

กลีเซอรอล: การใช้ประโยชน์เพื่อการผลิตแก๊สไฮโดรเจน

Glycerol: Utilization for Hydrogen Production

ภิเชก รุ่งโรจน์ชัยพร

Pesak Rungrojchaipon

สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

บทคัดย่อ

กลีเซอรอลดิบที่เป็นผลพลอยได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลนั้นวันจะมีปริมาณเพิ่มมากขึ้น เนื่องจากความต้องการของการใช้พลังงานเชื้อเพลิงที่สูงขึ้น หากมีการทิ้งกลีเซอรอลดิบลงในแหล่งน้ำหรือดิน อาจส่งผลให้เกิดมลพิษกับสิ่งแวดล้อม ดังนั้นควรจะนำกลีเซอรอลดิบที่เกิดขึ้นจำนวนมากมาใช้ประโยชน์ไม่ว่าทางตรงหรือทางอ้อม หรือควรจะถูกนำมาตัดแปดแปลงหรือปรับปรุง เพื่อเพิ่มมูลค่าด้วยการเปลี่ยนให้เป็นสารใหม่ที่มีมูลค่าสูง และไม่เป็นมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม การเปลี่ยนกลีเซอรอลให้เป็นเชื้อเพลิงชีวภาพ เช่น ไฮโดรเจน เอทานอล หรือ มีเทน จึงเป็นสิ่งที่น่าสนใจในการช่วยลดมลพิษที่จะเกิดกับสิ่งแวดล้อม อีกทั้งยังเป็นการเพิ่มมูลค่าและทำให้เกิดการใช้ประโยชน์จากกลีเซอรอล เพื่อให้สามารถใช้เป็นแหล่งพลังงานทางเลือกในอนาคต โดยบทความนี้ได้รวบรวมข้อมูลจากวารสารวิชาการที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการต่าง ๆ ที่ใช้ในกระบวนการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากกลีเซอรอล เช่น กระบวนการโฟโตแคตาไลซิส (Photocatalysis) การรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ (Steam reforming) กระบวนการออกซิเดชันบางส่วน (Partial oxidation) กระบวนการออโตเทอร์มอลรีฟอร์มมิง (Autothermal reforming) กระบวนการเอควียสเฟสรีฟอร์มมิง (Aqueous-phase reforming) กระบวนการซูเปอร์คริติคัลวอเตอร์รีฟอร์มมิง (Supercritical water reforming) กระบวนการเปลี่ยนแปลงทางชีวเคมี (Biochemical conversion process) เป็นต้น

คำสำคัญ : กลีเซอรอล, ไบโอดีเซล, ไฮโดรเจน, โฟโตแคตาไลซิส, รีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ, เอควียสเฟสรีฟอร์มมิง, ซูเปอร์คริติคัลวอเตอร์รีฟอร์มมิง, กระบวนการเปลี่ยนแปลงทางชีวเคมี

Abstract

Crude glycerol, a byproduct from the biodiesel production process, has increased substantially in recent years. This is due to higher of the fuel consumption demand. If the crude glycerol is dumped into natural sources without any treatment, it could cause pollution to the environment. Thus the tremendous amount of produced glycerol should be utilized either directly or indirectly. Otherwise it should be modified or upgraded to increase their values. Therefore added value of the crude glycerol by transforming them into new compounds such as hydrogen, ethanol or methane is highly interesting and it is also very attractive to reduce pollution to the environment. In addition, the glycerol could be used as an alternative energy source in the future. This article had reviewed several journals that related to the production of the hydrogen processes from glycerol, i.e., Photocatalysis, Steam reforming, Partial oxidation, Autothermal reforming, Aqueous-phase reforming, Supercritical water reforming, Biochemical conversion process etc.

Keywords: Glycerol, Biodiesel, Hydrogen, Photocatalysis, Steam reforming, Partial oxidation, Autothermal reforming, Aqueous-phase reforming, Supercritical water reforming, Biochemical conversion process

1. บทนำ

กลีเซอรอล (Glycerol) หรือที่เรียกอีกชื่อหนึ่งว่า **กลีเซอริน** (Glycerin) เป็นชื่อที่มาจากคำในภาษากรีกว่า glykys หมายถึงความหวาน กลีเซอรอลมีลักษณะเป็นของเหลวใสหนืด ไม่มีสี ไม่มีกลิ่น ไม่มีพิษ มีรสหวานเล็กน้อย กลีเซอรอล เป็นสารจำพวกโพลีไฮดรอลแอลกอฮอล์ (Polyhydric alcohol) ที่มีสูตรโมเลกุลคือ $C_3H_8O_3$ มีน้ำหนักโมเลกุล 92.09 กรัมต่อโมล และมีชื่อทางเคมีว่า 1,2,3-โพรเพนไตรอล (1,2,3-propanetriol) จากภาพโครงสร้างของกลีเซอรอลดังแสดงในรูปที่ 1 พบว่ากลีเซอรอลประกอบด้วยหมู่ไฮดรอกซิล 3 หมู่ ซึ่งใน 2 หมู่เป็นของไฮดรอกซิลปฐมภูมิ (Primary hydroxyl) และหมู่ไฮดรอกซิลทุติยภูมิ (Secondary hydroxyl) 1 หมู่



ตารางที่ 1. สมบัติทางกายภาพและทางเคมีของกลีเซอรอล [2]

สมบัติทางกายภาพและทางเคมี	ข้อมูล
สูตรทางเคมี	CH ₂ OH-CHOH-CH ₂ OH หรือ C ₃ H ₈ O ₃
น้ำหนักโมเลกุล	92.09 g/mol
สถานะและสี	ของเหลว ไม่มีสี
ความถ่วงจำเพาะ	1.2605
ค่าดัชนีหักเหแสง	1.4746
จุดหลอมเหลว	17.9 °C
จุดเดือด	290 °C
สมบัติการละลายใน 100 ส่วน	
น้ำ	ละลายดีมาก
แอลกอฮอล์	ละลายดีมาก
อีเทอร์	ไม่ละลาย
ความร้อนของการหลอมเหลวที่ 18.07 °C	47.49 cal/g
ความหนืดของกลีเซอรอลเหลวที่	
ความบริสุทธิ์ 100%	10 cP
ความบริสุทธิ์ 50%	25 cP
การแพร่กระจายใน	
i-Amyl alcohol	0.12 x 10 ⁵ cm ² /sec
เอทานอล	0.56 x 10 ⁵ cm ² /sec
น้ำ	0.94 x 10 ⁵ cm ² /sec

สำหรับสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของกลีเซอรอลแสดงในตารางที่ 1 พบว่ากลีเซอรอลละลายได้ดีทั้งในน้ำ เมทานอล เอทานอล ไอโซเมอร์ของโพรพานอล บิวทานอล เพนทานอล รวมทั้งฟินอล ไกลคอล โพรเพนไดออลเอมีน และสารประกอบที่เป็นเฮเทอโรไซคลิก ไดเอทิลอีเทอร์ เอทิลเอสเทอร์ และไดออกเซน ไม่ละลายในตัวทำละลายจำพวกไฮโดรเจน เช่น คลอโรฟอร์ม เป็นต้น ดังนั้นการที่กลีเซอรอลละลายได้ในสารหลายประเภท จึงถูกใช้เป็นตัวทำละลายที่มีประโยชน์สำหรับอุตสาหกรรมหลายชนิด เช่น อุตสาหกรรมยา อาหาร และเครื่องสำอาง เป็นต้น [3] นอกจากนี้กลีเซอรอลยังสามารถทำปฏิกิริยาได้เหมือนกับแอลกอฮอล์ ในตารางที่ 2 แสดงปริมาณการใช้กลีเซอรอลเปรียบเทียบกันระหว่างประเทศสหรัฐอเมริกา สหภาพยุโรป ญี่ปุ่น และจีน จากข้อมูลในตารางที่ 2 พบว่าประเทศสหรัฐอเมริกาเพียงประเทศเดียวมีการใช้กลีเซอรอลในอุตสาหกรรมด้านต่างๆ มากถึง 160,000 ตันต่อปี รองลงมาจากกลุ่มประเทศสหภาพยุโรป ซึ่งมีการใช้กลีเซอรอลจำนวน 190,000 ตันต่อปี ส่วนประเทศที่มีการใช้กลีเซอรอลมากเป็นอันดับสามคือ ประเทศจีนที่มีการใช้กลีเซอรอลจำนวน 80,000 ตันต่อปี สำหรับประเทศญี่ปุ่นเป็นประเทศที่ใช้กลีเซอรอลจำนวน 50,000 ตันต่อปีซึ่งเป็นอันดับสี่ของโลก

ตารางที่ 2. การใช้กลีเซอรอลในอุตสาหกรรมต่าง ๆ ของประเทศสหรัฐอเมริกา สหภาพยุโรป ญี่ปุ่น และจีน [3]

อุตสาหกรรม	ปริมาณการใช้กลีเซอรอล (%)			
	สหรัฐอเมริกา (160000 ตันต่อปี)	สหภาพยุโรป (190000 ตันต่อปี)	ญี่ปุ่น (50000 ตันต่อปี)	จีน (80000 ตันต่อปี)
ยา	39.5	23.1	34.0	5.2
ยาสูบ	15.8	2.5	5.3	7.3
กลีเซอรอลไตรอะซิเตด	ไม่มีข้อมูล	14.4	ไม่มีข้อมูล	ไม่มีข้อมูล
อาหาร	14.5	5.6	ไม่มีข้อมูล	ไม่มีข้อมูล
พอลิเอเทอร์แอลกอฮอล์	10.5	13.1	11.6	5.2
สี	9.2	13.1	19.5	49.0
กระดาษแก้ว	2.0	4.4	3.8	1.5
ระเบิด	0.6	3.1	1.9	3.1
ยาสีฟัน	ไม่มีข้อมูล	ไม่มีข้อมูล	ไม่มีข้อมูล	16.0
เครื่องสำอาง	ไม่มีข้อมูล	ไม่มีข้อมูล	ไม่มีข้อมูล	6.3
อื่นๆ	7.9	20.6	23.9	7.2

การผลิตกลีเซอรอลมีอยู่ด้วยกันหลายวิธี เช่น อาจผลิตได้จากการหมักด้วยจุลินทรีย์ หรือผลิตจากการสังเคราะห์ทางเคมีโดยใช้วัตถุดิบจากปิโตรเคมี หรือผลิตจากผลพลอยได้จากกระบวนการผลิตสบู่จากไขมัน หรือผลิตมาจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลที่เกิดเป็นผลิตภัณฑ์ร่วม คือ กลีเซอรอล ในอดีตกลีเซอรอลส่วนใหญ่ผลิตจากการทำสบู่ ดังแสดงในตารางที่ 3 เนื่องจากปัญหาราคาน้ำมันดิบที่มีมูลค่าสูงขึ้น ทำให้มีการหาแหล่งพลังงานทางเลือกใหม่ หนึ่งในนั้นคือการผลิตไบโอดีเซล ซึ่งจากตารางที่ 3 พบว่าในปี ค.ศ.1992 ปริมาณการผลิตกลีเซอรอลส่วนใหญ่มาจากสบู่และกรดไขมัน และยังไม่มียางานของการผลิตกลีเซอรอลจากอุตสาหกรรมไบโอดีเซล ต่อมาในปี ค.ศ. 1995 เริ่มมีการผลิตกลีเซอรอลจากไบโอดีเซลแต่ยังมีปริมาณไม่มาก จนมาถึงในปี ค.ศ. 2010 การผลิตกลีเซอรอลจากไบโอดีเซลมีปริมาณเพิ่มสูงขึ้นมากจนแซงการผลิตกลีเซอรอลจากสบู่และกรดไขมัน ในการผลิตไบโอดีเซลประมาณ 200 ตันต่อวัน จะเกิดกลีเซอรอลดิบที่เป็นผลพลอยได้จำนวนมากถึง 14-16 ตันต่อวัน กลีเซอรอลดิบที่ได้มีลักษณะเป็นสีน้ำตาลและไม่สามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้ โรงงานที่มีการผลิตไบโอดีเซล จึงจำเป็นต้องกำจัดทิ้งในฐานะที่เป็นของเสีย [4] ดังนั้นหากมีการนำกลีเซอรอลเหล่านี้มาบำบัดให้มีความบริสุทธิ์เพียงพอ จะเป็นการเพิ่มมูลค่าให้กับผลิตภัณฑ์ ทำให้กลีเซอรอลสามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้อย่างกว้างขวาง

ตารางที่ 3. ปริมาณการผลิตกลีเซอรอลจากแหล่งต่าง ๆ ในแต่ละปี [5]

แหล่งกลีเซอรอล	ปริมาณการผลิตกลีเซอรอลของโลก ($\times 10^3$ ตันต่อปี)							
	1992	1995	1999	2003	2005	2006	2008	2010
สบู	208	208	198	188	167	146	125	83
กรดไขมัน	271	292	313	333	396	438	479	521
ไบโอดีเซล	0	42	42	167	375	521	1125	1583
แอลกอฮอล์ไขมัน	83	104	125	104	125	167	250	250
การสังเคราะห์	83	83	63	63	21	0	0	0
อื่นๆ	0	0	42	63	42	0	21	21
ปริมาณรวม	646	729	781	917	1125	1271	2000	2458

2. การผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากกลีเซอรอล

การใช้ประโยชน์จากกลีเซอรอล โดยทั่วไปที่พบทำได้ 2 แบบ แบบแรก คือ การนำกลีเซอรอลที่ได้จากการสังเคราะห์โดยตรงไปใช้ประโยชน์ในอุตสาหกรรม เช่น ใช้เป็นส่วนผสมในยา อาหาร เครื่องสำอาง สี เป็นต้น และแสดงไว้ในตารางที่ 2 ตามที่ได้กล่าวมาข้างต้น และแบบที่สอง คือ การนำกลีเซอรอลที่เป็นผลพลอยได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลมาใช้ประโยชน์ เช่น ใช้เป็นเชื้อเพลิง หรือเป็นอาหารเสริมสำหรับสัตว์ เนื่องจากกลีเซอรอลดิบจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลมีความบริสุทธิ์ต่ำ ทำให้มีมูลค่าทางเศรษฐกิจที่ต่ำ และไม่สามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้มากนัก นอกจากนี้หากจะนำกลีเซอรอลมาใช้เป็นเชื้อเพลิงโดยตรง ด้วยการเผาไหม้เพื่อให้เกิดความร้อนจะทำให้กลีเซอรอลสลายตัวได้สารพิษชนิดหนึ่ง เรียกว่า อะโครลีน (Acrolein) ซึ่งเป็นพิษต่อสิ่งมีชีวิต ดังนั้นผู้เชี่ยวชาญหลายคนมีความเห็นว่า กลีเซอรอลดิบที่ได้ควรจะนำมาดัดแปลงหรือปรับปรุง เพื่อเพิ่มมูลค่าด้วยการเปลี่ยนให้เป็นสารใหม่ที่มีมูลค่าสูง และไม่เป็นมลพิษหรือมีปัญหาเกี่ยวกับสิ่งแวดล้อม ซึ่งเป็นอีกหนึ่งวิธีในการใช้ประโยชน์จากกลีเซอรอลดิบที่เป็นผลพลอยได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซล สำหรับในบทความนี้จะกล่าวถึงเฉพาะการเพิ่มมูลค่ากลีเซอรอล ด้วยการเปลี่ยนกลีเซอรอลให้เป็นแก๊สไฮโดรเจน ซึ่งสามารถทำได้ด้วยปฏิกิริยาเคมีต่าง ๆ ดังต่อไปนี้

2.1. โฟโตแคตาไลซิส (Photocatalysis) เป็นกระบวนการเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งกระบวนการดังกล่าว ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้จะถูกกระตุ้นด้วยแสงหรือโฟตอน (Photon) โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้จะช่วยลดพลังงานกระตุ้น (Activation energy) ของการเกิดปฏิกิริยา เรียกปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นว่าปฏิกิริยาการใช้แสง (Photoreactions) ดังนั้นอาศัยกระบวนการนี้กลีเซอรอลที่ละลายในน้ำจะถูกทำให้สลายตัว และได้ผลิตภัณฑ์เป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ 3 โมล และแก๊สไฮโดรเจน 7 โมล ดังแสดงในสมการ(1)



ปฏิกิริยาการใช้แสงจากสมการที่ (1) เป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน (endothermic) โดยปฏิกิริยานี้เกิดจากการรับพลังงานจากรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าหรือแสง สำหรับการทดลองที่ทำในห้องปฏิบัติการ แหล่งพลังงานที่ใช้คือ หลอดไฟแบบปรอท หรือ หลอดไฟซินอน ซึ่งจะให้แสงในช่วงคลื่นยูวี (UV) และช่วงแสงที่มองเห็น (Visible light) สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ส่วนมากจะเป็นพวกออกไซด์ของโลหะไททาเนียม หรือไททาเนียมไดออกไซด์ (Titanium dioxide, TiO_2) และเพื่อทำให้ไททาเนียมไดออกไซด์ที่มีประสิทธิภาพในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาได้ดียิ่งขึ้น ไททาเนียมไดออกไซด์จะถูกนำมาปรับสภาพด้วยการผสมโลหะออกไซด์ หรือโลหะต่าง ๆ ลงไป เช่น คอปเปอร์ออกไซด์ (CuO_x) คอปเปอร์ (Cu) แพลตินัม (Pt) พัลเลเดียม (Pd) หรือทองคำ (Au) ดังแสดงในตารางที่ 4 โดยมีรายละเอียดของการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากกลีเซอรอล คือ ปริมาณสารที่ใช้ในเครื่องปฏิกรณ์ แหล่งกำเนิดแสง ประเภทแคตตาลิสต์ อุณหภูมิ ความเข้มข้นของกลีเซอรอล สภาวะแวดล้อมภายใต้บรรยากาศของแก๊สเฉื่อย และสุดท้ายที่สำคัญ คือ ปริมาณของผลิตภัณฑ์หรือแก๊สไฮโดรเจนที่ผลิตได้

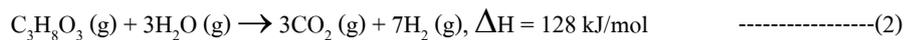
ตารางที่ 4. การเปรียบเทียบผลการทดลองของการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากกลีเซอรอลด้วยวิธีโฟโตแคทาลิซิส

	[6]	[7]	[8]	[9]	[10]
Photoreactor/vol. of solution	250 cm ³ Pyrex	~200 cm ³ of solution	100 cm ³ of solution	200 cm ³ of solution	60 cm ³ of solution
Lamp/power [W]	Hg/125	Xe-arc/250	Hg/250	Xe-arc/250	Xe-arc/300 Xe-arc/400
Catalyst/metal content	CuOx/TiO ₂ (2.5%Cu)	Pt/TiO ₂ (0.5-5%Pt)	Pt/TiO ₂ (-)	Pd/TiO ₂ (0.5%Pd)	Pt/TiO ₂ (0.5%Pt)
Temperature [°C]	20	40-80	ambient	ambient	40
Glycerol concentration	1 M	1 M	0.75-4.0 mM	50 vol%	1.1 M
Gas environment	Argon flow	Argon flow	-	Argon flow	Argon flow
H ₂ Yield	0.5-1.05 mmol/[g _{cat} ·h]	Max. 1.5 mmol/[g _{cat} ·h]	Max. 0.3 [mmol/h]	Max. 0.22 [mmol/h]	Max. 0.2 [mmol/h]

มีนักวิจัยหลายกลุ่ม เช่น กลุ่มวิจัยของ Kondarides กับ Daskalaki [6, 9] และ กลุ่มวิจัยของ Li [7] ได้ทำการศึกษาวิจัยเพื่อหาสภาวะและตัวแปรที่ดีที่สุดและมีประสิทธิภาพที่สุด เพื่อใช้ในการศึกษาการสลายตัวของน้ำที่มีสารอินทรีย์ต่อไปนี้จะลลายอยู่ เช่น เอทานอล กลีเซอรอล และน้ำตาล โดยทำการทดลองภายใต้สภาวะบรรยากาศ อุณหภูมิและความดันปกติ โดยใช้ Pt/TiO₂ เป็นแคตตาลิสต์ ส่วนกลุ่มวิจัยของ Bowker

[8] ได้ทำการศึกษาการสลายตัวของกลีเซอรอล โดยใช้ Pd/TiO₂ หรือ Au/TiO₂ เป็นแคตตาไลสต์ และมีการเสนอกลไกของกระบวนการโฟโตแคตาไลซิสไว้ 6 กระบวนการด้วยกัน สำหรับ Gombac [5] และ Wu พร้อมคณะ [10] ศึกษากระบวนการโฟโตแคตาไลซิส ด้วยการเปรียบเทียบการสลายตัวระหว่างเอทานอลกับกลีเซอรอลเพื่อผลิตแก๊สไฮโดรเจน โดยใช้ Cu_x/TiO₂ เป็นแคตตาไลสต์ พบว่าเมื่อใช้ Cu(I) ที่ปริมาณความเข้มข้นมาก จะได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊สไฮโดรเจนที่มากกว่าการใช้ Cu(0) และได้มีการยืนยันผลการทดลองนี้จากการทดลองของ Li และคณะ [7]

2.2. กระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ (Steam reforming) เป็นกระบวนการผลิตแก๊สสังเคราะห์ (Synthesis gas, syngas) ที่เป็นส่วนผสมระหว่างแก๊สไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์หรือคาร์บอนไดออกไซด์ โดยกระบวนการนี้เกิดจากปฏิกิริยาระหว่างไอน้ำกับแก๊สธรรมชาติหรือสารอินทรีย์ ที่อุณหภูมิสูง (700-1,100 °C) สำหรับสารอินทรีย์ที่จะกล่าวถึงในที่นี้คือ กลีเซอรอลที่อยู่ในสถานะแก๊สดังแสดงในสมการ (2)

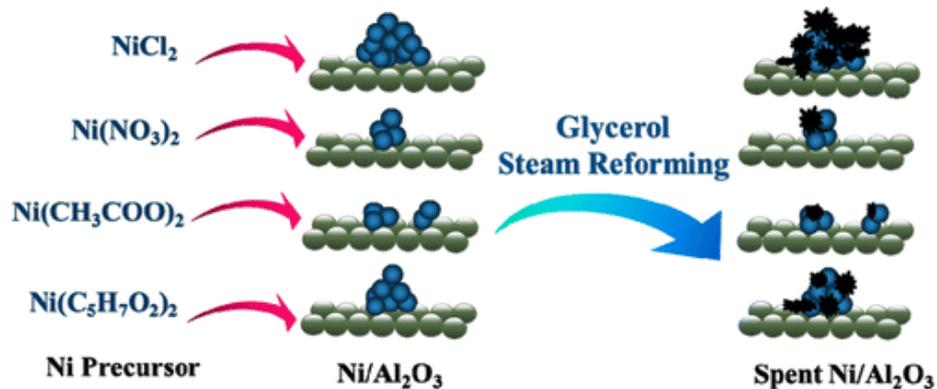


จากปฏิกิริยาตามหลักปริมาณสารสัมพันธ์พบว่าเมื่อใช้กลีเซอรอลจำนวน 1 โมล ทำปฏิกิริยากับไอน้ำจำนวน 3 โมล จะได้ผลิตภัณฑ์แก๊สไฮโดรเจนจำนวน 7 โมล เนื่องจากกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน ปฏิกิริยาดังกล่าวข้างต้นจำเป็นต้องอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยามาช่วยเร่งปฏิกิริยาให้เกิดขึ้น แม้ว่าการบวนการนี้จะให้ปริมาณไฮโดรเจนที่สูง แต่ยังมีผลพลอยได้จากปฏิกิริยา เช่น คาร์บอนมอนอกไซด์ ซึ่งคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เกิดขึ้น จะส่งผลทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้มีประสิทธิภาพลดลง อย่างไรก็ตามในปัจจุบันกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ ยังเป็นวิธีที่ได้รับความนิยมเพื่อใช้ในการผลิตไฮโดรเจนจากแก๊สธรรมชาติ โดย Adhikari พร้อมคณะ [11] ได้ทำการศึกษาสมมูลของอุณหพลศาสตร์ควบคู่ไปกับการทดลองพบว่า ที่สภาวะของตัวแปรดังต่อไปนี้ ความดัน (1-5 atm) อุณหภูมิ (600-1,000 K) และอัตราส่วนระหว่างน้ำต่อกลีเซอรินที่ใช้เท่ากับ (1:1 - 9:1) โดยทำการคำนวณหาความเข้มข้นสารต่าง ๆ ที่สภาวะสมดุล ด้วยวิธีการลดค่าโดยตรงของพลังงานอิสระ (direct minimization of the Gibbs free energy) จากการศึกษาพบว่าสภาวะที่ดีที่สุดสำหรับการผลิตไฮโดรเจนมีดังนี้คือที่ อุณหภูมิ > 900 K ความดันบรรยากาศ และอัตราส่วนของน้ำต่อกลีเซอรินเท่ากับ 9:1 ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Slimm และคณะ [12] แต่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้คือ Pt/Al₂O₃ สภาวะที่เหมาะสมในการทดลองทำที่อุณหภูมิ 860 ° C อัตราการไหลของกลีเซอรอลเท่ากับ 0.12 โมล/นาที่ต่อลิตรกรัมของตัวเร่งปฏิกิริยา และปริมาณไอน้ำ (S) ต่อคาร์บอน (C) ที่อัตราส่วน S/C = 2.5 อย่างไรก็ตามการใช้กลีเซอรอลดิบที่เป็นผลพลอยได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลเกิดผลิตภัณฑ์ในปริมาณที่น้อยกว่าการ

ใช้กลีเซอรอลบริสุทธิ์เป็นสารตั้งต้นเล็กน้อย ในปีถัดมา Adhikari พร้อมคณะ [13] รายงานผลการทดลองโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคือ Ni/MgO Ni/CeO₂ และ Ni/TiO₂ จากการทดลองพบว่าเมื่อใช้ Ni/MgO เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 650 °C เกิดผลิตภัณฑ์ที่เป็นไฮโดรเจนจำนวน 4 โมล ซึ่งผลิตภัณฑ์ไฮโดรเจนที่สังเคราะห์ได้นั้นมีปริมาณน้อยกว่าไฮโดรเจนที่ควรจะได้ตามหลักปริมาณสารสัมพันธ์ที่เกิดขึ้นจำนวน 7 โมล โดยเปรียบเทียบจากปฏิกิริยาดังแสดงในสมการ (2)

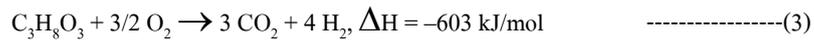
Wang และคณะ [14-15] ศึกษากระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ โดยทำการคำนวณจากหลักอุณหพลศาสตร์ และทำการทดลองโดยเปรียบเทียบกันระหว่างการใช้ CaO และไม่ใช่ CaO เป็นตัวดูดซับพบว่าจากการคำนวณทางอุณหพลศาสตร์สามารถทำนายได้ว่าปริมาณของไฮโดรเจนที่ได้มีจำนวน 67 % ที่สภาวะอุณหภูมิ 925 K และใช้อัตราส่วนของน้ำ/กลีเซอรินเท่ากับ 9:1 จากการเปรียบเทียบกับผลการทดลอง โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้คือ Ni/ZrO₂ พบว่าปริมาณของไฮโดรเจนที่สังเคราะห์ได้สูงสุดเพียง 64 % ซึ่งผู้วิจัยสรุปว่าการใช้ CaO ในการทดลองนี้เป็นการช่วยเพิ่มปริมาณของไฮโดรเจน ในทางกลับกันยังเป็นการช่วยลดความเข้มข้น CO ที่เกิดจากกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ

Wu พร้อมคณะ [16] ศึกษาเกี่ยวกับอิทธิพลของสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Al₂O₃ ในการทดลองมีการสังเคราะห์สาร Ni/Al₂O₃ ที่มาจากสารตั้งต้นต่างกัน 4 ตัว ดังนี้ นิกเกิลไนเตรด นิกเกิลคลอไรด์ นิกเกิลอะซิเตท และนิกเกิลอะซิเตทอะซีโตนเรต จากผลการทดลองพบว่าขนาดอนุภาคของ Ni ที่อยู่บนพื้นผิวของ Al₂O₃ จะขึ้นอยู่กับขนาดของไอออนลบและธรรมชาติของสารตั้งต้น และพบว่าอนุภาคของ Ni จากสารตั้งต้นนิกเกิลอะซิเตท มีการกระจายตัวของอนุภาคที่ดีและมีขนาดอนุภาคที่เล็กดังแสดงในรูปที่ 2 ซึ่งส่งผลทำให้มีปริมาณของไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นสูงที่สุด



รูปที่ 2. การกระจายตัวของอนุภาคเพื่อใช้สารตั้งต้นในการสังเคราะห์ไฮโดรเจนโดยมี Ni/Al₂O₃ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบต่างๆ

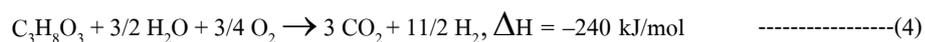
2.3. กระบวนการออกซิเดชันบางส่วน (Partial oxidation) เป็นกระบวนการที่สารตั้งต้น (Substrate) จำพวกไฮโดรคาร์บอน ซึ่งในที่นี้คือกลีเซอรอล ทำปฏิกิริยากับออกซิเจนเพื่อผลิตแก๊สสังเคราะห์ (Syngas) หรือไฮโดรเจนอีกแบบ ดังแสดงในสมการ (3)



ปฏิกิริยาดังกล่าวเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน (Exothermic) ทำให้ไม่จำเป็นต้องรับพลังงานจากภายนอก เนื่องจากแก๊สออกซิเจนที่เหลือจากปฏิกิริยาจะทำปฏิกิริยากับแก๊สไฮโดรเจนกลายเป็นน้ำ ดังนั้นตัวแปรที่ควบคุมว่าปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นแบบออกซิเดชันบางส่วน หรือออกซิเดชันสมบูรณ์คือ ปริมาณของแก๊สออกซิเจนที่ใช้ทำปฏิกิริยา ข้อดีของการออกซิเดชันบางส่วน คือ การเริ่มต้นของการเกิดปฏิกิริยาเกิดได้อย่างรวดเร็ว และสามารถตอบสนองอย่างรวดเร็วเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงปริมาณสาร แต่จะผลิตแก๊สไฮโดรเจนได้ในปริมาณที่ต่ำกว่ากระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ

Dauenhauer และคณะ [17] ทำการศึกษาการผลิตแก๊สสังเคราะห์ (Syngas) หรือไฮโดรเจน โดยใช้อัตราส่วนระหว่างคาร์บอนต่อออกซิเจน C/O หลายแบบ ที่อุณหภูมิต่าง ๆ และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจำพวกโลหะมีตระกูล (Noble metal) ซึ่งพบว่าที่อัตราส่วนระหว่างคาร์บอนต่อออกซิเจน C/O = 1.2 ได้ปริมาณไฮโดรเจนมากที่สุด คือ 56%

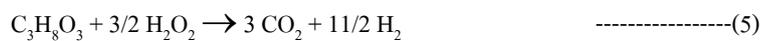
2.4. กระบวนการออโตเทอร์มอลรีฟอร์มมิง (Autothermal reforming) เป็นกระบวนการที่ปรับปรุงจากกระบวนการออกซิเดชันแบบบางส่วน โดยใช้สารตั้งต้น (Substrate) คือกลีเซอรอล ทำปฏิกิริยากับออกซิเจนและไอน้ำ เพื่อผลิตแก๊สสังเคราะห์ (Syngas) หรือไฮโดรเจน ดังแสดงในสมการ (4) ซึ่งปฏิกิริยาดังกล่าวเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน ข้อดีของกระบวนการออโตเทอร์มอลรีฟอร์มมิงคือ ปริมาณไฮโดรเจนที่ผลิตมีปริมาณมากกว่ากระบวนการออกซิเดชันบางส่วน และใช้พลังงานน้อยกว่ากระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ



Dauenhauer และคณะ [17] รายงานว่าการเพิ่มปริมาณไอน้ำ (S) ต่อคาร์บอน (C) ที่อัตราส่วน S/C = 4.5 และใช้อัตราส่วนระหว่างคาร์บอนต่อออกซิเจน C/O > 1.0 พบว่าได้ปริมาณไฮโดรเจนเพิ่มขึ้นถึง 79% สำหรับ Swami และคณะ [18] รายงานการศึกษาการผลิตแก๊สสังเคราะห์ไฮโดรเจนโดยกระบวนการออโตเทอร์มอลรีฟอร์มมิงพบว่า ที่อัตราส่วนไอน้ำต่อคาร์บอน S/C = 3 และอัตราส่วนระหว่างคาร์บอนต่อออกซิเจน C/O = 0.3 โดยใช้อุณหภูมิของการทดลองอยู่ในช่วง 550-850 °C และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/Ni/Cu/K จากผลการทดลองการผลิตแก๊สสังเคราะห์ไฮโดรเจนโดยออโตเทอร์มอลรีฟอร์มมิง พบว่าปริมาณไฮโดรเจนเพิ่มขึ้นมากกว่ากระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ ส่วน Douette และคณะ [19] ทำการจัดการทดลองแบบแฟกเตอร์เรียล (Factorial experimental design) เพื่อศึกษาและหาอิทธิพลของตัวแปรต่อไปนี้

อัตราส่วนระหว่างคาร์บอนต่อออกซิเจน C/O อัตราส่วนระหว่างไอน้ำต่อคาร์บอน S/C และอุณหภูมิ โดยพบว่าที่อัตราส่วนระหว่างคาร์บอนต่อออกซิเจน C/O = 0 และ อัตราส่วนระหว่างไอน้ำต่อคาร์บอน S/C = 2.2 และอุณหภูมิ 804 °C จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นแก๊สไฮโดรเจนจำนวน 4.5 โมล ต่อ 1 โมลของกลีเซอรอลเกรดห้องปฏิบัติการ หรือที่เรียกว่า Reagent grade และพบว่าเมื่อใช้กลีเซอรอลดิบที่เป็นผลพลอยได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลมาเป็นสารตั้งต้นแทนกลีเซอรอลเกรดห้องปฏิบัติการ เมื่อเทียบกันแล้วผลิตภัณฑ์ซึ่งเป็นแก๊สไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นมีปริมาณไม่ต่างกันมากนัก แต่จากการทดลองเกิดโค้ก (Coke) ขึ้น ซึ่งจะไปขัดขวางประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้และทำให้การเกิดปฏิกิริยาค่อยลง อีกทั้งยังส่งผลให้ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ผลิตได้ลดลงด้วย ซึ่งสาเหตุน่าจะมาจากกลีเซอรอลดิบที่ใช้มีสารเจือปนต่าง ๆ อยู่มาก เช่น คลอไรด์ และโซเดียมไฮดรอกไซด์ เป็นต้น

2.5. กระบวนการเอควียสเฟสรีฟอร์มมิง (Aqueous-phase reforming) หรือที่ใช้ชื่อย่อว่า APR ในปี ค.ศ.2002 ได้เริ่มมีการดำเนินการวิจัยจากคณะของ Cortright [20] และมีการตีพิมพ์ผลงานในวารสารเนเจอร์ (Nature) เกี่ยวกับการสังเคราะห์ไฮโดรเจนด้วยกระบวนการ APR โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจำพวกสารประกอบของแพลทินัม ซึ่งทำปฏิกิริยาภายใต้สภาวะที่ใช้อุณหภูมิและความดันไม่สูงมากนัก (200-250 °C และ 20-25 bar) ดังแสดงในสมการที่ (5)



Lehnert และคณะวิจัย [21] ศึกษาการเปลี่ยนกลีเซอรอลเป็นแก๊สไฮโดรเจน จากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt ซึ่งเตรียมจากสารตั้งต้นต่างชนิดกันคือ แพลททินัม เอทานอลามีน (platinum ethanalamine), แพลททินัม (II) ไนเตรต (platinum (II) nitrate), แพลททินัม ซัลไฟท์ (platinum sulfite) และ เตตราเอมีน แพลททินัม (II) ไนเตรต (tetrammine platinum (II)-nitrate) จากผลการทดลองพบว่าแม้จะใช้สารตั้งต้นของ Pt ต่างชนิดกัน แต่ผลลัพท์ที่ได้ไม่ต่างกันคือ สามารถเปลี่ยนกลีเซอรอลเป็นแก๊สไฮโดรเจนได้ประมาณ 45% นอกจากนี้การเปลี่ยนแปลงของวัสดุรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา จาก γ -อลูมินาบริสุทธิ์ซึ่งเป็นส่วนผสมของ γ , δ และ θ (Puralox®) นั้น ยังนำไปสู่การเพิ่มขึ้นของปริมาณไฮโดรเจนที่สังเคราะห์ได้จาก 1.2×10^{-3} ถึง 7.6×10^{-3} โมลต่อนาที การทดลองโดยใช้กลีเซอรอลดิบเป็นสารตั้งต้นสามารถทำได้ดี แต่เนื่องจากมีสิ่งเจือปน เช่น โซเดียมคลอไรด์ ทำให้อัตราการผลิตไฮโดรเจนไม่สูงนัก (7.6×10^{-3} โมลต่อนาที) เมื่อเทียบกับการใช้กลีเซอรินบริสุทธิ์เป็นสารตั้งต้น

ส่วน Wen และคณะวิจัย [22] ศึกษาผลของการเปลี่ยนกลีเซอรอลเป็นแก๊สไฮโดรเจนด้วยกระบวนการ APR โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาต่างกันคือ Pt Ni Co และ Cu และศึกษาการใช้วัสดุรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาแบบต่าง ๆ ซึ่งพบว่าประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ โดยจัดเรียงตามการเพิ่มขึ้นตามลำดับดังนี้ $Co < Ni < Cu < Pt$ นอกจากนี้ยังพบอีกว่า Pt เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเสถียรสูงสุด

ในขณะที่นิกเกิลและโคบอลมีประสิทธิภาพการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต่ำกว่า โดยเฉพาะเมื่อต้องอยู่ภายใต้สภาวะที่มีไอน้ำนาน ๆ ส่วนผลการทดลองเมื่อเปรียบเทียบกับวัสดุรองรับที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น Pt สามารถจัดเรียงตามการเพิ่มขึ้นตามลำดับดังนี้ SAPO-11 < AC(active carbon) < HUSY < SiO₂ < MgO < Al₂O₃

2.6. กระบวนการซูเปอร์คริติคัลวอเตอร์รีฟอร์มมิง (Supercritical water reforming) หรือ ชื่อย่อว่า SCWR เป็นกระบวนการสังเคราะห์แก๊สไฮโดรเจนที่สภาวะวิกฤติของน้ำคือ อุณหภูมิ 647 K และความดัน 22.1 MPa ที่สภาวะดังกล่าวนี้เป็นตัวกลางที่ดีในกระบวนการรีฟอร์มมิงกลีเซอรอล Byrd และคณะวิจัย [23] ทำการศึกษากระบวนการรีฟอร์มมิงกลีเซอรอลโดยใช้ Ru/Al₂O₃ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จากผลการศึกษาพบว่าที่อุณหภูมิสูงขึ้นมีผลโดยตรงต่อปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ผลิตได้ และใกล้เคียงกับผลผลิตทางทฤษฎีคือ 7 โมลของไฮโดรเจนต่อ 1 โมลของกลีเซอรอล ซึ่งที่สภาวะดังกล่าวสามารถทำได้ โดยป้อนความเข้มข้นของสารตั้งต้นให้เจือจาง และทำการทดลองที่อุณหภูมิ 800 °C Xu และคณะวิจัย [24] ศึกษา SCWR ของกลีเซอรอล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นคาร์บอนแบบต่าง ๆ กัน (Spruce wood charcoal, Macadamia shell charcoal, Coal activated carbon และ Coconut shell activated carbon) และศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิ ความดัน ปริมาณความเข้มข้นของสารที่ป้อน ระยะเวลา และชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา จากการทดลองพบว่าที่อุณหภูมิ 873 K และความดัน 25 MPa ให้ผลเป็นอย่างมากในการเปลี่ยนแปลงกลีเซอรอลเป็นไฮโดรเจน โดยเฉพาะกับสารอินทรีย์ความเข้มข้นสูง ซึ่งถูกใช้เพื่อป้อนเข้าไปทำปฏิกิริยา Xu และคณะวิจัย [25] ศึกษา SCWR ของไกลซีนและกลีเซอรอล โดยทดลองเปรียบเทียบระหว่างการใช้หรือไม่ใช้ Na₂CO₃ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา กับเครื่องปฏิกรณ์ท่อไหลแบบต่อเนื่อง ที่อุณหภูมิ 380-500 ° C และความดัน 25 เมกะปาสคาล พบว่าประสิทธิภาพการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อใช้ปริมาณ Na₂CO₃ จำนวน 0.1% ให้ผลการสังเคราะห์ดีกว่า เมื่อใช้ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา Na₂CO₃ จำนวน 0.2% โดยน้ำหนัก เนื่องจากมีงานวิจัยที่ศึกษาโดย SCWR อีกมากที่ยังไม่สามารถกล่าวถึงได้ครบถ้วนในพื้นที่ที่จำกัด แต่อย่างไรก็ตามผู้เขียนได้นำตารางของการเปรียบเทียบผลการทดลอง ซึ่งใช้ตัวแปรต่าง ๆ อาทิ ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา รูปแบบปฏิกรณ์ ปริมาณกลีเซอรอล อุณหภูมิ (K) ความดัน (MPa) เวลา (s) และผลิตภัณฑ์แสดงไว้ในตารางที่ 5

ตารางที่ 5. การเปรียบเทียบผลการทดลองของการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากกลีเซอรอลด้วยวิธีซูเปอร์คริติคัลวอเตอร์เฟสรีฟอรัมมิง [26]

ตัวเร่งปฏิกิริยา Catalyst	รูปแบบ ปฏิกรณ์ Reactor type	ปริมาณ กลีเซอรอล (wt%)	อุณหภูมิ (K)	ความดัน (MPa)	เวลา (s)	ผลิตภัณฑ์	Ref
NaHSO ₄	ไม่ระบุ	ไม่ระบุ	633, 773	35	90	Acrolein, acetaldehyde, H ₂ , CO, CO ₂ , CH ₄ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆ , 32%glycerol conversion	27
H ₂ SO ₄	แบบท่อไหล Hastelloy C276	5	573-623	34.5	16-39	Acrolein, acetaldehyde, CO ₂ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆ , 32%glycerol conversion	28
-	แบบท่อไหล Inconel 625	5	523-673	25	120	Acrolein	29
-	แบบท่อไหล Inconel 625	ไม่ระบุ	622-748	25,35,45	32- 165	Methanol, acetaldehyde, propionaldehyde, acrolein, allyl alcohol, ethanol, formaldehyde, CO, CO ₂ , H ₂ , ethanol, acetone, C ₂ H ₆ , C ₂ H ₄ , propene, propane, butenes, butanes, methyl-hydroxy- dioxanes	30
ZnSO ₄	แบบท่อไหล SS 1.4401	1	573-663	25-34	10-60	Acrolein, 80%glycerol conversion	31
ZnSO ₄	แบบท่อไหล SS 1.4401	0.5-10	633	34	10- 180	Acrolein	32
H ₂ SO ₄	แบบกะ SS 316	2.33	573-673	25-34,5	600- 3600	Acrolein, acetaldehyde, allyl alcohol, formaldehyde, hydroxyacetone, 90%glycerol conversion	33
-	แบบกะ SUS 304	6.89-16.86	473-673	30	1200- 3600	Acrolein, acetaldehyde, allyl alcohol, 99.92%glycerol	34
TiO ₂ WO ₃ /TiO ₂	แบบท่อไหล	0.46	673	33	ไม่ ระบุ	Acrolein, acetaldehyde, allyl alcohol, 99.92%glycerol conversion	35

ตารางที่ 5. (ต่อ) การเปรียบเทียบผลการทดลองของการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากกลีเซอรอลด้วยวิธีซูปเปอร์คริติคัลวอร์เตอร์รีฟอร์มมิง [26]

ตัวเร่งปฏิกิริยา Catalyst	รูปแบบ ปฏิกรณ์ Reactor type	ปริมาณ กลีเซอรอล (wt%)	อุณหภูมิ (K)	ความดัน (MPa)	เวลา (s)	ผลิตภัณฑ์	Ref
CSAC	แบบท่อไหล Inconel 625	18.72	873	34.5	44	H ₂ , CO, CO ₂ , CH ₄ , C ₂ H ₆ ,	36
CSAC	แบบท่อไหล Hastelloy C276	18.72	938	28	60	H ₂ , CO, CO ₂ , CH ₄ , C ₂ H ₆ ;100%glycerol conversion	37
-	แบบท่อไหล	18.71	980-991	28	40	H ₂ , CO, CO ₂ , CH ₄ , C ₂ H ₆ ;100% glycerol	38
-	แบบท่อไหล	1	573-773	15-25	450	H ₂ , CO, CO ₂ , CH ₄ , C ₂ H ₆ ;100%glycerol conversion	39
Ru/TiO ₂	แบบกะ Quartz capillary	1-20	673-1073	5-45	60	H ₂ , CO, CO ₂ , CH ₄ , C ₂ H ₆ ;100%glycerol conversion	40
Ru/Al ₂ O ₃	แบบท่อไหล Inconel 625	5-40	973-1073	24.1	5	H ₂ (up to 70 mol%),CO,CO ₂ , CH ₄ ; morethan 99% glycerol	41
Na ₂ CO ₃	แบบท่อไหล Hastelloy	1	653-773	25	59- 296	H ₂ (up to 60 mol%),CO,CO ₂ , CH ₄ , hydrocarbons; up to 98 %	42
NaOH	แบบกะ Hastelloy	42.3	573-673	8.5-31	240- 2040	H ₂ (up to 90 vol%),CO,CO ₂ , C1-C2 hydrocarbons	43
Ru/ZrO ₂	แบบท่อไหล	5	783-823	35	2-10	acetaldehyde,aceticacid,hydr oxyacetone,acrolein,H ₂ , CO,CO ₂ ;	44
K ₂ CO ₃	แบบท่อไหล Inconel 600	10	873	25	5	H ₂ (up to 55 mol%),CO(up to 32 mol%)CO ₂ , CH ₄ ; upto100%	45
-/Crude	แบบท่อไหล Inconel 825	5-20	733-923	25.5-27.0	6-173	H ₂ , CO,CO ₂ , C1-C3 hydrocarbons; up to100% glycerol conversion	46

ตารางที่ 5. (ต่อ) การเปรียบเทียบผลการทดลองของการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากกลีเซอรอลด้วยวิธีซูปเปอร์คริติคัลวอร์เตอร์เฟอรัมมิง [27]

ตัวเร่งปฏิกิริยา Catalyst	รูปแบบ ปฏิกรณ์ Reactor type	ปริมาณ กลีเซอรอล (wt%)	อุณหภูมิ (K)	ความดัน (MPa)	เวลา (s)	ผลิตภัณฑ์	Ref.
Pt/CeZrO ₂	แบบท่อไหล	10	648-973	25.5-27.0	8-87	H ₂ , CO, CO ₂ , CH ₄ , C ₂ H ₆ , C ₂ ; up to 100% glycerol conversion	47
Ni/ZrO ₂	Inconel 825						
Ni/CaO- 6Al ₂ O ₃							
NiCu/CeZrO ₂							
CuZn							
Ni/CaO- 6Al ₂ O ₃	แบบท่อไหล Inconel 825	3-10	984-998	24-27	30-35	H ₂ , CO, CO ₂ , C _x H _y ; 95.0- 99.9% glycerol conversion	48
-	Pilot plant	6.6-40	923	25.5-31.6	-	H ₂ (up to 53 mol%), CO, CO ₂ , CH ₄	49
NaOH Na ₂ CO ₃ KOH K ₂ CO ₃	แบบท่อไหล Hastelloy	10-50	718-873	25	3.9-9.0	H ₂ , CO, CO ₂ , CH ₄ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆ ; up to 100% carbon and hydrogen gasification	50
	C276						
	แบบกะ	5,10 (pure glycerol)	723-873	25	300- 7200	H ₂ , CO ₂ , CH ₄ , C ₂ H ₆ , acetaldehyde, propionaldehyde, acrolein, methanol, 1- propanol, ethyleneglycol, allyl alcohol, 1,2- propanediol	51
K ₂ CO ₃	Inconel 718SS 316	3.5 (crude glycerol)					
NaOH	แบบกะ SS 316	10-30	573-703	30	5-120	H ₂ , CO ₂ , CO, CH ₄ , acetaldehyde, formic acid, glycolic acid, propionic acid, formaldehyde, acetone, methanol; up to 57.5% glycerol conversion	52

2.7. กระบวนการเปลี่ยนแปลงทางชีวเคมี (Biochemical conversion process) เป็นกระบวนการที่ใช้สิ่งมีชีวิตจำพวกยีสต์หรือแบคทีเรีย เพื่อทำให้สารอินทรีย์เกิดการย่อยสลายและเปลี่ยนแปลงกลายเป็นเชื้อเพลิง Sabourin-Provost และ Hallenbeck [53] ศึกษากระบวนการหมักแบบใช้แสง หรือที่เรียกว่า Photofermentation ของกลีเซอรอลดิบ โดยใช้แบคทีเรียชื่อ *Rhodospseudomonas palustris* ในกระบวนการหมักแบบใช้แสง จากผลการทดลองพบว่าจากกลีเซอรอลดิบที่ใช้จำนวน 1 โมลสามารถผลิตเป็นแก๊สไฮโดรเจนได้จำนวน 6 โมล Seifert และ Waligorska [54] ศึกษากระบวนการหมัก กลีเซอรอล และได้ผลิตภัณฑ์หลักคือไฮโดรเจนจำนวน 0.41 โมลต่อ 1 โมลของกลีเซอรอล สำหรับ Siles Lopez และคณะ [55] ศึกษาโดยใช้กระบวนการเปลี่ยนแปลงทางชีวเคมีแบบแอนาโรบิก (Anaerobic Bioconversion) โดยใช้สารละลายกลีเซอรอลและกากตะกอนจากน้ำเสียเป็นสารตั้งต้น และเกิดการเปลี่ยนแปลงเกือบ 100% ส่วนปริมาณของแก๊สที่เกิดขึ้นส่วนใหญ่เป็นแก๊สมีเทนมากกว่าจะเป็นแก๊สไฮโดรเจน ซึ่งมีปริมาณ 0.14 กิโลโมลของมีเทนต่อ 1 กิโลกรัมของกลีเซอรอล

3. สรุป

ในการผลิตไฮโดรเจนที่ได้มาจากกลีเซอรอลทำได้หลายวิธี โดยในบทความนี้ได้รวบรวมกระบวนการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากกลีเซอรอล เช่น กระบวนการโฟโตแคตาไลซิส (Photocatalysis) การรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ (Steam reforming) กระบวนการออกซิเดชันบางส่วน (Partial oxidation) กระบวนการออโตเทอร์มอลรีฟอร์มมิง (Autothermal reforming) กระบวนการเอควียเฟสรีฟอร์มมิง (Aqueous-phase reforming) กระบวนการซูเปอร์คริติคัลวอเตอร์รีฟอร์มมิง (Supercritical water reforming) กระบวนการเปลี่ยนแปลงทางชีวเคมี (Biochemical conversion process) เป็นต้น ในแต่ละกระบวนการมีข้อดีและข้อเสียที่แตกต่างกัน แต่ทุก ๆ กระบวนการมีจุดประสงค์เดียวกันคือ หาสภาวะที่ดีที่สุดในการเปลี่ยนกลีเซอรอลให้เป็นแก๊สไฮโดรเจน โดยผู้วิจัยสามารถพิจารณาและเปรียบเทียบจากตัวแปรต่าง ๆ อาทิ ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา รูปแบบปฏิกรณ์ ปริมาณกลีเซอรอล อุณหภูมิ (K) ความดัน (MPa) เวลา (s) และปริมาณผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น

เอกสารอ้างอิง (References)

- [1] Wikipedia, the free encyclopedia [online] Available at: <http://en.wikipedia.org/wiki/Glycerol> [Accessed on 13 February 2013].
- [2] Perry, R.H., Green, D.W., Maloney, J.O.H. 1997. Perry's chemical engineers' handbook, 7th ed. McGraw-Hill.

- [3] Ayoub, M., Abdullah, A.Z. 2012. Critical review on the current scenario and significance of crude glycerol resulting from biodiesel industry towards more sustainable renewable energy industry. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16, 2671– 2686.
- [4] Bogaart V. Glycerin Marke Brief, Croda Oleochemicals – new ideas in natural ingredients; 2009. [online] Available at: <http://www.npt.nl/vereniging/images/stories/Verslagen/PresentatieBogaartCroda15042010.pdf> [Accessed on 13 February 2013].
- [5] Gombac, V., Sordelli, L., Montini, T., Delgado, J. J., Adamski, A., Adami, G., Cargnello, M., Bernal, S. and Fornasiero, P. 2010. CuOx-TiO₂ photocatalysts for H₂ production from ethanol and glycerol solutions. *J. Phys. Chem. A*, 114, 3916-3925.
- [6] Daskalaki V.M. and Kondarides D.I. 2009. Efficient production of hydrogen by photo-induced reforming of glycerol at ambient conditions. *Catalysis Today*, 144, 75-80.
- [7] Li M., Li Y., Peng S., Lu G. and Li S. 2009. Photocatalytic hydrogen generation using glycerol wastewater over Pt/TiO₂. *Front. Chem. China*, 4(1), 32-38.
- [8] Bowker M., Davies Ph.R. and Al-Mazroai L.S. 2009. Photocatalytic reforming of glycerol over gold and palladium as an alternative fuel source. *Catal. Lett.*, 128, 253-255.
- [9] Kondarides, D.I., Daskalaki, V.M., Patsoura, A., and Verykios, X.E. 2008. Hydrogen production by photo-induced reforming of biomass, components and derivatives at ambient conditions. *Catal. Lett.*, 122, 26-32.
- [10] Wu, Y., Lu, G., and Li, S. 2009. The role of Cu(I) species for photocatalytic hydrogen generation over CuO_x/TiO₂. *Catal Lett.*, 133, 97-105.
- [11] Adhikari, S., Fernando, S., Haryanto, A. 2007. A comparative thermodynamic and experimental analysis on hydrogen production by steam reforming of glicerina. *Energ. Fuel*, 21, 2306-2310.
- [12] Slinn, M., Kendall, K., Mallon, C., Andrews, J. 2008. Steam reforming of biodiesel by-product to make renewable hydrogen. *Bioresour. Technol.*, 99, 5851-5858.
- [13] Adhikari, S., Fernando, S.D., Haryanto, A. 2008. Hydrogen production from glycerin by steam reforming over nickel catalysts. *Renew. Energy*, 33, 1097-1100.
- [14] Wang, X.D., Li, S.R., Wang, H., Liu, B., Ma, X.B. 2008. Thermodynamic analysis of glycerin steam reforming. *Energ. Fuel*, 22, 4285-4291.

- [15] Wang, X.D.; Li, S.R.; Wang, H.; Wang, S.P.; Ma, X.B. 2010. Hydrogen production by glycerol steam reforming with/without calcium oxide sorbent: A comparative study of thermodynamic and experimental work *Fuel Processing Technology*, 91(12), 1812–1818.
- [16] Wu, G., Zhang, C., Li, S., Han, Z., Wang, T., Ma, X., and Gong, J. 2013. Hydrogen Production via Glycerol Steam Reforming over Ni/Al₂O₃: Influence of Nickel Precursors *Sustainable Chem. Eng.*, 1(8), 1052–1062.
- [17] Dauenhauer, P.J., Salge, J.R., Schmidt, L.D. 2006. Renewable hydrogen by autothermal steam reforming of volatile carbohydrates. *J. Catal.*, 244, 238-247.
- [18] Swami, S.M., Abraham, M.A. 2006. Integrated catalytic process for conversion of biomass to hydrogen. *Energ. Fuel*, 20, 2616-2622.
- [19] Douette, A.M.D., Turn, S.Q., Wang, W.Y., Keffer, V.I. 2007. Experimental investigation of hydrogen production from glycerin reforming. *Energ. Fuel*, 21, 3499-3504.
- [20] Cortright, R.D., Davda, R.R., Dumesic, J.A. 2002. Hydrogen from catalytic reforming of biomass-derived hydrocarbons in liquid water. *Nature*, 418, 964-967.
- [21] Lehnert, K., Claus, P. 2008. Influence of Pt particle size and support type on the aqueous-phase reforming of glycerol. *Catalysis Communications*, 9, 2543-2546.
- [22] Wen, G., Xua, Y., Ma, H., Xua, Z., Zhijian Tiana Z. 2008. Production of hydrogen by aqueous-phase reforming of glycerol. *International journal of hydrogen energy*, 33, 6657–6666.
- [23] Byrd, A.J., Pant, K.K., Gupta, R.B. 2008. Hydrogen production from glycerol by reforming in supercritical water over Ru/Al₂O₃ catalyst. *Fuel*, 87, 2956-2960.
- [24] Xu, X.D., Matsumura, Y., Stenberg, J., Antal, Jr. M.J. 1996. Carbon-catalyzed gasification of organic feedstocks in supercritical water. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 35, 2522–30.
- [25] Xu, D., Wang, S., Hu, X., Chen, C., Zhang, Q., Gong, Y. 2009. Catalytic gasification of glycine and glycerol in supercritical water. *International Journal of Hydrogen Energy*. 34, 5357–5364.
- [26] Markoc, E., Kramberger, B., Bennekorn J.G., Heeres, J., Knez, J. 2013. Glycerol reforming in supercritical water. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 23, 40–48.
- [27] Antal, Jr. M.J., Mok, W.S.L., Roy, J.C., Raissi A.T., Anderson D.G.M. 1985. Pyrolytic sources of hydrocarbons from biomass. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 8, 291–303.

- [28] Ramayya, S., Brittain, A., DeAlmeida, C., Mok, W., Antal, Jr. M.J. 1987. Acid-catalysed dehydration of alcohols in supercritical water. *Fuel*, 66, 1364–1371.
- [29] Krammer, P., Mittelstadt, S., Vogel, H. 1999. Investigating the synthesis potential in supercritical water. *Chemical Engineering and Technology*, 22, 126–130.
- [30] Buhler, W., Dinjus, E., Ederer, H.J., Kruse, A., Mas, C. 2002. Ionic reactions and pyrolysis of glycerol as competing reaction pathways in near- and supercritical water. *Journal of Supercritical Fluids* 22, 37–53.
- [31] Ott, L., Bicker, M., Vogel, H. 2006. Catalytic dehydration of glycerol in sub- and supercritical water: a new chemical process for acrolein production. *Green Chemistry*, 8, 214–220.
- [32] Lehr, V., Sarlea, M., Ott, L., Vogel, H. 2007. Catalytic dehydration of biomass-derived polyols in sub- and supercritical water. *Catalysis Today*, 121, 121–129.
- [33] Watanabe, M., Iida, T., Aizawa, Y., Aida, T.M., Inomata, H. 2007. Acrolein synthesis from glycerol in hot-compressed water. *Bioresource Technology*, 98, 1285–1290.
- [34] Qadariah, L., Mahfud, S., Machmudah, S., Wahyudiono, S. M. 2011. Degradation of glycerol using hydrothermal process. *Bioresource Technology*, 102, 9267–9271.
- [35] Akizuki, M., Oshima, Y. 2012. Kinetics of glycerol dehydration with WO_3/TiO_2 in supercritical water. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 51, 12253–12257.
- [36] Xu, X.D., Matsumura, Y., Stenberg, J., Antal, Jr. M.J. 1996. Carbon-catalyzed gasification of organic feedstocks in supercritical water. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 35, 2522–2530.
- [37] Antal, Jr. M.J., Xu, X. 1998. Hydrogen production from high moisture content biomass in supercritical water. In: Proceedings of the U.S. DOE hydrogen program review, Alexandria, VA; 39. 39.
- [38] Antal, Jr. M.J., Allen, S.G., Schulman, D., Xu, X., Divilio, R.J. 2000. Biomass gasification in supercritical water. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 39, 4040–4053.
- [39] Kambayashi, K., Nishi, Y. Possibility of hydrogen generation using supercritical water. In: Proceedings of Ew Design 2003: third international symposium on environmentally conscious design and inverse manufacturing, Tokyo, Japan.

- [40] Kersten, S.R.A., Potic, B., Prins, W., Van, Swaaij, W.P.M. 2006. Gasification of model compounds and wood in hot compressed water. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 45, 4169–4177.
- [41] Byrd, A.J., Pant, K.K., Gupta, R.B. 2008. Hydrogen production from glycerol by reforming in supercritical water over Ru/Al₂O₃ catalyst. *Fuel*, 87, 2956–2960.
- [42] Xu, D., Wang, S., Hu, X., Chen, C., Zhang, Q., Gong, Y. 2009. Catalytic gasification of glycine and glycerol in supercritical water. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 5357–5364.
- [43] Onwudili, J.A., Williams, P.T. 2010. Hydrothermal reforming of bio-diesel plant waste: products distribution and characterization. *Fuel*, 89, 501–509.
- [44] May, A., Salvado, J., Torras, C., Montane, D. 2010. Catalytic gasification of glycerol in supercritical water. *Chemical Engineering Journal*, 160, 751–759.
- [45] Chakinala, A.G., Brilman, D.W.F., Swaaij, W.P.M., Kersten, S.R.A. 2010. Catalytic and non-catalytic supercritical water gasification of microalgae and glycerol. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 49, 1113–1122.
- [46] Bennekom, J.G., Venderbosch, R.H., Assink, D., Heeres, H.J. 2011. Reforming of methanol and glycerol in supercritical water. *Journal of Supercritical Fluids*, 58, 99–113.
- [47] Bennekom J.G., Kirillov, V.A., Amosov, Y.I., Krieger, T., Venderbosch, R.H., Assink, D. 2012. Explorative catalyst screening studies on reforming of glycerol in supercritical water. *Journal of Supercritical Fluids*, 70, 171–181.
- [48] Bennekom, J.G., Venderbosch, R.H., Assink, D., Lemmens, K.P.J., Heeres, H.J. 2012. Bench scale demonstration of the Supermethanol concept: the synthesis of methanol from glycerol derived syngas. *Chemical Engineering Journal*, 207, 245–253.
- [49] Anger, S., Trimis, D., Stelzner, B., Makhynya, Y., Peil, S. 2011. Development of a porous burner unit for glycerine utilization from biodiesel production by supercritical water reforming. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, 7877–7883.
- [50] Guo, S., Guo, L., Cao, C., Yin, J., Lu, Y., Zhang, X. 2012. Hydrogen production from glycerol by supercritical water gasification in a continuous flow tubular reactor. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 5559–5568.

- [51] Yu-Wu, Q.M., Weiss-Hortala, E., Barna, R., Boucard, H., Bulza, S. 2012. Glycerol and bioglycerol conversion in supercritical water for hydrogen production. *Environmental Technology*, 33, 2245–2255.
- [52] Muller, J.B., Vogel, F. 2012. Tar and coke formation during hydrothermal processing of glycerol and glucose Influence of temperature, residence time and feed concentration. *Journal of Supercritical Fluids*, 70, 126–136.
- [53] Sabourin-Provost, G. and Hallenbeck, P.C. 2009. High yield conversion of a crude glycerol fraction from biodiesel production to hydrogen by photofermentation. *Bioresour. Technol.*, 100, 3513-3517.
- [54] Seifert, K., Waligorska, M., Wojtowski, M. and Laniecki, M. 2009 Hydrogen generation from glycerol in batch fermentation process. *Int. J. Hydrogen Energy*, 34, 3671-3678.
- [55] Siles López, J.Á., de los Ángeles Martín Santos, M., Chica Pérez, A.F. and Martín Martín, A. 2009. Anaerobic digestion of glycerol derived from biodiesel manufacturing. *Bioresour. Technol.*, 100, 5609-5615.