



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการการผลิตแหล่งพลังงานสะอาดจากแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. สร้อยพัชรา สร้อยสุวรรณ

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.แดง แซ่เบ๊

รองศาสตราจารย์ จันทรา นาควชิระตระกูล

อาจารย์ ปฏิภาณ บัญรวม

โครงการวิจัยประเภทงบประมาณเงินรายได้

จากเงินอุดหนุนรัฐบาล(งบประมาณแผ่นดิน)

ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. ๒๕๖๐

มหาวิทยาลัยบูรพา

รหัสโครงการ ๒๕๖๐A๑๐๘๐๒๑๔๗

สัญญาเลขที่ ๑๖๒/๒๕๖๐

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการการผลิตแหล่งพลังงานสะอาดจากแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. สร้อยพัทธา สร้อยสุวรรณ

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.แดง แซ่เป้

รองศาสตราจารย์ จันทรา นาควิระตระกูล

อาจารย์ ปฎิภาณ บุญรวม

คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา

บทคัดย่อ

งานวิจัยครั้งนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์ด้วยซีโอไลต์ HZSM5 เพื่อเปรียบเทียบกับซีโอไลต์ปรับปรุง สำหรับการผลิตไดเมทิลอีเทอร์ ด้วยปฏิกิริยา คาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน โดยที่ตัวเร่งปฏิกิริยาเตรียมด้วยวิธีเคลือบผงแบบแห้งโดยไม่ผ่านกระบวนการแคลซิเนชัน เริ่มต้นด้วยการวิเคราะห์ทางเทอร์โมไดนามิกส์ เพื่อหาสถานะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยา จากนั้นทำการทดสอบปฏิกิริยา การเติมไฮโดรเจนของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และทำการทดสอบคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา ด้วยวิธีการบีอีที (BET), การทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD), วิธีการคายซับของแอมโมเนียตามอุณหภูมิที่โปรแกรม (NH₃-TPD) และวิธีการคายซับของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ตามอุณหภูมิที่โปรแกรม (CO₂-TPD) ผลการวิเคราะห์ทางเทอร์โมไดนามิกส์ในช่วงที่ทำการศึกษาความดัน 1 และ 10 บาร์, อุณหภูมิ 100-500 องศาเซลเซียสและอัตราส่วนระหว่าง CO₂:H₂ เท่ากับ 1 : 2, 1 : 3 และ 1 : 4 พบว่า สถานะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์เมทานอลและไดเมทิลอีเทอร์ คือ อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส, ความดัน 10 บาร์และอัตราส่วนของ CO₂ : H₂ = 1 : 4 ผลการทดสอบปฏิกิริยา คาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชันของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO₂ และ CuZn/ZrO₂ พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา CuZn/ZrO₂ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์เมทานอลได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO₂ ซึ่งมีอัตราการสังเคราะห์เมทานอลมากที่สุด 12.6 g/kg_{cat}·hr ณ อุณหภูมิ 210 องศาเซลเซียส, ความดัน 10 บาร์ และใช้เวลาในการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยานาน 8 ชั่วโมง ผลการทดสอบปฏิกิริยา คาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชันของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZn/ZrO₂ ผสมกับ HZSM5 หรือ K-HZSM5 เพื่อสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา CuZn/ZrO₂+K-HZSM5 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมสำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา CuZn/ZrO₂+HZSM5 ซึ่งให้ผลิตภัณฑ์สารประกอบไฮโดรคาร์บอนเป็นส่วนใหญ่ ทั้งนี้เนื่องจากความแรงของกรดบนผิว K-HZSM5 เกิดอย่างอ่อนๆ ไม่ทำให้เกิดปฏิกิริยาการสลายตัวของเมทานอลหรือไดเมทิลอีเทอร์ เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอน ซึ่งสามารถผลิตไดเมทิลอีเทอร์ได้ 44.68 g/kg_{cat}·hr

Abstract

The purpose of this research was to modify copper-based catalysts with HZSM5 compared to potassium-modified HZSM5 for dimethyl ether synthesis via CO₂ hydrogenation. The catalysts were prepared by simple impregnation method without calcination. Thermodynamic analysis was carried out to optimize conditions of carbon dioxide hydrogenation and the results were compared with experimental results. The catalysts were characterized by means of BET technique, X-ray diffractometer, NH₃-TPD (NH₃ Temperature programmed desorption) and CO₂-TPD (CO₂ Temperature programmed desorption). The results of thermodynamic analysis under pressure 1 to 10 bar, temperature ranging from 100 to 500°C and at CO₂ : H₂ ratio 1 : 2, 1 : 3 and 1 : 4 revealed that %CO₂ conversion to methanol or dimethyl ether was the highest at 100 °C under 10 bar and molar ratio of CO₂ : H₂ ratio at 1 : 4. The CuZn/ZrO₂ catalyst after reduction 8 h exhibited the highest methanol synthesis (12.6 g/kg_{cat}·h) at 210°C, 10 bar and CO₂: H₂ ratio 1 : 4. The CuZn/ZrO₂+K-HZSM5 catalyst gave the highest dimethyl ether synthesis at 44.68 g/kg_{cat}·h compared to CuZn/ ZrO₂+HZSM5 catalyst due to lower acid strength that modified by potassium doping and it can retard decomposition of methanol or dimethyl ether to hydrocarbon compounds.

สารบัญ

บทที่ 1 บทนำ	1
ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา	1
วัตถุประสงค์ของงานวิจัย	4
ขอบเขตของงานวิจัย	4
ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	5
บทที่ 2 วิธีดำเนินการวิจัย	6
สารเคมี เครื่องแก้วและอุปกรณ์	6
การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา	6
ทดสอบคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา	12
บทที่ 3 ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง	16
ผลการวิเคราะห์ทางเทอร์โมไดนามิกส์	16
ผลการทดสอบปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจีเนชันของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO ₂ และ CuZn/ZrO ₂	21
ผลการทดสอบปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจีเนชันของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZn/ZrO ₂ ผสมกับ HZSM5 หรือ K-HZSM5 เพื่อสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์	27
การทดสอบคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา	31
ศึกษาการใช้ประโยชน์ของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ โดยการจำลองกระบวนการในการผลิตไดเมทิลอีเทอร์จากไบโอแก๊ส	36
บทที่ 4 สรุปผลการทดลอง	44
บทที่ 5 ผลผลิต	47
รายงานการเงิน	57
เอกสารอ้างอิง	59
ภาคผนวก	62

สารบัญตาราง

ภาพที่ 2-1	วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO ₂ และ CuZn/ZrO ₂	7
ภาพที่ 2-2	วิธีการปรับปรุงซีไลต์ HZSM5 ด้วยโพแทสเซียมไนเตรต	8
ภาพที่ 2-3	การจำลองความเป็นไปได้ในการเกิดผลิตภัณฑ์ โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบ RGibbs	8
ภาพที่ 2-4	แผนการทดสอบปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน	10
ภาพที่ 2-5	Process Flow Diagram ของการทดสอบปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์	10
ภาพที่ 2-6	สัญลักษณ์หมายถึงภายใน Process Flow Diagram ของกระบวนการผลิตไดเมทิล อีเทอร์	11
ภาพที่ 2-7	เครื่องวิเคราะห์ขนาดพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุน (Chulalongkorn University, 2017)	12
ภาพที่ 2-8	เครื่องมือวิเคราะห์โครงสร้างผลึก (Ammrf.org, 2014)	13
ภาพที่ 2-9	เครื่องมือวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักทางความร้อน	13
ภาพที่ 2-10	เครื่องมือทดสอบการคายซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (Chulalongkorn University, 2017)	14
ภาพที่ 3-1	การเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นผลิตภัณฑ์ (%CO ₂ conversion) และผลของ ผลิตภัณฑ์ (%Yield) ของระบบปฏิกิริยาเดี่ยว	18
ภาพที่ 3-2	การเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นผลิตภัณฑ์ (%CO ₂ conversion) ของระบบ สองและสามปฏิกิริยา	19
ภาพที่ 3-3	ผลได้ของเมทานอลในระบบเดี่ยว ระบบสองปฏิกิริยาและระบบสามปฏิกิริยา	20
ภาพที่ 3-4	ผลได้ของไดเมทิลอีเทอร์ในระบบเดี่ยว ระบบสองปฏิกิริยาและระบบสามปฏิกิริยา	21
ภาพที่ 3-5	การเปลี่ยนแปลงแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ไปเป็นผลิตภัณฑ์ (%CO ₂ conversion)	25
ภาพที่ 3-6	อัตราการเกิดเมทานอลในการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO ₂ และ CuZn/ZrO ₂	25
ภาพที่ 3-7	การเปรียบเทียบผลการทดลองจริงกับค่าทางเทอร์โมไดนามิกส์	26
ภาพที่ 3-8	การเปลี่ยนแปลงแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ไปเป็นผลิตภัณฑ์ (%CO ₂ conversion) ในการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา CuZn/ZrO ₂ ผสมกับ HZSM5 หรือ K-HZSM5	28
ภาพที่ 3-9	ผลการทดสอบปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชันของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZn/ZrO ₂ ผสมกับ HZSM5 หรือ K-HZSM5	29
ภาพที่ 3-10	การเปรียบเทียบผลการทดสอบปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน	30
ภาพที่ 3-11	การเปรียบเทียบอัตราการเกิดผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZn/ZrO	30
ภาพที่ 3-12	ผลการศึกษาพฤติกรรมของกระบวนการรีดักชันตัวเร่งปฏิกิริยา	31
ภาพที่ 3-13	ไอโซเทอมของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยวิธีการดูดซับแก๊สไนโตรเจนทางกายภาพ	32

ภาพที่ 3-14 ผลการศึกษาโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO ₂ CuZn/ZrO ₂ HZSM5 และ K-HZSM5	33
ภาพที่ 3-15 การคายซับของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO ₂ -TPD) ของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO ₂ และ CuZn/ZrO ₂	35
ภาพที่ 3-16 การคายซับของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (NH ₃ -TPD) ของซีโอไลต์ HZSM5 และ K- HZSM5	35
ภาพที่ 3-17 แสดงถึงผลกระทบของอุณหภูมิที่สัดส่วนมีเทนต่อคาร์บอนไดออกไซด์ต่างๆ (ก) ผลกระทบของอุณหภูมิต่อปริมาณไฮโดรเจน (ข) ผลกระทบของอุณหภูมิต่อปริมาณคาร์บอนมอนอกไซด์ (ค) ผลกระทบของอุณหภูมิต่ออัตราส่วนของไฮโดรเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์	37
ภาพที่ 3-18 แสดงถึงผลกระทบของความดันที่สัดส่วนมีเทนต่อคาร์บอนไดออกไซด์ (ก) ผลกระทบของความดันต่อปริมาณไฮโดรเจน (ข) ผลกระทบของความดันต่อปริมาณคาร์บอนมอนอกไซด์ (ค) ผลกระทบของความดันต่ออัตราส่วนของไฮโดรเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์	38
ภาพที่ 3-19 แสดงถึงผลกระทบของปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ในแก๊สชีวภาพ (ก) การเปลี่ยนไปเป็นผลิตภัณฑ์ของน้ำ (ข) การเปลี่ยนไปเป็นผลิตภัณฑ์ของคาร์บอนไดออกไซด์ (ค) ปริมาณผลิตภัณฑ์ไฮโดรเจน (ง) ปริมาณผลิตภัณฑ์คาร์บอนไดออกไซด์ (จ) อัตราส่วนไฮโดรเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์	40
ภาพที่ 3-20 กระบวนการผลิตแก๊สสังเคราะห์ด้วยกระบวนการไตรรีฟอร์มมิ่งต่อร่วมกับกระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์	41
ภาพที่ 3-21 ผลของสัดส่วนไฮโดรเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ในแก๊สสังเคราะห์ที่ได้จากกระบวนการไตรรีฟอร์มมิ่ง	42
ภาพที่ ข-1 กราฟมาตรฐานของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์	63
ภาพที่ ข-2 กราฟมาตรฐานของเมทานอล	64
ภาพที่ ข-3 กราฟมาตรฐานของไดเมทิลอีเทอร์	65
ภาพที่ ข-4 กราฟมาตรฐานของคาร์บอนมอนอกไซด์	66
ภาพที่ ข-5 กราฟมาตรฐานของคาร์บอนมอนอกไซด์	68
ภาพที่ ข-6 กราฟมาตรฐานของอีเทน	69
ภาพที่ ข-7 กราฟมาตรฐานของโพรเพน	70
ภาพที่ ข-8 กราฟมาตรฐานของบิวเทน	70
ภาพที่ ข-9 กราฟมาตรฐานของเพนเทน	71

สารบัญตาราง

ตารางที่ 2-1 ปฏิบัติการในการเกิดผลิตภัณฑ์ ได้แก่ มีเทน เมทานอล ไดเมทิลอีเทอร์และคาร์บอนมอนอกไซด์	9
ตารางที่ 2-2 รายละเอียดของการจำลองโปรแกรม Aspen Plus	9
ตารางที่ 3-1 รายละเอียดของการจำลองโปรแกรม Aspen plus	16
ตารางที่ 3-2 ผลการทดสอบปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชันของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO ₂ และ CuZn/ZrO ₂	22
ตารางที่ 3-3 ผลการทดสอบปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชันของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZn/ZrO ₂ ที่ความดัน 10 บาร์ ใช้เวลาในกระบวนการรีดักชัน 8 ชั่วโมง อุณหภูมิ 150-400 องศาเซลเซียส	23
ตารางที่ 3-4 ผลการทดสอบปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชันของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZn/ZrO ₂ ผสมกับ HZSM5 หรือ K-HZSM5	27
ตารางที่ 3-5 พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้วิธีบีอีที	32
ตารางที่ 3-6 NH ₃ -TPD และ CO ₂ -TPD ของตัวเร่งปฏิกิริยา	34
ตารางที่ 3-7 พลังงานความร้อนที่มีผลต่อประสิทธิภาพของกระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์ร่วมกับกระบวนการผลิตแก๊สสังเคราะห์ด้วยกระบวนการไตรรีฟอร์มมิง	37
ตารางที่ ข-1 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการไหลของแก๊สกับพื้นที่ได้กราฟ	62
ตารางที่ ข-2 การคำนวณสัดส่วนโดยโมล (mole fraction) กับพื้นที่ได้กราฟ	63
ตารางที่ ข-3 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการไหลของไดเมทิลอีเทอร์กับพื้นที่ได้กราฟ	64
ตารางที่ ข-4 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการไหลของแก๊สผสมกับพื้นที่ได้กราฟ	67
ตารางที่ ข-5 สัดส่วนโดยโมลของอีเทนและโพรเพนกับพื้นที่ได้กราฟ	67
ตารางที่ ข-6 สัดส่วนโดยโมลของบิวเทนและเพนเทนกับพื้นที่ได้กราฟ	68

บทที่ 1

บทนำ

ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ในช่วงปี 1750-2011 มีการปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ 2040 ± 310 จิกะตัน ซึ่งเป็นการปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์จากการกระทำของมนุษย์ ตั้งแต่ปี 1970 โดยการเผาไหม้เชื้อเพลิงฟอสซิล การผลิตปูนซีเมนต์ การใช้ประโยชน์จากป่าไม้และที่ดิน ทำให้เกิดสภาวะเรือนกระจก ซึ่งทำให้โลกมีพลังงานความร้อนสะสมอยู่บนชั้นบรรยากาศและพื้นผิวโลกเพิ่มมากขึ้น แก๊สเรือนกระจกประกอบด้วย แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) แก๊สมีเทน (CH_4) และแก๊สไนตรัสออกไซด์ (N_2O) จากรายงานของคณะกรรมการระหว่างรัฐบาลว่าด้วยการเปลี่ยนแปลงสภาพภูมิอากาศ พบว่า พื้นผิวโลกได้รับความร้อนอย่างต่อเนื่องตั้งแต่ปี 1850 ทำให้ชั้นบรรยากาศของโลกร้อนขึ้น โดยที่อุณหภูมิพื้นผิวเฉลี่ยทั่วโลกสูงขึ้น 0.3-0.6 องศาเซลเซียส และอุณหภูมิของมหาสมุทรอุ่นขึ้น 0.11 องศาเซลเซียส มหาสมุทรมีการดูดซึมแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงความเป็นกรดในมหาสมุทร ซึ่งส่งผลกระทบต่อปะการังและสัตว์ทะเล นอกจากนี้การสูญเสียมวลน้ำแข็งของแผ่นน้ำแข็งกรีนแลนด์และแผ่นน้ำแข็งแอนตาร์กติกา ทำให้ระดับน้ำทะเลทั่วโลกสูงขึ้น 1.7 มิลลิเมตรต่อปี ระหว่างปี 1901-2010 และ 3.2 มิลลิเมตรต่อปี ระหว่างปี 1993-2010 (IPCC, 2014)

เพื่อลดภาวะโลกร้อนและลดปริมาณของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในบรรยากาศ การดักจับและการกักเก็บคาร์บอนคาร์บอนไดออกไซด์ (Carbon capture and storage) จึงได้รับความสนใจอย่างมาก ซึ่งแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์สามารถนำมาใช้ประโยชน์ได้ทั้งทางตรงและทางอ้อม การใช้ประโยชน์ในทางตรง ยกตัวอย่างเช่น การทำน้ำแข็งแห้ง การใช้เป็นสารหล่อเย็นในระบบทำความเย็น และใช้เป็นสารดับเพลิง ส่วนการใช้ประโยชน์ในทางอ้อม ได้แก่ การนำแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ไปทำปฏิกิริยากับสารชนิดอื่น ๆ เช่น แก๊สไฮโดรเจน เพื่อผลิตผลิตภัณฑ์ที่มีมูลค่าเพิ่มขึ้น การนำแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ไปสังเคราะห์ยูเรีย พอร์มาดีไฮด์ เมทานอลและโพลีคาร์บอนเนต (Bonura et al., 2014)

เทคโนโลยีที่สำคัญในการเปลี่ยนแปลงแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ เป็นสารเคมีที่มีมูลค่าเพิ่มขึ้น ได้แก่ ปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน (CO_2 hydrogenation) ซึ่งสามารถผลิตผลิตภัณฑ์หลัก ๆ ได้แก่ แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) กรดฟอร์มิก (CH_2O_2) มีเทน (CH_4) เมทานอล

(CH₃OH) ไดเมทิลอีเทอร์ (CH₃OCH₃- DME) และสารประกอบไฮโดรคาร์บอน การสังเคราะห์เมทานอลและไดเมทิลอีเทอร์ได้รับความสนใจมาเป็นระยะเวลายาวนาน เนื่องจาก เมทานอลเป็นเชื้อเพลิงที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรมและยังเป็นสารตั้งต้นในการผลิตสารเคมีหลายชนิด ยกตัวอย่างเช่น พอลิเอทิลีน ไดเมทิลอีเทอร์ ไดเมทิลคาร์บอนเตและอื่น ๆ ไดเมทิลอีเทอร์ (DME) เป็นเชื้อเพลิงสะอาดสามารถใช้เป็นเชื้อเพลิงในอากาศยานที่น้ำมันดีเซลได้ เนื่องจาก มีเลขซีเทน (Cetane Number) สูงมีความสามารถในการเผาไหม้สูงและไม่มีการปล่อยซัลเฟอร์ออกไซด์หรือเขม่า เมื่อเปรียบเทียบกับเชื้อเพลิงปิโตรเลียมธรรมชาติ มีการประยุกต์ใช้ DME เป็นเชื้อเพลิงสำหรับเครื่องยนต์ดีเซล ใช้เป็นเชื้อเพลิงในการทำอาหารในครัวเรือน ใช้ในการหมุนใบพัดในโรงไฟฟ้าและยังใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตสารเคมี เช่น สารเคมีประเภทออกซิเจนเนท (Oxygenates) โอลิฟินและเชื้อเพลิงไฮโดรคาร์บอน (Raudaskoski, Turpeinen, Lenkkeri, Pongrácz, & Kei, 2009)

มีหลายงานวิจัยสนใจการสังเคราะห์เมทานอลและไดเมทิลอีเทอร์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะ (Metal-based catalyst) เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดง (Cu-based catalyst) ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงสังกะสี (Cu-Zn-based catalyst) ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ (Co-based catalyst) และ ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล (Ni-based catalyst) อย่างเช่น Ren et al. (2015) ได้ศึกษาการสังเคราะห์ เมทานอลจากปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรเจนชั้นบนตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ γ -Al₂O₃ ที่ปรับปรุงด้วยซิงค์ออกไซด์ (ZnO) เซอร์โคเนียมไดออกไซด์ (ZrO₂) และแมกนีเซียมออกไซด์ (MgO) พบว่า การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการเคลือบฝังและมีการปรับเปลี่ยนตัวโปรโมท ทำให้เกิดอนุภาคของโลหะคอปเปอร์ขนาดเล็ก ช่วยเพิ่มการกระจายตัวของโลหะคอปเปอร์และเพิ่มสมรรถนะในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา Witoon et al. (2016) ได้ศึกษาการปรับแต่งการเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรเจนชั้น โดยการเปลี่ยนแปลงตัวองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-ZnO-ZrO₂ พบว่า องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Zn-Zr มีอัตราส่วนโดยโมลเท่ากับ 38 : 29 : 33 และให้ผลการผลิตเมทานอลสูงที่สุด ที่อุณหภูมิ 240 องศาเซลเซียส โดยที่เซอร์โคเนียมไดออกไซด์ถูกนำมาใช้เป็นตัวโปรโมทและตัวรองรับของปฏิกิริยาการผลิตเมทานอล ซึ่งพบว่า เซอร์โคเนียมไดออกไซด์ช่วยในการกระจายตัวของโลหะ คอปเปอร์และการผลิตเมทานอล การนำตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อการผลิตเมทานอลมาผสมกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีพื้นผิวแสดงความเป็นกรด เช่น ซีโอไลต์ ซึ่งทำให้เมทานอลสามารถเปลี่ยนรูปเป็นไดเมทิลอีเทอร์หรือสารประกอบไฮโดรคาร์บอน ตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าว เรียกว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาสองฟังก์ชันหรือตัวเร่งปฏิกิริยาสองหน้าที่ Bonura et al. (2014) ได้ศึกษาพฤติกรรมกรรมการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบสองฟังก์ชันสำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์แบบขั้นตอนเดียวด้วยปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรเจนชั้น โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบสองฟังก์ชัน คือ Cu-ZnO-ZrO₂ (ZCZ) /HZSM-5 พบว่า อุณหภูมิ 513 เคลวิน ความดัน 3 เมกะปาสคาล และ GHSV ขนาด 9,000 นอร์มอลลิตรต่อกิโลกรัมของตัวเร่ง

ปฏิกิริยาต่อชั่วโมง มีประสิทธิภาพในการสังเคราะห์ ไดมethylอีเทอร์ได้มากที่สุดและยังพบว่าค่ากรดเบสที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ คือ ความแรงของกรดอ่อนถึงปานกลาง Li, Mao, Xiao, Guo & Yu (2015) ได้ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-ZnO-ZrO₂/HZSM-5 สำหรับปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชันเพื่อสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ : ศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิในการเผาตัวเร่งปฏิกิริยา ในช่วงอุณหภูมิ 300-600 องศาเซลเซียส พบว่า อุณหภูมิของการเผาที่เพิ่มขึ้น ทำให้การเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และความสามารถในการเลือกเกิดไดเมทิลอีเทอร์ลดลง เนื่องจากพื้นที่ผิวโลหะคอปเปอร์ ความสามารถในการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ของพื้นที่ผิวเฉพาะลดลง เมื่อเผาตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูง Frusteri, Cordaro, Cannilla & Bonura (2014) ได้ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยามัลติฟังก์ชันของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-ZnO-ZrO₂/H-ZSM5 สำหรับปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชันแบบขั้นตอนเดียว พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนด้วยแอมโมเนียมคาร์บอเนต มีการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ไปเป็นไดเมทิลอีเทอร์มากที่สุด และ Silva, Pimentelb, Monteiro & Mota (2016) ได้ศึกษาการสังเคราะห์ เมทานอลและไดเมทิลอีเทอร์จากปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu·ZnO บนตัวรองรับ Al₂O₃ และ Nb₂O₅ พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยการเคลือบฝังโลหะบนตัวรองรับ Al₂O₃ คือ CuZnO/Al₂O₃ มีการเลือกเกิดไดเมทิลอีเทอร์ดีกว่า เนื่องจาก Al₂O₃ มีพื้นที่ผิวมากกว่า Nb₂O₅ จึงทำให้อุณหภูมิในกระบวนการรีดักชันต่ำ อีกทั้ง Al₂O₃ มีความแข็งแรงของกรดแรงกว่า Nb₂O₅

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในความสนใจของงานวิจัยนี้ ได้แก่ ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO₂ และ CuZn/ZrO₂ ซึ่งจะถูกนำไปทดสอบปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชันเพื่อใช้ในขั้นตอนการผลิตเมทานอลและเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการผลิตเมทานอลนำมาผสมกับตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการผลิตไดเมทิลอีเทอร์ ซึ่งจะใช้ซีโอไลต์ HZSM5 เปรียบเทียบกับ ซีโอไลต์ HZSM5 ที่ปรับปรุงด้วยโพแทสเซียม (K-HZSM5) เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในการผลิตไดเมทิลอีเทอร์และการศึกษาคุณสมบัติทางเคมีและกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อใช้สนับสนุนผลการทดลองที่ได้จากการทดสอบปฏิกิริยา ก่อนการทดสอบจริง ทางผู้วิจัยได้ใช้วิธีการลดพลังงานเสรีกิบบส์ที่ต่ำที่สุด (Gibbs free energy minimization) เพื่อคำนวณหาความเป็นไปได้ของผลิตภัณฑ์ในทางเทอร์โมไดนามิกส์สำหรับปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน ณ ช่วงอุณหภูมิ 100-500 องศาเซลเซียส ความดัน 1 5 และ 10 บาร์ อัตราส่วนของ CO₂ : H₂ มีค่าเท่ากับ 1 : 2 1 : 3 และ 1 : 4 โดยใช้โปรแกรม Aspen plus สำหรับคำนวณ

นอกจากนี้งานวิจัยยังมีการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาอื่นๆ เพิ่มเติม และการจำลองกระบวนการผลิตโดยใช้โปรแกรมคอมพิวเตอร์เพื่อพัฒนาผลผลิตและผลิตภัณฑ์ให้ดีขึ้น

วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1. ศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาต่างชนิดที่ผลต่อการผลิตไดเมทิลอีเทอร์และเมทานอล
2. ศึกษาสภาวะในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์เมทานอล ในแง่อุณหภูมิและความดัน
3. จำลองความเป็นไปได้ในการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ คือ เมทานอลและไดเมทิลอีเทอร์ โดยใช้การคำนวณทางเทอร์โมไดนามิกส์
4. ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาต่างชนิด เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ ตัวเร่งปฏิกิริยาเบสบนซีโอไลท์
5. ศึกษาการใช้ประโยชน์ของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ โดยการจำลองกระบวนการในการผลิตไดเมทิลอีเทอร์จากไบโอแก๊ส

ขอบเขตของงานวิจัย

1. ศึกษาอัตราการเกิดปฏิกิริยาด้วยโปรแกรม Aspen plus โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบ Gibbs minimization (RGibbs) เพื่อหาความเป็นไปได้ในการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ โดยคิดเฉพาะการเกิดสมดุลของปฏิกิริยาเคมี ตามหลักการลดพลังงานเสรีกิบบส์ คำนวณอยู่ในช่วงความดัน 1-5 และ 10 บาร์ อุณหภูมิ 100-500 องศาเซลเซียส อัตราส่วนของ $\text{CO}_2:\text{H}_2$ มีค่าเท่ากับ 1 : 2 1 : 3 และ 1 : 4
2. เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์เมทานอล ได้แก่ Cu/ZrO_2 และ CuZn/ZrO_2 โดยวิธีการเคลือบฝังแบบแห้ง (Dry impregnation)
3. ทดสอบปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน ณ ช่วงอุณหภูมิที่เหมาะสม ทำการทดสอบ ณ ความดันบรรยากาศ (1 บาร์) และความดันสูง (10 บาร์) ของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 2 ตัว วิเคราะห์ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา จากการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ไปเป็นผลิตภัณฑ์ (% CO_2 conversion) และการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ (%Selectivity)
4. จากข้อ 2 เลือกตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุดสำหรับการผลิตเมทานอลมาผสมกับตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการผลิตไดเมทิลอีเทอร์ ซึ่งจะใช้ซีโอไลท์ HZSM5 เปรียบเทียบกับซีโอไลท์ HZSM5 ที่ปรับปรุงโดยโพแทสเซียม (K-HZSM5)
5. ทดสอบปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชันของตัวเร่งปฏิกิริยาสองฟังก์ชัน ณ ช่วงอุณหภูมิที่เหมาะสม ทำการทดสอบ ณ ความดันบรรยากาศ (1 บาร์) และความดันสูง (10 บาร์) วิเคราะห์ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา จากการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ไปเป็นผลิตภัณฑ์ (% CO_2 conversion) และการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ (%Selectivity)

6. ทดสอบคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา

6.1 หาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยวิธีการดูดซับแก๊สไนโตรเจนทางกายภาพ (Brunauer-emmett-teller method; BET)

6.2 ศึกษาโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ด้วย การทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction; XRD)

6.3 ศึกษาพฤติกรรมของกระบวนการรีดักชันตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการทดสอบปฏิกิริยารีดักชันที่โปรแกรมอุณหภูมิ (Temperature Programmed Reduction; TPR) เพื่อทำนายอุณหภูมิสำหรับการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยา

6.4 ศึกษาปริมาณกรดและความแข็งแรงของกรดบนพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยวิธีการคายซับของแอมโมเนียตามอุณหภูมิที่โปรแกรม (NH₃-temperature programmed desorption; NH₃-TPD)

6.5 ศึกษาปริมาณเบสและความแข็งแรงของเบสบนพื้นที่ผิวของแคลเซียมออกไซด์ ทดสอบโดยวิธีการคายซับของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ตามอุณหภูมิที่โปรแกรม (CO₂-temperature programmed desorption; CO₂-TPD)

ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ขึ้นช่วยส่งเสริมปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจีเนชัน โดยผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่ คือ ไดเมทิลอีเทอร์

2. ทราบถึงสถานะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์เมทานอลและไดเมทิลอีเทอร์ของ ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO₂ และ CuZn/ZrO₂

3. แนวโน้มของการเปลี่ยนแปลงแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์สำหรับการผลิตเมทานอลและไดเมทิลอีเทอร์จากหลักการลดลงของพลังงานเสรีกิบส์ที่ต่ำที่สุด

บทที่ 2

วิธีดำเนินการวิจัย

ในบทนี้จะกล่าวถึง 4 ขั้นตอน ได้แก่

1. สารเคมี เครื่องแก้วและอุปกรณ์
2. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา
ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO₂ และ CuZn/ZrO₂ และ ตัวเร่งปฏิกิริยา K-HZSM5
3. การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาปฏิกิริยา
4. ทดสอบคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา

มีรายละเอียดดังต่อไปนี้

สารเคมี เครื่องแก้วและอุปกรณ์

1. สารเคมี

- 1.1 คอปเปอร์ (II) ไนเตรต (Copper (II) Nitrate - Cu(NO₃)₂·3H₂O) (ALPHA CHEMIKA)
- 1.2 ซิงค์ ไนเตรต (Zinc Nitrate - Zn(NO₃)₂·6H₂O) (DAE JUNG CHEMICAL&METALS)
- 1.3 เซอร์โคเนีย (ZrO₂) (TOSOH)
- 1.4 ซีโอไลต์ (HZSM5)
- 1.5 โพแทสเซียมไนเตรต (KNO₃)

2. เครื่องแก้วและอุปกรณ์

- 2.1 เครื่องแก้ว ได้แก่ บีกเกอร์ แท่งแก้วคนสาร ปีเปต กระจกนาฬิกา หลอดหยด ครกบดสาร
- 2.2 ซ้อนเหล็กตักสาร
- 2.3 เตาอบ อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

1. ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO₂ และ CuZn/ZrO₂ (วิลาสินี วิสัยจร, 2559)

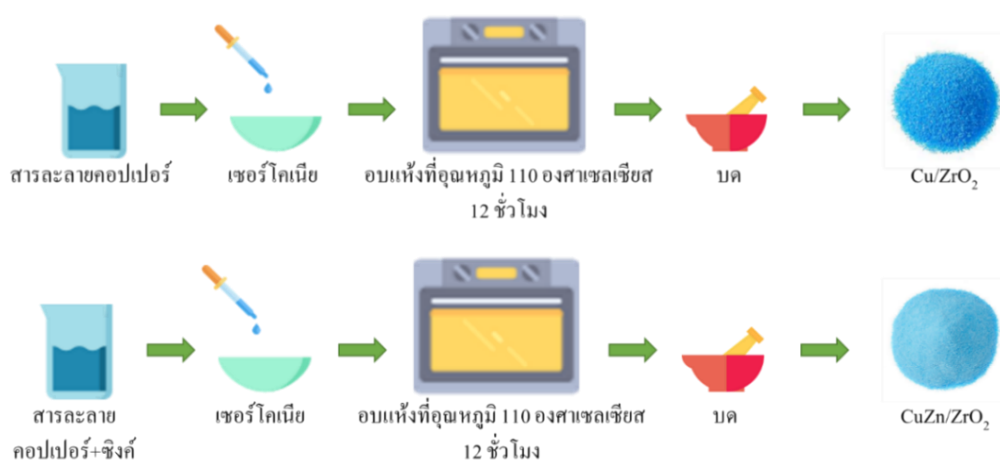
- 1.1 เตรียมสารละลายเกลือของโลหะ คือ สารละลายคอปเปอร์ (II) ไนเตรต ใช้เป็นสารตั้งต้นของโลหะคอปเปอร์ โดยใช้จำนวน 4.2 กรัม และสารละลายคอปเปอร์ (II) ไนเตรต+ซิงค์ไนเตรต

ใช้เป็นสารตั้งต้นของโลหะคอปเปอร์และซิงค์ โดยใช้จำนวน 2.8 และ 1.7 กรัม ตามลำดับ ละลายในน้ำปราศจากไอออนจำนวน 10 มิลลิลิตร

1.2 เตรียมตัวรองรับ คือ เซอร์โคเนีย (ZrO_2) 10 กรัม ใส่ในกระจกนาฬิกา

1.3 หยดสารละลายที่เตรียมได้ลงบนตัวรองรับด้วยวิธีการทำให้เปียกชุ่มแบบแห้ง

1.4 อบแห้งที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง จะได้ ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO_2 และ $CuZn/ZrO_2$ ภาพที่ 2-1 ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ผ่านกระบวนการแคลซิเนชัน ดังภาพที่ 2-1



ภาพที่ 2-1 วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO_2 และ $CuZn/ZrO_2$

2. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา K-HZSM5

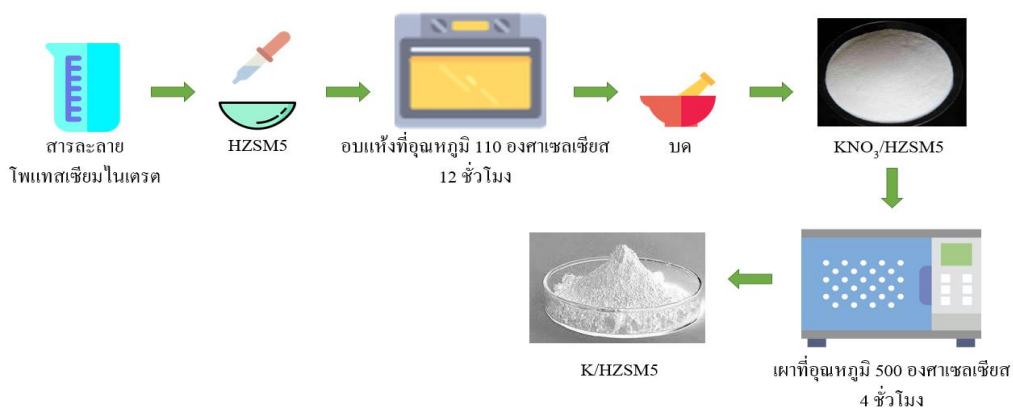
2.1 เตรียมสารละลายเกลือของโลหะ คือ โพแทสเซียมไนเตรต (KNO_3) ใช้เป็นสารตั้งต้นของโลหะโพแทสเซียม โดยใช้จำนวน 0.835 กรัม ละลายในน้ำปราศจากไอออนจำนวน 10 มิลลิลิตร

2.2 เตรียมตัวรองรับ คือ ซีโอไลต์ HZSM5 10 กรัม ใส่ในกระจกนาฬิกา

2.3 หยดสารละลายที่เตรียมได้ลงบนตัวรองรับ

2.4 อบแห้งที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง

2.5 แคลซิเนชันที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยา K-HZSM5 ดังภาพที่ 2-2

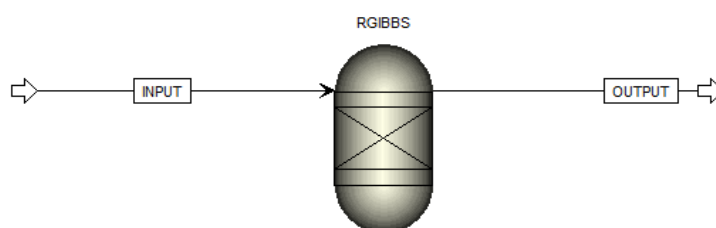


ภาพที่ 2-2 วิธีการปรับปรุงซีไลต์ HZSM5 ด้วยโพแทสเซียมไนเตรด

การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา

1. การคำนวณจากค่า %CO₂ conversion จากหลักการทางเทอร์โมไดนามิกส์

ก่อนการทดสอบปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน ทางผู้วิจัยจะจำลองสถานะเพื่อหาความเป็นไปได้ในการเกิดผลิตภัณฑ์ ณ สถานะสมดุลทางเทอร์โมไดนามิกส์ คำนวณโดยโปรแกรม Aspen Plus จำลองความเป็นไปได้ของปฏิกิริยาในการเกิดผลิตภัณฑ์ ได้แก่ มีเทน เมทานอล ไดเมทิลอีเทอร์และคาร์บอนมอนอกไซด์ ดังตารางที่ 2 -1 ด้วยระบบปฏิกิริยาเดี่ยว ระบบปฏิกิริยาคู่และระบบปฏิกิริยาสาม อาศัยหลักการลดพลังงานเสรีกิบส์ต่ำที่สุด โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบ RGibbs ในการจำลอง ดังภาพที่ 2-3 ซึ่งจะจำลองความเป็นไปได้ในการเกิดผลิตภัณฑ์จะคำนวณ ณ สถานะสมดุล



ภาพที่ 2-3 การจำลองความเป็นไปได้ในการเกิดผลิตภัณฑ์ โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบ RGibbs

ตารางที่ 2-1 ปฏิกริยาในการเกิดผลิตภัณฑ์ ได้แก่ มีเทน เมทานอล ไดเมทิลอีเทอร์และคาร์บอนมอนอกไซด์

ปฏิกริยาการเติมไฮโดรเจนของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์	$\Delta H_R^\circ \left(\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right)$	$\Delta G_R^\circ \left(\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right)$
$\text{CO}_2(\text{g}) + 4\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	-164.98	-113.63
$\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$	-49.40	3.5
$2\text{CO}_2(\text{g}) + 6\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	-61.3	-4.92
$\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$	41.15	28.52

ในการจำลองจะใส่องค์ประกอบของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น อุณหภูมิ 90-500 องศาเซลเซียส ความดัน 1.5 และ 10 บาร์และอัตราการไหลรวม 120 มิลลิลิตรต่อนาที รายละเอียดของสภาวะการทดสอบ ดังตารางที่ 2-2

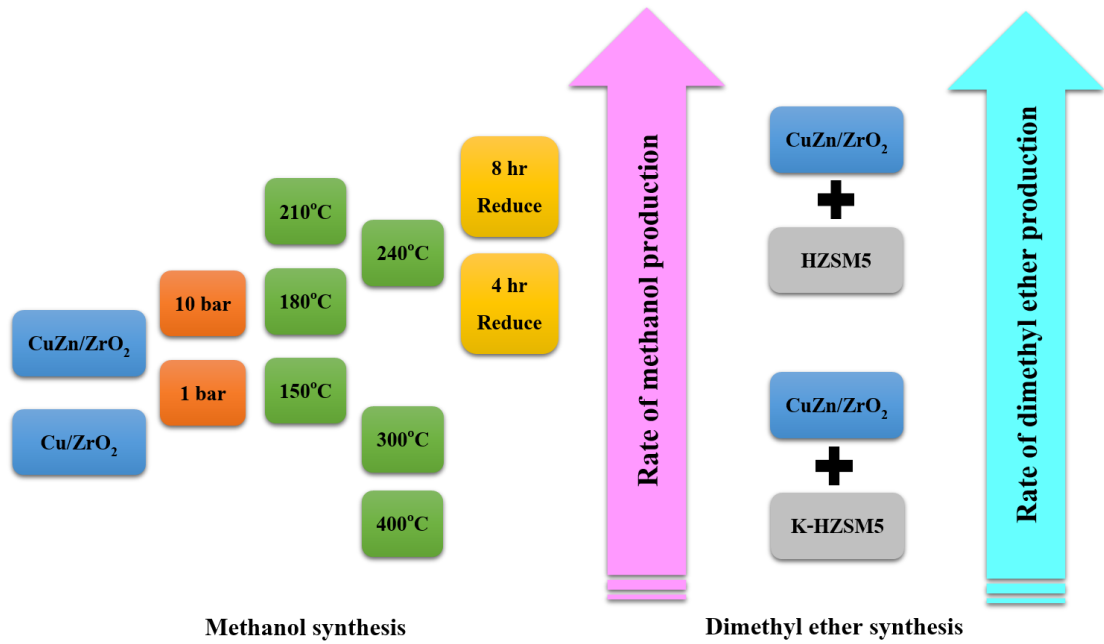
ตารางที่ 2-2 รายละเอียดของการจำลองโปรแกรม Aspen Plus

ระบบ	ผลิตภัณฑ์	อัตราส่วน $\text{CO}_2 : \text{H}_2$		
		1 : 2	1 : 3	1 : 4
ปฏิกริยาเดี่ยว (Single reaction)	เมทานอล	✓	✓	✓
	ไดเมทิลอีเทอร์	✓	✓	✓
	มีเทน	✓	✓	✓
	คาร์บอนมอนอกไซด์	✓	✓	✓
สองปฏิกริยา (Binary reactions)	เมทานอล+มีเทน	✓	✓	✓
	ไดเมทิลอีเทอร์+มีเทน	✓	✓	✓
	เมทานอล+ไดเมทิลอีเทอร์	✓	✓	✓
สามปฏิกริยา (Tertiary reactions)	เมทานอล+ไดเมทิลอีเทอร์+มีเทน	✓	✓	✓

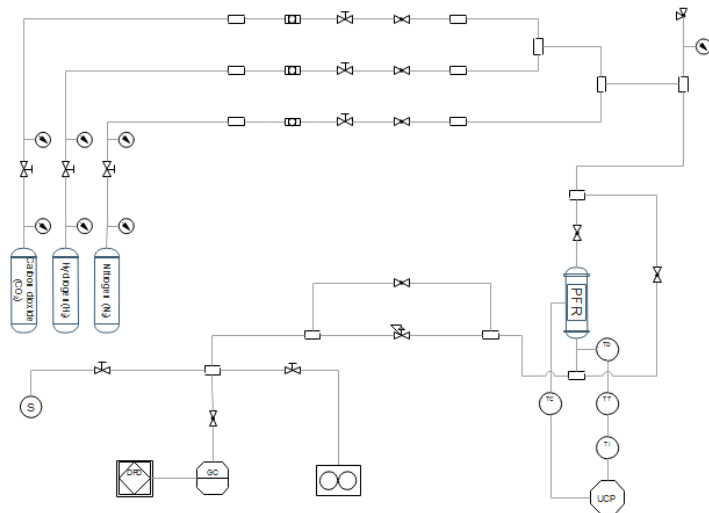
2. แผนการทดสอบปฏิกริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน

ในการทดสอบปฏิกริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชันจะแบ่งการทดสอบเป็น 2 ส่วน คือ ส่วนของการสังเคราะห์เมทานอลและส่วนของการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ โดยส่วนของการสังเคราะห์เมทานอลจะทำการทดสอบตัวเร่งปฏิกริยา Cu/ZrO_2 และ CuZn/ZrO_2 ทำการทดสอบที่

















ความดัน 1 และ 10 บาร์ อุณหภูมิ 150 180 210 240 300 และ 400 องศาเซลเซียส โดยใช้เวลาในกระบวนการรีดักชัน 4 และ 8 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถสังเคราะห์เมทานอลได้มากที่สุดมาผสมกับซีโอไลต์ HZSM5 และซีโอไลต์ HZSM5 ที่ปรับปรุงด้วยโพแทสเซียม (K-HZSM5) เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในส่วนที่สองสำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์และทำการทดสอบปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน เพื่อสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ ดังภาพที่ 2-4



ภาพที่ 2-4 แผนการทดสอบปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน



ภาพที่ 2-5 Process Flow Diagram ของการทดสอบปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

	Pressure gauge หน้าปัดวัดความดัน		Unit Control Panel แผงควบคุม		Gas Chromatography เครื่องวิเคราะห์สาร วิธีโครมาโทกราฟี
	Gate valve วาล์ว		Temperature Detector ตัวตรวจจับอุณหภูมิ		Dust Filter ตัวกรองฝุ่น
	Relief valve วาล์วระบายความดัน		Temperature Transmitter ตัวแปลงสัญญาณอุณหภูมิ		Display Programmable Device หน้าจอแสดงผลการวิเคราะห์
	Globe valve วาล์วควบคุมอัตราการไหล		Temperature Indicator ตัวบ่งบอกอุณหภูมิ		Flow Meter เครื่องมือวัดอัตราการไหล
	Back Pressure Regulator ตัวสร้างความดันต้านกลับ		Temperature Controller ตัวควบคุมอุณหภูมิ		Coupling ข้อต่อท่อ
	Sampler จุดเก็บตัวอย่าง				

ภาพที่ 2-6 สัญลักษณ์หมายถึงภายใน Process Flow Diagram ของกระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์ การทดสอบปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ดังภาพที่ 2-5 และ 2-6 ซึ่งมีรายละเอียดดังนี้

2.1 ผสมแก๊ส: ผสมแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) แก๊สไฮโดรเจน (H_2) และแก๊สไนโตรเจน (N_2) อัตราส่วนของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ต่อแก๊สไฮโดรเจนเท่ากับ 1 : 4 ณ อัตราการไหลโดยปริมาตรของ CO_2 : H_2 : N_2 เท่ากับ 14 : 54 : 48 มิลลิลิตรต่อนาที ตามลำดับ โดยที่อัตราการไหลรวม 120 มิลลิลิตรต่อนาที

2.2 การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา : ใส่ตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม ผสมกับเม็ดซิลิกา 4 กรัม ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 1 มิลลิเมตร ใส่ลงในเครื่องปฏิกรณ์ ก่อนใส่ตัวเร่งปฏิกิริยาจะต้องใส่ซิลิกาภูเขาไฟ (Silica wool) บริเวณกลางเครื่องปฏิกรณ์ก่อน เพื่อป้องกันการรั่วออกของตัวเร่งปฏิกิริยา แล้วปิดด้วยซิลิกาภูเขาไฟอีกครั้ง ก่อนการทดสอบการเร่งปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาจะผ่านกระบวนการรีดักชันด้วยแก๊สไฮโดรเจน (H_2) และแก๊สไนโตรเจน (N_2) อัตราส่วน 1 : 1 ที่อัตราการไหล 30 มิลลิลิตรต่อนาที ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 หรือ 8 ชั่วโมง หลังจากนั้นลดอุณหภูมิลงมา ณ สภาวะที่ต้องการทดสอบ หากต้องการทดสอบที่ความดันสูง ต้องปรับ Back pressure valve ให้ระบบมีความดันตามต้องการ

2.3 การตรวจสอบสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี : ใช้เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีแบบอัตโนมัติ โมเดล Varian chrompack CP-3800 gas chromatograph ภายในบรรจุด้วยคอลัมน์ Molecular sieve 5A สำหรับใช้แยกโมเลกุลขนาดเล็ก ได้แก่ N_2 O_2 CO CH_4 และคอลัมน์สำหรับแยกสารประกอบไฮโดรคาร์บอน อุณหภูมิในการใช้งานของคอลัมน์ตั้งไว้ที่ 110 องศาเซลเซียส และอัตราการไหลของแก๊สฮีเลียมตัวพา 80 มิลลิลิตรต่อนาที ตรวจวัดด้วยดีเทค

เตอร์แบบ TCD และ FID เพื่อวัดปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ขาเข้าและขาออกและตรวจวัดผลิตภัณฑ์ เช่น มีเทนและสารประกอบไฮโดรคาร์บอนและใช้เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีแบบฉีดด้วยมือ โมเดล Varian chrompack CP-3800 gas chromatograph ติดตั้งคอลัมน์ PoraPLOT Q-HT เพื่อตรวจวัดเมทานอลและไดเมทิลอีเทอร์ ด้วยดีเทคเตอร์ FID อุณหภูมิในการทำงานของคอลัมน์ตั้งไว้ที่ 40-80 องศาเซลเซียสและอัตราการไหลของแก๊สฮีเลียมตัวพา 80 มิลลิลิตรต่อนาที

2.4 วิเคราะห์ผล: นำผลการทดลองจากเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (GC) มาวิเคราะห์ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา โดยคำนวณหา เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงคาร์บอนไดออกไซด์ (% CO₂ conversion) ความสามารถในการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ (%Selectivity) และเปอร์เซ็นต์การเกิดผลได้ของผลิตภัณฑ์ (%Yield)

ทดสอบคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา

1. หาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยวิธีการดูดซับแก๊สไนโตรเจนทางกายภาพ (Brunauer-emmett-teller method; BET)

การหาค่าพื้นที่ผิวของตัวอย่างนั้น สามารถคำนวณจากปริมาณแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับบนพื้นที่ผิวของสารตัวอย่าง ที่อุณหภูมิของไนโตรเจนเหลว 77 เคลวิน โดยวัสดุที่นำมาทดสอบจะต้องผ่านกระบวนการกำจัดแก๊สจากพื้นที่ผิวของวัสดุ (Outgassing) การวิเคราะห์แบ่งออกเป็น 2 ขั้นตอนได้แก่

1.1 การวิเคราะห์แบบ Multiple point method การวิเคราะห์อยู่ในช่วง P/P₀ (ความดันของแก๊สไนโตรเจนต่อความดันไอของแก๊สไนโตรเจน ณ 77 เคลวิน) 0.05-0.3

1.2 การวิเคราะห์หาไอโซเทอมของสารตัวอย่างโดยใช้ค่า P/P₀ อยู่ในช่วง 0.05-0.99



ภาพที่ 2-7 เครื่องวิเคราะห์ขนาดพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุน (Chulalongkorn University, 2017)

2. ศึกษาโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ด้วย การทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction; XRD)

การวิเคราะห์เฟสของสารประกอบออกไซด์โดยเครื่อง X-Ray diffraction รุ่น SIEMEN D5000 โดยใช้แหล่งกำเนิด X-ray คือ $\text{CuK}\alpha$ โดยผ่านตัวกรอง Ni โดยที่ $\lambda=1.54$ นาโนเมตร โดยเริ่มสแกนตั้งมุม 20° - 80° ผลการทดสอบ X-Ray diffraction สามารถนำไประบุโครงสร้างผลึกที่อยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยา



ภาพที่ 2-8 เครื่องมือวิเคราะห์โครงสร้างผลึก (Ammrf.org, 2014)

3. ศึกษาพฤติกรรมของกระบวนการรีดักชันตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการทดสอบปฏิกิริยารีดักชันที่โปรแกรมอุณหภูมิ (Temperature Programmed Reduction; TPR)



ภาพที่ 2-9 เครื่องมือวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักทางความร้อน

การทดสอบจะใช้เครื่องวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักทางความร้อน สำหรับวัดค่าน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ลดลง เมื่ออุณหภูมิของตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าเพิ่มขึ้นภายใต้บรรยากาศของก๊าซไฮโดรเจนผสมก๊าซไนโตรเจน เปรียบเทียบกับการทดลองภายใต้บรรยากาศของแก๊สไนโตรเจน

การทดลองใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจำนวน 10 มิลลิกรัม เมาภายใต้บรรยากาศของแก๊สไนโตรเจน ที่อัตราการไหล 30 มิลลิลิตรต่อนาที จากอุณหภูมิ 30 ถึง 900 องศาเซลเซียส โดยใช้อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที หลังจากนั้นทำการทดลองซ้ำแต่เปลี่ยนเป็นบรรยากาศของแก๊สไฮโดรเจน ผสมแก๊สไนโตรเจนที่อัตราการไหล 30 มิลลิลิตรต่อนาที นำผลการทดลอง มาเปรียบเทียบกับเพื่อหาอุณหภูมิการสลายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาหรืออุณหภูมิการเกิด ปฏิกิริยารีดักชัน

4. เทคนิคการคายตามอุณหภูมิที่โปรแกรม (Temperature Program Desorption; TPD)

การศึกษาปริมาณกรดและความแข็งแรงของกรดบนพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีการคายซับของแอมโมเนียตามอุณหภูมิที่โปรแกรม (NH₃-temperature programmed desorption NH₃-TPD) และการศึกษาปริมาณเบสและความแข็งแรงของเบสบนพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาทดสอบโดยวิธีการคายซับของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ตามอุณหภูมิที่โปรแกรม (CO₂-temperature programmed desorption CO₂-TPD)



ภาพที่ 2-10 เครื่องมือทดสอบการคายซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (Chulalongkorn University, 2017)

ขั้นตอนการทดลองของเทคนิคการคายตามอุณหภูมิที่โปรแกรม มีดังนี้

- 4.1 ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.1 กรัม ในการทดสอบ โดยเริ่มจากทำความสะอาดผิว ตัวเร่งปฏิกิริยา โดยการให้ความร้อนในบรรยากาศที่มีการไหลของแก๊สฮีเลียม เพื่อกำจัดสารที่จับอยู่กับผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อน เช่น น้ำหรือโมเลกุลที่ดูดซับอ่อน ๆ บนผิวหน้า เพื่อให้ตำแหน่ง กัมมันต์ว่าง
- 4.2 ทำให้เย็นลงในบรรยากาศของแก๊สฮีเลียม จนได้อุณหภูมิที่ต้องการ
- 4.3 ค่อย ๆ ปล่อยให้แก๊สที่ต้องการศึกษาการดูดซับและการคายซับเข้าสู่ระบบ

- (แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์หรือแก๊สแอมโมเนีย) แล้วทิ้งไว้ให้การดูดซับเกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์ กล่าวคือ ผิวหน้าอิมตัวด้วยตัวถูกดูดซับ สำหรับแก๊สแอมโมเนีย การดูดซับเกิดขึ้น ณ อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ การดูดซับเกิดขึ้น ณ อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส
- 4.4 กำจัดโมเลกุลของแก๊สที่ไม่ได้ดูดซับและแก๊สที่ดูดซับแบบอ่อน ๆ โดยการไล่ด้วยแก๊สฮีเลียม โดยการเพิ่มอุณหภูมิ
- 4.5 เริ่มเพิ่มอุณหภูมิจาก 30-450 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราเร็ว 10 องศาเซลเซียสต่อนาทีบันทึกปริมาณสารที่ถูกคายออกมาเทียบกับเวลาและอุณหภูมิและคำนวณหาจำนวนโมลของแก๊ส โดยใช้พื้นที่ใต้กราฟจริงคำนวณเปรียบเทียบกับพื้นที่ใต้กราฟของแก๊สแอมโมเนียหรือแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่ทราบปริมาณแน่นอน

บทที่ 3

ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

ในบทนี้รวบรวมผลการทดลองทั้งหมด โดยมีหัวข้อหลัก ๆ 3 หัวข้อ คือ

1. ผลการวิเคราะห์ทางเทอร์โมไดนามิกส์
2. ผลการทดสอบปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชันของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO₂ และ CuZn/ZrO₂ ณ สภาวะต่าง ๆ และผลการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาสองฟังก์ชัน
3. การทดสอบคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา

ผลการวิเคราะห์ทางเทอร์โมไดนามิกส์

ในการจำลองความเป็นไปได้ในการเกิดผลิตภัณฑ์ ณ สภาวะสมดุล สามารถคำนวณได้ด้วยโปรแกรม Aspen plus โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบกิบส์ วิธีการคำนวณแบบการลดลงของพลังงานเสรีกิบส์ต่ำที่สุด โดยทำการจำลองโปรแกรมในช่วงอุณหภูมิ 100-500 องศาเซลเซียส ความดัน 1 5 และ 10 บาร์ ที่อัตราส่วนของ CO₂ : H₂ 1 : 2 1 : 3 และ 1 : 4 ซึ่งจะทำการจำลองในระบบปฏิกิริยาเดี่ยว (มีเทน เมทานอล ไดเมทิลอีเทอร์และคาร์บอนมอนอกไซด์) ระบบสองปฏิกิริยา (มีเทน+เมทานอล มีเทน+ไดเมทิลอีเทอร์และเมทานอล+ไดเมทิลอีเทอร์) และระบบสามปฏิกิริยา (มีเทน+เมทานอล+ไดเมทิลอีเทอร์) ดังตารางที่ 3-1

ตารางที่ 3-1 รายละเอียดของการจำลองโปรแกรม Aspen plus

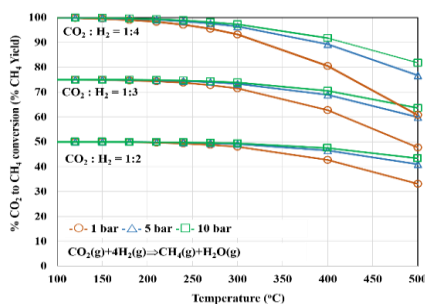
System	Product	Reaction	$\Delta H_R^\circ \left(\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right)$
Single reaction	CH ₄	CO ₂ (g)+4H ₂ (g)→ CH ₄ (g)+ H ₂ O(g) (1)	-165
	CH ₃ OH	CO ₂ (g)+3H ₂ (g)→ CH ₃ OH(g)+ H ₂ O(g) (2)	-49.5
	CH ₃ OCH ₃	2CO ₂ (g)+6H ₂ (g)→ CH ₃ OCH ₃ (g)+ 3H ₂ O(g) (3)	-61.3
	CO	CO ₂ (g)+ 6H ₂ (g) →CO(g)+ H ₂ O(g) (4)	41
Binary reaction	CH ₄ + CH ₃ OH	(1)+(2)	-
	CH ₄ + CH ₃ OCH ₃	(1)+(3)	-
	CH ₃ OH + CH ₃ OCH ₃	(2)+(3)	-
Tertiary reaction	CH ₄ + CH ₃ OH + CH ₃ OCH ₃	(1)+(2)+(3)	-

1.1 ผลการจำลองโปรแกรมในระบบปฏิกิริยาเดี่ยว

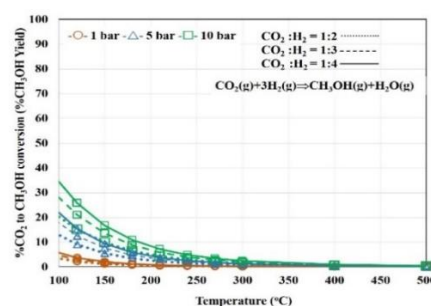
ผลการคำนวณจากโปรแกรมเป็นไปได้ตามหลักการของสมดุลเคมี เพื่อให้พลังงานรวมของกิบบส์มีค่าต่ำที่สุด ปฏิกิริยาคายความร้อนเกิดได้ดี ณ ช่วงอุณหภูมิต่ำ 100-300 องศาเซลเซียส ในขณะที่ปฏิกิริยาคูดความร้อน ได้แก่ ปฏิกิริยา Revers water gas shift เกิดได้ดีเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ พบว่า %CO₂ conversion มีค่าเพิ่มมากขึ้นสูงถึง 50% ณ สภาวะที่จำลอง สำหรับปฏิกิริยา Revers water gas shift ผลของ %CO₂ conversion ของปฏิกิริยา ดังภาพที่ 4-1 สำหรับปฏิกิริยาคายความร้อน ได้แก่ ปฏิกิริยาการเกิดมีเทน ปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอลและปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ พบว่า ปฏิกิริยาการเกิดมีเทนเกิดได้ง่ายที่สุด มีค่า %CO₂ conversion สูงเกือบ 100% ในขณะที่การสังเคราะห์เมทานอลและไดเมทิลอีเทอร์ มี %CO₂ conversion สูงสุด 35 และ 65% ตามลำดับ

นอกจากนี้พบว่า ความดันมีผลต่อปฏิกิริยาการเกิดมีเทน เมทานอลและไดเมทิลอีเทอร์ เมื่อความดันสูงขึ้น ปริมาณสารตั้งต้นมากขึ้น สามารถเกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้าได้ดีขึ้น %CO₂ conversion มีค่าสูงขึ้นอย่างชัดเจนสำหรับการเกิดเมทานอลและไดเมทิลอีเทอร์ แต่สำหรับมีเทน ที่อุณหภูมิต่ำ ความดันมีผลไม่ชัดเจน แต่ที่อุณหภูมิสูงกว่า 300 องศาเซลเซียส ให้ผล %CO₂ conversion เช่นเดียวกับเมทานอลและไดเมทิลอีเทอร์ และพบว่าความดันไม่มีผลต่อปฏิกิริยา Revers water gas shift

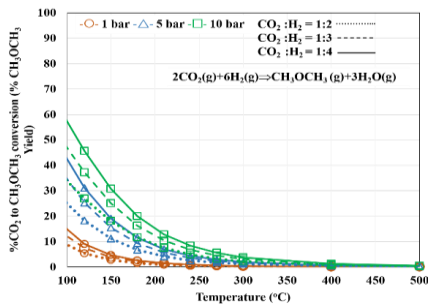
เมื่อเพิ่มอัตราส่วนของแก๊สไฮโดรเจน จะมีผล %CO₂ conversion ของทุกปฏิกิริยาชัดเจนที่สุดสำหรับการผลิตมีเทน ทั้งนี้เพราะความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจนจะมีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาการเติมแก๊สไฮโดรเจน ณ อัตราส่วนของ CO₂ : H₂ = 1 : 4 ซึ่งเป็นไปตามปริมาณสารสัมพันธ์ พบว่า ปฏิกิริยาการเกิดมีเทนสามารถให้ %CO₂ conversion สูงสุด 100% ในขณะที่อัตราส่วน CO₂ : H₂ = 1 : 3 ซึ่งเป็นไปตามปริมาณสารสัมพันธ์ของปฏิกิริยาการเกิดเมทานอลและไดเมทิลอีเทอร์ %CO₂ conversion มีค่าสูงสุดเพียง 35% และ 60% ตามลำดับ ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากการเปลี่ยนแปลงพลังงานกิบบส์มีค่าต่ำที่สุด ณ ตำแหน่งดังกล่าว



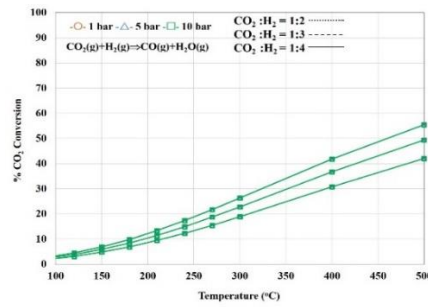
(ก) มีเทน



(ข) เมทานอล



(ค) ไดเมทิลอีเทอร์

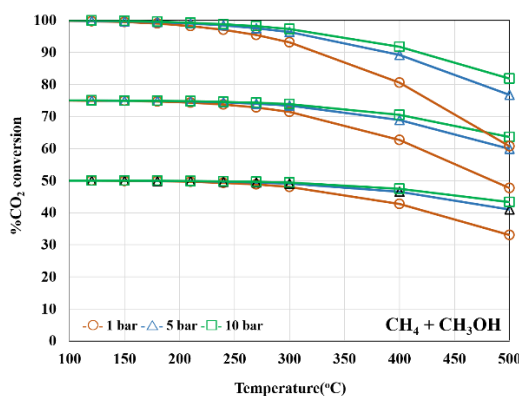


(ง) คาร์บอนมอนอกไซด์

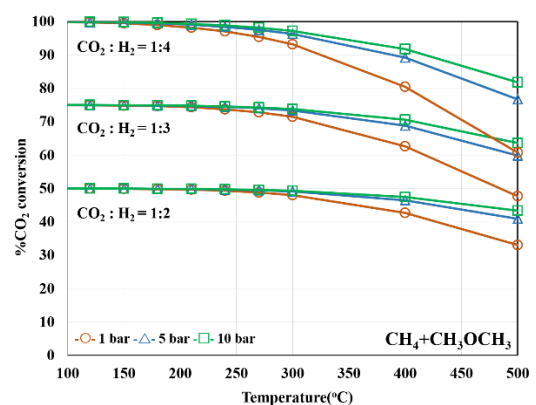
ภาพที่ 3-1 การเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นผลิตภัณฑ์ (%CO₂ conversion) และผลได้ของผลิตภัณฑ์ (%Yield) ของระบบปฏิกิริยาเดี่ยว

1.2 ผลการจำลองโปรแกรมในระบบสองและสามปฏิกิริยา

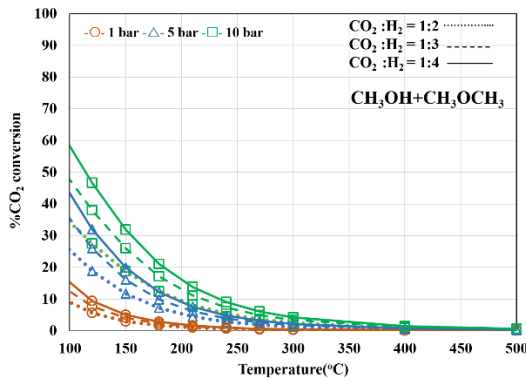
ผลการจำลองโปรแกรมในระบบสองและสามปฏิกิริยา พบว่า ปฏิกิริยาที่เกิดมีเทน จะได้ %CO₂ conversion ลักษณะเหมือนปฏิกิริยาเดี่ยวของมีเทน ดังภาพที่ 3-2 (ก) (ข) และ (ง) การทำนายทางเทอร์โมไดนามิกส์ พบว่า การเกิดมีเทนให้ค่าพลังงานกิบส์รวมหลังจากเกิดปฏิกิริยาต่ำที่สุด ปฏิกิริยาจึงเลือกเกิดผลิตภัณฑ์มีเทนเป็นส่วนมาก มากกว่าการเลือกเกิด เมทานอลและไดเมทิลอีเทอร์ ทั้งนี้เพราะการเลือกเกิดมีเทนจะทำให้พลังงานกิบส์ต่ำที่สุด ส่วนในระบบสองปฏิกิริยาของเมทานอล+ไดเมทิลอีเทอร์พบว่า %CO₂ conversion จะมีลักษณะเหมือนปฏิกิริยาเดี่ยวของไดเมทิลอีเทอร์ เนื่องจากไดเมทิลอีเทอร์สามารถเกิดได้ง่ายกว่า เมทานอล ดังภาพที่ 3-2 (ค)



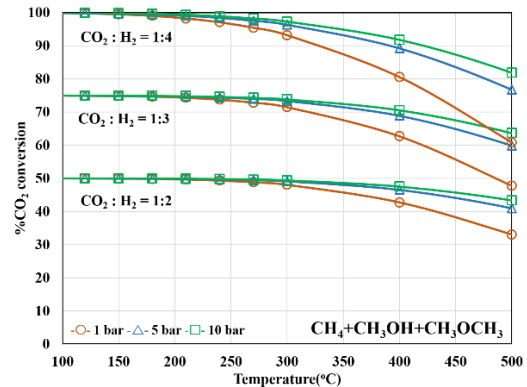
(ก) มีเทน+เมทานอล



(ข) มีเทน+ไดเมทิลอีเทอร์



(ค) เมทานอล+ไดเมทิลอีเทอร์

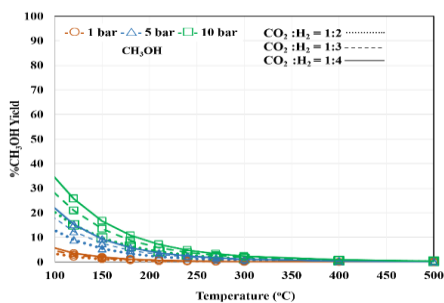


(ง) มีเทน+เมทานอล+ไดเมทิลอีเทอร์

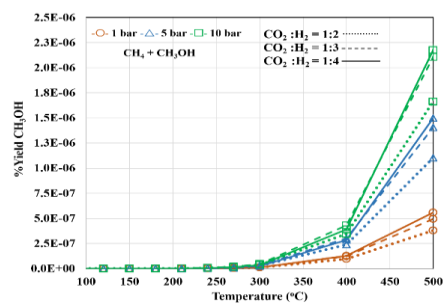
ภาพที่ 3-2 การเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นผลิตภัณฑ์ (%CO₂ conversion) ของระบบสองและสามปฏิกิริยา

1.3 ผลการจำลองโปรแกรมในส่วนของผลได้เมทานอลและไดเมทิลอีเทอร์

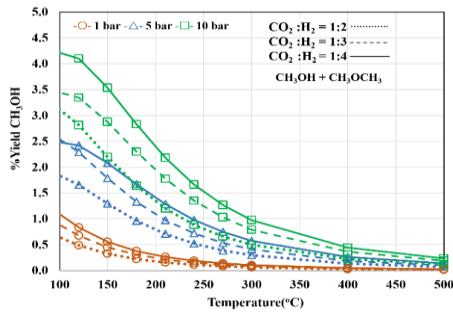
ผลการจำลองโปรแกรมในส่วนของผลได้เมทานอล พบว่า ในระบบเดี่ยว เกิดผลได้ของเมทานอลมากที่สุด 35% อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส ความดัน 10 บาร์และอัตราส่วนของ CO₂ : H₂ = 1 : 4 ดังภาพที่ 3-3 (ก) ระบบสองปฏิกิริยาที่เกิดผลิตภัณฑ์เป็นเมทานอลและไดเมทิลอีเทอร์ เกิดผลได้ของ เมทานอลมากที่สุด 4.2% ที่สภาวะเดียวกันกับระบบเดี่ยว แต่ค่าผลได้น้อยกว่าระบบเดี่ยว ทั้งนี้เนื่องจากผลรวมของพลังงานกิบบส์ในระบบสองปฏิกิริยาระหว่างเมทานอลและไดเมทิลอีเทอร์ให้ค่าต่ำที่สุด เมื่อเกิดไดเมทิลอีเทอร์มากกว่าเมทานอลหรืออีกนัยหนึ่งการเกิดไดเมทิลอีเทอร์เกิดได้ง่ายกว่าเมทานอล สามารถสังเกตจากการเปลี่ยนแปลงพลังงานกิบบส์ของการเกิดปฏิกิริยา ณ สภาวะมาตรฐาน มีค่าเท่ากับ -4.92 และ 3.5 กิโลจูลต่อโมล ตามลำดับดังภาพที่ 3-3 (ค) ส่วนระบบที่เกิดมีเทนเป็นผลิตภัณฑ์ร่วมกับเมทานอลและ/ หรือไดเมทิลอีเทอร์ เกิดผลได้ของไดเมทิลอีเทอร์ มีค่าต่ำมากประมาณ 2×10⁻⁶ % เมื่อเปรียบเทียบกับค่าผลได้ของเมทานอลจากระบบที่ผลิตเมทานอลควบคู่กับไดเมทิลอีเทอร์หรือระบบที่ผลิตเมทานอลอย่างเดียว ดังภาพที่ 3-3 (ข) และ (ง)



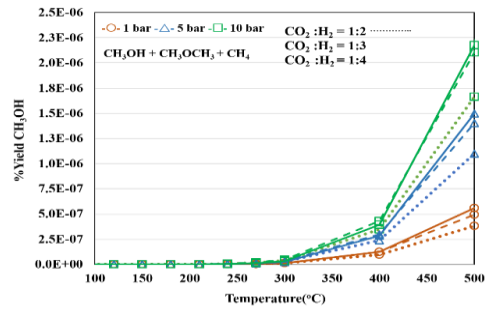
(ก) เมทานอล



(ข) มีเทน+ไดเมทิลอีเทอร์



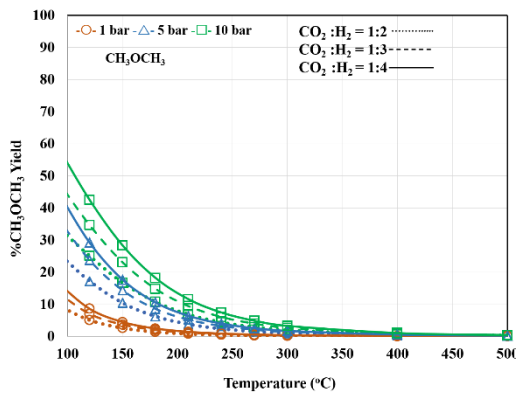
(ค) เมทานอล+ไดเมทิลอีเทอร์



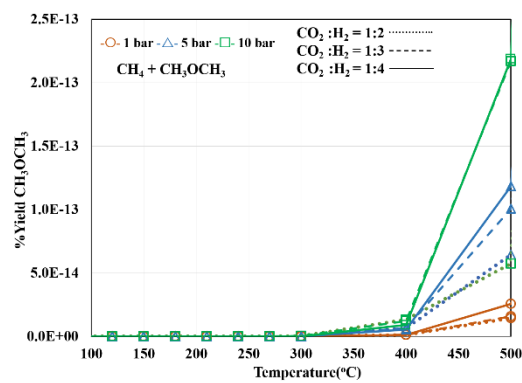
(ง) มีเทน+เมทานอล+ไดเมทิลอีเทอร์

ภาพที่ 3-3 ผลได้ของเมทานอลในระบบเดี่ยว ระบบสองปฏิกิริยาและระบบสามปฏิกิริยา

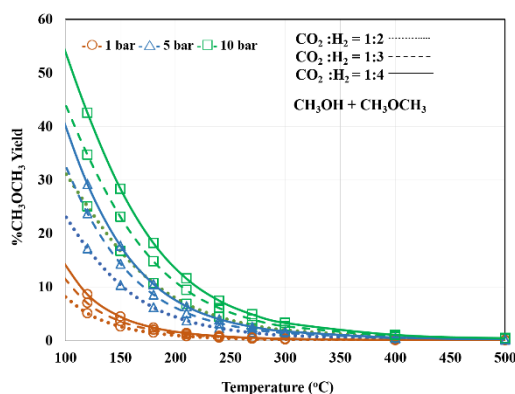
ผลการจำลองโปรแกรมในส่วนของผลได้ไดเมทิลอีเทอร์ พบว่า ในระบบเดี่ยวและระบบสองปฏิกิริยาที่เกิดผลิตภัณฑ์เป็นเมทานอลและไดเมทิลอีเทอร์ เกิดผลได้ของไดเมทิลอีเทอร์มากที่สุด 55% ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส ความดัน 10 บาร์ และอัตราส่วนของ $CO_2 : H_2 = 1 : 4$ ดังภาพที่ 3-4 (ก) และ (ค) ส่วนระบบที่เกิดมีเทนเป็นผลิตภัณฑ์ร่วมกับเมทานอลและ/ หรือ ไดเมทิลอีเทอร์ เกิดผลได้ของไดเมทิลอีเทอร์ มีค่าต่ำมากประมาณ $2 \times 10^{-13} \%$ เมื่อเปรียบเทียบกับค่าผลได้ของเมทานอลจากระบบที่ผลิตเมทานอลควบคู่กับไดเมทิลอีเทอร์หรือระบบที่ผลิตเมทานอลอย่างเดียว ดังภาพที่ 3-4 (ข) และ (ง) ซึ่งอาจจะสรุปได้ว่าหากเกิดมีเทนร่วมกับเมทานอลหรือ ไดเมทิลอีเทอร์ ปฏิกิริยาจะเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ส่วนมากเป็นมีเทน



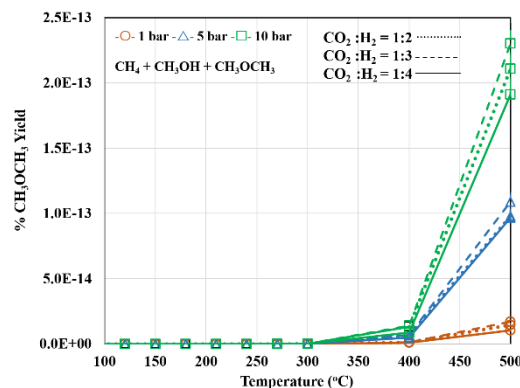
(ก) ไดเมทิลอีเทอร์



(ข) มีเทน+ไดเมทิลอีเทอร์



(ค) เมทานอล+ไดเมทิลอีเทอร์



(ง) มีเทน+เมทานอล+ไดเมทิลอีเทอร์

ภาพที่ 3-4 ผลได้ของไดเมทิลอีเทอร์ในระบบเดี่ยว ระบบสองปฏิกิริยาและระบบสามปฏิกิริยา

จากผลการจำลองโปรแกรมทั้งหมดที่คำนวณโดยใช้หลักการของพลังงานกิบส์ที่ต่ำที่สุด พบว่า ช่วงอุณหภูมิ 100-300 องศาเซลเซียส ความดัน 10 บาร์ และอัตราส่วนของ $\text{CO}_2 : \text{H}_2 = 1 : 4$ เกิดผลิตภัณฑ์ คือ เมทานอลและไดเมทิลอีเทอร์มากที่สุด

ดังนั้นในการทดสอบปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจีเนชันของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO_2 และ CuZn/ZrO_2 จึงใช้ช่วงอุณหภูมิ 150-210 องศาเซลเซียส ความดัน 10 บาร์ และอัตราส่วนของ $\text{CO}_2 : \text{H}_2 = 1 : 4$

ผลการทดสอบปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจีเนชันของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO_2 และ CuZn/ZrO_2

ผลการทดสอบปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจีเนชันของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO_2 และ CuZn/ZrO_2 การเปลี่ยนแปลงแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นผลิตภัณฑ์ (% CO_2 conversion) การเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ (%Selectivity) และอัตราการเกิดปฏิกิริยา (Rate of reaction) ดังตารางที่ 3-2 เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ค่า % CO_2 conversion การเลือกเกิดผลิตภัณฑ์และอัตราการเกิดผลิตภัณฑ์มีค่าเพิ่มขึ้น

การทดสอบที่ความดัน 1 บาร์ ใช้เวลาในการรีดิวซ์ 4 ชั่วโมง พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 2 ตัว มีประสิทธิภาพไม่ต่างกัน โดยที่อุณหภูมิ 210 องศาเซลเซียส มีอัตราการผลิตเมทานอลมากที่สุด ดังภาพที่ 3-5 (ก) และ (ข)

การทดสอบความดัน 10 บาร์ ใช้เวลาในการรีดิวซ์ 4 ชั่วโมง พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา CuZn/ZrO_2 มีอัตราการเกิดผลิตเมทานอลมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO_2 โดยที่ตัวเร่งปฏิกิริยา

Cu/ZrO₂ เลือกเกิดเป็นคาร์บอนมอนอกไซด์สูงถึง 80% ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา CuZn/ZrO₂ เลือกเกิดเป็นเมทานอล 50% ดังตารางที่ 3-2

จากการเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 2 ตัวที่ความดัน 1 และ 10 บาร์ อุณหภูมิ 150-210 องศาเซลเซียส ใช้เวลาในการรีดิวซ์ 4 ชั่วโมง พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา CuZn/ZrO₂ ที่ความดัน 10 บาร์ และอุณหภูมิ 210 องศาเซลเซียส มีอัตราการผลิตเมทานอลมากที่สุด ทั้งนี้สามารถอธิบายได้ว่าการเติมซิงค์ลงในตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้มีการกระจายตัวของ CuO และโลหะคอปเปอร์เพิ่มมากขึ้น ซึ่งเป็นการเพิ่มตำแหน่งว่องไวในการทำปฏิกิริยา (Active site) สำหรับการดูดซึมแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และไฮโดรเจน (Witoon et al., 2016) และเมื่อพิจารณาสมการเคมีของการเกิดเมทานอล พบว่า การเปลี่ยนแปลงจำนวนโมลรวมของสารตั้งต้นจาก 4 โมล เป็นจำนวนโมลรวม ของผลิตภัณฑ์ 2 โมล ซึ่งมีจำนวนโมลรวมลดลง ดังนั้นเมื่อความดันเพิ่มขึ้น ปฏิกิริยาจะเกิดการเปลี่ยนแปลงไปข้างหน้าเพิ่มขึ้น เมื่อเพิ่มความดันจึงเกิดเมทานอลเพิ่มขึ้น (Bonura et al., 2014)

ตารางที่ 3-2 ผลการทดสอบปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรเจนชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO₂ และ CuZn/ZrO₂

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ความดัน (bar)	อุณหภูมิ (°C)	Reduction time (ชั่วโมง)	%CO ₂ conversion	%Selectivity			อัตราการผลิตเมทานอลและไฮโดรคาร์บอน (g/kg _{cat} ·hr)
					CH ₃ OH	C ₁ หรือ C ₂ /C ₃	CO	
Cu/ZrO ₂	1	150	4	0.006	99.2	0.8	0	0.07/0.0004
		180		0.02	93.5	6.5	0	0.18/0.01
		210		0.24	25.9	2.4	71.7	0.68/0.03
	10	150		0.03	95.7	4.3	0	0.32/0.003
		180		0.10	26.7	5.0	68.3	0.30/0.03
		210		0.55	15.7	4.0	80.3	0.96/0.12
CuZn/ ZrO ₂	1	150	0.01	98.1	1.9	0	0.11/0.001	
		180	0.03	96.3	3.7	0	0.36/0.01	
		210	0.27	23.3	2.1	74.6	0.68/0.03	

	150		0.09	99.8	0.2	0	1.0/0.001
10	180	4	0.15	86.8	0.5	12.7	1.5/0.004
	210		0.39	50.4	0.8	48.8	2.3/0.017

หมายเหตุ: *คิดค่าเฉลี่ยภายในเวลา 120 นาที

แต่เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นไม่ได้แคลซิเนชัน จึงนำตัวเร่งปฏิกิริยา CuZn/ZrO₂ มาทำการทดสอบอีกครั้ง โดยเพิ่มระยะเวลาการรีดิวซ์เป็น 8 ชั่วโมง เพื่อที่จะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยา เปลี่ยนเป็น CuO และโลหะคอปเปอร์มากขึ้นและการทดสอบจะดำเนินการในช่วงอุณหภูมิที่สูงขึ้น จากเดิมเป็น 240 300 และ 400 องศาเซลเซียส ดังตารางที่ 4-3

ตารางที่ 3-3 ผลการทดสอบปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชันของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZn/ZrO₂ ที่ความดัน 10 บาร์ ใช้เวลาในกระบวนการรีดักชัน 8 ชั่วโมง อุณหภูมิ 150-400 องศาเซลเซียส

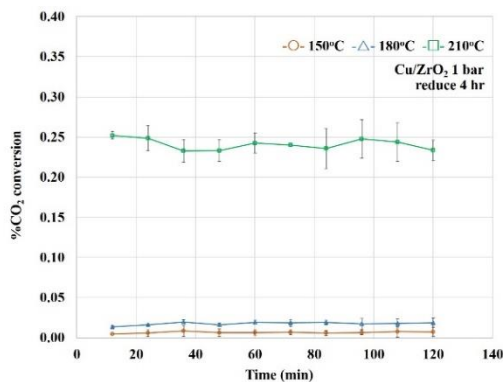
ตัวเร่งปฏิกิริยา	ความดัน (bar)	อุณหภูมิ (°C)	Reduction time (ชั่วโมง)	%CO ₂ conversion	%Selectivity			อัตราการผลิตเมทานอลและไฮโดรคาร์บอน (g/kg _{cat} .hr)
					CH ₃ OH	C ₁ หรือ C ₂ /C ₃	CO	
CuZn/ ZrO ₂	10	150	8	0.22	99.9	0.1	0	2.5/0.001
		180		0.82	80.3	0.2	19.5	7.3/0.01
		210		2.21	51.1	0.4	48.5	12.6/0.04
		240		2.15	28.8	2.2	69.0	7.9/0.27
		300		17.66	0.43	0.5/0.3/0.04	98.8	0.8/1.16
		400		47.88	0.03	1.3/1.0/0.1	97.6	0.2/9.06

หมายเหตุ: *คิดค่าเฉลี่ยภายในเวลา 120 นาที

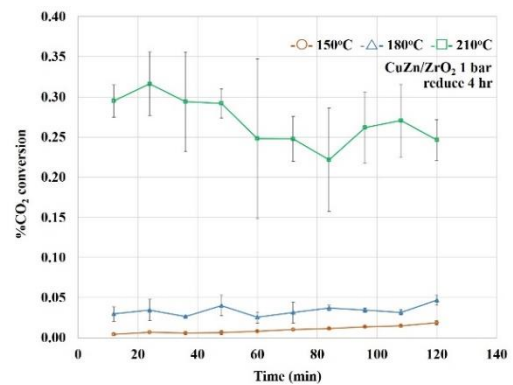
ผลการทดสอบ พบว่า ที่อุณหภูมิ 210 องศาเซลเซียส มีผลได้ของเมทานอลมากที่สุด ดังภาพที่ 3-5 (ฉ) สำหรับที่อุณหภูมิ 300 และ 400 องศาเซลเซียส มีค่า %CO₂ conversion เพิ่มขึ้นตามลำดับ ดังภาพที่ 3-5 (จ) ณ ที่อุณหภูมิ 300 และ 400 องศาเซลเซียส พบว่า มีการเลือกเกิดเป็น

คาร์บอนมอนอกไซด์สูงถึง 97.6% ทั้งนี้เนื่องจาก คาร์บอนมอนอกไซด์เป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน จึงเกิดได้ดีที่อุณหภูมิสูงหรือตัวเร่งปฏิกิริยา CuZn/ZrO₂ สามารถเร่งการเกิดปฏิกิริยา Revers water gas shift ได้ดีเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น

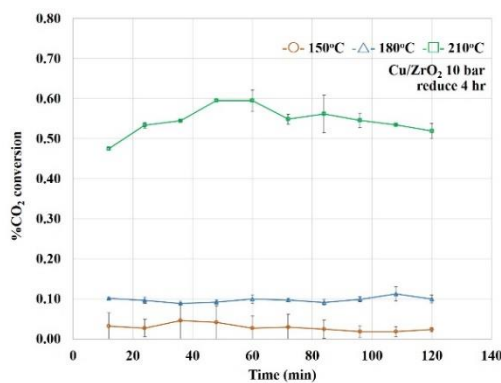
ในส่วนของอัตราการเกิดเมทานอลพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา CuZn/ZrO₂ ที่ผ่านกระบวนการรีดักชัน 8 ชั่วโมง มีอัตราการเกิดเมทานอลมากที่สุด ดังภาพที่ 3-6 (ข) เมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO₂ และ CuZn/ZrO₂ ที่ผ่านกระบวนการรีดักชัน 4 ชั่วโมง ดังภาพที่ 3-6 (ก)



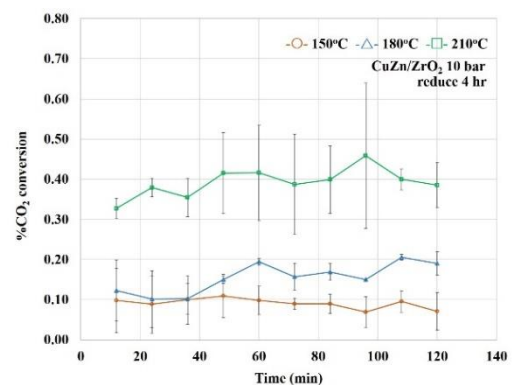
(ก) Cu/ZrO₂ 1 บาร์ รีดิวซ์ 4 ชั่วโมง



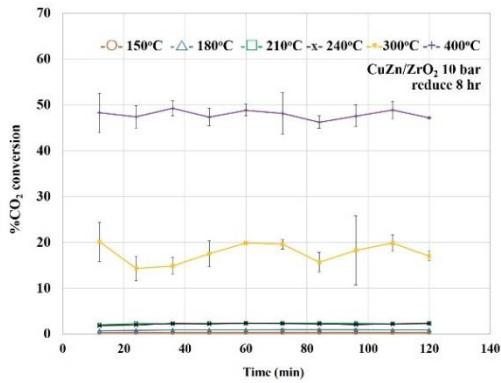
(ข) CuZn/ZrO₂ 1 บาร์ รีดิวซ์ 4 ชั่วโมง



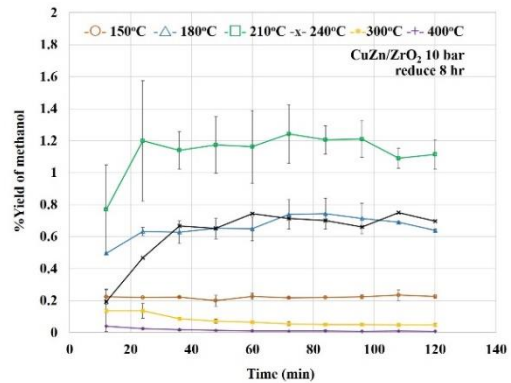
(ค) Cu/ZrO₂ 10 บาร์ รีดิวซ์ 4 ชั่วโมง



(ง) CuZn/ZrO₂ 10 บาร์ รีดิวซ์ 4 ชั่วโมง



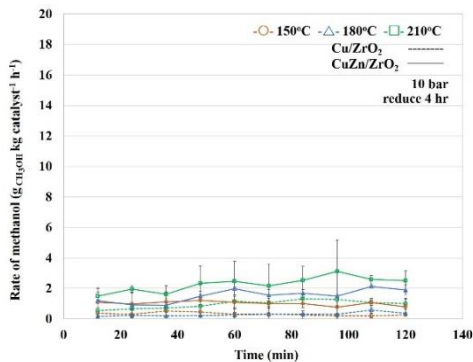
(จ) Cu/ZrO₂ 10 บาร์ รีดิวซ์ 8 ชั่วโมง



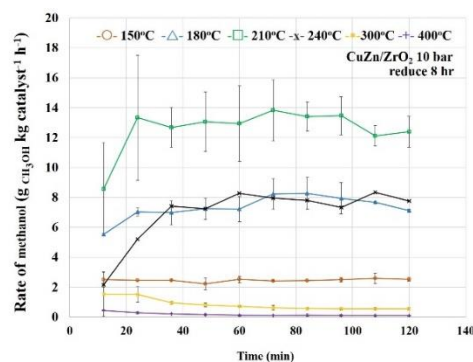
(ฉ) ผลได้เมทานอล 10 บาร์ รีดิวซ์ 8 ชั่วโมง

ภาพที่ 3-5 การเปลี่ยนแปลงแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ไปเป็นผลิตภัณฑ์ (%CO₂ conversion)

ในการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO₂ และ CuZn/ZrO₂ ความดัน 1 บาร์ และ 10 บาร์ ที่อุณหภูมิต่าง ๆ โดยผ่านกระบวนการรีดักชัน 4 ชั่วโมงและ 8 ชั่วโมงและผลได้เมทานอลของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZn/ZrO₂ ความดัน 10 บาร์ รีดักชัน 8 ชั่วโมง



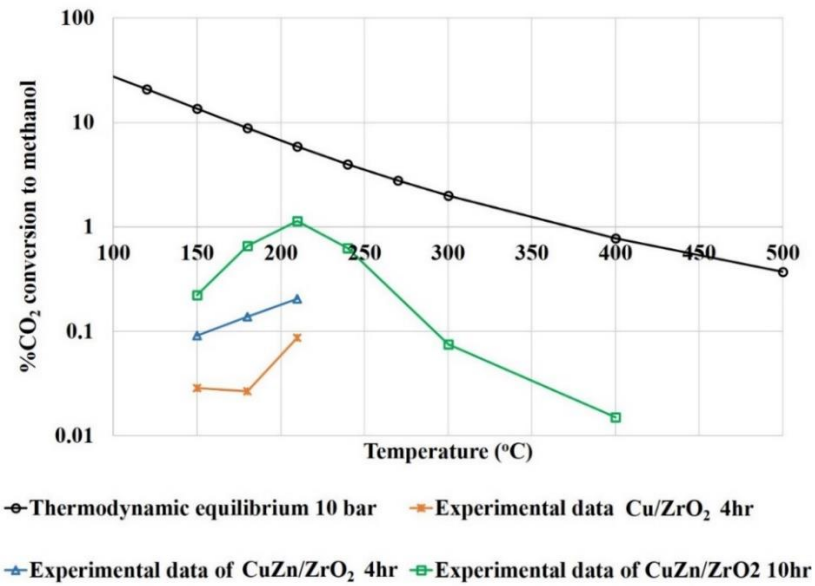
(ก) ความดัน 10 บาร์ รีดิวซ์ 4 ชั่วโมง



(ข) ความดัน 10 บาร์ รีดิวซ์ 8 ชั่วโมง

ภาพที่ 3-6 อัตราการเกิดเมทานอลในการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO₂ และ CuZn/ZrO₂ ความดัน 1 บาร์และ 10 บาร์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ โดยผ่านกระบวนการรีดักชัน 4 ชั่วโมงและ 8 ชั่วโมง

เมื่อเปรียบเทียบผลการทดลองจริงกับผลการคำนวณจากหลักการทางเทอร์โมไดนามิกส์พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา CuZn/ZrO₂ ที่ความดัน 10 บาร์ อุณหภูมิ 210 องศาเซลเซียส และใช้เวลาในการรีดักชัน 8 ชั่วโมง ให้ค่า %CO₂ conversion ใกล้เคียงกับทางเทอร์โมไดนามิกส์มากที่สุด ดังภาพที่ 3-7



ภาพที่ 3-7 การเปรียบเทียบผลการทดลองจริงกับค่าทางเทอร์โมไดนามิกส์

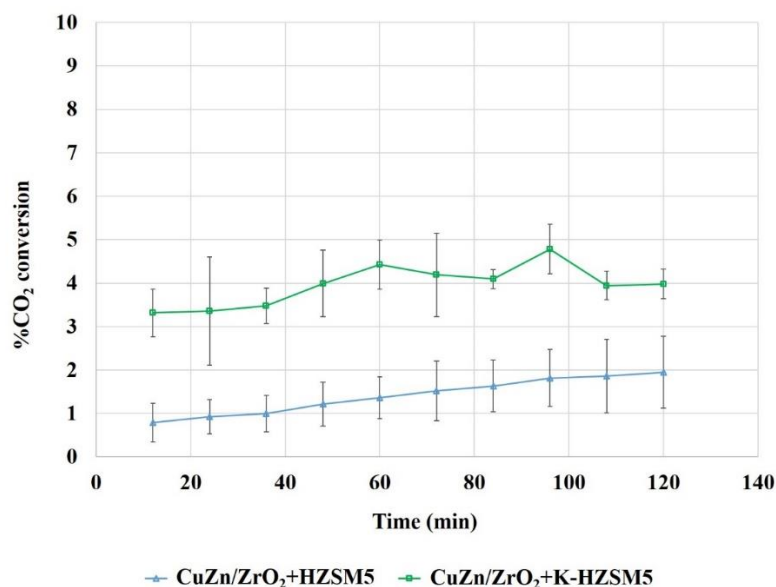
ดังนั้น จึงใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CuZn/ZrO₂ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์เมทานอล เพื่อใช้ในการศึกษาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ต่อไป โดยจะทำการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ที่อุณหภูมิ 210 องศาเซลเซียส ความดัน 10 บาร์และใช้เวลาในการผ่านกระบวนการรีดักชัน 8 ชั่วโมง เนื่องจากเป็นสภาวะที่สังเคราะห์เมทานอลได้ดีที่สุด

ผลการทดสอบปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชันของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZn/ZrO₂ ผสมกับ HZSM5 หรือ K-HZSM5 เพื่อสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

ตารางที่ 3-4 ผลการทดสอบปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชันของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZn/ZrO₂ ผสมกับ HZSM5 หรือ K-HZSM5

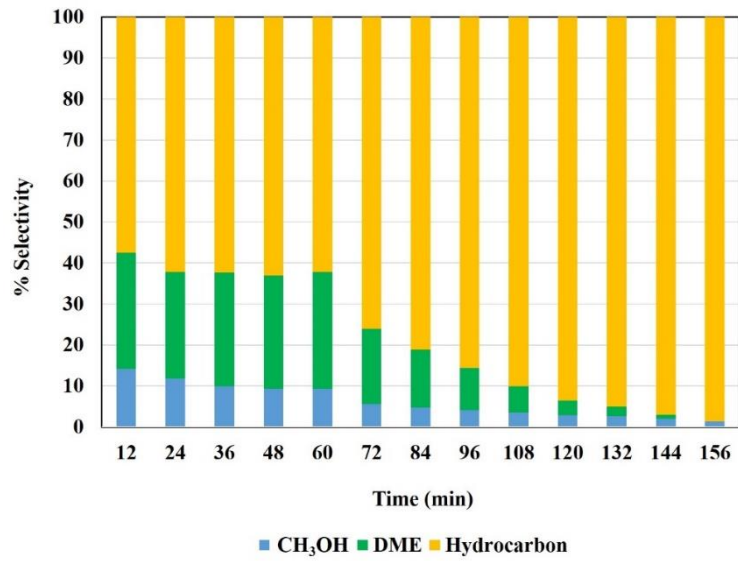
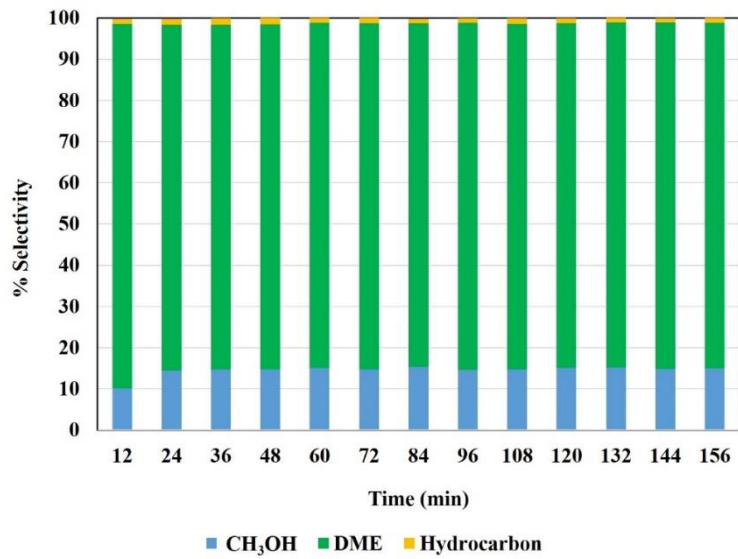
ตัวเร่งปฏิกิริยา	ความดัน (bar)	อุณหภูมิ (°C)	Reduction time (ชั่วโมง)	%CO ₂ conversion	%Selectivity				อัตราการเกิด เมทานอล/ ไดเมทิลอีเทอร์/ไฮโดรคาร์บอน (g/kg _{cat} ·h)
					CH ₃ OH	DME	HC	CO	
CuZn/ZrO ₂									
+ HZSM5	10	210	8	1.57	4	9	53	34	0.49/1.48/12.1 6
CuZn/ ZrO ₂									
+ K-HZSM5	10	210	8	4.13	12	68	1	19	5.32/44.68/0.2 7

ผลการทดสอบปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน เพื่อสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZn/ZrO₂ ผสมกับ HZSM5 หรือ K-HZSM5 การเปลี่ยนแปลงแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นผลิตภัณฑ์ (%CO₂ conversion) การเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ (%Selectivity) และอัตราการเกิดปฏิกิริยา (Rate of reaction) แสดงดังตารางที่ 3-4 พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา CuZn/ZrO₂+K-HZSM5 มีค่า % CO₂ conversion มากที่สุด 4.1% ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา CuZn/ZrO₂+HZSM5 มีค่า % CO₂ conversion 1.6% ดังภาพที่ 3-8



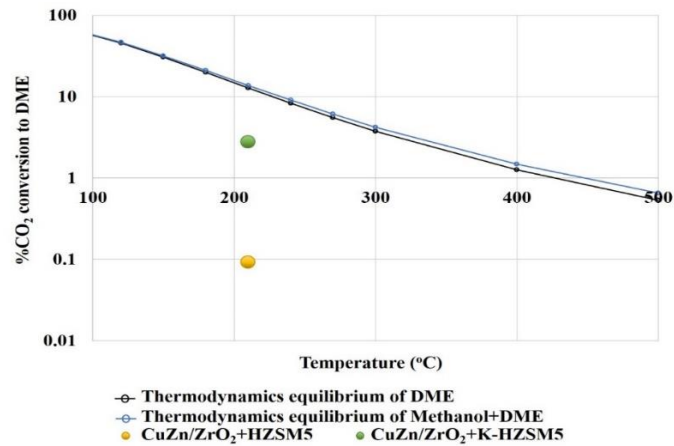
ภาพที่ 3-8 การเปลี่ยนแปลงแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ไปเป็นผลิตภัณฑ์ (%CO₂ conversion) ในการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา CuZn/ZrO₂ ผสมกับ HZSM5 หรือ K-HZSM5

ส่วนการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZn/ZrO₂+HZSM5 เกิดเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอน 53% เนื่องจาก HZSM5 มีความแรงของกรดสูง จากผลการทดสอบคุณลักษณะ จึงทำให้เมทานอลและไดเมทิลอีเทอร์ที่เกิดจากปฏิกิริยาแตกตัวเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอน (Lang et al., 2015) จำนวนมาก ดังภาพที่ 4-9 (ก) ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา CuZn/ZrO₂+K-HZSM5 มีการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่เป็นไดเมทิลอีเทอร์ 68% รองลงมาคือ เมทานอล 12% และสารประกอบไฮโดรคาร์บอน 19% ดังภาพที่ 4-9 (ข) การปรับปรุงซีโอไลต์ HZSM5 ด้วยโพแทสเซียม ช่วยลดความแรงของกรดบริเวณพื้นที่ผิวของ HZSM5 และช่วยเพิ่มความเป็นเบส ซึ่งทำให้ความแรงของกรดเหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยาการดึงน้ำออกจากเมทานอลเปลี่ยนเป็นไดเมทิลอีเทอร์

(ก) CuZn/ZrO₂+ HZSM5(ข) CuZn/ZrO₂+ K-HZSM5

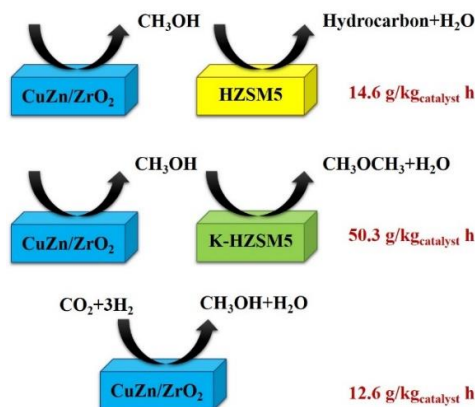
ภาพที่ 3-9 ผลการทดสอบปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชันของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZn/ZrO₂ ผสมกับ HZSM5 หรือ K-HZSM5

การเปรียบเทียบผลการทดลองจริงกับผลการคำนวณทางเทอร์โมไดนามิกส์ พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา CuZn/ZrO₂+K-HZSM5 ให้ค่า %CO₂ conversion มากที่สุด ดังภาพที่ 3-10



ภาพที่ 3-10 การเปรียบเทียบผลการทดสอบปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชันของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZn/ZrO₂ ผสมกับ HZSM5 หรือ K-HZSM5 กับค่าทางเทอร์โมไดนามิกส์

ดังนั้น ตัวเร่งปฏิกิริยา CuZn/ZrO₂+K-HZSM5 จึงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมสำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์เมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา CuZn/ZrO₂+HZSM5 การเปรียบเทียบการเกิดผลิตภัณฑ์ที่มีมูลค่าเพิ่มขึ้น คือ เมทานอล ไดเมทิลอีเทอร์และสารประกอบไฮโดรคาร์บอน พบว่า เมื่อนำ K-HZSM5 มาผสมกับตัวเร่งปฏิกิริยา CuZn/ZrO₂ ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีมูลค่าเพิ่มขึ้น เมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา CuZn/ZrO₂ ดังภาพที่ 3-11



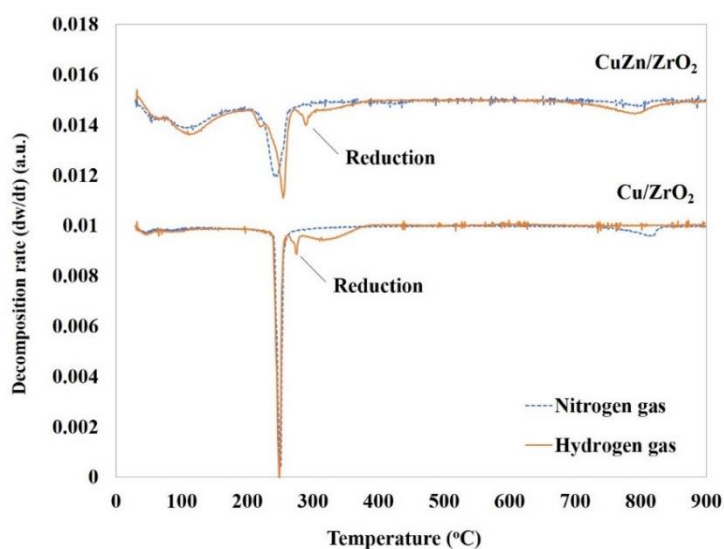
ภาพที่ 3-11 การเปรียบเทียบอัตราการเกิดผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZn/ZrO₂ และตัวเร่งปฏิกิริยา CuZn/ZrO₂ ผสมกับ HZSM5 หรือ K-HZSM5

การทดสอบคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา

1. ผลการศึกษาพฤติกรรมของกระบวนการรีดักชันตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการทดสอบปฏิกิริยารีดักชันที่โปรแกรมอุณหภูมิ (Temperature Programmed Reductio; TPR)

การศึกษาพฤติกรรมของกระบวนการรีดักชันตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการทดสอบปฏิกิริยารีดักชันที่โปรแกรมอุณหภูมิ (Temperature Programmed Reduction, TPR) เพื่อทำนายอุณหภูมิสำหรับการรีดิวซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO_2 และ CuZn/ZrO_2 พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO_2 เกิดพีคการรีดักชันที่อุณหภูมิ 275 องศาเซลเซียสและตัวเร่งปฏิกิริยา CuZn/ZrO_2 เกิดพีคการรีดักชันที่อุณหภูมิ 290 องศาเซลเซียส ดังภาพที่ 4-12

ดังนั้น อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส จึงเป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับการรีดิวซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO_2 และ CuZn/ZrO_2

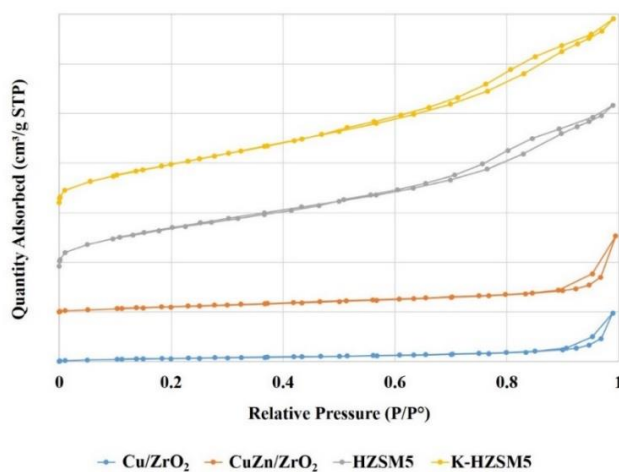


ภาพที่ 3-12 ผลการศึกษาพฤติกรรมของกระบวนการรีดักชันตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการทดสอบปฏิกิริยารีดักชันที่โปรแกรมอุณหภูมิ

2. การวัดพื้นที่ผิวและขนาดของรูพรุน โดยใช้วิธีบีอีที (Brunauer-Emmett-Teller Method; BET) ตารางที่ 3-5 พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้วิธีบีอีที

ตัวเร่งปฏิกิริยา	พื้นที่ผิว (m ² /g)
Cu/ZrO ₂	13
CuZn/ZrO ₂	266
HZSM5	348
K-HZSM5	336

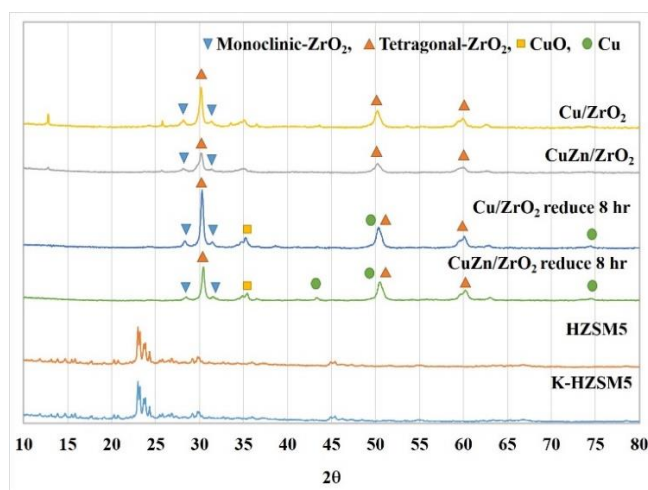
ผลการทดสอบคุณลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังตารางที่ 3-4 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา CuZn/ZrO₂ มีพื้นที่ผิวมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO₂ เนื่องจากการเพิ่มซิงค์ช่วยเพิ่มการกระจายตัวของโลหะคอปเปอร์ ซึ่งช่วยเพิ่มพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา จึงทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยา CuZn/ZrO₂ สามารถเร่งปฏิกิริยาการเกิดเมทานอลได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO₂ ส่วนซีโอไลต์ HZSM5 มีพื้นที่ผิวมากกว่าซีโอไลต์ K-HZSM5 เนื่องจากการเติมโพแทสเซียมทำให้พื้นที่ผิวของ ซีโอไลต์ HZSM5 ลดลงและไอโซเทอมของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังภาพที่ 3-13 ซึ่งพบว่า มีภาพไอโซเทอมเป็นแบบที่ IV แสดงให้เห็นว่ามีลักษณะเป็นวัสดุที่มีรูพรุนขนาดกลาง (Mesoporous material)



ภาพที่ 3-13 ไอโซเทอมของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยวิธีการดูดซับแก๊สไนโตรเจนทางกายภาพ

3. โครงร่างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาจากการทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction, XRD)

ผลการทดสอบโครงร่างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO₂ CuZn/ZrO₂ HZSM5 และ K-HZSM5 โดยทำการทดสอบที่ 2θ ได้ผลการทดสอบดังภาพที่ 3-14 ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO₂ CuZn/ZrO₂ ที่ไม่ได้ผ่านกระบวนการรีดักชัน พบเพียงพีคของเซอร์โคเนีย ซึ่งเป็นผลึกแบบโมนอคลินิก (Monoclinic) ณ ตำแหน่ง 28.2° 31.5° และผลึกแบบเตตระโกนอล (Tetragonal) ณ ตำแหน่ง 30.2° 35.2° 50.6° 60.2° (Basahel, Ali1, Mokhtar, & Narasimharao1, 2015) ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO₂ CuZn/ZrO₂ พบเพียงพีคของเซอร์โคเนีย ซึ่งเป็นผลึกแบบโมนอคลินิก (Monoclinic) และผลึกแบบเตตระโกนอล (Tetragonal) อีกทั้งยังพบพีคของ CuO ณ ตำแหน่ง 35.5° และพบพีคของโลหะคอปเปอร์ ณ ตำแหน่ง 43.4°, 50.8° และ 74.12° พบว่า CuZn/ZrO₂ มีตำแหน่งของ Cu⁰ หลังจากปฏิกิริยารีดักชันจำนวน 2 พีค ซึ่งสามารถพัฒนาเป็นโครงร่างผลึกของ Cu⁰ ได้ ในขณะที่ Cu/ZrO₂ แสดงตำแหน่งของ CuO เพียง 1 พีค และไม่มีพีคของ Cu⁰ การทดสอบนี้เป็นหลักฐานสนับสนุนความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการเกิดเมทานอลของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZn/ZrO₂ เกิดได้ดีกว่า Cu/ZrO₂ เนื่องจาก ซึ่งจะช่วยเพิ่มการกระจายตัวของโลหะคอปเปอร์ จึงทำให้คอปเปอร์ในเตตระมีขนาดอนุภาคเหมาะสมและถูกรีดิวซ์ได้ง่ายกว่าคอปเปอร์ในเตตระบนเซอร์โคเนีย ส่วนซีโอไลต์ HZSM5 และ K-HZSM5 เกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ลักษณะเดียวกันทั้ง 2 ตัว เนื่องจาก การเติมโพแทสเซียม ไม่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงโครงร่างผลึกของซีโอไลต์ HZSM5 (Song et al., 2004)



ภาพที่ 3-14 ผลการศึกษาโครงร่างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO₂ CuZn/ZrO₂ HZSM5 และ K-HZSM5

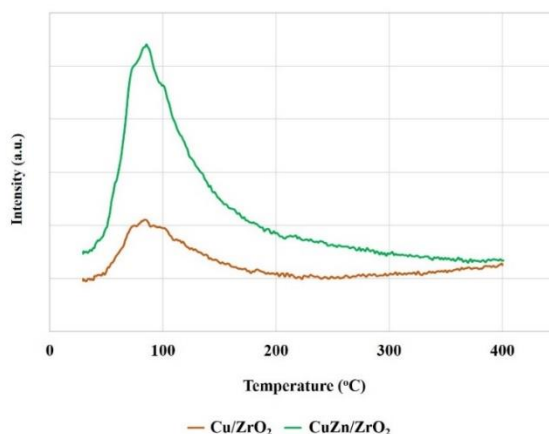
4. การคายซับตามอุณหภูมิที่โปรแกรม (Temperature Programmed Desorption; TPD)

เทคนิคนี้จะประกอบด้วยการคายซับของแก๊สแอมโมเนีย (NH_3 -TPD) ซึ่งแสดงความแข็งแรงของตำแหน่งกรดและจำนวนกรดบนพื้นที่ผิวของซีโอไลต์ HZSM5 และ K-HZSM5 ส่วนการคายซับของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2 -TPD) จะดูความแข็งแรงของตำแหน่งเบสและจำนวนเบสบนพื้นที่ผิวของปฏิกิริยา Cu/ZrO_2 และ CuZn/ZrO_2

ตารางที่ 3-6 NH_3 -TPD และ CO_2 -TPD ของตัวเร่งปฏิกิริยา

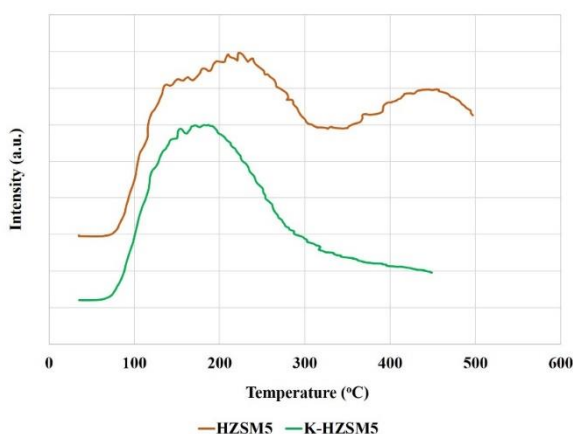
ตัวเร่งปฏิกิริยา	NH_3 -TPD		CO_2 -TPD	
	อุณหภูมิ ($^{\circ}\text{C}$)	จำนวนตำแหน่งกรด ($\mu\text{mol/g}$)	อุณหภูมิ ($^{\circ}\text{C}$)	จำนวนตำแหน่งเบส ($\mu\text{mol/g}$)
Cu/ZrO_2	-	-	84	3
CuZnZrO_2	-	-	85	24
HZSM5	257	9	-	-
	454	700	-	-
K-HZSM5	187	412	-	-

จำนวนความแข็งแรงของตำแหน่งกรดและเบสของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังตารางที่ 3-5 ซึ่งพบว่า จำนวนตำแหน่งกรดและเบสที่แตกต่างกัน ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาได้ต่างกัน โดยที่ตัวเร่งปฏิกิริยา CuZn/ZrO_2 มีจำนวนตำแหน่งเบสมากกว่า Cu/ZrO_2 ดังภาพที่ 3-15 เนื่องจาก ZnO มีความสามารถในการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (Gouvea, Ushakov, & Navrotsky, 2014) ซึ่งเป็นสารตั้งต้นของปฏิกิริยาได้มากขึ้น ทำให้สังเคราะห์เมทานอลได้มากกว่า Cu/ZrO_2



ภาพที่ 3-15 การคายซับของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂-TPD) ของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO₂ และ CuZn/ZrO₂

ส่วนซีโอไลต์ HZSM5 มีจำนวนตำแหน่งกรด 2 ตำแหน่ง ดังภาพที่ 3-16 นั้นหมายความว่ามีความแรงของกรดมากกว่า K-HZSM5 แต่กลับสามารถสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ได้น้อยกว่า K-HZSM5 เนื่องจาก ความแรงกรดบนพื้นที่ผิวของซีโอไลต์ HZSM5 เหมาะสมกับการสังเคราะห์สารประกอบไฮโดรคาร์บอน (C₂₊) โดยการเปลี่ยนเมทานอลที่เกิดจากตัวเร่งปฏิกิริยา CuZn/ZrO₂ เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนผ่านปฏิกิริยาการแตกตัว (Cracking) (Fujiwara, Satake, Shiokawa & Sakurai, 2015) ในขณะที่ K-HZSM5 มีความแข็งแรงของกรดต่ำกว่า มีความเหมาะสมและส่งเสริมให้เกิดปฏิกิริยาการดึงน้ำออกจากเมทานอลได้ดี



ภาพที่ 3-16 การคายซับของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (NH₃-TPD) ของซีโอไลต์ HZSM5 และ K- HZSM5

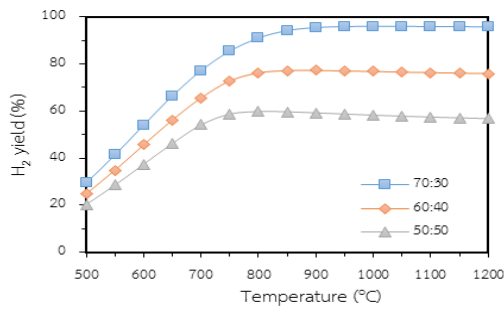
ศึกษาการใช้ประโยชน์ของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ โดยการจำลองกระบวนการในการผลิตไดเมทิลอีเทอร์จากไบโอแก๊ส

1. ปัจจัยที่มีผลต่อผลิตภัณฑ์ในกระบวนการไตรรีฟอร์มมิง

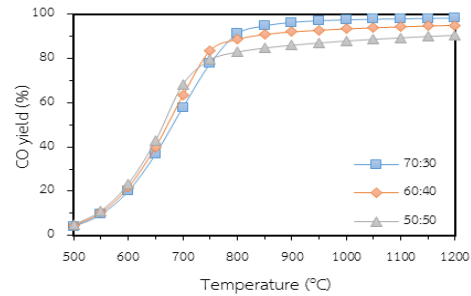
ในส่วนนี้จะทำการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมต่อกระบวนการการผลิตแก๊สสังเคราะห์ ซึ่งจะประกอบไปด้วย ผลกระทบของอุณหภูมิต่อองค์ประกอบสาร ผลกระทบของความดันต่อองค์ประกอบสาร ผลกระทบของปริมาณออกซิเจน น้ำ และคาร์บอนไดออกไซด์ต่อองค์ประกอบสาร

1.1. ผลกระทบของอุณหภูมิต่อองค์ประกอบผลิตภัณฑ์

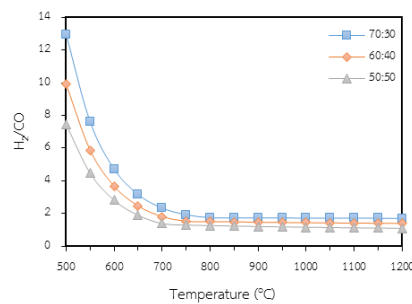
ภาพที่ 3-17 (ก) ถึง (ค) แสดงผลกระทบของอุณหภูมิต่อองค์ประกอบผลิตภัณฑ์ของไฮโดรเจน, คาร์บอนมอนอกไซด์ และอัตราส่วนของไฮโดรเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ ที่องค์ประกอบในแก๊สชีวภาพสัดส่วนมีเทนต่อคาร์บอนไดออกไซด์ เท่ากับ 70:30, 60:40 และ 50:50 โดยกำหนดอัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อมีเทน เท่ากับ 0.5 อัตราส่วนโดยโมลของออกซิเจนต่อมีเทน เท่ากับ 0.1 และความดัน 1 bar ภาพ (ก) และภาพ (ข) พบว่าปริมาณผลิตภัณฑ์ของไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น เนื่องจากปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ (R-1) และปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน ดังนั้นจึงทำให้ปริมาณผลิตภัณฑ์ของคาร์บอนมอนอกไซด์และไฮโดรเจนเพิ่มขึ้นที่อุณหภูมิสูงขึ้น จากภาพ (ค) จะเห็นได้ว่าในช่วงอุณหภูมิต่ำกว่า 800 °C อัตราส่วนโดยโมลของไฮโดรเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลง เนื่องจากการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิจึงมีผลต่อการเพิ่มขึ้นของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สูงกว่าแก๊สไฮโดรเจนและช่วงอุณหภูมิสูงกว่า 800 °C ปริมาณของไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์คงที่เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ดังนั้นอัตราส่วนของไฮโดรเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์คงที่เมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 800 °C



ภาพ (ก)



ภาพ (ข)



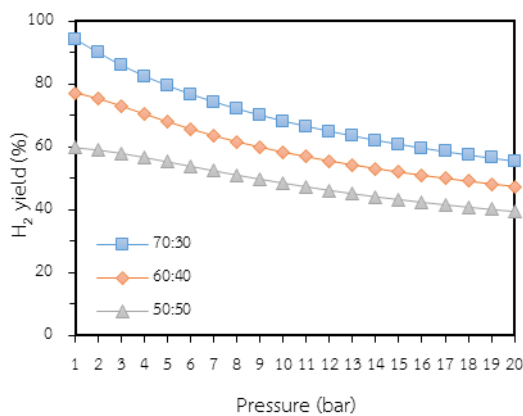
ภาพ (ค)

ภาพที่ 3-17 แสดงถึงผลกระทบบของอุณหภูมิที่สัดส่วนมีเทนต่อคาร์บอนไดออกไซด์ต่างๆ (ก) ผลกระทบบของอุณหภูมิต่อปริมาณไฮโดรเจน (ข) ผลกระทบบของอุณหภูมิต่อปริมาณคาร์บอนมอนอกไซด์ (ค) ผลกระทบบของอุณหภูมิต่ออัตราส่วนของไฮโดรเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์

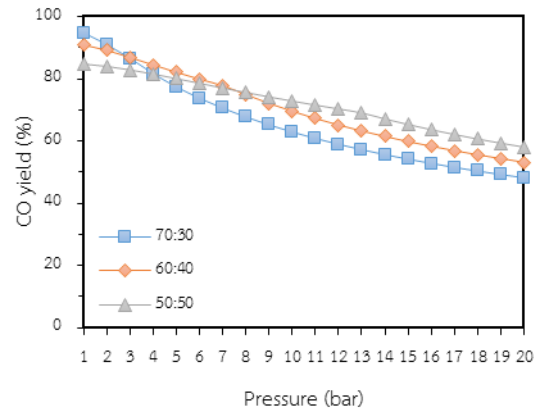
1.2 ผลกระทบบของความดันต่อผลิตภณณ์

ภาพที่ 3-18 (ก) ถึง (ค) แสดงถึงผลกระทบบของความดันต่อปริมาณไฮโดรเจน, ปริมาณคาร์บอนมอนอกไซด์และอัตราส่วนโมลของไฮโดรเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ ที่องค์ประกอบในแก๊สชีวภาพที่สัดส่วนมีเทนต่อคาร์บอนไดออกไซด์ต่างๆ โดยกำหนดอัตราส่วนโมลของน้ำต่อมีเทน เท่ากับ 0.5 อัตราส่วนโมลของออกซิเจนต่อมีเทน เท่ากับ 0.1 และที่อุณหภูมิ 850 °C เมื่อในกระบวนการมีความดันเพิ่มขึ้นส่งผลให้ปริมาณของไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลงดังแสดงในภาพ (ก) และภาพ (ข) เนื่องจากปฏิกิริยารีดอกซ์ของน้ำด้วยไอน้ำ และปฏิกิริยารีดอกซ์ของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เกิดปฏิกิริยาได้ไมตีที่ความดันสูง เนื่องจากสมดุลจะเลื่อนไปทางโมลน้อยตามหลักการของชาเตอลิเอร์ จึงทำให้ในกระบวนการมีปริมาณของมีเทน น้ำ และ คาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้น นอกจากนี้การเพิ่มขึ้นของความดันยังทำให้สัดส่วนของไฮโดรเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้นที่สัดส่วนของ

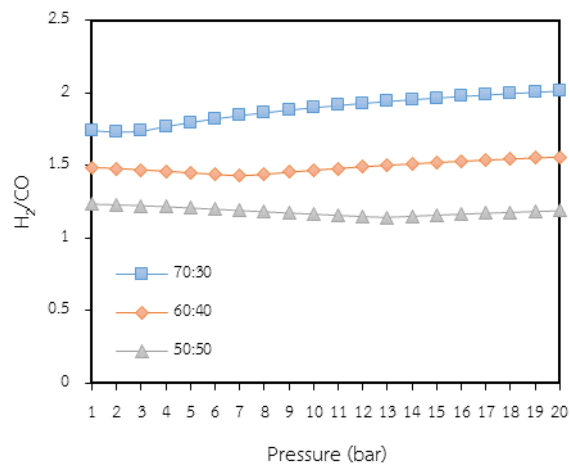
องค์ประกอบแก๊สชีวภาพโดยพิจารณามีเทนต่อคาร์บอนไดออกไซด์ 70:30 เนื่องจากการลดลงของไฮโดรเจนน้อยกว่าคาร์บอนมอนอกไซด์ ที่สัดส่วนมีเทนต่อคาร์บอนไดออกไซด์ 50:50 การเพิ่มขึ้นของความดันทำให้สัดส่วนของไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลง ซึ่งเกิดจากการลดลงของไฮโดรเจนสูงกว่าคาร์บอนมอนอกไซด์ สำหรับที่สัดส่วนมีเทนต่อคาร์บอนไดออกไซด์ 60:40 สัดส่วนของไฮโดรเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์จะลดลงเมื่อเพิ่มความดันขึ้น แต่เมื่อเพิ่มความดันขึ้นมากกว่า 8 bar ทำให้สัดส่วนของไฮโดรเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้นเล็กน้อย ดังแสดงในภาพ (ค)



ภาพ (ก)



ภาพ (ข)



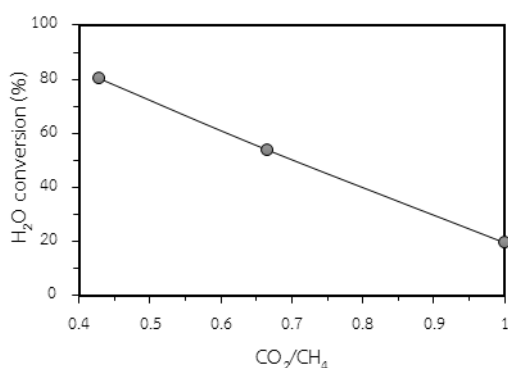
ภาพ (ค)

ภาพที่ 3-18 แสดงถึงผลกระทบของความดันที่สัดส่วนมีเทนต่อคาร์บอนไดออกไซด์ (ก) ผลกระทบของความดันต่อปริมาณไฮโดรเจน (ข) ผลกระทบของความดันต่อปริมาณคาร์บอนมอนอกไซด์ (ค) ผลกระทบของความดันต่ออัตราส่วนของไฮโดรเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์

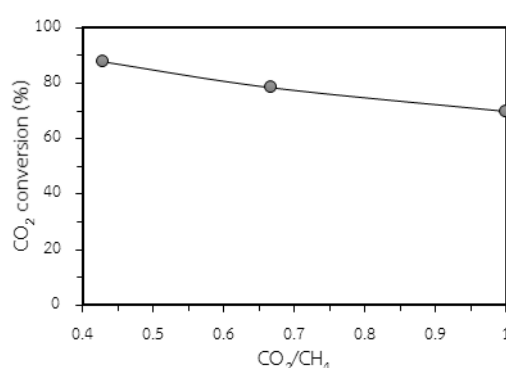
1.3 ผลกระทบของคาร์บอนไดออกไซด์ต่อองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์

ในส่วนของการเพิ่มขึ้นของปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ดังแสดงในภาพที่ 3-19 พบว่าเมื่อในกระบวนการมีปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่ม การเปลี่ยนไปเป็นผลิตภัณฑ์ของน้ำและคาร์บอนไดออกไซด์ องค์ประกอบของไฮโดรเจนลดลงดังภาพ (ก), (ข) และ (ค) แต่องค์ประกอบของคาร์บอนมอนอกไซด์จะเพิ่มขึ้นดังภาพ (จ) จึงทำให้สัดส่วนของไฮโดรเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลง ภาพ (ง) เนื่องจากปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ที่เพิ่มขึ้นจะทำปฏิกิริยาไฮโดรเจนในปฏิกิริยา reverse water gas shift ($\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$) ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็นคาร์บอนมอนอกไซด์และน้ำ

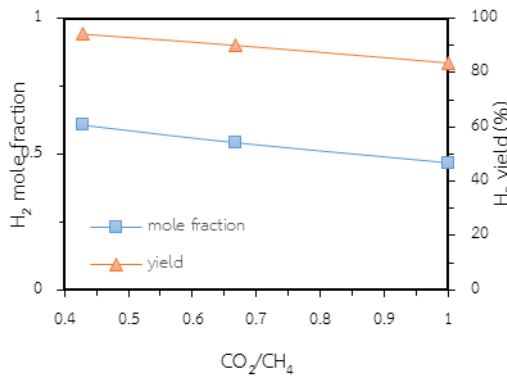
ดังนั้นสภาวะที่เหมาะสมในกระบวนการไตรรีฟอร์มมิง เพื่อผลิตแก๊สสังเคราะห์จากแก๊สชีวภาพโดยพิจารณาสัดส่วนมีเทนและคาร์บอนไดออกไซด์ให้ได้ปริมาณไฮโดรเจนมากที่สุด คือ ที่ความดัน 1 bar อุณหภูมิ 850 °C โดยที่สัดส่วนคาร์บอนไดออกไซด์ต่อมีเทน เท่ากับ 0.428 สัดส่วนน้ำต่อมีเทนและสัดส่วนออกซิเจนต่อมีเทนที่เหมาะสม คือ 0.5 และ 0.1 ซึ่งทำให้ได้ปริมาณผลิตภัณฑ์ของไฮโดรเจนสูงถึง 94.24 เปอร์เซ็นต์ ปริมาณผลิตภัณฑ์ของคาร์บอนมอนอกไซด์ 94.74 เปอร์เซ็นต์ ค่าการเปลี่ยนไปเป็นผลิตภัณฑ์ของน้ำและคาร์บอนไดออกไซด์เท่ากับ 80.25 และ 87.75 เปอร์เซ็นต์ และสัดส่วนของไฮโดรเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับ 1.74 ที่สัดส่วนคาร์บอนไดออกไซด์ต่อมีเทน เท่ากับ 0.66 สัดส่วนน้ำต่อมีเทนและสัดส่วนออกซิเจนต่อมีเทนที่เหมาะสม คือ 0.5 และ 0.1 โดยจะได้ปริมาณผลิตภัณฑ์ของไฮโดรเจน 90.09 เปอร์เซ็นต์ ปริมาณผลิตภัณฑ์ของคาร์บอนมอนอกไซด์ 90.87 เปอร์เซ็นต์ ค่าการเปลี่ยนไปเป็นผลิตภัณฑ์ของน้ำและคาร์บอนไดออกไซด์เท่ากับ 53.77 และ 78.42 เปอร์เซ็นต์ และสัดส่วนของไฮโดรเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับ 1.48 ที่สัดส่วนคาร์บอนไดออกไซด์ต่อมีเทนเท่ากับ 1 สัดส่วนน้ำต่อมีเทนและสัดส่วนออกซิเจนต่อมีเทนที่เหมาะสม คือ 0.5 และ 0.1 โดยจะได้ปริมาณผลิตภัณฑ์ของไฮโดรเจน 83.63 เปอร์เซ็นต์ ปริมาณผลิตภัณฑ์ของคาร์บอนมอนอกไซด์ 84.74 เปอร์เซ็นต์ ค่าการเปลี่ยนไปเป็นผลิตภัณฑ์ของน้ำและคาร์บอนไดออกไซด์เท่ากับ 19.59 และ 69.84 เปอร์เซ็นต์ และสัดส่วนของไฮโดรเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับ 1.23



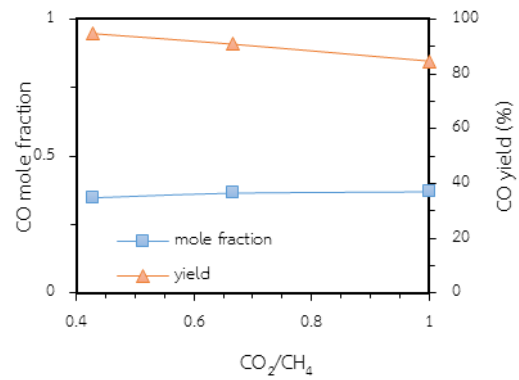
ภาพ (ก)



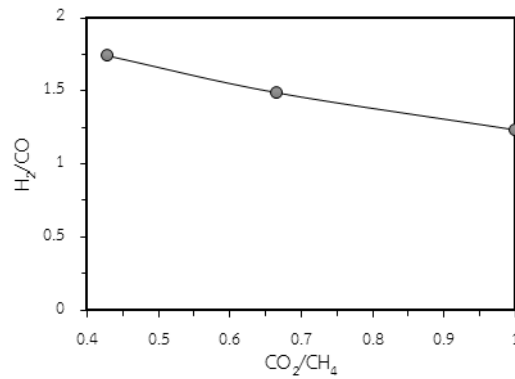
ภาพ (ข)



ภาพ (ค)



ภาพ (ง)

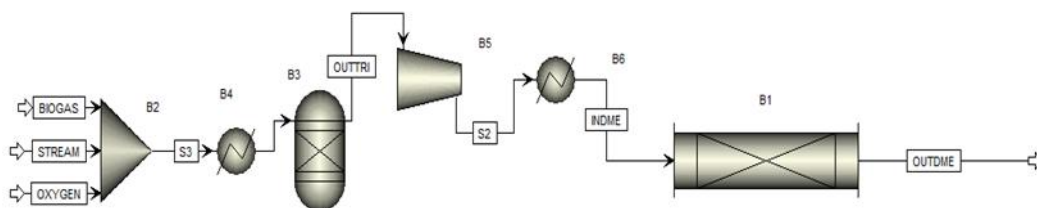


ภาพ (จ)

ภาพที่ 3-19 แสดงถึงผลกระทบของปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ในแก๊สชีวภาพ (ก) การเปลี่ยนไปเป็นผลิตภัณฑ์ของน้ำ (ข) การเปลี่ยนไปเป็นผลิตภัณฑ์ของคาร์บอนไดออกไซด์ (ค) ปริมาณผลิตภัณฑ์ไฮโดรเจน (ง) ปริมาณผลิตภัณฑ์คาร์บอนไดออกไซด์ (จ) อัตราส่วนไฮโดรเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์

2 กระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์ร่วมกับกระบวนการผลิตแก๊สสังเคราะห์ด้วยกระบวนการไตรฟอร์มมิง

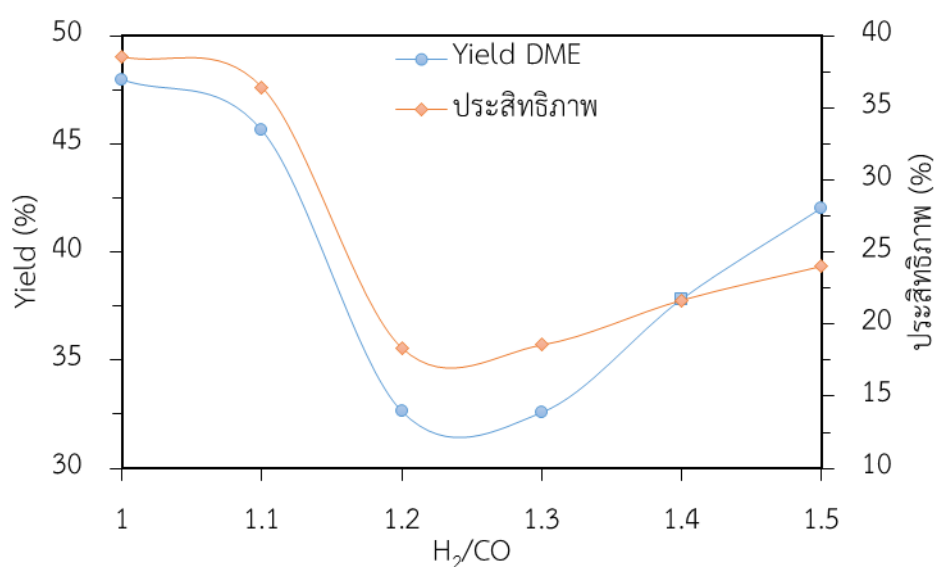
จากภาพที่ 4 แสดงลักษณะการต่อกระบวนการการผลิตแก๊สสังเคราะห์ด้วยกระบวนการไตรฟอร์มมิงร่วมกับกระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์ โดยมีขั้นตอนในการดำเนินงาน คือ ทำการป้อนแก๊สชีวภาพที่สัดส่วนมีเทนต่อคาร์บอนไดออกไซด์เท่ากับ 60 ต่อ 40 ร่วมกับน้ำ และออกซิเจน ทำการเพิ่มอุณหภูมิให้ได้ 1123 เคลวิน เพื่อเข้ากระบวนการผลิตแก๊สสังเคราะห์ หลังจากนั้นทำการลดอุณหภูมิ และเพิ่มความดันของแก๊สสังเคราะห์ให้ได้ 813 เคลวิน และ 58 บาร์ ตามลำดับ นอกจากนี้ในการผลิตแก๊สสังเคราะห์ด้วยกระบวนการไตรฟอร์มมิงเพื่อให้ได้สัดส่วนไฮโดรเจนต่อคาร์บอนไดออกไซด์ที่ 1 และ 1.1 จะมีการเพิ่มความดันให้ได้ 20 บาร์ ก่อนเข้าสู่กระบวนการไตรฟอร์มมิง แก๊สสังเคราะห์ที่ผ่านการลดอุณหภูมิและเพิ่มความดันจะเข้าสู่กระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์ ดังนั้นการพิจารณาสัดส่วนไฮโดรเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เหมาะสมต่อกระบวนการจะต้องคำนึงถึงปริมาณผลิตภัณฑ์ของไดเมทิลอีเทอร์ ประสิทธิภาพของกระบวนการ



ภาพที่ 3-20 กระบวนการผลิตแก๊สสังเคราะห์ด้วยกระบวนการไตรฟอร์มมิงต่อร่วมกับกระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์

ผลของสัดส่วนไฮโดรเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ในแก๊สสังเคราะห์ที่ได้จากกระบวนการไตรฟอร์มมิงต่อปริมาณผลิตภัณฑ์ของไดเมทิลอีเทอร์และประสิทธิภาพของกระบวนการ ดังแสดงไว้ในรูปที่ 5 เนื่องจากองค์ประกอบของคาร์บอนมอนอกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์ในแก๊สสังเคราะห์ที่ผลิตได้จากกระบวนการไตรฟอร์มมิงมีการเปลี่ยนแปลงไปตามสัดส่วนของไฮโดรเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ ดังนั้นจึงแบ่งการพิจารณาสัดส่วนออกเป็นสองช่วง คือที่สัดส่วน 1-1.2 พบว่าเมื่อต้องการให้สัดส่วนไฮโดรเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ในผลิตภัณฑ์เพิ่มขึ้นจะส่งผลให้ปริมาณผลิตภัณฑ์ของไดเมทิลอีเทอร์ลดลง เนื่องจากอัตราการไหลเข้าของคาร์บอนไดออกไซด์ที่เข้ากระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์เพิ่มขึ้นส่งผลให้ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ มีอิทธิพลมากกว่าปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอล ซึ่งปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์

เกิดผลิตภัณฑ์เป็นน้ำ การเกิดน้ำภายในกระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์ส่งผลเสียให้ปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชันผันกลับ ซึ่งทำให้อัตราการไหลของไดเมทิลอีเทอร์ที่ออกจากกระบวนการลดลง ที่สัดส่วน 1.3-1.5 พบว่าเมื่อสัดส่วนไฮโดรเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้นส่งผลให้ปริมาณผลิตภัณฑ์ของไดเมทิลอีเทอร์เพิ่มขึ้น แต่น้อยกว่าที่สัดส่วนไฮโดรเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ 1 และ 1.1 เนื่องจากปริมาณของคาร์บอนไดออกไซด์ในแก๊สสังเคราะห์จากกระบวนการไตรรีฟอร์มมิ่งที่ควบคุมสัดส่วนของผลิตภัณฑ์ของไฮโดรเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ในช่วง 1 ถึง 1.2 ต่ำกว่าที่สัดส่วน 1.3-1.5



ภาพที่ 3-21 ผลของสัดส่วนไฮโดรเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ในแก๊สสังเคราะห์ที่ได้จากกระบวนการไตรรีฟอร์มมิ่งต่อปริมาณผลิตภัณฑ์ของไดเมทิลอีเทอร์และประสิทธิภาพของกระบวนการ

ตาราง 3-7 พลังงานความร้อนที่มีผลต่อประสิทธิภาพของกระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์ร่วมกับกระบวนการผลิตแก๊สสังเคราะห์ด้วยกระบวนการไตรรีฟอร์มมิง

H ₂ /CO	1	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5
B1 (kW)	-709.06	-1136.19	-3195.19	-2906.98	-2256.81	-1779.64

นอกจากนี้สัดส่วนไฮโดรเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เพิ่มขึ้นยังส่งผลต่อประสิทธิภาพของกระบวนการด้วยเช่นกัน เนื่องจากพลังงานความร้อนที่ได้รับจากกระบวนการไตรรีฟอร์มมิงมีการเปลี่ยนแปลงไปตามสัดส่วนของไฮโดรเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ดังแสดงในตารางที่ 1 ดังนั้นจึงแบ่งการพิจารณาออกเป็นสองช่วงคือที่สัดส่วน 1-1.2 จะเห็นได้ว่าเมื่อสัดส่วนไฮโดรเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้นส่งผลให้ประสิทธิภาพของกระบวนการลดลง เนื่องจากอัตราการไหลเข้าของมีเทนลดลง แม้ว่าพลังงานความร้อนที่ได้รับจากกระบวนการไตรรีฟอร์มมิงเพิ่มขึ้น ดังตาราง 3-7 แต่เนื่องจากปริมาณของผลิตภัณฑ์ของไดเมทิลอีเทอร์ลดลงในช่วงสัดส่วน 1-1.2 และที่สัดส่วน 1.3-1.5 พบว่าเมื่อสัดส่วนเพิ่มขึ้นส่งผลให้ประสิทธิภาพของกระบวนการเพิ่มขึ้น เนื่องจากปริมาณผลิตภัณฑ์ของไดเมทิลอีเทอร์เพิ่มขึ้น

บทที่ 4

สรุปผลการทดลอง

การศึกษาการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์ด้วยซีโอไลต์ HZSM5 สำหรับการผลิตไดเมทิลอีเทอร์ ที่เตรียมด้วยวิธีเคลือบฝังแบบแห้ง เริ่มต้นด้วยการวิเคราะห์ผลทางเทอร์โมไดนามิกส์เพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยา โดยศึกษาปฏิกิริยาการเกิดไดเมทิลอีเทอร์และปฏิกิริยาข้างเคียง ได้แก่ ปฏิกิริยาการเกิดเมทานอล มีเทนและ คาร์บอนมอนอกไซด์ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการทดลองเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสองฟังก์ชัน ซึ่งมีหน้าที่ผลิตเมทานอลและเปลี่ยนเมทานอลเป็นไดเมทิลอีเทอร์ ปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจีเนชันจะทำการทดสอบ สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีหน้าที่ผลิตเมทานอล คือ Cu/ZrO_2 และ CuZn/ZrO_2 เป็นอันดับแรก เพื่อหาสภาวะในการผลิตเมทานอลได้มากที่สุด จากนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาจะนำมาผสมกับตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับผลิตไดเมทิลอีเทอร์ ได้แก่ ซีโอไลต์ HZSM5 และซีโอไลต์ HZSM5 ที่ปรับปรุงด้วยโพแทสเซียม ซึ่งพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CuZn/ZrO}_2 + \text{K-HZSM5}$ สามารถผลิตไดเมทิลอีเทอร์ได้ 44.68 กรัมต่อกิโลกรัมของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชั่วโมง ถึงแม้ตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวจะมีอัตราการผลิตไดเมทิลอีเทอร์ไม่สูงมากเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่รายงานจากงานวิจัยที่ผ่านมา ทั้งนี้เนื่องจากพื้นที่ผิวของตัวรองรับเซอร์โคเนียมีค่าเพียง 14 ตารางเมตรต่อกรัมและโลหะคอปเปอร์ที่ใส่มีปริมาณ 6-10% โดยน้ำหนัก แต่ตัวเร่งปฏิกิริยาจากงานวิจัยนี้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีการที่ไม่ยุ่งยากและใช้เงินลงทุนที่ต่ำ ซึ่งเหมาะกับการนำไปใช้ในงานอุตสาหกรรมที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นจำนวนมาก ตัวเร่งปฏิกิริยาถูกนำมาทดสอบคุณลักษณะด้วยวิธีการดูดซับแก๊สไนโตรเจนทางกายภาพ การทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ การศึกษาปริมาณกรดและความแข็งแรงของกรดบนพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยวิธีการคายซับของแอมโมเนียตามอุณหภูมิที่โปรแกรมและการศึกษาปริมาณเบสและความแข็งแรงของเบสบนพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยวิธีการคายซับของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ตามอุณหภูมิที่โปรแกรม ข้อมูลจากการวิจัยสามารถสรุปได้ดังต่อไปนี้

1. ผลการวิเคราะห์ทางเทอร์โมไดนามิกส์

สภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์เมทานอลและไดเมทิลอีเทอร์ สำหรับการคำนวณในช่วงอุณหภูมิ 100-500 องศาเซลเซียส ความดัน 1 และ 10 บาร์ อัตราส่วน $\text{CO}_2 : \text{H}_2$ ที่ 1 : 2 1 : 3 และ 1 : 4 คือ ช่วงอุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส ความดัน 10 บาร์และอัตราส่วนของ $\text{CO}_2 : \text{H}_2 = 1 : 4$

2. ผลการศึกษาพฤติกรรมของกระบวนการรีดักชันตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการทดสอบปฏิกิริยารีดักชันที่โปรแกรมอุณหภูมิ (Temperature Programmed Reduction; TPR)

อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับการรีดิวซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO_2 และ CuZn/ZrO_2

3. ผลการทดสอบปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจีเนชันของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO_2 และ CuZn/ZrO_2

ตัวเร่งปฏิกิริยา CuZn/ZrO_2 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์เมทานอลได้มากที่สุด 12.6 กรัมต่อกิโลกรัมของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 210 องศาเซลเซียส ความดัน 10 บาร์และใช้เวลาในการรีดิวซ์ 8 ชั่วโมง เนื่องจาก การเติมซิงค์ลงในตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้มีการกระจายตัวของ CuO และโลหะคอปเปอร์เพิ่มมากขึ้น ซึ่งเป็นการเพิ่มตำแหน่งว่างในการทำปฏิกิริยา (Active site) สำหรับการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และไฮโดรเจน

4. ผลการทดสอบปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจีเนชันของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZn/ZrO_2 ผสมกับ HZSM5 หรือ K-HZSM5 เพื่อสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CuZn/ZrO}_2 + \text{K-HZSM5}$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมสำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ เมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CuZn/ZrO}_2 + \text{HZSM5}$ โดยสามารถผลิตไดเมทิลอีเทอร์ได้ 44.68 กรัมต่อกิโลกรัมของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 210 องศาเซลเซียส ความดัน 10 บาร์และใช้เวลาในกระบวนการรีดักชัน 8 ชั่วโมง เนื่องจาก K-HZSM5 มีความแรงของกรดที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

5. การทดสอบคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา

5.1 การวัดพื้นที่ผิวและขนาดของรูพรุน โดยใช้วิธีบีอีที ตัวเร่งปฏิกิริยาทุกตัวมีรูปแบบไอโซเทอมแบบที่ IV แสดงให้เห็นว่ามีลักษณะเป็น mesoporous material ตัวเร่งปฏิกิริยา CuZn/ZrO_2 มีพื้นที่ผิว 25.9 ตารางเมตรต่อกรัม ซึ่งมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO_2 ที่มีพื้นที่ผิว 12.7 ตารางเมตรต่อกรัม

ด้วยสาเหตุดังกล่าวจึงทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยา CuZn/ZrO₂ มีความสามารถในการผลิตเมทานอลได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO₂ เพราะมีพื้นที่ผิวในการดูดซับสารตั้งต้นเพิ่มขึ้นและซีโอไลต์ HZSM5 มีพื้นที่ผิว 348 ตารางเมตรต่อกรัม มากกว่าซีโอไลต์ K-HZSM5 ที่มีพื้นที่ผิว 336 กรัมต่อกิโลกรัมของตัวเร่งปฏิกิริยาชั่วโมง

5.2 ศึกษาโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ด้วยการทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO₂ และ CuZn/ZrO₂ ที่ไม่ได้ผ่านกระบวนการรีดักชัน พบเพียงโครงสร้างผลึกของเซอร์โคเนีย ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO₂ และ CuZn/ZrO₂ หลังจากกระบวนการรีดักชัน 8 ชั่วโมง พบโครงสร้างผลึกของเซอร์โคเนีย และตำแหน่งของโครงสร้างผลึก CuO และโลหะคอปเปอร์ ที่ไม่สมบูรณ์ จึงทำให้ CuZn/ZrO₂ มีโอกาสดูดซับแก๊สไฮโดรเจนเพิ่มขึ้น เนื่องจากเกิดโลหะคอปเปอร์หลังจากปฏิกิริยารีดักชัน ส่วนซีโอไลต์ HZSM5 และ K-HZSM5 ตรวจพบโครงสร้างผลึกลักษณะเดียวกันของซีโอไลต์ ทั้ง 2 ตัว เนื่องจาก การเติม K ไม่มีผลต่อโครงสร้างผลึกของ ซีโอไลต์ HZSM5

5.3 เทคนิคการคายซับตามอุณหภูมิที่

ตัวเร่งปฏิกิริยา CuZn/ZrO₂ มีจำนวนตำแหน่งเบสมากกว่า Cu/ZrO₂ เนื่องจาก ซึ่งมีความสามารถในการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งเป็นสารตั้งต้นของปฏิกิริยาได้มากขึ้น ทำให้สังเคราะห์เมทานอลได้มากกว่า Cu/ZrO₂ ซีโอไลต์ HZSM5 มีจำนวนตำแหน่งความแรงของกรดสูง จึงไม่เหมาะกับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ ความแรงของกรดจะทำให้เกิดปฏิกิริยาการแตกตัวของไดเมทิลอีเทอร์ และเกิดโพลีเมอร์ไฮโดรคาร์บอน ในขณะที่ K-HZSM5 มีความแรงของกรดต่ำกว่าและเหมาะสมกว่าในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ผ่านปฏิกิริยาการดึงน้ำออกจากเมทานอล

ข้อเสนอแนะ

1. งานวิจัยนี้สามารถนำไปใช้เป็นข้อมูลพื้นฐานและประยุกต์ใช้ในสำหรับอุตสาหกรรม ตัวเร่งปฏิกิริยาจากผลงานวิจัยนี้ คือ CuZn/ZrO₂ สามารถนำไปใช้ผลิตเมทานอลได้ดีในช่วงอุณหภูมิต่ำ หากเพิ่มอุณหภูมิตัวเร่งปฏิกิริยาจะเลือกเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ จากปฏิกิริยา Reverse water gas shift ซึ่งเป็นองค์ประกอบของแก๊สสังเคราะห์สามารถใช้เป็นสารตั้งต้นสำหรับปฏิกิริยาอื่น ๆ
2. การพัฒนาต่อจากงานวิจัยนี้ เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยา CuZn/ZrO₂ มีความสามารถในการเลือกเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ การผสมตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถเปลี่ยน แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ให้เป็นผลิตภัณฑ์มูลค่า จึงเป็นการทดลองที่ควรดำเนินการต่อไปในอนาคต

บทที่ 5

ผลผลิต

ผลงานการตีพิมพ์ในงานประชุมวิชาการในระดับนานาชาติ



Symposium 16: Catalyst and Materials Chemistry for Green Environment

Oral Presentation

S16_O9	Catalytic Pyrolysis Process of Pongamia Residual Cake Using Py-GC/MS Natchanok Masawat, Duangduen Atong and Viboon Sricharoenchaikula	388
S16_O10	Heterogeneous catalytic supercritical water gasification of industrial black liquor for H ₂ -rich syngas production Yotwadee Hawangchu, Duangduen Atong and Viboon Sricharoenchaikul	398
S16_O11	Production of hydrogen from methane cracking reaction over Ni-CNTs composite/bimodal porous silica catalysts Chuleehat Sriakkarin, Waleeporn Donphai and Metta Chareonpanich	406
S16_O12	Effect of external magnetic field on adsorption characteristics of CO ₂ over xFe-yCu loaded on MCM-41 mesoporous silica catalysts Wasakon Umchoo, Waleeporn Donphai and Metta Chareonpanich	414
S16_O20	Carbon dioxide hydrogenation over Cu-Zn based catalysts supported on different materials and thermodynamics analysis Winatda Prachumsai, Suwat Pangthaisong, Patipan Bunruam, Chantra Nakvachiratrakul, Dang Saebae, Suttichai Assabumrungrat and Soipatta Soisuwan	422

The First Materials Research Society of Thailand International Conference
 (1st MRS Thailand International Conference)
 October 31 – November 3, 2017
 The Empress Convention Center, Chiang Mai, Thailand

Carbon dioxide hydrogenation over Cu-Zn based catalysts supported on different materials and thermodynamics analysis

Winatda Prachumsai^{1, a}, Suwat Pangthaisong¹, Patipan Bunruam¹,
 Chantra Nakvachiratrakul², Dang Saebae¹, Suttichai Assabumrungrat³ and Soipatta
 Soisuwan^{1, b, *}

¹Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Burapha University, Chonburi, 20130, Thailand

²Department of Industrial Engineering, Faculty of Engineering, Burapha University, Chonburi, 20130, Thailand

³Center of Excellence in Catalysis and Catalysis Reaction Engineering, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Chulalongkorn University, Bangkok, 10330, Thailand

*Corresponding Author's E-mail: ^ap.winatda@gmail.com, ^bsoipatta@eng.buu.ac.th

Keywords: CO₂ hydrogenation, Dimethyl ether synthesis, Cu-Zn based catalyst

Abstract.

Thermodynamic equilibria of carbon dioxide hydrogenation for systems composing of single reaction, binary reactions and tertiary reactions were predicted by minimization of Gibb free energy. The operating condition at thermodynamic equilibria was assigned at temperature ranging from 120 to 500 °C under 1, 5 and 10 bar where all components existing were gaseous state. The carbon dioxide methanation is thermodynamically easiest reaction with nearly 100% CH₄ yield and methanation dominates in binary reactions and tertiary reactions system. The conversion of carbon dioxide to methanol and dimethyl ether in binary reactions system thermodynamically preferred to produce dimethyl ether. CO₂ hydrogenation on CuZnZrO₂ and CuZnHZSM5 was tested under 1 bar and temperature ranging from 150 to 210 °C. The experimental results revealed that CuZnZrO₂ catalysts were apparently selective to CH₃OH (>90%) and selectivity of hydrocarbon over CuZnHZSM5 was high up to 81%. CuZnZrO₂ was more active compared to CuZnHZSM5, though surface area was lower. No dimethyl ether was found over both catalysts.

Introduction

During 1750-2018 C.E., carbon dioxide emission has been substantially increased up to 2040±310 Gton. Carbon dioxide emission especially from industries and transportation arising from fossil fuel or biomass combustions can give an impact on global heat accumulation and global warming, respectively. Carbon dioxide capture and storage technologies have been developed to reduce carbon dioxide content and carbon utilization is an interesting topic. The carbon dioxide can convert to valuable molecules by hydrogenation. Products from carbon dioxide hydrogenation can be methane (CH₄), methanol (CH₃OH), dimethyl ether (DME), carbon monoxide (CO) and other long chain hydrocarbon occurring specially on metal or metal oxide catalysts [1].

Methanol synthesis is of interest because it is one of starting materials to produce other valuable chemicals such as formaldehyde, urea, dimethyl carbonate, and dimethyl ether. Dimethyl ether is a clean fuel and it is a synthetic future fuel as diesel substitute because of high cetane number and thermal combustion without sulfur dioxide or soot [2]. Carbon dioxide to methanol was accomplished by hydrogenation over copper-based catalysts i.e. Cu/γ-Al₂O₃ [3], CuO-ZnO-ZrO₂ [4], Cu-ZnO-ZrO₂ (ZCZ)/HZSM and methanol can convert to dimethyl ether via dehydration on acid catalysts [5]. However, carbon dioxide can directly convert to dimethyl ether or indirectly via two-steps reaction i.e. i) methanol synthesis and ii) dehydration. Two reactions were merged to one step, called one-step reaction, via bi-functional catalysts consisting of two functions for methanol synthesis and methanol dehydration [5, 6]. Cu-Zn catalysts supported on different materials, i.e. ZrO₂ and HZSM5, were chosen for testing carbon dioxide hydrogenation. Zirconium dioxide has high thermal and chemical stabilities which can assist Cu-Zn to be well dispersed and subsequently exhibit high reducibility [7, 8]; however, surface chemistry of zirconium dioxide is neutral and plausibly inactive for methanol dehydration. HZSM5 is more superior owing to strong acid sites and higher surface area. Copper-zinc catalysts supported on two different supports were tested to investigate selective products to methanol, dimethyl ether and other products. Since CH₄, CH₃OH and CH₃OCH₃ are possible products from carbon dioxide hydrogenation, thermodynamic equilibria of single reaction systems, binary and tertiary

The First Materials Research Society of Thailand International Conference
(1st MRS Thailand International Conference)
October 31 – November 3, 2017
The Empress Convention Center, Chiang Mai, Thailand

reactions systems were simulated by Gibb free energy minimization. Methanol and methane produced on Cu-Zn based catalysts were investigated to compare with thermodynamic equilibrium.

Experimental and Method

Catalyst Preparation and Characterization: The Cu-Zn based catalysts were prepared by incipient impregnation method. ZrO₂ (Tosoh) and HZSM-5 (commercial) were used as supports for Cu-Zn catalysts. Copper nitrate tri-hydrate and zinc nitrate hexahydrate were employed as copper and zinc precursors. They were dissolved simultaneously in de-ionized water to obtain weight ratio of Cu to Zn as 9 to 1 and copper-zinc in the catalyst were designated at 10% by weight. Temperature programmed reduction was carried out by thermogravimetric analysis at 5% H₂ mixing in nitrogen gas and operating temperature was ramped to 900°C with heating rate 5°C/min. Decomposition temperature was determined as a temperature of copper-zinc oxide which was reduced by hydrogen.

CO₂ Hydrogenation Testing: 1-gram catalyst was diluted by 4-gram silica and the mixture was mounted to plug flow reactor. Prior to testing CO₂ hydrogenation, the catalyst was reduced under 1/1 H₂/N₂ at 300°C for 4 hours. CO₂ hydrogenation was carried out at 150, 180 and 210°C under 1 bar. Volumetric flow rate of CO₂/H₂/N₂ was at 14/58/48 ml/min. The influent and effluent streams from fixed bed reactor were interpreted by gas chromatography equipped with Molecular Sieve column and a column for long chain hydrocarbon separation. Carbon dioxide and methane were detected by Thermal Conductivity Detector (TCD) and Flame Ionization Detector (FID), respectively. Methanol and dimethyl ether were interpreted by manually injected gas chromatography equipped with PorAPLOT Q-HT column operating from 40 to 80°C with heating rate at 10 °C/min.

Gibb free energy minimization: Gibb free energy minimization of thermodynamic equilibrium was calculated by ASPEN PLUS program using Gibb Free Energy Minimization Reactor. Operating condition for simulation was ranged from temperature of 90 to 500°C under 1, 5 and 10 bar. Molar flow rate of CO₂/H₂ was determined at 1:2, 1:3 and 1:4. Single reaction system and binary and tertiary reactions system were simulated at given conditions. Details are shown in Table 1. The results acquired by ASPEN PLUS was used to determine %CO₂ conversion, %product selectivity and %yield at thermodynamic equilibrium.

Table 1: Condition for Gibb Minimization by ASPEN PLUS

System	Products	Reactions	ΔH_R^0 (kJ mol ⁻¹)
Single reaction	CH ₄	CO ₂ (g) + 4H ₂ (g) → CH ₄ (g) + 2H ₂ O(g) (1)	-165
	CH ₃ OH	CO ₂ (g) + 3H ₂ (g) → CH ₃ OH(g) + H ₂ O(g) (2)	-49.1
	CH ₃ OCH ₃	2CO ₂ (g) + 6H ₂ (g) → CH ₃ OCH ₃ (g) + 3H ₂ O(g) (3)	-61.3
Binary reactions	CH ₄ +CH ₃ OH	(1) + (2)	-
	CH ₄ +CH ₃ OCH ₃	(1) + (3)	-
	CH ₃ OH +CH ₃ OCH ₃	(2) + (3)	-
Tertiary reactions	CH ₄ +CH ₃ OH +CH ₃ OCH ₃	(1) + (2) + (3)	-

The First Materials Research Society of Thailand International Conference
 (1st MRS Thailand International Conference)
 October 31 – November 3, 2017
 The Empress Convention Center, Chiang Mai, Thailand

Results and Discussions

Thermodynamic Analysis of Single Reactions and Binary Reactions and Tertiary Reactions Systems

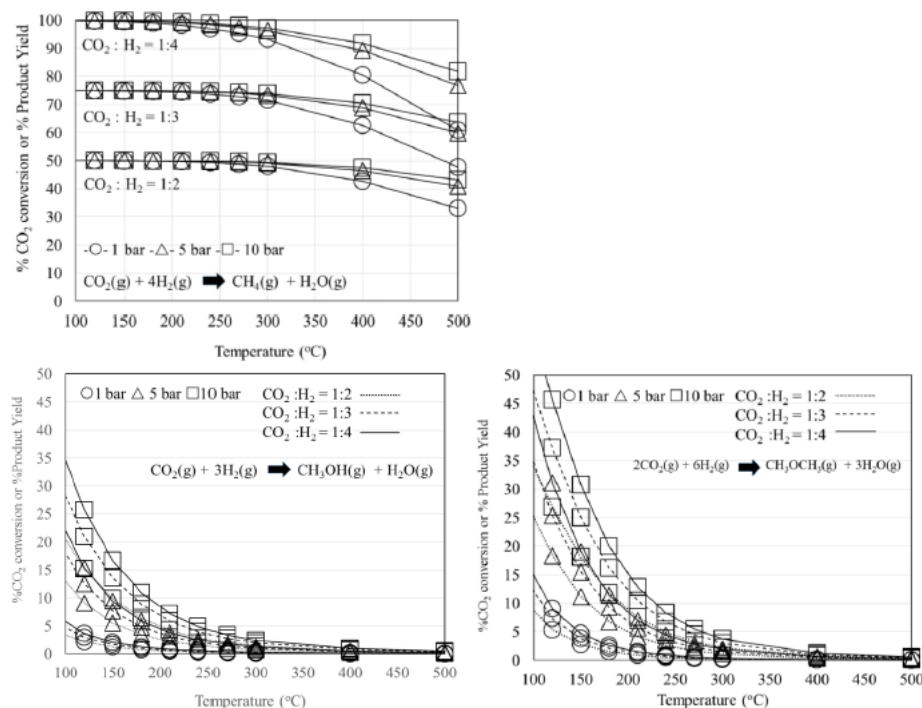


Fig.1 %CO₂ conversion and %product yield for single reaction system i.e. CH₄, CH₃OH, and CH₃OCH₃

These reactions reached thermodynamic equilibrium at minimum Gibb free energy. The hydrogenation of CO₂ to CH₄ was the thermodynamically easiest reaction with nearly 100% CH₄ yield at low temperature region (100 to 300 °C with stoichiometric ratio of 1:4 CO₂/H₂). The conversion absolutely relies on hydrogen concentration. Limitation of hydrogen concentration representing as CO₂:H₂ ratio at 1:3 or 1:2 diminishes %CO₂ conversion and %CH₄ yield, respectively and lower yield is obtained during increasing temperature owing to exothermic methanation of carbon dioxide. The carbon dioxide methanation is apparently dependent on pressure while increasing temperature from 300 °C to 500 °C as shown in Figure 1. The hydrogenations of carbon dioxide to CH₃OH or CH₃OCH₃ are preferable at high hydrogen concentrations to low concentrations, but it seems to be insignificant under atmospheric pressure while it is more apparent under increasing pressure. %CO₂ conversion at thermodynamic equilibrium of hydrogenation to CH₃OH or CH₃OCH₃ is far less 100%, even operating at CO₂/H₂ stoichiometric ratio. The conversion of CO₂ to methanol is high up to 35% under given conditions while conversion to dimethyl ether is easier and it gives %CO₂ conversion and dimethyl ether yield up to 60%. The binary reactions system which produced CH₄ and others molecules possessed %CO₂ conversions at different temperature and pressure similarly to conversions of carbon dioxide to CH₄ in single reaction system. The methanation dominated other reactions competing in binary or tertiary reactions system, while conversion of carbon dioxide to CH₃OH and CH₃OCH₃ in binary reactions gave %CO₂ conversion as same as single system of CH₃OCH₃ synthesis. The

The First Materials Research Society of Thailand International Conference
 (1st MRS Thailand International Conference)
 October 31 – November 3, 2017
 The Empress Convention Center, Chiang Mai, Thailand

competition between CH_3OH and CH_3OCH_3 synthesis reaching to thermodynamic equilibrium was governed by dimethyl ether route.

The methanol yields of single reaction, binary reactions and tertiary reactions systems are shown in Figure 2. The single reaction system for methanol synthesis possessed the maximum yield of methanol at 35% in comparison with other systems while as binary reactions system (CH_3OH and CH_3OCH_3) gave the maximum yield of methanol only at 4.25% at 100°C and 10 bar which was much lower than that of dimethyl ether, emphasizing that dimethyl ether synthesis dominated in this binary reactions system. Methanol occurred very minimally for binary reactions and tertiary reactions systems producing methane. The methanol content increased marginally in temperature region ranging from 300 °C to 500°C as represented by % CH_3OH yield in Figure 2, while carbon dioxide methanation decreased slightly. Dimethyl ether yields at single reaction thermodynamic equilibrium did not alter from the yield obtaining from binary reactions of CH_3OH and CH_3OCH_3 , but it was changed considerably when dimethyl ether occurred together with methane in binary reactions and tertiary reactions systems in Figure 3. Although dimethyl ether was formed more easily in comparison with methanol at thermodynamic equilibrium, it should note that carbon dioxide hydrogenation yielded methanol over dimethyl ether in the tertiary reactions system.

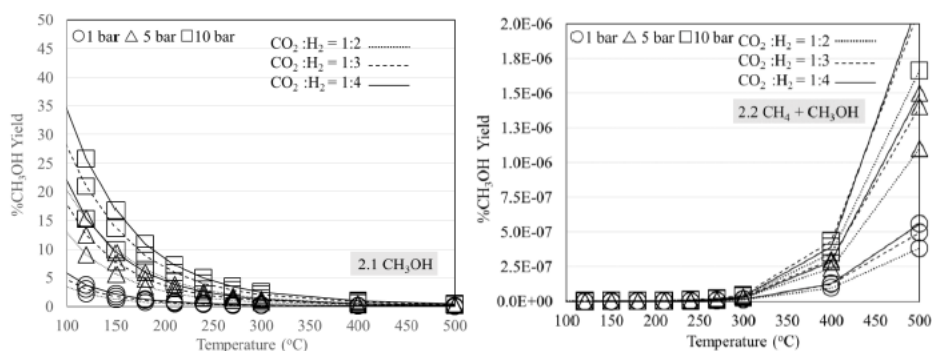


Fig.2 %yield of methanol from (2.1) single reaction system and (2.2) $\text{CH}_4 + \text{CH}_3\text{OH}$ system

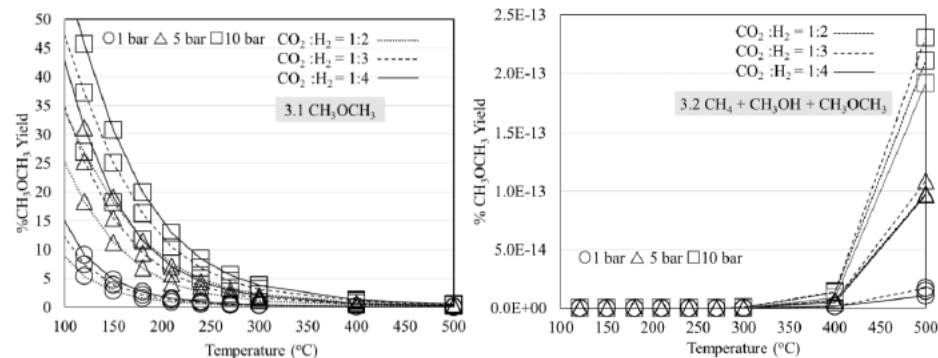


Fig. 3 %yield of dimethyl ether from (3.1) single reaction system and (3.2) tertiary reactions system

Thermogravimetric Analysis of Catalysts

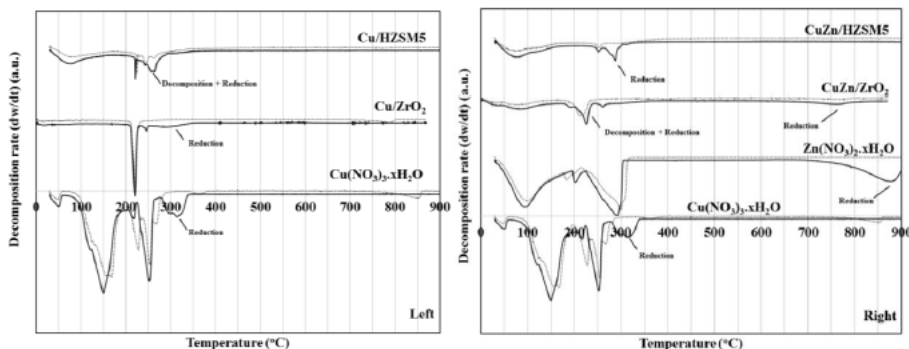
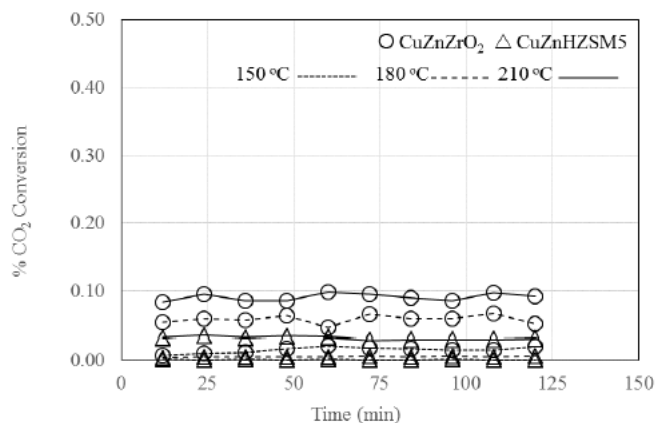


Fig.4 weight decomposition of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ and Cu/ZrO_2 , $\text{Cu}/\text{HZSM5}$, CuZn/ZrO_2 and $\text{CuZn}/\text{HZSM5}$ (---- N_2 , — H_2)

Thermogravimetric analysis under nitrogen and hydrogen gases reveals temperature which catalysts decomposed under nitrogen and was reduced under hydrogen. The catalysts were prepared by nitrate salt precursors without calcination, so peaks occurring similarly at temperature under both nitrogen and hydrogen gases were identified as decomposition temperature, while as reduction temperature was assigned when decomposed weight was occurred only under hydrogen. The weight decomposed approximately at 300°C was attributed to a reduction peak of copper oxide occurring from copper-nitrate-salt decomposition under hydrogen in Figure 4 (left and right) while Cu/ZrO_2 gave small broad peak of reduction approximately at 300°C similarly. Decomposition and reduction peak of $\text{Cu}/\text{HZSM5}$ occurred at lower temperature 250°C possibly owing to well-dispersed precursor particles on high-surface-area HZSM5 giving suitable precursor-support interaction to be more easily reduced. Zinc nitrate existing in HZSM5-composed catalyst shifted reduction temperature to 300°C as shown in Figure 4, while copper and zinc nitrate existing in ZrO_2 decomposed at temperature as same as copper nitrate existing in ZrO_2 and both catalysts gave small peaks of reduction temperature identically at 250 to 260°C .

CO_2 Hydrogenation to methanol and methane



The First Materials Research Society of Thailand International Conference
(1st MRS Thailand International Conference)
October 31 – November 3, 2017
The Empress Convention Center, Chiang Mai, Thailand

Fig.5 % CO₂ conversion on CuZnZrO₂ and CuZnHZSM5 at 150, 180 and 210 °C under 1bar

%CO₂ conversion on CuZnZrO₂ and CuZnHZSM5 under 1 bar were varied at different temperature 150, 180 and 210°C as shown in Figure 5. Conversions on both catalysts increased while increasing temperature, although CO₂ was changed to products minimally under 1 bar and CuZnZrO₂ exhibited %CO₂ conversion higher than CuZnHZSM5, although surface area was totally lower. Products were selective to methanol and methane as show in Table 1. CuZnZrO₂ catalyst were highly selective to CH₃OH from 150 to 210 °C, while major products on CuZnHZSM5 catalyst were selective to methane increasingly from 150 to 210 °C and it was possible because of acidity on catalyst surface arising from intrinsic property of HZSM5 [9,10]. Dissociation to hydrogen atoms is activated at high temperature especially on acidic catalysts as well as hydrogenation can occur rapidly to form long chain hydrocarbon at high temperature.

Table 1: Rates of CH₃OH and CH₄ synthesis and % product selectivity

Catalyst	Temperature (°C)	Selectivity		CH ₃ OH synthesis (g min ⁻¹ kg cat ⁻¹)	CO ₂ Methanation (g min ⁻¹ kg cat ⁻¹)
		CH ₃ OH	CH ₄		
CuZnZrO ₂	150	99.1	0.9	0.17	6.9 × 10 ⁻⁴
	180	99.3	0.7	0.65	21.7 × 10 ⁻⁴
	210	98.5	1.5	1.01	78.7 × 10 ⁻⁴
CuZnHZSM5	150	82.1	17.9	0.00895	9.8 × 10 ⁻⁴
	180	30.5	69.5	0.01477	201.9 × 10 ⁻⁴
	210	11.7	81.3	0.04113	1577.7 × 10 ⁻⁴

CuZnZrO₂ was highly selective to produce methanol and %CO₂ conversion to methanol increased on CuZnZrO₂ while increasing temperature, though methanol synthesis is exothermic reaction. %CO₂ conversion to methanol and methane compared to %conversion to methanol and methane at thermodynamics equilibrium in single reaction system are shown in Figure 6. The rates of methanol and methane produced over catalysts are reported in Table 1.

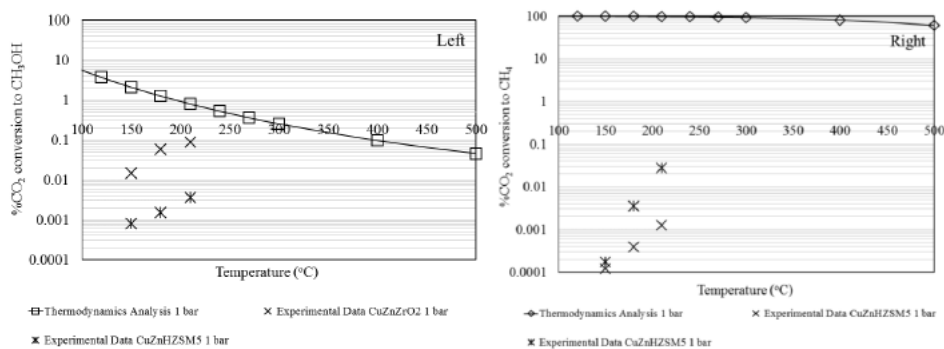


Fig.6 % CH₃OH and CH₄ yield at thermodynamic equilibrium of single reactions system and experimental results

The First Materials Research Society of Thailand International Conference
 (1st MRS Thailand International Conference)
 October 31 – November 3, 2017
 The Empress Convention Center, Chiang Mai, Thailand

Conclusions

The carbon dioxide methanation is thermodynamically easiest reaction with nearly 100% CH₄ yield and methanation dominates in binary reactions and tertiary reactions system. The conversion of carbon dioxide to methanol and dimethyl ether in binary reactions system thermodynamically preferred to produce dimethyl ether. Reduction temperature of catalyst prepared by nitrate salt precursors on ZrO₂ and HZSM5 are found to be lower than reduction temperature of copper nitrate, so as to the catalysts were reduced at 300°C for 4 hours prior to testing CO₂ hydrogenation. CuZnZrO₂ catalysts were apparently selective to CH₃OH (>90%) and selectivity of hydrocarbon content over CuZnHZSM5 was high up to 18 -81% in the temperature ranging from 150 to 210 °C. No dimethyl ether was found over both catalysts.

Acknowledgements

The authors would like to give their gratitude to National Research Council of Thailand and Burapha University for their financial support Grant No. 162/2560, Chulalongkorn University and Thailand Research Fund for Grant No. DPG5880003.

References

- [1] G. Bonura, M. Cordaro, C. Cannilla, A. Mezzapi, L. Spadaro, F. Arena, F. Frusteri, Catalytic behavior of a bifunctional system for the one step synthesis of DME by CO₂ hydrogenation, *Catal. Today*, 228 (2014) 51 - 57
- [2] R. Raudaskoski, E. Turpeinen, R. Lenkkeri, E. Pongrácz, R.L. Keiski, Catalytic activation of CO₂ : Use of secondary CO₂ for the production of synthesis gas and for methanol synthesis over copper-based zirconia-containing catalysts, *Catal. Today* 144 (3-4) (2009) 318 -323
 H. Ren, C.H. Xu, H.Y. Zhao, Y.X. Wa, J. Liu, J. Y. Liu, Methanol synthesis from CO₂ hydrogenation over Cu/g-Al₂O₃ catalysts modified by ZnO, ZrO₂ and MgO, *J. Ind. Eng. Chem.*, 28 (2015) 61–267
- [3] T. Witoon, N. Kachaban, W. Donphai, P. Kidkhunthod, K. Faungnawakij, M. Chareonpanich, Jumrus Limtrakul, Tuning of catalytic CO₂ hydrogenation by changing composition. *Energy Conversion and Management*, 118 (2016) 21-31
- [5] F.S. Ramos, A.M. Duarte de Farias, L.E.P. Borges, J.L. Monteiro, M.A. Fraga, E.F. Sousa-Aguiar, L.G. Appel, Role of dehydration catalyst acid properties on one-step DME synthesis over physical mixtures. *Catal. Today*, 101 (2005) 39-44
- [6] J. Abu-Dahrieh, D. Rooney, A. Goguet, Y. Saih, Activity and deactivation studies for direct dimethyl ether synthesis using CuO-ZnO-Al₂O₃ with NH₄ZSM-5, HZSM-5 or γ-Al₂O₃, *Chem. Eng. J.*, 203 (2012) 201-211.
- [7] F. Arena, K. Barbera, G. Italiano, G. Bonura, L. Spadaro, F. Frusteri, Synthesis, characterization and activity pattern of Cu-ZnO/ZrO₂ catalysts in the hydrogenation of carbon dioxide to methanol. *J. Catal.* 249 (2007) 185 – 194.
- [8] G. Huang, B.J. Liaw, C.-J. Jhang, Y.-Z. Chen, Steam reforming of methanol over CuO/ZnO/CeO₂/ZrO₂/Al₂O₃ catalysts. *Appl. Catal. A: General* 358 (2009) 7-12
- [9] F. Frusteri, M. Cordaro, C. Cannilla, G. Bonura, Multifunctionality of Cu-ZnO-ZrO₂/HZSM5 catalysts for one-step CO₂-to-DME hydrogenation reaction. *Appl. Catal. B: Environ.* 162 (2015) 57-65
- [10] M. Fujiwara, T. Satake, K. Shiokawa, H. Sakurai, CO₂ hydrogenation for C₂₊ hydrocarbon synthesis over composite catalyst using surface modified HB zeolite. *Appl. Catal. B: Environ.* 179 (2015) 37-43
- [11] A. Swapnesh, V. C. Srivastava, I.D. Mall, Comparative study on thermodynamic analysis of CO₂ Utilization Reactions. *Chem. Eng. Tech.* 37 (2014) 1-14

ผลงานการตีพิมพ์ในวารสารวิชาการในระดับนานาชาติ

Energy Conversion and Management 140 (2017) 228–239



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Energy Conversion and Management

journal homepage: www.elsevier.com/locate/enconman

Exergoeconomics of hydrogen production from biomass air-steam gasification with methane co-feeding

Teeranun Nakyai^a, Suthida Authayanun^b, Yaneeporn Patcharavorachot^c, Amornchai Arpornwichanop^d, Suttichai Assabumrungrat^e, Dang Saebea^{a,*}^a Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Burapha University, Chonburi 20131, Thailand^b Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Srinakharinwirot University, Nakorn Nayok 26120, Thailand^c School of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand^d Computational Process Engineering, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand^e Center of Excellence in Catalysis and Catalytic Reaction Engineering, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand

ARTICLE INFO

Article history:

Received 20 December 2016

Received in revised form 14 February 2017

Accepted 11 March 2017

Keywords:

Biomass

Air-steam gasification

Exergy

Exergoeconomic

Methane co-feeding

ABSTRACT

Biomass is one of the most promising energy sources for hydrogen production. However, biomass gasification has a low hydrogen content in the producer gas. To increase the hydrogen yield, the co-feeding of methane into biomass gasification is proposed in this study. The type of gasifying agent is a key factor in the determination of the content of the hydrogen product. To compare the designs and find the best performance criteria of a process, not only energy and exergy analyses but also a cost analysis of the process should be investigated. In the present study, the effects of various types of gasifying agent, i.e., air and both steam and air, for the biomass gasification with/without methane co-feeding are investigated through an exergoeconomic analysis. It is observed that the air-steam used as an agent achieves high energy and exergy efficiency. Methane co-feeding can improve the energy and exergy efficiency. In exergoeconomic analysis, the specific exergy cost (SPECO) method is applied to investigate the unit cost of hydrogen. The economic reveal that the biomass gasification using air-steam as an agent with methane co-feeding also presented the lowest unit hydrogen cost of 2.69 \$/kg. The unit exergy cost of hydrogen is 0.068 \$/kWh.

© 2017 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

The consumption of fuels and chemicals continuously grows. Hydrogen plays an important role in the chemical industry as a fuel and chemical reactant due to its high energy density and low emission [1–3]. Most synthesis gas is produced from fossil sources. The combustion of fossil fuel leads to environmental problems such as the greenhouse effect and air pollution [4–6]. Additionally, fossil sources are limited in quantity. To develop sustainable strategies for energy production, renewable resources have been investigated as substitutes for fossil sources [7]. Biomass has been considered to be an alternative fuel for hydrogen production because it is an organic material that comes from various green sources including agricultural residues and waste from industrial production processes [8,9]. Although conversion biomass into fuels releases carbon dioxide in the atmosphere, biomass utilization is carbon

dioxide neutral due to growth of the crops taking carbon dioxide out of the atmosphere.

Biomass can be converted to synthesis gas via a gasification process. The main challenges regarding large-scale biomass gasification are the low hydrogen content in the synthesis gas product and the high energy input required. The quality of the hydrogen content in the syngas depends upon the type of biomass used, the gasifier reactor, gasifying agent, and operating condition of the gasifier. To increase the hydrogen content and reduce the tar content in the fuel gas, preheating of the gasification agent was proposed in publications [10,11].

The most common gasifying agent is air because of its abundance and inexpensiveness. However, the large proportion of inert nitrogen gas in ambient air directly causes the low quality, with a higher heating value (HHV) of 4–6 MJ per cubic metre at standard temperature and pressure (m^3 stp; 25 °C, 1 atm). Furthermore, the use of air as a gasification agent obtains low hydrogen content of the product gas. The gas product from biomass gasification with pure oxygen has a higher product gas quality than that with air (HHV = 10–15 MJ/ m^3 stp), but the separation cost of pure oxygen

* Corresponding author.

E-mail address: dangs@eng.buu.ac.th (D. Saebea).

exergetic efficiencies of the system are improved. In addition, as mention before, the operation of the biomass with air-steam as agent with methane co-feeding in the large scale process similar to reforming of natural gas may reduce the hydrogen production cost.

5. Conclusions

The hydrogen production from biomass gasification using different gasifying agent and adding methane as co-feeding studied through energy, exergy, and economic analysis has been presented. The effects of the operating parameters of biomass gasification without methane co-feeding i.e., preheating temperature, equivalence ratio, and steam to biomass, were studied in the first part. The simulation results showed that increasing the preheating temperature of the gasification agent and fuel can positively affect the hydrogen product. The equivalence ratio (ER) is affected to biomass gasification process comprising syngas compositions. High ER leads to decrease in the hydrogen yield of product gas. Additionally, the hydrogen content in syngas can be enhanced with adding steam to the biomass gasification. However, the excessive steam results in the dilution of syngas product. Considering the effect of using methane co-feeding, the addition of methane to the air-steam biomass gasification can raise the hydrogen yield and steam to the gasifier requires higher energy input, the air-steam biomass gasification with methane co-feeding achieves the highest energy and exergy efficiencies of product gas at 87.14% and 71.80%, respectively.

Considering the overall system, the overall energy and exergy efficiencies in case of the air-steam biomass gasification with methane co-feeding are also higher than other cases. It has been shown that the increment of hydrogen yield in case of adding methane and steam into the biomass gasification has significant impact on the increase in the energy and exergy efficiencies in spite of higher energy input. In the exergoeconomic analysis, the SPECO method was obtained to estimate the unit cost of hydrogen. According to the results of hydrogen unit cost, the air-steam biomass gasification with methane co-feeding provides the lowest hydrogen production cost of 2.69 \$/kg which is practically application in the area of hydrogen production. Moreover, the hydrogen unit cost of the biomass air-steam gasification with methane co-feeding is lower than that of the steam reforming of natural gas in the small scale which is the conventional process of hydrogen production. Therefore, the air-steam biomass gasification with methane co-feeding is an attractive process for the hydrogen production.

Acknowledgements

The authors would like to express their gratitude for financial support from Burapha University (No. 152/2559) and the Thailand Research Fund (No. DPG5880003).

References

- [1] Chum HL, Overend RP. Biomass and renewable fuels. *Fuel Process Technol* 2001;71:187–95.
- [2] Panagiotopoulos IA, Karaoglanoglou LS, Koullas DP, Bakker RR, Claassen PAM, Koukios EG. Technical suitability mapping of feedstocks for biological hydrogen production. *J Clean Prod* 2015;102:521–8.
- [3] Abuşoğlu A, Demir S, Ozahi E. Energy and economic analyses of models developed for sustainable hydrogen production from biogas-based electricity and sewage sludge. *Int J Hydrogen Energy* 2016;41:13426–35.
- [4] Nguyen TL, Hermansen JE, Nielsen RG. Environmental assessment of gasification technology for biomass conversion to energy in comparison with other alternatives: the case of wheat straw. *J Clean Prod* 2013;53:138–48.
- [5] Rahman MM, Mostafiz SB, Paatero JV, Lahdelma R. Extension of energy crops on surplus agricultural lands: a potentially viable option in developing countries while fossil fuel reserves are diminishing. *Renew Sustain Energy* 2014;29:108–19.
- [6] Zhang L, Xu C, Champagne P. Overview of recent advances in thermo-chemical conversion of biomass. *Energy Convers Manage* 2010;51:969–82.
- [7] Sharma S, Sheth PN. Air-steam biomass gasification: experiments, modeling and simulation. *Energy Convers Manage* 2016;110:307–18.
- [8] Caputo AC, Palumbo M, Pelagaggi PM, Scacchia F. Economics of biomass energy utilization in combustion and gasification plants: effects of logistic variables. *Biomass Bioenergy* 2005;28:35–51.
- [9] Tozlu A, Ozahi E, Abuşoğlu A. Waste to energy technologies for municipal solid waste management in Gaziantep. *Renew Sustain Energy Rev* 2016;54:809–15.
- [10] Skoulou VK, Efthymio K, Stylianou A, Yang W, Zabaniotou A. Effect of biomass leaching on H₂ production, ash and tar behavior during high temperature steam gasification (HTSG) process. *Int J Hydrogen Energy* 2009;34(14):5666–73.
- [11] Guangli FM, Sulaiman SA, Ramli A. Gasifier selection, design and gasification of oil palm fronds with preheated and unheated gasifying air. *Bioresour Technol* 2012;126:224–32.
- [12] Li XT, Grace JR, Lim CJ, Watkinson AP, Chen HP, Kim JR. Biomass gasification in a circulating fluidized bed. *Biomass Bioenergy* 2004;26(2):171–93.
- [13] Parthasarathy P, Narayanan KS. Hydrogen production from steam gasification of Biomass: influence of process parameters on hydrogen yield – a review. *Renew Energy* 2014;66:570–9.
- [14] Aaron WP, Erica LJ, Jeni C, Alan WW. Co-processing methane in high temperature steam gasification of biomass. *Bioresour Technol* 2012;128:553–9.
- [15] Pantaleo AM, Camporeale S, Shah N. Natural gas-biomass dual fuelled microturbines: comparison of operating strategies in the Italian Residential Sector. *Appl Therm Eng* 2014;71(2):686–96.
- [16] Wang J, Tianzhi M, Jun S, Hongguang J. Modeling and performance analysis of CCHP (Combined Cooling, Heating and Power) system based on co-firing of natural gas and biomass gasification gas. *Energy* 2015;93:801–15.
- [17] Ometto AR, Roma WNL. Atmospheric impacts of the life cycle emissions of fuel ethanol in Brazil: based on chemical exergy. *J Clean Prod* 2010;18(1):71–6.
- [18] Iribarren D, Susmozas A, Petrakopoulou F, Dufour J. Environmental and exergetic evaluation of hydrogen production via lignocellulosic biomass gasification. *J Clean Prod* 2014;69:165–75.
- [19] Hosseini M, Dincer I, Rosen MA. Steam and air fed biomass gasification: comparisons based on energy and exergy. *Int J Hydrogen Energy* 2012;37(21):16446–52.
- [20] Zhang Y, Li B, Li H, Liu H. Thermodynamic evaluation of biomass gasification with air in autothermal gasifiers. *Thermochim Acta* 2011;519(1–2):65–71.
- [21] Abudala A, Dincer I, Naterer GF. Exergy analysis of hydrogen production from biomass gasification. *Int J Hydrogen Energy* 2010;35:4981–90.
- [22] Zhang Y, Zhao Y, Gao X, Li B, Huang J. Energy and exergy analyses of syngas produced from rice husk gasification in an entrained flow reactor. *J Clean Prod* 2015;95:273–80.
- [23] Loha C, Chattopadhyay H, Chatterjee PK. Thermodynamic analysis of hydrogen rich synthetic gas generation from fluidized bed gasification of rice husk. *Energy* 2011;36:4063–71.
- [24] Lazzaretto A, Tsatsaronis G. SPECO: a systematic and general methodology for calculating efficiencies and costs in thermal systems. *Energy* 2006;31:1257–89.
- [25] Lv P, Yuan Z, Ma L, Wu C, Chen Y, Zhu J. Hydrogen-rich gas production from biomass air and oxygen/steam gasification in a downdraft gasifier. *Renew Energy* 2007;32(13):2173–85.
- [26] Abudala A, Dincer I. Exergoeconomic analysis of a hybrid system based on steam biomass gasification products for hydrogen production. *Int J Hydrogen Energy* 2011;36:12780–93.
- [27] Kalinci Y, Hepbasli A, Dincer I. Exergoeconomic analysis and performance assessment of hydrogen and power production using different gasification systems. *Fuel* 2012;102:187–98.
- [28] Jayah TH, Aye L, Fuller RJ, Stewart DF. Computer simulation of a downdraft wood gasifier for tea drying. *Biomass Bioenergy* 2003;25:459–69.
- [29] Zhang X, Li H, Liu L, Zeng R, Zhang G. Analysis of a feasible trigeneration system taking solar energy and biomass as co-feeds. *Energy Convers Manage* 2016;122:74–84.
- [30] Naveed R, Ashraf A, Naveed S, Malik A. Simulation of hybrid biomass gasification Using Aspen plus: a comparative performance analysis for food, municipal solid and poultry waste. *Biomass Bioenergy* 2011;35:3962–9.
- [31] Tapasvi D, Kempegowda RS, Tran KQ, Skreiberg O, Gronli M. A simulation study on the torrefied biomass gasification. *Energy Convers Manage* 2015;90:446–57.
- [32] Zhang Y, Li B, Li H, Zhang B. Exergy analysis of biomass utilization via steam gasification and partial oxidation. *Thermochim Acta* 2012;538:21–8.
- [33] Cengel YA, Boles MA. *Thermodynamics: an engineering approach*. 6th ed. New York: Mc Graw Hill Companies, Inc.; 2008.
- [34] Szargut J, Morris DR, Stewart FR. *Exergy analysis of thermal, chemical, and metallurgical processes*. 1st ed. Edwards Brothers, Inc.; 1988.
- [35] Bilgen S, Kaygusuz K, Sari A. Second law analysis of various types of coal and woody biomass in Turkey. *Energy Source* 2004;26(11):1083–94.
- [36] Wang J, Mao T. Cost allocation and sensitivity analysis of multi-products from biomass gasification combined cooling heating and power system based on

*เนื่องจากทุนนี้เป็นทุนต่อเนื่องจากงบประมาณปี 2559 จึงได้เขียนตามสัญญาทุน เลขที่สัญญา 152/2559 *

รายงานการเงิน

เลขที่โครงการระบบบริหารงานวิจัย 2560A10802147 เลขที่สัญญา 162/2560

โครงการวิจัยประเภทงบประมาณเงินรายได้จากเงินอุดหนุนรัฐบาล (งบประมาณแผ่นดิน)

ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2560 มหาวิทยาลัยบูรพา

ชื่อโครงการ การผลิตแหล่งพลังงานสะอาดจากแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

ชื่อหัวหน้าโครงการวิจัยผู้รับทุน ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. สร้อยพัทธา สร้อยสุวรรณ

รายงานในช่วงตั้งแต่วันที่ 1 ตุลาคม พ.ศ. 2559 ถึงวันที่ 30 กันยายนพ.ศ. 2560

ระยะเวลาดำเนินการ 1 ปี ตั้งแต่วันที่ 1 ตุลาคม พ.ศ. 2559

รายรับ

จำนวนเงินที่ได้รับ

งวดที่ 1 (50%)	295,000 บาท	เมื่อ ตุลาคม 2559
งวดที่ 2 (40%)	156,000 บาท	เมื่อ มีนาคม 2560
งวดที่ 3 (10%)	39,000 บาท	เมื่อ สิงหาคม 2561

รวม 495,000 (สี่แสนเก้าหมื่นบาท)

รายจ่าย

รายการ	งบประมาณที่ตั้งไว้	งบประมาณที่ใช้จริง	จำนวนเงิน คงเหลือ/เกิน
1.ค่าตอบแทน			
2.ค่าจ้าง	234,000	284,000	-50,000
3.ค่าวัสดุ	41000	45261	-4261
4.ค่าใช้สอย	76000	30300	45700
5.ค่าครุภัณฑ์	100000	92020	7980
6.ค่าใช้จ่ายอื่นๆ (ระบุเป็นชื่อย่อ)			
รวม	451000	451581	-581

เอกสารอ้างอิง

- ปริญญา อรุณวิสุทธิ. (2553). *เทอร์โมไดนามิกส์เคมีเบื้องต้น*. กรุงเทพมหานคร: สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย พิมพ์ครั้งที่ 1. กรุงเทพฯ: โรงพิมพ์มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์.
- แมน อมรสัทธี. (2553). *หลักการและเทคนิคการวิเคราะห์เชิงเครื่องมือ*. กรุงเทพฯ: บริษัท ชวนพิมพ์ 50 จำกัด.
- รานี สุวรรณพฤษ. (2554). *เคมีทั่วไป เล่ม 2*. กรุงเทพมหานคร: วิทยพัฒน์.
- วิทยา เรื่องพรวิสุทธิ. (2547). *ปฏิกิริยาเร่ง เคมีเกี่ยวกับผิวและปิโตรเคมี*. กรุงเทพฯ: สมาคมส่งเสริมเทคโนโลยี (ไทย-ญี่ปุ่น).
- วิลาสินี วิสัยจร. (2559). *ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์บนเซอร์โคเนียมไดออกไซด์และแคลเซียมออกไซด์ปรับปรุงจากเปลือกหอยนางรมสำหรับปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน*. ชลบุรี: สาขาวิชาวิศวกรรมเคมีและสิ่งแวดล้อม, คณะวิศวกรรมศาสตร์, มหาวิทยาลัยบูรพา.
- สารานุกรมเสรี. (2560). *เมทานอล*. เข้าถึงได้จาก <https://th.wikipedia.org/wiki/%E0%B9%80%E0%B8%A1%E0%B8%97%E0%B8%B2%E0%B8%99%E0%B8%AD%E0%B8%A5>. Ammr. org. (2 0 1 4 , June 26) . *Background information*. Retrieved from <http://www.ammr.org.au/myscope/xrd/background/>.
- Andrés, G. T., & Agustín, M. (2015). *A rational strategy for preparing Cu–ZnO/H-ZSM-5 hybrid catalysts with enhanced stability during the one-step conversion of syngas to dimethyl ether (DME)*. *Applied Catalysis A: General*, 493, 40–49.
- Basahel, S. N., Ali, T. T., Mokhtar, M., & Narasimharao, K. (2015). *Influence of crystal structure of nanosized ZrO₂ on photocatalytic degradation of methyl orange*. *Nanoscale Research Letters*, 10, 73–85.
- Bonura, G., Cordaro, M., Cannilla, C., Mezzapi, A., Spadaro, L., Arena, F., & Frusteri, F. (2014). *Catalytic behaviour of a bifunctional system for the one step synthesis of DME by CO₂ hydrogenation*. *Catalysis Today*, 228, 51–57.
- Bratt, D. (2016). *Catalytic CO₂ Hydrogenation - Literature Review: Technology Development since 2014*. *Chemical Engineering Plan B. Paper 1*.
- Chemistryviews. (2012, June 8). *100th Anniversary of the Discovery of X-ray Diffraction*. Retrieved from http://www.chemistryviews.org/details/ezone/2064331/100th_Anniversary_of_the_Discovery_of_X-ray_Diffraction.html.

- Chromedia. (2017, August 5). *How to select a technique*. Retrieved from <http://www.chromedia.org/chromedia?waxtrapp=yoovpDsHiemBpdmBlIEcCl&subNav=yarwnEsHiemBpdmBlIEcClbB>.
- Chulalongkorn University. (2017). *Analytical room*. Retrieved from http://www.sc.chula.ac.th/departament/Chemical_Technology/facilities/analytical_unit2_2.html.
- Frusteri, F., Cordaro, M., Cannilla, C., & Bonura, G. (2014). *Multifunctionality of Cu–ZnO–ZrO₂/H-ZSM5 catalysts for the one-step CO₂-to-DME hydrogenation reaction*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 162, 57–65.
- Fujiwara, M., Satake, H., Shiokawa, K., & Sakurai, Y. (2015). *Synthesis of C₂₊ hydrocarbons by CO₂ hydrogenation over the composite catalyst of Cu–Zn–Al oxide and HB zeolite using two-stage reactor system under low pressure*. *Catalysis Today*, 242, 255-260.
- Gas Adsorption Technology. (2016, January 8). *Adsorption Equilibrium : adsorption isotherm types*. Retrieved from <https://gasadsorptiontech.wordpress.com/tag/adsorption-isotherm-types/>.
- Gouvea, D., Ushakov, S. V., & Navrotsky, A. (2014). *Energetics of CO₂ and H₂O adsorption on zinc oxide*. *Langmuir*, 30, 9091-9097.
- Hamilton Company. (2016, January 8). *Chromatography and Analytics*. Retrieved from <https://www.hamiltoncompany.com/products/syringes-and-needles/chromatography-syringes>.
- IPCC. (2014). *Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the*. Geneva, Switzerland: IPCC.
- Jiulongchemical. (2016). *High Thermal Stability Zeolite ZSM-5 Molecular Sieve For Catalyst Carrier*. Retrieved from <http://www.zeolitechemistry.com/sale-8073768-high-thermal-stability-zeolite-zsm-5-molecular-sieve-for-catalyst-carrier.html>.
- Kmitl.ac.th. (2018). *Methanol synthesis*. Retrieved from www.kmitl.ac.th/backend/file/work/vat_12b5afe1a37f986a0ed7c7bcc4687049.docx.

- Lang, L., Zhao, S., Yin, X., Yang, W., & Wu, C. (2015). *Catalytic activities of K-modified zeolite ZSM-5 supported rhodium catalysts in low-temperature steam reforming of bioethanol. international journal of hydrogen energy, 40, 9924-9934.*
- Lee, Y. J., Jung, M. H., Lee, J. B., Jeong, K. E., Roh, H. S., Suh, Y. W., & Bae, J. W. (2014). *Single-step synthesis of dimethyl ether from syngas on Al₂O₃-modified CuO-ZnO-Al₂O₃/ferrierite catalysts: Effects of Al₂O₃ content. Catalysis Today Volume, 228, 175-182.*
- Li, L., Mao, D., Xiao, J., Guo, X., & Yu, J. (2016). *Facile preparation of highly efficient CuO-ZnO-ZrO₂/HZSM-5 bifunctional catalyst for one-step CO₂ hydrogenation to dimethyl ether: Influence of calcination temperature. chemical engineering research and design, 111, 100-108.*
- Long, H., Wang, H., Sun, W., Xiong, G., & Wang, K. (2008). *Effect of acidity on n-octene reaction over potassium modified nanoscale HZSM-5. Fuel, 87, 3660-3663.*
- Marcos, F. C. F., Assaf, J. M., & Assaf, E. M. (2016). *Catalytic hydrogenation of CO₂ into methanol and dimethyl ether over Cu-X/V-Al PILC (X = Ce and Nb) catalysts. Catalysis Today, 289, 173-180.*
- Qin, Z. Z., Zhou, X. H., Su, T. M., Jiang, Y. X., & Ji, H. B. (2015). *Hydrogenation of CO₂ to dimethyl ether on La-, Ce-modified Cu-Fe/HZSM-5 catalysts. Catalysis Communications, 75, 78-82.*
- Raudaskoski, R., Turpeinen, E., Lenkkeri, R., Pongrácz, E., & Kei, R. L. (2009). *Catalytic activation of CO₂: Use of secondary CO₂ for the production of synthesis. Catalysis Today, 144, 318-323.*
- Ren, H., Xu, C. H., Zhao, H. Y., Wa, Y. X., Liu, J., & Liu, J. Y. (2015). *Methanol synthesis from CO₂ hydrogenation over Cu/g-Al₂O₃ catalysts modified by ZnO, ZrO₂ and MgO. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 28, 261-267.*
- Silva, R. J., Pimentel, A. F., Monteiro, R. S., & Mota, C. J. A. (2016). *Synthesis of methanol and dimethyl ether from the CO₂ hydrogenation. Journal of CO₂ Utilization, 15, 83-88.*

ภาคผนวก

การสร้างกราฟมาตรฐานเพื่อใช้ในการวิเคราะห์สารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น โดยการทดลองฉีดแก๊สมาตรฐานที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (GC) เพื่อวัดพื้นที่ใต้กราฟของสาร โดยเทียบความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนโดยโมลกับพื้นที่ใต้กราฟของสารมาตรฐาน

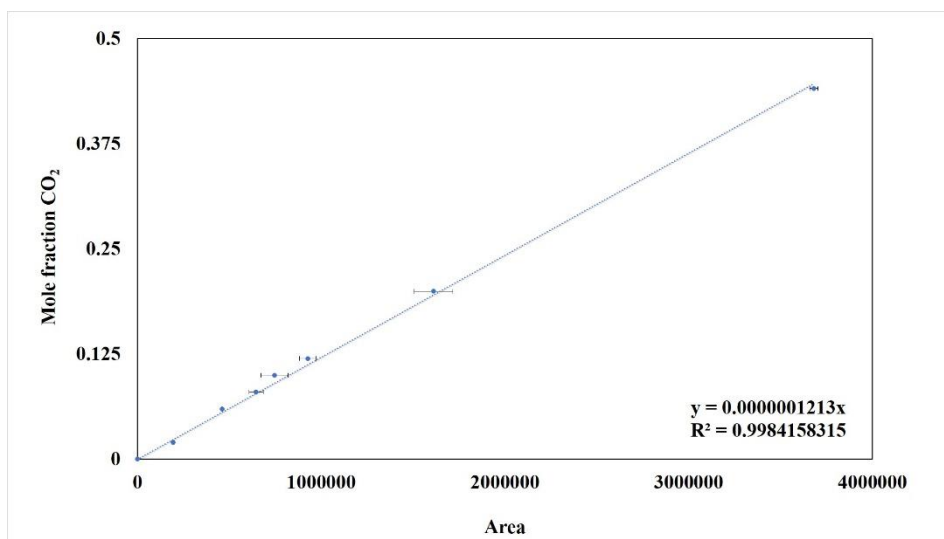
กราฟมาตรฐานของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

การสร้างกราฟมาตรฐานของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ทำโดยการปรับอัตราการไหลของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ต่อไฮโดรเจนและไนโตรเจน ดังตารางที่ ข-1

ตารางที่ ข-1 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการไหลของแก๊สกับพื้นที่ใต้กราฟ

อัตราการไหล ของ CO ₂ (ml/min)	อัตราการไหล ของ H ₂ (ml/min)	อัตราการไหล ของ N ₂ (ml/min)	อัตราการไหล รวม (ml/min)	สัดส่วนโดยโม ลของ CO ₂	พื้นที่ใต้ กราฟ
0	0	0	0	0	0
4	58	58	120	0.02	194171
8	58	54	120	0.06	460774
10	58	52	120	0.08	645582
12	58	50	120	0.10	746237
14	58	48	120	0.12	928172
24	58	38	120	0.20	1611358
53	58	9	120	0.44	3681952

จากความสัมพันธ์ของอัตราการไหลของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และอัตราการไหลรวม ทำให้สามารถคิดสัดส่วนโดยโมล (mole fraction) ของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และนำมาสร้างกราฟมาตรฐานเทียบกับพื้นที่ใต้กราฟได้ดังภาพที่ ข-1



ภาพที่ ข-1 กราฟมาตรฐานของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

กราฟมาตรฐานของเมทานอล

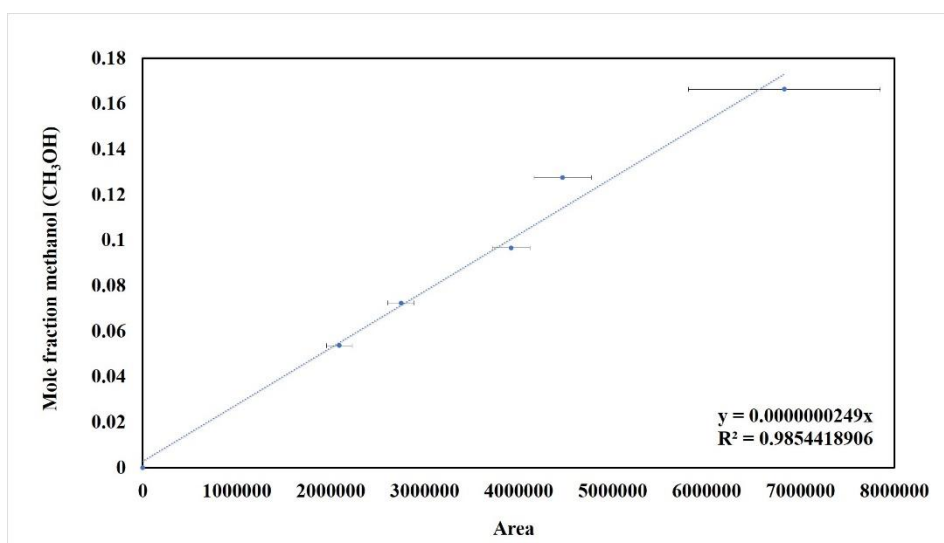
การสร้างกราฟมาตรฐานของเมทานอล ทำโดยการใช้เมทานอลบริสุทธิ์แช่ในอ่างควบคุมอุณหภูมิ (water bath) โดยตั้งอุณหภูมิไว้ที่ 5, 10, 15, 20, 25 องศาเซลเซียส ในการคิดสัดส่วนโดยโมล (mole fraction) ของเมทานอล คิดได้จากความดันไอ โดยใช้สมการแอนโทอิน (Antoine Equation) ดังตารางที่ ข-2

$$\text{Antoine Equation} = \text{Log}_{10}p = A - \frac{B}{C + T} \quad (\text{ก-1})$$

ตารางที่ ข-2 การคำนวณสัดส่วนโดยโมล (mole fraction) กับพื้นที่ใต้กราฟ

อุณหภูมิ (°C)	Log ₁₀ p*	p* (mmHg)	p _{total} (mmHg)	สัดส่วนโดยโมลของเม ทานอล	พื้นที่ใต้กราฟ
5	1.61	40.75	760	0.05	2092132
10	1.74	55.04	760	0.07	2747930.667
15	1.87	73.44	760	0.10	3918679.5
20	1.99	96.87	760	0.13	4469270.75
25	2.10	126.39	760	0.17	6828022.25

จากความสัมพันธ์ของสัดส่วนโดยโมล (mole fraction) ของเมทานอลและพื้นที่ สามารถสร้างกราฟมาตรฐานได้ดังภาพที่ ข-2



ภาพที่ ข-2 กราฟมาตรฐานของเมทานอล

กราฟมาตรฐานของไดเมทิลอีเทอร์

การสร้างกราฟมาตรฐานของไดเมทิลอีเทอร์ ทำโดยการปรับอัตราการไหลของไดเมทิลอีเทอร์ต่อไนโตรเจน ดังตารางที่ ข-3

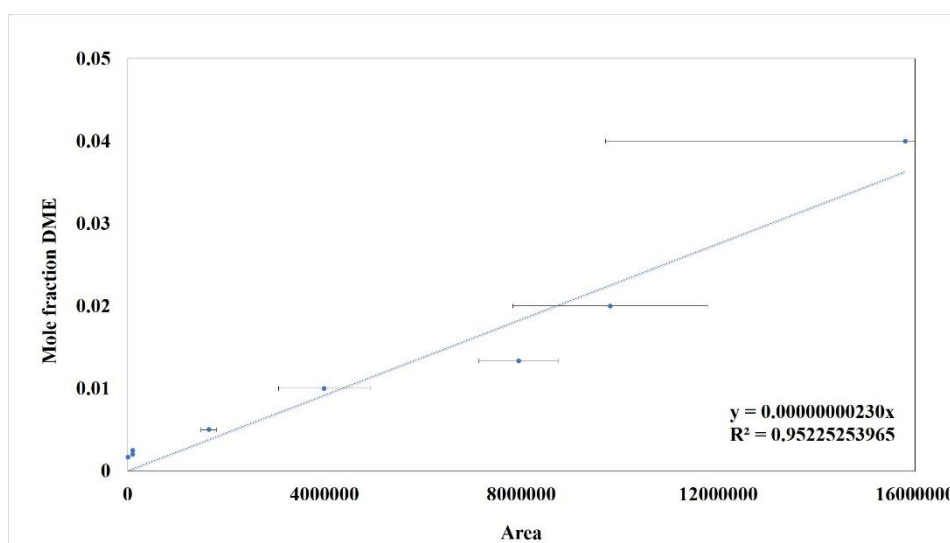
ตารางที่ ข-3 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการไหลของไดเมทิลอีเทอร์กับพื้นที่ใต้กราฟ

อัตราการไหลของ ไดเมทิลอีเทอร์ (ml/min)	อัตราการไหลของแก๊ส ไนโตรเจน (ml/min)	สัดส่วนโดยโมลของไดเมทิลอีเทอร์	พื้นที่ใต้กราฟ
1	25	0.04	15805383.4
1	50	0.02	9808372.4
1	75	0.013	7948065.7
1	100	0.01	3998812.6
1	200	0.005	1654574.0

ตารางที่ ข-3 (ต่อ)

อัตราการไหลของ ได เมทิลอีเทอร์ (mL/min)	อัตราการไหลของแก๊ส ไนโตรเจน (mL/min)	สัดส่วนโดยโมลของได เมทิลอีเทอร์	พื้นที่ใต้กราฟ
0.5	200	0.0025	107164.33
0.5	250	0.002	109119.6
0.5	300	0.00167	5100.4

จากความสัมพันธ์ของอัตราการไหลของไดเมทิลอีเทอร์และแก๊สไนโตรเจน ทำให้สามารถคิดสัดส่วนโดยโมล (mole fraction) ของไดเมทิลอีเทอร์ได้และนำมาสร้างกราฟมาตรฐานเทียบกับพื้นที่ใต้กราฟ ได้ดังภาพที่ ข-3



ภาพที่ ข-3 กราฟมาตรฐานของไดเมทิลอีเทอร์

กราฟมาตรฐานของคาร์บอนมอนอกไซด์

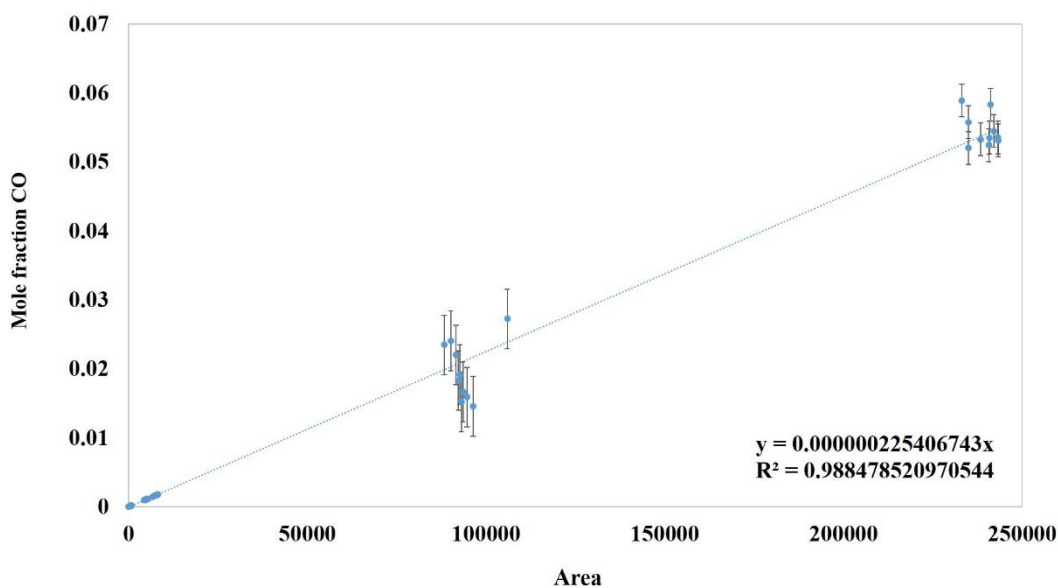
กราฟมาตรฐานของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในงานวิจัยนี้ ได้มาจาก %CO₂ conversion ที่ อุณหภูมิ 300 และ 400 องศาเซลเซียส ด้วยโดยใช้สมการ ก-2

$$x_{CO_2} = \frac{y_{CO_2 \rightarrow product}}{y_{CO_2, input} (1 - \delta y_{CO_2 \rightarrow product})} \quad (ก-2)$$

$$\delta = \frac{y_{changed}}{y_{CO_2 reacted}} \quad (ก-3)$$

$$\delta = \frac{(4y_{CH_3OH} + 5y_{CH_4} + 2y_{CO} + 9y_{C_2H_6} + 13y_{C_2H_4}) - (2y_{CH_3OH} + 3y_{CH_4} + 2y_{CO} + 5y_{C_2H_6} + 7y_{C_2H_4})}{y_{CH_3OH} + y_{CH_4} + y_{CO} + 2y_{C_2H_6} + 3y_{C_2H_4}}$$

$$\delta = \frac{2y_{CH_3OH} + 2y_{CH_4} + 4y_{C_2H_6} + 6y_{C_2H_4}}{y_{CH_3OH} + y_{CH_4} + y_{CO} + 2y_{C_2H_6} + 3y_{C_2H_4}}$$



ภาพที่ ข-4 กราฟมาตรฐานของคาร์บอนมอนอกไซด์

กราฟมาตรฐานของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน

การสร้างกราฟมาตรฐานของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน จะใช้แก๊สผสมที่มีส่วนประกอบของแก๊สมีเทน 82.717%, อีเทน 15.391%, โพรเพน 1.158%, บิวเทน 0.278%, เพนเทน 0.057% และเฮกเซน 0.057% โดยการปรับอัตราการไหลของแก๊สผสมต่อไนโตรเจน ดังตารางที่ ข-4

ตารางที่ ข-4 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการไหลของแก๊สผสมกับพื้นที่ใต้กราฟ

อัตราการไหล ของแก๊สผสม (ml/min)	อัตราการไหลของแก๊ส ไนโตรเจน (ml/min)	สัดส่วนโดยโมลของ แก๊สมีเทน	พื้นที่ใต้กราฟ
5	45	0.09	46121800
10	40	0.21	109479859
20	30	0.33	254273680
30	20	0.50	369351296
40	10	0.66	491696501
50	5	0.83	607597099

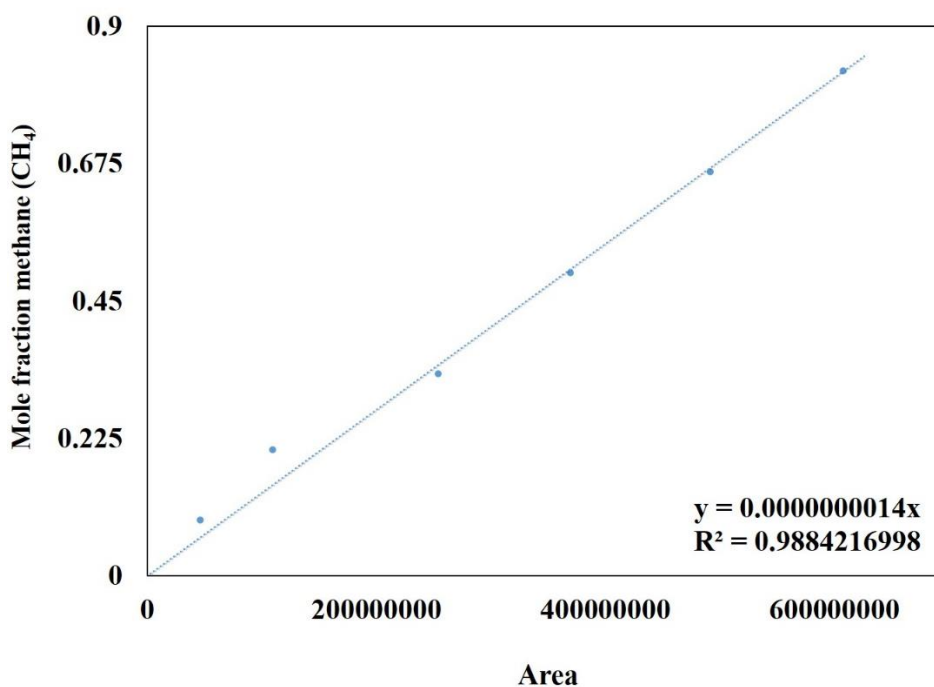
ตารางที่ ข-5 สัดส่วนโดยโมลของอีเทนและโพรเพนกับพื้นที่ใต้กราฟ

สัดส่วนโดยโมลของ แก๊สอีเทน	พื้นที่ใต้กราฟ	สัดส่วนโดยโมลของ แก๊สโพรเพน	พื้นที่ใต้กราฟ
0.02	3685474.5	0.001157661	1547313.5
0.03	8607258.667	0.002315323	3664497.333
0.06	19059694	0.004630645	8220273.5
0.09	27505576.67	0.006945968	11972094.33
0.12	36842968	0.009261291	16085684
0.15	45908960	0.011576614	20074570.67

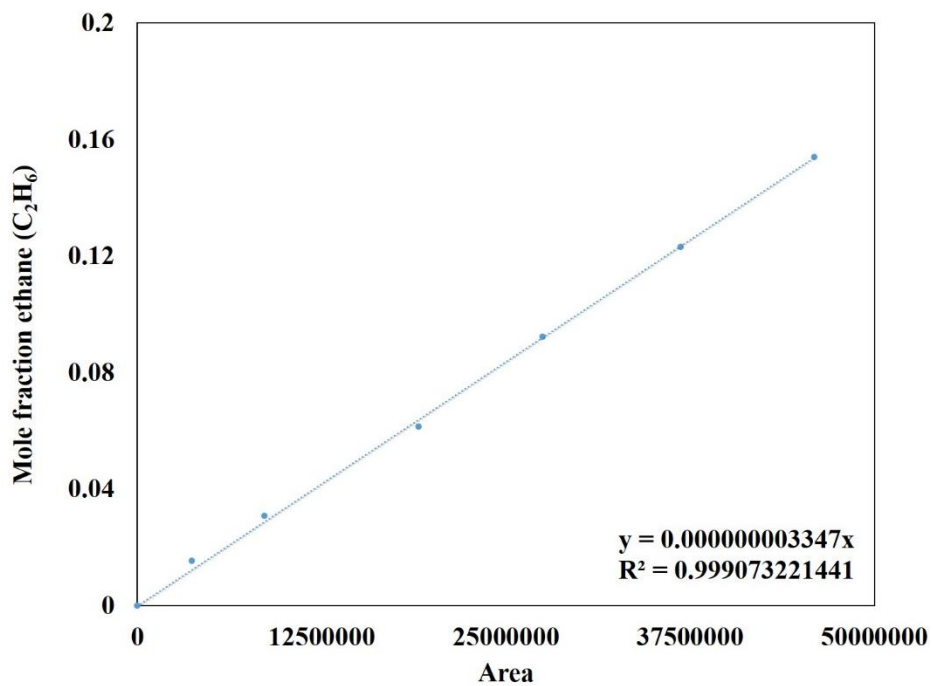
ตารางที่ ข-6 สัดส่วนโดยโมลของบิวเทนและเพนเทนกับพื้นที่ใต้กราฟ

สัดส่วนโดยโมลของ แก๊สบิวเทน	พื้นที่ใต้กราฟ	สัดส่วนโดยโมลของ แก๊สเพนเทน	พื้นที่ใต้กราฟ
0.0003	490915	0.0000571402	124538
0.0006	1163861	0.0001142805	297674
0.0011	2600377	0.0002285610	653645
0.0017	3820993	0.0003428415	954868
0.0022	5173437	0.0004571220	1289383
0.0028	6514119	0.0005714025	1624538

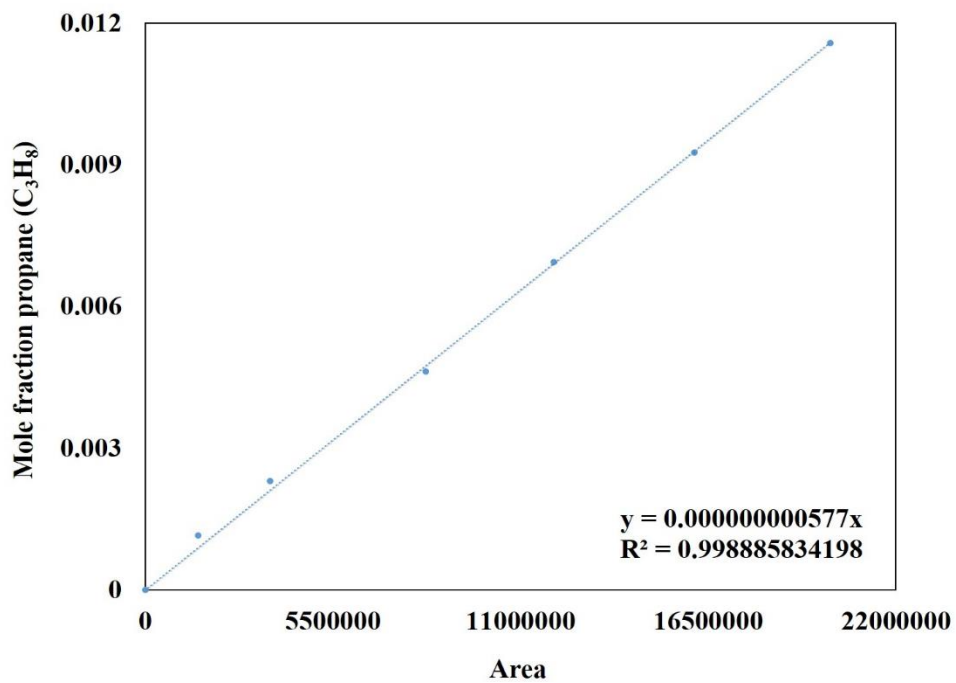
จากความสัมพันธ์ของสัดส่วนโดยโมล (mole fraction) ของแก๊สผสมและพื้นที่ใต้กราฟ สามารถนำมาสร้างกราฟมาตรฐานได้ดังภาพที่ ข-5 (มีเทน), ข-6 (อีเทน), ข-7 (โพรเพน), ข-8 (บิวเทน) และข-9 (เพนเทน)



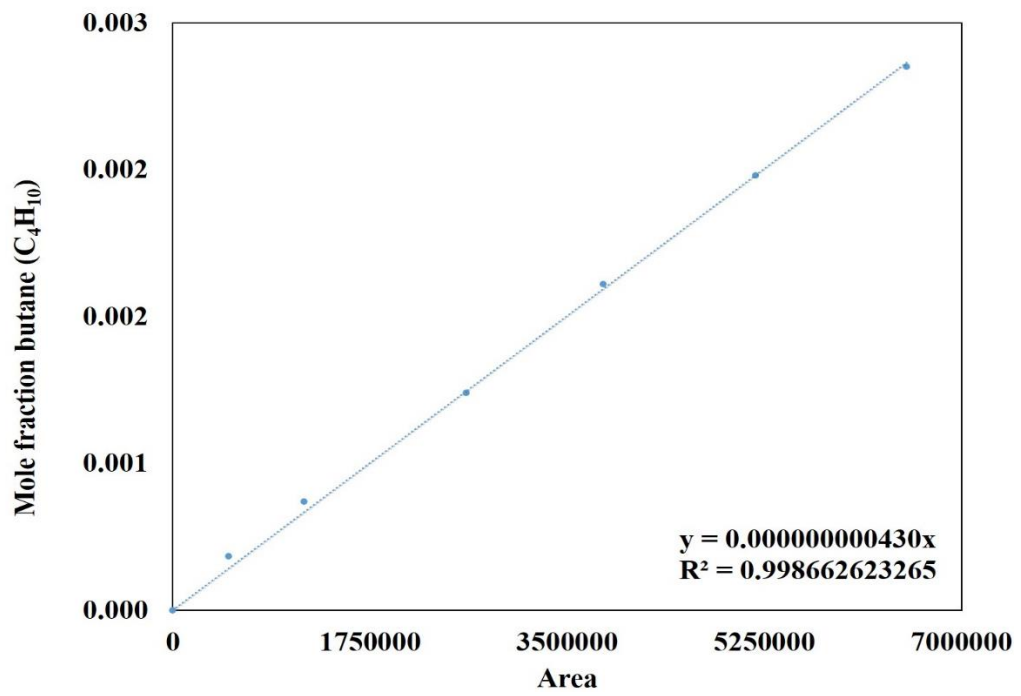
ภาพที่ ข-5 กราฟมาตรฐานของคาร์บอนมอนอกไซด์



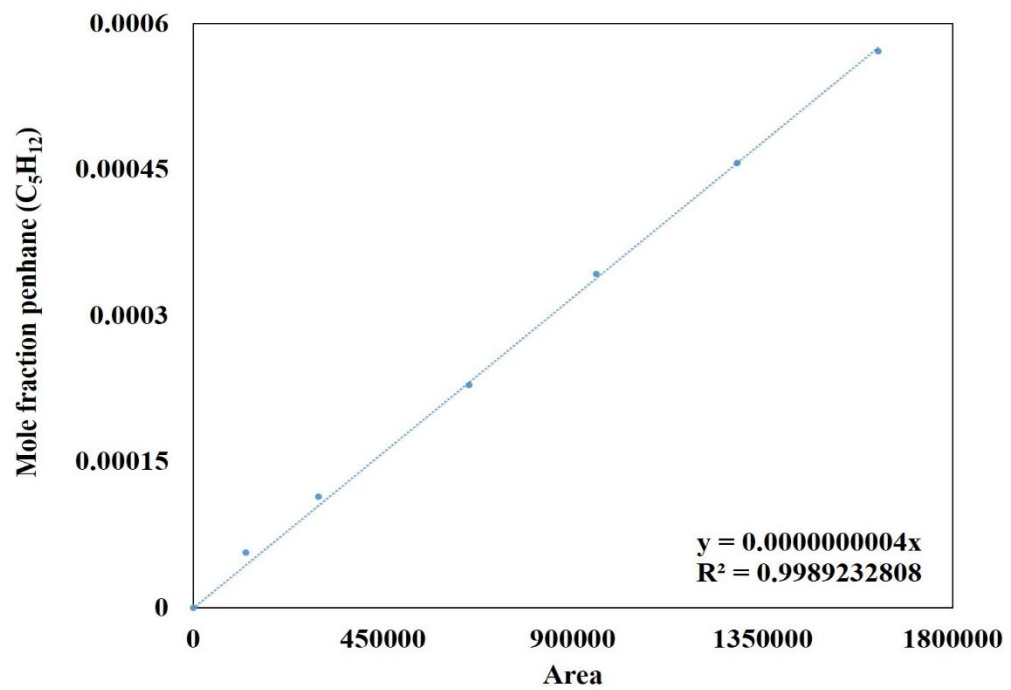
ภาพที่ ข-6 กราฟมาตรฐานของอีเทน



ภาพที่ ข-7 กราฟมาตรฐานของโพรเพน



ภาพที่ ข-8 กราฟมาตรฐานของบิวเทน



ภาพที่ ข-9 กราฟมาตรฐานของเพนเทน

ในส่วนของการวิเคราะห์ผลการทดลองจากเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (GC) มาวิเคราะห์ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา โดยคำนวณหาเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงคาร์บอนไดออกไซด์ (%CO₂ conversion), ความสามารถในการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ (%Selectivity), เปอร์เซ็นต์การเกิดผลได้ของผลิตภัณฑ์ (%Yield) และอัตราการเกิดปฏิกิริยา (Rate of reaction)

เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงคาร์บอนไดออกไซด์ (%CO₂ conversion)

$$\%CO_2 \text{ conversion} = \frac{y_{CO_2 \rightarrow product}}{y_{CO_2, input} (1 - \delta y_{CO_2 \rightarrow product})} \times 100 \quad (\text{ค-1})$$

ความสามารถในการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ (%Selectivity)

$$\%Selectivity_{CH_3OH} = \frac{y_{CH_3OH}}{y_{CO_2 \rightarrow product}} \times 100 \quad (\text{ค-2})$$

$$\%Selectivity_{CH_3OCH_3} = \frac{y_{CH_3OCH_3}}{y_{CO_2 \rightarrow product}} \times 100 \quad (\text{ค-3})$$

$$\%Selectivity_{CH_4} = \frac{y_{CH_4}}{y_{CO_2 \rightarrow product}} \times 100 \quad (\text{ค-4})$$

$$\%Selectivity_{CO} = \frac{y_{CO}}{y_{CO_2 \rightarrow product}} \times 100 \quad (\text{ค-5})$$

$$\%Selectivity_{C_2H_6} = \frac{y_{C_2H_6}}{y_{CO_2 \rightarrow product}} \times 100 \quad (\text{ค-6})$$

$$\%Selectivity_{C_3H_8} = \frac{y_{C_3H_8}}{y_{CO_2 \rightarrow product}} \times 100 \quad (\text{ค-7})$$

$$\%Selectivity_{C_4H_{10}} = \frac{y_{C_4H_{10}}}{y_{CO_2 \rightarrow product}} \times 100 \quad (\text{ค-8})$$

$$\%Selectivity_{C_5H_{12}} = \frac{y_{C_5H_{12}}}{y_{CO_2 \rightarrow product}} \times 100 \quad (\text{ค-9})$$

เปอร์เซ็นต์การเกิดผลได้ของผลิตภัณฑ์ (%Yield)

$$\%Yield = \frac{\%CO_2 \text{ conversion} * \%Selectivity}{100} \quad (\text{ค-10})$$

อัตราการเกิดปฏิกิริยา (Rate of reaction)

$$\text{Rate of reaction of } CH_3OH = \frac{\%YieldCH_3OH}{100} * 0.00057957 * 60 * 1000 * 32 \text{ (g / kg}_{cat} * h) \quad (\text{ค-11})$$

$$\text{Rate of reaction of } CH_4 = \frac{\%YieldCH_4}{100} * 0.00057957 * 60 * 1000 * 16 \text{ (g / kg}_{cat} * h) \quad (\text{ค-12})$$

$$\text{Rate of reaction of } C_2H_6 = \frac{\%YieldC_2H_6}{100} * 0.00057957 * 60 * 1000 * 30 \text{ (g / kg}_{cat} * h) \quad (\text{ค-13})$$

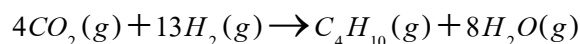
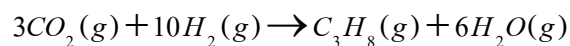
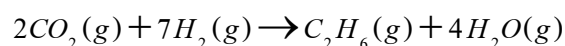
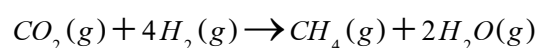
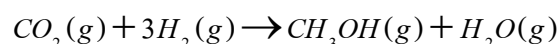
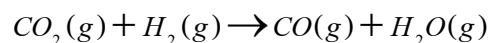
$$\text{Rate of reaction of } C_3H_8 = \frac{\%YieldC_3H_8}{100} * 0.00057957 * 60 * 1000 * 44 \text{ (g / kg}_{cat} * h) \quad (\text{ค-14})$$

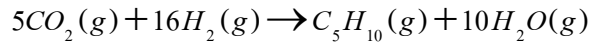
$$\text{Rate of reaction of } C_4H_{10} = \frac{\%YieldC_4H_{10}}{100} * 0.00057957 * 60 * 1000 * 58 \text{ (g / kg}_{cat} * h) \quad (\text{ค-15})$$

$$\text{Rate of reaction of } C_5H_{12} = \frac{\%YieldC_5H_{12}}{100} * 0.00057957 * 60 * 1000 * 72 \text{ (g / kg}_{cat} * h) \quad (\text{ค-16})$$

$$\text{Rate of reaction of } CH_3OCH_3 = \frac{\%YieldCH_3OCH_3}{100} * 0.00057957 * 60 * 1000 * 46 \text{ (g / kg}_{cat} * h) \quad (\text{ค-17})$$

ตัวอย่างการคำนวณของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZn/ZrO₂+HZSM5 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสองฟังก์ชัน โดยทำการทดสอบที่อุณหภูมิ 210 องศาเซลเซียส ความดัน 10 บาร์ โดยได้ผลิตภัณฑ์ทั้งหมดคือ เมทานอล, ไตเมทิลอีเทอร์, มีเทน, คาร์บอนมอนอกไซด์ และสารประกอบไฮโดรคาร์บอน (C₂H₆, C₃H₈, C₄H₁₀, C₅H₁₂) โดยที่จำนวนสัดส่วนโดยโมลของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เข้าเท่ากับ 0.12





ตัวอย่างการคำนวณ %CO₂ conversion

$$\%CO_2 \text{ conversion} = \frac{y_{CO_2 \rightarrow \text{product}}}{y_{CO_2, \text{input}} (1 - \delta y_{CO_2 \rightarrow \text{product}})} \times 100$$

$$\delta = \frac{(4y_{CH_3OH} + 5y_{CH_4} + 2y_{CO} + 8y_{CH_3OCH_3} + 9y_{C_2H_6} + 13y_{C_3H_8} + 17y_{C_4H_{10}} + 21y_{C_5H_{12}}) - (2y_{CH_3OH} + 3y_{CH_4} + 2y_{CO} + 4y_{CH_3OCH_3} + 5y_{C_2H_6} + 7y_{C_3H_8} + 9y_{C_4H_{10}} + 11y_{C_5H_{12}})}{y_{CH_3OH} + y_{CH_4} + 2y_{CH_3OCH_3} + y_{CO} + 2y_{C_2H_6} + 3y_{C_3H_8} + 4y_{C_4H_{10}} + 5y_{C_5H_{12}}}$$

$$\delta = \frac{4y_{CH_3OH} + 5y_{CH_4} + 4y_{CH_3OCH_3} + 2y_{C_2H_6} + 6y_{C_3H_8} + 8y_{C_4H_{10}} + 10y_{C_5H_{12}}}{y_{CH_3OH} + y_{CH_4} + y_{CO} + 2y_{CH_3OCH_3} + 2y_{C_2H_6} + 3y_{C_3H_8} + 4y_{C_4H_{10}} + 5y_{C_5H_{12}}}$$

$$\delta = \frac{4(0.000125) + 5(0.0002) + 4(0.00018) + 2(7.095E-05) + 6(2.262E-05) + 8(1.5E-06) + 10(0)}{0.000125 + 0.0002 + 2(0.00018) + 0.00051 + 2(7.095E-05) + 3(2.262E-05) + 4(1.5E-06) + 5(0)}$$

$$\delta = \frac{0.00252}{0.00142} = 1.78$$

$$\%CO_2 \text{ conversion} = \frac{y_{CH_3OH} + y_{CH_4} + 2y_{CH_3OCH_3} + y_{CO} + 2y_{C_2H_6} + 3y_{C_3H_8} + 4y_{C_4H_{10}} + 5y_{C_5H_{12}}}{0.12 \left[1 - \delta (y_{CH_3OH} + y_{CH_4} + 2y_{CH_3OCH_3} + y_{CO} + 2y_{C_2H_6} + 3y_{C_3H_8} + 4y_{C_4H_{10}} + 5y_{C_5H_{12}}) \right]} \times 100$$

$$\%CO_2 \text{ conversion} = \frac{0.00142}{0.12 [1 - (1.78 \times 0.00142)]} \times 100$$

$$\%CO_2 \text{ conversion} = 1.186$$

ตัวอย่างการคำนวณ %Selectivity CH_3OCH_3

$$\%SelectivityCH_3OCH_3 = \frac{y_{CH_3OCH_3}}{y_{CO_2 \rightarrow product}} \times 100$$

$$\%SelectivityCH_3OCH_3 = \frac{2y_{CH_3OCH_3}}{y_{CH_3OH} + y_{CH_4} + y_{CO} + 2y_{C_2H_6} + 3y_{C_2H_4} + 4y_{C_2H_2} + 5y_{C_2H_2}} \times 100$$

$$\%SelectivityCH_3OCH_3 = \frac{2(0.00018)}{0.000125 + 0.0002 + 2(0.00018) + 0.00051 + 2(7.095E - 05) + 3(2.262E - 05) + 4(1.5E - 06) + 5(0)} \times 100$$

$$\%SelectivityCH_3OCH_3 = \frac{3.6E - 4}{0.00142} \times 100 = 25.35$$

เปอร์เซ็นต์การเกิดผลได้ของผลิตภัณฑ์ (%Yield)

$$\%YieldCH_3OCH_3 = \frac{\%CO_2 conversion * \%Selectivity}{100}$$

$$\%YieldCH_3OCH_3 = \frac{1.186 \times 25.35}{100} = 0.3$$

ตัวอย่างการคำนวณ Rate of reaction of CH_3OCH_3

$$\text{Rate of reaction of } CH_3OCH_3 = \frac{\%YieldCH_3OCH_3}{100} * 0.00057957 * 60 * 1000 * 46 \text{ (g / kg}_{cat} * h)$$

$$\text{Rate of reaction of } CH_3OCH_3 = \frac{0.3}{100} * 0.00057957 * 60 * 1000 * 46 \text{ (g / kg}_{cat} * h)$$

$$\text{Rate of reaction of } CH_3OCH_3 = 4.8 \text{ g / kg}_{cat} * h$$

ประวัติผู้วิจัย

1. นางสาวสร้อยพิทธา สร้อยสุวรรณ

ตำแหน่ง ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ประจำภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์
มหาวิทยาลัยบูรพา

2. นางสาวแดง แซ่เป้

ตำแหน่ง ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ประจำภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์
มหาวิทยาลัยบูรพา

3. นางสาวจันทรา นาคชिरะตระกูล

ตำแหน่ง รองศาสตราจารย์ ประจำภาควิชาวิศวกรรมอุตสาหการ คณะวิศวกรรมศาสตร์
มหาวิทยาลัยบูรพา

4. นายปฎิภาณ บุญรวม

ตำแหน่งอาจารย์ ประจำภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์
มหาวิทยาลัยบูรพา

บทสรุปสำหรับผู้บริหาร

(Executive Summary)

ข้าพเจ้า ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. สร้อยพัทธา สร้อยสุวรรณ ได้รับทุนสนับสนุนโครงการวิจัยจาก มหาวิทยาลัยบูรพา ประเภทงบประมาณเงินรายได้ จากเงินอุดหนุนรัฐบาล (งบประมาณแผ่นดิน) มหาวิทยาลัยบูรพา โครงการวิจัยเรื่อง การผลิตแหล่งพลังงานสะอาดจากแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (Production of green energy sources from carbon dioxide) รหัสโครงการ ๒๕๖๐A๑๐๘๐๒๑๔๗/สัญญาเลขที่ ๑๖๒/๒๕๖๐ ได้รับงบประมาณรวมทั้งสิ้น ๔๙๐,๐๐๐ บาท (สี่แสนเก้าหมื่นบาทถ้วน) ระยะเวลาดำเนินงาน ๑ ปี (ระหว่าง ๑ ตุลาคม ๒๕๕๙ ถึง ๓๐ กันยายน ๒๕๖๐)

บทคัดย่อ

งานวิจัยครั้งนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ด้วยซีโอไลต์ HZSM5 เพื่อเปรียบเทียบกับซีโอไลต์ปรับปรุง สำหรับการผลิตไดเมทิลอีเทอร์ ด้วยปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน โดยที่ตัวเร่งปฏิกิริยาเตรียมด้วยวิธีเคลือบฝังแบบแห้งโดยไม่ผ่านกระบวนการแคลซิเนชัน เริ่มต้นด้วยการวิเคราะห์ทางเทอร์โมไดนามิกส์ เพื่อหาสถานะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยา จากนั้นทำการทดสอบปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และทำการทดสอบคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา ด้วยวิธีการบีอีที (BET), การทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD), วิธีการคายซับของแอมโมเนียมตามอุณหภูมิที่โปรแกรม (NH₃-TPD) และวิธีการคายซับของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ตามอุณหภูมิที่โปรแกรม (CO₂-TPD) ผลการวิเคราะห์ทางเทอร์โมไดนามิกส์ในช่วงที่ทำการศึกษาความดัน 1 และ 10 บาร์, อุณหภูมิ 100-500 องศาเซลเซียสและอัตราส่วนระหว่าง CO₂:H₂ เท่ากับ 1 : 2, 1 : 3 และ 1 : 4 พบว่า สถานะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์เมทานอลและไดเมทิลอีเทอร์ คือ อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส, ความดัน 10 บาร์และอัตราส่วนของ CO₂ : H₂ = 1 : 4 ผลการทดสอบปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชันของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO₂ และ CuZn/ZrO₂ พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา CuZn/ZrO₂ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์เมทานอลได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO₂ ซึ่งมีอัตราการสังเคราะห์เมทานอลมากที่สุด 12.6 g/kg_{cat}·hr ณ อุณหภูมิ 210 องศาเซลเซียส, ความดัน 10 บาร์ และใช้เวลาในการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยานาน 8 ชั่วโมง ผลการทดสอบปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชันของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZn/ZrO₂ ผสมกับ HZSM5 หรือ K-HZSM5 เพื่อสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา CuZn/ZrO₂+K-HZSM5 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมสำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา CuZn/ZrO₂+HZSM5 ซึ่งให้ผลิตภัณฑ์สารประกอบไฮโดรคาร์บอนเป็นส่วนใหญ่ ทั้งนี้เนื่องจากความแรงของกรดบนผิว K-HZSM5 เกิดอย่างอ่อนๆ ไม่ทำให้เกิดปฏิกิริยาการสลายตัวของเมทานอลหรือไดเมทิลอีเทอร์ เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอน ซึ่งสามารถผลิตไดเมทิลอีเทอร์ได้ 44.68 g/kg_{cat}·hr

ผลิตผล

ผลงานการตีพิมพ์ในงานประชุมวิชาการในระดับนานาชาติ



Symposium 16: Catalyst and Materials Chemistry for Green Environment

Oral Presentation

S16_O9	Catalytic Pyrolysis Process of Pongamia Residual Cake Using Py-GC/MS Natchanok Masawat, Duangduen Atong and Viboon Sricharoenchaikula	388
S16_O10	Heterogeneous catalytic supercritical water gasification of industrial black liquor for H ₂ -rich syngas production Yotwadee Hawangchu, Duangduen Atong and Viboon Sricharoenchaikul	398
S16_O11	Production of hydrogen from methane cracking reaction over Ni-CNTs composite/bimodal porous silica catalysts Chuleehat Sriakkarin, Waleeporn Donphai and Metta Chareonpanich	406
S16_O12	Effect of external magnetic field on adsorption characteristics of CO ₂ over xFe ₂ yCu loaded on MCM-41 mesoporous silica catalysts Wasakon Umchoo, Waleeporn Donphai and Metta Chareonpanich	414
S16_O20	Carbon dioxide hydrogenation over Cu-Zn based catalysts supported on different materials and thermodynamics analysis Winatda Prachumsai, Suwat Pangthaisong, Patipan Bunruam, Chantira Nakvachiratrakul, Dang Saebae, Suttichai Assabumrungrat and Soipatta Soisuwan	422

Carbon dioxide hydrogenation over Cu-Zn based catalysts supported on different materials and thermodynamics analysis

Winatda Prachumsai^{1, a}, Suwat Pangthaisong¹, Patipan Bunruam¹,
Chantra Nakvachiratrakul², Dang Saebae¹, Suttichai Assabumrungrat³ and Soipatta
Soisuwan^{1, b, *}

¹Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Burapha University, Chonburi, 20130, Thailand

²Department of Industrial Engineering, Faculty of Engineering, Burapha University, Chonburi, 20130, Thailand

³Center of Excellence in Catalysis and Catalysis Reaction Engineering, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Chulalongkorn University, Bangkok, 10330, Thailand

*Corresponding Author's E-mail: ^ap.winatda@gmail.com, ^bsoipatta@eng.buu.ac.th

Keywords: CO₂ hydrogenation, Dimethyl ether synthesis, Cu-Zn based catalyst

Abstract.

Thermodynamic equilibria of carbon dioxide hydrogenation for systems composing of single reaction, binary reactions and tertiary reactions were predicted by minimization of Gibb free energy. The operating condition at thermodynamic equilibria was assigned at temperature ranging from 120 to 500 °C under 1, 5 and 10 bar where all components existing were gaseous state. The carbon dioxide methanation is thermodynamically easiest reaction with nearly 100% CH₄ yield and methanation dominates in binary reactions and tertiary reactions system. The conversion of carbon dioxide to methanol and dimethyl ether in binary reactions system thermodynamically preferred to produce dimethyl ether. CO₂ hydrogenation on CuZnZrO₂ and CuZnHZSM5 was tested under 1 bar and temperature ranging from 150 to 210 °C. The experimental results revealed that CuZnZrO₂ catalysts were apparently selective to CH₃OH (>90%) and selectivity of hydrocarbon over CuZnHZSM5 was high up to 81%. CuZnZrO₂ was more active compared to CuZnHZSM5, though surface area was lower. No dimethyl ether was found over both catalysts.

Introduction

During 1750-2018 C.E., carbon dioxide emission has been substantially increased up to 2040±310 Gton. Carbon dioxide emission especially from industries and transportation arising from fossil fuel or biomass combustions can give an impact on global heat accumulation and global warming, respectively. Carbon dioxide capture and storage technologies have been developed to reduce carbon dioxide content and carbon utilization is an interesting topic. The carbon dioxide can convert to valuable molecules by hydrogenation. Products from carbon dioxide hydrogenation can be methane (CH₄), methanol (CH₃OH), dimethyl ether (DME), carbon monoxide (CO) and other long chain hydrocarbon occurring specially on metal or metal oxide catalysts [1].

Methanol synthesis is of interest because it is one of starting materials to produce other valuable chemicals such as formaldehyde, urea, dimethyl carbonate, and dimethyl ether. Dimethyl ether is a clean fuel and it is a synthetic future fuel as diesel substitute because of high cetane number and thermal combustion without sulfur dioxide or soot [2]. Carbon dioxide to methanol was accomplished by hydrogenation over copper-based catalysts i.e. Cu/γ-Al₂O₃ [3], CuO-ZnO-ZrO₂ [4], Cu-ZnO-ZrO₂ (ZCZ)/HZSM and methanol can convert to dimethyl ether via dehydration on acid catalysts [5]. However, carbon dioxide can directly convert to dimethyl ether or indirectly via two-steps reaction i.e. i) methanol synthesis and ii) dehydration. Two reactions were merged to one step, called one-step reaction, via bi-functional catalysts consisting of two functions for methanol synthesis and methanol dehydration [5, 6]. Cu-Zn catalysts supported on different materials, i.e. ZrO₂ and HZSM5, were chosen for testing carbon dioxide hydrogenation. Zirconium dioxide has high thermal and chemical stabilities which can assist Cu-Zn to be well dispersed and subsequently exhibit high reducibility [7, 8]; however, surface chemistry of zirconium dioxide is neutral and plausibly inactive for methanol dehydration. HZSM5 is more superior owing to strong acid sites and higher surface area. Copper-zinc catalysts supported on two different supports were tested to investigate selective products to methanol, dimethyl ether and other products. Since CH₄, CH₃OH and CH₃OCH₃ are possible products from carbon dioxide hydrogenation, thermodynamic equilibria of single reaction systems, binary and tertiary

reactions systems were simulated by Gibb free energy minimization. Methanol and methane produced on Cu-Zn based catalysts were investigated to compare with thermodynamic equilibrium.

Experimental and Method

Catalyst Preparation and Characterization: The Cu-Zn based catalysts were prepared by incipient impregnation method. ZrO₂ (Tosoh) and HZSM-5 (commercial) were used as supports for Cu-Zn catalysts. Copper nitrate tri-hydrate and zinc nitrate hexahydrate were employed as copper and zinc precursors. They were dissolved simultaneously in de-ionized water to obtain weight ratio of Cu to Zn as 9 to 1 and copper-zinc in the catalyst were designated at 10% by weight. Temperature programmed reduction was carried out by thermogravimetric analysis at 5% H₂ mixing in nitrogen gas and operating temperature was ramped to 900°C with heating rate 5°C/min. Decomposition temperature was determined as a temperature of copper-zinc oxide which was reduced by hydrogen.

CO₂ Hydrogenation Testing: 1-gram catalyst was diluted by 4-gram silica and the mixture was mounted to plug flow reactor. Prior to testing CO₂ hydrogenation, the catalyst was reduced under 1/1 H₂/N₂ at 300°C for 4 hours. CO₂ hydrogenation was carried out at 150, 180 and 210°C under 1 bar. Volumetric flow rate of CO₂/H₂/N₂ was at 14/58/48 ml/min. The influent and effluent streams from fixed bed reactor were interpreted by gas chromatography equipped with Molecular Sieve column and a column for long chain hydrocarbon separation. Carbon dioxide and methane were detected by Thermal Conductivity Detector (TCD) and Flame Ionization Detector (FID), respectively. Methanol and dimethyl ether were interpreted by manually injected gas chromatography equipped with PorapLOT Q-HT column operating from 40 to 80°C with heating rate at 10 °C/min.

Gibb free energy minimization: Gibb free energy minimization of thermodynamic equilibrium was calculated by ASPEN PLUS program using Gibb Free Energy Minimization Reactor. Operating condition for simulation was ranged from temperature of 90 to 500°C under 1, 5 and 10 bar. Molar flow rate of CO₂/H₂ was determined at 1:2, 1:3 and 1:4. Single reaction system and binary and tertiary reactions system were simulated at given conditions. Details are shown in Table 1. The results acquired by ASPEN PLUS was used to determine %CO₂ conversion, %product selectivity and %yield at thermodynamic equilibrium.

Table 1: Condition for Gibb Minimization by ASPEN PLUS

System	Products	Reactions	ΔH_R^0 (kJ mol ⁻¹)
Single reaction	CH ₄	CO ₂ (g)+ 4H ₂ (g) → CH ₄ (g)+ 2H ₂ O(g) (1)	-165
	CH ₃ OH	CO ₂ (g)+ 3H ₂ (g) →CH ₃ OH(g)+ H ₂ O(g) (2)	-49.1
	CH ₃ OCH ₃	2CO ₂ (g)+ 6H ₂ (g) → CH ₃ OCH ₃ (g)+ 3H ₂ O(g) (3)	-61.3
Binary reactions	CH ₄ +CH ₃ OH	(1) + (2)	-
	CH ₄ +CH ₃ OCH ₃	(1) + (3)	-
	CH ₃ OH +CH ₃ OCH ₃	(2) + (3)	-
Tertiary reactions	CH ₄ +CH ₃ OH +CH ₃ OCH ₃	(1) + (2) + (3)	-

Results and Discussions

Thermodynamic Analysis of Single Reactions and Binary Reactions and Tertiary Reactions Systems

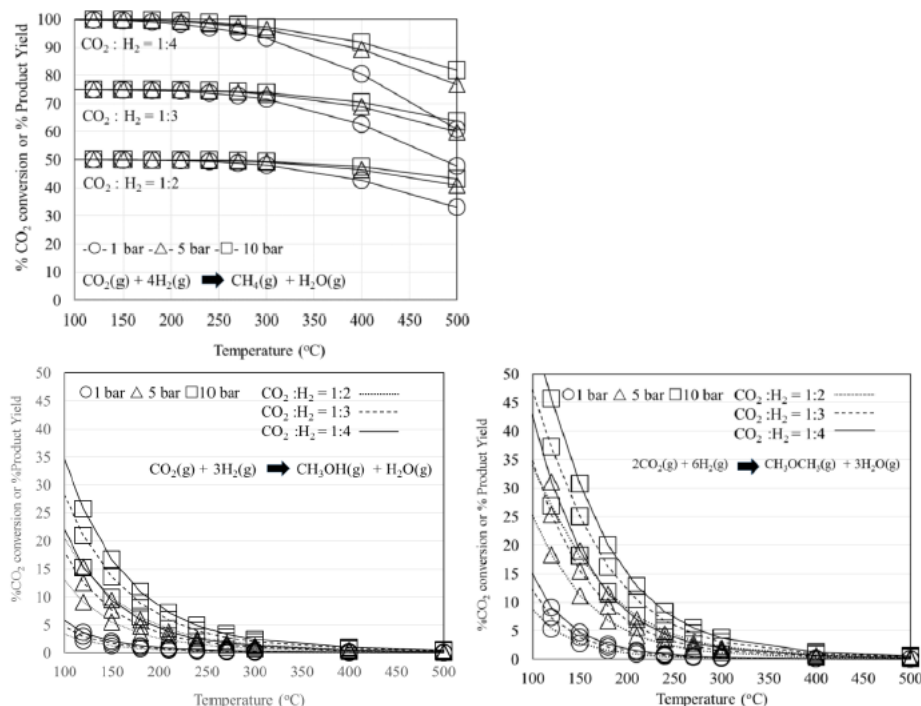


Fig.1 %CO₂ conversion and %product yield for single reaction system i.e. CH₄, CH₃OH, and CH₃OCH₃

These reactions reached thermodynamic equilibrium at minimum Gibb free energy. The hydrogenation of CO₂ to CH₄ was the thermodynamically easiest reaction with nearly 100% CH₄ yield at low temperature region (100 to 300 °C with stoichiometric ratio of 1:4 CO₂/H₂). The conversion absolutely relies on hydrogen concentration. Limitation of hydrogen concentration representing as CO₂:H₂ ratio at 1:3 or 1:2 diminishes %CO₂ conversion and %CH₄ yield, respectively and lower yield is obtained during increasing temperature owing to exothermic methanation of carbon dioxide. The carbon dioxide methanation is apparently dependent on pressure while increasing temperature from 300 °C to 500 °C as shown in Figure 1. The hydrogenations of carbon dioxide to CH₃OH or CH₃OCH₃ are preferable at high hydrogen concentrations to low concentrations, but it seems to be insignificant under atmospheric pressure while it is more apparent under increasing pressure. %CO₂ conversion at thermodynamic equilibrium of hydrogenation to CH₃OH or CH₃OCH₃ is far less 100%, even operating at CO₂/H₂ stoichiometric ratio. The conversion of CO₂ to methanol is high up to 35% under given conditions while conversion to dimethyl ether is easier and it gives %CO₂ conversion and dimethyl ether yield up to 60%. The binary reactions system which produced CH₄ and others molecules possessed %CO₂ conversions at different temperature and pressure similarly to conversions of carbon dioxide to CH₄ in single reaction system. The methanation dominated other reactions competing in binary or tertiary reactions system, while conversion of carbon dioxide to CH₃OH and CH₃OCH₃ in binary reactions gave %CO₂ conversion as same as single system of CH₃OCH₃ synthesis. The

competition between CH_3OH and CH_3OCH_3 synthesis reaching to thermodynamic equilibrium was governed by dimethyl ether route.

The methanol yields of single reaction, binary reactions and tertiary reactions systems are shown in Figure 2. The single reaction system for methanol synthesis possessed the maximum yield of methanol at 35% in comparison with other systems while as binary reactions system (CH_3OH and CH_3OCH_3) gave the maximum yield of methanol only at 4.25% at 100°C and 10 bar which was much lower than that of dimethyl ether, emphasizing that dimethyl ether synthesis dominated in this binary reactions system. Methanol occurred very minimally for binary reactions and tertiary reactions systems producing methane. The methanol content increased marginally in temperature region ranging from 300 °C to 500°C as represented by % CH_3OH yield in Figure 2, while carbon dioxide methanation decreased slightly. Dimethyl ether yields at single reaction thermodynamic equilibrium did not alter from the yield obtaining from binary reactions of CH_3OH and CH_3OCH_3 , but it was changed considerably when dimethyl ether occurred together with methane in binary reactions and tertiary reactions systems in Figure 3. Although dimethyl ether was formed more easily in comparison with methanol at thermodynamic equilibrium, it should note that carbon dioxide hydrogenation yielded methanol over dimethyl ether in the tertiary reactions system.

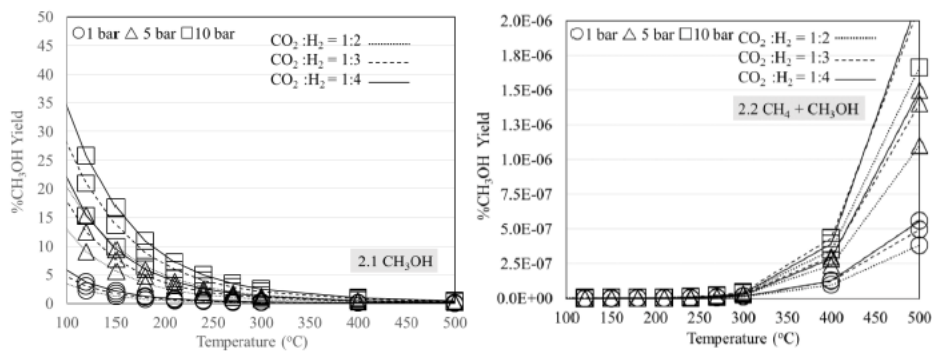


Fig.2 %yield of methanol from (2.1) single reaction system and (2.2) $\text{CH}_4 + \text{CH}_3\text{OH}$ system

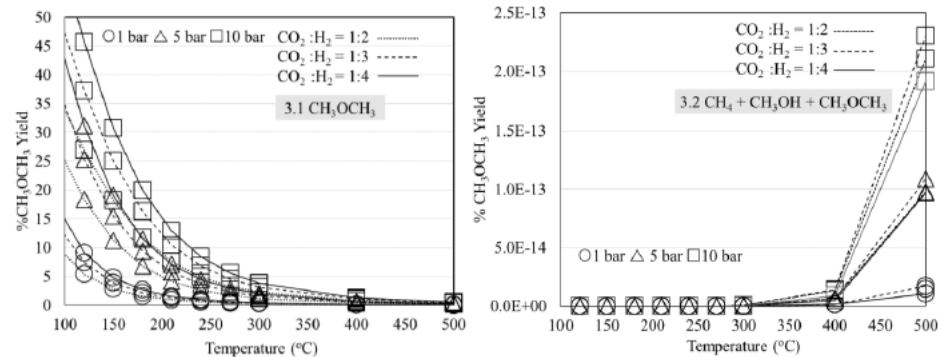


Fig. 3 %yield of dimethyl ether from (3.1) single reaction system and (3.2) tertiary reactions system

Thermogravimetric Analysis of Catalysts

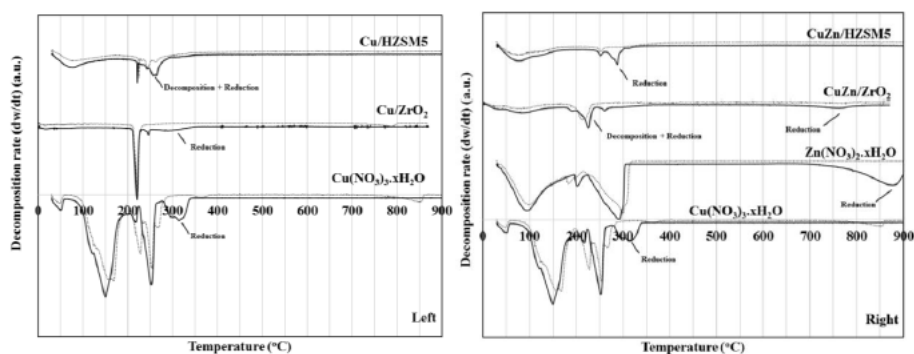


Fig.4 weight decomposition of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ and Cu/ZrO_2 , $\text{Cu}/\text{HZSM5}$, CuZn/ZrO_2 and $\text{CuZn}/\text{HZSM5}$ (---- N_2 , ——— H_2)

Thermogravimetric analysis under nitrogen and hydrogen gases reveals temperature which catalysts decomposed under nitrogen and was reduced under hydrogen. The catalysts were prepared by nitrate salt precursors without calcination, so peaks occurring similarly at temperature under both nitrogen and hydrogen gases were identified as decomposition temperature, while as reduction temperature was assigned when decomposed weight was occurred only under hydrogen. The weight decomposed approximately at 300°C was attributed to a reduction peak of copper oxide occurring from copper-nitrate-salt decomposition under hydrogen in Figure 4 (left and right) while Cu/ZrO_2 gave small broad peak of reduction approximately at 300°C similarly. Decomposition and reduction peak of $\text{Cu}/\text{HZSM5}$ occurred at lower temperature 250°C possibly owing to well-dispersed precursor particles on high-surface-area HZSM5 giving suitable precursor-support interaction to be more easily reduced. Zinc nitrate existing in HZSM5-composed catalyst shifted reduction temperature to 300°C as shown in Figure 4, while copper and zinc nitrate existing in ZrO_2 decomposed at temperature as same as copper nitrate existing in ZrO_2 and both catalysts gave small peaks of reduction temperature identically at 250 to 260°C

CO_2 Hydrogenation to methanol and methane

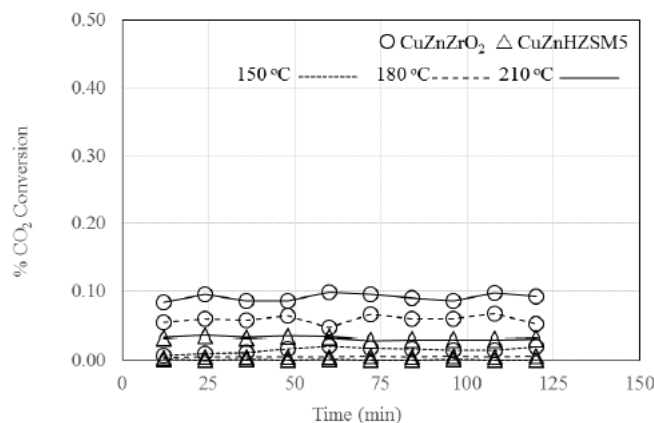


Fig.5 % CO₂ conversion on CuZnZrO₂ and CuZnHZSM5 at 150, 180 and 210 °C under 1bar

%CO₂ conversion on CuZnZrO₂ and CuZnHZSM5 under 1 bar were varied at different temperature 150, 180 and 210°C as shown in Figure 5. Conversions on both catalysts increased while increasing temperature, although CO₂ was changed to products minimally under 1 bar and CuZnZrO₂ exhibited %CO₂ conversion higher than CuZnHZSM5, although surface area was totally lower. Products were selective to methanol and methane as show in Table 1. CuZnZrO₂ catalyst were highly selective to CH₃OH from 150 to 210 °C, while major products on CuZnHZSM5 catalyst were selective to methane increasingly from 150 to 210 °C and it was possible because of acidity on catalyst surface arising from intrinsic property of HZSM5 [9,10]. Dissociation to hydrogen atoms is activated at high temperature especially on acidic catalysts as well as hydrogenation can occur rapidly to form long chain hydrocarbon at high temperature.

Table 1: Rates of CH₃OH and CH₄ synthesis and % product selectivity

Catalyst	Temperature (°C)	Selectivity		CH ₃ OH synthesis (g min ⁻¹ kg cat ⁻¹)	CO ₂ Methanation (g min ⁻¹ kg cat ⁻¹)
		CH ₃ OH	CH ₄		
CuZnZrO ₂	150	99.1	0.9	0.17	6.9 × 10 ⁻⁴
	180	99.3	0.7	0.65	21.7 × 10 ⁻⁴
	210	98.5	1.5	1.01	78.7 × 10 ⁻⁴
CuZnHZSM5	150	82.1	17.9	0.00895	9.8 × 10 ⁻⁴
	180	30.5	69.5	0.01477	201.9 × 10 ⁻⁴
	210	11.7	81.3	0.04113	1577.7 × 10 ⁻⁴

CuZnZrO₂ was highly selective to produce methanol and %CO₂ conversion to methanol increased on CuZnZrO₂ while increasing temperature, though methanol synthesis is exothermic reaction. %CO₂ conversion to methanol and methane compared to %conversion to methanol and methane at thermodynamics equilibrium in single reaction system are shown in Figure 6. The rates of methanol and methane produced over catalysts are reported in Table 1.

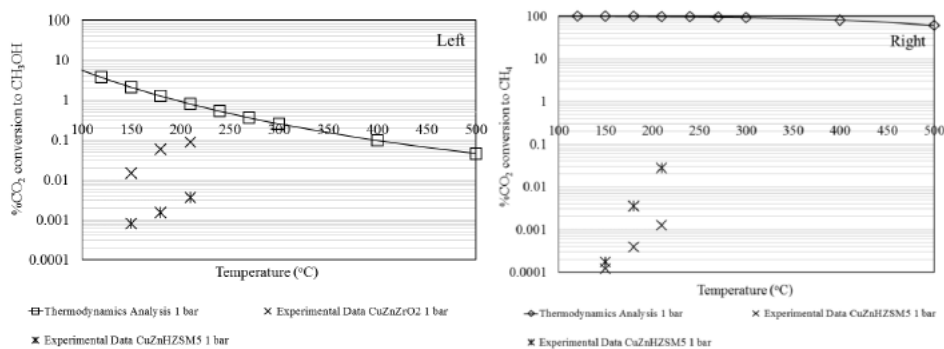


Fig.6 % CH₃OH and CH₄ yield at thermodynamic equilibrium of single reactions system and experimental results

Conclusions

The carbon dioxide methanation is thermodynamically easiest reaction with nearly 100% CH₄ yield and methanation dominates in binary reactions and tertiary reactions system. The conversion of carbon dioxide to methanol and dimethyl ether in binary reactions system thermodynamically preferred to produce dimethyl ether. Reduction temperature of catalyst prepared by nitrate salt precursors on ZrO₂ and HZSM5 are found to be lower than reduction temperature of copper nitrate, so as to the catalysts were reduced at 300°C for 4 hours prior to testing CO₂ hydrogenation. CuZnZrO₂ catalysts were apparently selective to CH₃OH (>90%) and selectivity of hydrocarbon content over CuZnHZSM5 was high up to 18 -81% in the temperature ranging from 150 to 210 °C. No dimethyl ether was found over both catalysts.

Acknowledgements

The authors would like to give their gratitude to National Research Council of Thailand and Burapha University for their financial support Grant No. 162/2560, Chulalongkorn University and Thailand Research Fund for Grant No. DPG5880003.

References

- [1] G. Bonura, M. Cordaro, C. Cannilla, A. Mezzapi, L. Spadaro, F. Arena, F. Frusteri, Catalytic behavior of a bifunctional system for the one step synthesis of DME by CO₂ hydrogenation, *Catal. Today*, 228 (2014) 51 - 57
- [2] R. Raudaskoski, E. Turpeinen, R. Lenkkeri, E. Pongrácz, R.L. Keiski, Catalytic activation of CO₂ : Use of secondary CO₂ for the production of synthesis gas and for methanol synthesis over copper-based zirconia-containing catalysts, *Catal. Today* 144 (3-4) (2009) 318 -323
H. Ren, C.H. Xu, H.Y. Zhao, Y.X. Wa, J. Liu, J. Y. Liu, Methanol synthesis from CO₂ hydrogenation over Cu/g-Al₂O₃ catalysts modified by ZnO, ZrO₂ and MgO. *J. Ind. Eng. Chem.*, 28 (2015) 61–267
- [3] T. Witoon, N. Kachaban, W. Donphai, P. Kidkhunthod, K. Faungnawakij, M. Chareonpanich, Jumrus Limtrakul, Tuning of catalytic CO₂ hydrogenation by changing composition. *Energy Conversion and Management*, 118 (2016) 21-31
- [5] F.S. Ramos, A.M. Duarte de Farias, L.E.P. Borges, J.L. Monteiro, M.A. Fraga, E.F. Sousa-Aguiar, L.G. Appel, Role of dehydration catalyst acid properties on one-step DME synthesis over physical mixtures. *Catal. Today*, 101 (2005) 39-44
- [6] J. Abu-Dahrieh, D. Rooney, A. Goguet, Y. Saih, Activity and deactivation studies for direct dimethyl ether synthesis using CuO-ZnO-Al₂O₃ with NH₄ZSM-5, HZSM-5 or γ-Al₂O₃. *Chem. Eng. J.*, 203 (2012) 201-211.
- [7] F. Arena, K. Barbera, G. Italiano, G. Bonura, L. Spadaro, F. Frusteri, Synthesis, characterization and activity pattern of Cu-ZnO/ZrO₂ catalysts in the hydrogenation of carbon dioxide to methanol. *J. Catal.* 249 (2007) 185 – 194.
- [8] G. Huang, B.J. Liaw, C.-J. Jhang, Y.-Z. Chen, Steam reforming of methanol over CuO/ZnO/CeO₂/ZrO₂/Al₂O₃ catalysts. *Appl. Catal. A: General* 358 (2009) 7-12
- [9] F. Frusteri, M. Cordaro, C. Cannilla, G. Bonura, Multifunctionality of Cu-ZnO-ZrO₂/HZSM5 catalysts for one-step CO₂-to-DME hydrogenation reaction. *Appl. Catal. B: Environ.* 162 (2015) 57-65
- [10] M. Fujiwara, T. Satake, K. Shiokawa, H. Sakurai, CO₂ hydrogenation for C₂₊ hydrocarbon synthesis over composite catalyst using surface modified HB zeolite. *Appl. Catal. B: Environ.* 179 (2015) 37-43
- [11] A. Swapnesh, V. C. Srivastava, I.D. Mall, Comparative study on thermodynamic analysis of CO₂ Utilization Reactions. *Chem. Eng. Tech.* 37 (2014) 1-14



Contents lists available at ScienceDirect

Energy Conversion and Management

journal homepage: www.elsevier.com/locate/enconman

Exergoeconomics of hydrogen production from biomass air-steam gasification with methane co-feeding

Teeranun Nakyai^a, Suthida Authayanun^b, Yaneeporn Patcharavorachot^c, Amornchai Arpornwichanop^d, Suttichai Assabumrungrat^e, Dang Saebea^{a,*}^a Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Burapha University, Chonburi 20131, Thailand^b Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Srinakharinwirot University, Nakorn Nayok 26120, Thailand^c School of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand^d Computational Process Engineering, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand^e Center of Excellence in Catalysis and Catalytic Reaction Engineering, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand

ARTICLE INFO

Article history:

Received 20 December 2016

Received in revised form 14 February 2017

Accepted 1 March 2017

Keywords:

Biomass

Air-steam gasification

Exergy

Exergoeconomic

Methane co-feeding

ABSTRACT

Biomass is one of the most promising energy sources for hydrogen production. However, biomass gasification has a low hydrogen content in the producer gas. To increase the hydrogen yield, the co-feeding of methane into biomass gasification is proposed in this study. The type of gasifying agent is a key factor in the determination of the content of the hydrogen product. To compare the designs and find the best performance criteria of a process, not only energy and exergy analyses but also a cost analysis of the process should be investigated. In the present study, the effects of various types of gasifying agent, i.e., air and both steam and air, for the biomass gasification with/without methane co-feeding are investigated through an exergoeconomic analysis. It is observed that the air-steam used as an agent achieves high energy and exergy efficiency. Methane co-feeding can improve the energy and exergy efficiency. In exergoeconomic analysis, the specific exergy cost (SPECO) method is applied to investigate the unit cost of hydrogen. The economic reveal that the biomass gasification using air-steam as an agent with methane co-feeding also presented the lowest unit hydrogen cost of 2.69 \$/kg. The unit exergy cost of hydrogen is 0.068 \$/kWh.

© 2017 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

The consumption of fuels and chemicals continuously grows. Hydrogen plays an important role in the chemical industry as a fuel and chemical reactant due to its high energy density and low emission [1–3]. Most synthesis gas is produced from fossil sources. The combustion of fossil fuel leads to environmental problems such as the greenhouse effect and air pollution [4–6]. Additionally, fossil sources are limited in quantity. To develop sustainable strategies for energy production, renewable resources have been investigated as substitutes for fossil sources [7]. Biomass has been considered to be an alternative fuel for hydrogen production because it is an organic material that comes from various green sources including agricultural residues and waste from industrial production processes [8,9]. Although conversion biomass into fuels releases carbon dioxide in the atmosphere, biomass utilization is carbon

dioxide neutral due to growth of the crops taking carbon dioxide out of the atmosphere.

Biomass can be converted to synthesis gas via a gasification process. The main challenges regarding large-scale biomass gasification are the low hydrogen content in the synthesis gas product and the high energy input required. The quality of the hydrogen content in the syngas depends upon the type of biomass used, the gasifier reactor, gasifying agent, and operating condition of the gasifier. To increase the hydrogen content and reduce the tar content in the fuel gas, preheating of the gasification agent was proposed in publications [10,11].

The most common gasifying agent is air because of its abundance and inexpensiveness. However, the large proportion of inert nitrogen gas in ambient air directly causes the low quality, with a higher heating value (HHV) of 4–6 MJ per cubic metre at standard temperature and pressure (m³ stp; 25 °C, 1 atm). Furthermore, the use of air as a gasification agent obtains low hydrogen content of the product gas. The gas product from biomass gasification with pure oxygen has a higher product gas quality than that with air (HHV = 10–15 MJ/m³ stp.), but the separation cost of pure oxygen

* Corresponding author.

E-mail address: dangs@eng.buu.ac.th (D. Saebea).

exergetic efficiencies of the system are improved. In addition, as mention before, the operation of the biomass with air-steam as agent with methane co-feeding in the large scale process similar to reforming of natural gas may reduce the hydrogen production cost.

5. Conclusions

The hydrogen production from biomass gasification using different gasifying agent and adding methane as co-feeding studied through energy, exergy, and economic analysis has been presented. The effects of the operating parameters of biomass gasification without methane co-feeding i.e., preheating temperature, equivalence ratio, and steam to biomass, were studied in the first part. The simulation results showed that increasing the preheating temperature of the gasification agent and fuel can positively affect the hydrogen product. The equivalence ratio (ER) is affected to biomass gasification process comprising syngas compositions. High ER leads to decrease in the hydrogen yield of product gas. Additionally, the hydrogen content in syngas can be enhanced with adding steam to the biomass gasification. However, the excessive steam results in the dilution of syngas product. Considering the effect of using methane co-feeding, the addition of methane to the air-steam biomass gasification can raise the hydrogen yield and steam to the gasifier requires higher energy input, the air-steam biomass gasification with methane co-feeding achieves the highest energy and exergy efficiencies of product gas at 87.14% and 71.80%, respectively.

Considering the overall system, the overall energy and exergy efficiencies in case of the air-steam biomass gasification with methane co-feeding are also higher than other cases. It has been shown that the increment of hydrogen yield in case of adding methane and steam into the biomass gasification has significant impact on the increase in the energy and exergy efficiencies in spite of higher energy input. In the exergoeconomic analysis, the SPECO method was obtained to estimate the unit cost of hydrogen. According to the results of hydrogen unit cost, the air-steam biomass gasification with methane co-feeding provides the lowest hydrogen production cost of 2.69 \$/kg which is practically application in the area of hydrogen production. Moreover, the hydrogen unit cost of the biomass air-steam gasification with methane co-feeding is lower than that of the steam reforming of natural gas in the small scale which is the conventional process of hydrogen production. Therefore, the air-steam biomass gasification with methane co-feeding is an attractive process for the hydrogen production.

Acknowledgements

The authors would like to express their gratitude for financial support from Burapha University (No. 152/2559) and the Thailand Research Fund (No. DPG5880003).

References

- [1] Chum HL, Overend RP. Biomass and renewable fuels. *Fuel Process Technol* 2001;71:187–95.
- [2] Panagiotopoulos IA, Karaoglou LS, Koullas DP, Bakker RR, Claassen PAM, Koulios EG. Technical suitability mapping of feedstocks for biological hydrogen production. *J Clean Prod* 2015;102:521–8.
- [3] Abuşoğlu A, Demir S, Ozahi E. Energy and economic analyses of models developed for sustainable hydrogen production from biogas-based electricity and sewage sludge. *Int J Hydrogen Energy* 2016;41:13426–35.
- [4] Nguyen TL, Hermansen JE, Nielsen RG. Environmental assessment of gasification technology for biomass conversion to energy in comparison with other alternatives: the case of wheat straw. *J Clean Prod* 2013;53:138–48.
- [5] Rahman MM, Mostafiz SB, Paatero JV, Lahdelma R. Extension of energy crops on surplus agricultural lands: a potentially viable option in developing countries while fossil fuel reserves are diminishing. *Renew Sustain Energy* 2014;29:108–19.
- [6] Zhang L, Xu C, Champagne P. Overview of recent advances in thermo-chemical conversion of biomass. *Energy Convers Manage* 2010;51:969–82.
- [7] Sharma S, Sheth PN. Air-steam biomass gasification: experiments, modeling and simulation. *Energy Convers Manage* 2016;110:307–18.
- [8] Caputo AC, Palumbo M, Pelagaggi PM, Scacchia F. Economics of biomass energy utilization in combustion and gasification plants: effects of logistic variables. *Biomass Bioenergy* 2005;28:35–51.
- [9] Tozlu A, Ozahi E, Abuşoğlu A. Waste to energy technologies for municipal solid waste management in Gaziantep. *Renew Sustain Energy Rev* 2016;54:809–15.
- [10] Skoulou VK, Efthymio K, Stylianou A, Yang W, Zabaniotou A. Effect of biomass leaching on H₂ production, ash and tar behavior during high temperature steam gasification (HTSG) process. *Int J Hydrogen Energy* 2009;34(14):5666–73.
- [11] Guangul FM, Sulaiman SA, Ramli A. Gasifier selection, design and gasification of oil palm fronds with preheated and unheated gasifying air. *Bioresour Technol* 2012;126:224–32.
- [12] Li XT, Grace JR, Lim CJ, Watkinson AP, Chen HP, Kim JR. Biomass gasification in a circulating fluidized bed. *Biomass Bioenergy* 2004;26(2):171–93.
- [13] Parthasarathy P, Narayanan KS. Hydrogen production from steam gasification of Biomass: influence of process parameters on hydrogen yield – a review. *Renew Energy* 2014;69:570–9.
- [14] Aaron WP, Erica LJ, Jeni C, Alan WW. Co-processing methane in high temperature steam gasification of biomass. *Bioresour Technol* 2012;128:553–9.
- [15] Pantaleo AM, Camporeale S, Shah N. Natural gas-biomass dual fuelled microturbines: comparison of operating strategies in the Italian Residential Sector. *Appl Therm Eng* 2014;71(2):686–96.
- [16] Wang J, Tianzhi M, Jun S, Hongguang J. Modeling and performance analysis of CCHP (Combined Cooling, Heating and Power) system based on co-firing of natural gas and biomass gasification gas. *Energy* 2015;93:801–15.
- [17] Ometto AR, Roma WNL. Atmospheric impacts of the life cycle emissions of fuel ethanol in Brazil: based on chemical exergy. *J Clean Prod* 2010;18(1):71–6.
- [18] Iribarren D, Susmozas A, Petrakopoulou F, Dufour J. Environmental and exergetic evaluation of hydrogen production via lignocellulosic biomass gasification. *J Clean Prod* 2014;69:165–75.
- [19] Hosseini M, Dincer I, Rosen MA. Steam and air fed biomass gasification: comparisons based on energy and exergy. *Int J Hydrogen Energy* 2012;37(21):16446–52.
- [20] Zhang Y, Li B, Li H, Liu H. Thermodynamic evaluation of biomass gasification with air in autothermal gasifiers. *Thermochim Acta* 2011;519(1–2):65–71.
- [21] Abudala A, Dincer I, Naterer GF. Exergy analysis of hydrogen production from biomass gasification. *Int J Hydrogen Energy* 2010;35:4981–90.
- [22] Zhang Y, Zhao Y, Gao X, Li B, Huang J. Energy and exergy analyses of syngas produced from rice husk gasification in an entrained flow reactor. *J Clean Prod* 2015;95:273–80.
- [23] Loha C, Chattopadhyay H, Chatterjee PK. Thermodynamic analysis of hydrogen rich synthetic gas generation from fluidized bed gasification of rice husk. *Energy* 2011;36:4063–71.
- [24] Lazzaretto A, Tsatsaronis G. SPECO: a systematic and general methodology for calculating efficiencies and costs in thermal systems. *Energy* 2006;31:1257–89.
- [25] Lv P, Yuan Z, Ma L, Wu C, Chen Y, Zhu J. Hydrogen-rich gas production from biomass air and oxygen/steam gasification in a downdraft gasifier. *Renew Energy* 2007;32(13):2173–85.
- [26] Abudala A, Dincer I. Exergoeconomic analysis of a hybrid system based on steam biomass gasification products for hydrogen production. *Int J Hydrogen Energy* 2011;36:12780–93.
- [27] Kalinci Y, Hepbasli A, Dincer I. Exergoeconomic analysis and performance assessment of hydrogen and power production using different gasification systems. *Fuel* 2012;102:187–98.
- [28] Jayah TH, Aye L, Fuller RJ, Stewart DF. Computer simulation of a downdraft wood gasifier for tea drying. *Biomass Bioenergy* 2003;25:459–69.
- [29] Zhang X, Li H, Liu L, Zeng R, Zhang G. Analysis of a feasible trigeneration system taking solar energy and biomass as co-feeds. *Energy Convers Manage* 2016;122:74–84.
- [30] Naveed R, Ashraf A, Naveed S, Malik A. Simulation of hybrid biomass gasification Using Aspen plus: a comparative performance analysis for food, municipal solid and poultry waste. *Biomass Bioenergy* 2011;35:3962–9.
- [31] Tapasvi D, Kempegowda RS, Tran KQ, Skreiberg O, Gronli M. A simulation study on the torrefied biomass gasification. *Energy Convers Manage* 2015;90:446–57.
- [32] Zhang Y, Li B, Li H, Zhang B. Exergy analysis of biomass utilization via steam gasification and partial oxidation. *Thermochim Acta* 2012;538:21–8.
- [33] Cengel YA, Boles MA. *Thermodynamics: an engineering approach*. 6th ed. New York: Mc Graw Hill Companies, Inc.; 2008.
- [34] Szargut J, Morris DR, Stewart FR. *Exergy analysis of thermal, chemical, and metallurgical processes*. 1st ed. Edwards Brothers, Inc.; 1988.
- [35] Bilgen S, Kaygusuz K, Sari A. Second law analysis of various types of coal and woody biomass in Turkey. *Energy Source* 2004;26(11):1083–94.
- [36] Wang J, Mao T. Cost allocation and sensitivity analysis of multi-products from biomass gasification combined cooling heating and power system based on

*เนื่องจากทุนนี้เป็นทุนต่อเนื่องจากงบประมาณปี 2559 จึงได้เขียนตามสัญญาทุน เลขที่สัญญา 152/2559 *

ข้อเสนอแนะ

- งานวิจัยนี้สามารถนำไปใช้เป็นข้อมูลพื้นฐานและประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรม ตัวเร่งปฏิกิริยาจากผลงานวิจัยนี้ คือ CuZn/ZrO_2 สามารถนำไปใช้ผลิตเมทานอลได้ดีในช่วงอุณหภูมิต่ำ หากเพิ่มอุณหภูมิตัวเร่งปฏิกิริยาจะเลือกเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ จากปฏิกิริยา Reverse water gas shift ซึ่งเป็นองค์ประกอบของแก๊สสังเคราะห์สามารถใช้เป็นสารตั้งต้นสำหรับปฏิกิริยาอื่นๆ

- การพัฒนาต่อจากงานวิจัยนี้ เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยา CuZn/ZrO_2 มีความสามารถในการเลือกเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ การผสมตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ให้เป็นผลิตภัณฑ์ที่มีมูลค่า จึงเป็นการทดลองที่ควรดำเนินการต่อไปในอนาคต