

**METHANE PARTIAL OXIDATION OVER NiO-MgO/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂
MIXED OXIDE CATALYSTS**



Piyawat Pue-on

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

2011


Thesis Title: Methane Partial Oxidation over NiO-MgO/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂
Mixed Oxide Catalysts
By: Piyawat Pue-on
Program: Petrochemical Technology
Thesis Advisors: Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon
Assoc. Prof. Vissanu Meeyoo
Asst. Prof. Sitthiphong Pengpanich

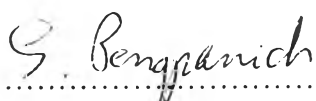
Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of Science.

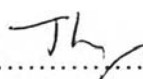

..... College Dean
(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

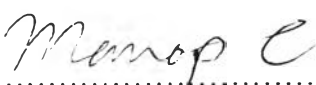
Thesis Committee:


.....
(Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon)


.....
(Assoc. Prof. Vissanu Meeyoo)


.....
(Asst. Prof. Sitthiphong Pengpanich)


.....
(Asst. Prof. Siriporn Jongpatiwut)


.....
(Asst. Prof. Manop Charoenchaitrakool)

ABSTRACT

5271026063: Petrochemical Technology Program

Mr. Piyawat Pue-on: Methane Partial Oxidation over NiO-MgO/

Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ Mixed Oxide Catalysts

Thesis Advisors: Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon, Assoc. Prof.

Vissanu Meeyoo, and Asst. Prof. Sitthiphong Pengpanich 59 pp.

Keywords: Hydrogen Production/ Methane/ Partial Oxidation/ Ni/ MgO/ Ceria/
Zirconia/ Carbon Deposition

Methane partial oxidation (MPO) is considered as an alternative method to produce hydrogen since it is an exothermic reaction with affording a suitable H₂/CO ratio of 2. However, carbon deposition on a catalyst is observed as a major cause of catalyst deactivation. In order to find suitable catalysts that can prevent the carbon deposition. NiO-MgO/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ (CZO) mixed oxide catalysts were prepared via the co-impregnation (C) and sequential incipient wetness impregnation (S) methods. The Ni loading was fixed at 15 wt% whereas MgO loading was varied from 5 to 15 wt%. The catalysts were characterized by BET surface area measurements, X-ray diffraction (XRD) analysis, H₂ chemisorption, temperature programmed reduction (TPR) and oxidation (TPO) techniques, and scanning electron microscopy (SEM). The catalysts were investigated for their catalytic activities and inhibition of carbon deposition on MPO in the temperature range of 400 to 800 °C at atmospheric pressure. The results revealed that the addition of Mg caused the light-off temperatures shifted to higher temperatures. This is because the Ni surface was partially covered with MgO, and the strong interaction between NiO and Ni-Mg mixed oxide solid solution over CZO support can lead to the difficulty in reducing NiO resulting in less catalytic activity. However, among the catalysts tested, the 15Ni5Mg/CZO (S) catalyst exhibited the highest catalytic stability for MPO with a prolong time on stream of 18 hours at 750 °C. Moreover, a better resistance to carbon deposition for such a catalyst was obtained due to its higher metallic Ni dispersion at higher temperature.

บทคัดย่อ

ปริญญ์ ผิวอ่อน : การผลิตไฮโดรเจนจากปฏิกิริยาออกซิเดชันบางส่วนของมีเทนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลออกไซด์-แมกนีเซียมออกไซด์บนซีเรีย-เซอร์โคเนีย (Methane Partial Oxidation over NiO-MgO/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ Mixed Oxide Catalysts) อ. ที่ปรึกษา : รศ.ดร. ชีรศักดิ์ ฤกษ์สมบูรณ์ รศ.ดร. วิษณุ มีอยู่ และผศ.ดร. สิทธิพงษ์ เฟื่องพานิช 59 หน้า

ในปัจจุบันการผลิตไฮโดรเจนจากปฏิกิริยาออกซิเดชันบางส่วนของมีเทนเป็นกระบวนการที่ได้รับความสนใจ เนื่องจากเป็นปฏิกิริยาคายความร้อนและสามารถผลิตไฮโดรเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ในอัตราส่วนเท่ากับสอง อย่างไรก็ตามปัญหาหลักที่สำคัญของกระบวนการนี้คือ การสะสมของคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งทำให้ความสามารถในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาและปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถลดการสะสมของคาร์บอนเพื่อใช้ในการผลิตไฮโดรเจนจากปฏิกิริยาออกซิเดชันบางส่วนของมีเทนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลออกไซด์-แมกนีเซียมออกไซด์บนซีเรีย-เซอร์โคเนีย (ตัวรองรับ) ซึ่งเตรียมโดยวิธีการทำให้ชุ่มแบบรวม และวิธีการทำให้ชุ่มแบบลำดับ โดยใช้ปริมาณโลหะนิกเกิลคงที่ร้อยละ 15 และปริมาณแมกนีเซียมออกไซด์ร้อยละ 5, 10 และ 15 ของน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา จากนั้นนำไปศึกษาลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธี BET, XRD, H₂ chemisorption, TPR, TPO และ SEM และศึกษาความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาในช่วงอุณหภูมิ 400 ถึง 800 องศาเซลเซียส ที่ความดันบรรยากาศ จากการศึกษาพบว่าเมื่อเติมแมกนีเซียมออกไซด์มากขึ้น ปฏิกิริยาออกซิเดชันบางส่วนของมีเทนเริ่มเกิดที่อุณหภูมิสูงขึ้น เนื่องจากพื้นที่ผิวของนิกเกิลบางส่วนถูกปกคลุมด้วยแมกนีเซียมออกไซด์และเกิดการเกาะตัวกันอย่างแน่นหนาระหว่างนิกเกิลออกไซด์-แมกนีเซียมออกไซด์บนตัวรองรับทำให้นิกเกิลออกไซด์ถูกเปลี่ยนให้อยู่ในสถานะที่ถูกกระตุ้นได้ยาก ส่งผลให้ความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาลดลง อย่างไรก็ตามพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลออกไซด์-แมกนีเซียมออกไซด์ (ร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก) บนตัวรองรับที่เตรียมโดยวิธีการทำให้ชุ่มแบบลำดับ มีความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาและเสถียรภาพดีที่สุดหลังจากทำปฏิกิริยาออกซิเดชันบางส่วนของมีเทนที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 18 ชั่วโมง นอกจากนี้ยังมีความสามารถในการต้านทานการเกิดคาร์บอนได้ดี เนื่องจากมีการกระจายตัวที่ดีของนิกเกิลที่อุณหภูมิสูง

ACKNOWLEDGEMENTS

First of all, I would like to thank my advisors, Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon, Assoc. Prof. Vissanu Meeyoo, and Asst. Prof. Sitthiphong Pengpanich who have given me an 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), The National Center of Excellence 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 contributions on partially financial support and work places.

My sincere thanks go to Asst. Prof. Siriporn Jongpatiwut and Asst. Prof. Manop Charoenchaitrakool for being my thesis committee and for giving me their valuable suggestions.

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

TABLE OF CONTENTS

	PAGE
Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	iv
Acknowledgements	v
Table of Contents	vi
List of Tables	viii
List of Figures	ix
CHAPTER	
I INTRODUCTION	1
II THEORETICAL BACKGROUND AND LITERATURE REVIEW	3
2.1 Background	3
2.1.1 Hydrogen	3
2.1.2 Processes for Hydrogen Production	4
2.2 Literature Review	8
2.2.1 Methane Partial Oxidation	8
III EXPERIMENTAL	18
3.1 Materials	18
3.1.1 Gases	18
3.1.2 Chemicals	18
3.2 Equipment	19
3.2.1 Catalyst Characterization	19
3.3 Methodology	21
3.3.1 Catalyst Preparation	21
3.3.2 Catalytic Activity Testing	22

CHAPTER	PAGE
IV RESULTS AND DISCUSSION	25
4.1 Catalyst Characterization	25
4.1.1 BET Surface Areas and Degrees of Metal Dispersion	25
4.1.2 Temperature-programmed Reduction by Hydrogen (H ₂ -TPR)	27
4.1.3 X-ray Diffraction (XRD)	29
4.1.4 Scanning Electron Microscopy (SEM)	30
4.2 Catalytic Activities for Methane Partial Oxidation	31
4.2.1 Catalytic Activity Tests	31
4.2.2 Carbon Deposition on Catalysts and Catalyst Stability	34
V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	41
5.1 Conclusions	41
5.2 Recommendations	41
REFERENCES	42
APPENDICES	47
Appendix A Experimental Data of Gas Calibration of GC-8A	47
Appendix B Experimental Data of Flow Meter Gas Calibration of Brooks 5850E Mass Flow Controllers	50
Appendix C Experimental Data of Catalytic Activity Tests for MPO	52
Appendix D Experimental Data of Stability Tests for MPO	56
CURRICULUM VITAE	59

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
4.1	BET surface areas and degrees of metal dispersion of the catalysts	26
4.2	The average NiO particle sizes of catalysts determined from XRD by Scherrer's equation	31
4.3	Carbon deposition amount measured by TPO over the catalysts after 18 hours of reaction at 750 °C and a CH ₄ /O ₂ ratio of 2	37
C1	Catalytic activity test of 15Ni/CZO catalyst	52
C2	Catalytic activity test of 15Ni5Mg/CZO (C) catalyst	52
C3	Catalytic activity test of 15Ni5Mg/CZO (S) catalyst	53
C4	Catalytic activity test of 15Ni10Mg/CZO (C) catalyst	53
C5	Catalytic activity test of 15Ni10Mg/CZO (S) catalyst	54
C6	Catalytic activity test of 15Ni15Mg/CZO (C) catalyst	54
C7	Catalytic activity test of 15Ni15Mg/CZO (S) catalyst	55
D1	Stability test of 15Ni/CZO catalyst	56
D2	Stability test of 15Ni5Mg/CZO (C) catalyst	57
D3	Stability test of 15Ni5Mg/CZO (S) catalyst	58

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 Thermodynamic representation of the partial oxidation of methane	7
2.2 Summary of methane conversion routes	9
3.1 Schematic of the experimental setup for methane partial oxidation	23
4.1 H ₂ -TPR profiles for the catalysts with a heating rate of 10°C min ⁻¹ , a reducing gas containing 5% hydrogen in argon with a flow rate of 50 ml min ⁻¹ : (a) CZO, (b) 15Ni5Mg/CZO (C), (c) 15Ni5Mg/CZO (S), (d) 15Ni10Mg/CZO (C), (e) 15Ni10Mg/CZO (S), (f) 15Ni15Mg/CZO (C), (g) 15Ni15Mg/CZO (S), and (h) 15Ni/CZO (Imp.)	28
4.2 XRD patterns for the NiO-MgO over the CZO: (a) CZO, (b) 15Ni/CZO (Imp.), (c) 15Ni5Mg/CZO (S), (d) 15Ni5Mg/CZO (C), (e) 15Ni10Mg/CZO (S), (f) 15Ni10Mg/CZO (C), (g) 15Ni15Mg/CZO (S), and (h) 15Ni15Mg/CZO (C)	29
4.3 SEM images (50000x magnification) of (a) 15Ni/CZO, (b) 15Ni5Mg/CZO (S), and (c) 15Ni5Mg/CZO (C) catalysts	30
4.4 Light-off temperatures (CH ₄ Conversion) over the catalysts investigated (CH ₄ /O ₂ ratio of 2:0, GHSV = 53000 h ⁻¹)	32
4.5 H ₂ Selectivity over the catalysts investigated (CH ₄ /O ₂ ratio of 2:0, GHSV = 53000 h ⁻¹)	33
4.6 CO Selectivity over the catalysts investigated (CH ₄ /O ₂ ratio of 2:0, GHSV = 53000 h ⁻¹)	33
4.7 TPO profiles of catalysts after reaction at 750 °C (CH ₄ /O ₂ of 2:0, GHSV = 53000 h ⁻¹) an oxidizing gas containing 2% oxygen in He with a flow rate of 40 ml/min: (a) 15Ni/CZO, (b) 15Ni5Mg/CZO (C), and (c) 15Ni5Mg/CZO (S)	34

FIGURE	PAGE
4.8 SEM images (5000x magnification) of filamentous carbon of (a) 15Ni/CZO, (b) 15Ni5Mg/CZO (C), and (c) 15Ni5Mg/CZO (S) spent catalysts after exposure to MPO reaction at 750 °C ($\text{CH}_4/\text{O}_2 = 2:0$, $\text{GHSV} = 53000 \text{ h}^{-1}$) for 18 h	35
4.9 SEM images (50000x magnification) of (a) 15Ni/CZO, (b) 15Ni5Mg/CZO (S), and (c) 15Ni5Mg/CZO (C) spent catalysts after exposure to MPO reaction at 750 °C ($\text{CH}_4/\text{O}_2 = 2:0$, $\text{GHSV} = 53000 \text{ h}^{-1}$) for 18 h	36
4.10 CH_4 conversion as a function of time over the catalysts investigated at 750 °C (CH_4/O_2 ratio of 2:0, $\text{GHSV} = 53000 \text{ h}^{-1}$)	38
4.11 H_2 Selectivity as a function of time over the catalysts investigated at 750 °C (CH_4/O_2 ratio of 2:0, $\text{GHSV} = 53000 \text{ h}^{-1}$)	39
4.12 CO and CO_2 selectivities as a function of time over the catalysts investigated at 750 °C (CH_4/O_2 ratio of 2:0, $\text{GHSV} = 53000 \text{ h}^{-1}$)	39
4.13 H_2/CO ratio as a function of time over the catalysts investigated at 750 °C (CH_4/O_2 ratio of 2:0, $\text{GHSV} = 53000 \text{ h}^{-1}$)	40
A1 Relationship between area and concentration of methane	47
A2 Relationship between area and concentration of oxygen	47
A3 Relationship between area and concentration of hydrogen	48
A4 Relationship between area and concentration of carbon monoxide	48
A5 Relationship between area and concentration of carbon dioxide	49
B1 Relationship between set point and flow rate of methane	50
B2 Relationship between set point and flow rate of air	50
B3 Relationship between set point and flow rate of helium	51