฏิบัติกับในแบบจำลอง)

เปรียบเทียบผลของความดันที่อุณหภูมิ 280°C แม้ว่าที่ความดัน 50 บาร์ มีการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เพียง 24.42% แต่การเลือกทำปฏิกิริยาของเมทานอลมีค่าสูงที่สุดในทุกภาวะ ทำให้ผลได้เชิงสเปซและเวลา (Space time yield, STY) ของเมทานอลอยู่ในระดับกลางๆ ที่ 3.748 กรัมต่อตัวเร่งหนึ่งกิโลกรัมต่อชั่วโมง แม้ว่ายังน้อยกว่าที่ความดัน 30 และ 40 บาร์ ซึ่งมีผลได้เชิงสเปซและเวลาของเมทานอล 10.286 และ 11.741 กรัมต่อตัวเร่งหนึ่งกิโลกรัมต่อชั่วโมง ตามลำดับ แต่มีการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สูงถึง 60.24% และ 72.03% ตามลำดับ ดังนั้น ที่ความดัน 50 บาร์ มีข้อดีกว่าคือ เกิดผลพลอยได้น้อยกว่า รวมทั้งสิ้นเปลืองแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และแก๊สไฮโดรเจนน้อยกว่าด้วยเช่นกัน

เปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ส่วนที่เป็นของเหลวในทางปฏิบัติกับในแบบจำลอง

เพื่อให้สอดคล้องกับทางปฏิบัติ ที่สามารถทำได้เพียงซึ่งนำหนักของของเหลวที่เก็บได้ทันทีหลังเก็บตัวอย่าง จึงนำผลจากแบบจำลองมาหาค่ามวลผล ดังแสดงใน Table 3 ซึ่งมีความคลาดเคลื่อนประมาณ 1-9% และนำมาเปรียบเทียบกับตัวอย่างที่เก็บได้ ดังแสดงใน Table 4

Table 3 Masses of gas and liquid in each condition

Condition	Mass (g)			Deviation (%)
	In	Out		
	Gas ^a	Gas	Liquid ^b	
280°C 30 bar	6.964	5.831	1.259	1.81
280°C 40 bar	6.488	5.175	1.467	2.38
280°C 50 bar	6.133	6.057	0.459	6.24
280°C 70 bar	4.952	5.382	0.000	8.68
380°C 30 bar	6.967	5.245	1.820	1.41
380°C 40 bar	6.604	5.204	1.534	2.03
380°C 50 bar	6.325	6.177	0.415	4.22
380°C 70 bar	5.166	4.470	0.978	5.45

^a Every condition, mass of same 40-sccm fed gas is calibrated with flow count meter

^b Masses of liquid are simulated from balancing of gases

จาก Table 3 พบว่า มวลส่วนมากที่ออกมายังอยู่ในรูปของแก๊ส (ต่ำสุดประมาณ 75% ของมวลของสารตั้งต้น) และเกิดเป็นของเหลวเพียงบางส่วน (สูงสุด ประมาณ 26%

ของมวลของสารตั้งต้น) โดยที่อุณหภูมิ 280°C ความดัน 70 บาร์ ในแบบจำลองจะไม่มีของเหลวออกมา ซึ่งสอดคล้องกับ Table 4 ที่ตัวอย่างไม่มีของเหลวออกมา

Table 4 Liquid weights in each condition

Condition	Liquid Weight (g)	
	Simulated	Sampling
280°C 30 bar	1.259	0.080
280°C 40 bar	1.467	0.078
280°C 50 bar	0.459	0.043
280°C 70 bar	0.000	0.000
380°C 30 bar	1.820	0.011
380°C 40 bar	1.534	0.047
380°C 50 bar	0.415	0.051
380°C 70 bar	0.978	0.014

จาก Table 4 เปรียบเทียบผลของความดันที่อุณหภูมิทั้งสอง พบว่า ที่ความดัน 50 บาร์ ในแบบจำลองจะมีของเหลวน้อยกว่าที่ความดัน 40 และ 30 บาร์ แต่ในตัวอย่างที่เก็บได้ในแต่ละภาวะ ไม่พบความแตกต่างของน้ำหนักของของเหลว

อย่างชัดเจน เพราะน้ำหนักที่ซึ่งได้มีค่าน้อยกว่าในแบบจำลองมากนักผลในแบบจำลอง มาหาสัดส่วนของเมทานอลและน้ำในของเหลว ได้ผลดังแสดงใน Table 5

Table 5 Compositions of Liquid in each condition

Condition	Composition (%)	
	H ₂ O	MeOH
280°C 30 bar	0.00	100.00
280°C 40 bar	1.64	98.36
280°C 50 bar	0.00	100.00
280°C 70 bar	-	-
380°C 30 bar	17.88	82.12
380°C 40 bar	63.20	36.80
380°C 50 bar	68.42	31.58
380°C 70 bar	49.97	50.03

จาก Table 5 มีเพียงภาวะเดียวคือ ที่อุณหภูมิ 280°C ความดัน 70 บาร์ ที่ไม่มีค่า เพราะไม่มีทั้งน้ำและเมทานอลเกิดขึ้น ในแบบจำลอง ที่ความดันต่างๆ จะมีน้ำเกิดขึ้นมาก ที่อุณหภูมิ 380°C แต่แทบไม่เกิดที่อุณหภูมิ 280°C ดังนั้น ที่อุณหภูมิ 280°C ของเหลวที่ออกมาส่วนมากจะมีแต่เมทานอล แต่ที่อุณหภูมิ 380°C ของเหลวที่ออกมาจะมีน้ำปนอยู่ด้วย

ตัวอย่างของเหลวที่เก็บได้ เป็นของเหลวใสหยาบเล็กน้อย ไหลมากองที่ก้นขวดเพียงจำนวน 6 ตัวอย่าง เมื่อวางทิ้งไว้ระยะเวลาหนึ่ง จะพบเป็นละอองไปเกาะด้านข้างขวด และเมื่อวางทิ้งไว้เป็นเวลาเกือบหนึ่งเดือน พบว่า ยังคงมีของเหลวเพียง 3 ตัวอย่าง เป็นละอองเกาะข้างขวด 1 ตัวอย่าง และไม่มีของเหลวเหลืออยู่เลย 2 ตัวอย่าง จึงสามารถนำมาวิเคราะห์ได้เพียง 3 ตัวอย่าง ผลการวิเคราะห์ พบว่า มีเมทานอลอยู่ในของเหลวทั้ง 3 ตัวอย่าง แต่มีสัดส่วนแตกต่างกันอย่างสิ้นเชิง คือประมาณ 72% (ที่อุณหภูมิ 280°C ความดัน 50 บาร์) 3% (ที่อุณหภูมิ 280°C ความดัน 30 บาร์) และ 0.1% (ที่อุณหภูมิ 280°C ความดัน 40 บาร์) ซึ่งไม่สามารถเปรียบเทียบกันได้ เพราะ

1) การเก็บของเหลวไว้ในขวดที่มีขนาดใหญ่กว่า ปริมาณของของเหลวมาก ทำให้มีที่ว่างให้เมทานอลระเหยได้มากซึ่งอาจจะเหวี่ยงเกือบทั้งหมด และถ้าทิ้งไว้นานในขวดที่ปิดไม่สนิท ไอเมทานอลอาจซึมออกมาจนหมด

2) ในโครมาโทแกรมมีค่าสัญญาณสูงสุด (peak) ปรากฏนอกเหนือจากค่าสัญญาณสูงสุดของเมทานอลขึ้นมาจำนวนมาก ซึ่งน่าจะเป็นค่าสัญญาณสูงสุดของน้ำมันพาราฟิน ซึ่งถ้ามีน้ำมันพาราฟินในปริมาณมาก จะทำให้เมทานอลเจือจางมาก และทำให้ผลการวิเคราะห์มีความคลาดเคลื่อนสูงได้

3) ไม่สามารถตรวจสอบหาสัดส่วนของน้ำได้ เนื่องจากการจะหาสัดส่วนของน้ำ ต้องตรวจด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี ที่มีคอลัมน์ที่สามารถทนน้ำที่เป็นโมเลกุลมีขั้วสูงได้ และถ้ามีน้ำเจือจางในน้ำมันพาราฟินมากจะต้องใช้ตัวตรวจวัดสัญญาณแบบพิเศษ อีกทั้งตัวอย่างมีปริมาณน้อยมาก

สรุปและข้อเสนอแนะ

สรุปผล

ปฏิกิริยาส่วนใหญ่เป็นปฏิกิริยาที่ทำให้เกิดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และแก๊สมีเทนรวมกัน มากกว่าที่เกิดเป็นเมทานอล โดยที่เมทานอล (ในแบบจำลอง) สามารถเลือกเกิดได้ดีที่สุดที่อุณหภูมิ 280°C ความดันระหว่าง 30 ถึง 50 บาร์ ผลของอุณหภูมิ ที่อุณหภูมิ 380°C แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และแก๊สไฮโดรเจน ถูกใช้ไปอย่างสิ้นเปลืองในการทำให้เกิดแก๊สมีเทนและแก๊สอีเทน มากกว่าที่อุณหภูมิ 280°C โดยที่ไม่ได้ทำให้ผลได้ของเมทานอล (ในแบบจำลอง) แตกต่างกันอย่างชัดเจน และที่อุณหภูมิ 380°C มีน้ำอยู่ในของเหลวด้วย แต่ที่อุณหภูมิ 280°C แทบไม่มี

ผลของความดันที่อุณหภูมิ 280°C ที่ความดัน 30 และ 40 บาร์ ให้ผลได้ของเมทานอล (ในแบบจำลอง) สูงกว่าที่ความดัน 50 บาร์ แต่ที่ความดัน 50 บาร์ เกิดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ แก๊สมีเทนและแก๊สอีเทนน้อย กว่า รวมทั้งสิ้นเปลืองแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และแก๊สไฮโดรเจนน้อยกว่าที่ความดัน 30 และ 40 บาร์ ส่วนที่ความดัน 70 บาร์ เกิดปฏิกิริยาของแก๊สต่างๆ น้อยมาก และไม่เกิดปฏิกิริยาเมทานอลเลย

ข้อเสนอแนะ

1. เปลี่ยนสารตัวกลางที่ใช้ผสมตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นสารที่มีจุดเดือดสูงกว่าอุณหภูมิที่ใช้ในการทดลอง เพื่อป้องกันไม่ให้สารตัวกลางปนออกมากับตัวอย่างที่เป็นของเหลว
2. เพื่อให้วิเคราะห์ตัวอย่างที่เป็นของเหลวได้แม่นยำขึ้น ควรหาภาชนะที่มีขนาดบรรจุใกล้เคียงกับปริมาณของตัวอย่างและปิดมิดชิด และ/หรือทดลองโดยใช้เวลาในการสังเคราะห์ให้นานขึ้น
3. ควรทำการทดลองต่อที่อุณหภูมิใกล้เคียง 280°C เช่น ที่อุณหภูมิ 250°C และ 310°C ที่ความดันราว 30 ถึง 50 บาร์ รวมทั้งทดลองที่อัตราการไหลของสารตั้งต้นค่าอื่น เช่น ที่ 20 และ 30 sccm
4. นำตัวเร่งปฏิกิริยาในงานวิจัยนี้ ไปวิเคราะห์หาสมบัติด้านต่าง ๆ ว่าแตกต่างจากตัวเร่งปฏิกิริยาในงานวิจัยอื่นอย่างไร เพื่อพัฒนาและสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีคุณสมบัติดีขึ้น

กิตติกรรมประกาศ

ผู้เขียนขอขอบคุณ สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย ที่ได้ให้ทุนสนับสนุนงานวิจัยนี้

เอกสารอ้างอิง

1. กรมธุรกิจพลังงาน กระทรวงพลังงาน. มาตรฐานไบโอดีเซล. [ระบบออนไลน์] ไม่ทราบปี;[37 หน้า]. URL: <http://www.doeb.go.th/kmv2/report/biodiesel1.pdf> เข้าดูเมื่อวันที่ 24 กุมภาพันธ์ 2555.
2. Lee S. Handbook of alternative fuel technologies. Florida: CRC Press; 2007.
3. Beghi GE. Synthetic fuels. Dordrecht: D Reidel Publishing Company; 1985.
4. Zhai X, Shamoto J, Xie H, Tan Y, Han Y, Tsubaki N. Study on the deactivation phenolme-na of Cu-based catalyst for methanol synthesis in slurry phase. Fuel 2008 Apr;87(1-2):430-4.
5. Zhang X, Zhong L, Guo Q, Fan H, Zheng H, Xie K. Influence of the calcination on the activity and stability of the Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst in liquid phase methanol synthesis. Fuel 2010 Jul;89(7):1348-52.
6. Li J, Zhang W, Goa L, Gu P, Sha K, Wan H. Methanol synthesis on Cu-Zn-Al and Cu-Zn- Al-Mn catalysts. Appl Catal A-Gen 1997 Dec 31;165(1-2):411-7.
7. Wang L, Yang L, Zhang Y, Ding W, Chen S, Fang W et al. Promoting effect of an aluminum emulsion on catalytic performance of Cu-based catalysts for methanol synthesis from syngas. Fuel Process Technol 2010 Jul;91(7):723-8.