

นายอาทิตย์ กองแก้ว : การพัฒนาและจำลองกระบวนการผลิตเชื้อเพลิงเอทานอลและการประยุกต์ใช้ในระบบเอสเทอริฟิเคชันของกรดซักซินิกควบคู่กับการแยกไอผ่านเยื่อแผ่น (PROCESS DEVELOPMENT AND SIMULATION OF FUEL-ETHANOL PRODUCTION AND APPLICATION IN VAPOR PERMEATION-ASSIST ESTERIFICATION OF SUCCINIC ACID) อาจารย์ที่ปรึกษา : รองศาสตราจารย์ ดร.อภิชาติ บุญทาวัน, 219 หน้า.

วัตถุประสงค์ของการศึกษาในครั้งนี้คือการพัฒนาและจำลองระบบการผลิตเชื้อเพลิงเอทานอล ได้แก่ กระบวนการหมัก การกลั่น และการแยกน้ำ และนำไปประยุกต์ใช้ในระบบเอสเทอริฟิเคชันของกรดซักซินิกควบคู่กับการแยกไอผ่านเยื่อแผ่น ในระบบการหมักควบคู่การกลั่นแบบกะ และหมักควบคู่การกลั่นแบบเติมเป็นระยะ พบว่า กระบวนการหมักควบคู่การกลั่นช่วยลดผลกระทบที่เกิดจากการยั้งยั้งโดยสารผลิตภัณฑ์ เนื่องจากเอทานอลซึ่งเป็นสารยับยั้งการเจริญของยีสต์ ถูกนำออกในช่วงเวลาของการหมัก โดยพบยีสต์ที่มีชีวิตมากถึงร้อยละ 60 ในน้ำหมักหลังกระบวนการหมัก และจากผลการทดลองของกระบวนการหมักควบคู่การกลั่นแบบทำซ้ำ พบว่า เอทานอลที่หมักได้จะถูกดึงออกอย่างต่อเนื่อง มีอัตราการกลั่นที่ 10.2 กรัมต่อชั่วโมง และมีความเข้มข้นของเอทานอลประมาณร้อยละ 80 โดยกระบวนการหมักดังกล่าวสามารถทำซ้ำได้ถึง 8 รอบ และได้เอทานอลมากถึง 1200 กรัม ระบบการหมักดังกล่าวได้นำไปทำการจำลองในระบบการหมักควบคู่การกลั่นแบบต่อเนื่องในถังหมักขนาด 200 ลิตร พบว่า ร้อยละ 82 ของเอทานอลถูกผลิตที่ 18.5 ลิตร ต่อวัน จากผลการคำนวณต้นทุนการผลิต พบว่า ต้นทุนการผลิตของเอทานอลด้วยวิธีดังกล่าวอยู่ที่ 27.50 บาทต่อลิตร ในการปรับปรุงระบบ พบว่า ต้นทุนการผลิตลดลงอยู่ที่ 19.25 บาทต่อลิตร ระบบการกลั่นประสิทธิภาพสูงขนาดเล็กซึ่งออกแบบและผลิตเองได้ถูกนำมาประยุกต์ใช้ โดยระบบดังกล่าวสามารถกลั่นเอทานอลที่มีความบริสุทธิ์มากถึงร้อยละ 93 จากสารตั้งต้นที่มีปริมาณเอทานอลแตกต่างกัน จากผลการจำลองพบว่า ระบบดังกล่าวสามารถผลิตเอทานอลที่มีความบริสุทธิ์ร้อยละ 90 และมีอัตราการกลั่นที่ 6.99 มิลลิลิตรต่อนาที และในส่วนของน้ำทิ้งมีปริมาณเอทานอลที่ร้อยละ 7 เมื่อทำการจำลองระบบโดยใช้โปรแกรมคอมพิวเตอร์

ในส่วน of ระบบการผลิตเอทานอลใรน้ำ เมมเบรนชนิดซีโอไลต์ซึ่งเป็นเยื่อแผ่นที่ใช้ในกระบวนการทำบริสุทธิ์ของน้ำถูกผลิต โดยใช้ซีจีเอ็มกลายเป็นแหล่งซิลิกาเปรียบเทียบกับการใช้ซิลิกาจากสารเคมี ผลการทดลองพบว่า การล่อผลึกแบบจุ่มให้ปริมาณฟลักซ์ และสัมประสิทธิ์การแยกที่สูงที่สุด คือสามารถแยกน้ำออกได้ที่ร้อยละ 92 และมีค่าฟลักซ์และสัมประสิทธิ์การแยกที่ 0.6 กิโลกรัมต่อลิตรต่อชั่วโมงและ 218 ตามลำดับ เมมเบรนที่สังเคราะห์ได้ถูกนำมาศึกษาในทางจุลศาสตร์โดยใช้แบบจำลองทางคณิตศาสตร์เปรียบเทียบกับเมมเบรนสำหรับแยกน้ำที่ได้จากท้องตลาด พบว่า ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของเอทานอลและน้ำของเมมเบรนเซรามิกมีค่าเท่ากับ 2.5×10^{-9} และ 4.52×10^{-6} โมลต่อวินาทีต่อตารางเมตรตามลำดับ จากผลการคำนวณสรุปได้ว่าค่าพารามิเตอร์ของการแยกซึ่ง

ได้แก่ฟลักซ์และสัมประสิทธิ์การแยกของทั้งจากการคำนวณทางทฤษฎี และจากการทดลองมีค่าที่ค่อนข้างสอดคล้องกัน จากผลการนำค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ไปประยุกต์ใช้กับการจำลองการกำจัดน้ำของเอทานอล พบว่า 23.45 กิโลกรัมของ เอทานอลที่ได้มีความบริสุทธิ์ที่ร้อยละ 97.99 ได้ถูกผลิตขึ้น และจากการคำนวณพบว่าต้องใช้แท่งเซรามิกเมมเบรน 16 แท่งเพื่อให้ได้เอทานอลใรน้ำที่ความเข้มข้นร้อยละ 99.5

ในส่วนของการบวนการเอสเทอร์ฟิเคชัน แบบจำลองของการผลิตเอทานอลใรน้ำได้ถูกนำมาประยุกต์ใช้ในกระบวนการเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดซัคซินิกกับเอทานอล ค่าพารามิเตอร์ได้แก่ ค่าคงที่ปฏิกิริยา (k -value), ค่าสัมประสิทธิ์แอกทิวิตี (γ), ค่าพลังงานกระตุ้น (E_a) และค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยา (k_{EQ}) โดยใช้แบบจำลองของ NRTL จากผลการคำนวณ ที่เริ่มต้นของปฏิกิริยามีค่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาจากกรดซัคซินิกไปเป็นโมโนเอซิลซัคซิเนต (r_1) และโมโนเอซิลซัคซิเนตเป็นไดเอซิลซัคซิเนต (r_2) ที่ 1.659×10^{-4} และ 0 โมลต่อวินาทีต่อลูกบาศก์เมตรตามลำดับ และจากการเปรียบเทียบผลของการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นระหว่างค่าจากการคำนวณและจากการทดลองพบว่าค่าทั้งสองนั้นสอดคล้องกัน และสามารถไปประยุกต์ใช้ในการจำลองระบบได้ จากผลการจำลองระบบเอสเทอร์ฟิเคชัน พบว่า อัตราการผลิตไดเอซิลซัคซิเนตมีค่าเท่ากับ 0.24 กิโลโมลต่อชั่วโมง และมีค่าการเปลี่ยนจากสารตั้งต้นเป็นสารผลิตภัณฑ์ที่ร้อยละ 93.23 จากการเปรียบเทียบเมมเบรนทั้งสามชนิดพบว่าเมมเบรนเซรามิกให้ประสิทธิภาพในการผลิตสูงสุด และเมมเบรนพอลิเมอร์กับเมมเบรนจากการทดลองมีค่าการเปลี่ยนจากสารตั้งต้นเป็นสารผลิตภัณฑ์ที่ร้อยละ 82.7 และ 79.3 ตามลำดับ

ARTIT KONGKAEW : PROCESS DEVELOPMENT AND SIMULATION OF
FUEL-ETHANOL PRODUCTION AND APPLICATION TO VAPOR
PERMEATION-ASSISTED ESTERIFICATION OF SUCCINIC ACID. THESIS
ADVISOR : ASSOC. PROF. APICHAT BOONTAWAN, Ph.D., 219 PP.

ETHANOL/EXTRACTIVE FERMENTATION/PROCESS SIMULATION/
MATHEMATICAL MODEL/VAPOR PERMEATION/SUCCINIC ACID
ESTERIFICATION

The aim of this research was to optimize and simulate the fuel ethanol production including fermentation, distillation and dehydration, as well as applied in vapor permeation-assisted esterification of the succinic acid/ethanol system. The batch extractive and fed-batch extractive fermentation were investigated. The extractive fermentation decreased product inhibition by continuously removing the ethanol from the fermented broth. Approximately 60% relative viability was observed in fermented broth. The fermented ethanol was continuously fractionated from the system at 10.2 g/h with 80 wt% concentration and 8 fermentation cycles using 1 inoculation was performed in fed-batch extractive mode. Additionally, 1200 g of ethanol was extracted in the period of fermentation. A simulation of the 200 liter continuous extractive fermentation system using ASPEN PLUS was performed. The exiting vapor from the fractionation column was composed of 82 wt% ethanol with 18.5 liters per day productivity. The estimated production cost of extractive fermentation was 27.50 baht per liter. In addition, process modification for economic and systemic improvement was carried out and utilities cost of after process modification was 19.25 baht per liter. This distillation system illustrated the high efficiency in ethanol rectification, thus a maximum concentration of 93 wt% ethanol solution was extracted from various ethanol content in the fermentation broth. The 90 wt%

ethanol at 6.99 mL/min was purified from the fermented broth and contained 7 wt% ethanol in a stillage stream when simulated by ASPEN PLUS.

In the part of ethanol dehydration, the hydrophilic NaA zeolite membrane was fabricated using rice husk ash (RHA) as a silica source compared with the silica from chemical source. A dip-coated membrane fabrication led to the highest separation factor and flux. The extracted water was 92 wt% with flux and the separation factors at $0.6 \text{ kg m}^{-2} \text{ hr}^{-1}$ and 218, respectively. The calculated k -value of commercial ceramic membrane was calculated at 2.5×10^{-9} and $4.52 \times 10^{-6} \text{ mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{Pa}^{-1}$ of k_e and k_w value. The simulated data resulted in 23.45 kg was produced from a single membrane module with a 97.99 wt% ethanol concentration, while 16 membrane tubes were required for absolute ethanol production (99.5 wt%).

In the esterification part, the simulated ethanol dehydration process was applied and integrated with the succinic acid/ethanol esterification unit. The kinetic parameters such as reaction rate constant (k -value), activity coefficient (γ), activation energy (E_a) and equilibrium constant (k_{EQ}) were evaluated using the NRTL model. At the start of the reaction, the calculated net rate of SA to MES (r_1) and MES to DES (r_2) were 1.659×10^{-4} and $0 \text{ mol.s}^{-1}.\text{m}^{-3}$, respectively. There was good agreement between the calculated and experimental data and the two datasets could be fitted simultaneously. The simulated DES showed 0.24 kmol/hr productivity and 93.23% conversion yield. The commercial ceramic membrane showed the highest DES productivity. While the conversion yield from the self-made membrane and polymer membrane were 82.7 and 79.3%, respectively.

School of Biotechnology

Academic Year 2016

Student's Signature _____

Advisor's Signature _____

Co-advisor's Signature _____