

บทที่ 1

บทนำ

ในปัจจุบันพลังงานจัดเป็นปริมาณพื้นฐานอย่างหนึ่งที่มีความสำคัญ สำหรับกระบวนการต่างๆในการดำเนินชีวิตประจำวัน โดยช่วงทศวรรษที่ผ่านมาแหล่งพลังงานส่วนใหญ่ได้จาก เชื้อเพลิงฟอสซิล อาทิ น้ำมัน ปิโตรเลียม ก๊าซธรรมชาติ เป็นต้น เมื่อจำนวนประชากรเพิ่มมากขึ้นทำให้เกิดความต้องการใช้พลังงานเพิ่มสูงขึ้นตามไปด้วย และประกอบกับแหล่งเชื้อเพลิงที่มีอยู่อย่างจำกัด อีกทั้งเวลาในการเกิดเป็นเชื้อเพลิงฟอสซิลนั้นใช้เวลานานนับล้านปี นำไปสู่ปัญหาการขาดแคลนเชื้อเพลิง นับว่าเป็นปัญหาระดับโลก ดังนั้นการแสวงหาแหล่งพลังงานทดแทนใหม่ที่มีประสิทธิภาพเทียบเท่าหรือสูงกว่าแหล่งพลังงานเดิมจึงเป็นจุดสนใจของนักวิทยาศาสตร์ ปัจจุบันจากความก้าวหน้าทางด้านวิทยาศาสตร์ ทำให้เกิดเทคโนโลยีที่สามารถดึงเอาแหล่งพลังงานใหม่หลายแหล่งมาใช้ ไม่ว่าจะเป็นเซลล์แสงอาทิตย์ พลังงานจากไฮโดรเจน พลังงานนิวเคลียร์ เชื้อเพลิงจากพืช เช่น เอทานอล ไบโอดีเซล ฯลฯ ในจำนวนนี้เทคโนโลยีไฮโดรเจนและเซลล์เชื้อเพลิง (Hydrogen and Fuel Cell) เป็นทางเลือกหนึ่ง ที่มีศักยภาพสูงในการนำมาใช้งาน และขณะนี้หน่วยงานต่างๆ ทั่วโลก ทั้งทางภาครัฐและเอกชนได้ให้ความสนใจ และร่วมลงทุนในการเตรียมพร้อมการผลิตเซลล์เชื้อเพลิงเข้าสู่ตลาดพลังงานไฟฟ้า เนื่องจากเป็นพลังงานทดแทนที่สะอาดและไม่มีมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม จึงนับได้ว่าเทคโนโลยีนี้อาจจะเข้ามามีบทบาทอย่างมากในอนาคต ต่อการพัฒนาพลังงานรูปแบบใหม่ขึ้นใช้เองในประเทศ

เซลล์เชื้อเพลิง (Fuel Cell) เป็นอุปกรณ์หรือเครื่องมือที่ถูกใช้เพื่อผลิตกระแสไฟฟ้า โดยไม่ผ่านกระบวนการเผาไหม้เชื้อเพลิง (กฤษยาพร ทินกร, 2547) โดยเซลล์เชื้อเพลิงนั้นมีหลายชนิด เช่น เซลล์เชื้อเพลิงแบบกรดฟอสฟอริก (Phosphoric Acid) เซลล์เชื้อเพลิงแบบอัลคาไลน์ (Alkaline) เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง (Solid Oxide) เซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอน (Proton Exchange Membrane - PEM) เป็นต้น ซึ่งแต่ละชนิดมีข้อดีและข้อเสียที่แตกต่างกันไป เซลล์เชื้อเพลิงแบบกรดฟอสฟอริก (Phosphoric Acid) ต้องใช้กรดฟอสฟอริกเข้มข้นประมาณ 100 เปอร์เซ็นต์เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ เซลล์เชื้อเพลิงแบบอัลคาไลน์ (Alkaline) นิยมใช้เป็นแหล่งจ่ายกระแสไฟฟ้าและน้ำให้กับยานอวกาศ เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง (Solid Oxide) เชื้อเพลิงทำงานที่สภาวะอุณหภูมิสูง และเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อ

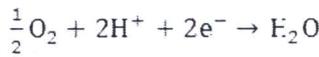
แลกเปลี่ยนโปรตอน (Proton Exchange Membrane - PEM) เซลล์ชนิดนี้ทำงานที่อุณหภูมิต่ำและใช้สารอิเล็กโทรไลต์เป็นของแข็งจึงไม่มีปัญหาการรั่วซึมและเกิดการกัดกร่อนน้อย จึงเหมาะสำหรับการใช้งานในอาคารบ้านเรือนและรถยนต์ แต่มีข้อเสีย คือ ต้องใช้เชื้อเพลิงที่มีความบริสุทธิ์สูงเท่านั้น ซึ่งเชื้อเพลิงที่ใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงคือ ก๊าซไฮโดรเจน

หลักการการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอนแสดงได้ดังรูปที่ 1.1 คือ ผ่านก๊าซไฮโดรเจนเข้าที่ขั้วลบ (แอโนด) และผ่านก๊าซออกซิเจนเข้าไปที่ขั้วบวก (แคโทด) ไฮโดรเจนจะทำปฏิกิริยากับสารเร่งปฏิกิริยาโลหะบนขั้วไฟฟ้าและเกิดการแตกตัวเป็นโปรตอน (H^+) และอิเล็กตรอน (e^-) การเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนไปภายนอกเซลล์ทำให้เกิดกระแสไฟฟ้า ส่วนโปรตอนจะเคลื่อนที่ผ่านสารอิเล็กโทรไลต์ไปที่ขั้วแคโทดเพื่อรวมตัวกับออกซิเจนและอิเล็กตรอนจะกลายเป็นโมเลกุลน้ำ (H_2O) สามารถอธิบายเป็นสมการทางเคมีได้ดังนี้

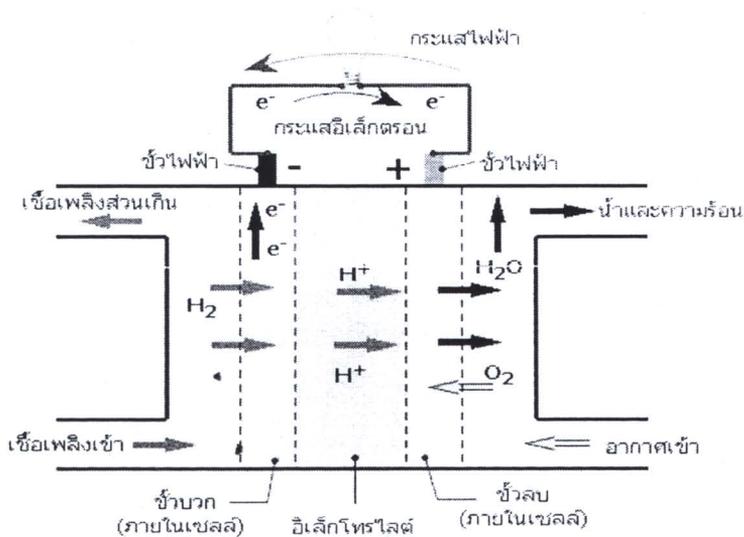
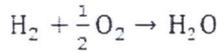
ปฏิกิริยาที่ขั้วแอโนด



ปฏิกิริยาที่ขั้วแคโทด

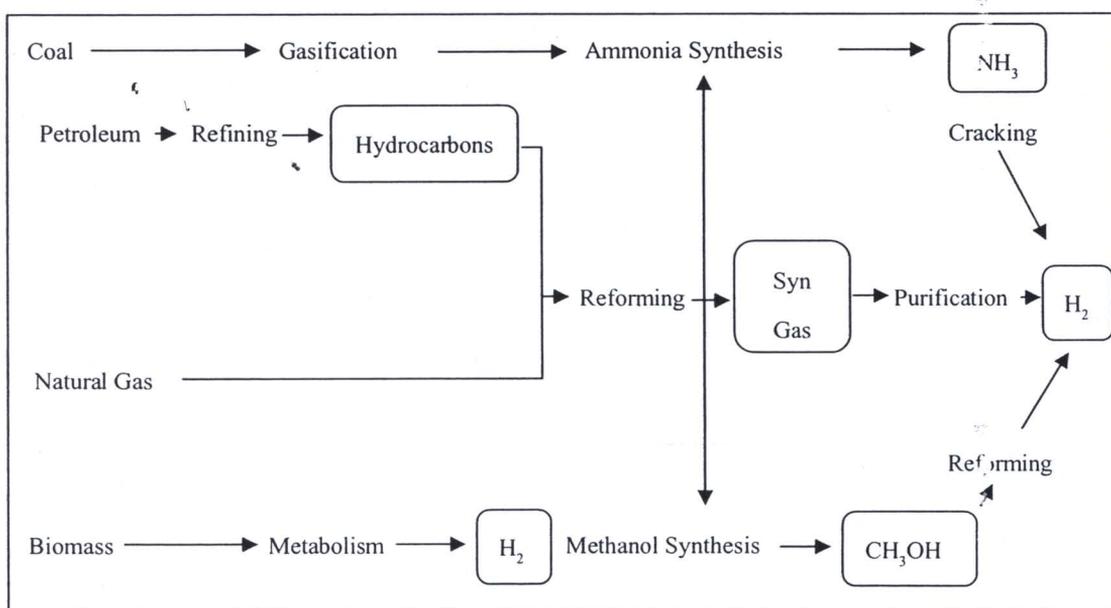


ปฏิกิริยารวม



รูปที่ 1.1 หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอน

เนื่องจากเชื้อเพลิงที่ใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน คือก๊าซไฮโดรเจน ซึ่งไฮโดรเจนนั้นถูกมองว่ามีมากมายในโลกสามารถพบได้ทุกที่ แต่ในธรรมชาติมักพบอยู่ในรูปสารประกอบ เช่น น้ำ มีเทน เอทานอล หรือสารประกอบไฮโดรคาร์บอนต่างๆ ดังนั้นจึงต้องมีกระบวนการผลิตก๊าซไฮโดรเจนเพื่อนำไปใช้กับเซลล์เชื้อเพลิงโดยการผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากสารประกอบไฮโดรคาร์บอนสามารถทำได้หลายวิธี ดังแสดงในรูปที่ 1.2



รูปที่ 1.2 แนวทางการผลิตไฮโดรเจนจากแหล่งของไฮโดรเจนชนิดต่างๆ (Schwank, 2005)

วิธีการผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีประสิทธิภาพสูง ได้แก่การผลิตก๊าซไฮโดรเจนผ่านกระบวนการรีฟอร์มมิง จะได้ก๊าซไฮโดรเจน น้ำ คาร์บอนไดออกไซด์ ไนโตรเจน และก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ซึ่งก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เพียงร้อยละในล้านส่วน ส่งผลต่อประสิทธิภาพในการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอน ทำให้ประสิทธิภาพลดลงอย่างมาก (Qi และคณะ, 2002; Zamel และ Li, 2008) จึงมีความจำเป็นที่ต้องกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ออกจากก๊าซไฮโดรเจน โดยสามารถกำจัดได้หลายวิธี (Cetin และ คณะ, 2006) แต่วิธีที่สะดวกและต้นทุนต่ำคือการใช้ปฏิกิริยาการเลือกเกิดออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ (Selective CO oxidation or Preferential CO oxidation) เป็นการเติมก๊าซออกซิเจน

ลงไปเพื่อกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ตามสมการ $\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ ทั้งนี้เนื่องจากก๊าซผสมมีก๊าซไฮโดรเจน เป็นก๊าซหลักในปริมาณร้อยละ 50-55 โดยปริมาตร ดังนั้นก๊าซออกซิเจนที่เติมเข้าไปอาจเข้าทำปฏิกิริยากับ ก๊าซไฮโดรเจนได้ตามสมการ $\text{H}_2 - \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ ด้วยเหตุนี้จึงต้องมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม ที่ช่วย เร่งปฏิกิริยาการกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ โดยที่ไม่มีการเผาไหม้ก๊าซไฮโดรเจนที่เป็นเชื้อเพลิงหลักเลย นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ควรจะมีควมว่องไวในการกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ดีที่อุณหภูมิต่ำ เนื่องจากเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอนมีส่วนของเยื่อแลกเปลี่ยนที่สามารถทนความร้อนได้ใน อุณหภูมิไม่สูง

ปัจจุบันมีผู้ค้นคว้าในเรื่องการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อหาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมในการกำจัดก๊าซ คาร์บอนมอนอกไซด์ในสภาวะที่มีก๊าซไฮโดรเจนในปริมาณมากเกินพอ โดยพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ ผสมระหว่างคอปเปอร์และซีเรียม (CuO/CeO_2) มีประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ ออกซิเดชันและการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันได้ดี (Avgouropoulos และคณะ, 2002) พันธะระหว่างคอปเปอร์ ซีเรียม ออกซิเจนในตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ และซีเรียมออกไซด์ ทำให้เกิดกระบวนการคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันที่อุณหภูมิต่ำลง (Zheng และคณะ, 2005) นอกจากนี้การ เกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันบนตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Ce ที่เติมโลหะทรานซิชัน พบว่าการเติม โคบอลต์เพียงเล็กน้อยทำให้การเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันสูงขึ้นและเพิ่มความสามารถ ในการต้านทานการเสื่อมสภาพด้วย (Kang และคณะ, 2003 ; Park และคณะ, 2005) และเลขออกซิเดชันของ โคบอลต์ออกไซด์มีผลต่อการเร่งการเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันโดยการเกิดปฏิกิริยา คาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันจะลดลงเมื่อเลขออกซิเดชันของโคบอลต์เพิ่มขึ้น ดังตัวอย่างต่อไปนี้ $\text{CoO}(+2) \geq \text{Co}_3\text{O}_4 \gg \text{CoO}(\text{OH})(+3) \geq \text{CoO}_x(>+3)$ (Lin และคณะ, 2003)

คุณสมบัติอีกอย่างหนึ่งของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีคือการมีพื้นที่ผิวจำเพาะสูง เนื่องจากการมีพื้นที่ผิว จำเพาะสูงจะเพิ่มปริมาณการกักเก็บออกซิเจนให้กับซีเรียมออกไซด์ (Zengzan และคณะ, 2006) จาก การศึกษาพบว่า การเติมโคบอลต์ทำให้พื้นที่ผิวจำเพาะเพิ่มขึ้น (Radwan และคณะ, 2004) โดยที่พื้นที่ ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถทำได้หลายวิธี ด้วยกัน ได้แก่ วิธีการตกตะกอนร่วม วิธีอิมเพรกเนชัน วิธีซิเตรตไฮโดรเทอร์มอล วิธียูเรียไนเตรตคอมบัสชัน วิธีโซลเจล เป็นต้น จากการศึกษาการเตรียมโลหะออกไซด์ผสมระหว่างคอปเปอร์ออกไซด์และเซอร์โคเนียม ออกไซด์ ด้วยวิธีอิมเพรกเนชัน พบว่าคอปเปอร์ออกไซด์สามารถกระจายตัวได้ดีบนเซอร์โคเนียมออกไซด์ แม้ว่าจะมีพื้นที่ผิวต่ำ (Shimokawabe และคณะ, 1990) วิธียูเรียไนเตรตคอมบัสชัน ให้ประสิทธิภาพในการ เลือกเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันสูง และต้านทานการเสื่อมสภาพสูง โดยศึกษาจากการเตรียมตัวเร่ง

ปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์และซีเรียมออกไซด์ (Avgouropoulos และคณะ, 2005) และสำหรับวิธีการตกตะกอนร่วม ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมระหว่างคอปเปอร์ออกไซด์และซีเรียมออกไซด์พบว่าความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาสูงขึ้นและค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับ 100 ที่อุณหภูมิ 85 องศาเซลเซียส เนื่องจากคอปเปอร์ออกไซด์สามารถกระจายตัวได้ดีบนซีเรียมออกไซด์ (Tang และคณะ, 2004) และยังพบว่าวิธีการตกตะกอนร่วมจะให้พื้นที่ผิวจำเพาะสูง (Roh และคณะ, 2004)

จากการศึกษาดังกล่าวข้างต้นพบว่า การเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์และซีเรียมออกไซด์ทำให้เกิดปฏิกิริยาการเลือกเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันได้ดี และมีการศึกษาเพิ่มเติมในเรื่องของโลหะทรานซิชันว่าทำให้เกิดปฏิกิริยาการเลือกเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันสูงขึ้น เพื่อเป็นการเพิ่มความสามารถในการเลือกเกิดปฏิกิริยาการเลือกเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน และจากคุณสมบัติของโคบอลต์ออกไซด์เมื่ออนุภาคมีขนาดเล็กส่งผลให้พื้นที่ผิวจำเพาะสูงและเพิ่มความสามารถในการต้านทานการเสื่อมสภาพในสภาวะที่มีน้ำโดยโคบอลต์ออกไซด์ต้องอยู่ในรูปแบบที่เหมาะสมด้วย ดังนั้นในโครงการงานวิศวกรรมเคมีจึงเลือกพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทโลหะออกไซด์ผสมระหว่าง คอปเปอร์ออกไซด์ (CuO) ซีเรียมออกไซด์ (CeO_2) ด้วยการเติมโคบอลต์ออกไซด์ (Co_3O_4) ในปริมาณต่างๆ เพื่อศึกษาความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสม ทั้งสำหรับปฏิกิริยาการเลือกเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันและปฏิกิริยาการเลือกเกิดปฏิกิริยาการเลือกเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันโดยตัวเร่งปฏิกิริยาถูกเตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม นอกจากนี้ยังศึกษาผลกระทบของก๊าซอื่นๆที่อยู่ในรีฟอร์มก๊าซต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา เพื่อเป็นข้อมูลในการนำไปใช้ในการผลิตก๊าซไฮโดรเจน จากสารประกอบไฮโดรคาร์บอนในการใช้งานระดับเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอนต่อไป

1.1 วัตถุประสงค์

วัตถุประสงค์หลักของโครงการวิจัย คือ การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ของโลหะทรานซิชัน ในการกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ในสภาวะที่มีก๊าซไฮโดรเจนมากเกินไป โดยมีวัตถุประสงค์ย่อย ดังนี้

- 1.ศึกษาผลกระทบของวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาต่อคุณสมบัติและความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยา
- 2.ศึกษาผลกระทบของปริมาณโลหะออกไซด์ต่อความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยา
- 3.ศึกษาผลกระทบของก๊าซชนิดต่างๆที่อยู่ในรีฟอร์มก๊าซต่อความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาศึกษา เพื่อก๊าซที่ได้สามารถนำไปใช้กับเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนต่อไป

4.ศึกษาสถานะในการเร่งปฏิกิริยา เช่น ความเร็วสเปซ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา ต่อความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยา เพื่อหาช่วงสภาวะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ได้หมด

1.2 ขอบเขตงานวิจัย

1. ศึกษาวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาของโลหะออกไซด์ผสมระหว่างคอปเปอร์ออกไซด์ ซีเรียมออกไซด์ และโคบอลต์ออกไซด์ ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม
2. ศึกษาความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาและการเลือกเกิดปฏิกิริยา คาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน
3. ศึกษาผลกระทบของการเติมโคบอลต์ออกไซด์และปริมาณโคบอลต์ออกไซด์ในโลหะออกไซด์ผสมคอปเปอร์ซีเรียมต่อความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยา โดยปริมาณโคบอลต์ออกไซด์ที่ใช้ คือ ร้อยละ 4 ร้อยละ 8 ร้อยละ 12 และร้อยละ 16 โดยน้ำหนัก โดยกำหนดให้ปริมาณคอปเปอร์ออกไซด์คงที่คือ ร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก
4. ศึกษาผลกระทบของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ น้ำ และคาร์บอนไดออกไซด์ร่วมกับน้ำ ต่อความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาการเลือกเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน
5. ศึกษาผลกระทบของปริมาณก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์และก๊าซออกซิเจนในสายป้อนต่อการเร่งปฏิกิริยา

1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. ทราบถึงความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จากวิธีการตกตะกอนร่วม
2. ทราบถึงผลกระทบและปริมาณโคบอลต์ออกไซด์ที่เหมาะสมต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา คาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน
3. ทราบถึงวิธีการใช้เครื่องมือที่เกี่ยวข้องกับการทดลองและการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา