

เมมเบรนสำหรับแยกแก๊สไฮโดรเจน Membranes for Hydrogen Separation

ปานไพลิน สีหาราช

Panpailin Seeharaj

สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

บทคัดย่อ

จากความกังวลเกี่ยวกับภาวะการขาดแคลนพลังงานในอนาคตและภาวะโลกร้อนอันเนื่องมาจากการเผาไหม้เชื้อเพลิงซากดึกดำบรรพ์ ทำให้การศึกษาและพัฒนาเทคโนโลยีเกี่ยวกับไฮโดรเจนเพื่อใช้เป็นพลังงานทางเลือกที่สะอาดได้รับความสนใจอย่างกว้างขวาง การใช้เมมเบรนซึ่งทำหน้าที่เป็นเชื้อเลือกผ่านเป็นเทคนิคใหม่ที่สามารถนำมาใช้ในการแยกแก๊สไฮโดรเจนออกจากแก๊สผสม บทความนี้ได้นำเสนอเกี่ยวกับการพัฒนาเมมเบรนเพื่อใช้ในการผลิตแก๊สไฮโดรเจน ประกอบไปด้วยการอธิบายถึงกลไกที่ใช้ในการแยกแก๊สไฮโดรเจนของเมมเบรนแบบความหนาแน่นสูงและแบบมีรูพรุน ประสิทธิภาพของเมมเบรนและเป้าหมายเพื่อการนำไปใช้งานจริง และการอภิปรายถึงการเปรียบเทียบคุณลักษณะของเมมเบรนสำหรับแยกแก๊สไฮโดรเจน ที่ทำจากวัสดุชนิดต่าง ๆ

คำสำคัญ: เมมเบรน เมมเบรนสำหรับการแยก การแยกแก๊สไฮโดรเจน

Abstract

As concerns on fossils fuel shortage and global warming prospects, research and development on hydrogen technologies as alternative clean energy have been carried out extensively. Membrane separation process based on permselectivity is a novel interesting method for producing hydrogen from gas mixtures. This article presents the overview of recent advances in hydrogen separation membranes including the separation mechanisms of dense and porous membranes, the target performances and the discussion on the different types of hydrogen separation membranes.

Keywords: Membranes, hydrogen separation membranes, hydrogen technology

Email address: kspanpai@kmitl.ac.th

1. บทนำ

ปัจจุบันพลังงานที่ใช้กันในโลกนี้มากกว่าร้อยละ 80 มาจากการเผาไหม้เชื้อเพลิงซากดึกดำบรรพ์ (Fossil fuel) ซึ่งอยู่ในรูปของถ่านหิน น้ำมันดิบ และแก๊สธรรมชาติ จากรายงานของธนาคารโลกระบุว่าในปี พ.ศ. 2553 ประเทศไทยใช้พลังงานที่มาจากเผาไหม้เชื้อเพลิงซากดึกดำบรรพ์ถึงร้อยละ 80 ของพลังงานทั้งหมด [1] ซึ่งจากแนวโน้มการใช้พลังงานที่เพิ่มมากขึ้นทั้งในภาคครัวเรือน อุตสาหกรรมและการขนส่ง ควบคู่ไปกับปริมาณที่มีจำกัดของทรัพยากรเชื้อเพลิงซากดึกดำบรรพ์ส่งผลให้ภาวะขาดแคลนพลังงานในอนาคตเป็นสิ่งที่หลีกเลี่ยงไม่ได้ นอกเหนือไปจากนั้นการเผาไหม้เชื้อเพลิงซากดึกดำบรรพ์ซึ่งมีองค์ประกอบหลักเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนทำให้เกิดการปลดปล่อยแก๊สมลพิษอันได้แก่ คาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂) ซัลเฟอร์ออกไซด์ (SO_x) และไนโตรเจนออกไซด์ (NO_x) ผู้ซึ่งแควดล้อมเป็นจำนวนมาก เป็นต้นเหตุให้เกิดปรากฏการณ์เรือนกระจก (Greenhouse effect) และการเปลี่ยนแปลงฤดูกาลที่ผิดปกติ เช่น ภาวะโลกร้อนและฤดูหนาวที่ยาวนาน ด้วยเหตุนี้การเสาะหาพลังงานทางเลือกใหม่ซึ่งเป็นพลังงานสะอาด (Clean energy) ที่ไม่ส่งผลเสียต่อสิ่งแวดล้อมเพื่อทดแทนการใช้พลังงานจากการเผาไหม้เชื้อเพลิงซากดึกดำบรรพ์จึงได้รับความสนใจเป็นอย่างมาก [2-3]

พลังงานจากไฮโดรเจนเป็นพลังงานทดแทนอีกทางเลือกหนึ่งที่น่าสนใจ เนื่องจากแก๊สไฮโดรเจนนั้นไม่มีพิษและมีอยู่มากมายบนพื้นผิวโลก อีกทั้งการเผาไหม้ไฮโดรเจนยังให้พลังงานความร้อนที่สูงถึง 37 kWh/kg (130 MJ/kg) (พลังงานความร้อนที่ได้จากการเผาไหม้มีเทน (CH₄) คือ 13.9 kWh/kg (50 MJ/kg)) [4] และไม่ปล่อยมลภาวะสู่สิ่งแวดล้อม [5] การเผาไหม้แก๊สไฮโดรเจนบริสุทธิ์ (H₂) กับแก๊สออกซิเจน (O₂) จะให้ผลิตภัณฑ์เป็นเพียงไอน้ำ (H₂O) และความร้อน ดังแสดงในสมการที่ 1



ดังนั้นในปัจจุบันจึงมีการศึกษาและพัฒนาเทคโนโลยีเกี่ยวกับไฮโดรเจน ทั้งในแง่ของการผลิต การเปลี่ยนรูปเป็นพลังงาน การขนถ่ายและการจัดเก็บ ในส่วนของการผลิตไฮโดรเจนเพื่อนำไปใช้นั้นแก๊สไฮโดรเจนสามารถใช้เป็นเชื้อเพลิงในเซลล์เชื้อเพลิง (Fuel cells) เพื่อผลิตพลังงานทั้งในรูปแบบของความร้อนและกระแสไฟฟ้า นอกจากนี้แก๊สไฮโดรเจนบริสุทธิ์ยังใช้เป็นวัตถุดิบตั้งต้นในอุตสาหกรรมเคมีต่าง ๆ เช่น ใช้ในการผลิตปุ๋ยแอมโมเนีย การผลิตเมทานอล การผลิตโลหะ และการกลั่นน้ำมันดิบ [6] การผลิตแก๊สไฮโดรเจนสามารถทำได้หลายวิธี เช่น การหมักจากชีวมวล (Biomass) การแยกสลายจากน้ำด้วยไฟฟ้า ความร้อน หรือแสงอาทิตย์ เป็นต้น ในทางอุตสาหกรรมการผลิตแก๊สไฮโดรเจนส่วนใหญ่ทำ

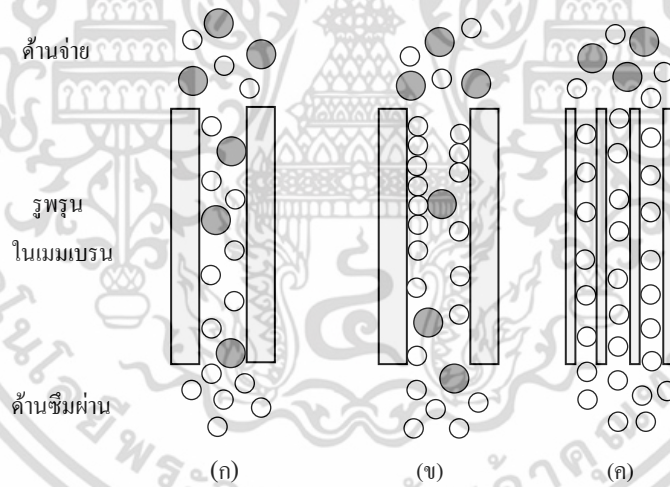
ได้โดยการแยกไฮโดรเจนออกจากแก๊สผสม (Gas mixtures) ที่ได้จากระบวนการทางปิโตรเคมีหรือการเผาไหม้ถ่านหิน เช่น จากกระบวนการเปลี่ยนน้ำเป็นแก๊ส (Water-gas shift reaction) รีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ (Stream reforming) การแปรสภาพถ่านหินให้เป็นแก๊ส (Coal gasification) และ ปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบบางส่วน (Partial oxidation) [7-8]

กรรมวิธีในการแยกไฮโดรเจนออกจากแก๊สผสมสามารถทำได้ 3 วิธี ดังนี้คือ การแยกโดยการดูดซับแบบเปลี่ยนสลับความดัน (Pressure swing adsorption, PSA) การแยกโดยการกลั่นที่อุณหภูมิต่ำ (Cryogenic distillation) และการแยกโดยใช้เมมเบรนเลือกผ่าน (Separation membranes) [9] โดยสองวิธีแรกคือ วิธีการแยกโดยการดูดซับแบบเปลี่ยนสลับความดันที่อาศัยการแยกแก๊สจากความสามารถในการดูดซับ (Adsorption) และคายซับ (Desorption) บนตัวดูดซับของแก๊สที่แตกต่างกันเมื่อความดันต่างกัน และการแยกโดยการกลั่นที่อุณหภูมิต่ำซึ่งทำได้โดยการกลั่นแยกของเหลวผสมที่ได้จากการควบแน่นของแก๊สออกจากกัน โดยใช้ความแตกต่างของจุดเดือด (จุดเดือดของแก๊สไฮโดรเจนที่ความดัน 1.013 บาร์ (bar) คือ -252.8°C) [10] เป็นวิธีหลักที่ใช้กัน ในอุตสาหกรรมเนื่องจากสามารถแยกแก๊สไฮโดรเจนได้เป็นจำนวนมาก [9] และได้แก๊สไฮโดรเจนที่มีความบริสุทธิ์ค่อนข้างสูง (มีความบริสุทธิ์ร้อยละ 95-99) [3] อย่างไรก็ตามทั้งสองวิธีนี้เป็นวิธีที่ใช้พลังงานและต้นทุนเริ่มต้นในการผลิตสูง เนื่องจากต้องใช้ระบบในการผลิตขนาดใหญ่และเครื่องมือที่ใช้มีราคาแพง ส่วนวิธีการแยกโดยใช้เมมเบรนนั้น จะใช้เมมเบรนซึ่งทำหน้าที่เป็นเชื้อเลือกผ่าน (Selective barrier) ที่ยอมให้เฉพาะองค์ประกอบบางชนิด (ในที่นี้คือไฮโดรเจน) ในแก๊สผสมซึมผ่านไป (Permselectivity) โดยแก๊สผสมก่อนการแยกจะอยู่ในด้านที่เรียกว่าด้านจ่าย (Feed หรือ upstream side) ส่วนแก๊สที่ซึมผ่านออกมาจากเมมเบรนจะอยู่ในด้านซึมผ่าน (Permeate หรือ downstream side) กระบวนการแพร่ (Diffusion) จะเกิดจากความแตกต่างของศักย์เคมีภายในเมมเบรน (Chemical potential gradient) ที่ทำหน้าที่เป็นแรงผลักดัน (Driving force) ทำให้ไฮโดรเจนเคลื่อนที่แพร่ผ่านเมมเบรนไปได้ โดยศักย์เคมีที่ให้อาจจะอยู่ในรูปของ ความเข้มข้น (Concentration) ความดันย่อย (Partial pressure) สนามไฟฟ้า (Electric field) หรือ อุณหภูมิ ก็ได้ [7] ในปัจจุบันการผลิตแก๊สไฮโดรเจนโดยใช้เมมเบรนนั้นเป็นเทคนิคที่ได้รับความสนใจเป็นอย่างมาก เนื่องจากกรรมวิธีการแยกทำได้ง่าย ใช้พลังงานและการลงทุนเริ่มต้นในการผลิตต่ำ สามารถแยกแก๊สได้แม้ว่าปริมาณแก๊สผสมเริ่มต้นจะมีปริมาณน้อย อีกทั้งยังสามารถออกแบบระบบให้มีขนาดเล็กเพื่อให้สามารถเคลื่อนย้ายและนำไปใช้ในสถานที่ต่าง ๆ ได้อย่างสะดวก นอกจากนั้นเมมเบรนแยกแก๊สยังมีข้อดีที่สามารถนำไปติดตั้งร่วมกับระบบการผลิตที่ต้องการใช้แก๊สไฮโดรเจนอย่างต่อเนื่อง ทำให้ลดขั้นตอนในการขนถ่ายและจัดเก็บ อย่างไรก็ตามเทคโนโลยีการแยกแก๊สไฮโดรเจนด้วยเมมเบรนยังเป็นเทคโนโลยีที่ค่อนข้างใหม่

และต้องศึกษาและพัฒนาทั้งในเรื่องของการพัฒนาวัสดุเมมเบรน วิธีการขึ้นรูป การติดตั้งเมมเบรน และการออกแบบระบบในการแยกแก๊ส เพื่อให้สามารถนำเมมเบรนไปใช้ในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนได้อย่างมีประสิทธิภาพต่อไป

2. กลไกการแยกแก๊สไฮโดรเจน

เมมเบรนสำหรับแยกแก๊สไฮโดรเจนสามารถแบ่งตามลักษณะทางกายภาพออกเป็นเมมเบรนแบบมีรูพรุน (Porous membranes) ที่มีรูพรุนขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเล็กกว่า 2 นาโนเมตร กระจายตัวอย่างต่อเนื่อง (Inter-connected pores) อยู่ในเมมเบรน และเมมเบรนแบบความหนาแน่นสูง (Dense membranes) โดยจะมีความหนาแน่นมากกว่าร้อยละ 96 ของความหนาแน่นทางทฤษฎีของวัสดุแต่ละชนิด โดยกลไกการแยกแก๊ส (Separation mechanism) ของเมมเบรนทั้งสองชนิดนี้จะแตกต่างกัน กลไกการแยกแก๊สของเมมเบรนแบบมีรูพรุนสามารถแบ่งได้เป็น 3 ลักษณะ [6] ดังแสดงในรูปที่ 1 ได้แก่



รูปที่ 1. กลไกการแยกแก๊สผ่านรูพรุนของเมมเบรนแบบมีรูพรุน (ก) การแพร่แบบนูดเซน (Knudsen diffusion) (ข) การแพร่บนพื้นผิว (Surface diffusion) และ (ค) การคัดขนาดโมเลกุล (Molecular sieving)

1. การแยกโดยการแพร่แบบนูดเซน (Knudsen diffusion) การแยกแบบนี้เกิดขึ้นเมื่อขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนในเมมเบรนมีขนาดเล็กกว่าวิถีเสรีเฉลี่ย (Mean free path) ซึ่งเป็นระยะที่โมเลกุล

ของแก๊สสามารถเคลื่อนที่ได้โดยไม่ชนกัน ทำให้โมเลกุลของแก๊สเคลื่อนที่ชนผนังรูพรุนมากกว่าชนกันเอง ดังนั้น โมเลกุลที่มีขนาดเล็กและเบากว่าจึงสามารถซึมผ่านเมมเบรนออกมาได้มากกว่า

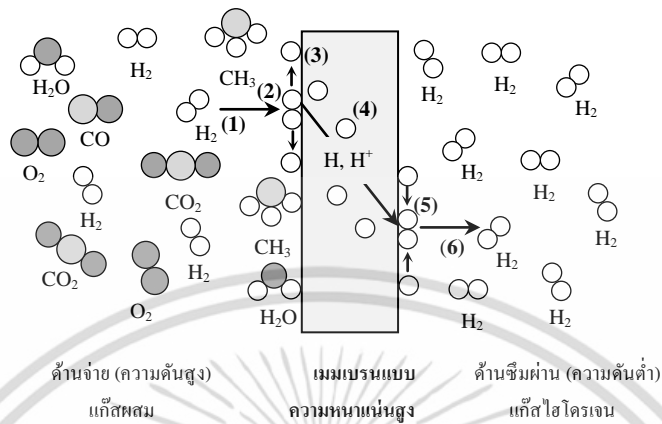
2. การแยกโดยการแพร่บนพื้นผิว (Surface diffusion) เป็นการแยกที่เกิดขึ้นเมื่อโมเลกุลของแก๊สถูกดูดซับบนพื้นผิวของรูพรุน แล้วเกิดการแพร่เคลื่อนที่ไปบนพื้นผิวของรูพรุนเนื่องจากความแตกต่างของความเข้มข้น โดยแก๊สที่ถูกดูดซับบนพื้นผิวของรูพรุนได้คิดว่าจะสามารถซึมผ่านเมมเบรนออกมาได้มากกว่า ขนาดรูพรุนที่เหมาะสมที่สุดสำหรับการแพร่ของไฮโดรเจน คือ 2.89 อังสตรอม (Å, 10^{-10} เมตร) [3] (รัศมีอะตอมของไฮโดรเจนคือ 0.37 Å) [11]

3. การแยกโดยการคัดขนาดโมเลกุล (Molecular sieving) เป็นการแยกแก๊สตามขนาดโมเลกุลที่แตกต่างกันโดยการใส่เมมเบรนเป็นตัวคัดขนาด ดังนั้นเฉพาะแก๊สที่มีโมเลกุลขนาดเล็กกว่ารูพรุนเท่านั้นที่จะสามารถซึมที่ผ่านเมมเบรนออกมาได้

สำหรับเมมเบรนแบบความหนาแน่นสูงจะใช้กลไกการแยกแบบการละลายร่วมกับการแพร่ (Solution/diffusion mechanism) รูปที่ 2 แสดงกลไกที่เกิดขึ้นดังนี้ คือ

- (1) โมเลกุลของแก๊สที่มีองค์ประกอบของไฮโดรเจนเกิดการแพร่ไปที่บริเวณผิวด้านจ่ายของเมมเบรน (External diffusion)
- (2) ที่ผิวด้านจ่ายของเมมเบรน โมเลกุลของแก๊สจะถูกดูดซับแล้วเกิดการแตกตัว (Dissociative adsorption) กลายเป็นไฮโดรเจนอะตอม (ในกรณีของเมมเบรนที่ทำจากโลหะ) หรือไฮโดรเจนไอออน (ในกรณีของเมมเบรนที่ทำจากพอลิเมอร์หรือเซรามิกส์ที่มีสมบัติเป็นตัวนำโปรตอน (Proton conductors))
- (3) เกิดการเคลื่อนที่ของไฮโดรเจนอะตอมหรือไอออนเข้าไปในเมมเบรน (Dissolution)
- (4) เกิดการแพร่ของไฮโดรเจนอะตอมหรือไอออนไปยังผิวด้านซึมผ่าน (Bulk diffusion)
- (5) ที่ผิวด้านซึมผ่านไฮโดรเจนอะตอมหรือไอออนจะกลับมารวมตัวกันเป็นโมเลกุลแก๊สไฮโดรเจนแล้วหลุดออกมาจากเมมเบรน (Associative desorption)
- (6) เกิดการแพร่ของแก๊สไฮโดรเจนออกจากบริเวณผิวด้านซึมผ่าน (External diffusion)

ในรูปที่ 1 แสดงให้เห็นว่าความดันย่อยของแก๊สไฮโดรเจนในด้านซึมผ่านจะมีค่าต่ำกว่าเมื่อเทียบกับความดันย่อยของแก๊สไฮโดรเจนในด้านจ่าย ความแตกต่างของความดันนี้จะเป็แรงผลักดันให้เกิดการแพร่ของไฮโดรเจนจากด้านที่มีความดันย่อยสูง (ด้านจ่าย) มายังด้านที่มีความดันย่อยต่ำ (ด้านซึมผ่าน)



รูปที่ 2. การแยกแก๊สไฮโดรเจนออกจากแก๊สผสมโดยการใส่เมมเบรนความหนาแน่นสูง โดยกลไกการแยกแบบการละลาย ร่วมกับการแพร่ (Solution/diffusion mechanism)

3. สมบัติของเมมเบรนในการแยกแก๊สไฮโดรเจน

โดยทั่วไปวัสดุที่ใช้เป็นเมมเบรนในการแยกแก๊สไฮโดรเจนควรมีสมบัติดังนี้ คือ

1. สามารถผลิตไฮโดรเจนฟลักซ์ (H_2 Flux) ได้สูง โดยไฮโดรเจนฟลักซ์ คือ ปริมาณกระแสไฮโดรเจนที่เคลื่อนที่ผ่านเมมเบรน ซึ่งมีหน่วยเป็น โมลต่อพื้นที่ (ตารางเมตร) ต่อเวลา (วินาที) ($mol/(m^2.s)$) โดยสมการพื้นฐานที่ใช้กันมากในการคำนวณไฮโดรเจนฟลักซ์สำหรับเมมเบรนแบบความหนาแน่นสูงจะเป็นไปตามกฎของซีเวิร์ท (Sievert's law) [3] ดังแสดงในสมการที่ 2

$$J_{H_2} = \frac{\rho_{H_2} (P_{H_2}^{n_{feed}} - P_{H_2}^{n_{permeate}})}{l} \quad (2)$$

เมื่อ J_{H_2} คือ แก๊สไฮโดรเจนฟลักซ์ ($mol/(m^2.s)$)
 ρ_{H_2} คือ สภาพให้แก๊สไฮโดรเจนซึมผ่านได้ (H_2 permeability) ซึ่งจะเป็นค่าที่บอกถึงฟลักซ์ของมวลแก๊สไฮโดรเจนที่ซึมผ่านเมมเบรนต่อหน่วยพื้นที่ต่อหน่วยเวลาที่ความดันหนึ่ง ๆ (n) สภาพให้แก๊สไฮโดรเจนซึมผ่านได้ มีหน่วยได้หลายแบบดังนี้ คือ Molar permeability = $mol.m/(m^2.s.Pa^n)$ barrer = $10^{-10}.cm^3(STP).cm/(cm^2.s.cmHg)$ Gas permeation unit (GPU) = $10^{-6}.cm^3(STP)/(cm^2.s.cmHg)$ และ Permeance = $mol/(m^2.s.Pa^n)$ โดยสภาพให้แก๊สไฮโดรเจนซึมผ่านได้จะมีค่าขึ้นอยู่กับชนิดของวัสดุที่ใช้เป็นเมมเบรนและความดันที่ใช้งาน

P_H^n feed	คือ ความดันย่อยของไฮโดรเจนในด้านจ่าย (Pa bar หรือ atm)
P_H^n permeate	คือ ความดันย่อยของไฮโดรเจนในด้านซึมผ่าน (Pa bar หรือ atm)
l	คือ ความหนาของเมมเบรน (m)

สมการที่ 2 ใช้ในการคำนวณแก๊สไฮโดรเจนฟลักซ์ได้เฉพาะในกรณีที่เกิดไฮโดรเจนซึมผ่านได้ (ρ_{H_2}) ถูกควบคุมโดยการแพร่ภายในเมมเบรน เมื่อพิจารณาจากสมการที่ 2 นี้จะเห็นได้ว่าไฮโดรเจนฟลักซ์ของวัสดุชนิดเดียวกันจะเพิ่มขึ้นเมื่อความแตกต่างของความดันย่อยของไฮโดรเจนทั้งสองฝั่งมีค่ามากหรือความหนาของเมมเบรนลดลง

2. มีค่าสมรรถนะการเลือก (Selectivity) ต่อไฮโดรเจนสูง โดยค่าสมรรถนะการเลือกเป็นค่าที่บอกความสามารถของเมมเบรนในการแยกแก๊สไฮโดรเจนออกจากแก๊สผสม ซึ่งสามารถหาได้จากอัตราส่วนของแก๊สไฮโดรเจนที่ซึมผ่านออกมาเทียบแก๊สชนิดอื่นที่สนใจภายใต้สภาวะเดียวกัน ดังแสดงในสมการที่ 3 [3]

$$\alpha_{H_2/X} = \frac{\rho_{H_2}}{\rho_X} \quad (3)$$

เมื่อ $\alpha_{H_2/X}$	คือ ค่าสมรรถนะการเลือกของไฮโดรเจนเมื่อเทียบกับแก๊สที่สนใจ
ρ_{H_2}	คือ สภาวะให้แก๊สไฮโดรเจนซึมผ่านได้ (mol.m/(m ² .s.Pa))
ρ_X	คือ สภาวะให้แก๊สที่สนใจซึมผ่านได้ (mol.m/(m ² .s.Pa))

3. มีความแข็งแรงเชิงกลและมีความเสถียรตัวทางเคมีและทางความร้อนที่ดี (High mechanical chemical and thermal stability) เนื่องจากการแพร่ของไฮโดรเจนเกิดจากความแตกต่างของศักย์เคมีภายในเมมเบรน ดังนั้นเมมเบรนต้องมีความทนทานต่อสภาวะการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้น อุณหภูมิ และความดันได้ดี อีกทั้งในการนำไปใช้งานจริงแก๊สผสมส่วนใหญ่ที่นำมาใช้ในการแยกจะได้จากกระบวนการทางปิโตรเคมี ซึ่งมีอุณหภูมิสูง (200-900 °C) และมีองค์ประกอบทางเคมีที่หลากหลาย เช่น H₂ CO₂ NO_x ไฮโดรคาร์บอน ไอน้ำ (H₂O) คาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) ซัลเฟอร์ (S) ที่อาจอยู่ในรูปของไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H₂S) หรือ SO_x คลอรีน (Cl) ที่อาจอยู่ในรูปของไฮโดรเจนคลอไรด์ (HCl) เป็นต้น ดังนั้นเมมเบรนจึงจำเป็นต้องมีความเสถียรตัวทางความร้อนและทางเคมีเพื่อให้มีอายุการใช้งานที่ยาวนาน

4. มีราคาถูกและสามารถผลิตได้เป็นจำนวนมากเพื่อให้สามารถนำไปใช้งานได้อย่างแพร่หลาย โดยทั่วไปแล้วเมมเบรนแบบความหนาแน่นสูงจะมีค่าสมรรถนะการเลือกที่สูงกว่า (สามารถผลิตแก๊สไฮโดรเจนที่มีความบริสุทธิ์ได้ถึงร้อยละ 99.99) และให้ไฮโดรเจนฟลักซ์ที่ต่ำกว่า

เมมเบรนแบบที่มีรูพรุน ปริมาณไฮโดรเจนพลั๊กซ์ของเมมเบรนแบบความหนาแน่นสูงสามารถทำให้เพิ่มขึ้นได้โดยการเพิ่มตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalysts) ลงไปบนพื้นผิวด้านจ่ายของเมมเบรนเพื่อเพิ่มปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนบนพื้นผิว (Surface exchange reaction) ทำให้ไฮโดรเจนโมเลกุลแตกตัวเป็นไฮโดรเจนอะตอมหรือไอออนแล้วเคลื่อนที่เข้าสู่ผิวเมมเบรนได้มากขึ้น นอกจากนี้ไฮโดรเจนพลั๊กซ์ของเมมเบรนแบบความหนาแน่นสูงยังสามารถทำให้เพิ่มขึ้นได้โดยการลดความหนาของเมมเบรนลง (ตามความสัมพันธ์ที่แสดงในสมการที่ 2) อย่างไรก็ตามเมมเบรนที่มีความบางมากเกินไปจะมีความแข็งแรงต่ำและไม่สามารถคงรูปอยู่ได้ ดังนั้นการแก้ปัญหาอาจทำได้โดยการขึ้นรูปเมมเบรนแบบความหนาแน่นสูงเป็นชั้นฟิล์มบาง (Thin film) ลงบนตัวรองรับที่มีรูพรุน (Porous substrate) เช่น α -อลูมินา (Al_2O_3) เหล็กกล้าไร้สนิม หรือ คาร์บอน [12] ส่วนไฮโดรเจนพลั๊กซ์ของเมมเบรนแบบมีรูพรุนสามารถทำให้เพิ่มขึ้นได้โดยการเพิ่มขนาดของรูพรุน แต่อาจส่งผลเสียทำให้เมมเบรนมีค่าสมรรถนะการเลือกที่ต่ำลงตามไปด้วย โดยเป้าหมายในการพัฒนาเมมเบรนแบบความหนาแน่นสูงในปี ค.ศ. 2015 แสดงไว้ในตารางที่ 1 (U.S. department of energy) [13]

ตารางที่ 1. เป้าหมายในการพัฒนาเมมเบรนแบบความหนาแน่นสูงในปี ค.ศ. 2015 ของ U.S. department of energy [13]

สมบัติ	เป้าหมาย
อัตราไฮโดรเจนพลั๊กซ์	91.5 $m^3/h/m^2$
ราคา	< 1080 USD
อายุการใช้งาน	> 5 ปี
อุณหภูมิการทำงาน	250 – 500 °C
พลังงานที่ใช้ในการผลิตต่อ H_2 1000 m^3	< 100 kWh
ความคงทนต่อความแตกต่างของความดันย่อยของไฮโดรเจนในด้านจ่ายและด้านซึมผ่าน (ΔP)	2.26-6.89 MPa
การผลิต H_2 (Recovery)	ร้อยละ 90
ความบริสุทธิ์ของ H_2 ที่ผลิตได้	ร้อยละ 99

หมายเหตุ h ในหน่วย $m^3/h/m^2$ คือ ค่าคงที่ของพลังค์ ($6.626 \times 10^{-34} m^2 kg / s$) และ kWh คือ กิโลวัตต์ชั่วโมง

4. ชนิดของเมมเบรนสำหรับแยกแก๊สไฮโดรเจน

จากการแบ่งประเภทของเมมเบรนสำหรับแยกแก๊สไฮโดรเจนตามลักษณะทางกายภาพออกเป็นเมมเบรนแบบมีรูพรุนและเมมเบรนแบบความหนาแน่นสูงในข้างต้นแล้ว ยังสามารถจำแนกประเภท

เมมเบรนสำหรับแยกแก๊สไฮโดรเจนตามวัสดุที่นำมาใช้ทำเมมเบรนดังนี้ คือ เมมเบรนที่ทำจากวัสดุอินทรีย์ (Organic membranes) คือ พอลิเมอร์ (Polymer) และเมมเบรนที่ทำจากวัสดุอนินทรีย์ (Inorganic membranes) ซึ่งประกอบด้วย โลหะ (Metals) คาร์บอน (Carbon) และเซรามิกส์ (Ceramics) ในส่วนของเมมเบรนแบบมีรูพรุนนั้นสามารถทำขึ้นได้จากวัสดุเซรามิกส์ที่เป็นผลึก (Crystalline) คือ ซีโอไลต์ (Zeolite) และอสัณฐาน (Amorphous) เช่น ซิลิกา และคาร์บอน โดยทั่วไปเมมเบรนแบบมีรูพรุนจะถูกขึ้นรูปบนตัวรองรับที่มีรูพรุนที่มีขนาดใหญ่กว่า เพื่อเพิ่มแข็งแรงและช่วยเพิ่มสมรรถภาพในการแยกแก๊สให้ดียิ่งขึ้น

เมมเบรนซีโอไลต์

ซีโอไลต์ (Zeolite) เป็นผลึกของสารประกอบออลูมิโนซิลิเกต (Aluminosilicate) มีขนาดรูพรุนในช่วง 3-10 Å [14] เมมเบรนซีโอไลต์ใช้หลักการแยกแก๊สโดยความแตกต่างของขนาด รูปร่าง ความมีขั้ว (Polarity) และความสามารถในการแพร่ของโมเลกุล ความสามารถในการแยกของเมมเบรนจะขึ้นอยู่กับโครงสร้างและน้ำหนักโมเลกุลของซีโอไลต์ ซีโอไลต์ที่สามารถนำมาใช้ในการแยกแก๊สไฮโดรเจนมีหลายชนิด เช่น ZSM-5 (โดยมีโครงแบบชนิด MFI) [15-16] และ silicate-1 [14] เมมเบรนซีโอไลต์มีความแข็งแรงและเสถียรภาพทางเคมีและทางความร้อนที่ดี สามารถใช้งานได้ที่อุณหภูมิสูงกว่า 500 °C และมีหลากหลายชนิดจึงสามารถเลือกใช้ให้เหมาะสมกับสภาวะ pH ต่าง ๆ ได้ โดยพบว่าเมมเบรน ซีโอไลต์ที่ทำจาก ZSM-5 (MFI) ขึ้นรูปบนตัวรองรับ α -อลูมินาที่มีรูพรุน ให้ค่าสภาพให้แก๊สไฮโดรเจนซึมผ่านได้ $2.82 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ ที่อุณหภูมิ 500 °C และมีค่าสมรรถนะการเลือกระหว่าง H_2/CO_2 เท่ากับ 42.6 [16] อย่างไรก็ตามเมมเบรนซีโอไลต์ยังมีราคาที่ยังแพง จึงยังไม่สามารถนำไปประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมอย่างแพร่หลายได้

เมมเบรนซิลิกา

ซิลิกา (SiO_2) เป็นวัสดุเซรามิกส์อสัณฐานที่นิยมนำมาใช้เป็นเมมเบรนสำหรับแยกแก๊สไฮโดรเจนเนื่องจากสามารถขึ้นรูปได้ง่าย เมื่อเทียบกับเซรามิกส์ชนิดอื่น ๆ เช่น อลูมินา ไททานี (TiO₂) และ เซอร์โคเนีย (ZrO₂) [9] เมมเบรนซิลิกามีขนาดรูพรุนในช่วง 3-4 Å และมีอุณหภูมิการใช้งานระหว่าง 200- 600 °C โดยพบว่าเมมเบรนซิลิกาให้ค่าสภาพให้แก๊สไฮโดรเจนซึมผ่านได้ในช่วง $10^{-7} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ ที่อุณหภูมิ 600 °C และมีค่าสมรรถนะการเลือกระหว่าง H_2/N_2 มากกว่า 1000 [17] ปัญหาของการนำเมมเบรนซิลิกามาใช้งานคือการมีความเสถียรตัวต่ำที่อุณหภูมิสูง โดยเฉพาะในสภาวะที่มีไอน้ำหรือความชื้นร่วมอยู่ด้วย เนื่องจากซิลิกาจะเกิดการเปลี่ยนแปลงวัฏภาค (α เป็น β ที่ 570 °C [18]) และไอน้ำ

จะเป็นตัวเร่งทำให้รูพรุนถูกปิดส่งผลให้เมมเบรนมีความหนาแน่นเพิ่มขึ้น ทำให้ประสิทธิภาพในการแพร่ของแก๊สในเมมเบรนลดลง นอกจากนี้ยังอาจส่งผลให้เมมเบรนเกิดการแตกหักเสียหายด้วย [9]

เมมเบรนคาร์บอน

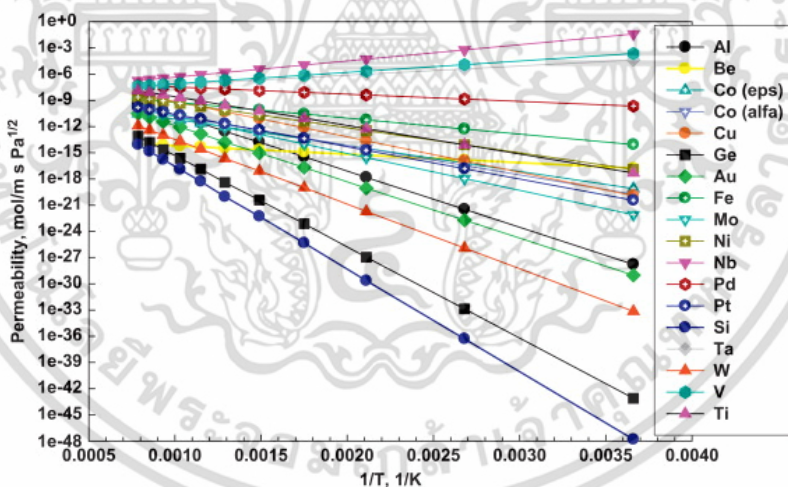
เมมเบรนคาร์บอนสามารถเตรียมได้จากการแยกสลายด้วยความร้อน (Pyrolysis) ของสารตั้งต้นพอลิเมอร์ เช่น พอลิเอไมด์ (Polyamide) ฟีนอลิกเรซิน (Phenolic resins) พอลิเอทิลลาไมด์ (Polyethylamide) พอลิอคริโลไนไตรด์ (Polyacrylonitrile) และอนุพันธ์ของเซลลูโลส (Cellulose derivative) [9] เมมเบรนคาร์บอนมีข้อดีคือ มีประสิทธิภาพในการแยกสูง มีความเสถียรตัวต่ออุณหภูมิที่ดี โดยมีอุณหภูมิการทำงานในช่วง 500-900 °C พบว่าเมมเบรนคาร์บอนที่เตรียมขึ้นจากการแยกสลายด้วยความร้อนของพอลิเอทิลลาไมด์มีค่าสภาพให้แก๊สไฮโดรเจนซึมผ่านได้เท่ากับ 298 barrer และมีค่าสมรรถนะการเลือกระหว่าง H_2/N_2 เท่ากับ 6.1 [19] เมมเบรนคาร์บอนมีข้อเสียในด้านของความเสถียรตัวทางเคมีต่ำโดยสามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับแก๊สหรือสารอินทรีย์เช่น H_2S แอมโมเนีย (NH_3) คลอโรฟลูออโรคาร์บอน (CFCs) ที่มีอยู่ในองค์ประกอบของแก๊สผสม [3] ทำให้เกิดเป็นผลิตภัณฑ์ที่ไปยึดติดภายในรูพรุนส่งผลให้ประสิทธิภาพในการผลิตไฮโดรเจนลดลง และเนื่องจากคาร์บอนเป็นวัสดุที่เปราะจึงทำให้เมมเบรนคาร์บอนมีความแข็งแรงที่ค่อนข้างต่ำ

เมมเบรนแบบความหนาแน่นสูงสามารถแบ่งตามชนิดของวัสดุที่นำมาใช้เป็นเมมเบรนได้แก่ โลหะ พอลิเมอร์ เซรามิกส์ และวัสดุผสม

เมมเบรนโลหะ

โลหะที่นำมาใช้ทำเป็นเมมเบรนสำหรับแยกแก๊สไฮโดรเจนสามารถเป็นได้ทั้งโลหะบริสุทธิ์ เช่น วานาเดียม (V) แทนทาลัม (Ta) นีโอเบียม (Nb) แพลตตินัม (Pt) หรือโลหะผสม (Alloys) [9] รูปที่ 3 แสดงสภาพให้แก๊สไฮโดรเจนซึมผ่านได้ของโลหะบริสุทธิ์แต่ละชนิดที่อุณหภูมิต่าง ๆ โดยโลหะที่นิยมนำมาใช้เป็นเมมเบรนสำหรับแยกแก๊สไฮโดรเจนมากที่สุดคือ พลาเดียม (Pd) และโลหะผสมพลาเดียม [8] เนื่องจากเมื่อเปรียบเทียบกับโลหะชนิดอื่น ๆ แล้ว พลาเดียมมีข้อดีคือ ให้ไฮโดรเจนฟลักซ์ที่สูงและเมื่อนำมาใช้งานจะไม่เกิดปฏิกิริยากับออกซิเจนได้เป็นสารประกอบออกไซด์ชั้นที่ผิวหน้าของเมมเบรนซึ่งจะไปลดพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนกับไฮโดรเจน (Surface effective area) โดยทั่วไปเมมเบรนที่ทำจากโลหะพลาเดียมจะมีอุณหภูมิการทำงานในช่วง 300-700 °C โดยถ้าเมมเบรนพลาเดียมถูกนำมาใช้งานในบรรยากาศที่มีไฮโดรเจนที่อุณหภูมิต่ำกว่า 298 °C ซึ่งเป็นอุณหภูมิจุดที่ธาตุผสม Pd-H จะเกิดการแยกตัวเป็นสอง วัฏภาค (α และ β) [8, 20] ส่งผลให้อะตอมของไฮโดรเจนที่

แพร่เข้าไปเกิดการกักตัวในโครงผลึกของ พลาติเนียมและอาจทำให้เมมเบรนเกิดการแตกประเนื่องจากไฮโดรเจน (Hydrogen embrittlement) โดยการลดอุณหภูมิวิกฤติเพื่อลดความเสียหายของเมมเบรนพลาติเนียมสามารถทำได้โดยการเติมโลหะผสม เช่น ทองแดง (Cu) นิกเกิล (Ni) ซีเรียม (Ce) เงิน (Ag) แพลตินัม (Pt) และ ยิตเรียม (Y) [8, 21-22] พบว่าเมมเบรนของโลหะผสม Pd-Pt ร้อยละ 19 [23] และ Pd-Ag ร้อยละ 23 (ร้อยละโดยน้ำหนัก) [24] มีอุณหภูมิวิกฤติลดลงถึงที่อุณหภูมิห้อง (25 °C) และยังคงพบว่าโลหะผสม Pd-Y Pd-Ag และ Pd-Ce มีความสามารถในการซึมผ่านของไฮโดรเจนเพิ่มขึ้นด้วย [8] สำหรับปัญหาที่สำคัญของการนำเมมเบรนที่ทำจากโลหะพลาติเนียมมาใช้งานในการแยกไฮโดรเจน คือ การที่ผิวของพลาติเนียมมีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยากับ H₂S และ CO ที่มีอยู่ในองค์ประกอบของแก๊สผสม ทำให้ลดพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนกับไฮโดรเจนส่งผลให้ประสิทธิภาพในการผลิตไฮโดรเจนพลั๊กซ์ลดลงตามไปด้วย ข้อจำกัดอีกอย่างที่สำคัญคือการที่โลหะพลาติเนียมมีราคาแพง ส่งผลให้เมมเบรนที่ผลิตขึ้นมีราคาแพง จึงไม่สามารถนำไปใช้งานได้หลาย ซึ่งปัญหานี้สามารถแก้ไขได้โดยการลดปริมาณการใช้โลหะพลาติเนียมลง โดยการขึ้นรูปเมมเบรนพลาติเนียมเป็นฟิล์มบางบนตัวรองรับที่มีรูพรุนที่ทำจากโลหะหรือเซรามิกส์ [8]



รูปที่ 3. สภาพให้แก๊สไฮโดรเจนซึมผ่านได้ของโลหะแต่ละชนิดที่อุณหภูมิต่าง ๆ [9]

เมมเบรนพอลิเมอร์

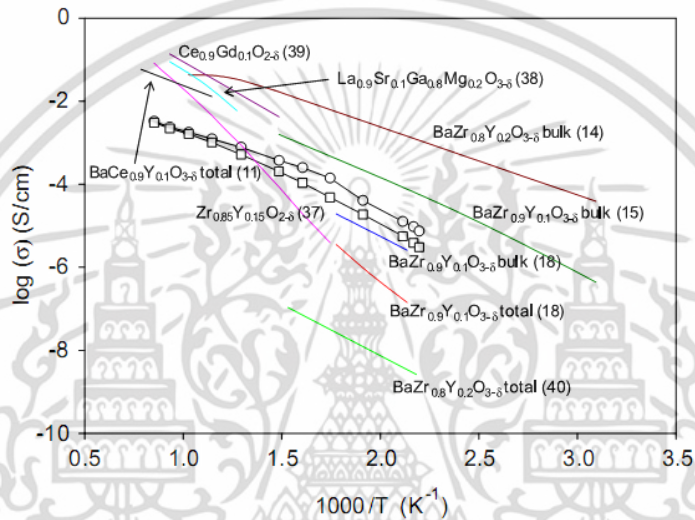
วัสดุพอลิเมอร์ที่นำมาใช้เป็นเมมเบรนสำหรับแยกแก๊สไฮโดรเจนสามารถเป็นได้ทั้งพอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างเป็นผลึกและอสัณฐาน เช่น พอลิสไตรีน (Polystyrene) พอลิเมทิลเมทาคริเลต

(Polymethylmethacrylate) พอลิซัลโฟน (Polysulfone) และพอลิไวนิลลิดีนฟลูออไรด์ (Polyvinylidene fluoride) [2] โดยวัสดุที่ได้รับความสนใจนำมาใช้เป็นเมมเบรนพอลิเมอร์มากที่สุดอยู่ในกลุ่มของไฮเดรตซัลโฟเนตพอลิเมอร์ (Hydrated sulfonated polymer) ที่มีสมบัติเป็นตัวนำโปรตอน ได้แก่ ซัลโฟเนตพอลิโอโรคาร์บอน (Sulfonated fluorocarbon, NAFION (ชื่อทางการค้า)) ซัลโฟเนตพอลิเบนซิมิดาโซล (Sulfonated polyimidazole, S-PBI) และซัลโฟเนตพอลิเอเธอร์อีเธอร์คีโตน (Sulfonated polyether ether ketone, S-PEEK) [7] โดยทั่วไปเมมเบรนพอลิเมอร์มีอุณหภูมิการทำงานที่ต่ำคือที่ประมาณ 100 °C เมมเบรนพอลิเมอร์มีข้อดีคือ สามารถทนต่อสภาวะการเปลี่ยนแปลงความดันสูง ขึ้นรูปได้ง่ายและมีราคาไม่แพงนัก อย่างไรก็ตาม การนำเมมเบรนพอลิเมอร์ไปใช้งานยังมีข้อจำกัดในเรื่องของความแข็งแรงและเสถียรภาพทางความร้อนและทางเคมีที่ต่ำ ทำให้ไม่สามารถใช้งานได้ในอุณหภูมิที่สูงและในสภาวะที่รุนแรงได้ เนื่องจากที่อุณหภูมิสูงจะเข้าใกล้อุณหภูมิการเปลี่ยนวิถึภาคเป็นแก้วของพอลิเมอร์ (Glass transition temperature, T_g) โดย T_g ของ NAFION มีค่าประมาณ 105 °C [7] ทำให้เมมเบรนสูญเสียน้ำและมีค่าการนำไอออนลดลง อีกทั้งเมมเบรนพอลิเมอร์สามารถเกิดปฏิกิริยากับ HCl, SO_x หรือ CO₂ ที่มีอยู่ในองค์ประกอบของแก๊สผสม ทำให้เมมเบรนเสื่อมสภาพ โดยเกิดการบวมตัว (Swelling) หรือการอัดตัว (Compaction) ส่งผลให้ประสิทธิภาพในการแยกไฮโดรเจนลดลง

เมมเบรนเซรามิกส์

เมมเบรนเซรามิกส์แบบความหนาแน่นสูงสามารถทำได้จากสารประกอบไอออนิกที่มีสมบัติเป็นตัวนำโปรตอน วัสดุเซรามิกส์ที่นิยมใช้กันมากที่สุดคือสารประกอบโลหะออกไซด์ (Metal oxides) ที่มีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ (Perovskite, ABO₃) เมื่อ A และ B คือ โลหะแคตไอออน (Cations) O คือ ออกซิเจนแอนไอออน (Anions) และ δ คือ ออกซิเจนที่ขาดหายไปจากการความไม่สมดุลของประจุในโครงสร้าง (Oxygen deficiency) เช่น สทรอนเทียมซีเรต (SrCeO₃) แบเรียมซีเรต (BaCeO₃) และ แบเรียมเซอร์โคเนต (BaZrO₃) [25-26] โดยปริมาณไฮโดรเจนพลัสซ์และความสามารถในการซึมผ่านจะขึ้นอยู่กับค่าการนำโปรตอนและอิเล็กตรอน (Protonic and electronic conductivities) ของวัสดุเมมเบรน รูปที่ 4 แสดงค่าการนำไฟฟ้ารวม (Total conductivity, เป็นผลรวมของค่าการนำไฟฟ้าที่เนื้อใน (Bulk conductivity) และที่ขอบเกรน (Grain boundary conductivity)) เปรียบเทียบกับค่าการนำไฟฟ้าเฉพาะเนื้อในของวัสดุเซรามิกส์ที่มีสมบัติเป็นตัวนำโปรตอน [27] เซรามิกส์เมมเบรนแบบความหนาแน่นสูงมีอุณหภูมิการทำงานในช่วง 600- 900 °C และมีข้อดีเมื่อเปรียบเทียบกับเมมเบรนที่ทำจากวัสดุชนิดอื่น ๆ คือ มีความเสถียรตัวทางความร้อนและทางเคมีที่ดีจึงสามารถใช้งานได้ที่อุณหภูมิและความดันสูงได้ อีกทั้งยังมีความเสถียรต่อการเกิดปฏิกิริยาจึงสามารถนำไปใช้ในสภาวะที่มีองค์ประกอบของแก๊สผสมและ

pH ต่าง ๆ ได้ โดยพบว่าเมมเบรนเซรามิกส์ที่ทำจาก $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.1}\text{Ru}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ให้แก๊สไฮโดรเจนฟลักซ์ $6.5 \times 10^{-4} \text{ mol}/(\text{s} \cdot \text{m}^2)$ ที่อุณหภูมิ 800°C [28] ข้อจำกัดของเมมเบรนชนิดนี้คือ สามารถเกิดปฏิกิริยากับแก๊ส เช่น H_2S และ CO_2 และการมีอุณหภูมิการใช้งานที่สูงทำให้สิ้นเปลืองพลังงานในการกระตุ้นให้เมมเบรนทำงาน ซึ่งการลดการใช้พลังงานสามารถทำได้โดยการต่อเมมเบรนเข้ากับระบบการผลิตแก๊สผสมในกระบวนการทางปิโตรเคมี เพื่อดึงความร้อนจากแก๊สผสมมาใช้ในการกระตุ้นให้เมมเบรนทำงาน [7]



รูปที่ 4. ค่าการนำไฟฟ้ารวม (Total) และเฉพาะเนื้อใน (Bulk) ของวัสดุเซรามิกส์ที่มีสมบัติเป็นตัวนำโปรตอน [27]

เมมเบรนวัสดุผสม (เซรามิกส์-โลหะ)

เมมเบรนวัสดุผสม (Composites membranes) ได้นำสมบัติที่ดีของวัสดุเซรามิกส์ที่มีค่าการนำโปรตอนสูงกับวัสดุโลหะที่มีค่าการนำอิเล็กตรอนสูงมาผสมกันเพื่อทำให้กระบวนการแลกเปลี่ยนประจุ (Charge transfer) เกิดได้มากขึ้น ส่งผลให้เมมเบรนมีค่าสภาพให้แก๊สไฮโดรเจนซึมผ่านได้เพิ่มสูงขึ้น โดยพบว่าเมมเบรนที่ทำจากวัสดุผสมนิกเกิล-เบเรียมเซอร์โคเนตซีเรเดียมเทรต ($\text{Ni-Ba}(\text{Zr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2})\text{O}_{3-\delta}$) ให้ค่าไฮโดรเจนฟลักซ์สูงถึง $2.4 \times 10^{-3} \text{ mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ โดยการแยกจากแก๊สผสมที่มีองค์ประกอบ H_2/N_2 ร้อยละ 80 และ H_2O ร้อยละ 3 ที่อุณหภูมิ 900°C [29] โดยตารางที่ 2 แสดงการเปรียบเทียบสมบัติและการนำไปใช้งานของเมมเบรนที่ทำจากวัสดุประเภทต่าง ๆ [6, 30]

ตารางที่ 2. การเปรียบเทียบสมบัติและการนำไปใช้งานของเมมเบรนชนิดต่าง ๆ [6, 30]

ชนิดเมมเบรน	แบบมีรูพรุน		แบบความหนาแน่นสูง		
	เซรามิกส์	คาร์บอน	โลหะ	พอลิเมอร์	เซรามิกส์
วัสดุเมมเบรน	Silica และ Zeolite	Carbon	Pd และ Pd alloys	Polysulfone Polyimide และ อื่น ๆ	Perovskite oxides
อุณหภูมิทำงาน (°C)	200-600	500-900	300-700	< 100	600-900
สมรรถนะการเลือก (H ₂ Selectivity)	5-139	4-20	> 1000	ต่ำ	> 1000
ฟลักซ์ (H ₂ Flux) 10 ⁻³ mol(m ² .s ⁻¹) ที่ ΔP = 1 bar	60-300	10-200	60-300	ต่ำ	6-80
กลไกการแยก	Molecular sieving	Surface diffusion และ Molecular sieving	Solution/diffusion	Solution/diffusion	Solution/diffusion
ความเสถียรตัว	เกิดการอุดตัน	เปราะ เกิดออกไซด์ได้	เปลี่ยนวัฏภาค ทำให้เกิดการแตกเปราะ	เกิดการบวมหรืออุดตัน ความแข็งแรงต่ำ	เสถียรตัวดี
แก๊สที่มีผลต่อการเสื่อมประสิทธิภาพ	-	ไฮโดรเจนซัลไฟด์ H ₂ S และ CFCs	H ₂ S HCl และ CO	HCl SO _x และ CO	H ₂ S และ CO ₂

5. สรุป

บทความนี้ได้นำเสนอเกี่ยวกับเมมเบรนสำหรับแยกแก๊สไฮโดรเจนเพื่อใช้เป็นเชื้อเพลิงทดแทนและวัตถุดิบในอุตสาหกรรมเคมี โดยทั่วไปเมมเบรนสำหรับแยกแก๊สไฮโดรเจนจำเป็นต้องมีสมบัติดังนี้ คือ สามารถผลิตไฮโดรเจนฟลักซ์ได้สูง มีค่าสมรรถนะการเลือกต่อไฮโดรเจนสูง มีความแข็งแรง มีความเสถียรตัวทางเคมีและทางความร้อนที่ดี และราคาถูก ซึ่งเมมเบรนสำหรับแยกแก๊สไฮโดรเจนสามารถแบ่งตามลักษณะทางกายภาพออกได้เป็นสองประเภท คือ แบบความหนาแน่นสูงที่มีกลไกในการแยกแบบการละลายร่วมกับการแพร่ และแบบมีรูพรุนซึ่งจะใช้กลไกการแยกแบบการแพร่บนพื้นผิวและการคัดขนาดโดยเมมเบรนสำหรับแยกแก๊สไฮโดรเจนสามารถประกอบขึ้นจากวัสดุชนิดต่าง ๆ ได้แก่ โลหะ พอลิเมอร์ เซรามิกส์ หรือวัสดุผสม ซึ่งเมมเบรนแต่ละชนิดจะมีสมบัติ ประสิทธิภาพ และสภาวะการนำไปใช้งานที่แตกต่างกัน

เอกสารอ้างอิง

- [1] World bank report, 2013. *Fossil fuel energy consumption*. [online] Available at: <<http://data.worldbank.org/indicator/EG.USE.COMM.FO.ZS>> [Accessed 10 August 2013].
- [2] Midilli, A. and Dincer, I., 2007. Key strategies of hydrogen energy systems for sustainability. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(5), 511-524.
- [3] Adhikari, S. and Fernando, S., 2006. Hydrogen membrane separation techniques. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45(3), 875-881.
- [4] Ramage, J., 1983. *Energy: A Guidebook*. 2nd ed. New York: Oxford University Press.
- [5] Lu, J., Zahedi, A., Yang, C., Wang, M. and Peng, P., 2013. Building the hydrogen economy in China: Drivers, resources and technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 543-556.
- [6] Lu, G.Q., Diniz da Costa, J.C., Duke, M., Giessler, S., Socolow, R., Williams, R.H. and Kreutz, T., 2007. Inorganic membranes for hydrogen production and purification: A critical review and perspective. *Journal of Colloid and Interface Science*, 314(2), 589-603.
- [7] Phair, J.W. and Badwal, S.P.S., 2006. Review of proton conductors for hydrogen separation. *Ionics*, 12. 103-115.
- [8] Yun, S. and Ted Oyama, S., 2011. Correlations in palladium membranes for hydrogen separation: A review. *Journal of Membrane Science*, 375(1-2), 28-45.
- [9] Gallucci, F., Fernandez, E., Corengia, P. and Sint Annaland, M., 2013. Recent advances on membranes and membrane reactors for hydrogen production. *Chemical Engineering Science*, 92(0), 40-66.
- [10] Gas encyclopedia, 2013. *Hydrogen, H₂: the green gas*. [online] Available at: <<http://encyclopedia.airliquide.com/Encyclopedia.asp?GasID=36>> [Accessed 10 August 2013].
- [11] Sanderson, R.T., 1960. *Chemical Periodicity; Reinhold physical and inorganic chemistry textbook* Reinhold Pub. Corp.
- [12] Abate, S., Genovese, C., Perathoner, S. and Centi, G., 2010. Pd-Ag thin film membrane for H₂ separation. Part 2. Carbon and oxygen diffusion in the presence of CO/CO₂ in the feed and effect on the H₂ permeability. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(11), 5400-5409.

- [13] U.S. Department of Energy, 2005. *U.S. Department of energy hydrogen from coal program*. [online] Available at: <http://www.netl.doe.gov/technologies/hydrogen_clean_fuels/refshelf/pubs/External_H2_from_Coal_RDD_Plan_September_13.pdf> [Accessed 10 August 2013].
- [14] McLeary, E.E., Jansen, J.C. and Kapteijn, F., 2006. Zeolite based films, membranes and membrane reactors: Progress and prospects. *Microporous and Mesoporous Materials*, 90(1-3), 198-220.
- [15] Cheng, Y.S., Pena, M.A., Fierro, J.L., Hui, D.C.W. and Yeung, K.L., 2002. Performance of alumina, zeolite, palladium, Pd-Ag alloy membranes for hydrogen separation from Towngas mixture. *Journal of Membrane Science*, 204(1-2), 329-340.
- [16] Zhang, Y., Wu, Z., Hong, Z., Gu, X. and Xu, N., 2012. Hydrogen-selective zeolite membrane reactor for low temperature water gas shift reaction. *Chemical Engineering Journal*, 197, 314-321.
- [17] Akamatsu, K., Nakane, M., Sugawara, T., Hattori T. and Nakao, S., 2008. Development of a membrane reactor for decomposing hydrogen sulfide into hydrogen using a high-performance amorphous silica membrane. *Journal of Membrane Science*, 325(1), 16-19.
- [18] Wanl, F.M., Gnru, R.E. and Graf, R.B., 1961. Phase transformations in silica as examined by continuous X-RAY diffraction. *The American mineralogist*, 46.
- [19] Tseng, H.H., Shiu, P.T. and Lin, Y.S., 2011. Effect of mesoporous silica modification on the structure of hybrid carbon membrane for hydrogen separation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(23), 15352-15363.
- [20] Knapton, A.G., 1977. Palladium alloys for hydrogen diffusion membranes. *Platinum Metals Review*, 21(2), 44-50.
- [21] Nam, S.E. and Lee, K.H., 2001. Hydrogen separation by Pd alloy composite membranes: introduction of diffusion barrier. *Journal of Membrane Science*, 192(1-2), 177-185.
- [22] Okazaki, J., Pacheco Tanaka, D. A., Llosa Tanco, M. A., Wakui, Y., Mizukami, F. and Suzuki, T.M., 2006. Hydrogen permeability study of the thin Pd-Ag alloy membranes in the temperature range across the phase transition. *Journal of Membrane Science*, 282(1-2), 370-374.

- [23] Yoshida, H., Kashiwai, T., Naruse, Y. and Okuno, K., 1985. Metallurgical considerations on Pd, Pd-alloy and their metal-hydrogen systems. *Fusion Technology*, 8(2), 2388-2394.
- [24] Timofeev, N.I., Berseneva, F.N. and Gromov, V.I., 1982. Influence of preliminary hydrogen impregnation on the mechanical properties of palladium and its alloys with silver. *Soviet Materials Science*, 17(5), 417-419.
- [25] Reijers, R. and Haije, W., 2008, Literature review on high temperature proton conducting materials: Electrolyte for fuel cell or mixed conducting membrane for H₂ separation. *Annu. Rev. mater. Res.* Energy research center of Natherland.
- [26] Kreuer, K.D., 2003. Proton-conducting oxides. *Annu. Rev. Mater. Res.* , 33, 333–359.
- [27] Tao, S. and Irvine, J.T.S., 2007. Conductivity studies of dense yttrium-doped BaZrO₃ sintered at 1325 °C. *Journal of Solid State Chemistry*, 180(12), 3493-3503.
- [28] Matsumoto, H., Shimura, T., Iwahara, H., Higuchi, T., Yashiro, K., Atsushi, K., Kawada, T. and Mizusaki, J., 2006, Hydrogen separation using proton-conducting perovskites. *Journal of Alloys and Compounds*, 408-412, 456-462.
- [29] Zhu, Z. W., Sun, W. P., Yan, L. T. and Liu, W. F., 2011. Synthesis and hydrogen permeation of Ni-Ba(Zr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2})O₃ metal-ceramic asymmetric membranes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(10), 6337-6342.
- [30] Kluiters, S.C.A., 2004. Status review on membrane systems for hydrogen separation. (ECN-C--04-102), ECN publication, 29.