HYDROGEN PRODUCTION VIA METHANE PARTIAL OXIDATION OVER CERIA-NICKEL AND CERIA-ZIRCONIA-NICKEL MIXED-OXIDE CATALYSTS

Adinun Khamnetr

A Thesis Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements
for the Degree of Master of Science
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University
in Academic Partnership with
The University of Michigan, The University of Oklahoma,
and Case Western Reserve University and Institut Français du Pétrole
2009

Thesis Title:	Hydrogen Production via Methane Partial Oxidation over Ceria-Nickel and Ceria-Zirconia-Nickel Mixed-Oxide Catalysts
By:	Mr. Adinun Khamnetr
Program:	Petrochemical Technology
Thesis Advisors:	Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon
	Assoc. Prof. Vissanu Meeyoo
	Dr. Sitthipong Pengpanich

Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of Science.

.....College Dean

(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

Thesis Committee:

.....

(Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon)

.....

(Assoc. Prof. Vissanu Meeyoo)

.....

(Dr. Sitthipong Pengpanich)

.....

(Asst. Prof. Apanee Luengnaruemitchai)

.....

(Dr. Soipatta Soisuwan)

ABSTRACT

5071001063: Petrochemical Technology

Mr. Adinun Khamnetr: Hydrogen Production via Methane Partial Oxidation over Ceria-Nickel and Ceria-Zirconia-Nickel Mixed-Oxide Catalysts

Thesis Advisors: Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon, Assoc. Prof. Vissanu Meeyoo, Dr. Sitthipong Pengpanich

Keywords: Hydrogen production/ Methane/ Partial oxidation/ Ni/ Ceria/ Zirconia/ Carbon deposition

Hydrogen production via the partial oxidation of light hydrocarbons has received much attention in recent years due to the high demand for clean energy sources alleviating environmental problems. An alternative means of producing hydrogen from methane partial oxidation (MPO) over different types of catalysts has been investigated by a number of research groups. However, carbon deposition on a catalyst bed, resulting in deteriorating its kinetics, is observed as a major cause of catalyst deactivation. In order to find alternative catalyst that can be more tolerant to carbon deposition, $(Ce_{0.75}Zr_{0.25})_{2.14}Ni_{0.86}O_3$ and $Ce_{2.14}Ni_{0.86}O_3$ mixed oxide catalysts were investigated for MPO over the temperature range of 400–800°C at atmospheric pressure. The catalysts were prepared by the co-impregnation method and characterized by X-ray diffraction (XRD) analysis, BET surface area measurement, H_2 chemisorption, temperature programmed reduction (TPR) and oxidation (TPO), and transmission electron microscopy (TEM). The XRD results showed that the reduction of the oxides proceeds through the formation of intermediate species to obtain Ni^0 and CeO_2. Under the reaction conditions, both $(Ce_{0.75}Zr_{0.25})_{2.14}Ni_{0.86}O_3$ and $Ce_{2.14}Ni_{0.86}O_3$ catalysts were active at temperatures above 650°C. Among the catalysts tested, the $(Ce_{0.75}Zr_{0.25})_{2.14}Ni_{0.86}O_3$ catalyst calcined at 700°C exhibited better catalytic activity and stability for methane partial oxidation.

บทคัดย่อ

อดินันท์ คำเนตร : การผลิตไฮโดรเจนจากปฏิกิริยาออกซิเดชันบางส่วนของมีเทนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิเกิลบนซีเรียและนิเกิลบนซีเรีย-เซอร์โคเนีย (Hydrogen Production via Methane Partial Oxidation over Ceria-Nickel and Ceria-Zirconia-Nickel Mixed-Oxide Catalysts) อ. ที่ปรึกษา : รศ.ดร. ธีรศักดิ์ ฤกษ์สมบูรณ์ รศ.ดร. วิษณุ มีอยู่ ดร. สิทธิพงษ์ เพ็งพานิช

กระบวนการผลิตไฮโดรเจนจากปฏิกิริยาออกซิเดชันบางส่วนของสารไฮโดรคาร์บอนเบาได้รับความสนใจอย่างมากในปัจจุบันเนื่องจากมีความต้องการพลังงานสะอาดที่สามารถลดปัญหามลพิษที่ปล่อยสู่สิ่งแวดล้อม กระบวนการผลิตไฮโรเจนจากปฏิกิริยาออกวิเดชันบางส่วนของมีเทนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาได้รับความสนใจศึกษาและพัฒนาจากหลากหลายกลุ่มงานวิจัย อย่างไรก็ตามปัญหาสำคัญของกระบวนการนี้ คือ เกิดการสะสมของคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งเป็นผลทำให้ความสามารถในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง ดังนั้นในการวิจัยจึงทำการศึกษาและปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถลดการสะสมของคาร์บอนเพื่อใช้ในการผลิตไฮโดรเจนจากปฏิกิริยาออกซิเดชันบางส่วนของมีเทนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิเกิลบนซีเรียและนิเกิลบนซีเรีย-เซอร์โคเนียในช่วงอุณหภูมิ 400 ถึง 800 องศาเซลเซียส ที่ความดันบรรยากาศ โดยใช้วิธีตกตะกอนร่วม (co-impregnation method) เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาและศึกษาลักษณะเฉพาะ (characterization) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธี XRD, BET, H_2 chemisorption, TPR, TPO และ TEM จากการศึกษาพบว่าแก๊สไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนออกไซด์เกิดที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียสขึ้นไป อีกทั้งพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิเกิลบนซีเรีย-เซอร์โคเนียเผา (calcination) ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียสแสดงกัมมันตภาพ (activity) และเสถียรภาพ (stability) ได้ดีในปฏิกิริยาออกซิเดชันบางส่วนของมีเทน

ACKNOWLEDGEMENTS

First of all, I would like to thanks my advisors, Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon, Assoc. Prof. Vissanu Meeyoo, and Dr. Sitthipong Pengpanich who given me a opportunity to study in this thesis and provided their knowledge, useful recommendations, comments and suggestions throughout my graduate studies.

I would like to thank The Petroleum and Petrochemical College (PPC), Center for Petroleum, Petrochemicals and Advanced Materials (PPAM), Chulalongkorn University as well as Centre for Advanced Materials and Environmental Research (CAMER), Mahanakorn University of Technology for their financial support.

My sincere thanks go to Assist. Prof. Apanee Luengnaruemitchai and Dr. Soipatta Soisuwan for being my thesis committee and also give my appreciation to colleagues and staff members at PPC for their help.

Finally, I would like to express my sincere thanks to my parents, my family and my friends for their love, hearten and understanding.

TABLE OF CONTENTS

CHAPTER **PAGE**

LIST OF TABLES

LIST OF FIGURES

FIGURE **PAGE**