

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้ค้นพบว่า CeO_2 สามารถนำไปใช้ประโยชน์ในกระบวนการรีฟอร์มมิ่งได้อย่างหลากหลายและมีประสิทธิภาพ ซึ่งจากผลการดำเนินงานทดลองพบว่าการใช้สาร CeO_2 เป็นตัวรองรับ (Support) และสารเติมแต่ง (Promoter) สามารถช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการผลิตไฮโดรเจนได้เป็นอย่างดีทั้งในแง่เสถียรภาพและศักยภาพเมื่อเปรียบเทียบกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทั่วไปเช่น $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [1,2,3,4] สาเหตุดังกล่าวเนื่องมาจากสาร CeO_2 มีคุณสมบัติรีดออกซ์สูงมากดังนั้นระหว่างกระบวนการรีฟอร์มมิ่งนอกจากปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยานี้แล้วจะเกิดปฏิกิริยารีดออกซ์ระหว่างสารไฮโดรคาร์บอนและออกซิเจน (lattice oxygen) บนผิวของ CeO_2 ขึ้นด้วย และในบรรดาปฏิกิริยารีดออกซ์เหล่านั้น ปฏิกิริยารีดออกซ์ของมีเทนและคาร์บอนมอนอกไซด์กับออกซิเจนบนผิวของ CeO_2 ($\text{CH}_4 + \text{O}_x = \text{CO} + \text{H}_2 + \text{O}_{x-1}$ และ $\text{CO} + \text{O}_x = \text{CO}_2 + \text{O}_{x-1}$) จะช่วยป้องกันการเกิดการฟอร์มตัวของคาร์บอนที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาจากกระบวนการสลายตัวของมีเทน ($\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$) และกระบวนการ ($2\text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$) ซึ่งเป็นปฏิกิริยาหลักที่ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพโดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อมีปริมาณของสารออกซิแดนซ์เช่น น้ำหรือคาร์บอนไดออกไซด์ในระบบต่ำ

นอกจากนั้นในงานวิจัยโครงการนี้ยังค้นพบว่า CeO_2 ที่เตรียมขึ้นให้มีอนุภาคระดับนาโนเมตรและมีพื้นที่ผิวสูงกว่าปรกติ (nanocomposite high surface area ceria) จะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีสำหรับกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยน้ำและคาร์บอนไดออกไซด์ของสารตั้งต้นชนิดต่างๆ เช่นมีเทน ก๊าซหุงต้ม (โพรเพน + บิวเทน) [5] เมทานอล [6] และเอทานอล [7,8] โดยจะสามารถผลิตไฮโดรเจนได้อย่างมีประสิทธิภาพในช่วงอุณหภูมิเดียวกับเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง [3] ซึ่งงานวิจัยในโครงการนี้ได้ทำการศึกษาจลศาสตร์ (Kinetics) ของกระบวนการรีฟอร์มมิ่งบนตัวเร่งปฏิกิริยา nanocomposite high surface area ceria อย่างละเอียดโดยการเปลี่ยนความเข้มข้นของสารตั้งต้นและตัวออกซิแดนซ์ชนิดต่างๆ ที่อุณหภูมิต่างๆ กัน ซึ่งจากการทดลองพบว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะแปรผันตามความเข้มข้นของสารไฮโดรคาร์บอนตั้งต้นแต่จะไม่ขึ้นกับความเข้มข้นของสารออกซิแดนซ์ ซึ่งจากการค้นพบดังกล่าวทำให้สามารถสรุปได้ว่ากลไกทางเคมี (Chemical Mechanism) ของการรีฟอร์มมิ่งสารตั้งต้นชนิดต่างๆ บนผิวของ nanocomposite high surface area ceria มีลักษณะใกล้เคียงกันคือการแตกสลายโมเลกุลของสารไฮโดรคาร์บอนอย่างช้าๆ ในขณะที่การออกซิเจน (lattice oxygen) บนผิวของ CeO_2 ที่ถูกใช้ไปในการทำปฏิกิริยากับสารไฮโดรคาร์บอนจะถูกแทนที่ได้อย่างรวดเร็วจากแหล่งของธาตุออกซิเจนที่มาจากภายนอกเช่น น้ำ และคาร์บอนไดออกไซด์

Abstract

Cerium Oxide or ceria (CeO_2) was found to be useful for the reforming processes. By applying this material as support and promoter, the catalyst provides significantly higher reforming reactivity and excellent resistance toward carbon deposition compared to conventional $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [1,2,3,4]. These enhancements are due to the high redox property of CeO_2 . During the reforming processes, in addition to the reaction on metallic catalyst surface, the redox reactions between the gaseous components in the system and the lattice oxygen (O_x) take place on ceria surface. Among these reactions, the rapid redox reactions of carbon compounds such as CH_4 , and CO with lattice oxygen ($\text{CH}_4 + \text{O}_x = \text{CO} + \text{H}_2 + \text{O}_{x-1}$ and $\text{CO} + \text{O}_x = \text{CO}_2 + \text{O}_{x-1}$) can prevent the formation of carbon species from the methane decomposition ($\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$) and Boudard reactions ($2\text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$) even at low inlet steam and carbon dioxide concentrations.

Surprisingly, nanocomposite high surface area ceria (CeO_2 (HSA)), synthesized by a surfactant-assisted approach, was observed to be an excellent catalyst for the reforming of methane, LPG [5], methanol [6], and ethanol [7,8] producing H_2 and CO under Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs) conditions [3]. Regarding the intrinsic reaction kinetics over CeO_2 (HSA), the reforming rate over this catalyst is proportional to the methane partial pressure and the operating temperature. Carbon dioxide presents weak positive impact on the methane conversion, whereas steam concentration seems to be independent of the rate. The adding of carbon monoxide and hydrogen inhibit the reforming rate. The activation energies and reforming rates under the same methane concentration for CeO_2 toward the dry reforming are almost equal to the steam reforming. This result suggests the similar reaction mechanisms for both the steam reforming and the dry reforming over CeO_2 ; i.e., the dry reforming rate is governed by the slow reaction of adsorbed methane, or surface hydrocarbon species, with oxygen in CeO_2 , and a rapid gas-solid reaction between CO_2 and CeO_2 to replenish the oxygen.

- [1] N. Laosiripojana, and S. Assabumrungrat, Methane steam reforming over $\text{Ni}/\text{Ce-ZrO}_2$ catalyst: Influences of Ce-ZrO_2 support on reactivity, resistance toward carbon formation, and intrinsic reaction kinetics, *Applied Catalysis A: General*, 290 (2005) 200-211

- [2] N. Laosiripojana, W. Sutthisripok, and S. Assabumrungrat, Synthesis gas production from dry reforming of methane over CeO_2 doped $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$: Influence of the doping ceria on the resistance toward carbon formation, **Chemical Engineering Journal**, 112 (2005) 13-22
- [3] N. Laosiripojana and S. Assabumrungrat, Catalytic Dry Reforming of Methane over High Surface Area Ceria, **Applied Catalysis B: Environmental**, 60 (2005) 109–118
- [4] N. Laosiripojana, W. Sangtongkitcharoen and S. Assabumrungrat, “Catalytic steam reforming ethane and propane over CeO_2 -doped $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ at SOFC temperature: Improvement of resistance toward carbon formation by the redox properties of doping CeO_2 ”, **Fuel**, 85 (2006) 323-332
- [5] N. Laosiripojana and S. Assabumrungrat, “Hydrogen production from the steam and autothermal reforming of LPG over high surface area ceria at SOFC temperature”, **Journal of Power Sources**, In Press
- [6] N. Laosiripojana and S. Assabumrungrat, “The effect of specific surface area on the activity of nano-scale ceria catalysts for methanol decomposition with and without steam at SOFC operating temperatures”, **Chemical Engineering Science**, In Press
- [7] N. Laosiripojana and S. Assabumrungrat, “Catalytic steam reforming of ethanol over high surface area CeO_2 : The role of CeO_2 as an internal pre-reforming catalyst”, **Applied Catalysis B: Environmental**, revised
- [8] N. Laosiripojana and S. Assabumrungrat, “Reactivity of high surface area CeO_2 synthesized by surfactant-assisted method to ethanol decomposition with and without steam”, Submitted to **Chemical Engineering Journal**