การแยกแก๊สไฮโดรเจนจากแก๊สผสมด้วยเมมเบรนแพลเลเดียม

Palladium Membrane for Hydrogen Separation from Gas Mixture

วรินทร บัญชาพัฒนศักดา และมาลี สันติคุณาภรณ์*

สาขาวิชาเทคโนโลยีการจัดการพลังงานและสิ่งแวดล้อม

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์

ศูนย์รังสิต ตำบลคลองหนึ่ง อำเภอคลองหลวง จังหวัดปทุมธานี 12120

Warintorn Banchapattanasakda and Malee Santikunaporn*

Program in Energy and Environmental Technology Management,

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Thammasat University,

Rangsit Centre, Khlong Neung, Khlong Luang, Pathum Thani 12120

บทคัดย่อ

แก๊สไฮโดรเจนบริสุทธิ์มีบทบาทที่สำคัญในหลายอุตสาหกรรม โดยเฉพาะอุตสาหกรรมเซลล์เชื้อเพลิง เนื่องจากเป็นพลังงานสะอาด และมีศักยภาพสูงในการนำมาใช้เป็นพลังงานทดแทน แก๊สไฮโดรเจนสามารถผลิตได้จากกระบวนการทางเคมี แต่มีความบริสุทธิ์ไม่มากพอต่อการนำไปใช้ ดังนั้นกระบวนการแยกแก๊สไฮโดรเจนให้บริสุทธิ์จึงเป็นสิ่งจำเป็นอย่างยิ่ง กระบวนการแยกด้วยเมมเบรนกำลังได้รับความสนใจอย่างมาก เนื่องจากเป็นกระบวนการที่มีประสิทธิภาพสูง การใช้งานง่ายและไม่ก่อให้เกิดผลเสียต่อสิ่งแวดล้อม แม้ว่าจากงานวิจัยที่ศึกษาพบว่าการแยกแก๊สไฮโดรเจนด้วยเมมเบรนความหนาแน่นสูงสามารถแยกแก๊สไฮโดรเจนได้ดีกว่าเมมเบรนแบบชนิดพอลิเมอร์และเมมเบรนแบบมีรูพรุน เมมเบรนความหนาแน่นสูงทั้งแบบเซรามิกและแบบโลหะให้ค่าเลือกผ่านของไฮโดรเจนค่อนข้างสูง แต่แบบโลหะให้ค่าไฮโดรเจนฟลักซ์ที่สูงกว่าแบบเซรามิก ถึงแม้เมมเบรนแพลเลเดียม (Pd) จะมีค่าการซึมผ่านน้อยกว่าเมมเบรนไนโอเบียม (Nb) วานาเดียม (Va) และแทนทาลัม (Ta) แต่แพลเลเดียมเมมเบรนไม่ก่อให้เกิดชั้นออกไซด์ขึ้นในขณะใช้งาน นอกจากนี้การเพิ่มประสิทธิภาพการแยกแก๊สไฮโดรเจนสามารถทำได้โดยการใช้โลหะผสมแพลเลเดียมเมมเบรน ค่าการซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจนเพิ่มขึ้น 4.1 และ 2.3 เท่า เมื่อใช้โลหะยิทเทรียมและโลหะเงินผสม ตามลำดับ การเลือกเมมเบรนมาใช้งานจึงขึ้นกับความบริสุทธิ์ของไฮโดรเจนและสภาวะการใช้งานเป็นสำคัญ เมมเบรนโลหะสามารถผลิตไฮโดรเจนที่มีความบริสุทธิ์สูงแต่ค่าใช้จ่ายในการผลิตก็สูงเช่นเดียวกัน ในขณะที่เมมเบรนโพลิเมอร์จะมีค่าใช้จ่ายต่ำ

คำสำคัญ : การแยกแก๊สไฮโดรเจนบริสุทธิ์; เมมเบรนแพลเลเดียม; เมมเบรนโลหะผสมแพลเลเดียม; เซลเชื้อเพลิง

***ผู้รับผิดชอบบทความ :** smalee@engr.tu.ac.th

DOI 10.14456/tstj.2017.29

Abstract

High purity hydrogen is considered today as a promising clean fuel and a high potential renewable energy for the future, especially the hydrogen fuel cell industry. In practical, hydrogen can be produced from chemical reaction processes but its purity cannot be directly used in any aspects. Therefore, the separation process of hydrogen gas having high purity is essentially important. One of the most attractive separation processes is membrane separation. It is effective, effortless and environmentally-friendly technology. From the studied researches, it was found that hydrogen separation by dense membrane is the most effective for separating hydrogen comparing to polymeric membrane and porous membrane. Both ceramic and metallic dense membranes show high selectivity to hydrogen, but metallic membrane has higher hydrogen flux than ceramic membrane. Although palladium membrane has lower permeability than niobuim (Nb), vanadium (Va) and tantalum (Ta) but there is no oxide layer during the operation. Moreover, an increasing the efficiency can by developed by using palladium alloy membrane. The H2 permeability was increased to 4.1 and 2.3 times for palladium-yithrium alloy and palladium-silver alloy membranes, respectively. The selection of membrane highly depends on a purity of hydrogen and operating condition. Metallic membrane can produce high-purity hydrogen, but high cost of the production while polymeric membrane is low cost.

Keywords: pure hydrogen separation; palladium membrane; palladium alloys membrane; fuel cell

1. บทนำ

แก๊สไฮโดรเจนบริสุทธิ์เป็นพลังงานทางเลือกหนึ่ง ซึ่งกลายมาเป็นแหล่งพลังงานสำคัญในอุตสาหกรรมต่าง ๆ ไม่ว่าจะเป็นอุตสาหกรรมอาหาร ยารักษาโรค ผลิตภัณฑ์ทางเคมี การผลิตชิ้นส่วนอิเลคทรอนิกส์ รวมไปถึงกระบวนการกลั่นปิโตรเคมี ซึ่งมีการคาดการณ์ว่าแก๊สไฮโดรเจนจะเข้ามามีบทบาทมากขึ้นจนสามารถทดแทนพลังงานเชื้อเพลิงที่ได้จากน้ำมันและแก๊สธรรมชาติในอนาคต ทั้งนี้เนื่องจากแก๊สไฮโดรเจนบริสุทธิ์ถือได้ว่าเป็นพลังงานที่สะอาด เพราะการเผาไหม้แก๊สไฮโดรเจนบริสุทธิ์กับแก๊สออกซิเจนได้ผลิตภัณฑ์เป็นไอน้ำและความร้อนซึ่งเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม

การผลิตแก๊สไฮโดรเจนที่บริสุทธิ์ สามารถทำได้หลายวิธี ไม่ว่าจะเป็นการแยกน้ำด้วยกระแสไฟฟ้า การหมักจากชีวมวล (biomass) จากพลังงานนิวเคลียร์ และการแยกแก๊สไฮโดรเจนออกจากแก๊สผสมที่ได้จากกระบวนการผลิตสารเคมี (gas mixture) โดยทั่วไปแก๊สผสมดังกล่าวมี แก๊สไฮโดรเจน (H_2) ร้อยละ 74 แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) ร้อยละ 18 แก๊สมีเทน (CH_4) ร้อยละ 7 และแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) ร้อยละ 1 [1] ดังนั้นการแยกแก๊สไฮโดรเจนออกจากแก๊สผสมเพื่อให้มีความบริสุทธิ์สูงจึงมีความจำเป็นอย่างยิ่ง โดยเฉพาะการใช้สำหรับเซลล์เชื้อเพลิง (fuel cell) ที่ต้องใช้แก๊สไฮโดรเจนบริสุทธิ์สูงถึงร้อยละ 99.9995 เพื่อป้องกันไม่ให้เกิดความเสียหายต่อเซลล์เชื้อเพลิง [2] โดยวิธีการแยกแก๊สไฮโดรเจนบริสุทธิ์ที่ใช้กันอย่างแพร่หลาย คือ วิธีการดูดซับแบบเปลี่ยนสลับความดัน

(pressure swing adsorption, PSA) [3] อย่างไรก็ตาม วิธีการนี้มีข้อเสีย คือ การผลิตต้องการใช้พลังงานเชื้อเพลิงสูงและสิ้นเปลืองตัวดูดซับ อีกทั้งแก๊สไฮโดรเจนบริสุทธิ์บางส่วนที่แยกได้ ถูกนำมาใช้ในการฟื้นฟูตัวดูดซับ (adsorbent regeneration) ซึ่งเป็นการลดประสิทธิภาพกระบวนการแยกแก๊สไฮโดรเจนบริสุทธิ์ลง

ดังนั้นเทคโนโลยีเมมเบรนจึงเข้ามามีบทบาทสำคัญในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนบริสุทธิ์ โดยกระบวนการแยกแก๊สด้วยเมมเบรนถูกนำมาประยุกต์ใช้กับแก๊สไฮโดรเจนสำเร็จครั้งแรกในปีค.ศ.1970โดยใช้เมมเบรนชนิดพอลิเมอร์ (polymeric membrane) แยกแก๊สไฮโดรเจนออกจากแก๊สแอมโมเนียและใช้กระบวนการเมมเบรนในการปรับอัตราส่วนระหว่างแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในแก๊สสังเคราะห์ [4] เทคโนโลยีดังกล่าวถูกนำมาใช้ในอุตสาหกรรมแยกแก๊สไฮโดรเจนเรื่อยมา เนื่องจากสามารถซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจนได้ดี อย่างไรก็ตาม เมมเบรนชนิดพอลิเมอร์มีข้อจำกัดที่ไม่สามารถนำไปใช้งานอุตสาหกรรมแยกแก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิสูงได้ ดังนั้นจึงมีการพัฒนาวัสดุต่าง ๆ เพื่อนำมาผลิตเมมเบรนเพื่อสนองต่อความต้องการใช้แก๊สไฮโดรเจนบริสุทธิ์เพิ่มสูงขึ้น โดยปัจจุบันสามารถแบ่งชนิดของเมมเบรนได้เป็นเมมเบรนชนิดพอลิเมอร์ (polymeric membrane) เมมเบรนแบบมีรูพรุน (Porous membrane) ซึ่งมีทั้งแบบเซรามิก (microporous ceramic) และคาร์บอน (porous carbon) และเมมเบรนความหนาแน่นสูง (Dense membrane) ซึ่งมีทั้งแบบเซรามิก (dense ceramic) และแบบโลหะ (dense metallic) Kluiters และคณะ [5] และ Liu และคณะ [6] ได้เปรียบเทียบสมบัติและคุณลักษณะของเมมเบรนแต่ละชนิด ซึ่งสรุปได้ว่าเมมเบรนโลหะความหนาแน่นสูงและเมมเบรนเซรามิกความหนาแน่นสูงมีความเหมาะสมในการนำมาประยุกต์ใช้แยกแก๊สไฮโดรเจนออกจากแก๊สผสม เนื่องจากมีค่าการเลือกซึมผ่านของแก๊สไฮโดรเจนที่สูง แต่เมื่อพิจารณาค่าไฮโดรเจนฟลักซ์ พบว่าเมมเบรนโลหะความหนาแน่นสูงให้ค่าไฮโดรเจนฟลักซ์ที่มากกว่าเมมเบรนเซรามิก นอกจากนี้ Al-Mufachi และคณะ [7] ได้รวบรวมข้อมูลจากงานวิจัยโดยเปรียบเทียบสมบัติค่าการซึมผ่านของเมมเบรนที่ทำจากโลหะหลากชนิด ณ อุณหภูมิต่าง ๆ สรุปได้ว่าเมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนแปลงไป โลหะไนโอเบียม (Nb) วานาเดียม (V) แทนทาลัม (Ta) ให้ค่าการซึมผ่านของแก๊สไฮโดรเจนได้สูงกว่าโลหะแพลเลเดียม (Pd) และนิกเกิล (Ni) แต่ค่าการซึมผ่านของแก๊สไฮโดรเจนลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ซึ่งต่างจากโลหะแพลเลเดียมที่ค่าการซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจนแปรผันตรงกับอุณหภูมิ ทั้งนี้เนื่องจากการนำแพลเลเดียมเมมเบรนไปใช้งานจะไม่เกิดชั้นของสารประกอบออกไซด์จากการทำปฏิกิริยากับออกซิเจนที่ส่งผลให้เกิดลดการแตกตัวและการละลายของไฮโดรเจนบนผิวหน้าของเมมเบรน [7,8]

ถึงแม้ว่าเมมเบรนแพลเลเดียมจะมีราคาแพง แต่ก็ได้มีการศึกษาและพัฒนาอย่างต่อเนื่องตลอดระยะเวลาที่ผ่านมา [9] เนื่องจากกรรมวิธีการแยกทำได้ง่าย การลงทุนและการใช้พลังงานต่ำ สามารถแยกแก๊สได้ แม้ว่าปริมาตรแก๊สผสมเริ่มต้นจะมีปริมาตรน้อย ไม่จำเป็นต้องใช้สารเติมแต่ง (additive) อีกทั้งยังสามารถออกแบบระบบให้มีขนาดเล็กเพื่อให้สามารถเคลื่อนย้ายและนำไปใช้ในสถานที่ต่าง ๆ ได้อย่างสะดวก นอกจากนั้นเมมเบรนแยกแก๊สยังมีข้อดีที่สามารถนำไปติดตั้งร่วมกับระบบการผลิตที่ต้องการใช้แก๊สไฮโดรเจนอย่างต่อเนื่อง ทำให้ลดขั้นตอนในการขนถ่ายและจัดเก็บ [10] อย่างไรก็ตาม เทคโนโลยีการแยกแก๊สไฮโดรเจนด้วยเมมเบรนแพลเลเดียมยังมีข้อจำกัดอีกหลายด้าน ไม่ว่าจะเป็นเรื่องการอุดตันบนผิวหน้าของเมมเบรน อายุการใช้งานที่สั้น ประสิทธิภาพการ

เลือกผ่าน และปริมาณที่ยอมให้ผ่าน ดังนั้นการแยกแก๊สด้วยเมมเบรนนี้จึงจำเป็นต้องได้รับศึกษาและพัฒนาทั้งในส่วนของวัสดุที่ใช้และสภาวะที่เหมาะสม (อุหณภูมิและความดัน) เพื่อกระบวนการแยกแก๊สไฮโดรเจนด้วยเมมเบรนแพลเลเดียมทำงานได้อย่างมีประสิทธิภาพต่อไป

2. เมมเบรนแพลเลเดียม

เมมเบรนแพลเลเดียมสามารถแยกออกได้เป็น 2 ประเภท คือ แบบที่ไม่มีตัวรองรับ (unsupported membrane) และแบบที่มีตัวรองรับ (supported membrane) โดยในการขึ้นรูปเมมเบรนแพลเลเดียมแบบไม่มีตัวรองรับต้องใช้ความหนาของชั้นโลหะแพลเลเดียมมากกว่า 50 ไมโครเมตร [9] เพื่อที่จะให้สามารถคงรูปอยู่ได้ นอกจากนี้ความหนาของชั้นโลหะแพลเลเดียมยังมีผลต่อการซึมผ่านของแก๊สไฮโดรเจน [10] ซึ่งส่งผลให้เกิดค่าใช้จ่ายที่สูงขึ้น ไม่คุ้มค่ากับการนำมาใช้งานจริง ดังนั้นจึงมีการพัฒนารูปแบบเมมเบรนแพลเลเดียมแบบมีตัวรองรับ เพื่อแก้ไขปัญหาดังกล่าว

เมมเบรนแพลเลเดียมแบบมีตัวรองรับนั้นจะประกอบด้วยชั้นฟิล์มบาง ๆ ของโลหะแพลเลเดียมซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวคัดเลือกแก๊สไฮโดรเจนบนตัวรองรับแบบมีรูพรุน เพื่อให้เมมเบรนสามารถคงรูปอยู่ได้และไม่เสียสมบัติเชิงกล ซึ่งนอกจากช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการซึมผ่านของแก๊สไฮโดรเจนแล้ว ยังสามารถลดค่าใช้จ่ายลงได้อีกด้วย อย่างไรก็ตาม ต้องคำนึงถึงชนิดและราคาของตัวรองรับด้วย เนื่องจากหากลดความหนาของชั้นโลหะแพลเลเดียมลง นั่นหมายถึงตัวรองรับจะต้องมีรูพรุนที่เล็กลงมาก รวมถึงผิวหน้าของตัวรองรับจะต้องเรียบเนียน ซึ่งสิ่งเหล่านี้ส่งผลต่อราคาของตัวรองรับทั้งสิ้น

โดยทั่วไปตัวรองรับแบบมีรูพรุนทำจากวัสดุ 2 ชนิด คือ โลหะและเซรามิก ตัวรองรับแบบเซรามิกมีข้อดีคือ พื้นผิวเรียบเนียน เหมาะสำหรับการใช้งานกับชั้นโลหะแพลเลเดียมบาง ๆ แต่แตกหักง่าย ส่วนตัวรองรับโลหะ โดยเฉพาะเหล็กกล้าไร้สนิม (porous stainless steel, PSS) และโลหะอะลูมินาเป็นที่นิยมในการนำมาใช้ในอุตสาหกรรม เพราะมีความแข็งแรงกว่าตัวรองรับแบบเซรามิก นอกจากนี้เหล็กกล้าไร้สนิมยังมีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนใกล้เคียงกับโลหะแพลเลเดียม [11] ซึ่งช่วยลดค่าความเครียดในช่วงการใช้งานที่อุณหภูมิสูงได้ แต่มีข้อจำกัด คือ ผิวหน้าไม่เรียบ [12]

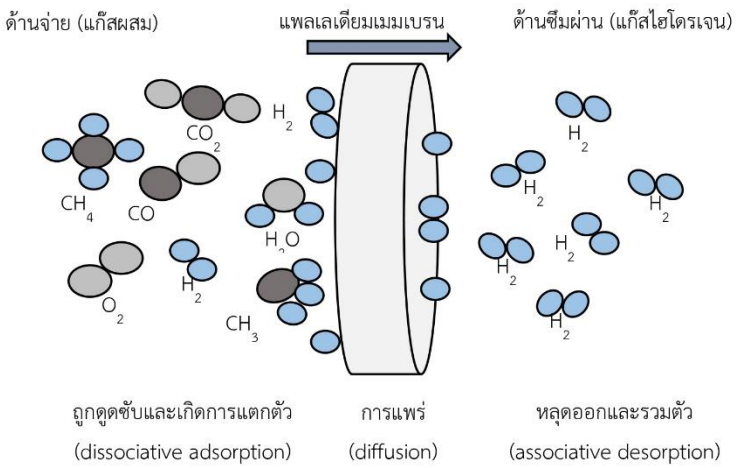
Nam และคณะ [13] พบว่าเมื่อใช้ตัวรองรับเหล็กกล้าไร้สนิมที่มีขนาดรูพรุน 0.5 ไมโครเมตร ความหนาชั้นลหะแพลเลเดียมผสมกับนิกเกิลที่เหมาะสม คือ 10 ไมโครเมตร ส่วน Mardilovich และคณะ [14] พบว่าตัวรองรับเหล็กกล้าไร้สนิมที่มีรูพรุน 0.5 ไมโครเมตร ชั้นโลหะแพลเลเดียมควรหนาประมาณ 19-28 ไมโครเมตรจึงเหมาะสม นอกจากนี้ Samingprai และคณะ [15] ได้รวบรวมข้อมูลจากงานวิจัยและสรุปว่าเมื่อลดขนาดรูพรุนของตัวรองรับเหล็กกล้าไร้สนิมเหลือ 0.1 ไมโครเมตร สามารถลดความหนาของชั้นโลหะแพลเลเดียมเหลือเพียง 10 ไมโครเมตร แต่ยังคงประสิทธิภาพเท่าเดิม

วิธีการขึ้นรูปเมมเบรนแพลเลเดียมเป็นชั้นฟิล์มบางบนตัวรองรับสามารถทำได้หลายวิธีด้วยกัน ดังนี้ กระบวนการเคลือบโดยไอเชิงฟิสิกส์ (physical vapor deposition, PVD) ซึ่งรวมถึงวิธีการทำให้เป็นไอโดยความร้อน (thermal evaporation) วิธีการสปัตเตอริ่ง (magnetron sputtering) กระบวนการเคลือบโดยไอเชิงเคมี (chemical vapor deposition, CVD) ซึ่งรวมถึงวิธีการชุบโลหะแบบไม่ใช้ไฟฟ้า (electroless plating, ELP) วิธีการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า (electro-plating) และการเคลือบด้วยไอจากการเชื่อม (diffusion welding) [16] ซึ่งแต่ละวิธีมีข้อดีและ

ข้อเสียแตกต่างกัน ทั้งนี้ขึ้นกับการนำไปใช้งาน แต่วิธีที่นิยมมากที่สุด คือ วิธีการชุบโลหะแพลเลเดียมเป็นชั้นฟิล์มบางบนตัวรองรับเหล็กกล้าไร้สนิมโดยไม่ใช้ไฟฟ้า [17] เนื่องจากทำได้ง่าย สามารถเคลือบได้อย่างมีประสิทธิภาพและค่าใช้จ่ายต่ำเมื่อเทียบกับวิธีอื่น ตารางที่ 1 แสดงให้เห็นว่าการขึ้นรูปเมมเบรนแพลเลเดียมเป็นชั้นฟิล์มบางบนตัวรองรับ สามารถลดความหนาของชั้นโลหะแพลเลเดียมได้มากกว่า 10 เท่า เมื่อเทียบกับการใช้เมมเบรนแพลเลเดียมบริสุทธิ์ ซึ่งช่วยลดค่าใช้จ่ายและเพิ่มประสิทธิภาพในการทำงานของเมมเบรนได้ดียิ่งขึ้น

ตารางที่ 1 กระบวนการขึ้นรูปของเมมเบรนแพลเลเดียมและเมมเบรนโลหะผสมแพลเลเดียมบนตัวรองรับแบบมีรูพรุน

เมมเบรน	อุณหภูมิ (°C)	กระบวนการขึ้นรูป	ความหนาชั้น Pd (μm)	อ้างอิง
Pd	350	-	24-154	[41]
Pd	350-900	แผ่นโลหะ Pd หนา 1 ม.ม.	1,000	[42]
Pd/Al_2O_3	300-500	เคลือบโดยไอเชิงเคมี (CVD)	2	[43]
Pd/Al_2O_3	450	ชุบโลหะแบบไม่ใช้ไฟฟ้า (ELP)	5-8	[44]
Pd/Al_2O_3	250-450	ชุบโลหะแบบไม่ใช้ไฟฟ้า (ELP)	5-8	[45]
$Pd-Ag/Al_2O_3$	400	ชุบโลหะแบบไม่ใช้ไฟฟ้า (ELP)	20	[46]
$Pd-Ag/Al_2O_3$	350-500	ชุบโลหะแบบไม่ใช้ไฟฟ้า (ELP)	8.6	[47]
$Pd-Au/Al_2O_3$	400	ชุบโลหะแบบไม่ใช้ไฟฟ้า (ELP)	5	[48]
$Pd-Au/Al_2O_3$	400	ชุบโลหะแบบไม่ใช้ไฟฟ้า (ELP)	2.3	[49]
Pd/PSS	450-500	ชุบโลหะแบบไม่ใช้ไฟฟ้า (ELP)	9-10	[15]



รูปที่ 1 กลไกการแยกแก๊สไฮโดรเจนจากแก๊สผสมด้วยแพลเลเดียมเมมเบรน (ปรับปรุงจาก Al-mufachi และคณะ [7] และปานไพลิน [10])

เมมเบรนแพลเลเดียมเป็นเมมเบรนชนิดโลหะความหนาแน่นสูงที่เหมาะกับการนำมาใช้ในการแยกแก๊สไฮโดรเจนบริสุทธิ์ โดยกลไลที่ใช้แยกแก๊สไฮโดรเจนออกจากแก๊สผสมคือกลไลการแยกแบบการละลายร่วมกับการแพร่ (solution-diffusion mechanism) ซึ่ง Al-mufachi และคณะ [7] และปานไพลิน [10] ได้อธิบายไว้ตามแผนภาพ ดังแสดงในรูปที่ 1 กล่าวคือ เมื่อแก๊สผสมที่มีโมเลกุลไฮโดรเจนเป็นองค์ประกอบสัมผัสกับผิวหน้าของแพลเลเดียมเมมเบรนด้านจ่ายซึ่งมีความดันสูงจะถูกดูดซับและเกิดการแตกตกลายเป็นอะตอมไฮโดรเจน จากนั้นเกิดการแพร่ของไฮโดรเจนอะตอมไปยังผิวด้านซึมผ่านอีกฝั่งหนึ่งของเมมเบรนซึ่งมีความดันต่ำกว่า เมื่ออะตอมไฮโดรเจนซึมผ่านออกมาที่ผิวหน้าของเมมเบรนจะกลับมารวมตัวกันเป็นกลายเป็นโมเลกุลไฮโดรเจนแล้วหลุดออกมาจากเมมเบรน

เมมเบรนแพลเลเดียมบนตัวรองรับเหล็กกล้าไร้สนิมได้ถูกนำมาใช้แยกแก๊สไฮโดรเจนออกจากแก๊สผสมที่ได้จากกระบวนการทางปิโตรเคมีซึ่งมีความร้อนสูงอยู่ในช่วง 200-900 ºC [10] แต่พบว่าประสิทธิภาพในการแยกแก๊สไฮโดรเจนของเมมเบรนลดลง เมื่อนำมาใช้ที่อุณหภูมิสูงกว่า 500 ºC เนื่องจากการแพร่ระหว่างชั้นของเหล็กกล้าไร้สนิมและโลหะแพลเลเดียม [18,19] ซึ่งปัจจัยดังกล่าว คือ อุณหภูมิทัมมัน (Tamman temperature) ซึ่งเป็นอุณหภูมิครึ่งหนึ่งของจุดหลอมเหลวของโลหะ (อุณหภูมิทันมมันของเหล็กกล้าไร้สนิมและโลหะแพลเลเดียม คือ 550-560 และ 640 ºC ตามลำดับ) เมื่อเกิดการแพร่ระหว่างชั้นโลหะที่อุณหภูมิดังกล่าวขึ้น จะส่งผลให้ประสิทธิภาพการซึมผ่านเมมเบรนของแก๊สไฮโดรเจนและค่าการเลือกผ่านลดลง อีกทั้งอายุการใช้งานของเมมเบรนแพลเลเดียมสั้นลงด้วย [20] ดังนั้นเพื่อป้องกันไม่ให้เกิดปรากฏการณ์ดังกล่าว การเพิ่มชั้นป้องกันการแพร่ระหว่างชั้นของโลหะ (intermetallic diffusion barrier) จึงมีความจำเป็นอย่างยิ่ง ซึ่งวัสดุที่นำมาใช้เป็นชั้นป้องกันที่มีการศึกษาวิจัยนั้นประกอบด้วยโครเมียมออกไซด์ [15,21] เซอร์โคเนียมออกไซด์ [22] ไทเทเนียมไนไตรด์ [23] ซีโอไลต์ [24] และอลูมิเนียมออกไซด์ [25] ข้อจำกัดอีกอย่างหนึ่งของโลหะแพลเลเดียมบริสุทธิ์ คือ ราคาแพง ราคาโดยประมาณ 32.03 ดอลล่าห์สหรัฐต่อ 1 กรัม [26] นักวิจัยจึงได้มีการพัฒนาโดยนำโลหะแพลเลเดียมผสมกับโลหะอื่น เพื่อลดปริมาณการใช้โลหะแพลเลเดียม และเพิ่มประสิทธิภาพในการแยกแก๊สไฮโดรเจนได้อีกด้วย

3. เมมเบรนโลหะผสมแพลเลเดียม

โลหะชนิดต่าง ๆ เช่น เงิน (Ag) ทอง (Au) ทองแดง (Cu) ยิทเทรียม (Y) แพลทินัม (Pt) และนิกเกิล (Ni) ได้นำมาผสมกับโลหะแพลเลเดียมในการขึ้นรูปเป็นเมมเบรน เพื่อลดข้อจำกัดของเมมเบรนแพลเลเดียมบริสุทธิ์ แต่โลหะผสมที่นิยมใช้ คือ แพลเลเดียม-เงิน (PdAg) แพลเลเดียม-ยิทเทรียม (PdY) และแพลเลเดียม-ทองแดง (PdCu) ซึ่งแสดงในตารางที่ 2

เมมเบรนโลหะผสมแพลเลเดียม-เงินถือได้ว่าเป็นเมมเบรนโลหะผสมที่ได้รับความสนใจเป็นอย่างมาก และมีการนำมาใช้ในระดับอุตสาหกรรมอย่างแพร่หลาย เนื่องจากมีค่าการซึมผ่านของแก๊สไฮโดรเจนเป็นสองเท่า เมื่อเทียบกับโลหะแพลเลเดียมบริสุทธิ์ ณ อุณหภูมิและความดันเดียวกัน แต่โลหะผสมแพลเลเดียม-เงินมีข้อจำกัด คือ เมื่อปริมาณโลหะเงินเพิ่มขึ้น ส่งผลให้ค่าการซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจนลดลงอย่างเห็นได้ชัด โดยเฉพาะที่อุณหภูมิสูง เนื่องจากโลหะเงินมีการขยายตัวและไปขัดขวางการดูดซับของแก๊สไฮโดรเจน [30] นอกจากนี้ โลหะเงินยังส่งผลให้ผิวของเมมเบรนมีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยากับแก๊ส

ไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H_2S) และมีความแข็งแรงทนทานต่ำเมื่อเทียบกับโลหะผสมแพลเลเดียม-ยิทเทรียมและแพลเลเดียม-ทองแดง

ตารางที่ 2 การซึมผ่านของแก๊สไฮโดรเจนของเมมเบรนแพลเลเดียมและเมมเบรนโลหะผสมแพลเลเดียม ณ อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส [3]

	Permeability ($x10^{-8}$ mol. $m^{-1}s^{-1}Pa^{-n}$)	Ref.
Pd	1.20, 0.8, 1.39	[32-34]
$Pd_{60}Ag_{40}$	0.68	[34]
$Pd_{75}Ag_{25}$	3.21	[35)
$Pd_{90}Ag_{10}$	2.55	[34)
$Pd_{60}Au_{40}$	0.59	[34]
$Pd_{80}Au_{20}$	1.35	[34]
$Pd_{95}Au_5$	1.49	[34]
$Pd_{60}Cu_{40}$	0.50	[36]
$Pd_{60}Cu_{40}$	1.42	[37]
$Pd_{60}Cu_{40}$	1.50	[38]
$Pd_{80}Cu_{20}$	0.17	[36]
$Pd_{90}Ni_{10}$	0.27	[33]
$Pd_{90}Y_{10}$	5.69	[36]
$Pd_{92}Y_8$	3.92	[39]
$Pd_{93}Y_7$	3.60	[38]

ถึงแม้ว่าโลหะผสมแพลเลเดียม-ทองแดงมีความแข็งแรง ทนความร้อน และมีความต้านทานต่อแก๊สปนเปื้อน (CO_2, H_2S) ได้ดี [31] แต่ค่าการซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจนต่ำ ดังนั้นเมื่อเปรียบเทียบกับโลหะผสมแพลเลเดียม-ยิทเทรียม จากตารางที่ 2 จะเห็นได้ว่าโลหะผสมแพลเลเดียม-ยิทเทรียมในอัตราส่วนโลหะแพลเลเดียมร้อยละ 90 และโลหะยิทเทรียมร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก ($Pd_{90}Y_{10}$) ให้ค่าการซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจนมากกว่าโลหะผสมแพลเลเดียม-ทองแดง 3 เท่า และมากกว่าโลหะแพลเลเดียมบริสุทธิ์ถึง 4 เท่า

Gennady และคณะ [38] ได้เปรียบเทียบผลของอุณหภูมิที่มีต่อค่าการซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจนของเมมเบรนโลหะผสม ดังแสดงในรูปที่ 3 พบว่าการซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจนมีค่าสูงขึ้นตามอุณหภูมิ ที่อุณหภูมิเดียวกันเมมเบรนแพลเลเดียมบริสุทธิ์ (Pd) และเมมเบรนโลหะผสมแพลเลเดียม-รูธีเนียม ($Pd_{94}Ru_6$) ให้ค่าการซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจนใกล้เคียงกัน แต่เมื่อพิจารณาเมมเบรนโลหะผสมแพลเลเดียม-ยิทเทรียม ($Pd_{93}Y_7$) กลับพบว่าที่อุณหภูมิ 600°C ค่าการซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจนสูงถึง 5.7 Nm^3 mm m^{-2} h^{-1} $Mpa^{-0.5}$ ซึ่งสูงกว่าเมมเบรนแพลเลเดียมบริสุทธิ์ (Pd) และเมมเบรนโลหะผสมแพลเลเดียม-รูธีเนียม ($Pd_{94}Ru_6$) ถึง 3 เท่า ณ อุณหภูมิเดียวกัน Harris และ Norman [40] อธิบายว่าถึงแม้อะตอมของโลหะยิทเทรียมมีขนาดใหญ่กว่าอะตอมของโลหะแพลเลเดียมประมาณร้อยละ 30 แต่โลหะยิทเทรียมมีความสามารถในการละลายและซึมผ่านโลหะแพลเลเดียมสูงถึงร้อยละ 12 ซึ่งอาจส่งผลให้ค่าการซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจนของเมมเบรนโลหะผสมแพลเลเดียม-ยิทเทรียมสูงขึ้นนั่นเอง

4.สรุป

กระบวนการแยกแก๊สไฮโดรเจนออกจากแก๊สผสมด้วยเมมเบรน โดยเฉพาะเมมเบรนแพลเลเดียมและเมมเบรนโลหะผสมแพลเลเดียม เป็นวิธีการหนึ่งที่มีประสิทธิภาพสูง เนื่องจากค่าไฮโดรเจนฟลักซ์และค่าการซึมผ่านต่อไฮโดรเจนค่อนข้างสูง นอกจากนี้สมบัติทางกายภาพที่ดี คือ มีความแข็งแรงและความเสถียรตัวทางเคมีและทนความร้อนได้ดี อีกทั้งยังเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม กระบวนการนี้จึงเหมาะกับการนำไปใช้ใน

อุตสาหกรรมการผลิตแก๊สไฮโดรเจนที่มีความบริสุทธิ์สูง ประสิทธิภาพในการแยกแก๊สไฮโดรเจนขึ้นกับประเภทและชนิดของเมเมเบรน เมมเบรนความหนาแน่นสูงทั้งแบบเซรามิกและแบบโลหะให้ค่าเลือกผ่านของไฮโดรเจนค่อนข้างสูง แต่แบบโลหะให้ค่าไฮโดรเจนฟลักซ์ที่สูงกว่าแบบเซรามิก นอกจากนี้เมมบรนโลหะผสมแพลเลเดียมสามารถเพิ่มค่าการซึมผ่านของแก๊สไฮโดรเจนได้ โดยเฉพาะโลหะยิทเทรียม และโลหะเงิน

5. กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณคณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ ที่สนับสนุนการศึกษาและวิจัยเกี่ยวกับเทคโนโลยีการแยกด้วยเมมเบรน โดยการให้ทุนวิจัยในต่างประเทศ

6. รายการอ้างอิง

[1] Hagg, M.B. and Quinn, R., 2006, Polymeric facilitated transport membranes for hydrogen purification, MRS Bull. 31: 750-755.

[2] Nenoff, T.M., Spontak, R.J. and Aberg, C.M., 2006, Membrane for hydrogen purification: an important step toward hydrogen-based economy, MRS Bull. 31: 735-744.

[3] Al-Mu fachi, N.A., Rees, N.V. and Steinbergr-Wilkens, R., 2015, Hydrogen selective membrane: A review of palladium-based dense metal membranes, Renew. Sustain. Ener. Rev. 47: 540-551.

[4] Koros, W.J., , 1991, Membrane Separation System, pp. 189-241, In Baker, R.W., Cussler, E.L., Eykame, W. and Riley, R.L. (Eds.), Noyes Data Corporation, Park Ridge, New Jersey.

[5] Kruiters, S.C.A., 2004, Status review on membrane systems for hydrogen separation, Intermed. Rep. EU Proj. MIGREYD NNE5, pp. 201-670.

[6] Liu, K., Song, C. and Subramani, V., 2010, Hydrogen and Syngas Production and Purification Technologies, John Wiley & Sons Inc., New Jersey, 545 p.

[7] Al-Mu fachi, N.A., Rees, N.V. and Steinbergr-Wilkens, R., 2015, Hydrogen selective membrane: A review of palladium-based dense metal membranes, Renew. Sustain. Ener. Rev. 47: 540-551.

[8] Paglieri, S.N. and Way, J.D., 2002, Innovations in palladium membrane research, Sep. Puri. Rev. 31(1): 1-169.

[9] Gullucci, F., Fernandez, E., Corengia, P. and Annaland, S.M., 2013, Recent advances on membranes and membrane reactors for hydrogen production, Chem. Eng. Sci. 92: 40-66.

[10] ปานไพลิน สีหาราช, 2556, เมมเบนรนสำหรับแยกแก๊สไฮโดรเจน, ว.วิทยาศาสตร์ลาดกระบัง. 22(2): 137-153.

[11] Shu, J., Adnot, A., Grandjean, B.P.A. and Kaliaguine, S., 1996, Structurally stable composite Pd-Ag alloy membrane: Introduction of a diffusion barrier, Thin Solid Films. 286(1-2): 72.

[12] Schwartz, R.W., Collins, J.P., Ng, N.F., Brinker, C.J., Ward, T.L., Sehgal, R., Xia, C., Udovich, C.A., Masin, J., Hagen, G.P., 1997, Inorganic

Membrane Reactor Technology CRADA #1176, In Final Report and Assessment of Membrane Technology, SAND97-0949. Sandia National Laboratory.

[13] Nam, S.E. and Lee, K.H., 2000, A study on the palladium-nickel composite membrane by vacuum electrodeposition, Membr. Sci. J. 170(1): 91.

[14] Mardilovich, P.P., She, Y., Ma, Y.H. and Rei, M.H., 1998, Defect-free palladium membranes on porous stainless-steel support, AIChe. J. 44(2): 310-322.

[15] Samingprai, S., Tantayanon, S. and Yi, H.M., 2010, Chromium oxide intermetallic diffusion barrier for palladium membrane supported on porous stainless steel, J. Membr. Sci. 347: 8-16.

[16] Iniotakis, N., von der Decken, C.B., Fedders, H., Froehling, W. and Sernetz, F., 1987, Hydrogen Permeation Membrane, US Patent 4699637.

[17] Mallory, O. and Hajdu, J.B., 1990, Electroless plating: Fundamentals and Applications. American Electroplaters and Surface Finishers Society, Orlando, Florida, USA. ISBN: 9780815512776.

[18] Yepes, D., Cornaglia, L.M. and Irusta, S.E.A., 2006 ,Lombardo different oxides used as diffusion barrier in composite hydrogen permeable membrane, J. Membr. Sci. 274: 92-101

[19] Ayturk, M.E., Mardilovich, I.P., Engwall, E.E. and Ma, Y.H., 2007, Microstructure analysis of Pd/Ag alloy membranes supported on porous stainless steel, Ind. Eng. Chem. Res. 46: 4295-4306.

[20] Zhang, K., Gao, H.Y., Rui, Z.B., Liu, P. and Lin, Y.S., 2009, High-temperature stability of palladium membranes on porous metal supports with different intermediate layers, IND, Eng. Chem. Res. 48: 1880-1886.

[21] Ma, Y.H., Mardilovich, P.P. and She, Y., 2000, Hydrogen Gas-extraction Module and Method of Fabrication, US Patent 6,152,987.

[22] Chotirach, M., Tantayanon, S., Tungasmita, S. and Kriausakul, K., 2012, Zr-based intermetallic diffusion barriers for stainless steel supported palladium membranes. J. Membr. Sci. 405-406: 92-103.

[23] Nam, S.E. and Lee, K.H., 2005, Preparation and characterization of palladium alloy composite membranes with a diffusion barrier for hydrogen separation, Ind. Eng. Chem. Res. 44: 100-105.

[24] Bosko, M.L., Ojeda, F., Lombardo, E.A. and Cornaglia, L.M., 2009, NaA zeolite as an effective diffusion barrier in composite Pd/PSS membranes, J. Membr. Sci. 331: 57-65

[25] Edlund, D.J. and McCarthy J., 2006, The relationship between intermetallic diffusion and flux decline in composite-metal membranes: implications for achieving long material lifetime, J. Membr.

Sci. 107(1-2): 147-153.

[26] Palladium price history, 2015.

[27] Bryden, K.J. and Ying, J.Y., 2002, Nano-structured palladium-iron membranes for hydrogen separation and membrane hydrogenation reactions, J. Membr. Sci. 203: 29-42.

[28] Qiao, A., Ahang, K., Tian, Y. Xie, L., Luo, H., Lin, Y.S. and Li, Y., 2010, Hydrogen separation through palldium-copper membranes on porous stainless steel with sol-gel derived ceria as diffsion barrier, Fuel 89: 1274-1279.

[29] Uemiya, S., Endo, T., Yoshiie, R., Katoh, W. and Kojima, T., 2007, Fabrication of thin palladium-silver alloy film by using electroplating technique. Mater, Trans. 48: 1119-1123.

[30] Paglieri, S.N. and Way, J.D., 2002, Innovations in palladium membrane research, Sep. Puri. Rev. 31(1): 1-169.

[31] Gennady, S.B., Nelli, B.G., Natalia, B.K. and Nataliya, R.R., 2011, Palladium-based alloy membranes for separation of high purity hydrogen from hydrogen-containing gas mixtures, Platinum Mat. Rev. 55: 3-12.

[32] Holleck, G.L., 1961, Diffusion and solubility of hydrogen through palladium, J. Chem Phys. 34: 655-658.

[33] Kamakoti, P., Morreale, B.D., Ciocco, M.V., Howard, B.H., Killmeyer, R.P. and Cugini, A.V., 2005, Prediction of hydrogen flux through sulfur-tolerant binary alloy membranes, Science 307: 569-573.

[34] McKinley, D.L., 1969, Method for Hydrogen separation and purification, Union Carbide Corp, USA.

[35] Fort, D., Farr, J. and Harris, I., 1975, A comparison of palladium-silver and palladium yttrium alloys as hydrogen separation membranes, J. Less. Common. Met. 39: 293-308.

[36] Howard, B., Killmeyer, R., Rothenberger, K., Cugini, A., Morreale, B. and Enick, R., 2004, Hydrogen permeance of palldium-copper alloy membranes over a wide range of temperatures and pressures, J. Membr. Sci. 241: 207-218.

[37] Decaux, C., Ngameni, R., Solas, D., Grigoriev, S. and Millet, P., 2010, Time and frequency domain analysis of hydrogen permeation across PdCu metallic membranes for hydrogen purification, Int. J. Hydrogen Energy. 35: 4883-4892.

[38] Gennady, S.B., Nelli, B.G., Natalia, B.K. and Nataliya, R.R., 2011, Palladium-based alloy membranes for separation of high purity hydrogen from hydrogen-containing gas mixtures Platinum Mat. Rev. 55: 3-12.

[39] Sakamoto, Y., Chen, F., Furukawa, M. and Noguchi, M., 1992, Permeability and diffusivity of hydrogen in palladium-rich Pd-Y (Gd)-Ag ternary alloys, J. Alloy. Compd. 185: 191-205.

[40] Harris, I. and Norman, M., 1968, The electronic state of cerium in some palladium alloys, J. Less. Common. Met. 15: 285-298.

[41] Hurlbert, R.C. and Konecny, J.O., 1961, Diffusion of hydrogen through palladium, J. Chem. Phys. 34: 655-658.

[42] Morreale, B.D., Ciocco, M.V., Enick, R.M., Morsi, B.I., Howard, B.H., Cugini, A.V. and Rothenberger, K.S., 2003, The permeability of hydrogen in bulk palladium at elevated temperatures and pressures, J. Membr. Sci. 212: 87-97

[43] Yan, S., Maeda, H., Kusakabe, K. and Morooka, S., 1994, Thin palladium membrane formed in support pores by metal-organic chemical-vapor-deposition method and application to hydrogen separation, Ind. Eng, Chem. Res. 33: 616-622.

[44] Harale, A., 2008, A Hybrid Adsorbent-Membrane Reactor (HAMR) System for Hydrogen Production, Ph.D. Dissertation, University of Southern California, Los Angeles, USA.

[45] Hwang, H.T., 2009, A Study of the Application of Membrane-based Reactive Separations to the Carbon Dioxide Methanation, Ph.D. Dissertation, University of Southern California, Los Angeles, USA.

[46] Uemiya, S., Sato, N., Ando, H. and Kikuchi, E., 1991, The water gas shift reaction assisted by a palladium membrane reactor, Ind. Eng. Chem. Res. 30: 585-589

[47] Guo, Y., Lu, G., Wang, Y. and Wang, R., 2003, Preparation and characterization of Pd-Ag/ceramic composite membrane and application to enhancement of catalytic dehydrogenation of isobutene, Sep. Purif. Technol. 32: 271-279.

[48] Glodbach, A., Xu, H., 2011, High-flux H_2 separation membranes from (Pd/Au) nanolayers, Int. J. Hydro. Ener. 36: 2281-2284.

[49] Hatlevik, Ø., Gade, S.K.j, Keeling, M.K., Thoen, P.M., Davidson, A.P. and Way, J.D., 2010, Palladium and Palladium alloy membranes for hydrogen separation and production: History, cavrication strategies and current performance, Sep. Purif. Tech. 73: 59-64.