

การผลิตไฮโดรเจนจากรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของกลีเซอรอลดิบและกลีเซอรอลบริสุทธิ์



บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)
เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย

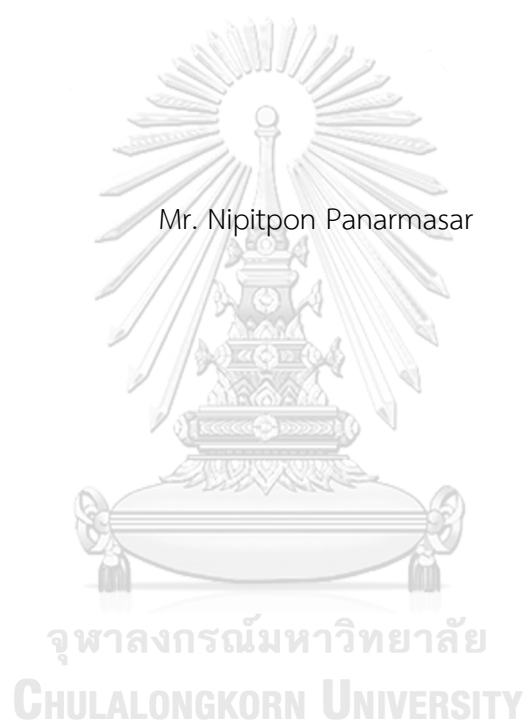
The abstract and full text of theses from the academic year 2011 in Chulalongkorn University Intellectual Repository (CUIR)
are the thesis authors' files submitted through the University Graduate School.

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2560
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

HYDROGEN PRODUCTION FROM STEAM REFORMING OF CRUDE AND PURE GLYCEROL



A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science Program in Petrochemistry and Polymer Science

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2017

Copyright of Chulalongkorn University



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

นิพนธ์ ปะนามะสา : การผลิตไฮโดรเจนจากรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของกลีเซอรอลดิบและกลีเซอรอลบริสุทธิ์ (HYDROGEN PRODUCTION FROM STEAM REFORMING OF CRUDE AND PURE GLYCEROL) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: รศ. ดร.ประพันธ์ คูชลธารา, หน้า.

งานวิจัยนี้มีเป้าหมายเพื่อศึกษาผลของปัจจัยดำเนินการที่ส่งผลต่อการผลิตไฮโดรเจนจากรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของกลีเซอรอลบริสุทธิ์และกลีเซอรอลดิบ ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้จากกระบวนการผลิตน้ำมันไบโอดีเซล และศึกษาผลของสิ่งเจือปนในกลีเซอรอลดิบที่มีต่อรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์เบดนิ่งแบบต่อเนื่อง ภายใต้ภาวะดำเนินการแตกต่างกัน โดยศึกษาช่วงอุณหภูมิ 600 – 700 องศาเซลเซียส อัตราส่วนการป้อนเข้าไอน้ำต่อคาร์บอนที่ 6 - 12 และความดัน 1 – 4 บาร์ โดยกำหนดให้ใช้อัตราการป้อนเข้าคงที่ 0.5 มิลลิตรต่อนาที จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าทั้งในกลีเซอรอลบริสุทธิ์และกลีเซอรอลดิบซึ่งมีแวนไนม์ไปในทิศทางเดียวกัน โดยการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิรวมไปถึงการเพิ่มปริมาณอัตราส่วนการป้อนเข้าไอน้ำต่อคาร์บอน ส่งผลให้ผลได้ไฮโดรเจนและร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนเพิ่มขึ้น โดยอุณหภูมิที่ 650 องศาเซลเซียส และอัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อคาร์บอนที่ 9 ที่ความดันบรรยากาศ เป็นค่าปัจจัยดำเนินการที่เหมาะสมให้ผลได้ไฮโดรเจน 3.36 มิลลิโมลต่อกรัมกลีเซอรอลและร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนที่ 18.1 จากกลีเซอรอลบริสุทธิ์ แต่สำหรับกลีเซอรอลดิบให้ผลได้ไฮโดรเจนและร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนสูงกว่าอย่างชัดเจนที่ 4.37 มิลลิโมลต่อกรัมกลีเซอรอลและร้อยละ 25.6 ตามลำดับ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าสิ่งเจือปนในกลีเซอรอลดิบ อาจส่งผลถึงปฏิกิริยารีฟอร์มมิง โดยพบว่า โลหะอัลคาไลน์ และ เมทานอล ที่เจือปนอยู่ในสารละลายกลีเซอรอลน่าจะมีผลต่อผลได้ไฮโดรเจนและร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนเพิ่มขึ้น แต่ในทางกลับกันปริมาณกรดไขมันอิสระซึ่งเจือปนอยู่ในกลีเซอรอลไม่มีผลชัดเจนต่อการเพิ่มของผลได้ไฮโดรเจนและยังส่งผลให้ความเข้มข้นของไฮโดรเจนผลิตภัณฑ์ลดลง นอกจากนี้เมทานอลและกรดไขมันอิสระยังทำให้เกิดไฮโดรคาร์บอนมากขึ้น

สาขาวิชา ปีโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ ลายมือชื่อนิสิต

ปีการศึกษา 2560

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก

5871978623 : MAJOR PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE

KEYWORDS: CRUDE GLYCEROL / PURE GLYCEROL / STEAM REFORMING / HYDROGEN PRODUCTION / IMPURITY

NIPITPON PANARMASAR: HYDROGEN PRODUCTION FROM STEAM REFORMING OF CRUDE AND PURE GLYCEROL. ADVISOR: ASSOC. PROF. DR.PRAPAN KUCHONTHARA, pp.

The aim of this research was to study the effect of suitable conditions on hydrogen production from steam reforming of pure glycerol and crude glycerol, by-product from biodiesel process, and the effect of impurities on crude glycerol were also studied. The experiments were carried out in a continuous-flow fixed-bed reactor at different conditions; temperatures of 600 – 700 °C steam to carbon (S/C) ratios of 6 – 12 and pressure of 1 – 4 bar. The flow rate was kept constant at 0.5 ml/min. The results showed that both pure and crude glycerol illustrate similar trends of with increasing the temperature and the S/C ratio. The temperature of 650°C and S/C ratio of 9 in atmospheric pressure were found to be optimum conditions. hydrogen yield of 3.36 mmol/g-glycerol and carbon conversion of 18.1 % were attained in case of pure glycerol. However, the crude glycerol obviously exhibited both higher hydrogen yield and carbon conversion of 4.37 mmol/g-glycerol and 25.6 %, respectively. This reveals that the contaminants would affect the reforming reaction resulting in the difference in conversion. Furthermore, it was found that the alkali metal and methanol in glycerol solution provoked an increase in hydrogen yield and carbon conversion. On the other hand, free fatty acid in glycerol solution resulted in decreasing in hydrogen yield and hydrogen concentration in gas product.

Field of Study: Petrochemistry and
Polymer Science

Student's Signature

Advisor's Signature

Academic Year: 2017

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยเล่มนี้สำเร็จลุล่วงได้เป็นอย่างดีด้วยความอนุเคราะห์ของอาจารย์ที่ปรึกษา รองศาสตราจารย์ ดร.ประพันธ์ คูชลธารา ที่ได้กรุณามอบความรู้ แนวคิด คະแนะนำและคำติชม อีกทั้งยังช่วยแก้ไขปัญหาต่างๆ จนทำให้งานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

งานวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนจากทุนอุดหนุนการวิจัย ประจำปีงบประมาณ 2558 จากสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ (กบง./2558-104) และได้รับการสนับสนุนเงินทุนจากสาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ ทางผู้ทำวิจัยจึงขอขอบคุณมา ณ ที่นี้

ขอกราบขอบคุณ รองศาสตราจารย์ ดร. ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ อาจารย์ ดร.ดวงกมล ตุงคะสมิต และดร.สุภชิตา เกริกไกวล์ ที่ได้ให้เกียรติมาเป็นกรรมการในการสอบวิทยานิพนธ์ และกรุณาให้คำแนะนำการจัดทำวิทยานิพนธ์ให้มีความสมบูรณ์

ขอขอบคุณภาควิชาเคมีเทคนิค ที่ให้ความอนุเคราะห์ในการใช้เครื่องมือต่างๆ ในการทำ งานวิจัย นักวิทยาศาสตร์และบุคลากรทุกท่านทั้งในภาควิชาเคมีเทคนิคและหลักสูตรปิโตรเคมีและ วิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ที่ให้ความช่วยเหลือต่างๆ รวมถึงให้ความรู้ในการใช้เครื่องมือต่างๆ ในการ ทำงานวิจัย

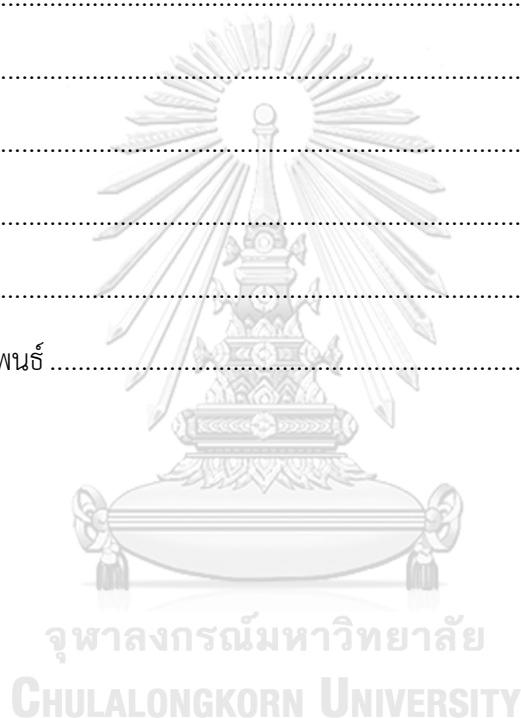
ขอขอบคุณสมาชิกในครอบครัวที่เป็นกำลังใจและให้การสนับสนุนในทุกด้านจนสำเร็จ การศึกษา และขอบคุณนายคชา สีขเรศสุวรรณ และ นายธีระยุทธ บุญมา รวมไปถึง พี่ๆ เพื่อนๆ สมาชิกทุกท่านในห้องปฏิบัติการเชื้อเพลิงที่ให้คำแนะนำและสนับสนุนในด้านอื่นๆ จนกระทั่ง งานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์.....	2
1.3 ขอบเขตงานวิจัย.....	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับการวิจัย.....	3
1.5 ขั้นตอนและวิธีการดำเนินการวิจัย.....	3
บทที่ 2 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง.....	5
2.1 แนวคิดและทฤษฎี.....	5
2.2 ไบโอดีเซล.....	5
2.2.1 การผลิตน้ำมันไบโอดีเซล.....	6
2.3 ก्लीเซอรอล.....	6
2.4 ก्लीเซอรอลดิบ.....	10
2.4.1 องค์ประกอบของกลีเซอรอลดิบ.....	10
2.4.2 การใช้งานกลีเซอรอลดิบ.....	11
2.5 พลังงานไฮโดรเจน.....	12
2.5.1 เทคโนโลยีการผลิตไฮโดรเจน.....	13
2.5.2 การเปรียบเทียบไฮโดรเจนจากกระบวนการต่างๆ.....	16
2.6 รีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของกลีเซอรอล.....	21

2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	23
บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย.....	28
3.1 สารเคมีและวัสดุที่ใช้ในงานวิจัย	28
3.1.1 สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย	28
3.2.1 วัสดุอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย	28
3.2 เครื่องมือที่ใช้ในการวิจัย.....	29
3.2.1 การเตรียมชุดเครื่องปฏิกิริยาสำหรับงานวิจัย	29
3.3 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์.....	31
3.3.1 วิเคราะห์องค์ประกอบของกลีเซอรอลดิบ	31
3.3.2 วิเคราะห์แก๊สผลิตภัณฑ์	34
3.4 วิธีดำเนินการทดลอง.....	35
3.4.1 การเตรียมสารละลายกลีเซอรอล	35
3.4.2 ขั้นตอนการทดลอง	35
3.5 ภาวะที่ใช้ในการทดลอง	36
3.5.1 ศึกษาผลของภาวะดำเนินการระหว่างกลีเซอรอลดิบและกลีเซอรอลบริสุทธิ์	36
3.5.2 ศึกษาผลของสิ่งเจือปนที่มีต่อการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของกลีเซอรอลดิบ	37
บทที่ 4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง.....	38
4.1 การวิเคราะห์สารประกอบในกลีเซอรอลดิบ และการวิเคราะห์แบบแยกธาตุ.....	38
4.2 รีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของกลีเซอรอล.....	39
4.2.1 ผลของปัจจัยดำเนินการที่มีต่อรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของกลีเซอรอล	40
4.2.2 เปรียบเทียบผลของปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของกลีเซอรอลบริสุทธิ์และ กลีเซอรอลบริสุทธิ์ดิบ	46
4.3 ผลของสิ่งเจือปนที่ส่งผลต่อรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของกลีเซอรอล	49

4.3.1 ผลของโลหะอัลคาไลน์ต่อรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำของกลีเซอรอล.....	49
4.3.2 ผลของเมทานอลต่อรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำของกลีเซอรอล	52
บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ	58
5.1 ภาวะดำเนินการที่มีต่อปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำของกลีเซอรอล.....	58
5.2 สิ่งเจือปนที่มีผลต่อรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำของกลีเซอรอล	59
5.3 ข้อเสนอแนะ	59
.....	60
รายการอ้างอิง	60
ภาคผนวก ก.....	65
ภาคผนวก ข.....	70
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์	72



สารบัญตาราง

หน้า

บทที่ 1 บทนำ

ตารางที่ 1.1 ค่าปัจจัยดำเนินการที่ศึกษาในการทดลอง 2

ตารางที่ 1.2 อัตราส่วนการเติมสารองค์ประกอบต่างๆ 2

บทที่ 2 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

ตารางที่ 2.1 สมบัติทางกายภาพและเคมีของกลีเซอรอล [6]..... 7

ตารางที่ 2.2 ความแตกต่างขององค์ประกอบในกลีเซอรอลดิบในสารตั้งต้นที่แตกต่างกัน [11]..... 11

ตารางที่ 2.3 เปรียบเทียบรายละเอียดกระบวนการผลิตไฮโดรเจนแบบต่างๆ 16

ตารางที่ 2.4 เปรียบเทียบข้อดีข้อเสียของกระบวนการผลิตไฮโดรเจนแบบต่างๆ 18

บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย

ตารางที่ 3.1 ภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์โดยเครื่องโครมาโทกราฟี – แมสสเปกโตรมิเตอร์..... 32

ตารางที่ 3.2 ภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์แก๊สด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี 34

ตารางที่ 3.3 อัตราส่วนในการเตรียมการตั้งต้นในการทำปฏิกิริยา 35

ตารางที่ 3.4 ภาวะที่ใช้ในการทดลองโดยศึกษาผลระหว่างกลีเซอรอลดิบและกลีเซอรอลบริสุทธิ์..... 36

ตารางที่ 3.5 ภาวะที่ใช้ในการทดลองโดยศึกษาผลของสิ่งเจือปนที่ป้อนเข้าไปในแต่ละการทดลอง 37

บทที่ 4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

ตารางที่ 4.1 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบในกลีเซอรอลดิบ 38

ตารางที่ 4.2 ผลการวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (ultimate analysis)..... 39

สารบัญรูป

หน้า

บทที่ 2 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

รูปที่ 2.1 ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน (transesterification) [2].....	6
รูปที่ 2.2 โครงสร้างของกลีเซอรอล [5]	7
รูปที่ 2.3 ปฏิกิริยาต่างๆของกลีเซอรอล [8].....	9
รูปที่ 2.4 แสดงลักษณะของกลีเซอรอลดิบ	10
รูปที่ 2.5 แหล่งพลังงานไฮโดรเจน [16].....	12
รูปที่ 2.6 รายละเอียดกระบวนการเคมีความร้อน (ก) รีฟอร์มมิงมีเทนด้วยไอน้ำ (ข) แกซิฟิเคชัน.....	13
รูปที่ 2.7 การผลิตไฮโดรเจนด้วยกระบวนการไฟฟ้าเคมี [18]	15
รูปที่ 2.8 แสดงจำนวนโมลของไฮโดรเจนและมีเทนผลิตภัณฑ์ต่ออุณหภูมิที่ภายใต้ ความดัน 1,5 บรรยากาศ	23
รูปที่ 2.9 ผลของแบบจำลองของไฮโดรเจนผลิตภัณฑ์ที่มีความสัมพันธ์ต่ออัตราส่วนการป้อนของน้ำต่อกลีเซอรอลและอุณหภูมิ.....	24
รูปที่ 2.10 แสดงผลของความดันที่มีต่อร้อยละผลได้ของแก๊สผลิตภัณฑ์	25
รูปที่ 2.11 แสดงความเข้มข้นของแก๊สผลิตภัณฑ์ โดยเปรียบเทียบระหว่าง กลีเซอรอลบริสุทธิ์และกลีเซอรอลดิบ.....	26
บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย	
รูปที่ 3.1 แผนผังจำลองชุดเครื่องปฏิกรณ์สำหรับงานวิจัย	29
รูปที่ 3.2 ชุดเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งสำหรับงานวิจัย	30
รูปที่ 3.3 เครื่องมือวิเคราะห์โลหะอัลคาไลน์.....	32
รูปที่ 3.4 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี – แมสสเปกโตรมิเตอร์ Shimadzu รุ่น GC – 2010	33
รูปที่ 3.5 เครื่องวิเคราะห์ปริมาณน้ำ (Karl-Fischer Titration) METTLER TOLEDO V20 – volumetric KT titrator).....	33

รูปที่ 3.6 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี.....	34
บทที่ 4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง	
รูปที่ 4.1 ค่าผลได้ของไฮโดรเจนต่ออุณหภูมิที่แตกต่างกันในแต่ละอัตราส่วนการป้อน.....	41
รูปที่ 4.2 ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนต่ออุณหภูมิที่แตกต่างกันในแต่ละอัตราส่วนการป้อน.....	41
รูปที่ 4.3 องค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์เมื่ออัตราส่วนไอน้ำต่อกลีเซอรอลแตกต่างกัน.....	42
รูปที่ 4.4 องค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์เมื่ออุณหภูมิแตกต่างกัน.....	42
รูปที่ 4.5 ค่าผลได้ของไฮโดรเจนและร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนต่อความดันที่แตกต่างกันในอัตราส่วนการป้อน 9:1 และอุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส.....	44
รูปที่ 4.6 องค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ต่อความดันที่แตกต่างกันในอัตราส่วนการป้อน 9:1 และอุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส.....	45
รูปที่ 4.7 การเปรียบเทียบร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนระหว่างกลีเซอรอลบริสุทธิ์ และกลีเซอรอลดิบ.....	48
รูปที่ 4.8 การเปรียบเทียบร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนระหว่างกลีเซอรอลบริสุทธิ์ และกลีเซอรอลดิบ.....	48
รูปที่ 4.9 องค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ระหว่างกลีเซอรอลบริสุทธิ์และกลีเซอรอลดิบในอัตราส่วนการป้อน 9:1 และอุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส.....	49
รูปที่ 4.10 ผลของปริมาณโลหะอัลคาไลไนโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่อผลได้ไฮโดรเจนและร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนในกลีเซอรอลบริสุทธิ์.....	51
รูปที่ 4.11 ผลของปริมาณโลหะอัลคาไลไนโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่อองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ใน กลีเซอรอลบริสุทธิ์.....	52
รูปที่ 4.12 ผลของปริมาณเมทานอลที่มีต่อผลได้ไฮโดรเจนและร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอน ในกลีเซอรอลบริสุทธิ์.....	53
รูปที่ 4.13 ผลของปริมาณเมทานอลที่มีต่อองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ในกลีเซอรอลบริสุทธิ์.....	54

รูปที่ 4.14 สมดุลทางเทอร์โมไดนามิกส์ขององค์ประกอบแก๊สผลิตภัณฑ์ในกระบวนการรีฟอร์มมิง ด้วยไอน้ำของเมทานอลต่ออุณหภูมิ [36]	54
รูปที่ 4.15 ผลของปริมาณกรดไขมันอิสระที่มีต่อผลได้ไฮโดรเจนและร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนในกลีเซอรอลบริสุทธิ์	56
รูปที่ 4.16 ผลของปริมาณกรดไขมันอิสระที่มีต่อองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ในกลีเซอรอลบริสุทธิ์	57



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ปัญหาด้านพลังงานในปัจจุบันส่งผลให้มีการเลือกใช้พลังงานทดแทนอื่นๆ เพื่อลดการใช้งานจากพลังงานฟอสซิลเพียงอย่างเดียว ไบโอดีเซลก็เป็นหนึ่งในพลังงานที่กำลังได้รับความสนใจเป็นอย่างมากเนื่องจากได้การเผาไหม้ที่สะอาดกว่าและไม่เพิ่มปริมาณคาร์บอนรวมในระบบ แต่อย่างไรก็ตามการผลิตไบโอดีเซลยังคงให้ผลิตภัณฑ์รองนั้นคือกลีเซอรอลดิบซึ่งกำลังจะมีปริมาณเพิ่มมากขึ้นตามปริมาณการผลิตน้ำมันไบโอดีเซล ซึ่งการนำกลีเซอรอลดิบเหล่านั้นไปใช้งานจำเป็นต้องใช้เทคโนโลยีการแยกนำมาซึ่งค่าใช้จ่ายทำให้ไม่คุ้มต่อการลงทุน กลีเซอรอลดิบจึงถูกขายเพื่อนำไปใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตอาหารสัตว์หรือใช้เป็นเชื้อเพลิงในโรงงานเท่านั้นดังนั้นเพื่อเป็นการลดปริมาณของเหลือจากอุตสาหกรรมและเป็นการเพิ่มมูลค่าให้แก่กลีเซอรอลดิบงานวิจัยนี้จึงใช้การรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของกลีเซอรอลดิบที่เป็นผลิตภัณฑ์รองจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซล โดยกระบวนการนี้จะมีปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้อง 2 ปฏิกิริยานั้นคือการเกิดการสลายตัวของกลีเซอรอลดิบโมเลกุลใหญ่ให้เกิดเป็นคาร์บอนมอนอกไซด์และไฮโดรเจน และปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟจะเป็นปฏิกิริยาที่มีความสำคัญในการปรับอัตราส่วนระหว่างไฮโดรเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ โดยการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เกิดขึ้นโดยทำปฏิกิริยากับไอน้ำทำให้ได้ไฮโดรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์ แต่อย่างไรก็ตามกระบวนการดังกล่าวจะเกิดขึ้นได้จะต้องเกิดภายใต้ปัจจัยดำเนินการที่เหมาะสม นอกจากนี้อีกสิ่งหนึ่งที่ต้องคำนึงถึงนั้นคือสิ่งเจือปนอื่นๆ ซึ่งปนผสมอยู่ในกลีเซอรอลดิบเหล่านี้ เนื่องจากยังมีสิ่งเจือปนอื่นไม่ว่าจะเป็น โลหะอัลคาไลน์ (alkaline metal), กรดไขมันอิสระ (free fatty acid) และเกลือผสมอยู่เป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้จากกระบวนการ ซึ่งอาจส่งผลต่อร้อยละผลได้และร้อยละการเปลี่ยนของไฮโดรเจน ผลิตภัณฑ์ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้น ศึกษาผลของปัจจัยดำเนินการต่างๆ ต่อการผลิตไฮโดรเจนจากรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของกลีเซอรอลบริสุทธิ์เพื่อนำมาใช้เปรียบเทียบผลระหว่างกลีเซอรอลบริสุทธิ์และกลีเซอรอลดิบภายใต้ปัจจัยดำเนินการเดียวกัน และศึกษาผลของกรดไขมันอิสระ โซเดียมไฮดรอกไซด์

และเมทานอลภายในกลีเซอรอลดิบที่จะส่งผลร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนและร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอน

1.2 วัตถุประสงค์

1. ศึกษาผลของปัจจัยดำเนินการต่อร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนจากรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำของกลีเซอรอลบริสุทธิ์และกลีเซอรอลดิบ
2. ศึกษาผลของกรดไขมันอิสระ โซเดียมไฮดรอกไซด์และเมทานอลต่อปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำของกลีเซอรอล

1.3 ขอบเขตงานวิจัย

1. ศึกษาผลของปัจจัยดำเนินการต่างๆ ต่อรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำของกลีเซอรอลด้วยการใช้กลีเซอรอลบริสุทธิ์เป็นต้นแบบโดยมีอัตราเร็วในการป้อนเข้าคองที่ 0.5 มิลลิลิตรต่อนาที และมีปัจจัยดำเนินการที่ศึกษาดังตารางที่ 1.1

ตารางที่ 1.1 ค่าปัจจัยดำเนินการที่ศึกษาในการทดลอง

อัตราส่วนการป้อน	6 , 9 , 12
อุณหภูมิ	600 , 650 , 700 องศาเซลเซียส
ความดัน	1 , 2 , 3 , 4 บาร์

2. ศึกษาผลของกรดไขมันอิสระโดยใช้กรดปาล์มิติก โซเดียมไฮดรอกไซด์และเมทานอลที่ส่งผลต่อร้อยละผลได้ และร้อยละการเปลี่ยนที่เปลี่ยนไปในปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำของกลีเซอรอลภายใต้ค่าปัจจัยดำเนินการที่เหมาะสม โดยทำการเตรียมสารผสมโดยใช้กลีเซอรอลบริสุทธิ์เป็นต้นแบบสำหรับการเติมองค์ประกอบต่างๆ ดังตารางที่ 1.2

ตารางที่ 1.2 อัตราส่วนการเติมสารองค์ประกอบต่างๆ

องค์ประกอบ	ร้อยละโดยน้ำหนัก
เมทานอล	0 , 0.5 , 1
โซเดียมไฮดรอกไซด์	0 , 0.5 , 1 , 1.5
กรดปาล์มิติก	0 , 0.5 , 1

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากการวิจัย

แนวทางการพัฒนาการเพื่อเพิ่มร้อยละผลได้และร้อยละการเปลี่ยนในรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของกลีเซอรอล และปัจจัยของกรดไขมันอิสระ โพลีไซคลิกไฮดรอกไซด์และเมทานอลในกลีเซอรอลดิบที่ส่งผลต่อร้อยละการเปลี่ยนและร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนผลิตภัณฑ์

1.5 ขั้นตอนและวิธีการดำเนินการวิจัย

1. ค้นคว้าเอกสารและข้อมูลที่เกี่ยวข้องทั้งในและต่างประเทศ
2. จัดเตรียมเครื่องมืออุปกรณ์การทดลองและสารเคมี โดยมีขั้นตอนการจัดเตรียมเครื่องมือ
 - 2.1 ผสมกลีเซอรอล และน้ำ ในอัตราส่วนที่ต้องการ ให้รวมเป็นเนื้อเดียวกัน
 - 2.2 เตรียมเครื่องป้อนสารละลายผสมระหว่างน้ำและกลีเซอรอล
 - 2.3 เตรียมท่อขนาด 1/2 นิ้ว เพื่อใช้เป็นท่อปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งและใช้สำหรับการบรรจุอะลูมินาในรูปแบบแอลฟา (α)
 - 2.4 วัดปริมาณแก๊สด้วยอุปกรณ์วัดอัตราการไหลแบบฟองอากาศ (bubble flow meter) ก่อนที่จะถูกเก็บอยู่ในถุงเก็บแก๊ส และนำแก๊สที่เก็บได้ไปทดสอบองค์ประกอบของแก๊สที่ได้ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (gas chromatography)
3. ศึกษาค่าสภาวะที่เหมาะสมโดยใช้กลีเซอรอลบริสุทธิ์ในการทดลองเพื่อใช้เปรียบเทียบกับการใช้กลีเซอรอลดิบ

โดยค่าสภาวะที่ใช้ในการทำการทดลองเป็นไปตามตารางที่ 2 มีขั้นตอนการทดลองดังนี้

 - 3.1 ทำการผสมกลีเซอรอล และน้ำ ในอัตราส่วนที่ต้องการ
 - 3.2 ทำการป้อนสารละลายผสมเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ในอัตราเร็วที่กำหนด และปรับอุณหภูมิ
 - 3.3 เมื่ออุณหภูมิถึงที่ต้องการให้สังเกตหยดน้ำที่เกิดขึ้นอีกครั้ง จะมีแก๊สเกิดขึ้นเริ่มจับเวลา
 - 3.4 แก๊สที่ได้จะถูกวัดอัตราการไหลเมื่อผ่านและถูกเก็บอยู่ในถุงเก็บแก๊ส โดยตัวอย่างแก๊สจะถูกนำไปวิเคราะห์องค์ประกอบของแก๊สที่เกิดขึ้นทุก ๆ 15 นาทีด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (gas chromatography)
 - 3.5 นำข้อมูลที่ได้มาเปรียบเทียบแต่ละปัจจัยดำเนินการที่ได้เพื่อให้ได้ปัจจัยดำเนินการที่ให้ร้อยละผลได้และร้อยละการเปลี่ยนที่ดีที่สุด และใช้ค่าปัจจัยดำเนินการนั้น เป็นปัจจัยดำเนินการหลักที่ใช้เปรียบเทียบในการทดลองอื่น ๆ ต่อไป

4. ศึกษาผลขององค์ประกอบในกลีเซอรอลดิบ
 - 4.1 เตรียมโดยใช้สารตั้งตารางที่ 3 ผสมกับกลีเซอรอลบริสุทธิ์
 - 4.2 ทำการป้อนสารละลายผสมเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ โดยใช้ค่าปัจจัยดำเนินการที่ดีที่สุด
 - 4.3 แก๊สที่ได้จะถูกวัดอัตราการไหลเมื่อผ่านโฟลมิเตอร์และถูกเก็บอยู่ในถุงเก็บแก๊ส โดยตัวอย่างแก๊สจะถูกนำไปวิเคราะห์ห้องค์ประกอบของแก๊สที่เกิดขึ้นทุก ๆ 15 นาทีด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (gas chromatography)
 - 4.4 ข้อมูลที่วิเคราะห์ได้จะใช้เปรียบเทียบกับกลีเซอรอลบริสุทธิ์ เพื่อใช้แสดงให้เห็นว่าผลขององค์ประกอบแต่ละชนิดส่งผลต่อร้อยละผลได้และร้อยละการเปลี่ยนอย่างไร
5. วิเคราะห์ข้อมูล สรุปผล และเขียนวิทยานิพนธ์



บทที่ 2

ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

2.1 แนวคิดและทฤษฎี

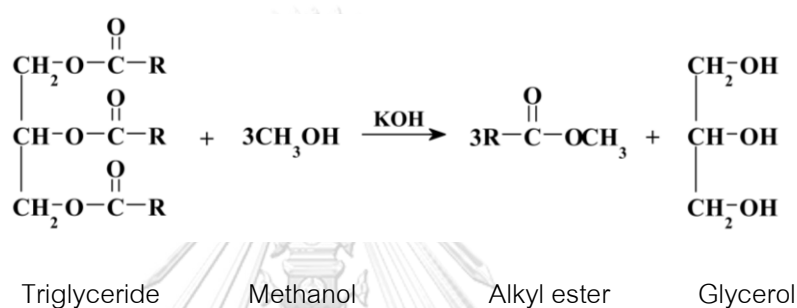
ในปัจจุบันเป็นที่ทราบกันทั่วไปว่า พลังงานส่วนใหญ่ที่ถูกนำมาใช้ในชีวิตประจำวันทั้งภาคครัวเรือนและอุตสาหกรรมล้วนมาจากเชื้อเพลิงฟอสซิล ที่มีความต้องการการใช้งานเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง ซึ่งสวนทางกับปริมาณเชื้อเพลิงฟอสซิลที่มีจำนวนลดลงอย่างรวดเร็ว เนื่องจากเชื้อเพลิงเหล่านั้นไม่สามารถหมุนเวียนกลับมาใช้ใหม่ได้ในระยะเวลาอันสั้น ส่งผลให้เกิดวิกฤตการณ์พลังงานขาดแคลนจนทำให้ราคาเชื้อเพลิงที่ผลิตได้มีมูลค่าสูงขึ้น จนทำให้หลายๆ ประเทศเล็งเห็นปัญหาและให้ความสำคัญกับพลังงานทดแทนหรือพลังงานทางเลือกมากขึ้น พลังงานทดแทนที่นิยมนำมาใช้ในการผลิตเป็นพลังงานมีหลากหลายประเภท อาทิเช่น พลังงานแสงอาทิตย์ พลังงานลม พลังงานน้ำ พลังงานความร้อนใต้พิภพ และพลังงานจากชีวมวล ซึ่งพลังงานจากแหล่งธรรมชาติเหล่านี้สามารถหมุนเวียนกลับมาใช้ได้ใหม่ในระยะเวลาอันสั้น อีกทั้งยังเป็นพลังงานที่สะอาดไม่ก่อให้เกิดมลพิษทางอากาศและมีต้นทุนของวัตถุดิบที่ต่ำ แต่อย่างไรก็ตามการใช้พลังงานทางเลือกเพียงอย่างเดียวยังไม่เพียงพอต่อความต้องการการใช้พลังงานในภาพรวมได้ทั้งหมด ดังนั้นจึงมีการใช้พลังงานเหล่านี้ควบคู่ไปกับเชื้อเพลิงฟอสซิล เพื่อช่วยลดการใช้งานจากเชื้อเพลิงฟอสซิลและช่วยแก้ปัญหาวิกฤตการณ์พลังงานขาดแคลนของโลกได้

2.2 ไบโอดีเซล

ไบโอดีเซล (biodiesel) หรือเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน (fatty acid methyl ester) เป็นหนึ่งในพลังงานทดแทนที่กำลังถูกให้ความสนใจอย่างมากในปัจจุบัน เนื่องจากเชื้อเพลิงดีเซลที่ผลิตจากแหล่งทรัพยากรหมุนเวียน และน้ำมันไบโอดีเซลที่ได้จะมีสมบัติใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซล แต่มีการเผาไหม้ที่สะอาดกว่า ไอเสียมีคุณภาพดีกว่า [1]

2.2.1 การผลิตน้ำมันไบโอดีเซล

ไบโอดีเซล คือ พลังงานที่ได้มาจากวัสดุทางชีวภาพ เป็นการนำน้ำพืชหรือน้ำมันสัตว์ซึ่งมีโครงสร้างทางเคมีในรูปของไตรกลีเซอไรด์ (triglyceride) ทำปฏิกิริยากับเอทานอล (ethanol) หรือเมทานอล (methanol) ภายใต้กรดหรือเบสซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยทั่วไปตัวเร่งปฏิกิริยาจะใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) หรือโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) ได้สารประกอบเอสเทอร์ (Ester) ที่มีสมบัติใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซล โดยเรียกปฏิกิริยาทางเคมีนี้ว่า ทรานเอสเทอริฟิเคชัน (transesterification) แสดงดังรูปที่ 2.1



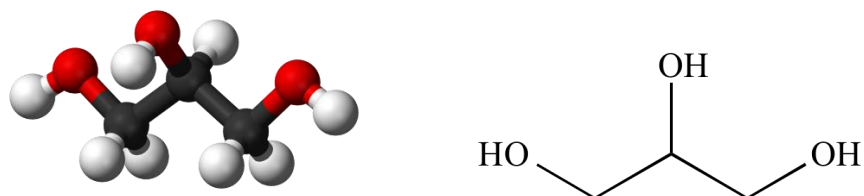
รูปที่ 2.1 ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน (transesterification) [2]

จากสมการดังกล่าว เนื่องจากปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาย้อนกลับได้ และการเติมแอลกอฮอล์มากเกินไปมักจะใช้เพื่อเป็นการบังคับปฏิกิริยาให้เปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์ โดยอัตราส่วนของแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันที่เหมาะสมคือ 3 : 1 และแอลกอฮอล์ส่วนใหญ่ที่ใช้มักจะเป็นเมทิลเอสเตอร์คาร์บอนสั้นที่สุดเนื่องจากความเข้มข้นที่สูงจะช่วยเพิ่มอัตราเร็วในการทำปฏิกิริยากับไตรกลีเซอไรด์ได้ดี จึงเกิดผลิตภัณฑ์พลอยได้คือ กลีเซอรอล (glycerol) เป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้หลัก ปริมาณกลีเซอรอลเกิดขึ้นจะคิดเป็นร้อยละ 10 ของปริมาณผลิตภัณฑ์ทั้งหมด [3] ซึ่งกลีเซอรอลเหล่านี้จะมีสิ่งเจือปนปริมาณมาก จนไม่สามารถนำไปใช้ได้โดยตรง หรืออย่างผลิตภัณฑ์พลอยได้เหล่านี้ว่า กลีเซอรอลดิบ (crude glycerol) [4]

2.3 กลีเซอรอล

กลีเซอรอล (glycerol) หรือที่เรียกอีกชื่อหนึ่งว่า กลีเซอริน (glycerin) เป็นชื่อที่มาจากคำในภาษากรีกว่า glykys หมายถึงความหวาน มีชื่อทางเคมี (IUPAC) ว่า 1,2,3-Propanetriol มีสูตรโมเลกุลคือ $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ ภาพโครงสร้างของกลีเซอรอลดังแสดงในรูปที่ 2.2 พบว่ากลีเซอรอลประกอบด้วย

หมู่ไฮดรอกซิล 3 หมู่ ซึ่งใน 2 หมู่เป็นของไฮดรอกซิลปฐมภูมิ (primary hydroxyl) และหมู่ไฮดรอกซิลทุติยภูมิ (secondary hydroxyl) 1 หมู่



รูปที่ 2.2 โครงสร้างของกลีเซอรอล [5]

ตารางที่ 2.1 สมบัติทางกายภาพและเคมีของกลีเซอรอล [6]

สมบัติทางกายภาพและเคมี	ข้อมูล
สูตรทางเคมี	$C_3H_8O_3$
มวลโมเลกุล	92.09 กรัมต่อโมล
สถานะและสี	ของเหลว ไม่มีสี
ความถ่วงจำเพาะ	1.2605
ค่าดัชนีหักเหแสง	1.4746
จุดหลอมเหลว	17.9 องศาเซลเซียส
จุดเดือด	290 องศาเซลเซียส
จุดวาบไฟ	160
อุณหภูมิติดไฟได้เอง	400
อุณหภูมิวิกฤต	462.2
ความดันวิกฤต	42.5 บรรยากาศ
ความร้อนของการหลอมเหลวที่ 18.07 องศาเซลเซียส	47.49 แคลต่อกรัม

ตารางที่ 2.1 สมบัติทางกายภาพและเคมีของกลีเซอรอล (ต่อ)

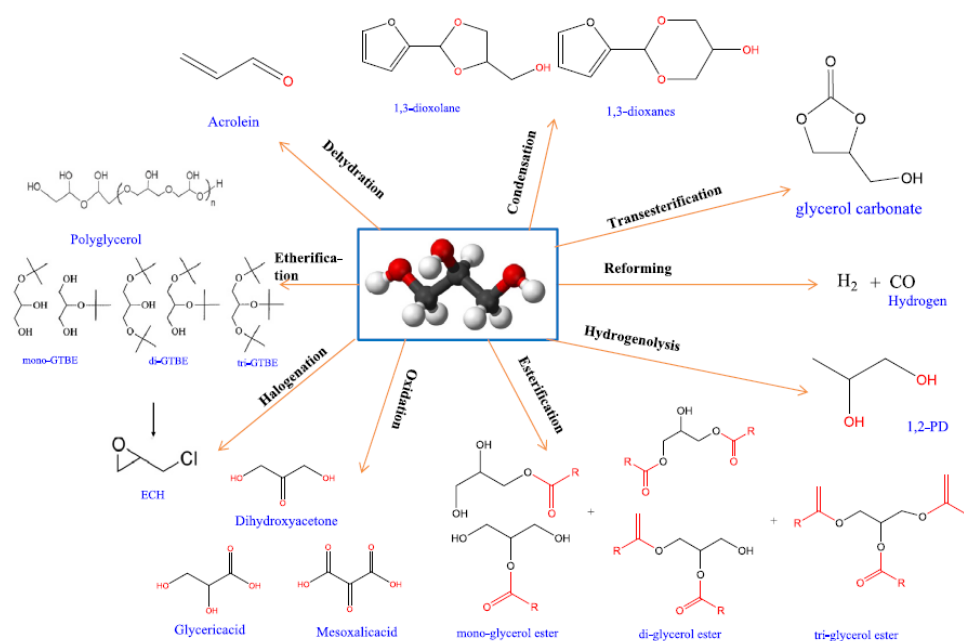
สมบัติทางกายภาพและเคมี	ข้อมูล
ความหนืดของกลีเซอรอลที่ <ul style="list-style-type: none"> ● ความบริสุทธิ์ ร้อยละ 100 ● ความบริสุทธิ์ ร้อยละ 50 	10 เซนติพอยส์ 25 เซนติพอยส์
การแพร่กระจายในน้ำ	0.94×10^5 ตารางเซนติเมตรต่อวินาที
สมบัติการละลายใน 100 ส่วน <ul style="list-style-type: none"> น้ำ แอลกอฮอล์ อีเทอร์ 	ละลายดีมาก ละลายดีมาก ละลายดีมาก
ความเป็นพิษ <ul style="list-style-type: none"> LD 50 ทางปากของหนู LD 50 ทางผิวหนังของกระต่าย LC 50 ทางการหายใจของหนูใน 1 ชั่วโมง 	12,600 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม >10,000 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม 570 มิลลิกรัมต่อลูกบาศก์เมตร

กลีเซอรอลถูกค้นพบครั้งแรก เมื่อปี ค.ศ. 1779 โดยนักเคมีชาวสวีเดน ชื่อ Carl W. Scheele จากการทดลองปฏิกิริยาสะปอนนิฟิเคชัน (saponification) ในการสกัดน้ำมันมะกอกกับ สีด (IV) ออกไซด์ โดยชื่อกลีเซอรอลถูกใช้ครั้งแรกโดย M.E. chevreul ในปี 1813 จนถึงช่วงปี 1930 กลีเซอรอลส่วนใหญ่ผลิตจากกระบวนการแยกกรดไขมัน โดยกลีเซอรอลสามารถผลิตได้จากอุตสาหกรรมปิโตรเคมีได้หลังช่วงปี 1943 และมีส่วนแบ่งการตลาดถึงร้อยละ 60 ในปี 1965 แต่อย่างไรก็ตามความนิยมใช้งานกลีเซอรอลมีแนวโน้มลดลงหลังจากนั้น เนื่องจากการผลิตมีค่าใช้จ่ายสูง ซึ่งสวนทางกลับราคากลีเซอรอลที่ถูกลง ดังนั้นจึงมีความนิยมใช้กลีเซอรอลที่มีสารตั้งต้นมาจากธรรมชาติมีมากขึ้น [6, 7]

การผลิตกลีเซอรอลมีอยู่ด้วยกันหลายวิธี เช่น อาจผลิตได้จากการหมักด้วยจุลินทรีย์ หรือผลิตจากการสังเคราะห์ทางเคมีโดยใช้วัตถุดิบจากปิโตรเคมี หรือผลิตจากผลิตภัณฑ์พลอยได้จากกระบวนการผลิตสบู่จากไขมัน หรือผลิตมาจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลที่เกิดเป็นผลิตภัณฑ์ร่วม คือ กลีเซอรอล ในอดีตกลีเซอรอลส่วนใหญ่ผลิตจากการทำสบู่ เนื่องจากปัญหาราคาน้ำมันดิบที่มี

มูลค่าสูงขึ้น ทำให้มีการหาแหล่งพลังงานทางเลือกใหม่ หนึ่งในนั้นคือการผลิตไบโอดีเซล ในปี ค.ศ. 2010 การผลิตกลีเซอรอลจากไบโอดีเซลมีปริมาณเพิ่มสูงขึ้นมากจนแซงการผลิตกลีเซอรอลจากสบู และกรดไขมัน ในการผลิตไบโอดีเซลประมาณ 200 ตันต่อวัน จะเกิดกลีเซอรอลดิบที่เป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้จำนวนมากถึง 14-16 ตันต่อวัน กลีเซอรอลดิบที่ได้มีลักษณะเป็นสีน้ำตาลและไม่สามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้ โรงงานที่มีการผลิตไบโอดีเซล จึงจำเป็นต้องกำจัดทิ้งในฐานะที่เป็นของเสีย [13] ดังนั้นหากมีการนำกลีเซอรอลเหล่านี้มาบำบัดให้มีความบริสุทธิ์เพียงพอ จะเป็นการเพิ่มมูลค่าให้กับผลิตภัณฑ์ ทำให้กลีเซอรอลสามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้อย่างกว้างขวาง

สำหรับสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของกลีเซอรอลแสดงในตารางที่ 2.1 พบว่ากลีเซอรอลมีลักษณะทางกายภาพเป็นของเหลวใสหนืด ไม่มีสี ไม่มีกลิ่น ไม่มีพิษ มีรสหวานเล็กน้อย กลีเซอรอลเป็นสารจำพวกพอลิไฮดรอลิกแอลกอฮอล์ (polyhydric alcohol) [2] มีความหนืดสูง ละลายได้ดีทั้งในน้ำ เมทานอล เอทานอล และอีเทอร์ (Perry and Green, 1997) ดังนั้นการที่กลีเซอรอลละลายได้ในสารหลายประเภท จึงถูกใช้เป็นตัวทำละลายที่มีประโยชน์สำหรับอุตสาหกรรมหลายชนิด [6] แสดงดังรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 ปฏิกิริยาต่างๆของกลีเซอรอล [8]

2.4 กลิเซอรอลดิบ

กลิเซอรอลดิบ(crude glycerol) เป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้หลักจากกระบวนการผลิตน้ำมันไบโอดีเซล หรือจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน (tranesterification) ซึ่งกำลังเป็นภาระของผู้ประกอบการด้านการผลิตไบโอดีเซลในปัจจุบันเนื่องจาก เมื่อมีกำลังการผลิตมากขึ้น ปริมาณกลิเซอรอลดิบก็จะมีปริมาณเพิ่มขึ้นมากเช่นเดียวกัน สำหรับประเทศไทยมีโรงงานสามารถผลิตไบโอดีเซลได้มากกว่า 400,000 ลิตรต่อวัน เป็นภาระของผู้ผลิตไบโอดีเซลที่จะต้องขายในราคาต่ำ เนื่องจากกลิเซอรอลมีสารปนเปื้อนในปริมาณมาก ไม่สามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้ และจะเป็นปัญหาต่อไปในอนาคตหากไม่รีบดำเนินการพัฒนาการนำกลิเซอรอลดิบไปใช้ประโยชน์หรือเพิ่มมูลค่า

2.4.1 องค์ประกอบของกลิเซอรอลดิบ

กลิเซอรอลดิบที่ได้จากกระบวนการผลิตน้ำมันไบโอดีเซลแสดงดังรูปที่ 2.3 นั้นจะมีลักษณะเป็นของเหลวหนืดสีเหลืองเข้มเนื่องจากในกลิเซอรอลดิบเหล่านั้นมีส่วนประกอบอื่นๆ เจือปนมาจากกระบวนการผลิตด้วยไม่ว่าจะเป็น เกลือโซเดียม หรือโพแทสเซียมที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการผลิต, แอลกอฮอล์โดยทั่วไปจะเป็นเมทานอล โมโนกลิเซอไรด์ (monoglycerides) ไดกลิเซอไรด์ (diglycerides) น้ำ กรดไขมัน และน้ำมันไบโอดีเซล เป็นส่วนประกอบ โดยตารางที่ 2.2 แสดงความแตกต่างขององค์ประกอบของกลิเซอรอลดิบจากการใช้สารตั้งต้นในการผลิตไบโอดีเซลที่แตกต่างกัน จะเห็นว่ากลิเซอรอลดิบเหล่านั้นมีส่วนประกอบของกลิเซอรอลเพียงร้อยละ 27 - 85 ขึ้นอยู่กับชนิดของสารตั้งต้นในกระบวนการผลิตและประสิทธิภาพของการผลิตน้ำมันไบโอดีเซล [9, 10]



รูปที่ 2.4 แสดงลักษณะของกลิเซอรอลดิบ

ตารางที่ 2.2 ความแตกต่างขององค์ประกอบในกลีเซอรอลดิบในสารตั้งต้นที่แตกต่างกัน [11]

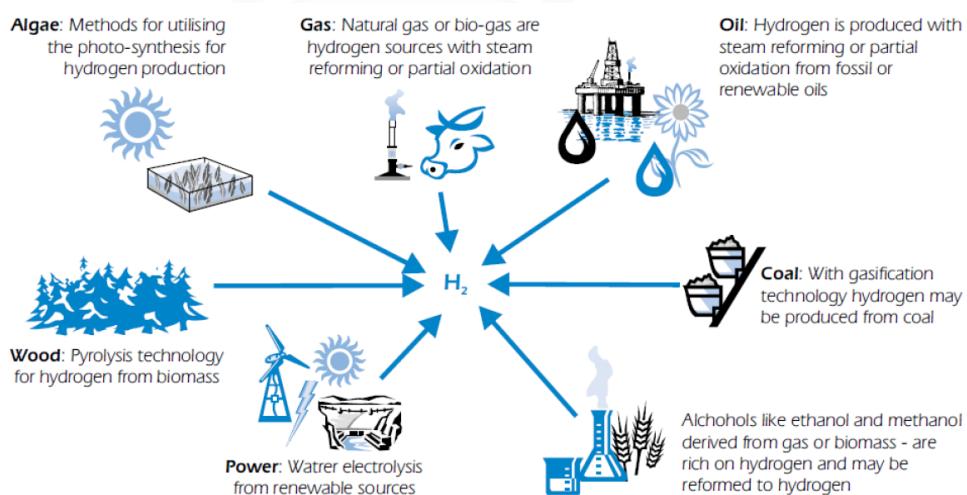
สารตั้งต้น	ร้อยละขององค์ประกอบในกลีเซอรอลดิบ					
	กลีเซอรอล	สบู่	เกลือ	เมทานอล	น้ำ	กรดไขมัน
น้ำมันจากพืช	65-75	5	10	0.5	10	5
น้ำมันจากดอกทานตะวัน	30	13	2-3	50	2	2-3
น้ำมันใช้แล้ว	27-30	-	2-3	-	5-8	50-61
น้ำมันพืชใช้แล้ว	50-60	-	-	20-25	-	-
น้ำมันปาล์ม	70-85	1-2	5-10	1	5-15	1-2

2.4.2 การใช้งานกลีเซอรอลดิบ

จากตารางที่ 2.2 จึงทำให้เห็นว่าปริมาณกลีเซอรอลที่อยู่ในกลีเซอรอลดิบที่ได้ในแต่ละการผลิตจะมีปริมาณที่ไม่เท่ากัน ดังนั้นการใช้งานโดยตรงจึงเป็นเรื่องยาก ดังนั้นในปัจจุบันจึงมีการศึกษาการนำกลีเซอรอลดิบไปใช้ประโยชน์สามารถทำได้โดยการนำไปผ่านกระบวนการทำให้บริสุทธิ์ ซึ่งสามารถทำได้หลายวิธี เช่น การใช้กรดฟอสฟอริกปรับ pH เพื่อทำให้เกิดการแยกชั้นไขมันหลังจากนั้นนำไปกลั่นจะได้กลีเซอรอลที่มีความบริสุทธิ์เพิ่มมากขึ้น เมื่อนำไปวิเคราะห์พบว่ากลีเซอรอลที่ผ่านกระบวนการจะมีคุณสมบัติใกล้เคียงกับกลีเซอรอลที่ใช้ในอุตสาหกรรม [12] นอกจากนี้ยังมีการศึกษาการแยกกลีเซอรอลดิบด้วยความร้อนจากนั้นมาทำให้บริสุทธิ์ด้วยกรดฟอสฟอริก จากนั้นแยกส่วนที่เป็นตะกอนออก เพื่อให้ได้กลีเซอรอลซึ่งเป็นของเหลวใส มีความบริสุทธิ์สูง และสามารถนำไปใช้งานได้ [13] แต่อย่างไรก็ตามกระบวนการที่กล่าวมาล้วนจำเป็นต้องใช้ค่าใช้จ่ายที่สูงและยังทำให้เกิดผลิตภัณฑ์พลอยได้ที่ยากต่อการกำจัด ดังนั้นในอุตสาหกรรมการผลิตไบโอดีเซลจึงนิยมใช้กลีเซอรอลดิบเพื่อเป็นเชื้อเพลิงในโรงงานอุตสาหกรรมหรือใช้เป็นสารตั้งต้นเพื่อผลิตเป็นอาหารสัตว์เท่านั้น [14]

2.5 พลังงานไฮโดรเจน

ไฮโดรเจนเป็นธาตุที่เบาและเล็กที่สุด อีกทั้งยังเป็นองค์ประกอบที่สำคัญของน้ำ (H_2O) ซึ่งพบมากที่สุดบนโลก นอกจากนี้ยังเป็นธาตุที่รวมอยู่ในโมเลกุลของสารประกอบอื่น เช่น สารประกอบจำพวกไฮโดรคาร์บอน (hydrocarbon) ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ของปิโตรเลียมที่มีความสำคัญสำหรับการพัฒนาทางเศรษฐกิจของประเทศ คุณสมบัติทั่วไปของไฮโดรเจน คือ ไม่มีสี ไม่มีกลิ่น ติดไฟง่าย มีความสะอาดสูง ไม่เป็นพิษ และเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม ประโยชน์ของการนำไฮโดรเจนมาใช้งานเพื่อเป็นเชื้อเพลิงที่เผาไหม้แล้วไม่เกิดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และไม่ก่อให้เกิดมลภาวะอันเป็นจุดเด่นของการเป็นพลังงานที่สะอาด (clean energy) โดยผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากการเผาไหม้จะไม่ส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม เนื่องจากเมื่อเกิดการเผาไหม้กับออกซิเจนจะมีเพียงไอน้ำเป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้เท่านั้น ซึ่งแตกต่างจากเชื้อเพลิงอื่น ที่ให้คาร์บอนไดออกไซด์เป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้ซึ่งเป็นแก๊สเรือนกระจกที่ส่งผลกระทบโดยตรงต่อการทำให้โลกร้อนขึ้น จึงสามารถใช้เป็นเชื้อเพลิงเผาไหม้โดยตรงเพื่อขับเคลื่อนรถยนต์และสามารถใช้เป็นเชื้อเพลิงผ่านเซลล์เชื้อเพลิง (fuel cell) ที่มีประสิทธิภาพสูงในการผลิตไฟฟ้าใช้ในรถยนต์ในภาคคมนาคม และผลิตไฟฟ้าในภาคการผลิตไฟฟ้า อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ขนาดเล็กและอื่น ๆ ทั้งนี้ยังได้รับการคาดหมายและยอมรับว่าจะเป็แหล่งของพลังงานเชื้อเพลิงที่สำคัญอย่างมากในอนาคต โดยแหล่งพลังงานไฮโดรเจนแสดงดังรูปที่ 2.7 [15]



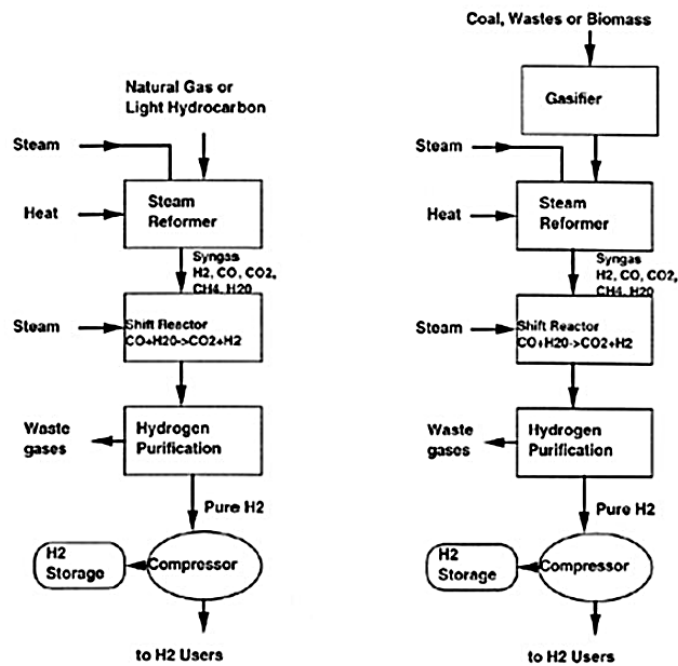
รูปที่ 2.5 แหล่งพลังงานไฮโดรเจน [16]

ปัจจุบันการผลิตไฮโดรเจนเมื่อพิจารณาจากวัตถุดิบเป็นหลักแบ่งออกเป็น 3 แหล่งหลัก คือ จากเชื้อเพลิงฟอสซิล เช่น แก๊สธรรมชาติ ถ่านหิน น้ำมันปิโตรเลียม จากแหล่งพลังงานหมุนเวียน เช่น ชีวมวล และน้ำ เป็นต้น และจากพลังงานนิวเคลียร์

2.5.1 เทคโนโลยีการผลิตไฮโดรเจน

เทคโนโลยีในการผลิตไฮโดรเจน สามารถแบ่งออกได้เป็น 3 เทคโนโลยีหลัก ได้แก่ กระบวนการความร้อนเคมี, กระบวนการไฟฟ้าเคมี และกระบวนการชีวเคมี [17]

1.) กระบวนการความร้อนเคมี (Thermochemical process) ไฮโดรเจนสามารถผลิตได้โดยวิธีทางเคมีโดยใช้ความร้อน มีวัตถุดิบหลักที่เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอน เช่น แก๊สธรรมชาติ ถ่านหิน ชีวมวล เป็นต้น ผลิตภัณฑ์ที่ได้ คือ แก๊สสังเคราะห์ซึ่งประกอบด้วยไฮโดรเจน (H_2), คาร์บอนมอนอกไซด์ (CO), คาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2), น้ำ (H_2O) และมีเทน (CH_4) จากนั้นจะผ่านกระบวนการเพิ่มเติมเพื่อให้ได้ไฮโดรเจนที่บริสุทธิ์ขึ้น ซึ่งการผลิตไฮโดรเจนโดยกระบวนการความร้อนเคมี ได้แก่ กระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำและกระบวนการแกซิฟิเคชัน ดังรูปที่ 2.8



รูปที่ 2.6 รายละเอียดกระบวนการเคมีความร้อน (ก) รีฟอร์มมิงมีเทนด้วยไอน้ำ (ข) แกซิฟิเคชัน

- **กระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ (Steam reforming)**

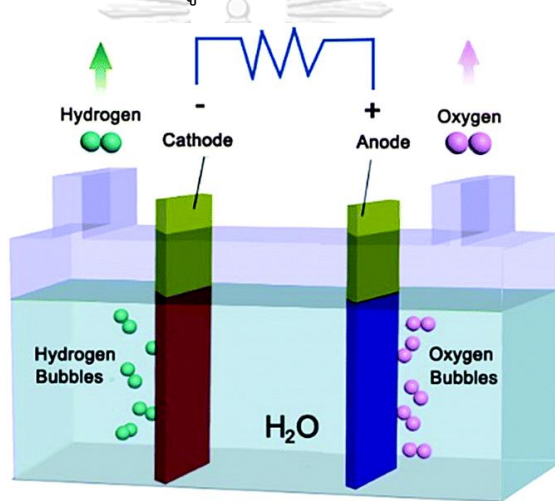
วิธีนี้เป็นการผลิตไฮโดรเจนจากแก๊สธรรมชาติซึ่งเป็นวิธีที่เป็นที่รู้จักกันมานานและใช้การผลิตเชิงพาณิชย์ หลักการที่ใช้ในการผลิตไฮโดรเจนจากแก๊สธรรมชาติจะใช้ไอน้ำ, ออกซิเจน (partial oxidation) หรือทั้งสองอย่าง (auto-thermal reforming) ในรูป 2.6(ก) ในทางปฏิบัติไฮโดรเจนที่ได้ (ซึ่งจะมีอัตราส่วนประมาณ ร้อยละ 70-80) จะมีส่วนผสมของคาร์บอนมอนอกไซด์ คาร์บอนไดออกไซด์ และมีเทน ซึ่งต้องผ่านกระบวนการกำจัดสารประกอบเหล่านี้ เพื่อให้ได้ไฮโดรเจนที่บริสุทธิ์พอที่จะนำไปใช้งานได้ด้วยกระบวนการเปลี่ยนน้ำเป็นแก๊ส โดยการทำให้คาร์บอนมอนอกไซด์ทำปฏิกิริยากับไอน้ำด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งในขั้นตอนนี้ จะได้คาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้นมาด้วย โดยส่วนใหญ่คาร์บอนไดออกไซด์ที่ได้จากกระบวนการผลิตไฮโดรเจนด้วยวิธีนี้ จะถูกปล่อยออกสู่ชั้นบรรยากาศอย่างไรก็ตาม ในปัจจุบันได้มีการดำเนินกระบวนการจับและกักเก็บคาร์บอนไดออกไซด์ (sequestration) ยังมีกระบวนการทางเคมีความร้อนอีก 2 วิธี คือกระบวนการเผาไหม้บางส่วน (partial oxidation) และกระบวนการอโตเทอร์มัลรีฟอร์มมิง ซึ่งทั้งสองวิธีนี้ ได้มีการใช้เชิงพาณิชย์แล้วด้วยเช่นกัน อย่างไรก็ตามก็ยังมีวิจัยและปรับปรุงประสิทธิภาพให้ดียิ่งขึ้น กระบวนการเผาไหม้บางส่วนเป็นการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของมีเทนโดยตรง ขณะที่กระบวนการอโตเทอร์มัลรีฟอร์มมิงเป็นการทำงานร่วมกันของรีฟอร์มมิงและกระบวนการเผาไหม้บางส่วน โดยมีการทำปฏิกิริยาของมีเทน ออกซิเจน และไอน้ำ

- **กระบวนการแกซิฟิเคชัน (gasification)**

ในกระบวนการเหล่านี้ ใช้สารประกอบไฮโดรคาร์บอนรูปของแข็ง เช่น ชีวมวล (ของเหลือจากการเกษตร จากกระบวนการแปรรูปไม้ หรือพืชพลังงาน) ถ่านหิน จะถูกทำให้เป็นไอที่อุณหภูมิสูงโดยจะได้แก๊สสังเคราะห์ (syngas) ออกมานั้นจะมีขั้นตอนใกล้เคียงกับรีฟอร์มมิงที่กล่าวมาข้างต้น นั่นคือการสกัดสารเจือปนเพื่อให้ได้ไฮโดรเจนที่บริสุทธิ์ขึ้น ก่อนที่ราคาของแก๊สธรรมชาติจะมีราคาถูกลง ในประเทศสหรัฐอเมริกานิยมใช้แกซิฟิเคชันโดยใช้ถ่านหินดังแสดงในรูป 2.6(ข) ซึ่งยังเป็นที่ยอมรับใช้อยู่ในประเทศจีนและประเทศในทวีปยุโรป สำหรับแกซิฟิเคชันด้วยชีวมวลนั้นจะเหมือนกับของถ่านหิน หากแต่ใช้อุณหภูมิต่ำกว่าและมีกระบวนการกำจัดสารเจือปนที่แตกต่างกัน เนื่องจากไฮโดรเจนที่ได้จากกระบวนการนี้ จะปนเปื้อนซัลเฟอร์ สำหรับแกซิฟิเคชันด้วยสิ่งปฏิกูลของแข็งที่ได้จากชุมชนนั้น ได้มีการดำเนินการเพื่อใช้ผลิตไฟฟ้าซึ่งสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในการผลิตไฮโดรเจนได้

นอกจากนี้ยังมีกระบวนการเคมีอีกกระบวนการหนึ่งที่ใช้ในการผลิตไฮโดรเจนที่เรียกว่า วัฏจักรเซลล์เฟอร์-ไอโอดีน ซึ่งจะใช้ความร้อนในการทำให้เกิดปฏิกิริยากันของสารประกอบเซลล์เฟอร์และไอโอดีนโดยมีน้ำหนักเป็นสารตั้งต้นหลัก กระบวนการนี้เป็นกระบวนการที่สะอาด หากแต่ยังมีประสิทธิภาพที่ต่ำ คือ ประมาณร้อยละ 38 และยังอยู่ในขั้นตอนการวิจัย

2.) กระบวนการไฟฟ้าเคมี (electrochemical process) เป็นการใช้ไฟฟ้าเพื่อแยกน้ำเพื่อให้ได้ไฮโดรเจนและออกซิเจน โดยไฟฟ้าที่มาจากแหล่งกำเนิดไฟฟ้าทุกชนิดสามารถใช้ได้กับกระบวนการนี้ ไม่ว่าจะเป็นไฟฟ้าจากแหล่งพลังงานหมุนเวียน รวมทั้งจากพลังงานนิวเคลียร์ โดยมีหลักการผลิตไฮโดรเจนด้วยไฟฟ้าแสดงดังรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 การผลิตไฮโดรเจนด้วยกระบวนการไฟฟ้าเคมี [18]

3.) กระบวนการชีวเคมี (biochemical process) กระบวนการนี้เป็นการผลิตไฮโดรเจนโดยอาศัยกระบวนการสังเคราะห์แสงของสิ่งมีชีวิตขนาดเล็ก หรือจุลินทรีย์ และสาหร่ายสีเขียวแกมน้ำเงิน ซึ่งสิ่งมีชีวิตขนาดเล็กเหล่านี้จะเปลี่ยนสารตั้งต้นให้เป็นไฮโดรเจน อย่างไรก็ตามวิธีการนี้ยังมีข้อเสียคือ มีประสิทธิภาพต่ำความสามารถในการผลิตถูกจำกัดด้วยความเข้มแสงที่ได้รับ

2.5.2 การเปรียบเทียบไฮโดรเจนจากกระบวนการต่างๆ

การเปรียบเทียบกระบวนการผลิตไฮโดรเจนตารางที่ 2.3 และ 2.4 แสดงการเปรียบเทียบการผลิตไฮโดรเจนแบบต่างๆ โดยพิจารณาในประเด็นประสิทธิภาพสูงสุด ชนิดของวัตถุดิบที่ใช้ ราคาไฮโดรเจนโดยประมาณต่อกิโลกรัม ขนาดและสถานภาพปัจจุบัน รวมถึงข้อได้เปรียบและข้อจำกัด

ตารางที่ 2.3 เปรียบเทียบรายละเอียดกระบวนการผลิตไฮโดรเจนแบบต่างๆ

กระบวนการ	ประสิทธิภาพสูงสุด	วัตถุดิบ	ราคาต่อกิโลกรัม	ขนาด/สถานภาพปัจจุบัน
รีฟอร์มมิงมีเทนด้วยไอน้ำ	ร้อยละ 83	แก๊สธรรมชาติ	\$0.75	ขนาดใหญ่/ใช้อยู่ในปัจจุบัน
ออกซิเดชันบางส่วนของมีเทน	ร้อยละ 80	แก๊สธรรมชาติ	\$0.98 (Coker Off-gas) \$1.39 (Residual Oil)	ขนาดใหญ่/ใช้อยู่ในปัจจุบัน สำหรับสารประกอบไฮโดรคาร์บอนชนิดอื่นและตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในขั้นตอนการวิจัย
ออโตเทอร์มัลรีฟอร์มมิงมีเทน	ร้อยละ 74	แก๊สธรรมชาติ	\$1.93 (สำหรับกระบวนการแบบครบวงจร)	ขนาดใหญ่/ใช้อยู่ในปัจจุบัน
แกซิฟิเคชันของถ่านหิน	ร้อยละ 63	ถ่านหิน	\$0.92	ขนาดใหญ่/ใช้อยู่ในปัจจุบัน

ตารางที่ 2.3 เปรียบเทียบรายละเอียดกระบวนการผลิตไฮโดรเจนแบบต่างๆ (ต่อ)

กระบวนการ	ประสิทธิภาพ สูงสุด	วัตถุดิบ	ราคาต่อ กิโลกรัม	ขนาด/ สถานภาพ ปัจจุบัน
แกซิฟิเคชันของชีวมวล	ร้อยละ 50 (ยังไม่มีข้อมูล สำหรับ กระบวนการ ขนาดใหญ่)	ชีวมวล	\$1.21 – 2.42	ขนาดกลาง/ใช้อยู่ ในปัจจุบัน
ไพโรไลซิสของชีวมวล	ร้อยละ 56 (ยังไม่มีข้อมูล สำหรับ กระบวนการ ขนาดใหญ่)	ชีวมวล	\$1.26 – 2.19	ขนาดกลาง/ใช้อยู่ ในปัจจุบัน
วัฏจักร Sulfur-Iodine	ร้อยละ 52 ที่ 950 องศา เซลเซียส	น้ำ	\$1.87	อยู่ในขั้นการวิจัย และพัฒนา
สังเคราะห์ชีวภาพหรือ ชีวเคมี	ร้อยละ 24	สารประกอบ ชีวภาพ	\$5.52	อยู่ในขั้นการวิจัย และพัฒนา
การสลายตัวของน้ำด้วยแสง เชิงเร่งปฏิกิริยา	ร้อยละ 10- 14	น้ำ	\$4.98	อยู่ในขั้นการวิจัย และ พัฒนา

ตารางที่ 2.4 เปรียบเทียบข้อดีข้อเสียของกระบวนการผลิตไฮโดรเจนแบบต่างๆ

กระบวนการ	ข้อดีเปรียบ	ข้อจำกัด
รีฟอร์มมิงมีเทนด้วยไอน้ำ	<ul style="list-style-type: none"> - เป็นเทคโนโลยีที่ได้รับการยอมรับอย่างแพร่หลาย - ประสิทธิภาพสูง - มีความคุ้มค่าทางเศรษฐศาสตร์ - มีความเหมาะสมกับกระบวนการขนาดใหญ่สำหรับระบบผลิตแบบรวมศูนย์กลาง (Centralized Production) 	<ul style="list-style-type: none"> - มีคาร์บอนไดออกไซด์เป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้ - ข้อจำกัดด้านปริมาณสำรองของมีเทนในระยะยาว - ไม่เหมาะสมสำหรับกระบวนการขนาดเล็กหรือสำหรับการผลิตแบบกระจาย (Distributed Production)
ออกซิเดชันบางส่วนของมีเทน	<ul style="list-style-type: none"> - เป็นเทคโนโลยีที่ได้รับการยอมรับอย่างแพร่หลาย - มีความเป็นไปได้ทางเศรษฐศาสตร์ - สามารถลดขนาดลงสำหรับระบบการผลิตแบบกระจาย - มีระบบท่อสำหรับแก๊สธรรมชาติรองรับอยู่แล้ว 	<ul style="list-style-type: none"> - มีคาร์บอนไดออกไซด์ เป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้ - ข้อจำกัดด้านปริมาณสำรองของมีเทนในระยะยาว - ต้องคำนึงถึงการผันผวนของราคามีเทน - ประสิทธิภาพต่ำกว่ากระบวนการรีฟอร์มมิงมีเทนด้วยไอน้ำ - ตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในขั้นตอนการวิจัย
แกซิฟิเคชันของถ่านหิน	<ul style="list-style-type: none"> - เป็นเทคโนโลยีที่ได้รับการยอมรับอย่างแพร่หลาย - มีความเป็นไปได้ทางเศรษฐศาสตร์ 	<ul style="list-style-type: none"> - มีคาร์บอนไดออกไซด์เป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้ - ข้อจำกัดด้านปริมาณสำรองของถ่านหินในระยะยาว

ตารางที่ 2.4 เปรียบเทียบข้อดีข้อเสียของกระบวนการผลิตไฮโดรเจนแบบต่างๆ (ต่อ)

กระบวนการ	ข้อได้เปรียบ	ข้อจำกัด
	<ul style="list-style-type: none"> - เหมาะสมกับกระบวนการขนาดใหญ่สำหรับระบบการผลิตแบบรวมศูนย์กลาง (Centralized Production) - มีปริมาณสำรองของถ่านหินมาก 	<ul style="list-style-type: none"> - ต้องคำนึงถึงการผันผวนของราคาถ่านหิน - มีองค์ประกอบของไฮโดรเจนน้อยกว่ามีเทน ทำให้มีประสิทธิภาพในการผลิตต่ำกว่า
<p>ออโตเทอร์มัลรีฟอร์มมิงมีเทน</p>	<ul style="list-style-type: none"> - เป็นเทคโนโลยีที่ได้รับการยอมรับอย่างแพร่หลาย - เครื่องปฏิกรณ์มีราคาถูกและไม่ซับซ้อนเมื่อเทียบกับกระบวนการรีฟอร์มมิงมีเทนด้วยไอน้ำ - มีระบบท่อสำหรับแก๊สธรรมชาติรองรับอยู่แล้ว 	<ul style="list-style-type: none"> - มีคาร์บอนไดออกไซด์เป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้ - ข้อจำกัดด้านปริมาณสำรองของมีเทนในระยะยาว - ต้องคำนึงถึงการผันผวนของราคามีเทน - ประสิทธิภาพต่ำกว่ากระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ
<p>แก๊ซิฟิเคชันของชีวมวล</p>	<ul style="list-style-type: none"> - เป็นระบบสำหรับพลังงานหมุนเวียน - ไม่ขึ้นกับการใช้เชื้อเพลิงฟอสซิล - ไม่เพิ่มคาร์บอนไดออกไซด์โดยรวมเนื่องจากมีการนำกลับมาใช้ในวงจรชีวิตของชีวมวล 	<ul style="list-style-type: none"> - ราคาและอัตราส่วนผลลัพธ์ที่ได้ผันผวนมาก เนื่องจากองค์ประกอบไฮโดรเจนในชีวมวลมีความหลากหลาย - ความยุ่งยากในการขนส่งชีวมวลทำให้ระบบมีข้อจำกัดด้านสถานที่ตั้งและขนาด
<p>ไพโรไลซิสของชีวมวล</p>	<ul style="list-style-type: none"> - เป็นระบบสำหรับพลังงานหมุนเวียน - ไม่ขึ้นกับการใช้เชื้อเพลิงฟอสซิล 	<ul style="list-style-type: none"> - ราคาและอัตราส่วนผลลัพธ์ที่ได้ผันผวนมาก เนื่องจากองค์ประกอบไฮโดรเจนในชีวมวลมีความหลากหลาย

ตารางที่ 2.4 เปรียบเทียบข้อดีข้อเสียของกระบวนการผลิตไฮโดรเจนแบบต่างๆ (ต่อ)

กระบวนการ	ข้อได้เปรียบ	ข้อจำกัด
	<ul style="list-style-type: none"> - ไม่เพิ่มคาร์บอนไดออกไซด์โดยรวม เนื่องจากมีการนำกลับมาใช้ในวงจรชีวิตของชีวมวล - เชื้อเพลิงเหลวน้ำมันชีวภาพขนส่งได้สะดวกกว่าชีวมวลที่เป็นของแข็ง 	<ul style="list-style-type: none"> - กำลังการผลิตขึ้นกับปริมาณชีวมวลที่มี
การแยกด้วยไฟฟ้าหรือไฟฟ้าเคมี	<ul style="list-style-type: none"> - เป็นเทคโนโลยีที่ได้รับการยอมรับอย่างแพร่หลาย - ไม่ก่อให้เกิดมลภาวะใดๆ เมื่อใช้กับแหล่งพลังงานหมุนเวียนต่างๆ - เป็นกระบวนการขนาดเล็กเหมาะสำหรับระบบการผลิตแบบกระจาย 	<ul style="list-style-type: none"> - ประสิทธิภาพโดยรวมต่ำ - มีการปลดปล่อยคาร์บอนไดออกไซด์ทางอ้อมในกรณีที่ใช้ไฟฟ้าปกติ - ขึ้นราคาไฟฟ้า - กำลังการผลิตในปัจจุบันไม่เพียงพอสำหรับระบบการผลิตแบบรวมศูนย์
วัฏจักร Sulfur-Iodine	<ul style="list-style-type: none"> - ไม่ก่อให้เกิดมลภาวะใดๆ - ไม่ขึ้นกับการใช้เชื้อเพลิงฟอสซิล - สามารถพัฒนาเป็นกระบวนการผลิตแบบรวมศูนย์ได้ 	<ul style="list-style-type: none"> - ความยุ่งยากของกระบวนการแยกกับข้อมูลทางทฤษฎีไม่เพียงพอ - ระบบมีภาวะการกัดกร่อนสูง ทำให้ต้องการพัฒนาวัสดุใหม่ๆ ที่เหมาะสมและมีคุณภาพ - มีต้นทุนของกระบวนการสูง - ต้องการระบบความปลอดภัยในระดับเดียวกันกับระบบความร้อนนิวเคลียร์

ตารางที่ 2.4 เปรียบเทียบข้อดีข้อเสียของกระบวนการผลิตไฮโดรเจนแบบต่างๆ (ต่อ)

กระบวนการ	ข้อได้เปรียบ	ข้อจำกัด
สังเคราะห์ชีวภาพหรือชีวเคมี	<ul style="list-style-type: none"> - เป็นระบบสำหรับพลังงานหมุนเวียน - คาร์บอนไดออกไซด์ถูกใช้แหล่งของคาร์บอนสำหรับแบคทีเรีย - ไม่ขึ้นกับการใช้เชื้อเพลิงฟอสซิล 	<ul style="list-style-type: none"> - ประสิทธิภาพต่ำ - ความสามารถในการผลิตถูกจำกัดด้วยความเข้มของแสงที่ได้รับ - เครื่องปฏิกรณ์ชีวภาพมีต้นทุนสูง
การสลายตัวของน้ำด้วยแสงเชิงเร่งปฏิกิริยา	<ul style="list-style-type: none"> - เป็นระบบสำหรับพลังงานหมุนเวียน - ไม่ขึ้นกับการใช้เชื้อเพลิงฟอสซิล 	<ul style="list-style-type: none"> - ความยุ่งยากและค่าใช้จ่ายที่สูงในการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยา - ประสิทธิภาพต่ำ - อัตราการผลิตต่ำ

2.6 รีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของกลีเซอรอล

จากกระบวนการผลิตไฮโดรเจนที่กล่าวข้างต้น กระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำจึงเป็นวิธีการที่สามารถนำมาประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมได้ง่ายกว่าวิธีการอื่น เนื่องจากค่าใช้จ่ายในการลงทุนที่ไม่สูงมากนักและยังให้ผลผลิตที่สูงเมื่อเทียบกับกระบวนการอื่น เนื่องจากในกระบวนการนี้ใช้เพียงสารตั้งต้นนำมาทำปฏิกิริยากับไอน้ำที่อุณหภูมิสูง ซึ่งอาจมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าร่วมด้วย [4, 19] ดังนั้นกลีเซอรอลจึงเป็นหนึ่งในตัวเลือกที่สำคัญ ในการนำมาใช้เพื่อเป็นสารตั้งต้นสำหรับกระบวนการนี้ เพื่อเป็นการลดปริมาณกลีเซอรอลที่เหลือเป็นของเสียจากอุตสาหกรรมและยังเป็นการเพิ่มมูลค่าให้แก่ของเสียเหล่านั้น โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจากกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของกลีเซอรอลสรุปได้ดังสมการ [20]





โดยกระบวนการนี้จะมีปฏิกิริยาแบบดูดความร้อนที่เกี่ยวข้อง 2 ปฏิกิริยานั้นคือการเกิดการสลายตัวของกลีเซอรอลโมเลกุลใหญ่ให้เกิดเป็นคาร์บอนมอนอกไซด์และไฮโดรเจนดังสมการที่ 1 และปฏิกิริยาอวเทอร์แก๊สซิฟ เป็นปฏิกิริยาคายความร้อน ที่มีความสำคัญในการปรับอัตราส่วนระหว่างไฮโดรเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ (H_2/CO) เป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นโดยการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เกิดขึ้นโดยทำปฏิกิริยากับไอน้ำ ทำให้ได้ไฮโดรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์ดังสมการที่ 2 และเมื่อเขียนปฏิกิริยารวมจะพบว่า 1 โมลของกลีเซอรอลจะสามารถผลิตไฮโดรเจนได้ 7 โมล ดังแสดงในปฏิกิริยาที่ 3 [21] ซึ่งเป็นปฏิกิริยาแบบดูดความร้อน ดังนั้นการเพิ่มอุณหภูมิให้สูงขึ้น การลดความดัน และการเพิ่มอัตราส่วนระหว่างน้ำต่อกลีเซอรอลจึงส่งผลให้ไฮโดรเจนผลิตได้มากขึ้น [22] แต่อย่างไรก็ตามในกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำยังสามารถเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงซึ่งส่งผลทำให้ลดปริมาณของแก๊สผลิตภัณฑ์ลง นั่นคือปฏิกิริยาการเกิดมีเทน (methanation reaction) แสดงดังสมการที่ 4 และ 5 [23, 24]

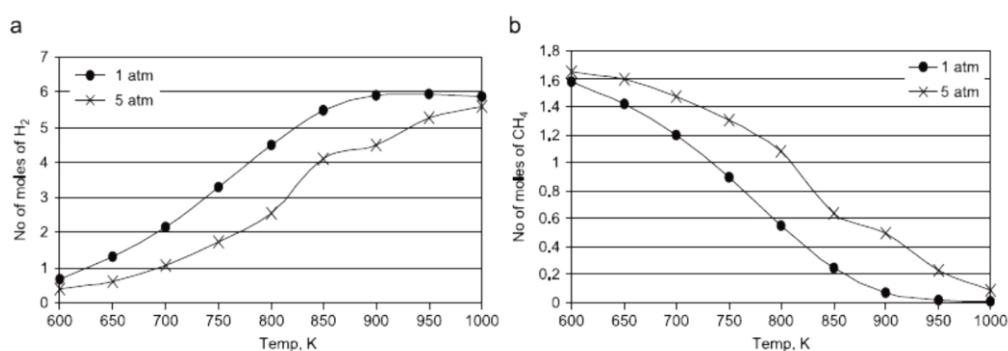


โดยปฏิกิริยาการเกิดมีเทนนี้จะเกิดได้ดีที่ความดันสูง ซึ่งสามารถยับยั้งการเกิดได้ด้วยการใช้อุณหภูมิสูงเนื่องจากเป็นปฏิกิริยาแบบคายความร้อน และการเพิ่มอัตราส่วนระหว่างน้ำต่อกลีเซอรอล การเกิดไค้กบนพื้นผิวเป็นอีกหนึ่งปฏิกิริยาข้างเคียงซึ่งมักจะเกิดขึ้นบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยปฏิกิริยาที่สามารถจะเกิดขึ้นได้เป็นไปดังสมการ [23, 24]



2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

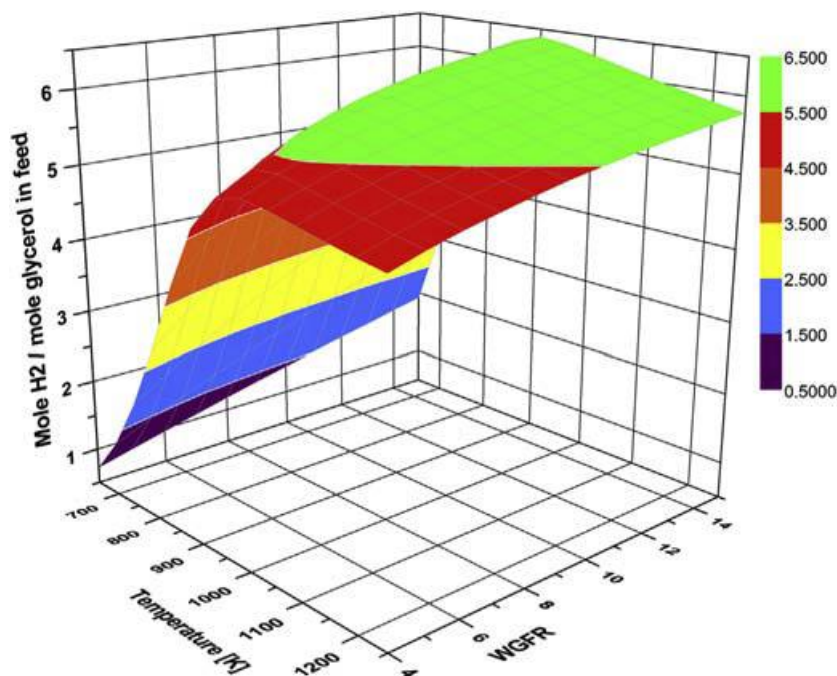
Adhikari และคณะ [23] ทำการศึกษาด้านอุณหพลศาสตร์เชิงวิเคราะห์และสร้างแบบจำลองทางคณิตศาสตร์โดยใช้วิธีการหาค่าพลังงานอิสระของกิบส์ที่ต่ำที่สุดของการเกิดรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของกลีเซอรอล โดยมีตัวแปรของความดัน อุณหภูมิ และอัตราส่วนการป้อนเข้าพบว่าที่สมดุลไฮโดรเจนผลิตภัณฑ์จะเกิดได้ดีที่สุดเมื่ออุณหภูมิมากกว่า 900 เคลวิน และอัตราส่วนการป้อนเข้าที่ 9 ที่ความดันบรรยากาศ โดยจะมีไฮโดรเจนผลิตภัณฑ์เกิดขึ้น 6 โมลต่อการป้อนเข้าของกลีเซอรอล 1 โมล โดยการใช้ปริมาณน้ำที่มากเกินไปจะลดการเกิดมีเทนและการเกิดโค้ก แต่เมื่อเพิ่มความดันขึ้นไป 5 บรรยากาศพบว่าปริมาณของไฮโดรเจนผลิตภัณฑ์จะลดน้อยลง และพบปริมาณของมีเทนมากขึ้น



รูปที่ 2.8 แสดงจำนวนโมลของไฮโดรเจนและมีเทนผลิตภัณฑ์ต่ออุณหภูมิที่ภายใต้ความดัน 1,5 บรรยากาศ

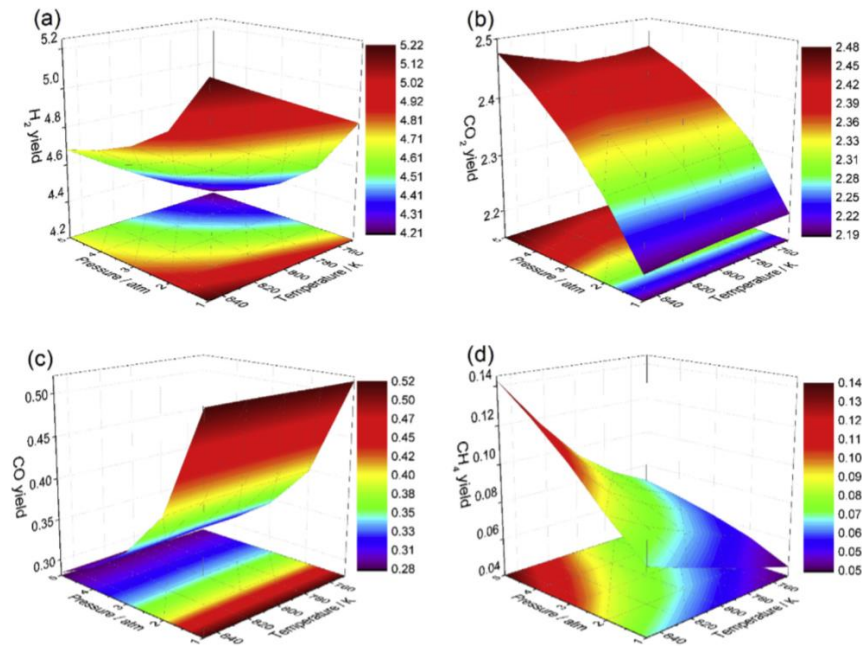
Hajjaji และคณะ [22] ศึกษาการสร้างแบบจำลองรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของกลีเซอรอล เพื่อหาผลของอุณหภูมิและอัตราส่วนการป้อนของน้ำต่อกลีเซอรอล (water glycerol feed ratio) ต่อค่าประสิทธิภาพของพลังงานที่ได้ภายใต้ความดัน 1 บรรยากาศ โดยใช้โปรแกรม Aspen โดยเทียบกับข้อมูลที่ได้จากการทดลองจริง ซึ่งพบว่า การเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิที่มากขึ้นจะทำให้ร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนจะเพิ่มขึ้นและจะเพิ่มขึ้นช้าลงและคงที่ ที่อุณหภูมิ 950 เคลวิน และการเพิ่มขึ้นของอัตราส่วนการป้อนเข้าที่มากขึ้นจึงส่งผลต่อร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนให้มากขึ้นเช่นเดียวกัน นอกจากนี้ยังลดการเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) และมีเทน (CH₄) เนื่องจากปริมาณไอน้ำที่มากเกินไปจะทำให้สมดุลเกิดการเลื่อนตำแหน่ง (shift equilibrium) โดยอัตราส่วนการป้อนเข้าที่เหมาะสมจะต้องมีค่าตั้งแต่ 9 ขึ้นไป แต่การใช้ปริมาณป้อนเข้าที่สูงเกินไปจะทำให้ประสิทธิภาพทางความร้อน (thermal efficiency) ลดลง ซึ่งจากผลการสร้างแบบจำลองจึงสรุปได้ว่าการใช้อุณหภูมิที่ 950 เคล

วิน และอัตราส่วนการป้อนเข้าที่ 9 ที่ความ บรรยากาศ จะเป็นค่าสภาวะที่เหมาะสมที่สุดสำหรับรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำของกลีเซอรอล



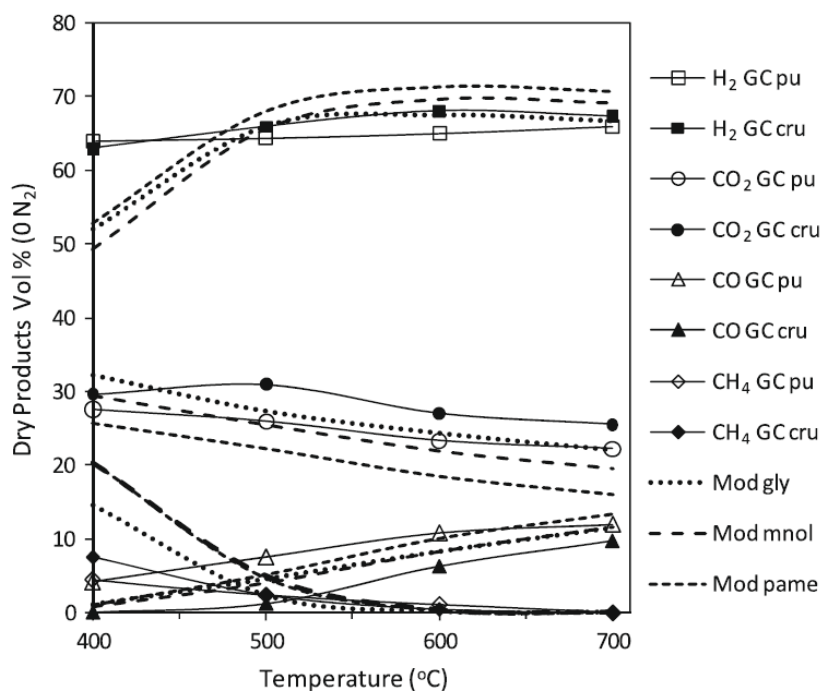
รูปที่ 2.9 ผลของแบบจำลองของไฮโดรเจนผลิตภัณฑ์ที่มีความสัมพันธ์ต่ออัตราส่วนการป้อนของน้ำต่อกลีเซอรอลและอุณหภูมิ

Silva และคณะ [25] สร้างแบบจำลองเพื่อทำนายผลของไฮโดรเจนจากรีฟอร์มมิ่งของกลีเซอรอล โดยศึกษา 3 ปัจจัย ได้แก่ อุณหภูมิ อัตราส่วนระหว่างน้ำกับกลีเซอรอลในสารตั้งต้น และความดัน พบว่าที่อุณหภูมิสูง ความดันต่ำ อัตราส่วนระหว่างน้ำกับกลีเซอรอลในสารตั้งต้นต่ำ จะได้ปริมาณไฮโดรเจนมาก โดยกลีเซอรอล 1 โมล จะให้ไฮโดรเจน 4.93 โมลที่อุณหภูมิ 575 องศาเซลเซียส ความดัน 2 บรรยากาศ และอัตราส่วนระหว่างน้ำกับกลีเซอรอลในสารตั้งต้นเท่ากับ 9



รูปที่ 2.10 แสดงผลของความดันที่มีต่อร้อยละผลได้ของแก๊สผลิตภัณฑ์

Dou และคณะ [26] ศึกษาผลของการเติมตัวดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ (in situ CO_2 sorption) โดยใช้โดโลไมต์เพื่อเป็นตัวดูดซับ (dolomite sorbent) ในรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของกลีเซอรอลดิบโดยเปรียบเทียบกับกลีเซอรอลบริสุทธิ์พบว่าภายใต้ปัจจัยดำเนินการเดียวกันพบว่าร้อยละการเปลี่ยนของกลีเซอรอลดิบจะสูงกว่าร้อยละการเปลี่ยนของกลีเซอรอลบริสุทธิ์เนื่องจากภายใต้ความร้อนสูงสิ่งเจือปนของกลีเซอรอลดิบที่มีองค์ประกอบของไฮโดรเจนไม่ว่าจะเป็นเมทานอล (CH_3OH) และ FAME จะเกิดการแตกตัวและทำให้ปริมาณของไฮโดรเจนผลิตภัณฑ์มากกว่าการใช้กลีเซอรอลบริสุทธิ์ แต่เนื่องจาก FAME มีลักษณะเป็นสารประกอบที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง (C16-C18) เมื่อไฮโดรเจนในโครงสร้างหลุดออกจึงเกิดการจัดเรียงตัวเป็นวงทำให้เกิดเป็นโค้กเกิดมากขึ้น



รูปที่ 2.11 แสดงความเข้มข้นของแก๊สผลิตภัณฑ์ โดยเปรียบเทียบระหว่าง กลีเซอรอลบริสุทธิ์และกลีเซอรอลดิบ

Remón และคณะ [27] ศึกษาผลของสิ่งเจือปนสามชนิดคือ เมทานอล (CH_3OH), กรดอะซิติก (CH_3COOH) และ โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) ซึ่งสามารถพบได้ทั่วไปในกลีเซอรอลดิบที่มีผลต่อรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ พบว่า ทั้งกรดอะซิติกและโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ส่งผลให้ปริมาณร้อยละผลได้ของแก๊สผลิตภัณฑ์ลดน้อยลงยิ่งไปกว่านั้นโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ยังส่งผลให้เกิดโค้กมากขึ้น แต่เมทานอลมีส่วนทำให้ความเข้มข้นของไฮโดรเจนผลิตภัณฑ์เพิ่มมากขึ้นเมื่อมีอัตราส่วนของเมทานอลผสมอยู่ในกลีเซอรอลดิบร้อยละ 5 โดยน้ำหนักและอัตราส่วนของกรดอะซิติกที่ผสมอยู่จะต้องน้อยกว่าร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก โดยแก๊สผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจะมีไฮโดรเจนร้อยละ 66 - 70 โดยปริมาตร คาร์บอนไดออกไซด์ร้อยละ 24 - 29 โดยปริมาตร คาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 3 - 6 โดยปริมาตร และมีเทนร้อยละ 0.5 - 2.5 โดยปริมาตร และผลิตภัณฑ์ของเหลวที่เกิดขึ้นจะเป็นสารละลายผสมของ แอลกอฮอล์, คีโตน, สารประกอบไซคลิก, แอลดีไฮด์ และฟีนอล

นอกจากนี้เพื่ออธิบายเพิ่มเติมเกี่ยวกับรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของกลีเซอรอลดิบ Remón และคณะ [28] ศึกษาผลิตไฮโดรเจนจากกลีเซอรอลดิบด้วยกระบวนการสองขั้นตอน ในขั้นตอนแรก กลีเซอรอลดิบจะถูกทำให้บริสุทธิ์ด้วยกรดอะซิติกเพื่อลดปัญหาที่อาจเกิดขึ้นจากสารปนเปื้อน พบว่า

pH สุดท้ายเท่ากับ 6 สามารถให้ผลการแยกที่ดีที่สุดและให้กลีเซอรอลมีความบริสุทธิ์สูงภายหลังการกลั่นสุญญากาศ ขั้นตอนที่สองเป็นการศึกษารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำของกลีเซอรอลทั้งเชิงทฤษฎีและด้วยการทดลอง การศึกษาเชิงทฤษฎีจะวิเคราะห์อิทธิพลของตัวแปรดำเนินการต่อองค์ประกอบของแก๊สตามเทอร์โมไดนามิกที่ช่วงอุณหภูมิ 400-700 องศาเซลเซียส ความเข้มข้นของกลีเซอรอลร้อยละ 10-50 โดยน้ำหนัก อัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจน 225-1347 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาทีที่อุณหภูมิและความดันมาตรฐาน และอัตราการไหลของของเหลว 0.5-1 มิลลิลิตรต่อนาที พบว่าอุณหภูมิและความเข้มข้นของกลีเซอรอลมีอิทธิพลต่อผลทางเทอร์โมไดนามิกสูงสุด สำหรับการทดลองจะศึกษาผลของอุณหภูมิ (400-700 องศาเซลเซียส) ความเข้มข้นของกลีเซอรอล (ร้อยละ 10-50 โดยน้ำหนัก) และช่วงเวลาเชิงพื้นที่ (3-17 กรัมตัวเร่งปฏิกิริยาต่อกรัมกลีเซอรอลต่อนาที) ต่อร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นผลิตภัณฑ์ (แก๊ส ของเหลวและของแข็ง) นอกจากนี้ได้ศึกษาผลของปัจจัยดังกล่าวต่อองค์ประกอบของแก๊สและของเหลว ออกแบบการทดลองแบบ Box-Wilson Central Composite Face Centered (CCF, $\alpha: \pm 1$) ซึ่งเหมาะสำหรับการศึกษาอิทธิพลของแต่ละตัวแปรรวมไปถึงผลร่วมของตัวแปรที่เกิดขึ้นทั้งหมดโดยผลการทดลอง จะถูกวิเคราะห์ด้วยการวิเคราะห์ความแปรปรวนที่มีความเชื่อมั่นร้อยละ 95 เพื่อหาค่าที่เหมาะสมที่สุดของกระบวนการ แก๊สผลิตภัณฑ์ประกอบด้วยไฮโดรเจน (ร้อยละ 65 - 95 โดยปริมาตร) คาร์บอนไดออกไซด์ (ร้อยละ 2 - 29 โดยปริมาตร) คาร์บอนมอนอกไซด์ (ร้อยละ 0 - 18 โดยปริมาตร) และมีเทน (ร้อยละ 0 - 5 โดยปริมาตร) พบว่าที่อุณหภูมิสูงกว่า 550 องศาเซลเซียสจะลดการเกิดของคาร์บอน และภาวะดำเนินการที่เหมาะสมสำหรับการผลิตไฮโดรเจนคืออุณหภูมิประมาณ 680 องศาเซลเซียส ความเข้มข้นของสารละลายกลีเซอรอลเท่ากับร้อยละ 37 โดยน้ำหนัก และช่วงเวลาเชิงพื้นที่เท่ากับ 3 กรัมตัวเร่งปฏิกิริยาต่อกรัมกลีเซอรอลต่อนาที โดยให้ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นแก๊สที่ร้อยละ 95 และมีร้อยละขององค์ประกอบเป็นไฮโดรเจน คาร์บอนไดออกไซด์ คาร์บอนมอนอกไซด์ และมีเทน ร้อยละ 67 22 11 และ 1 ตามลำดับ

บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

3.1 สารเคมีและวัสดุที่ใช้ในงานวิจัย

3.1.1 สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย

- 1) กลีเซอรอล ร้อยละ 99.5 (Glycerol)
- 2) โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium hydroxide)
- 3) โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (Potassium hydroxide)
- 4) น้ำปราศจากประจุ (Deionized water)
- 5) สารดูดความชื้น (Silica gel)
- 6) แก๊สอ้างอิง (Standard gas)
 - ไฮโดรเจน ร้อยละ 1
 - คาร์บอนไดออกไซด์ ร้อยละ 1
 - คาร์บอนมอนอกไซด์ ร้อยละ 1
 - อีเทน ร้อยละ 1
 - เอทิลีน ร้อยละ 1
 - มีเทน ร้อยละ 1
 - ไนโตรเจน ร้อยละ 94

3.2.1 วัสดุอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย

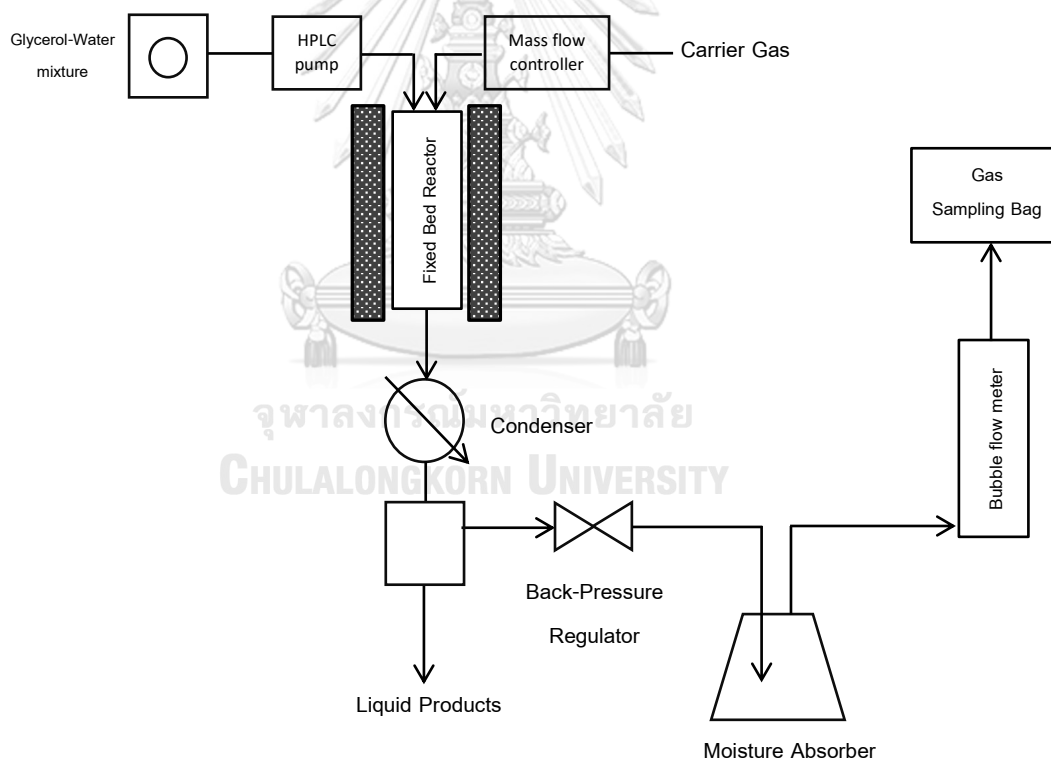
- | | | |
|-------------------------------|---|-----|
| 1) เส้นใยควอทซ์ (Quartz wool) | 1 | ขวด |
| 2) บีกเกอร์ 100 มิลลิลิตร | 2 | ใบ |
| 3) บีกเกอร์ 250 มิลลิลิตร | 2 | ใบ |
| 4) บีกเกอร์ 600 มิลลิลิตร | 1 | ใบ |

5) กระบอกตวง 25 มิลลิลิตร	1	ใบ
6) ถังเก็บแก๊ส 1000 มิลลิลิตร	4	ถุง
7) ถังเก็บแก๊ส 2000 มิลลิลิตร	2	ถุง
8) ขวดน้ำกลั่น	1	ขวด

3.2 เครื่องมือที่ใช้ในการวิจัย

3.2.1 การเตรียมชุดเครื่องปฏิกรณ์สำหรับงานวิจัย

การเตรียมเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งสำหรับงานวิจัย แสดงดังรูปที่ 1.1 และ 3.2 ซึ่งมี ส่วนประกอบที่สำคัญดังนี้



รูปที่ 3.1 แผนผังจำลองชุดเครื่องปฏิกรณ์สำหรับงานวิจัย



รูปที่ 3.2 ชุดเครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่งสำหรับงานวิจัย

ชุดเครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่ง ประกอบไปด้วยส่วนต่างๆ ดังนี้

- 1) ปีกเกอร์ขนาด 600 และ 250 มิลลิลิตร สำหรับบรรจุน้ำปราศจากประจุและกลีเซอรอลตามลำดับ
- 2) HPLC Pump จำนวน 1 เครื่อง ทำหน้าที่ดูดจ่ายสารละลายกลีเซอรอล โดยควบคุมอัตราการไหลให้คงที่ที่ 0.5 มิลลิลิตรต่อนาที
- 3) วาล์วกันกลับ(check valve) สำหรับป้องกันการไหลย้อนกลับของสารป้อน
- 4) เครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่ง(fixed-bed reactor) ทำจากท่อสแตนเลสขนาด 1/2 นิ้ว และต่อยาวกับท่อขนาด 1/8 นิ้ว
- 5) เครื่องควบคุมอุณหภูมิ(temperature controller) ใช้สำหรับควบคุมอุณหภูมิที่ใช้ในรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ
- 6) ระบบการควบแน่น(condensing system) เพื่อใช้ในการควบแน่นสารละลายกลีเซอรอลที่เหลือจากการทำปฏิกิริยา
- 7) เกจวัดความดัน(pressure gauge) เพื่อวัดความดันภายในระบบ
- 8) อุปกรณ์ควบคุมความดัน(back-pressure regulator) เพื่อควบคุมความดันภายในระบบ

- 9) วาล์วแบบลูกทรงกลม(ball valve) ใช้ในการปล่อยความดันของระบบให้เป็นความดันบรรยากาศเมื่อเสร็จสิ้นการทดลอง
- 10) เครื่องแยกแก๊สและของเหลว(gas-liquid separator) เพื่อใช้แยกผลิตภัณฑ์แก๊สกับสารละลายกลีเซอรอลที่เหลือจากการทำปฏิกิริยา
- 11) อุปกรณ์วัดอัตราการไหลของแก๊ส(bubble flow) เพื่อวัดอัตราการไหลของผลิตภัณฑ์แก๊ส
- 12) อุปกรณ์วัดความชื้น เพื่อวัดความชื้นในผลิตภัณฑ์แก๊ส โดยภายในบรรจุซิลิกาเจล
- 13) ถังเก็บตัวอย่างแก๊ส

3.3 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์

เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์สำหรับงานวิจัยนี้จะถูกแบ่งเป็น 2 ส่วนได้แก่การวิเคราะห์เพื่อหาองค์ประกอบในกลีเซอรอลดิบที่ใช้เป็นสารตั้งต้นในกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำและการวิเคราะห์เพื่อหาองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากกระบวนการ

3.3.1 วิเคราะห์องค์ประกอบของกลีเซอรอลดิบ

การทราบถึงปริมาณและชนิดของสิ่งเจือปนที่มีอยู่ในกลีเซอรอลดิบ เป็นสิ่งจำเป็นในการอธิบายผลของสิ่งเจือปนในกลีเซอรอลดิบ ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงต้องการวิเคราะห์ถึงองค์ประกอบในกลีเซอรอลดิบ โดยแบ่งการวิเคราะห์ออกเป็น 3 ส่วนใหญ่ๆ ได้แก่ การวิเคราะห์หาปริมาณโลหะอัลคาไลน์ การวิเคราะห์หาองค์ประกอบทางเคมี และการวิเคราะห์หาปริมาณน้ำที่เจือปนอยู่ในกลีเซอรอลดิบ

3.3.1.1 วิเคราะห์ปริมาณโลหะอัลคาไลน์

เทคนิคอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรสโกปี (AAS) รุ่น iCE3500 Thermo Scientific เป็นเทคนิคหนึ่งที่ใช้ในการวิเคราะห์ธาตุทั้งเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณ โดยกระบวนการนี้เกิดจากการที่อะตอมอิสระของธาตุเกิดการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นใดคลื่นหนึ่งโดยเฉพาะของธาตุนั้น ๆ ทำให้เทคนิคนี้มีความเฉพาะเจาะจงต่อธาตุที่ต้องการวิเคราะห์สูง การที่ธาตุจะแตกตัวเป็นอะตอมอิสระได้นั้นจะต้องมีตัวสร้างอะตอมอิสระ(Atomizer) ซึ่งมีหน้าที่ทำให้สารละลายตัวอย่างแตกตัวกลายเป็น

อะตอม อะตอมอิสระของธาตุนั้นเมื่อได้รับพลังงาน อิเล็กตรอนของธาตุนั้นจะเกิดการเปลี่ยนสถานะ จากสถานะพื้นไปสู่สถานะกระตุ้น



รูปที่ 3.3 เครื่องมือวิเคราะห์โลหะอัลคาไลน์

3.3.1.2 วิเคราะห์หาค่าประกอบทางเคมี

วิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของกลีเซอรอลดิบด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี - แมสสเปกโตรมิเตอร์ (GC-MS) การวิเคราะห์เริ่มจากการนำกลีเซอรอลดิบไปละลายในไอโซโพรพานอลในอัตราส่วนร้อยละ 0.01 โดยน้ำหนัก นำสารละลายที่ได้ไปวิเคราะห์องค์ประกอบต่างๆ ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี - แมสสเปกโตรมิเตอร์ Shimadzu รุ่น GC-2010 ดังรูปที่ 3.4 ชนิดของคอลัมน์ที่ใช้คือ DB-5

สารละลาย 1 ไมโครลิตร ถูกฉีดเข้าไปยังคอลัมน์ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส อุณหภูมิเตาเท่ากับ 40 องศาเซลเซียสคงที่เป็นเวลา 2 นาที แล้วเพิ่มอุณหภูมิด้วยอัตราเร็ว 15 องศาเซลเซียสต่อนาทีจนถึง 280 องศาเซลเซียสคงไว้ 8 นาที อุณหภูมิดีเทคเตอร์เท่ากับ 250 องศาเซลเซียส โดยใช้แก๊สฮีเลียมเป็นแก๊สตัวพา อัตราการไหล 1 มิลลิลิตรต่อนาที ภาวะของเครื่องที่ใช้ในการวิเคราะห์ แสดงดังตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 ภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์โดยเครื่องโครมาโทกราฟี - แมสสเปกโตรมิเตอร์

แก๊สตัวพา	ฮีเลียม
คอลัมน์	DB-5
อุณหภูมิหัวฉีด	200 องศาเซลเซียส
อุณหภูมิคอลัมน์	40 - 280 องศาเซลเซียส
อุณหภูมิ ion source	220 องศาเซลเซียส
อัตราการให้ความร้อน	15 องศาเซลเซียสต่อนาที



รูปที่ 3.4 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี – แมสสเปกโตรมิเตอร์ Shimadzu รุ่น GC – 2010

3.3.1.3 วิเคราะห์ปริมาณน้ำ

ปริมาณกรดในน้ำมันดิบชีวภาพสามารถหาได้โดยการไตเตรตด้วยเครื่อง METTLER TOLEDO รุ่น V20 compact titrator แสดงดังในรูปที่ 3.4 โดยนำตัวอย่างปริมาณ 0.02 กรัมใส่ลงในแก้วสำหรับใส่สาร จากนั้นผสมกับตัวทำละลายร่วมระหว่างเอทานอลและไดเอทิลอีเทอร์ (50/50 โดยปริมาตร) ปริมาณ 50 มิลลิลิตร จากนั้นจึงทำการวิเคราะห์



รูปที่ 3.5 เครื่องวิเคราะห์ปริมาณน้ำ (Karl-Fischer Titration)
METTLER TOLEDO V20 – volumetric KT titrator)

3.3.2. วิเคราะห์แก๊สผลิตภัณฑ์

3.3.2.1 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas Chromatography)

เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี ยี่ห้อ Shimadzu รุ่น GC-2014 ดังรูปที่ 3.2 ใช้ในการวิเคราะห์องค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นโดยสภาวะที่ใช้แสดงดังตารางที่ 3.2



รูปที่ 3.6 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี

ตารางที่ 3.2 สภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์แก๊สด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี

การฉีด (Injection port)	
อุณหภูมิ	120 องศาเซลเซียส
แก๊สพา (Carrier gas)	อาร์กอน (Ar)
ข้อมูลคอลัมน์ (Column Information)	
ชนิดคอลัมน์	Unibeads C packed column
อุณหภูมิเริ่มต้น	50 องศาเซลเซียส
อุณหภูมิสุดท้าย	180 องศาเซลเซียส
อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ	30 องศาต่อนาที
เวลาที่ใช้ในการวิเคราะห์	9.33 นาที
ระบบตรวจวัด (Detector)	
ชนิดระบบตรวจวัด	Thermal Conductivity Detector (TCD)
อุณหภูมิ	180 องศาเซลเซียส
อัตราการสุ่มตัวอย่าง (Sampling rate)	40 มิลลิวินาที

3.4 วิธีดำเนินการทดลอง

3.4.1 การเตรียมสารละลายกลีเซอรอล

การทดลองในงานวิจัยนี้จะแบ่งเป็นสองส่วนคือ ในส่วนที่ 1 เป็นการศึกษาเชิงเปรียบเทียบในการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของกลีเซอรอลบริสุทธิ์และกลีเซอรอลดิบโดยปัจจัยที่ศึกษาจะแบ่งเป็น 3 ส่วน คือ เตรียมสารละลายให้มีอัตราส่วนระหว่างไอน้ำต่อคาร์บอนที่ต้องการ แสดงดังตาราง 3.3

ตารางที่ 3.3 อัตราส่วนในการเตรียมการตั้งต้นในการทำปฏิกิริยา

อัตราส่วน	น้ำ (มิลลิลิตร)	กลีเซอรอล (มิลลิลิตร)
6:1	89	20
9:1	133	20
12:1	133	15

3.4.2 ขั้นตอนการทดลอง

- 1) ปรับแก๊สพาโดยใช้ไนโตรเจนที่มีอัตราเร็วคงที่ 40 มิลลิลิตรต่อนาที
- 2) หลังจากนั้นป้อนน้ำเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์และให้ความร้อนแก่เครื่องปฏิกรณ์ไปยังอุณหภูมิที่กำหนดโดยใช้อัตราการเพิ่มความร้อน 90 องศาเซลเซียสต่อนาที
- 3) สังเกตการหยดของน้ำในเครื่องแยกแก๊สและของเหลว หากพบว่าหยดน้ำหยดมาแล้วให้ทำการเริ่มป้อนสารละลายกลีเซอรอลเข้าสู่ระบบเพื่อให้เกิดการทำปฏิกิริยา
- 4) รอจนกระทั่งมีแก๊สเกิดขึ้นโดยการสังเกตที่เครื่องวัดอัตราการไหลของแก๊สและเริ่มจับเวลา
- 5) ทำการสุ่มตัวอย่างแก๊สและวัดอัตราไหลของแก๊สทุกๆ 15 นาที หลังจากนั้นนำไปวิเคราะห์หองค์ประกอบของแก๊สที่เกิดขึ้นด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี โดยค่าองค์ประกอบของแก๊สที่เกิดขึ้นจะมีค่าคงที่ จะต้องใช้เวลาอย่างน้อยที่สุด 1 ชั่วโมง
- 6) ปิด HPLC pump ของสารละลายกลีเซอรอลและปิดเครื่องควบคุมอุณหภูมิตามลำดับ

3.5 สภาพะที่ใช้ในการทดลอง

การทดลองในงานวิจัยนี้จะแบ่งเป็น 2 ส่วนคือ การศึกษาเพื่อหาภาวะที่เหมาะสมสำหรับกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของกลีเซอรอลบริสุทธิ์และกลีเซอรอลดิบ โดยใช้กลีเซอรอลบริสุทธิ์เป็นต้นแบบเพื่อเปรียบเทียบกับกลีเซอรอลดิบ และ การศึกษาผลของสิ่งเจือปนในกลีเซอรอลดิบที่ส่งผลต่อกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ

3.5.1 ศึกษาผลของภาวะดำเนินการระหว่างกลีเซอรอลดิบและกลีเซอรอลบริสุทธิ์

การออกแบบเพื่อการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมของกลีเซอรอล ทำได้โดยการใช้กลีเซอรอลบริสุทธิ์เป็นต้นแบบ โดยมีตัวแปรที่ศึกษาได้แก่ช่วงอุณหภูมิ 600 – 700 องศาเซลเซียส ความดัน 1 – 4 บาร์ และ อัตราส่วนไอน้ำต่อคาร์บอน 6 – 12 และทำการเปรียบเทียบผลได้ไฮโดรเจนและร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนกับกลีเซอรอลดิบที่สภาวะเดียวกันโดยค่าสภาวะทั้งหมดที่ศึกษาสรุปได้ดังตารางที่ 3.4

ตารางที่ 3.4 สภาพะที่ใช้ในการทดลองโดยศึกษาผลระหว่างกลีเซอรอลดิบและกลีเซอรอลบริสุทธิ์

การทดลอง	สารที่ใช้	อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	ความดัน (บาร์)	อัตราส่วนไอน้ำต่อคาร์บอน
1	กลีเซอรอลบริสุทธิ์	600	1	6:1
2	กลีเซอรอลบริสุทธิ์	650	1	6:1
3	กลีเซอรอลบริสุทธิ์	700	1	6:1
4	กลีเซอรอลบริสุทธิ์	600	1	9:1
5	กลีเซอรอลบริสุทธิ์	650	1	9:1
6	กลีเซอรอลบริสุทธิ์	700	1	9:1
7	กลีเซอรอลบริสุทธิ์	600	1	12:1
8	กลีเซอรอลบริสุทธิ์	650	1	12:1
9	กลีเซอรอลบริสุทธิ์	700	1	12:1
10	กลีเซอรอลบริสุทธิ์	650	2	9:1
11	กลีเซอรอลบริสุทธิ์	650	3	9:1
12	กลีเซอรอลบริสุทธิ์	650	4	9:1
13	กลีเซอรอลดิบ	600	1	9:1
14	กลีเซอรอลดิบ	650	1	9:1
15	กลีเซอรอลดิบ	700	1	9:1

3.5.2 ศึกษาผลของสิ่งเจือปนที่มีต่อการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำของกลีเซอรอลดิบ

การออกแบบการทดลองเพื่อศึกษาถึงผลของสิ่งเจือปนที่มีต่อการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำของกลีเซอรอลดิบทำได้โดยการนำกลีเซอรอลบริสุทธิ์เพื่อใช้เป็นต้นแบบ โดยใช้ค่าสภาวะที่เหมาะสมที่สรุปได้จากการศึกษาภาวะดำเนินการที่เหมาะสม จากนั้นทำการเติมสิ่งเจือปนเข้าไปในสารละลายกลีเซอรอล ด้วยการเติมปริมาณที่แตกต่างกันในแต่ละการทดลองโดยสรุปได้ดังตารางที่ 3.5

ตารางที่ 3.5 สภาวะที่ใช้ในการทดลองโดยศึกษาผลของสิ่งเจือปนที่ป้อนเข้าไปในแต่ละการทดลอง

การทดลอง	สิ่งเจือปน	ปริมาณร้อยละโดยน้ำหนัก
1	โซเดียมไฮดรอกไซด์	0.5
2	โซเดียมไฮดรอกไซด์	1
3	โซเดียมไฮดรอกไซด์	1.5
4	เมทานอล	0.5
5	เมทานอล	1
6	กรดปาล์มติก	0.5
7	กรดปาล์มติก	1

บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

4.1 การวิเคราะห์สารประกอบในกลีเซอรอลดิบ และการวิเคราะห์แบบแยกธาตุ

ในงานวิจัยนี้ใช้กลีเซอรอลดิบซึ่งเป็นผลพลอยได้จากกระบวนการผลิตน้ำมันไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มจาก บริษัท บางจาก คอร์ปอเรชั่น จำกัด

เพื่ออธิบายความแตกต่างระหว่างกลีเซอรอลดิบ และกลีเซอรอลบริสุทธิ์ ดังนั้นการวิเคราะห์เพื่อหาองค์ประกอบที่แตกต่างกันจึงมีความสำคัญที่คาดว่าจะส่งผลต่อร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนที่เกิดขึ้น โดยกลีเซอรอลดิบที่ใช้ในการทดลองนี้เป็นผลพลอยได้จากกระบวนการผลิตน้ำมันไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มโดยมีองค์ประกอบดังแสดงในตารางที่ 4.1 และวิเคราะห์แบบแยกธาตุดังตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.1 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบในกลีเซอรอลดิบ

องค์ประกอบ	ร้อยละ(โดยน้ำหนัก)
กลีเซอรอล	85.78
น้ำ	10.13
โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH)	1.615
โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH)	0.014
เมทานอล (methanol)	0.162
กรดปาล์มติก (palmitic acid)	1.95
อื่นๆ	0.349

จากตารางที่ 4.1 จะเห็นว่ากลีเซอรอลดิบที่นำมาใช้นั้นมีปริมาณเนื้อกลีเซอรอลอยู่มากถึงประมาณร้อยละ 86 พบปริมาณน้ำซึ่งเป็นสิ่งเจือปนที่มีปริมาณมากที่สุดในกลีเซอรอลดิบ ปริมาณกรดปาล์มติกซึ่งเป็นสารตั้งต้นจากกระบวนการผลิตน้ำมันไบโอดีเซลผสมอยู่ร้อยละ 1.95 และมีปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์ซึ่งคาดว่าเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการทรานเอสเตอริฟิเคชันหลงเหลืออยู่ร้อยละ 1.615 ด้วยเช่นกัน นอกจากนี้ยังพบเมทานอลซึ่งเป็นสารตั้งต้นในกระบวนการผลิตน้ำมัน

ไบโอดีเซลอีกเล็กน้อยโดยประมาณร้อยละ 0.162 โดยน้ำหนัก นอกจากนี้ยังมีสารประกอบอื่นๆ ร้อยละ 0.349 โดยน้ำหนัก ซึ่งประกอบไปด้วยกรดไขมันชนิดอื่น ได้แก่กรดสเตียริก เจือปนอยู่ด้วย

ตารางที่ 4.2 ผลการวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (ultimate analysis)

ธาตุ	กลีเซอรอลดิบ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	กลีเซอรอลบริสุทธิ์ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)
คาร์บอน	30.85	37.34
ไฮโดรเจน	8.62	6.87
ไนโตรเจน	4.73	4.66
ออกซิเจน	55.13	51.13
ซัลเฟอร์	0.67	0

จากตารางที่ 4.2 แสดงการเปรียบเทียบผลการวิเคราะห์แบบแยกธาตุพบว่าปริมาณคาร์บอนที่ตรวจวัดได้จากกลีเซอรอลดิบร้อยละ 30.85 โดยน้ำหนัก ซึ่งน้อยกว่ากลีเซอรอลบริสุทธิ์ที่มีร้อยละ 37.37 และปริมาณออกซิเจนในกลีเซอรอลดิบที่พบมากกว่ากลีเซอรอลบริสุทธิ์อยู่ที่ร้อยละ 55.13 กับ 51.13 โดยน้ำหนัก ตามลำดับและปริมาณไฮโดรเจนในกลีเซอรอลดิบซึ่งมากกว่าในกลีเซอรอลบริสุทธิ์ที่ร้อยละ 8.62 และ 6.87 โดยน้ำหนัก ตามลำดับ เนื่องจากปริมาณน้ำอาจส่งผลให้ปริมาณคาร์บอนและออกซิเจนในกลีเซอรอลดิบเปลี่ยนแปลงอย่างชัดเจน และอาจเนื่องมาจากปริมาณกรดปาล์มิติกและเมทานอลที่ผสมอยู่ ซึ่งอาจมีส่วนสำคัญที่ส่งผลต่อร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนที่ผลิตได้ นอกจากนี้ในกลีเซอรอลดิบ ยังพบปริมาณซัลเฟอร์ร้อยละ 0.67 โดยน้ำหนัก ซึ่งสามารถพบได้โดยคาดว่ามาจากกระบวนการผลิตน้ำมันไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มนั้น ส่วนหนึ่งของสารตั้งต้นจะประกอบด้วยน้ำมันพืชใช้แล้วซึ่งมีปริมาณซัลเฟอร์ที่หลงเหลือจากการปรุงอาหารผสมอยู่ จึงเป็นผลให้ อาจพบ ซัลเฟอร์เจือปนในกลีเซอรอลดิบ

4.2 รีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของกลีเซอรอล

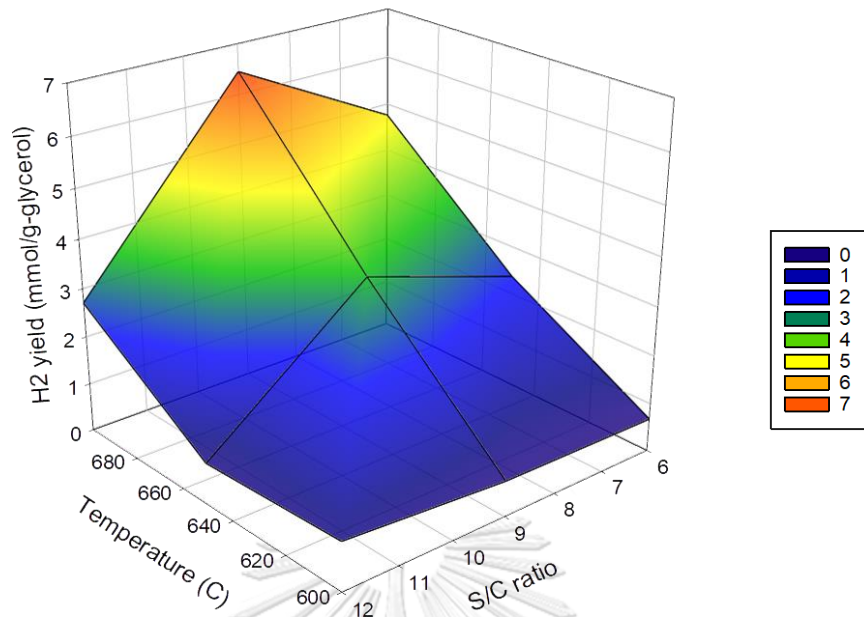
เพื่อศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของกลีเซอรอลสิ่งที่จะต้องคำนึงถึงเป็นอันดับต้นๆ คือ ค่าปัจจัยดำเนินการที่เหมาะสมสำหรับการทำปฏิกิริยา โดยในงานวิจัยนี้จะอธิบายถึงความสำคัญของปัจจัยดำเนินการได้แก่ อุณหภูมิ อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อไอน้ำ (steam to carbon ratio) และความดัน โดยใช้อัตราเร็วในการป้อนเข้าคงที่ 0.5 มิลลิลิตรต่อนาทีและใช้กลีเซอรอลบริ

สุทธิเป็นต้นแบบสำหรับอธิบายผลของค่าปัจจัยดำเนินการตั้งที่กล่าวข้างต้น เนื่องจากการทดลองเบื้องต้นพบว่าปฏิกิริยาฟอर्मิงของกลีเซอรอลเกิดขึ้นได้ต่ำมากเมื่ออุณหภูมิต่ำมากที่อุณหภูมิ 400 – 500 องศาเซลเซียส และอัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อไอน้ำ 1:3 ซึ่งต่ำกว่าอัตราส่วนตามปฏิกิริยาทางทฤษฎีมาก ทำให้ปฏิกิริยาฟอर्मิงเกิดได้อย่างไม่มีประสิทธิภาพเนื่องจากใช้น้ำร่วมในการเกิดปฏิกิริยา ดังนั้นในการศึกษาผลของปัจจัยดำเนินการจึงได้ทดลองที่ 3 อุณหภูมิ คือ 600, 650, 700 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อไอน้ำ 3 อัตราส่วน คือ 1:6, 1:9, 1:12 และความดันเกจระหว่าง 1 ถึง 4 บรรยากาศ

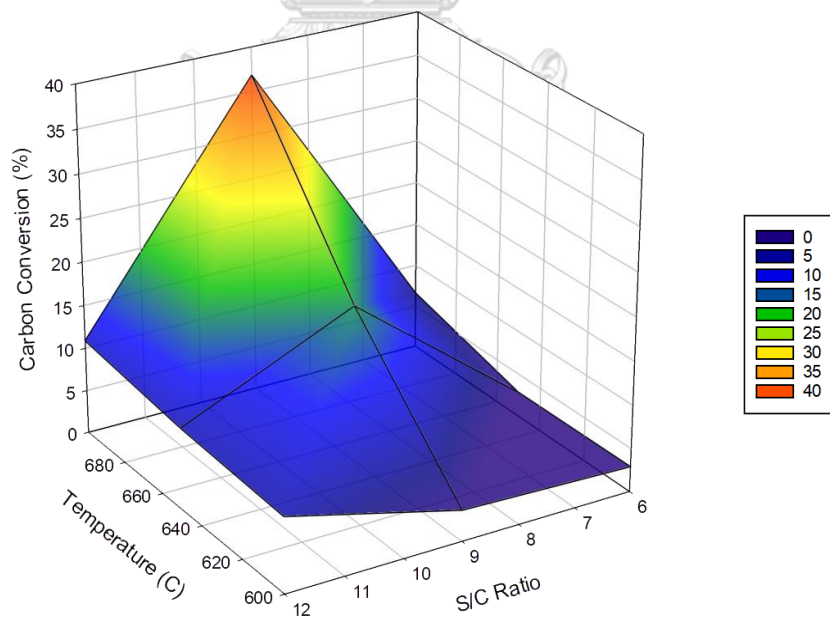
4.2.1 ผลของปัจจัยดำเนินการที่มีต่อฟอर्मิงด้วยไอน้ำของกลีเซอรอล

ผลของการศึกษาผลของความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิและอัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อไอน้ำในงานวิจัยนี้มีต่อค่าผลได้ของไฮโดรเจนและร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนแสดงในรูปที่ 4.1 และ รูปที่ 4.2 ตามลำดับ พบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิขึ้นจาก 600 650 และ 700 องศาเซลเซียส ค่าผลได้ของไฮโดรเจนมีค่าเพิ่มขึ้นในทุกๆ อัตราส่วน เนื่องจากปฏิกิริยาการเกิดไฮโดรเจนส่วนใหญ่เป็นปฏิกิริยาการดูดความร้อน (endothermic reaction) ค่าผลได้ของไฮโดรเจนสูงที่สุด มีค่าเท่ากับ 6.69 มิลลิโมลต่อกรัมของกลีเซอรอล ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียสและอัตราส่วนของน้ำต่อกลีเซอรอลที่ 9:1 ในทางกลับกันอัตราส่วนที่มีค่าสูงเกินไป (12:1) กลับส่งผลเชิงลบ นั่นชี้ให้เห็นว่าการเพิ่มปริมาณน้ำร่วมในปฏิกิริยาอาจไปขัดขวางการเกิดปฏิกิริยาซึ่งผลที่กล่าวมานั้นยังไปสอดคล้องกับผลงานวิจัยของ Adhikari และคณะ [9] ที่ได้สรุปไว้ว่าอัตราส่วนในการป้อนที่ให้ค่าผลได้ของไฮโดรเจนมากที่สุดเท่ากับ 9:1 ที่อุณหภูมิมากกว่า 627 องศาเซลเซียส เนื่องจากการเพิ่มขึ้นของอัตราส่วนจะส่งผลให้สมดุลมีการเลื่อนตำแหน่งส่งผลให้ค่าผลได้ของไฮโดรเจนเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอัตราส่วนจาก 6:1 ขึ้นไป 9:1 แต่การเพิ่มอัตราส่วนของไอน้ำนั้นจะส่งผลให้ประสิทธิภาพความร้อนในระบบลดลงทำให้การเพิ่มอัตราส่วนที่มากเกินไปจึงส่งผลเชิงลบ

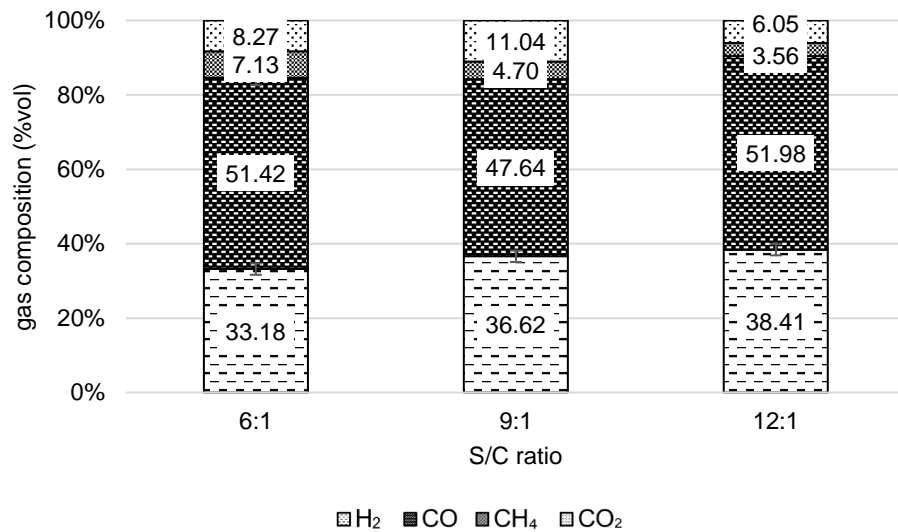
เมื่อพิจารณาผลของร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนแสดงในรูปที่ 4.2 พบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้นร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนในทุกอัตราส่วนการป้อนมีค่าเพิ่มขึ้น ซึ่งเป็นไปตามทฤษฎีตั้งที่ได้กล่าวข้างต้น โดยมีแนวโน้มชัดเจนที่อัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อกลีเซอรอลเท่ากับ 9:1 ซึ่งเป็นอัตราส่วนที่เหมาะสมที่สุดสำหรับกระบวนการนี้ โดยค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 3.58 เป็น 36.8 เมื่ออุณหภูมิเพิ่มจาก 600 เป็น 700 องศาเซลเซียส



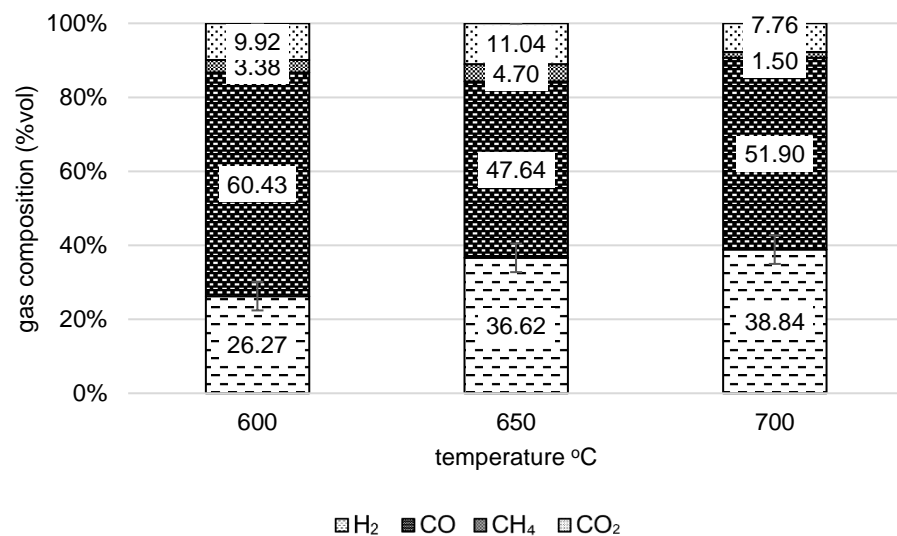
รูปที่ 4.1 ค่าผลได้ของไฮโดรเจนต่ออนุหภูมิที่แตกต่างกันในแต่ละอัตราส่วนการป้อน



รูปที่ 4.2 ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนต่ออนุหภูมิที่แตกต่างกันในแต่ละอัตราส่วนการป้อน



รูปที่ 4.3 องค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์เมื่ออัตราส่วนไอน้ำต่อกลีเซอรอลแตกต่างกัน



รูปที่ 4.4 องค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์เมื่ออุณหภูมิแตกต่างกัน

นอกจากนี้เมื่อพิจารณาถึงองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นเมื่ออัตราส่วนไอน้ำต่อกลีเซอรอลแตกต่างกันภายใต้อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส แสดงดังรูปที่ 4.3 พบว่า เมื่ออัตราส่วนเพิ่มมากขึ้นร้อยละโดยปริมาตรของแก๊สไฮโดรเจนที่ผลิตได้มีแนวโน้มสูงขึ้น จากร้อยละ 33.18, 36.62 และ 38.41 โดยปริมาตร เมื่อเพิ่มอัตราส่วนการป้อนเข้าระหว่างไอน้ำต่อกลีเซอรอลที่ 6:1 9:1 และ 12:1 ตามลำดับ นอกจากนี้การเพิ่มขึ้นของอัตราส่วนการป้อนเข้ายังส่งผลถึงปริมาณแก๊สมีเทน

ผลิตภัณฑ์ลดน้อยลง โดยลดลงจากร้อยละ 7.13 4.7 และ 3.56 โดยปริมาตร เมื่อเพิ่มอัตราส่วนการป้อนเข้าตามลำดับ เนื่องจากปริมาณไอน้ำที่ป้อนเข้าส่งผลให้เกิดการยับยั้งสมดุลของปฏิกิริยาปฏิกิริยาออกเทอร์แก๊สซิฟจึงส่งผลให้ ความเข้มข้นของไฮโดรเจนผลิตภัณฑ์และคาร์บอนไดออกไซด์มีแนวโน้มสูงขึ้น และ ความเข้มข้นของคาบอนมอนอกไซด์ลดลง

จากรูปที่ 4.4 แสดงองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์เมื่ออุณหภูมิแตกต่างกันภายใต้อัตราส่วนการป้อนเข้าของไอน้ำต่อกลีเซอรอลที่ 9:1 พบว่าการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิที่ 600 650 และ 700 องศาเซลเซียส ส่งผลต่อร้อยละโดยปริมาตรของแก๊สไฮโดรเจนที่ผลิตได้เพิ่มขึ้น โดยเพิ่มขึ้นจาก 26.27 36.62 และ 38.84 โดยปริมาตร ตามลำดับ และความเข้มข้นของมีเทนผลิตภัณฑ์มีแนวโน้มลดลง โดยสังเกตได้ชัดเจนในช่วงอุณหภูมิเพิ่มขึ้นจาก 650 ถึง 700 องศาเซลเซียส โดยความเข้มข้นของมีเทนผลิตภัณฑ์ลดลงจากร้อยละ 4.7 เหลือเพียงร้อยละ 1.5 โดยปริมาตร

ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Vaidya และคณะ [29] เนื่องจากมีเทนมักจะเกิดขึ้นเฉพาะความดันสูงและอุณหภูมิต่ำ ดังนั้นเมื่อเพิ่มอัตราส่วนการป้อนเข้าของไอน้ำต่อกลีเซอรอล และการเพิ่มอุณหภูมิจึงทำให้มีเทนมีจำนวนลดน้อยลง นอกจากนี้ไอน้ำที่ป้อนเข้าสู่ระบบยังสามารถเกิดปฏิกิริยากับมีเทนและทำให้ไฮโดรเจนผลิตภัณฑ์เพิ่มมากขึ้นจากปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของมีเทน ซึ่งปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาแบบดูดความร้อน ซึ่งสามารถเกิดขึ้นได้เมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้น ดังสมการ

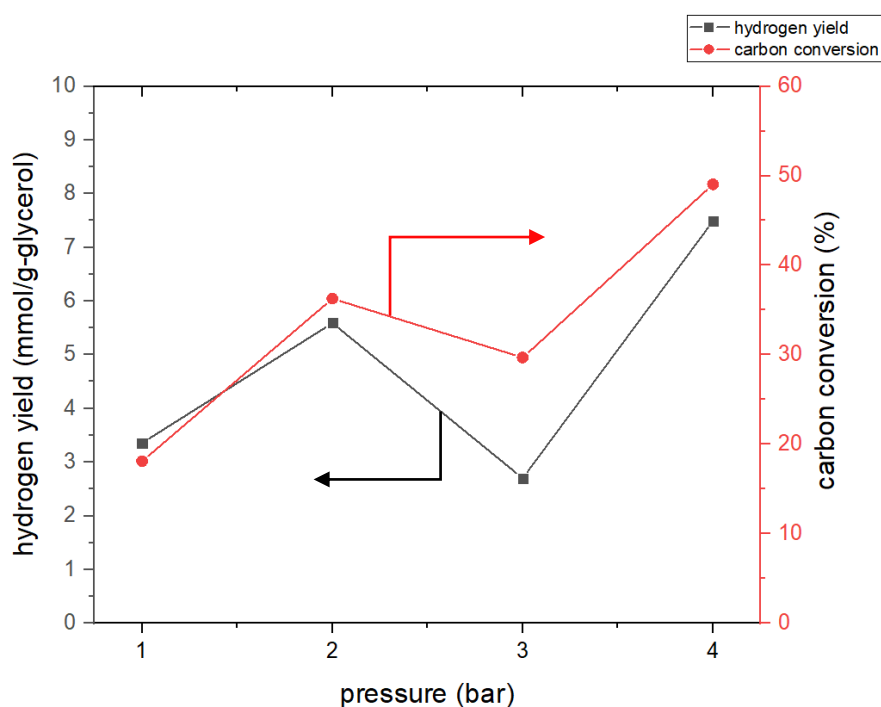


นอกจากนี้ มีเทนยังสามารถเกิดรีฟอร์มมิงด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ แสดงดังสมการ



ซึ่งเป็นปฏิกิริยาเพื่อปรับความเข้มข้นของคาร์บอนไดออกไซด์ให้ลดน้อยลง ดังนั้นที่อุณหภูมิสูงขึ้นและอัตราส่วนการป้อนเข้าสูงขึ้นจึงพบปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ลดน้อยลง [25]

ความดันเป็นอีกหนึ่งภาวะดำเนินการที่มีความสำคัญต่อกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของกลีเซอรอล เพื่อศึกษาผลของความดัน จึงออกแบบการทดลองโดยใช้กลีเซอรอลบริสุทธิ์เป็นต้นแบบในการทดลองเพื่อหาค่าความดันที่เหมาะสมต่อกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ โดยใช้อัตราส่วนการป้อนเข้าไอน้ำต่อคาร์บอนคงที่ ที่ 9:1 และอุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส

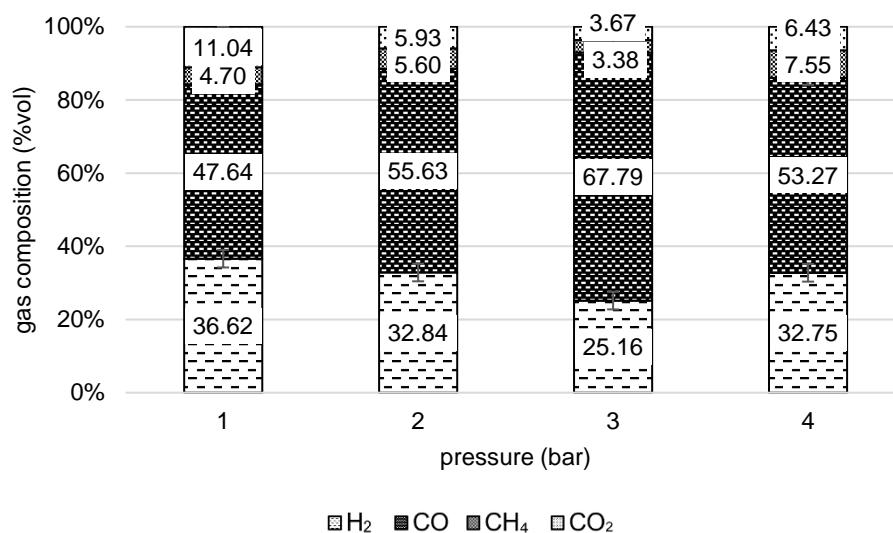


รูปที่ 4.5 ค่าผลได้ของไฮโดรเจนและร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนต่อความดันที่แตกต่างกันในอัตราส่วนการป้อน 9:1 และอุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส

จากผลการทดลองดังรูปที่ 4.5 แสดงค่าผลได้ของไฮโดรเจนและร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนต่อความดันที่แตกต่างกัน พบว่า การเพิ่มขึ้นของความดันมีแนวโน้มส่งผลให้ผลได้ไฮโดรเจนและร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนเพิ่มขึ้น โดยการเพิ่มความดันขึ้นจาก 1 บาร์ถึง 4 บาร์ ทำให้ผลได้ไฮโดรเจนเพิ่มขึ้นจาก 3.36 มิลลิโมลต่อกรัมกลีเซอรอล ไปถึง 7.49 มิลลิโมลต่อกรัมกลีเซอรอลนอกจากนี้ยังเพิ่มร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนจากร้อยละ 18.1 ไปถึงร้อยละ 49.04 ถึงแม้ว่าโดยทั่วไปแล้วกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำจะเกิดได้ดีที่ความดันต่ำก็ตาม

ซึ่งผลการทดลองนี้ ให้ผลไปในทิศทางเดียวกับงานวิจัยของ Silva และคณะ [25] พบว่าการเพิ่มขึ้นของความดันส่งผลให้ร้อยละการเปลี่ยนของกลีเซอรอลเพิ่มมากขึ้น ในทุกช่วงของอุณหภูมิที่ใช้ในการทำการทดลองที่อัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อกลีเซอรอลที่ 9 และจากงานวิจัยยังพบอีกว่าร้อยละ

การเปลี่ยนของกลีเซอรอลจะสูงสุดที่ความดัน 5 บรรยากาศ คาดว่าการเพิ่มความดันนั้นส่งผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น และส่งผลอย่างชัดเจนในกรณีร้อยละผลได้ต่ำ จึงทำให้การเพิ่มความดันส่งผลให้ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนและผลได้ไฮโดรเจนเพิ่มมากขึ้น



รูปที่ 4.6 องค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ต่อความดันที่แตกต่างกันในอัตราส่วนการป้อน 9:1 และ อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส

สำหรับองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นเมื่อความดันเพิ่มขึ้นแสดงดังรูปที่ 4.6 พบว่าเมื่อความดันเพิ่มขึ้นส่งผลให้ความเข้มข้นของไฮโดรเจนมีแนวโน้มลดลงร้อยละ 36.62 32.84 25.16 และ 32.75 และความเข้มข้นของมีเทนมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นร้อยละ 4.7 5.6 3.38 และ 7.55 ตามลำดับเมื่อความดันเพิ่มขึ้นจาก 1 – 4 บาร์ ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Adhikari และคณะ และงานวิจัยของ Silva และคณะ [23, 25] ที่ผ่านมาบางส่วนโดยได้ให้เหตุผลไว้ว่า การเพิ่มขึ้นของความดันส่งผลถึงการเลือกเกิดของแก๊สผลิตภัณฑ์ ทำให้การเลือกเกิดของไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลงในทางกลับกันการเลือกเกิดของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนจะมีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้น แต่อย่างไรก็ตามจากผลการทดลองกลับพบอีกว่า ที่ความดัน 3 บาร์กลับให้ผลเชิงลบต่อผลได้ไฮโดรเจน โดยส่งผลให้ผลได้ไฮโดรเจนลดลงจาก 3.36 เป็น 2.7 มิลลิโมลต่อกรัมกลีเซอรอล ยิ่งไปกว่านั้นยังส่งผลต่อความเข้มข้นของไฮโดรเจนลดลงจากร้อยละ 36.62 เป็น 25.16 ตามลำดับ

4.2.2 เปรียบเทียบผลของปฏิกิริยาฟอर्मิงด้วยไอน้ำของกลีเซอรอลบริสุทธิ์และ กลีเซอรอลบริสุทธิ์ดิบ

เพื่ออธิบายความแตกต่างของกลีเซอรอลบริสุทธิ์และกลีเซอรอลดิบในปฏิกิริยาฟอर्मิงด้วยไอน้ำของกลีเซอรอลดิบและกลีเซอรอลบริสุทธิ์ การทดลองนี้จึงใช้อัตราส่วนไอน้ำต่อคาร์บอนเท่ากับ 9:1 ทำการทดลองช่วงอุณหภูมิระหว่าง 600 - 700 องศาเซลเซียสและความดันบรรยากาศ ในช่วงเวลาทำการทดลอง ซึ่งจะเปรียบเทียบผลได้ของไฮโดรเจนต่อน้ำหนักของกลีเซอรอล ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นแก๊สและองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์แก๊สที่เกิดขึ้น

การศึกษาผลของความแตกต่างกันของปฏิกิริยาฟอर्मิงด้วยไอน้ำของกลีเซอรอลดิบและกลีเซอรอลบริสุทธิ์ต่อผลได้ของไฮโดรเจนต่อน้ำหนักของกลีเซอรอล แสดงดังรูปที่ 4.7 แสดงถึงอุณหภูมิที่ใช้ในการศึกษาต่อผลได้ไฮโดรเจนของผลิตภัณฑ์แก๊สที่เกิดขึ้น เมื่อพิจารณาที่สารละลายกลีเซอรอลดิบ พบว่า กลีเซอรอลดิบให้ร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนสูงกว่ากลีเซอรอลบริสุทธิ์โดยสามารถสังเกตได้ชัดเจนที่สุดในช่วงอุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิจาก 600 องศาเซลเซียสขึ้นไปที่ 650 และ 700 องศาเซลเซียส ร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนกลับมีแนวโน้มคงที่ โดยร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนในกลีเซอรอลดิบสูงสุดคือ 4.37 มิลลิโมลต่อกรัมกลีเซอรอล ที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียสซึ่งสูงกว่าร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนในกลีเซอรอลบริสุทธิ์ ที่ 3.36 มิลลิโมลต่อกรัมกลีเซอรอล

นอกจากนี้เมื่อพิจารณาร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นแก๊สดังรูปที่ 4.8 พบว่ามีแนวโน้มเช่นเดียวกันกับผลได้ไฮโดรเจน โดยสารละลายกลีเซอรอลดิบ ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นแก๊สจะมีแนวโน้มสูงขึ้นอย่างรวดเร็วที่อุณหภูมิ ระหว่าง 600 ถึง 650 องศาเซลเซียส และจะมีแนวโน้มสูงขึ้นเพียงเล็กน้อยเพื่อเพิ่มอุณหภูมิขึ้นไปถึง 700 องศาเซลเซียส ซึ่งที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส กลีเซอรอลดิบสามารถให้ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนสูงกว่ากลีเซอรอลบริสุทธิ์ เท่ากับ 25.59 และ 18.1 ตามลำดับ

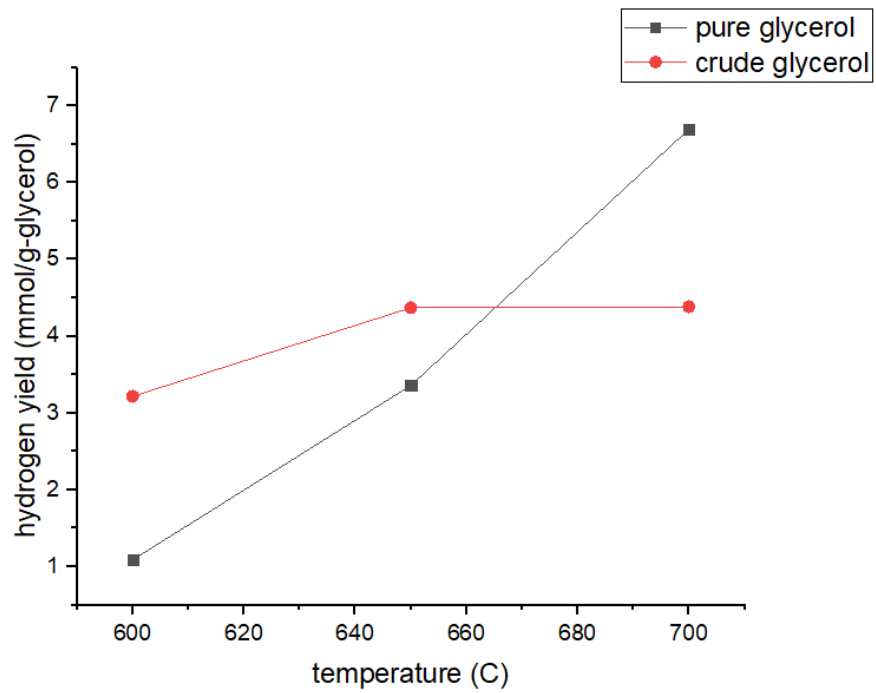
เมื่อดูจากองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นดังแสดงในรูปที่ 4.9 พบว่า การเพิ่มขึ้นอุณหภูมิจะทำให้ความเข้มข้นของไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์ในแก๊สผลิตภัณฑ์เพิ่มขึ้น ในขณะที่ความเข้มข้นของคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนในแก๊สผลิตภัณฑ์จะลดลงดังรูปที่ 4.9 ผลลัพธ์ดังกล่าวสามารถอธิบายได้โดยปฏิกิริยาการสลายตัวของกลีเซอรอล ปฏิกิริยาออกซิเดชันแก๊สซิวเป็นปฏิกิริยาที่คายความร้อนปานกลางจึงทำให้ปฏิกิริยาโดยรวมเป็นปฏิกิริยาคูดความร้อน และ

ปฏิกิริยารีดอกซ์ด้วยไอน้ำของมีเทนที่เป็นปฏิกิริยาดูดความร้อนเช่นกัน ดังนั้นการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิจึงทำให้ความเข้มข้นของไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์ในแก๊สผลิตภัณฑ์เพิ่มขึ้น และในทางกลับกันการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิจะทำให้ความเข้มข้นของคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนในแก๊สผลิตภัณฑ์ลดลง เช่นดังที่กล่าวไว้ข้างต้น

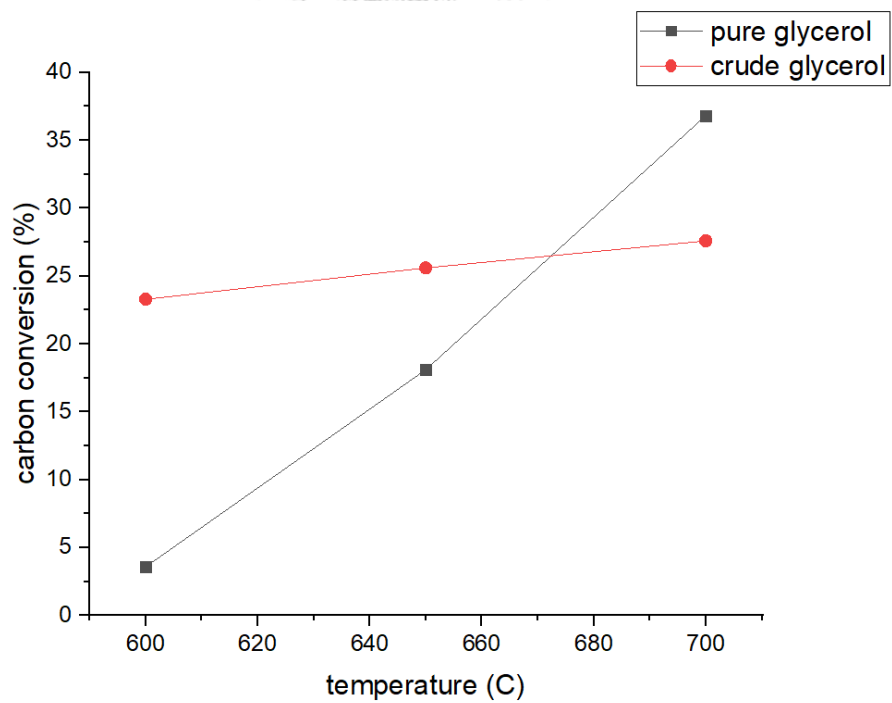
ซึ่งการพิจารณาเปรียบเทียบระหว่างกลีเซอรอลดิบและกลีเซอรอลบริสุทธิ์ที่อุณหภูมิเดียวกันพบว่า ผลได้ไฮโดรเจนและร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นแก๊สของกลีเซอรอลดิบมากกว่ากลีเซอรอลบริสุทธิ์เล็กน้อย นอกจากนี้เมื่อดูจากตารางที่ 4.9 แสดงความเข้มข้นของแก๊สผลิตภัณฑ์ยังพบอีกว่า ความเข้มข้นของไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์ของกลีเซอรอลดิบสูงกว่ากลีเซอรอลบริสุทธิ์โดยมีความเข้มข้นของไฮโดรเจนร้อยละ 38.74 และ 36.62 โดยปริมาตร และความเข้มข้นคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 48.31 และ 47.64 โดยปริมาตร ซึ่งสวนทางกลับความเข้มข้นของคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนในกลีเซอรอลดิบที่ต่ำกว่ากลีเซอรอลบริสุทธิ์ โดยมีความเข้มข้นคาร์บอนไดออกไซด์ร้อยละ 10.62 และ 11.04 โดยปริมาตร และมีเทนร้อยละ 2.33 และ 4.7 โดยปริมาตร ตามลำดับ

ซึ่งอาจเนื่องมาจากสารเคมีที่ปนเปื้อนอยู่ในกลีเซอรอลดิบ ได้แก่ เมทานอลและเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันที่อาจส่งผลให้ผลได้ไฮโดรเจนและแก๊สไฮโดรคาร์บอนเพิ่มขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับกลีเซอรอลบริสุทธิ์จากการเทียบจากปริมาณสารสัมพันธ์ นอกจากนี้อาจเป็นผลมาจากโลหะอัลคาไลน์ที่หลงเหลือจากกระบวนการผลิตน้ำมันไบโอดีเซลซึ่งมีคุณสมบัติเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแกซิฟิเคชันของซาร์ โดยทำให้ประสิทธิภาพในการเกิดแกซิฟิเคชันได้ดีขึ้น [30, 31] และปฏิกิริยาการเกิดโลหะคาร์บอนเต

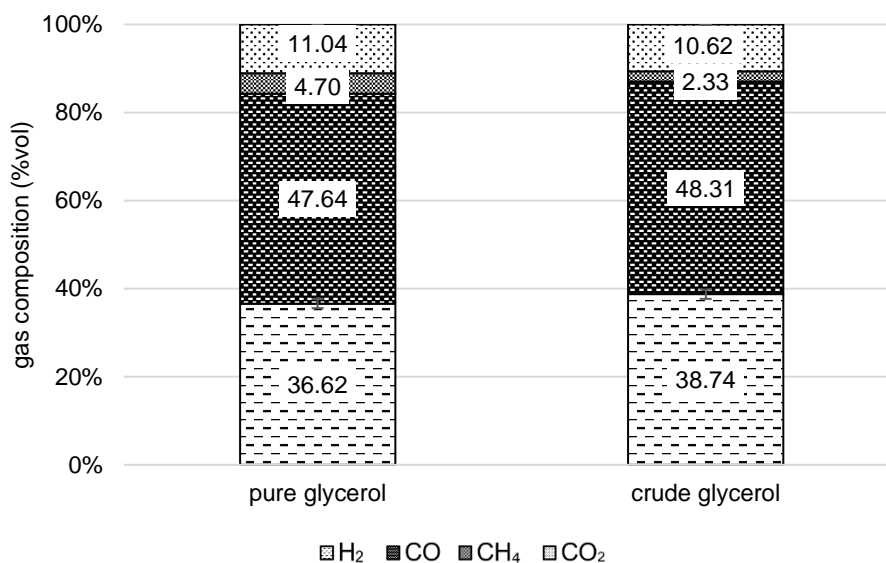
ดังนั้นอุณหภูมิที่เหมาะสมที่สุดสำหรับกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของกลีเซอรอลดิบซึ่งใช้ในงานวิจัยนี้คือ 650 องศาเซลเซียสที่อัตราส่วนการป้อนเข้าของไอน้ำต่อกลีเซอรอล 9:1



รูปที่ 4.7 การเปรียบเทียบร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนระหว่างกลีเซอรอลบริสุทธิ์ และกลีเซอรอลดิบ



รูปที่ 4.8 การเปรียบเทียบร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนระหว่างกลีเซอรอลบริสุทธิ์ และกลีเซอรอลดิบ



รูปที่ 4.9 องค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ระหว่างกลีเซอรอลบริสุทธิ์และกลีเซอรอลดิบในอัตราส่วน การป้อน 9:1 และอุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส

4.3 ผลของสิ่งเจือปนที่ส่งผลต่อรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำของกลีเซอรอล

เพื่ออธิบายถึงผลของสิ่งเจือปนที่มีต่อรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำของกลีเซอรอลดิบ ในงานวิจัยนี้จึงใช้ กลีเซอรอลบริสุทธิ์เพื่อเป็นแม่แบบสำหรับการทดลองดังกล่าว โดยใช้อุณหภูมิที่ 650 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อไอน้ำ 9:1 และอัตราการเร็วในการป้อนเข้าคองที่ 0.5 มิลลิลิตร ต่อนาที

4.3.1 ผลของโลหะอัลคาไลน์ต่อรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำของกลีเซอรอล

จากการทดลองเพื่อหาความแตกต่างกันของปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำของกลีเซอรอลดิบ และกลีเซอรอลบริสุทธิ์ สามารถยืนยันได้ว่า ผลได้ไฮโดรเจนและร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็น แก๊สของกลีเซอรอลดิบมีค่ามากกว่ากลีเซอรอลบริสุทธิ์ ในขั้นตอนนี้จึงจะศึกษาผลโลหะอัลคาไลน์ ได้แก่ โซเดียมไฮดรอกไซด์ ซึ่งต่างจากกระบวนการผลิตน้ำมันไบโอดีเซลซึ่งวิเคราะห์ได้จากตัวอย่าง กลีเซอรอลดิบ โดยพบปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์ปะปนอยู่ในสารละลายกลีเซอรอลดิบในปริมาณ ร้อยละ 1.65 โดยน้ำหนัก ดังนั้นในการทดลองนี้จึงออกแบบโดยใช้ สารละลายกลีเซอรอลบริสุทธิ์ เข้มข้นร้อยละ 15 โดยน้ำหนักซึ่งสามารถคิดเป็นอัตราส่วนไอน้ำต่อคาร์บอนได้เท่ากับ 9:1 ในการ จำลองการมีอยู่ของโลหะอัลคาไลน์ที่มีต่อร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนและร้อยละการเปลี่ยนของ คาร์บอนโดยใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นต้นแบบ นอกจากนี้ยังศึกษาถึงผลของปริมาณของโลหะ

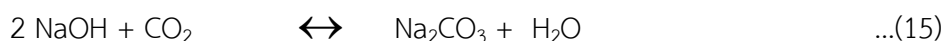
อัลคาไลน์ที่มีต่อรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของกลีเซอรอลโดยการเติมร้อยละ 0 0.5 1 และ 1.5 โดยน้ำหนัก เพื่อให้ใกล้เคียงกับปริมาณโลหะอัลคาไลน์ที่ตรวจพบได้ในกลีเซอรอลดิบ โดยเตรียมสารละลายกลีเซอรอลบริสุทธิ์ ทำการทดลองที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส ที่ความดันบรรยากาศ

จากผลการทดลองดังรูปที่ 4.10 พบว่าการเพิ่มขึ้นของโลหะอัลคาไลน์ร้อยละ 0 0.5 1 และ 1.5 โดยน้ำหนัก ส่งผลให้ร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนเพิ่มขึ้น 3.36 4.11 3.93 และ 4.05 มิลลิโมลต่อกรัมกลีเซอรอล ตามลำดับ แต่การเพิ่มขึ้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ไม่ส่งผลถึงร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอน

เมื่อพิจารณาถึงองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นดังรูปที่ 4.11 พบว่าความเข้มข้นไฮโดรเจนผลิตภัณฑ์มีแนวโน้มสูงขึ้นร้อยละ 36.62 37.49 38.47 และ 38.60 โดยปริมาตร เมื่อเพิ่มปริมาณการเติมโซเดียมไฮดรอกไซด์ร้อยละ 0 0.5 1 และ 1.5 โดยน้ำหนัก เนื่องจากโซเดียมไฮดรอกไซด์สามารถช่วยส่งเสริมการเกิดปฏิกิริยาออกเตอ์แก๊สซิฟได้ โดยทำปฏิกิริยากับคาร์บอนมอนอกไซด์เกิดเป็นเกลือโซเดียมฟอร์มเมต (formate salt) และเกลือเหล่านี้สามารถทำปฏิกิริยากับน้ำและทำให้ปริมาณไฮโดรเจนผลิตภัณฑ์เพิ่มขึ้น และยังช่วยเลื่อนสมดุลให้กับปฏิกิริยาออกเตอ์แก๊สซิฟ ดังสมการ

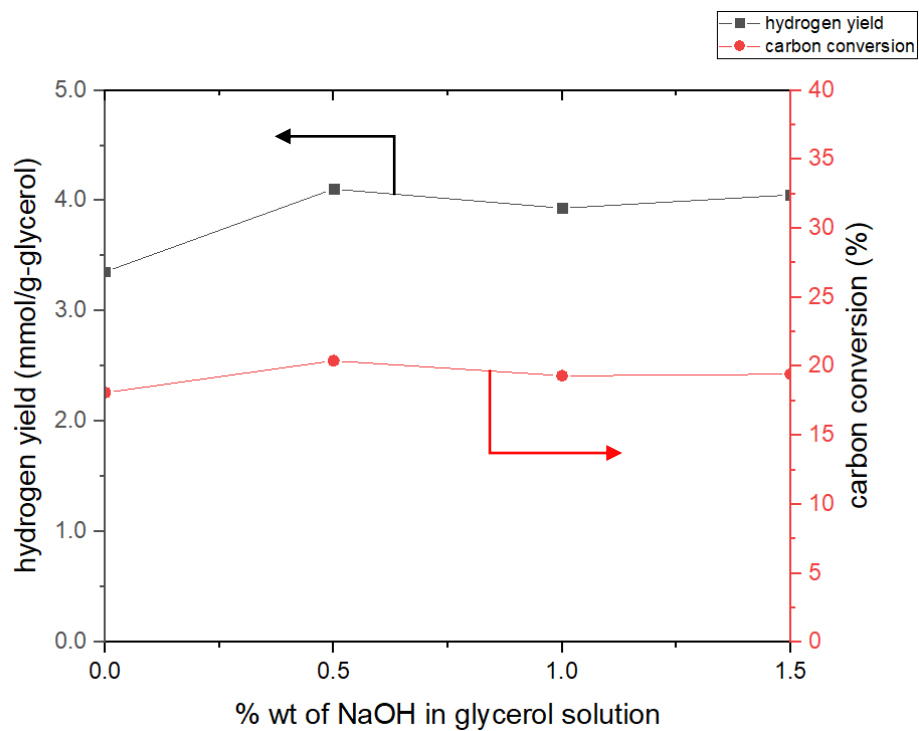


ซึ่งจะทำให้ปริมาณคาร์บอนมอนอกไซด์ผลิตภัณฑ์ลดลง [32] นอกจากนี้ปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์ยังมีบทบาทสำคัญในการทำให้ความเข้มข้นคาร์บอนไดออกไซด์ผลิตภัณฑ์ลดลง 11.04 12.77 7.19 และ 7.64 โดยปริมาตร การเติมโซเดียมไฮดรอกไซด์ร้อยละ 0 0.5 1 และ 1.5 โดยน้ำหนัก เนื่องจาก โซเดียมไฮดรอกไซด์ยังมีสมบัติเป็นตัวดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ [33]

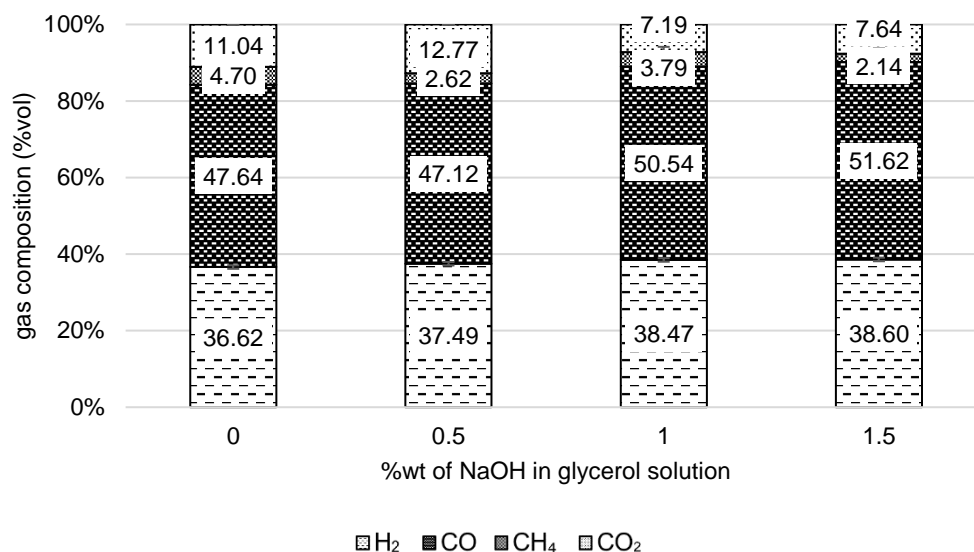


จากการศึกษาผลที่เกิดขึ้นในแต่ละช่วงเวลาพบว่า โซเดียมไฮดรอกไซด์อาจมีผลขัดขวางการเกิดปฏิกิริยาของกลีเซอรอลและน้ำไปเป็นแก๊สผลิตภัณฑ์ในช่วงแรก และสะสมอยู่ในรูปของแข็งภายในเครื่องปฏิกรณ์ ทำให้ในช่วงแรกผลได้ไฮโดรเจนมีค่าน้อย แต่เมื่อเวลาผ่านไป คาร์บอนที่สะสมภายในเครื่องปฏิกรณ์จะเกิดปฏิกิริยาแก๊สซิฟเคชันของคาร์บอนไดไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์

เป็นผลิตภัณฑ์ อีกทั้งโลหะอัลคาไลที่สะสมภายในเครื่องปฏิกรณ์จะทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแกซิฟิเคชันของคาร์บอน ทำให้เมื่อเข้าสู่สมดุลโลหะอัลคาไล เช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์ ที่หลงเหลือจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลจึงส่งผลให้ ผลได้ไฮโดรเจนในการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของกลีเซอรอลมีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้น



รูปที่ 4.10 ผลของปริมาณโลหะอัลคาไลโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่มีต่อผลได้ไฮโดรเจนและร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนในกลีเซอรอลบริสุทธิ์



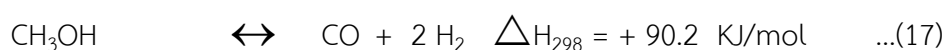
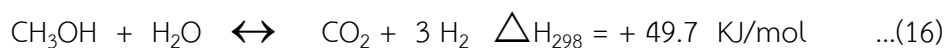
รูปที่ 4.11 ผลของปริมาณโลหะอัลคาไลน์โซเดียมไฮดรอกไซด์ที่มีต่อองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ในกลีเซอรอลบริสุทธิ์

4.3.2 ผลของเมทานอลต่อรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำของกลีเซอรอล

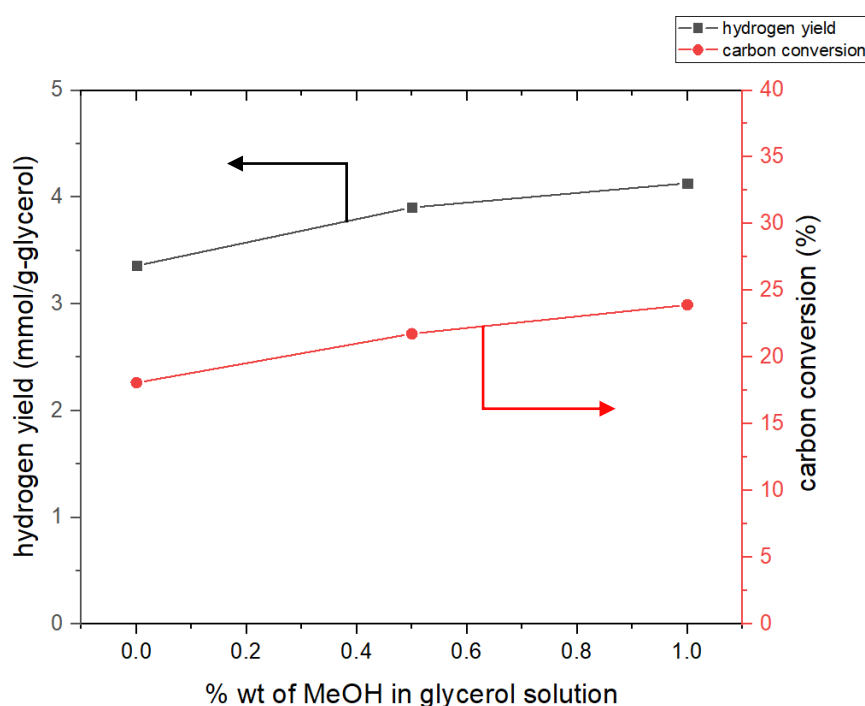
เมทานอลเป็นอีกหนึ่งสิ่งเจือปนที่มักพบได้ในกลีเซอรอลดิบที่มีแหล่งที่มาจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลเนื่องจากเมทานอลเป็นหนึ่งในสารตั้งต้นที่สำคัญในกระบวนการผลิต ซึ่งวิเคราะห์ได้จากตัวอย่างกลีเซอรอลดิบ โดยพบปริมาณเมทานอลปะปนอยู่ในสารละลายกลีเซอรอลดิบในปริมาณร้อยละ 0.162 โดยน้ำหนัก ดังนั้นในการทดลองนี้จึงออกแบบโดยใช้ สารละลายกลีเซอรอลบริสุทธิ์ อัตราส่วนไอน้ำต่อคาร์บอน 9:1 และอุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส ภายใต้ความดันบรรยากาศ ในการจำลองการมีอยู่ของเมทานอลที่มีต่อร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนและร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอน นอกจากนี้ยังศึกษาถึงผลของปริมาณเมทานอลร้อยละ 0 0.5 และ 1 โดยน้ำหนัก เพื่อให้ครอบคลุมช่วงปริมาณเมทานอลที่วิเคราะห์ได้

จากการทดลองดังรูปที่ 4.12 แสดงผลของปริมาณเมทานอลที่มีต่อผลได้ไฮโดรเจนและร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนในกลีเซอรอลบริสุทธิ์ แสดงให้เห็นว่าปริมาณการเติมเมทานอลร้อยละ 0 0.5 และ 1 ส่งผลให้ ผลได้ไฮโดรเจนมีค่าเพิ่มขึ้น โดยเพิ่มขึ้นจาก 3.36 3.9 และ 4.13 มิลลิโมลต่อกรัมกลีเซอรอล และเพิ่มร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอน 18.1 21.76 และ 23.93 ตามลำดับ การเพิ่มขึ้นของผลได้ไฮโดรเจนและร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนสามารถอธิบายได้จากการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำของเมทา

นอล [34] แสดงดังสมการ (16) และการสลายตัวของเมทานอลแสดงดังสมการ (17) และปฏิกิริยาปฏิกิริยาอวเทอร์แก๊สซิฟ (2)



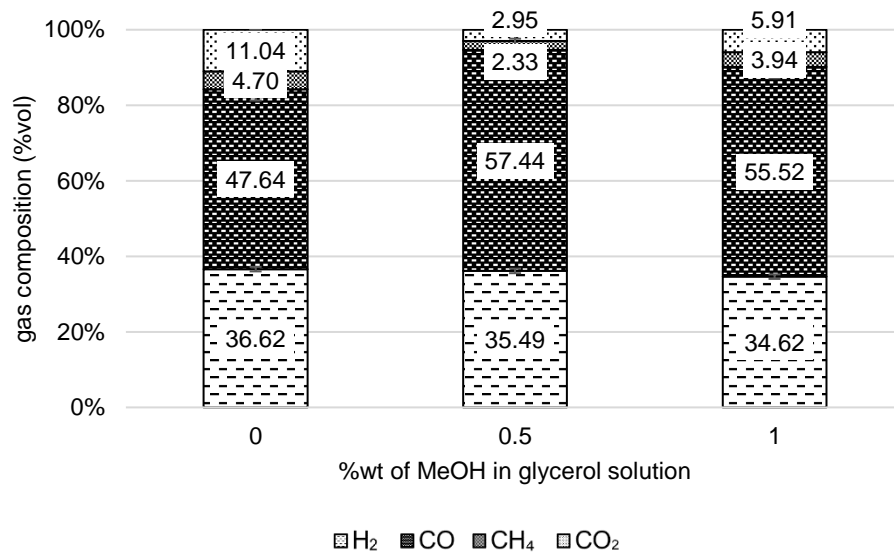
จะเห็นว่าปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของเมทานอลเป็นปฏิกิริยาแบบดูดความร้อนซึ่งสามารถเกิดได้ที่อุณหภูมิตั้งแต่ 240 - 260 องศาเซลเซียสขึ้นไป [35]



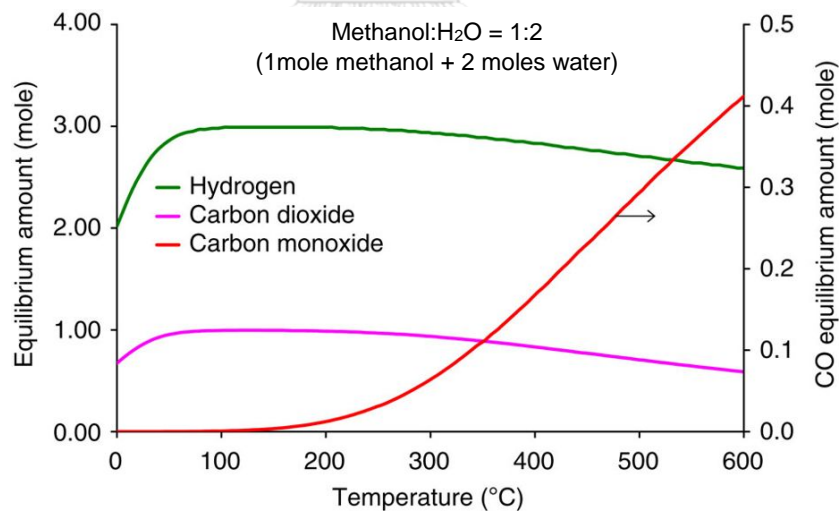
รูปที่ 4.12 ผลของปริมาณเมทานอลที่มีต่อผลได้ไฮโดรเจนและร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนในกลีเซอรอลบริสุทธิ์

เมื่อดูจากผลขององค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ดังในรูปที่ 4.13 ยังแสดงให้เห็นอีกว่าการเติมเมทานอลร้อยละ 0 0.5 และ 1 โดยน้ำหนัก ส่งผลต่อความเข้มข้นของไฮโดรเจนผลิตภัณฑ์ลดลง โดยลดลงจากร้อยละ 36.62 35.49 และ 34.62 โดยปริมาตร นอกจากนี้ยังส่งผลให้ความเข้มข้นของคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้นอย่างชัดเจนร้อยละ 47.64 57.44 และ 55.52 โดยปริมาตร ตามลำดับ เนื่องจากที่สภาวะสมดุลแสดงดังรูปที่ 4.14 การเลือกเกิดของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของเมทานอลจะมีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น และ

ไฮโดรเจนมีแนวโน้มลดลง [36] ดังนั้นปริมาณของเมทานอลในสารละลายกลีเซอรอลจึงเป็นอีกสาเหตุหนึ่งที่ส่งผลให้ให้ความเข้มข้นของคาร์บอนมอนอกไซด์มีปริมาณเพิ่มขึ้น ความเข้มข้นของไฮโดรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์มีแนวโน้มที่ลดลง



รูปที่ 4.13 ผลของปริมาณเมทานอลที่มีต่อองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ในกลีเซอรอลบริสุทธิ์



รูปที่ 4.14 สมดุลทางเทอร์โมไดนามิกส์ขององค์ประกอบแก๊สผลิตภัณฑ์ในกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของเมทานอลต่ออุณหภูมิ [36]

4.3.3 ผลของกรดไขมันอิสระต่อรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของกลีเซอรอล

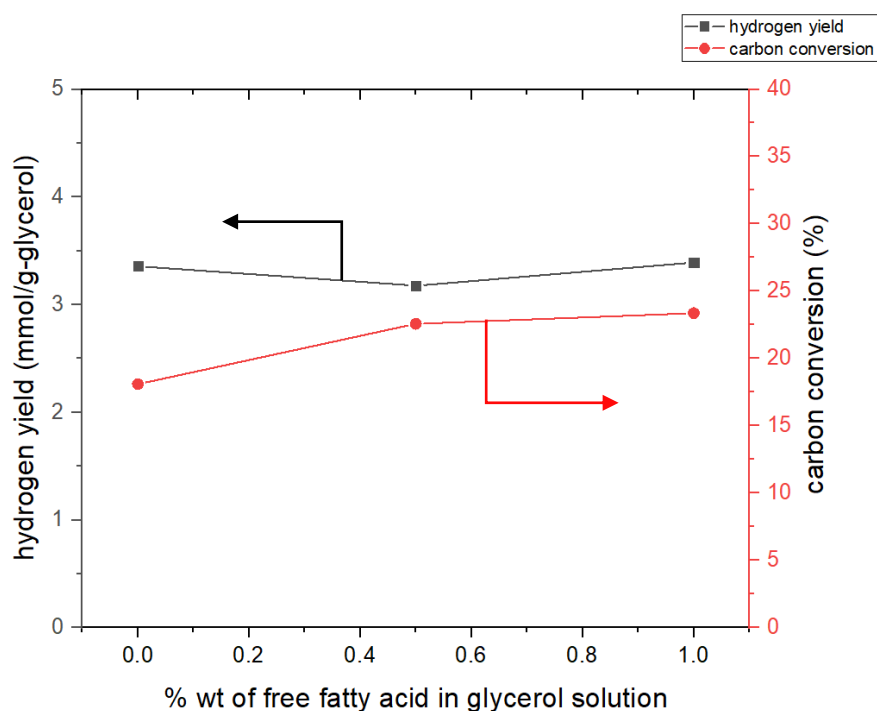
กรดไขมันอิสระเป็นอีกสิ่งเจือปนหนึ่งซึ่งอาจพบได้ในกลีเซอรอลดิบเนื่องจาก เป็นสารตั้งต้นในกระบวนการผลิตน้ำมันไบโอดีเซลเช่นเดียวกับเมทานอลซึ่งผลจากการวิเคราะห์องค์ประกอบของกลีเซอรอลดิบที่ใช้ในงานวิจัยนี้ซึ่งมาจากกระบวนการผลิตน้ำมันไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์ม ดังนั้นจึงพบปริมาณของกรดปาล์มติกปะปนอยู่โดยประมาณร้อยละ 1.95 โดยน้ำหนัก ดังนั้นเพื่ออธิบายผลของกรดปาล์มติกซึ่งเป็นสิ่งเจือปนในกลีเซอรอลดิบจึง ออกแบบการทดลองโดยใช้กลีเซอรอลบริสุทธิ์เพื่อเป็นต้นแบบ โดยการเติมกรดปาล์มติกร้อยละ 0 0.5 และ 1 โดยน้ำหนัก นอกจากนี้การเติมปริมาณกรดปาล์มติกที่มากกว่าร้อยละ 1 โดยน้ำหนักจะส่งผลให้สารละลายกลีเซอรอลที่อัตราส่วนไอน้ำต่อคาร์บอน 9:1 สารละลายจะไม่ผสมเป็นเนื้อเดียวกัน เกิดการแยกชั้นอย่างชัดเจน และใช้อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส

จากรูปที่ 4.15 แสดงผลของปริมาณกรดไขมันอิสระที่มีต่อผลได้ไฮโดรเจนและร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนในกลีเซอรอลบริสุทธิ์พบว่า การเติมกรดไขมันอิสระไม่ส่งผลต่อผลได้ไฮโดรเจนอีกทั้งยังส่งผลเชิงลบที่การเติมร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนัก ส่งผลให้ผลได้ไฮโดรเจนลดลง 3.18 มิลลิโมลต่อกรัมกลีเซอรอล เมื่อเปรียบเทียบกับกลีเซอรอลบริสุทธิ์ 3.36 มิลลิโมลต่อกรัมกลีเซอรอล แต่การเติมกรดไขมันกลับส่งผลเชิงบวกแก่ร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนโดยการเติมร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนักส่งผลให้ร้อยละการเปลี่ยนไฮโดรเจนเพิ่มขึ้นอย่างชัดเจนมีค่าร้อยละ 22.57 เมื่อเปรียบเทียบกับกลีเซอรอลบริสุทธิ์เพียงร้อยละ 18.1 เท่านั้น

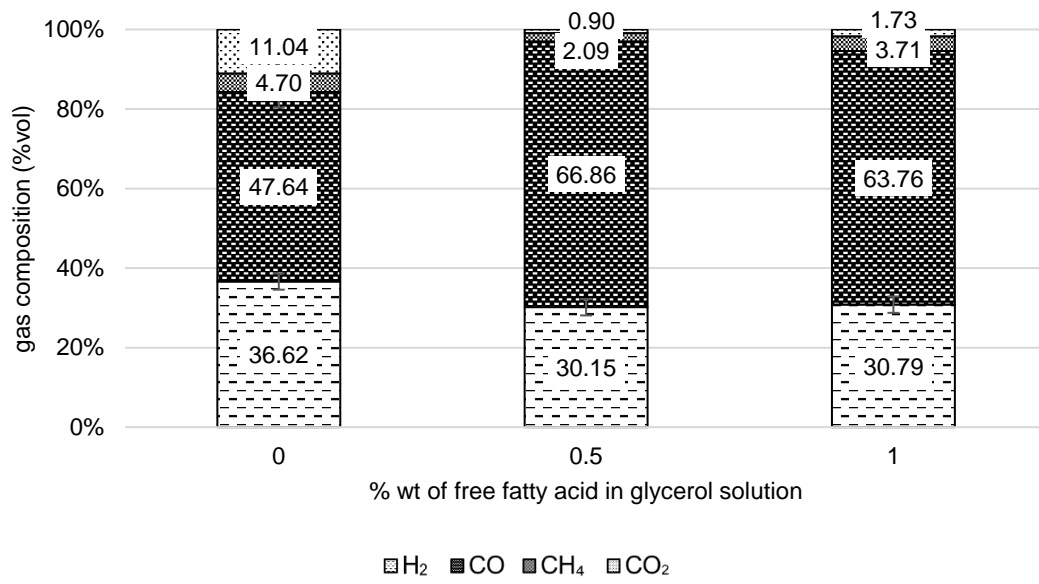
นอกจากนี้ผลของผลของปริมาณกรดไขมันอิสระที่มีต่อองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ในกลีเซอรอลบริสุทธิ์แสดงดังรูปที่ 4.16 ยังแสดงให้เห็นอีกว่าปริมาณการเติมกรดไขมันอิสระส่งผลให้ความเข้มข้นไฮโดรเจนผลิตภัณฑ์ลดลงอย่างมีนัยสำคัญ โดยการเติมร้อยละ 0 0.5 และ 1 โดยน้ำหนักส่งผลให้ความเข้มข้นของไฮโดรเจนผลิตภัณฑ์ลดลงเหลือร้อยละ 36.62 30.15 และ 30.79 โดยปริมาตร ตามลำดับ นั่นแสดงให้เห็นว่าอีกนัยหนึ่งว่าการมีอยู่ของกรดไขมันอิสระส่งผลให้กระบวนการรีฟอร์มมิงเกิดแก๊สที่มีองค์ประกอบของไฮโดรคาร์บอนเพิ่มมากขึ้น เนื่องจากผลได้ไฮโดรเจนที่มีแนวโน้มคงที่แต่ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเพิ่มมากขึ้น โดยความเข้มข้นของแก๊สคาร์บอนนอกไซด์เพิ่มขึ้นอย่างชัดเจนที่ร้อยละ 47.64 66.86 และ 63.76 โดยปริมาตร ตามลำดับ

ซึ่งจากงานวิจัยของ Dou และคณะ [26] ได้อธิบายถึงสิ่งเจือปนในกลีเซอรอลดิบถึงผลของที่มีองค์ประกอบของไฮโดรเจนไม่ว่าจะเป็นเมทานอลและกรดไขมันอิสระจะเกิดการแตกตัวและทำให้ปริมาณของไฮโดรเจนผลิตได้มากกว่าการใช้กลีเซอรอลบริสุทธิ์

แต่อย่างไรก็ตามเนื่องจากกรดไขมันอิสระเหล่านี้เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนซึ่งมีน้ำหนักโมเลกุลสูงดังนั้นจึงอาจทำให้เกิดลักษณะของเขม่าคาร์บอน(soot formation) ดังสมการที่ (6), (8) ส่งผลให้ผลได้ไฮโดรเจนและความเข้มข้นของไฮโดรเจนผลิตได้ลดลง



รูปที่ 4.15 ผลของปริมาณกรดไขมันอิสระที่มีต่อผลได้ไฮโดรเจนและร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนในกลีเซอรอลบริสุทธิ์



รูปที่ 4.16 ผลของปริมาณกรดไขมันอิสระที่มีต่อองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ในกลีเซอรอลบริสุทธิ์



บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาภาวะที่เหมาะสมเพื่อเปรียบเทียบการเกิดรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของ กลิเซอรอลบริสุทธิ์และกลีเซอรอลดิบ นอกจากนี้ในงานวิจัยนี้ยังศึกษาถึงผลของสิ่งเจือปนและปริมาณ ของสิ่งเจือปนที่มีต่อการเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของกลีเซอรอล โดยใช้กลีเซอรอลบริสุทธิ์เป็น ต้นแบบสำหรับเติมสิ่งเจือปนเพื่อให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นใกล้เคียงกับกลีเซอรอลดิบ จากผลการทดลอง สามารถสรุปได้ดังนี้

5.1 ภาวะดำเนินการที่มีต่อปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของกลีเซอรอล

จากการศึกษาพบว่า การเพิ่มขึ้นของอัตราส่วนการป้อนเข้าไอน้ำต่อกลีเซอรอลส่งผลต่อผลได้ ไฮโดรเจนและร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนให้สูงขึ้น และสูงสุดที่อัตราส่วน 9:1 และอุณหภูมิเมื่อ เพิ่มสูงขึ้น ผลได้ไฮโดรเจนและร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นแก๊สมีค่าสูงขึ้นเนื่องจากปฏิกิริยา โดยรวมเป็นปฏิกิริยาคูดความร้อน นอกจากนี้ การเพิ่มอุณหภูมิทำให้อัตราส่วนของไฮโดรเจนและ คาร์บอนมอนอกไซด์ในแก๊สผลิตภัณฑ์เพิ่มขึ้นเนื่องจากปฏิกิริยาคูดความร้อนของปฏิกิริยาการ สลายตัวของกลีเซอรอล ในทางกลับกันอัตราส่วนของคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนในแก๊สผลิตภัณฑ์ ลดลงเนื่องจากปฏิกิริยาคายความร้อนของปฏิกิริยาวอเทอแก๊สซิฟและปฏิกิริยาคูดความร้อนของ ปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของมีเทน โดยกลีเซอรอลดิบและกลีเซอรอลบริสุทธิ์ให้ผลลัพธ์ในทิศทาง เดียวกัน แต่กลีเซอรอลดิบจะมีค่าผลได้ไฮโดรเจนและร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นแก๊สมากกว่า กลีเซอรอลบริสุทธิ์ ยิ่งไปกว่านั้นองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นในกลีเซอรอลดิบยังให้ความ เข้มข้นของไฮโดรเจนผลิตภัณฑ์สูงกว่าในกลีเซอรอลบริสุทธิ์ โดยที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียสและ อัตราส่วนการป้อนเข้าไอน้ำต่อกลีเซอรอลที่ 9:1 ภายใต้ความดันบรรยากาศ เป็นภาวะดำเนินการที่ เหมาะสมสำหรับกลีเซอรอลดิบ

5.2 สิ่งเจือปนที่มีผลต่อรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของกลีเซอรอล

สิ่งเจือปนที่อยู่กลีเซอรอลดิบในเป็นส่วนสำคัญในการกำหนดคุณภาพของกลีเซอรอลดิบ เนื่องจากปริมาณของสิ่งเจือปนแต่ละชนิดส่งผลต่อการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ โดยโลหะอัลคาไลน์ซึ่งพบมากที่สุดในการกลีเซอรอลดิบที่ใช้ในงานวิจัยนี้ ซึ่งส่งผลต่อผลได้ไฮโดรเจน ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเพิ่มขึ้น นอกจากนี้โลหะอัลคาไลน์ยังส่งผลเพิ่มความเข้มข้นของไฮโดรเจนและลดคาร์บอนไดออกไซด์ในแก๊สผลิตภัณฑ์ได้ นอกจากนี้เมทานอลและเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันซึ่งพบเพียงเล็กน้อยในการกลีเซอรอลดิบยังมีบทบาทที่ทำให้เกิดแก๊สไฮโดรคาร์บอนมากขึ้น

นอกจากนี้สิ่งเจือปนซึ่งประกอบด้วยโลหะอัลคาไลน์และเมทานอลส่งผลเชิงบวกกับผลได้ไฮโดรเจนและร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอน โดยโลหะอัลคาไลน์มีบทบาทสำคัญในการเพิ่ม ผลได้ไฮโดรเจนและร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนและโลหะอัลคาไลน์ยังมีบทบาทสำคัญในการปรับความเข้มข้นของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น แต่ในทางกลับกันกรดไขมันยังส่งผลเชิงลบต่อผลได้ของไฮโดรเจน ยิ่งไปกว่านั้นเมทานอลและกรดไขมันกลับส่งผลเชิงลบต่อร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนรวมทั้งยังลดความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจนในแก๊สผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น

5.3 ข้อเสนอแนะ

จากงานวิจัยนี้จะเห็นว่าการสนใจเพียงร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเฉพาะแก๊สผลิตภัณฑ์เท่านั้นเป็นอีกข้อจำกัดหนึ่งในการอธิบาย ถึงผลของการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ ดังนั้นการศึกษาผลิตภัณฑ์ของเหลวและ ปริมาณเขม่าหรือโค้กที่เกิดขึ้นจึงจะช่วยให้ ทราบถึงกลไกได้ดียิ่งขึ้น

นอกจากนี้การคำนึงถึงจำนวนโมลแก๊สผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น ก็มีความสำคัญเนื่องจากจะทำให้ทราบถึงผลได้ของแก๊สผลิตภัณฑ์ต่อจำนวนโมลของกลีเซอรอล เพื่อเปรียบเทียบกับจำนวนโมลที่ผลิตได้จากทฤษฎี รวมไปถึงงานวิจัยที่ผ่านมา

ถึงแม้ว่าการอธิบายถึงผลของสิ่งเจือปนที่เกิดขึ้นจะมีความสำคัญอันเนื่องมาจาก การได้มาของกลีเซอรอลดิบแต่ละครั้งจะให้ประมาณของสิ่งเจือปนที่แตกต่างกันออกไป ดังนั้นการทราบถึงปริมาณสิ่งเจือปนจากงานวิจัยนี้จึงทำให้ สามารถคาดการณ์ถึงคุณภาพผลิตภัณฑ์แก๊สที่เกิดขึ้นได้ แต่มีอีกสิ่งหนึ่งที่ต้องคำนึงถึงด้วยเช่นกัน นั่นคือ การเพิ่มร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนและร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอน โดยการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาก็เป็นสิ่งที่ควรถูกให้ความสนใจควบคู่กัน

รายการอ้างอิง

1. กระทรวงพลังงาน, ก. ปริมาณการผลิตไบโอดีเซล (B100) ของประเทศไทย. 2011 [cited 2016 4 ตุลาคม]; Available from: http://www4.dede.go.th/dede/index.php?option=com_content&view=article&id=898&Itemid=123&lang=th.
2. กองทุนเพื่อส่งเสริมการอนุรักษ์พลังงาน และ ส. กระทรวงพลังงาน, ไบโอดีเซล. 2008.
3. Manosak R., Limpattayanate S., and Hunsom M., *Sequential-refining of crude glycerol derived from waste used-oil methyl ester plant via a combined process of chemical and adsorption*. Fuel Processing Technology, 2011. 92: p. 92-99.
4. Kartik S Avasthi, Ravaru Narasimha Reddy, and Sanjay Patel. *Challenges in the production of hydrogen from glycerol-a biodiesel byproduct via steam reforming process*. in *Chemical, Civil and Mechanical Engineering Tracks of 3rd Nirma University International Conference 2013*. Ahmedabad, India.
5. Abraham. *Glycerol as a Pre-Workout*. 2016 [6 May 2018]; Available from: <http://supplementsinreview.com/pre-workout/glycerol-pre-workout/>
6. Pei San Kong, Mohamed Kheireddine Aroua n, and Wan Mohd Ashri Wan Daud. , *Conversion of crude and pure glycerol into derivatives: A feasibility evaluation*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2016. 63: p. 533-555.
7. Pagliaro M and Rossi M, *Future of glycerol*. The Royal Society of Chemmistry. 2010, UK:The Royal Society of Chemmistry.
8. Ayoub, M., Abdullah, and A.Z., *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, 2012. 16: p. 2671-2686.
9. Hansen C.F. , et al., *A chemical analysis of samples of crude glycerol from the production of biodiesel in Australia, and the effects of feeding crude*

- glycerol to growing-finishing pigs on performance,plasmametabolites andmeatqualityatslaughter*. Animal Production Science, 2009. 49: p. 154-161.
10. Nanda M.R., et al., *Purification of Crude Glycerol using Acidification: Effects of Acid Types and Product Characterization*. Austin Chemical Engineering, 2014. 1(1).
 11. Priya P. and Chaurasia S.P. *Characterization of Crude and Purified Glycerol from Biodiesel Production and Purification Techniques*. in *5th International Symposium on Fusion of Science & Technology*. 2016. New Delhi, India,.
 12. จักรตอน, ค., การทำกลีเซอรินให้บริสุทธิ์จากผลพลอยได้ของอุตสาหกรรมการผลิตดีเซลชีวภาพ, ภาควิชาวิศวกรรม คณะวิศวกรรมศาสตร์. 2007, มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ.
 13. นพวรรณ ชันญพานิช และคณะ, การทำกลีเซอรอลจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลให้บริสุทธิ์ (*Purification of glycerine from biodiesel production*). วารสารวิชาการพระจอมเกล้าพระนครเหนือ, 2009. 19(1): p. 66-72.
 14. Pin Chanjula, Patcharin Pakdeechnuan, and S. Wattanasit, *Effects of Crude Glycerin Level in Total Mixed Ration on Rumen Ecology and Nitrogen Balance in Goats* วารสารเกษตร, 2014. 30(3): p. 291-304.
 15. แซ่เฮ้ง., ก., พลังงานไฮโดรเจน แรงขับเคลื่อนใหม่ที่ใช้แทนน้ำมัน และก๊าซธรรมชาติ. 2014.
 16. Trygve Riis and Elisabet F. Hagen, *Hydrogen production and storage*. 2006: IEA HYDROGEN CO-ORDINATION GROUP.
 17. กระทรวงพลังงาน., ก. พลังงานไฮโดรเจน. 2017 [cited 2017; Available from: http://www.dede.go.th/ewt_dl_link.php?nid=811].
 18. Xiaoxin Zou and Yu Zhang, *Noble metal-free hydrogen evolution catalysts for water splitting*. Chemical Society Reviews, 2015. 15.
 19. Lin, Y.-C., *Catalytic valorization of glycerol to hydrogen and syngas*. International journal of hydrogen energy, 2013. 38(6): p. 2678-2700.
 20. DieuzeideM.L., et al., *Hydrogen production by glycerol steam reforming:How Mg doping affects the catalytic behavior of Ni/Al2O3 catalysts*. International journal of hydrogen energy, 2016. 41: p. 157-166.
 21. Prakash D. Vaidya and Alirio E. Rodrigues, *Glycerol Reforming for Hydrogen Production: A Review*. Chemical Engineering & Technology, 2009. 32(10): p. 1463-1469.

22. Nouredine Hajjaji, et al., *A comprehensive energy-exergy-based assessment and parametric study of a hydrogen production process using steam glycerol reforming*. Energy 2014. 64: p. 473-483.
23. Adhikari S., et al., *A thermodynamic analysis of hydrogen production by steam reforming of glycerol*. International Journal of Hydrogen Energy 2007. 32: p. 2875-2880.
24. Authayanun S, et al., *Thermodynamic study of hydrogen production from crude glycerol autothermal reforming for fuel cell applications*. International journal of hydrogen energy 2010. 35: p. 6617-6623.
25. Joel M. Silva, M.A. Soria, and Luis M. Madeira, *Challenges and strategies for optimization of glycerol steam reforming process*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2015. 42: p. 1187-1213.
26. Dou B., et al., *Steam reforming of crude glycerol with in situ CO₂ sorption*. Bioresource Technology 2010. 101: p. 2436 – 2442.
27. Remon J, et al., *Effect of acetic acid, methanol and potassium hydroxide on the catalytic steam reforming of glycerol: Thermodynamic and experimental study*. Fuel Processing Technology 2015. 138: p. 325-336.
28. Remon J., et al., *Analysis and optimisation of H₂ production from crude glycerol by steam reforming using a novel two step process*. Fuel Processing Technology 2016. 145: p. 130-147.
29. Vaidya. P.D. and A.E. Rodrigues, *Glycerol Reforming for Hydrogen Production: A Review*. Chemical Engineering & Technology 2009. 32: p. 1463-1469.
30. Daniel M. Keown., Jun-ichiro Hayashi., and Chun-Zhu Li., *Effects of volatile-
char interactions on the volatilisation of alkali and alkaline earth metallic species during the pyrolysis of biomass*. Fuel 2008. 87: p. 1187-1194.
31. Pavlina Nanou., et al., *Intrinsic reactivity of biomass-derived char under steam gasification conditions-potential of wood ash as catalyst*. Chemical Engineering Journal, 2013. 217.
32. Zhang Qinming, et al. *Catalytic Hydrogen Production from Municipal Sludge in Supercritical Water with Partial Oxidation*. in *International Conference on Power Engineering 2007*. 2007. Hangzhou, China: Springer, Berlin, Heidelberg.

33. Jude A. Onwudili and Paul T. Williams, *Role of sodium hydroxide in the production of hydrogen gas from the hydrothermal gasification of biomass*. International Journal of Hydrogen Energy 2009. 34: p. 5645-5656.
34. A. Iulianelli, et al., *Methanol steam reforming for hydrogen generation via conventional and membrane reactors*. Renewable and Sustainable Energy Reviews 2014. 29: p. 355-368.
35. Chein R.Y., et al., *Hydrogen production using integrated methanol-steam reforming reactor with various reformer designs for PEM fuel cells*. International journal of hydrogen energy, 2012. 36: p. 466-476.
36. Yu, K.M.K., et al., *Non-syngas direct steam reforming of methanol to hydrogen and carbon dioxide at low temperature*. Nature Communications, 2012. 3: p. 1230.





ภาคผนวก

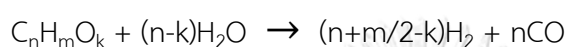
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ภาคผนวก ก
ตัวอย่างการคำนวณ

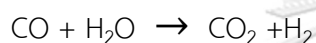
1). การคำนวณหาอัตราการไหลของสารละลาย

กำหนดอัตราการไหลของกลีเซอรอล = 0.5 มิลลิลิตรต่อนาที

จากปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ (steam reforming of the oxygenated compounds)



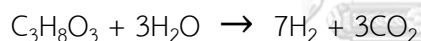
ปฏิกิริยาอวเทอแก๊สชิฟ (water gas shift reaction)



รวมปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจากสองปฏิกิริยาหลักข้างต้น จะได้ว่า



เมื่อใช้กลีเซอรอลเป็นสารตั้งต้นจะได้ว่า



จำนวนโมลของกลีเซอรอลที่ป้อนเข้าระบบ (อัตราส่วนของไอน้ำต่อคาร์บอน 9:1)

$$\frac{0.5 \text{ mL Solution}}{\text{min}} \times \frac{19.9 \text{ mL Glycerol}}{153 \text{ mL Solution}} \times \frac{1.26 \text{ g}}{\text{cm}^3} \times \frac{\text{mol}}{92.09 \text{ g}} = 8.90 \times 10^{-4} \text{ mol/min}$$

จำนวนของกลีเซอรอลที่ป้อนเข้าระบบ

$$\frac{8.90 \times 10^{-4} \text{ mol}}{1 \text{ min}} \times \frac{92.09 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 0.082 \text{ g/min}$$

2) การคำนวณหาองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์แก๊ส

กรณี : รีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำโดยใช้กลีเซอรอลบริสุทธิ์ ที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส โดยจะสนใจเฉพาะ

4 แก๊สหลัก เท่านั้น

การคำนวณหา Response factor (RF) ของสารประกอบต่างๆ ในแก๊สอ้างอิง

$$SC_i = RF_i \times SA_i$$

SC_i คือ ความเข้มข้นขององค์ประกอบ i ในแก๊สอ้างอิง

RF_i คือ Response factor (RF) ขององค์ประกอบ i

SA_i คือ พื้นที่ใต้กราฟของพีคขององค์ประกอบ i

ตารางที่ ก1 ค่า Retention time และพื้นที่ใต้กราฟขององค์ประกอบต่างๆ ในแก๊สอ้างอิง

Standard				
Peak	Compound	Ret. time	Area	%Vol
1	H ₂	0.972	31614.6	1
2	N ₂	2.484	247063.3	94
3	CO	3.059	1792	1
4	CH ₄	5.041	7166.8	1
5	CO ₂	6.918	1877.7	1
6	C ₂ H ₆	7.434	6428.2	1
7	C ₂ H ₂	9.027	6378.7	1

การคำนวณ Response factor (RF) ของไฮโดรเจนในแก๊สอ้างอิง

$$RF(H_2) = \frac{1}{31614.6} = 3.163 \times 10^{-5}$$

ตารางที่ ก2 ค่า Response factor เฉลี่ยขององค์ประกอบต่างๆ ในแก๊สอ้างอิง

Standard					
Peak	Compound	Ret.time	Area	%Vol	Response factor
1	H ₂	0.972	31614.6	1	0.0000316310
2	N ₂	2.484	247063.3	94	0.0003804693
3	CO	3.059	1792	1	0.0005580357
4	CH ₄	5.041	7166.8	1	0.0001395323
5	CO ₂	6.918	1877.7	1	0.0005325664
6	C ₂ H ₆	7.434	6428.2	1	0.0001555645
7	C ₂ H ₂	9.027	6378.7	1	0.0001567718

การคำนวณหาองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์

ตารางที่ ก3 ค่าพื้นที่ขององค์ประกอบต่างๆ ในแก๊สผลิตภัณฑ์ ที่เวลา 60 นาที

Compound	4 : 45-60 min	
	Ret.time	Area
H ₂	1.060	1008240.1
N ₂	2.499	132990.6
CO	3.057	74343.5
CH ₄	5.037	29354
CO ₂	6.889	18059
C ₂ H ₆	-	-
C ₂ H ₂	-	-

การคำนวณร้อยละความเข้มข้นของไฮโดรเจนในแก๊สผลิตภัณฑ์

$$\text{Vol\% (H}_2\text{)} = (3.163 \times 10^{-5}) \times (1008240.1) = 31.8916$$

ตารางที่ ก4 ค่าร้อยละความเข้มข้นขององค์ประกอบต่างๆ ในแก๊สผลิตภัณฑ์ ที่เวลา 60 นาที

Compound	4 : 45-60 min		
	Vol	%Vol = %Mol	%Mol (without N ₂)
H ₂	31.89159755	23.16184765	36.61854921
N ₂	50.59884005	36.74831977	0
CO	41.48632813	30.1301937	47.63540445
CH ₄	4.095830775	2.974670939	4.702912124
CO ₂	9.617617298	6.984967945	11.04313422
Total	122.72	100	100

3) การคำนวณจำนวนโมลของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น

จากสูตร Ideal gas law ; $PV = nRT$

ดังนั้น จำนวนโมลคิดได้จาก $n = PV/RT$

ที่เวลา 60 นาที อัตราการไหลของแก๊สเฉลี่ย = 98.9 มิลลิลิตรต่อนาที

$$n = \frac{1 \text{ bar}}{(650 + 273.15) \text{ K}} \times \frac{98.9 \text{ mL}}{\text{min}} \times \frac{\text{K} \cdot \text{mol}}{8.314 \text{ m}^3 \cdot \text{Pa}} \times \frac{1 \text{ m}^3}{10^6 \text{ mL}} \times \frac{101325 \text{ Pa}}{1 \text{ bar}}$$

$$n = 1.288 \times 10^{-3} \text{ โมลต่อนาที}$$

คำนวณโมลของไฮโดรเจนที่เกิดขึ้น = $0.2316(1.288 \times 10^{-3}) = 2.984 \times 10^{-4}$ โมลต่อนาที

ตารางที่ ก5 จำนวนโมลขององค์ประกอบต่างๆ ในแก๊สผลิตภัณฑ์ ที่เวลา 60 นาที

Total gas	mol			
	H ₂	CO	CH ₄	CO ₂
0.00128860	0.00029846	0.00038826	0.00003833	0.00009001

4) การคำนวณผลได้ของไฮโดรเจน

$$\text{ผลได้ไฮโดรเจน} = \frac{\text{โมลของไฮโดรเจนในแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ผลิตได้ต่อนาที}}{\text{กรัมกลีเซอรอลในสารป้อนเข้าต่อนาที}}$$

$$\text{ผลได้ไฮโดรเจน} = \frac{2.984 \times 10^{-4} \text{ mol/min}}{0.082 \text{ g/min}} \times 1000 = 3.62 \text{ mmol/g-glycerol}$$

5) การคำนวณร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นแก๊ส

$$\% \text{ carbon conversion} = \frac{\text{ผลรวมจำนวนโมลของ CO CO}_2 \text{ และ CH}_4 \text{ ที่ผลิตได้ต่อนาที}}{3 \times \text{โมลของกลีเซอรอลในสารป้อนเข้าต่อนาที}} \times 100$$

$$\% \text{ carbon conversion} = \frac{0.00038826 + 0.00003833 + 0.00009001 \text{ mol}}{3 \times 8.90 \times 10^{-4} \text{ mol}} \times 100$$

$$\% \text{ carbon conversion} = 19.23 \%$$

ภาคผนวก ข
ตารางแสดงข้อมูลดิบ

ตารางที่ ข1 ข้อมูลผลการทดลองรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของกลีเซอรอลบริสุทธิ์และกลีเซอรอลดิบ เพื่อศึกษาภาวะดำเนินการที่เหมาะสม

ตัวอย่าง ที่	สารตัวอย่าง	อุณหภูมิ (องศา เซลเซียส)	ความดัน (บาร์)	อัตราส่วน ไอน้ำต่อ คาร์บอน	อัตราเร็วแก๊ส ผลิตภัณฑ์เฉลี่ย (มิลลิลิตรต่อนาที)
1	กลีเซอรอลบริสุทธิ์	600	1	6:1	55.08
2	กลีเซอรอลบริสุทธิ์	650	1	6:1	74.5
3	กลีเซอรอลบริสุทธิ์	700	1	6:1	111.35
4	กลีเซอรอลบริสุทธิ์	600	1	9:1	79.05
5	กลีเซอรอลบริสุทธิ์	650	1	9:1	95.87
6	กลีเซอรอลบริสุทธิ์	700	1	9:1	134.78
7	กลีเซอรอลบริสุทธิ์	600	1	12:1	60.58
8	กลีเซอรอลบริสุทธิ์	650	1	12:1	58.67
9	กลีเซอรอลบริสุทธิ์	700	1	12:1	74.75
10	กลีเซอรอลบริสุทธิ์	650	2	9:1	55.24
11	กลีเซอรอลบริสุทธิ์	650	3	9:1	61.80
12	กลีเซอรอลบริสุทธิ์	650	4	9:1	60.11
13	กลีเซอรอลดิบ	600	1	9:1	91.31
14	กลีเซอรอลดิบ	650	1	9:1	112.79
15	กลีเซอรอลดิบ	700	1	9:1	113.12

ตารางที่ ข2 ข้อมูลผลการทดลองรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของกลีเซอรอลบริสุทธิ์ เพื่อศึกษาผลของ
สิ่งเจือปน ที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บาร์และอัตราส่วนไอน้ำต่อคาร์บอน 9:1

ตัวอย่าง ที่	สิ่งเจือปน	ปริมาณการเติม สิ่งเจือปน (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	อัตราเร็วแก๊ส ผลิตภัณฑ์เฉลี่ย (มิลลิลิตรต่อนาที)
1	โซเดียมไฮดรอกไซด์	0.5	62.54
2	โซเดียมไฮดรอกไซด์	1	61.82
3	โซเดียมไฮดรอกไซด์	1.5	62.32
4	เมทานอล	0.5	71.37
5	เมทานอล	1	77.78
6	กรดปาล์มิติก	0.5	75.33
7	กรดปาล์มิติก	1	74.58

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นายนิพัทธ์พนธ์ ปะนามะสา เกิดเมื่อวันที่ 26 พฤศจิกายน พ.ศ.2534 สำเร็จการศึกษา ระดับชั้นมัธยมศึกษาปีที่ 6 จากตรงเรียนนครนายกวิทยาคม จังหวัด นครนายก ในปีการศึกษา 2552 สำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรี วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาปิโตรเคมีและวัสดุพอลิเมอร์ สังกัดภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม จากมหาวิทยาลัยศิลปากร ปีการศึกษา 2557 และเข้าศึกษาต่อในหลักสูตร วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต สาขาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในปีการศึกษา 2558

นำเสนองานวิจัย

- การนำเสนอรูปแบบปฏิกิริยา ในหัวข้อ Hydrogen Production from Steam Reforming of Crude and Pure Glycerol ในการประชุม The 17th congress, Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering (APCChE 2017) จัดโดย The Hong Kong Polytechnic University ประเทศฮ่องกง ในวันที่ 23-27 สิงหาคม 2560

- การนำเสนอรูปแบบปฏิกิริยาและเผยแพร่ผ่านหนังสือรวบรวมบทความวิจัย ในหัวข้อ Catalytic Steam Reforming Of Crude And Pure Glycerol ในการประชุม The 7th International Thai Institute of Chemical Engineering and Applied Chemistry Conference (ITICChE2017) จัดโดย มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี ในวันที่ 18-20 ตุลาคม 2560