

Abstract

Hydrocarbons (i.e. CH₄, C₂H₄, C₂H₆, and C₃H₈) and oxyhydrocarbon (i.e. CH₃OH and C₂H₅OH) conversions with and without H₂O and CO₂ were studied over ceria-based materials prepared by precipitation and cationic surfactant-assisted methods with/without Zr doping with an aim to understand the relation between material specific surface area, oxygen storage capacity (OSC), hydrocarbon turnover rate, resistance toward carbon deposition, and rigorous kinetic dependencies.

High surface area CeO₂ and Ce-ZrO₂ prepared by cationic surfactant-assisted method provided significantly higher degree of OSC and turnover rates and greater resistance toward carbon deposition than Ce-ZrO₂ and CeO₂ from the conventional precipitation method. Importantly, the turnover rates (mol g_{cat}⁻¹ s⁻¹) per degree of OSC (mol_{Oxygen} g_{cat}⁻¹) were identical for all materials indicating the linear influence of OSC on the turnover rates. Nevertheless, the kinetic dependencies of all hydrocarbon conversions were unaffected by specific surface area, doping element, degree of OSC and reactions (i.e. H₂O reforming, CO₂ reforming and cracking). The turnover rates for all ceria-based materials, measured under the conditions undetectable carbon formation and corrected the net rates for approach to equilibrium, were proportional to all hydrocarbon partial pressures with the reaction order in the range of 0.50 ± 0.05. The rate was found independent of co-reactant partial pressures, whereas the presences of CO and H₂ inhibited the rate with the reaction orders in CO of -0.15 ± 0.03 and in H₂ of -0.30 ± 0.03. The activation energies for these reactions were in the same range of 145-155 kJ mol⁻¹. These kinetic dependencies were explained by a set of unifying redox mechanistic proposal, in which the sole kinetically relevant elementary step is the reaction of intermediate surface hydrocarbon species with the lattice oxygen (O_{O^x}), and that lattice oxygen is efficiently replenished by rapid surface reactions with oxygen source from either CO₂, H₂O, or even CH₃OH (in case of CH₃OH reaction); this fast step maintains the lattice oxygen (O_{O^x}) essentially unreduced during reactions.

Keywords: reforming, hydrogen, CeO₂, ethanol, methanol

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เกี่ยวข้องกับการศึกษากระบวนการแปรสภาพสารประกอบไฮโดรคาร์บอน เช่น มีเทน เอทีลีน อีเทน และโพรเพน รวมถึงสารจำพวกแอลกอฮอล์ เช่น เมทานอล และเอทานอล ไปเป็นก๊าซสังเคราะห์ ผ่านกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยน้ำและคาร์บอนไดออกไซด์ รวมถึงกระบวนการสลายตัวทางความร้อน บนตัวเร่งปฏิกิริยาจำพวกซีเรียมออกไซด์ ซึ่งเตรียมขึ้นโดยกระบวนการ precipitation และ cationic surfactant-assisted method โดยมีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเกิดปฏิกิริยา พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ความสามารถในการกักเก็บออกซิเจน ความต้านทานต่อการเสื่อมสภาพเนื่องจากการเกิดคาร์บอนที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา และคุณสมบัติเชิงจลศาสตร์

จากผลการศึกษาพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาจำพวกซีเรียมออกไซด์ ซึ่งเตรียมขึ้นโดยกระบวนการ cationic surfactant-assisted method จะให้พื้นที่ผิว และความสามารถในการกักเก็บออกซิเจนที่สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาจำพวกซีเรียมออกไซด์ ซึ่งเตรียมขึ้นโดยกระบวนการ precipitation มาก และส่งผลให้มีอัตราการเกิดปฏิกิริยาและความต้านทานต่อการเสื่อมสภาพดีกว่าอย่างชัดเจน อย่างไรก็ตามจากการศึกษาคุณสมบัติเชิงจลศาสตร์ของตัวเร่งปฏิกิริยาจำพวกซีเรียมออกไซด์พบว่าคุณสมบัติดังกล่าวไม่ขึ้นกับวิธีการเตรียม พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา และความสามารถในการกักเก็บออกซิเจน นอกจากนี้ยังพบว่าคุณสมบัติเชิงจลศาสตร์ของกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยน้ำ และกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยคาร์บอนไดออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาจำพวกซีเรียมออกไซด์มีลักษณะที่ใกล้เคียงกัน โดยค่าตัวแปรสำคัญที่ค้นพบคือ ค่า Reaction order ของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนทุกชนิดจะมีค่าอยู่ระหว่าง 0.50 ± 0.05 ส่วนความเข้มข้นของน้ำและคาร์บอนไดออกไซด์ไม่ส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยา (Reaction orders เท่ากับ 0) ส่วนการเติมคาร์บอนมอนอกไซด์ และไฮโดรเจน จะทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยามีค่าลดลง (Reaction order ของคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับ -0.15 ± 0.03 ส่วน Reaction order ของไฮโดรเจนเท่ากับ -0.30 ± 0.03) และพลังงานก่อกัมมันต์ของทั้งสองปฏิกิริยามีค่าอยู่ระหว่าง $145-155 \text{ kJ mol}^{-1}$ จากผลทั้งหมดดังที่ได้กล่าวมาทำให้สามารถอธิบายกลไกการเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งของตัวเร่งปฏิกิริยาจำพวกซีเรียมออกไซด์ได้ว่า ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นคือปฏิกิริยารีดอกซ์ โดยมี Rate determining step คือการการเกิดปฏิกิริยาระหว่างธาตุคาร์บอนที่ถูกดูดซับบนพื้นผิวกับออกซิเจนที่อยู่บนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาจำพวกซีเรียมออกไซด์ โดยออกซิเจนเหล่านี้จะถูกใช้ไปและเติมใหม่โดยใช้ออกซิเจนอะตอมของน้ำ หรือคาร์บอนไดออกไซด์ได้อย่างรวดเร็วและมีประสิทธิภาพ

คำสำคัญ รีฟอร์มมิ่ง ไฮโดรเจน ซีเรียมออกไซด์ เอทานอล เมทานอล