AUTOTHERMAL STEAM REFORMING OF ACETIC ACID: CATALYTIC ACTIVITY AND STABILITY OF $Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ CATALYST

Atsadang Traitangwong

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,
Case Western Reserve University, and Institut Français du Pétrole
2014

Thesis Title:	Autothermal Steam Reforming of Acetic acid: Catalytic Activity and Stability of $Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ catalyst
By:	Atsadang Traitangwong
Program:	Petroleum Technology
Thesis Advisors:	Assoc.Prof. Thirasak Rirksomboon
	Assoc.Prof. Vissanu Meeyoo

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)

.....

(Assoc.Prof. Pramoch Rangsunvigit)

.....

(Asst.Prof. Sitthiphong Pengpanich)

ABSTRACT

5573002063: Petroleum Technology

Mr. Atsadang Traitangwong: Autothermal Steam Reforming of Acetic acid: Catalytic Activity and Stability of $Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ Catalyst.

Thesis Advisors: Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon and Assoc. Prof. Vissanu Meeyoo 57 pp.

Keywords: Acetic acid/ Autothermal steam reforming/ Ni/ $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$/ Ceria/ Zirconia

Autothermal steam reforming of acetic acid was investigated over $Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ catalyst at atmospheric pressure with a gas hourly space velocity (GHSV) of 65,000 h^{-1}, using a continuous flow fixed-bed reactor by varying the oxygen-to-acetic acid ratio (0-0.4), oxygen-to-steam ratio (0.017-0.055), and temperature (550-700°C). $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ support was prepared via urea-hydrolysis (sol-gel technique) followed by Ni (15wt %) impregnation. The catalysts were characterized by BET, XRD, H_2-TPR, XRF, TEM, SEM and TPO techniques. The results showed that hydrogen yield decreased with increasing oxygen-to-acetic acid molar ratio due to the oxidation reaction but oxygen helped reduce some carbon formation. The hydrogen yield was increased with decreasing oxygen-to-steam molar ratio; which resulted from the water gas shift reaction. It was also found that the highest hydrogen yield and lowest C-C breakage conversion were attained at 650 °C. On stability testing found that autothermal steam reforming and steam reforming reaction exhibited similar deactivation trends but carbon deposition on the steam reforming reaction was found to be slightly greater than autothermal reforming

บทคัดย่อ

อัษฎางค์ ไตรตั้งวงศ์ : การรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำแบบอาศัยสมดุลความร้อนของกรดอะซิติก:การศึกษาความว่องไวในการเร่งปฏิกริยาและความเสถียรของตัวเร่งปฏิกริยานิกเกิลบนตัวรองรับซีเรียเซอร์โคเนีย (Autothermal Steam Reforming of Acetic acid: Catalytic Activity and Stability of $Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ Catalyst.) อ. ที่ปรึกษา : รศ.ดร. ธีรศักดิ์ ฤกษ์สมบูรณ์ และ รศ.ดร. วิษณุ มีอยู่ 57 หน้า

การรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำแบบอาศัยสมดุลความร้อนของกรดอะซิติกได้ทำบนตัวเร่ง $Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ที่ความดันบรรยากาศโดยมีเวลาในการทำปฏิกิริยา(GHSV)ที่ 65,000h^{-1}โดยใช้ถังปฏิกรณ์แบบคงที่ ทำการปรับอุณหภูมิในช่วง 550 – 700 องศาเซลเซียส อัตราส่วนระหว่างไอน้ำต่อออกซิเจนในช่วง 0.017-0.055 และอัตราส่วนระหว่างออกซิเจนต่อกรดอะซิติกในช่วง 0-0.4 ตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกริยาเตรียมโดยวิธีการโซลเจลโดยอาศัยปฏิกิริยาสลายตัวของยูเรีย การเติมนิกเกิลลงบนตัวรองรับทำโดยวิธีการทำให้ชุ่มโดยปริมาณโลหะนิเกิลคงที่ร้อยละ 15 ของน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา จากนั้นได้ศึกษาคุณลักษณะสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้โดยวิธี BET, H_2-TPR, SEM, XRD, XRF, และTPO ผลการศึกษาพบว่า ปริมาณไฮโดรเจนที่ได้ลดลงเมื่อทำการเพิ่มอัตราส่วนระหว่างไอน้ำต่อออกซิเจนเนื่องจากเกิดปฏิกริยาออกซิเดชันแต่ออกซิเจนสามารถช่วยลดปริมาณของคาร์บอนได้ ไฮโดรเจนที่ได้เพิ่มเมื่อลดอัตราส่วนระหว่างไอน้ำต่อออกซิเจนเนื่องจากเกิดปฏิกริยาปฏิกิริยาวอเตอร์ก๊าซชิป นอกจากนี้ยังให้ผลผลิตไฮโดรเจนมากที่สุดที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส ในการศึกษาความเสถียรของปฏิกริยาการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำแบบอาศัยสมดุลความร้อนและปฏิกริยาการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำพบว่าทั้ง 2 ปฏิกริยามีแนวโน้มการสูญเสียของผลิตภัณฑ์เท่าๆกันแต่ในปฏิกริยาการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำแบบอาศัยสมดุลความร้อนมีปริมาณคาร์บอนที่น้อยกว่า

ACKNOWLEDGEMENTS

First of all, I would like to thank my advisors Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon and Assoc. Prof. Vissanu Meeyoo for encouragement, useful recommendations and kindly support.

My sincere thanks go to Asst. Prof. Pramoch Rangsunvigit and Asst. Prof. Sitthipong Pengpanich for giving me their valuable suggestion and being my thesis committee.

I would like to give my appreciation to colleagues and staff members at PPC and MUT for their support and assistance and to my friends at PPC for encouragement and cheerfulness.

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

Finally, this thesis could have not been done without the financial supports and work places from the Petroleum and Petrochemical College; the Center of Excellence on Petrochemical, and Materials Technology, Thailand and Centre for Advanced Materials and Environmental Research, Mahanakorn University of Technology, Thailand.

TABLE OF CONTENTS

CHAPTER PAGE

LIST OF TABLES

LIST OF FIGURES

FIGURE **PAGE**