2. **ชื่อ - สกุล (ภาษาไทย)** นางสาวภาวดี อังค์วัฒนะ

(ภาษาอังกฤษ) Ms. Pavadee Aungkavattana

ตำแหน่ง นักวิจัย

หน่วยงาน ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ, สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ

โทรศัพท์ 02-564-6500-4228

E-mail pavadeea@mtec.or.th

บทบาท ศึกษาการขึ้นรูปวัสดุรองรับ และศึกษาการออกแบบเครื่องมือที่จะใช้ในการแยก

1.3 ที่ปรึกษาโครงการวิจัย

ชื่อ - สกุล (ภาษาไทย) นายสันติ กุลประทีปัญญา

(ภาษาอังกฤษ) Mr. Santi Kulprathipanja

ตำแหน่ง นักวิจัย

หน่วยงาน UOP LLC ประเทศสหรัฐอเมริกา

โทรศัพท์ 847-391-3138 โทรสาร 847-391-1274

E-mail santi.kulprathipanja@uop.com

1.4 หน่วยงานหลัก

วิทยาลัยปิโตรเลียมและปิโตรเคมี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พญาไท ปทุมวัน กทม. 10330

โทรศัพท์ 02-218-4136 โทรสาร 02-215-4459

1.5 หน่วยงานสนับสนุน

ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ

โทรศัพท์ 02-564-6500-4228

บทนำ

เนื้อหาเกี่ยวกับงานวิจัย และงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในการผลิตแก๊สโซฮอล์นั้น สิ่งที่ต้องคำนึงถึงเป็นอันดับแรก ได้แก่ การผลิตเอทานอลให้บริสุทธิ์ได้สูงถึง 99.5% โดยปริมาตร หรือมากกว่า เพราะเอทานอลที่มีน้ำปริมาณมากเป็นองค์ประกอบ จะส่งผลกระทบต่อเครื่องยนต์ ทำให้เครื่องยนต์เสียหายได้ นอกจากนี้ ในกระบวนการกลั่นเอทานอลเพื่อให้มีความบริสุทธิ์สูงนั้น จะพบปัญหาของการแยกออกจากกันไม่ได้ของน้ำและเอทานอล ซึ่งจุดนี้เรียกว่า จุดอะซีโอโทรป (Azeotropic point) การกลั่นเอทานอลด้วยวิธีการกลั่นแบบธรรมดานั้น จึงสามารถผลิตเอทานอลให้มีความบริสุทธิ์ได้สูงสุดที่ 95% ดังนั้นจำเป็นต้องใช้กระบวนการอื่นช่วยในการผลิตเอทานอลให้มีความบริสุทธิ์สูงถึง 99.5% ซึ่งกระบวนการที่ใช้ในการผลิตเอธานอลบริสุทธิ์เท่ากับหรือมากกว่า 99.5% นั้น มีหลายวิธี ได้แก่

กระบวนการที่ 1: การกลั่นอะซีโอโทรป (Azeotropic Distillation) วิธีนี้สามารถทำให้เอทานอลมีความบริสุทธิ์สูง *โดยการเติมสารประกอบที่ 3 เพื่อทำให้น้ำแยกออกจากเอทานอลได้ดียิ่งขึ้น สารประกอบนี้เรียกว่า* entrainer ได้แก่ ไซโคลเฮกเซน (cyclohexane) หรือเบนซีน (benzene) ซึ่งวิธีนี้ ต้องใช้พลังงานมหาศาลในการกลั่น

เพื่อให้ได้เอทานอลที่มีความบริสุทธิ์มากๆ และสารที่ใช้เป็น entrainer เป็นสารมีพิษ บางตัวเป็นสารก่อโรคมะเร็งอีกด้วย (Lelkes *et al.*, 2008 และ Lipnizki *et al.*, 1999)

กระบวนการที่ 2: กระบวนการดูดซับด้วย Molecular sieve ซึ่งสามารถดูดน้ำในสภาวะที่เย็นและคายน้ำออกเมื่อได้รับความร้อน หลักการของเทคโนโลยีชนิดนี้ ใช้สมบัติพิเศษนี้ในการกำจัดน้ำออกจากเอทานอล โดยยอมให้โมเลกุลน้ำผ่านเข้าไปในโมเลกุล ขณะที่โมเลกุลของเอทานอลที่มีขนาดใหญ่กว่าจะผ่านไปไม่ได้ แต่เทคโนโลยีนี้มีข้อเสียตรงที่อัตราการสึกกร่อนของ Molecular sieve ค่อนข้างสูง ทำให้ค่าใช้จ่ายในกระบวนการผลิตค่อนข้างสูง

กระบวนการที่ 3: กระบวนการแยกโดยเทคโนโลยีแผ่นเยื่อบาง (Membrane technology) เป็นเทคโนโลยีใหม่ล่าสุด และเป็นเทคโนโลยีที่ง่ายและใช้พลังงานอย่างมีประสิทธิภาพ (Shah *et al.*, 2000 และ Huang *et al.*, 2004) โดยการแยกสารละลายผสมผ่านเยื่อแผ่นบาง (membrane) ใช้เทคนิคการซึมผ่าน (permeation) ของน้ำผ่านแผ่นเยื่อบางในรูปของไอน้ำด้วยแรงดึงดูดจากภายนอกที่มีความดันต่ำกว่า (Veen *et al.*, 2001 และ Baelen *et al.*, 2005) ทั้งนี้การแยกเกิดขึ้นได้เนื่องจากองค์ประกอบของสารในสารผสมมีความเป็นขั้วที่ต่างกัน โดยในกรณีนี้ น้ำมีความเป็นขั้วที่สูงกว่าเอทานอล ความสามารถในการแพร่ผ่านแผ่นเยื่อบางของน้ำจึงมีค่าสูงกว่า (Nomura *et al.*, 1998)

สำหรับการผลิตเอทานอลให้มีความบริสุทธิ์มากกว่า 99.5% นั้น แผ่นเยื่อบางที่สามารถใช้ในการแยกให้เอทานอลมีความบริสุทธิ์สูงนั้นจะเป็น แผ่นเยื่อบางซีโอไลท์ชนิดโซเดียม-เอ (NaA zeolite membrane, Xu *et al*, 2004 , Li *et al.*, 2004 และ Shang *et al.*, 2006) เนื่องจากแผ่นเยื่อบางชนิดนี้มีสมบัติของความมีขั้วสูง จึงเป็นปัจจัยสำคัญในการคัดสรรโมเลกุลที่ถูกดูดซับ โดยอาศัยความเข้ากันได้ของความมีขั้วของโมเลกุลน้ำกับแผ่นเยื่อบาง (Nomura *et al.*, 1998) นอกจากนี้ ปัจจัยสำคัญอีกประการหนึ่งในการเลือกใช้แผ่นเยื่อบางซีโอไลท์ชนิดโซเดียม-เอคือ ความแตกต่างของขนาดโมเลกุลที่ผ่านรูเปิดของแผ่นเยื่อบาง (Kuanchertchoo *et al.*, 2007-2008) เนื่องจากแผ่นเยื่อบางซีโอไลท์ชนิดโซเดียม-เอ มีโครงร่างเป็นผลึกที่มีรูพรุน และมีรูเปิดขนาดเล็ก (ประมาณ 4 อังสตรอม) เหมาะสำหรับการคัดสรรโมเลกุลน้ำที่มีขนาดเล็ก (ขนาดโมเลกุลของน้ำประมาณ 3 อังสตรอม และขนาดโมเลกุลของเอทานอลประมาณ 4 อังสตรอม) โดยในปี 1995 Kita *et al.* ได้ทำการศึกษาถึงกระบวนการสังเคราะห์แผ่นเยื่อบางซีโอไลท์ชนิดโซเดียม-เอ และทำการทดสอบประสิทธิภาพในการแยกน้ำออกจากสารตัวทำละลายอินทรีย์ พบว่า แผ่นเยื่อบางที่สังเคราะห์ได้นั้น สามารถแยกน้ำออกจากเอทานอลได้โดยอุณหภูมิที่ใช้ในการแยกอยู่ในช่วง 50–75 องศาเซลเซียส และ ในปี 2001 Morigami *et al.* ทำการศึกษากระบวนการแยกน้ำออกจากสารตัวทำละลายอินทรีย์ชนิดต่างๆ ด้วยแผ่นเยื่อบางหลายชนิด และพบว่า แผ่นเยื่อบางซีโอไลท์ชนิดโซเดียม-เอ เหมาะสมที่สุดในการนำมาใช้แยกน้ำออกจากสารตัวทำละลายอินทรีย์ นอกจากนี้ ยังเหมาะกับการแยกน้ำออกจากเอทานอลมากที่สุดอีกด้วย ในปี 2006 Ahn *et al.* ได้ทำการศึกษากระบวนการแยกน้ำจากเอทานอล ด้วยแผ่นเยื่อบางสองชนิดเป็นระยะเวลา 1 อาทิตย์ และพบว่าแผ่นเยื่อบางซีโอไลท์ชนิดโซเดียม-เอ เหมาะสมที่สุดต่อการนำมาใช้แยกน้ำออกจากเอทานอล อีกทั้งประสิทธิภาพของแผ่นเยื่อบางนี้ ยังไม่เปลี่ยนแปลงตลอดเวลาการทดสอบ

เมื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพและพลังงานที่ต้องใช้ระหว่างการแยกน้ำด้วย molecular sieve และเทคโนโลยีแผ่นเยื่อบาง จะพบว่า ในด้านพลังงานที่ใช้ในการแยกน้ำเพื่อให้ได้เอทานอลที่มีความบริสุทธิ์สูงกว่า 99.5% นั้น จะใช้พลังงานในการผลิตใกล้เคียงกัน แต่เมื่อเปรียบเทียบในด้านการใช้งานจะพบว่า การใช้ molecular sieve นั้น จะต้องนำ molecular sieve ที่ดูดซับน้ำแล้วนั้นไปอบเพื่อกำจัดน้ำออกจากตัวของ molecular sieve แต่แผ่นเยื่อบางนั้น ไม่จำเป็นต้องนำไปกำจัดน้ำออกอีกครั้ง เนื่องจากน้ำจะถูกแยกออกจากตัวแผ่นเยื่อบางตลอดเวลา นอกจากนี้ molecular sieve จะมีอายุการใช้งานจำกัด เนื่องจากการสึกกร่อน และการเสื่อมสภาพของตัว molecular sieve เมื่อผ่านระยะเวลาใช้งานไปนานๆ และเมื่อทำการเปรียบเทียบกระบวนการผลิตเอทานอลด้วยกระบวนการแยก

ด้วยแผ่นเยื่อบาง (pervaporation system) กับกระบวนการกลั่นอะซีโอโทรป (azeotropic distillation system) จะพบว่า กระบวนการกลั่นอะซีโอโทรปนั้น จะใช้พลังงานที่สูงกว่า และยังต้องการสารเคมีบางชนิด ที่ช่วยในการแยกน้ำออกจากเอทานอล ซึ่งสารเคมีเหล่านั้นมีความเป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อมค่อนข้างมาก (Lelkes *et al.*, 2008 และ Lipnizki *et al.*, 1999) นอกจากนี้ ในปี 2003 Van Veen *et al.* และ Hoof *et al.* (2004) ได้ทำการเปรียบเทียบเกี่ยวกับพลังงานที่ต้องใช้ สำหรับการผลิตแอลกอฮอล์บริสุทธิ์ 99.5% ด้วยกระบวนการแยกด้วยแผ่นเยื่อบาง และกระบวนการกลั่นอะซีโอโทรปพบว่า กระบวนการแยกด้วยแผ่นเยื่อบางใช้พลังงานในการผลิตแอลกอฮอล์บริสุทธิ์ต่ำกว่ากระบวนการกลั่นอะซีโอโทรป โดยที่สามารถลดค่าพลังงานที่ต้องใช้ในการผลิตลงไปได้ถึง 49% เมื่อเทียบกับกระบวนการกลั่นอะซีโอโทรป และสามารถผลิตแอลกอฮอล์บริสุทธิ์ได้

อีกทั้ง เมื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพและพลังงานที่ต้องใช้ ระหว่างการกลั่นแบบอะซีโอโทรป (ระบบการผลิตในปัจจุบัน) และเทคโนโลยีแผ่นเยื่อบาง ดังแสดงในตารางที่ 1 (ข้อมูลจาก www.eduzones.com, http://knowledge.eduzones.com/knowledge-2-5-37230.html) จะพบว่า เทคโนโลยีแผ่นเยื่อบางใช้พลังงานต่ำกว่า

ตารางที่ 1 ปริมาณการใช้พลังงานในการแยกน้ำออกจากสารละลายเอทานอล

ความเข้มข้น %โดยน้ำหนัก	กระบวนการ	พลังงาน กก.-แคลอรี่ / กก.-เอทานอล
95-99.5	การกลั่นแบบอะซีโอโทรป	790
90-99.5	เทคโนโลยีแผ่นเยื่อบาง (ค่าการแยกมากกว่า 5000)	101-350

ความสำคัญ และที่มาของปัญหา

ในส่วนของปัญหาที่มีผลต่อกระบวนการเตรียมแผ่นเยื่อบางซีโอไลท์ชนิดโซเดียม-เอบนตัวรองรับอะลูมินานั้น ปัญหาที่พบ ได้แก่ การเตรียมแผ่นเยื่อบางที่มีขนาดใหญ่ (เช่น ในขนาดระดับอุตสาหกรรม) จะพบว่า การเตรียมแผ่นเยื่อบางนี้จะไม่สามารถเตรียมได้ด้วยอุปกรณ์ที่มีภายในห้องปฏิบัติการ เนื่องจากเป็นอุปกรณ์ที่มีขนาดเล็ก จึงทำให้ต้องทำการเตรียมแผ่นเยื่อบางขนาดเล็กจำนวนหลายชิ้น แล้วนำมาต่อรวมกันแบบอนุกรมแทน เพื่อช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการใช้แผ่นเยื่อบางนี้ในการแยกน้ำออกจากเอทานอล เพื่อผลิตเอทานอลที่มีความบริสุทธิ์สูงกว่า 99.5%

นอกจากนี้ ในปัจจุบัน แผ่นเยื่อบางมีการใช้งานที่กว้างขวางขึ้น แต่ในส่วนของแผ่นเยื่อบางซีโอไลท์ชนิดโซเดียม-เอนั้น แม้ว่า การใช้งานสามารถนำไปใช้งานได้เป็นอย่างดี แต่ยังไม่เป็นที่แพร่หลายนัก เนื่องจากการผลิตแผ่นเยื่อบางชนิดนี้ มีความซับซ้อน และการผลิตแผ่นเยื่อบางชนิดนี้ในขนาดใหญ่ (เช่น ในขนาดระดับอุตสาหกรรม) ยังสามารถทำได้ยากอีกด้วย

วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1. เพื่อศึกษาการผลิตแผ่นเยื่อบางซีโอไลท์ชนิดโซเดียม-เอบนตัวรองรับชนิดอะลูมินา เพื่อใช้ในการแยกน้ำออกจาก
   เอทานอล
2. เพื่อศึกษาปัจจัยต่างๆที่มีผลต่อการผลิต และการใช้งาน ตลอดจนความเสถียรของแผ่นเยื่อบางซีโอไลท์ชนิดโซเดียม-เอ ที่ผลิตได้

3. เพื่อออกแบบ และจัดสร้างเครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการแยกน้ำออกจากเอทานอลในระดับห้องปฏิบัติการขนาดใหญ่ เพื่อเพิ่มปริมาณการผลิตที่ได้ต่อ 1 รอบการผลิต

ขอบเขตของการวิจัย

โครงการนี้ เป็นโครงการที่จัดทำตั้งแต่การสังเคราะห์แผ่นเยื่อบางซีโอไลท์ชนิดโซเดียม-เอ บนตัวรองรับอะลูมินา ไปจนถึง การทดสอบการแยกน้ำออกจากเอทานอลด้วยแผ่นเยื่อบางที่สังเคราะห์ขึ้นมาได้

1. ศึกษาการผลิตแผ่นเยื่อบางซีโอไลท์ชนิดโซเดียม-เอบนตัวรองรับชนิดอะลูมินาในขนาดระดับห้องปฏิบัติการ
2. ศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิ, ปริมาณน้ำและเอาทานอลในสารผสม, อัตราการไหลของสารผสมในเครื่องปฏิกรณ์การแยก และเปรียบเทียบในเชิงเศรษฐกิจ (techno economic) ในการแยกน้ำออกจากเอทานอลด้วยแผ่นเยื่อบางในขนาดระดับห้องปฏิบัติการกับวิธีอื่น (เช่น กระบวนการกลั่นอะซีโอโทรป หรือ การดูดซับด้วย molecular sieve) เพื่อผลิตเอทานอลที่มีความบริสุทธิ์สูงกว่า 99.5%
3. ออกแบบ และจัดทำอุปกรณ์ที่จะใช้ในการทดสอบการแยกน้ำออกจากเอทานอลด้วยแผ่นเยื่อบางในระดับห้องปฏิบัติการขนาดใหญ่ เพื่อเพิ่มปริมาณการผลิตเอทานอลที่ได้ต่อ 1 รอบการผลิต
4. ศึกษาข้อดี ข้อเสีย ของการใช้แผ่นเยื่อบางซีโอไลท์ชนิดโซเดียม-เอ ในการแยกน้ำออกจากเอทานอล เพื่อผลิตเอทานอลที่มีความบริสุทธิ์สูงกว่า 99.5%

ทฤษฎี สมมติฐาน และหรือกรอบแนวความคิดของการวิจัย

กระบวนการแยกด้วยแผ่นเยื่อบาง เป็นกระบวนการที่รู้จักมานาน เนื่องจากเป็นกระบวนการแยกที่ใช้พลังงานต่ำ สามารถใช้ในการแยกสารโดยไม่ต้องเปลี่ยนสถานะของสาร นอกจากนี้ ยังสามารถแยกสารที่มีจุดเดือดใกล้เคียงกัน และผลิตภัณฑ์ที่ได้สามารถแยกออกจากสารตั้งต้นที่ใช้ในการผลิตได้สะดวก โดยไม่จำเป็นต้องใช้กระบวนการแยกอื่นๆ มาช่วย นอกจากนี้ กระบวนการแยกด้วยแผ่นเยื่อบางนี้ สามารถใช้ในการแยกอนุภาคในระดับไมโครเมตร จนถึง นาโนเมตรได้เป็นอย่างดี จึงสามารถนำข้อดีของการใช้แผ่นเยื่อบางนี้มาช่วยในการผลิตเอทานอลเพื่อใช้ในการผลิตแก๊สโซฮอล์

คณะผู้วิจัยได้ศึกษาวิธีที่ง่ายและประหยัดที่สุดในการผลิตเอทานอลบริสุทธิ์ เท่ากับหรือมากกว่า 99.5% โดยการใช้แผ่นเยื่อบางซีโอไลท์ชนิดโซเดียม-เอ (NaA zeolite membranes) ซึ่งวิธีนี้ เป็นกระบวนการที่ไม่ซับซ้อนและให้ผลดี ที่สำคัญที่สุดคือ ไม่จำเป็นต้องใช้พลังงานมากเหมือนวิธีที่ใช้กันในปัจจุบัน สามารถประหยัดพลังงานได้อย่างน้อย 3 เท่า ซึ่งจากการศึกษาจากผลการทดสอบการแยกในระดับปฏิบัติการ (lab scale testing unit) พบว่าแผ่นเยื่อบางที่สามารถสังเคราะห์ได้นั้น สามารถทำการแยกน้ำออกจากเอทานอลได้ และสามารถผลิตเอาทานอลที่มีความบริสุทธิ์สูงกว่า 99.5% ได้ นั่นแสดงว่า วิธีนี้สามารถทำการผลิตเอทานอลที่มีความบริสุทธิ์มากกว่า 99.5% โดยปริมาตร และนำไปใช้ผสมกับน้ำมันเพื่อผลิตแก๊สโซฮอล์หรือไบโอดีเซลได้ทันที โดยไม่สร้างความเสียหายต่อเครื่องยนต์ที่ใช้ ซึ่งกระบวนการแยกด้วยแผ่นเยื่อบางนี้ สามารถประหยัดพลังงานได้มากเมื่อเทียบกับวิธีการกลั่นที่ใช้กันทั่วไป

การผลิตแผ่นเยื่อบางซีโอไลท์ชนิดโซเดียม-เอในขนาดห้องปฏิบัติการนั้น คณะผู้วิจัยได้ทำการเตรียมแผ่นเยื่อบางด้วยเครื่องปฏิกรณ์ไมโครเวฟ (Microwave machine) และ เครื่องปฏิกรณ์ความร้อน (ตู้อบ, Oven) โดยเครื่องมือทั้งสองนี้ จะให้ความร้อนแก่สารตั้งต้น เพื่อให้เกิดเป็นแผ่นเยื่อบางซีโอไลท์ชนิดโซเดียม-เอ นั่นเอง