

## บทที่ 2

### แนวความคิดและการวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในปัจจุบันมีการศึกษาค้นคว้าวิจัยและพัฒนาเกี่ยวกับแหล่งของพลังงานทดแทนเป็นที่สนใจอย่างกว้างขวาง หนึ่งในพลังงานทดแทนที่ได้รับความสนใจเป็นอย่างยิ่ง คือ ก๊าซไฮโดรเจน แม้ว่าธาตุไฮโดรเจนบนโลกนั้นมีอยู่มากมาย แต่อยู่ในรูปที่ไม่สามารถนำมาใช้งานได้ วิธีที่เป็นที่นิยมแพร่หลายในกระบวนการอุตสาหกรรมในการผลิตก๊าซไฮโดรเจน คือ กระบวนการรีฟอร์มมิ่งก๊าซธรรมชาติด้วยไอน้ำ (Steam Reforming) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้กันทั่วไปในอุตสาหกรรมการผลิตไฮโดรเจนจากปฏิกิริยา Reforming ของก๊าซธรรมชาตินั้นคือโลหะนิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินา ( $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ )<sup>[10, 11]</sup> อย่างไรก็ตามกระบวนการนี้ยังมีสิ่งที่ต้องได้รับการปรับปรุงและพัฒนาได้แก่ อุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยานั้นสูง จึงไม่เหมาะกับการนำไปประยุกต์ใช้กับเครื่องยนต์อีกทั้งยังเป็นการสิ้นเปลืองพลังงานเป็นอย่างมาก อีกประการหนึ่งคือตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้มีอายุการใช้งานสั้นเนื่องจากเกิดการคาร์บอน (Coke Deposition) บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาส่งผลให้ประสิทธิภาพของกระบวนการผลิตลดลงอย่างรวดเร็ว ด้วยเหตุนี้เองจึงมีงานวิจัยในเรื่องการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้สำหรับกระบวนการ Steam Reforming เป็นจำนวนมาก ในปีพ.ศ.2550 Parizotto และคณะ<sup>[12]</sup> ทำการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินา ซึ่งได้เติมโลหะเงินลงไปบนตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีการฝังตัวเปียกแบบร่วม (Co-impregnation) มีปริมาณโลหะนิกเกิล 5-15% และ โลหะเงิน 0.1-0.6% โดยน้ำหนัก จากผลการทดลองสรุปได้ว่าเมื่อเติมโลหะเงินลงไปในตัวเร่งปฏิกิริยาในปริมาณที่มากกว่า 0.3% ส่งผลให้สามารถต้านทานการเกิดคาร์บอนได้หรือทำให้อัตราการเกิดคาร์บอน (carbon formation) ลดลง เนื่องจากโลหะเงินจะทำให้คุณสมบัติของพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลเปลี่ยนแปลงไปในทางที่ดีขึ้น และในปีเดียวกัน Seo และคณะ<sup>[13]</sup> ใช้ตัวรองรับเป็นซีโรเจล (Xerogel) แทนอะลูมินาและใช้นิกเกิล พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวและความคงทนสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินาที่ใช้กันโดยทั่วไป เนื่องจากพื้นผิวของตัวรองรับซีโรเจลมีหมู่ไฮดรอกซิลอยู่หนาแน่นจึงช่วยให้เกิดการกระจายตัวของโลหะนิกเกิลเพิ่มสูงขึ้น อีกทั้งยังเกิดการก่อดวงของเฟสนิกเกิลอะลูมิเนียมส่งผลให้ความสามารถในการรีดิวซ์เพิ่มขึ้น ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้จะให้ค่าการผลิตเชื้อเพลิงไฮโดรเจนประมาณ 70% จากที่กล่าวมาข้างต้นเป็นการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งก๊าซธรรมชาติด้วยไอน้ำ นอกจากนี้ยังมีเชื้อเพลิงอีกหลายชนิดที่ใช้ในการเป็นสารตั้งต้นผ่านกระบวนการ steam reforming เช่น แก๊สโซลีน น้ำมันดีเซล ถ่านหิน เป็นต้น อย่างไรก็ตามหากเปลี่ยนสารตั้งต้นจากก๊าซธรรมชาติเป็นเมทานอล ข้อดีของการใช้เมทานอลเป็นสารตั้งต้น<sup>[14]</sup> มีดังนี้

1. ให้ผลผลิตที่มีอัตราส่วนของไฮโดรเจนต่อคาร์บอนต่อโมลสูงสุด
2. สามารถเปลี่ยนเป็นเชื้อเพลิงไฮโดรเจนได้ที่อุณหภูมิค่อนข้างต่ำ (200-300 องศาเซลเซียส)
3. สามารถลดความเสี่ยงที่จะเกิดการก่อดวงของคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยาได้
4. สามารถผลิตได้จากแหล่งพลังงานทางเลือกอื่น ๆ ได้
5. เทคโนโลยีนี้สามารถพัฒนาให้เป็นการผลิตไฮโดรเจนในระดับอุตสาหกรรมได้

นอกจากนี้เมทานอลสามารถผลิตได้จากสารชีวภาพที่มีอยู่มากมายในประเทศไทยเป็นอีกแนวทางหนึ่งที่น่าสารชีวมวล (Biomass) มาใช้ให้เกิดประโยชน์สูงสุด และเป็นการลดอัตราการนำเข้าน้ำมันเชื้อเพลิงจากภายนอกประเทศ ด้วยเหตุนี้ทำให้เมทานอลเป็นตัวเลือกที่ดีเพื่อใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตเชื้อเพลิงไฮโดรเจนที่ป้อนให้กับเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอน อย่างไรก็ตาม กระบวนการผลิตที่จะนำมาซึ่งก๊าซไฮโดรเจนที่มีความบริสุทธิ์สูงที่สามารถนำมาประยุกต์ใช้กับเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอนนั้นจะต้องผ่านขั้นตอนต่าง ๆ ได้แก่ ปฏิกริยารวอเตอร์แก๊สชิฟต์ที่อุณหภูมิต่ำ (Low-Temperature Water Gas Shift) และปฏิกริยาการเลือกเกิดปฏิกริยาออกซิเดชันกับก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (Preferential CO Oxidation) ในส่วนของปฏิกริยารวอเตอร์แก๊สชิฟต์ที่อุณหภูมิต่ำนั้น ตัวเร่งปฏิกริยาที่ใช้ในอุตสาหกรรม คือ Cu/Zn/Al (Süd Chemie, Inc.) ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกริยาที่มีขายทั่วไปในท้องตลาดที่จะใช้ ในงานวิจัยนี้ แต่เนื่องจากข้อจำกัดทางด้านเทอร์โมไดนามิกส์และทางด้านจลนพลศาสตร์ทำให้กระบวนการรวอเตอร์แก๊สชิฟต์ไม่สามารถกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่มีอยู่ในเชื้อเพลิงของไฮโดรเจนให้หมดลงได้ ดังนั้นจึงต้องการหน่วยสนับสนุนอื่นอีก มีหลายกระบวนการที่พิสูจน์แล้วว่าสามารถลดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เหลืออยู่ในเชื้อเพลิงไฮโดรเจนที่มีอยู่ประมาณร้อยละ 1 ได้อย่างมีประสิทธิภาพ ได้แก่ Preferential CO oxidation (การเลือกเกิดปฏิกริยาออกซิเดชันกับก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์) จากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าปฏิกริยาการเลือกเกิดปฏิกริยาออกซิเดชันกับคาร์บอนมอนอกไซด์เป็นวิธีที่ง่าย สะดวกและประหยัดที่สุด ดังนั้นการพัฒนาตัวเร่งปฏิกริยาสำหรับปฏิกริยานี้ เช่น ตัวเร่งปฏิกริยา Pt, Ru และ Rh บนตัวรองรับเป็นอะลูมินา<sup>[15]</sup> Pt/A-type zeolite และ Pt/mordenite<sup>[16]</sup> Au/CeO<sub>2</sub><sup>[5]</sup> Au/ZnO<sup>[17]</sup> นอกจากนี้ยังมีการศึกษาปฏิกริยาของโลหะผสม AuPt/A-type zeolite<sup>[7]</sup> ในการช่วยให้ตัวเร่งปฏิกริยามีเสถียรภาพมากยิ่งขึ้น และการเพิ่มประสิทธิภาพของกระบวนการนี้สามารถทำได้โดยการเพิ่มเตาปฏิกริยารองอีกตัวหนึ่งซึ่งต่อแบบอนุกรมกับเตาปฏิกริยาแบบเดี่ยวโดยใช้ปริมาณของตัวเร่งปฏิกริยาและก๊าซออกซิเจนที่เท่ากันเมื่อเทียบกับการใช้เตาปฏิกริยาเพียงเตาเดียว Srinivas และ Gulari<sup>[18]</sup> ทำการทดลองโดยใช้เตาปฏิกริยาแบบคู่ร่วมต่อแบบอนุกรม ซึ่งใช้แพลทินัมบนตัวรองรับอะลูมินาเป็นตัวเร่งปฏิกริยา จากผลการทดลองพบว่าอัตราส่วนการป้อนก๊าซออกซิเจนให้เตาปฏิกริยาที่เหมาะสมอยู่ที่ 60:40 ซึ่งให้ค่าการเปลี่ยนแปลงของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์อยู่ที่ 99.88 เปอร์เซ็นต์และค่าการเลือกเกิดจำเพาะที่ 49.94 เปอร์เซ็นต์ โดยอุณหภูมิที่ใช้ในเตาปฏิกริยาดังกล่าวที่ 1 และตัวที่ 2 อยู่ที่ 230 องศาเซลเซียส และ 170 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ต่อมาในปี พ.ศ. 2551 อาภาณีและคณะ<sup>[19]</sup> ศึกษาผลของการพัฒนากระบวนการเลือกเกิดปฏิกริยาออกซิเดชันในเชื้อเพลิงไฮโดรเจนที่จำลองขึ้น โดยใช้เตาปฏิกริยาแบบคู่ร่วมบนตัวเร่งปฏิกริยาควบคู่ Au และ Pt บนตัวรองรับซีโอไลท์เอ ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าประสิทธิภาพของการกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ของเตาปฏิกริยาแบบคู่ร่วมเพิ่มขึ้นอย่างมากโดยใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกริยาและปริมาณก๊าซออกซิเจนที่เท่ากันเมื่อเปรียบเทียบกับการใช้เตาปฏิกริยาเพียงเตาเดียว เมื่อใช้เตาปฏิกริยาแบบคู่ร่วมให้ค่าการเลือกเกิดจำเพาะของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ประมาณร้อยละ 58 ซึ่งจะเป็นการลดอัตราการสูญเสียเชื้อเพลิงไฮโดรเจนเป็นอย่างมาก

ในปี พ.ศ.2548 Seo และคณะ<sup>[20]</sup> ศึกษาโดยการใช้เตาปฏิกริยาแบบคู่ร่วมกับการผลิตไฮโดรเจนเพื่อเป็นเชื้อเพลิงสำหรับเซลล์เชื้อเพลิง พบว่าเชื้อเพลิงไฮโดรเจนที่ออกมาจากกระบวนการ

นี้มีปริมาณของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์น้อยกว่า 10 ส่วนในล้านส่วน และมีเสถียรภาพดีมากตลอดช่วงเวลาการทดสอบเป็นเวลา 3 วัน ต่อมา Bowers และคณะ<sup>[21]</sup> ได้ออกแบบกระบวนการการผลิตเชื้อเพลิงไฮโดรเจนเพื่อประยุกต์ใช้ในการขับเคลื่อนยานพาหนะจากพลังงานทดแทนชนิดต่าง ๆ ได้แก่ น้ำมันแก๊สโซลีน เอทานอลและเมทานอล โดยผ่านกระบวนการออโต้เทอร์มอล (Auto-thermal) กระบวนการวอเตอร์แก๊สชิฟต์และกระบวนการการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ จากผลการทดลองพบว่า การใช้เมทานอลจะให้ประสิทธิภาพในการผลิตเชื้อเพลิงไฮโดรเจนสูงสุดและเกิดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์น้อยที่สุด และเมื่อผ่านหน่วยสนับสนุนต่าง ๆ จะสามารถกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ในเชื้อเพลิงไฮโดรเจนให้เหลือน้อยกว่า 100 ppm ได้ด้วย นอกจากนี้สามารถลดเวลาที่ใช้ในการเริ่มกระบวนการนี้ให้เหลือเพียง 4 นาทีเท่านั้น

จากการรวบรวมค้นคว้าข้อมูลของผลงานวิจัยที่ผ่านมา ในงานวิจัยนี้จึงได้มีการพัฒนากระบวนการผลิตเชื้อเพลิงไฮโดรเจนที่มีความบริสุทธิ์สูงจากเมทานอล ซึ่งประกอบด้วย 3 กระบวนการ ได้แก่ กระบวนการผลิตไฮโดรเจนจากปฏิกิริยาการเปลี่ยนเมทานอลด้วยไอน้ำโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ทั่วไปในอุตสาหกรรมคือ ShiftMax 240 กระบวนการกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เจือปนอยู่ในเชื้อเพลิงไฮโดรเจนเริ่มต้นด้วยปฏิกิริยาอวอเตอร์แก๊สชิฟต์ที่อุณหภูมิต่ำโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในห้องตลาด สุดท้ายเป็นกระบวนการกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เหลือด้วยปฏิกิริยาการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมในห้องปฏิบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา Au บนตัวรองรับ ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ในเตาปฏิกรณ์แบบคู่ร่วม เนื่องจากมีการศึกษาในเบื้องต้นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาในช่วงอุณหภูมิที่ต่ำเหมาะสมกับการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง และให้ค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ค่อนข้างสูงเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่น