การรีฟอร์มมีเทนด้วยไอน้ำเพื่อเป็นแก๊สสังเคราะห์บนตัวเร่งปฏิกิริยาสารละลายของแข็งนิกเกิลแมกนีเซียมออกไซด์

นายวีระพงษ์ วิริยะปัญญา

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ หลักสูตรปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2545
ISBN 974-17-3015-2

STEAM REFORMING OF METHANE TO SYNTHETIC GAS ON $Ni_{0.03}Mg_{0.97}O$ SOLID SOLUTION CATALYST

Mr. Veerapong Viriyapanya

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science in Petrochemistry and Polymer Science
Program of Petrochemistry and Polymer Science
Faculty of Science
Chulalongkorn University
Academic Year 2002

ISBN 974-17-3015-2

Thesis Title	STEAM REFORMING OF METHANE TO SYNTHETIC GAS ON $Ni_{0.03}Mg_{0.97}O$ SOLID SOLUTION CATALYST
By	Mr. Veerapong Viriyapanya
Program	Petrochemistry and Polymer Science
Thesis Advisor	Associate Professor Tharapong Vitidsant, Ph.D.

Accepted by the Faculty of Science, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of the Requirements for the Master 's Degree

..... Dean of Faculty of Science
(Associate Professor Wanchai Phothiphichitr, Ph.D.)

THESIS COMMITTEE

..... Chairman
(Professor Pattarapan Prasassarakich, Ph.D.)

..... Thesis Advisor
(Associate Professor Tharapong Vitidsant, Ph.D.)

..... Member
(Associate Professor Thirasak Rirksomboon, Ph.D.)

..... Member
(Associate Professor Wimonrat Trakarnpruk, Ph.D.)

วีระพงษ์ วิริยะปัญญา: การรีฟอร์มมีเทนด้วยไอน้ำเพื่อเป็นแก๊สสังเคราะห์บนตัวเร่งปฏิกิริยาสารละลายของแข็งนิกเกิลแมกนีเซียมออกไซด์ (STEAM REFORMING OF METHANE TO SYNTHETIC GAS ON $Ni_{0.03}Mg_{0.97}O$ SOLID SOLUTION CATALYST) อ.ที่ปรึกษา: รศ.ดร. ธราพงษ์ วิทิตศานต์; 85 หน้า, ISBN 974-17-3015-2.

วัตถุประสงค์ของงานวิจัยนี้ คือการศึกษาจลนพลศาสตร์ของการรีฟอร์มมีเทนด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยาสารละลายของแข็งนิกเกิลแมกนีเซียมออกไซด์ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งทรงกระบอก ตัวเร่งปฏิกิริยารูปร่างทรงกลมที่มีพื้นที่จำเพาะ 22 ตารางเมตรต่อกรัม ความหนาแน่น 589.64 กิโลกรัมต่อลูกบาศก์เมตร ถูกบรรจุในเครื่องปฏิกรณ์ทรงกระบอกขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 3 เซนติเมตร สูง 66 เซนติเมตร นอกจากนี้ยังศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิ อัตราส่วนของ H_2O/CH_4 อัตราการป้อนของแก๊สมีเทน อัตราการป้อนของไอน้ำ และน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา ที่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงของแก๊สมีเทน และอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยา โดยพบว่าสมการอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาการรีฟอร์มด้วยไอน้ำในกรณีการใช้ไอน้ำที่มีปริมาณมากเกินพอให้อันดับปฏิกิริยาของแก๊สมีเทนเป็น 1 สำหรับการใช้ไอน้ำในปริมาณน้อยให้สมการอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาที่มีอันดับปฏิกิริยาของแก๊สมีเทนเป็น 1 และไอน้ำเป็น 0.5 นอกจากนี้ปฏิกิริยาการรีฟอร์มมีเทนด้วยไอน้ำเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่งของแก๊สมีเทนซึ่งอธิบายโดยแบบจำลองของ Langmuir – Hinshelwood และปฏิกิริยาเคมีเป็นขั้นตอนในการควบคุมอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยา เมื่อเปรียบเทียบข้อมูลการทดลองกับสมดุลทางเทอร์โมไดนามิกส์พบว่าสอดคล้องกัน โดยมีแบบจำลองของปฏิกิริยาทางเทอร์โมไดนามิกส์ คือปฏิกิริยาการรีฟอร์มมีเทนด้วยไอน้ำ และปฏิกิริยาวอเตอร์ – แก๊สชิฟท์

หลักสูตร ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ ลายมือชื่อนิสิต.....

สาขาวิชา ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....

ปีการศึกษา 2545 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....-.....

437 24201 23: MAJOR PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE
KEY WORD: METHANE STEAM REFORMING / SYNTHESIS GAS / WATER-GAS SHIFT / SOLID SOLUTION CATALYST

VEERAPONG VIRIYAPANYA: STEAM REFORMING OF METHANE TO SYNTHETIC GAS ON $Ni_{0.03}Mg_{0.97}O$ SOLID SOLUTION CATALYST THESIS ADVISOR: ASSOC. PROF. THARAPONG VITIDSANT, Ph.D., 85 pp. ISBN 974-17-3015-2.

The objective of this research was to study the kinetics of methane steam reforming on $Ni_{0.03}Mg_{0.97}O$ solid solution catalyst in fixed bed cylindrical reactor. The spherical catalyst of 22 m^2/g specific area and 589.64 kg/m^3 density were packed in cylindrical reactor of 3 cm. diameter and 66 cm. long. The effect of temperature, H_2O/CH_4 ratio, methane feed rate, steam feed rate and catalyst weight on methane conversion and reaction rate was investigated. The rate equation of steam reforming in case of excess steam was expressed in first order of methane. Non-excess steam showed the rate equation of reaction, which was expressed in order of 1 for methane and 0.5 for steam. The methane steam reforming was first order of methane explained by Langmuir – Hinshelwood model and the chemical reaction was controlling step of reaction rate. Comparison of the experimental data with thermodynamics equilibrium was consistent. The thermodynamics model of reaction could be proposed in methane steam reforming and water - gas shift reactions.

Program Petrochemistry and Polymer Science Student's signature.....
Field of Study Petrochemistry and Polymer Science Advisor's signature.....
Academic year 2002 Co-advisor's signature.....

ACKNOWLEDGEMENT

The author would like to express sincere thanks to many people who has participated and supported him during the course of study, in particular his advisor, Associate Professor Tharapong Vitidsant, Ph.D., for the encouraging guidance, supervision and helpful suggestion throughout this research. In addition, he is also grateful to Professor Pattarapan Prasassarakich, Ph.D., Associate Professor Thirasak Rirksomboon, Ph.D., and Associate Professor Wimonrat Trakarnpruk, Ph.D. for serving as chairman and members of the thesis committee, respectively, and for their valuable comments.

The author is also thankful for research financial supports from Chulalongkorn University and Scientific and Technological Research Equipment Center, Chulalongkorn University for their help to determine percent by weight of carbon by CHNS/O Analyzer in the catalyst characterization.

Gratitude is expressed towards everyone, whose names are not mentioned here, who has contributed suggestions and support throughout this research. Finally, the author would like to express thankfulness to his family for their support and encouragement throughout the course.

CONTENTS

CONTENTS (Continued)

PAGE

CONTENTS (Continued)

PAGE

LIST OF TABLES

TABLE PAGE

LIST OF TABLES (Continued)

TABLE PAGE

LIST OF FIGURES

FIGURE PAGE

LIST OF FIGURES (Continued)

FIGURE PAGE

LIST OF ABBREVIATIONS

C_i	Concentration of component i
C_{as}^{s}	Concentration at outside particle surface (mole/m^3)
°C	Degree of Celsius
D_{eff}	Effective diffusivity (m^2/sec)
Ea	Activation energy (cal/mole)
F_{CH4}	Methane feed rate (mole/min)
FID	Flame ionization detector
°F	Degree of Fahrenheit
I.D	Inside diameter (cm.)
I-S	Chemisorption of component I at active sites of catalyst
k	Rate constant
k_i	Adsorption constant of component i
k_o	Frequency factor
k_s	Rate constant at surface of catalyst
k'_i	Desorption constant of component i
k'_s	Reverse rate constant at surface of catalyst
kPa	Kilo Pascal
K	Kelvin
K_i	Adsorption equilibrium constant of component i
Kp	Equilibrium constant
L	Pore length (m)
m	Order of reaction for methane (no unit)
MPa	Mega Pascal
n	Order of reaction for steam (no unit)
O.D	Outside diameter (cm.)
pA	Pico ampere
psig	Pound per square inch gauge
P_i	Partial pressure of component i (atm)
P_T	Total pressure (atm)
$(r_a)_{obs}$	Observed reaction rate (mole/kg * sec)
$r_{ads\ i}$	Adsorption rate of component i

LIST OF ABBREVIATIONS (Continued)

$r_{des\ i}$	Desorption rate of component i
r_{rls}	Rate limiting step (or rate determining step)
$-r_{CH4}$	Reaction rate of methane (mole/kg * min)
R	Gas constant (cal/mole * K)
S	Active sites of catalyst
SCCM	Standard cubic centimeters per minute
T	Temperature (K)
TCD	Thermal conductivity detector
wt. %	Percent by weight
W	Catalyst weight (kg)
ΔX_{CH4}	Methane conversion (no unit)
y_i	Mole fraction of component i (no unit)
Φ	Thiele modulus (no unit)
$(\rho_s)_{obs}$	Observed particle density (kg/m^3)
θ_i	Fraction of surface covered component i on the catalyst
θ_v	Fraction of no surface coverage on the catalyst (void fraction)