

**METHANE STEAM REFORMING USING Mn-PROMOTED
NICKEL/CERIA-ZICONIA MIXED OXIDE CATALYSTS**

Sethawut Thongkhong

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

2011

I 28374575

Thesis Title: Methane Steam Reforming using Mn-promoted Nickel/Ceria-Zirconia Mixed Oxide Catalysts
By: Setthawut Thongkhong
Program: Petrochemical 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.

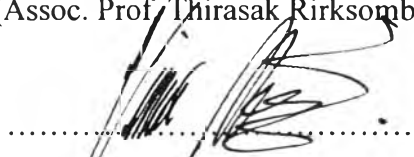


.....College Dean
(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

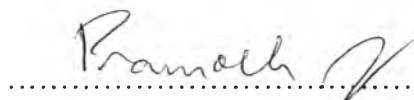
Thesis Committee:



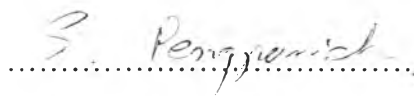
.....
(Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon)



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



.....
(Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit)



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

ABSTRACT

5271015063: Petrochemical Technology Program

Mr. Setthawut Thongkhong: Methane Steam Reforming using Mn-promoted Nickel/Ceria-Zirconia Mixed Oxide Catalysts

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

Prof. Vissanu Meeyoo 50 pp.

Keywords: Methane/ Steam Reforming/ Nickel/ Manganese/ Ceria/ Zirconia/
Carbon Deposition

Methane steam reforming (MSR) is a well-known process for converting natural gas into syngas, a mixture of H₂ and CO. Ni-based catalysts are typically employed in industry for this steam reforming reaction. However a major problem arisen is the rapid deactivation of catalyst due to coke deposition. CeO₂-ZrO₂ supports capable of oxidizing the deposited carbon have previously demonstrated improved stability, conversion, and hydrogen yield. Recently, manganese has been considered an interesting promoter affecting the performance and suppressing carbon deposition on nickel catalysts. Therefore, the role of manganese and nickel incorporated onto Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ mixed oxide catalysts prepared via the co- and multi-step incipient wetness impregnation methods was investigated in terms of activity, stability, and inhibition of carbon deposition on methane steam reforming. The catalytic activity for methane steam reforming was studied at 600 - 800°C under atmospheric pressure using a stoichiometric steam to methane ratio of 4:1 for 5 hours. The results showed that the addition of Mn enhanced the water gas shift reaction as demonstrated high hydrogen yield. 15Ni5Mn/CZO (S) exhibited the best activity and stability of MSR as a reducibility of less metal support interaction. Moreover, the multi-step incipient wetness impregnation method gave a better catalytic activity than those prepared via co-impregnation method under the same operating conditions.

บทคัดย่อ

เสถียร วุฒิ ทองคง : การผลิตไฮโดรเจนจากกระบวนการรีฟอร์มมิ่งของมีเทนด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล-แมงกานีสบนตัวรองรับซีเรีย-เซอร์โคเนีย (Methane Steam Refoming using Mn-promoted Nickel/Ceria-Zirconia Mixed Oxide Solid Solution Catalysts) อ. ที่ปรึกษา : รศ.ดร. ธีรศักดิ์ ฤกษ์สมบูรณ์ และ รศ.ดร. วิษณุ มีอยู่ 50 หน้า

กระบวนการรีฟอร์มมิ่งของมีเทนเป็นกระบวนการที่รู้จักกันดีสำหรับการเปลี่ยนก๊าซธรรมชาติเป็นก๊าซไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์ โดยปกติตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลได้นำมาใช้อุตสาหกรรมสำหรับกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำนี้ แต่ปัญหาสำคัญที่เกิดขึ้นคือ การเสื่อมความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาอย่างรวดเร็ว เนื่องจากการสะสมของคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้ความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นลดลงอย่างรวดเร็ว ได้มีงานวิจัยเกี่ยวกับการใช้ตัวรองรับซีเรีย-เซอร์โคเนียซึ่งมีความสามารถในการออกซิไดส์คาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยา และสามารถทำให้ความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นเสถียรสูงขึ้นสำหรับกระบวนการนี้ หลังจากนั้นได้มีการทดสอบประสิทธิภาพของแมงกานีสที่สามารถทำให้การสะสมของคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยานั้นลดลง ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงได้ทำการศึกษาและปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถลดการสะสมของคาร์บอนเพื่อใช้ในการผลิตไฮโดรเจนจากกระบวนการรีฟอร์มมิ่งของมีเทนด้วยไอน้ำโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล-แมงกานีสบนตัวรองรับซีเรีย-เซอร์โคเนีย โดยใช้วิธีการทำให้ชุ่มแบบร่วม (co-impregnation method) และวิธีการทำให้ชุ่มแบบลำดับ (sequential incipient wetness impregnation method) โดยใช้ปริมาณนิกเกิลร้อยละ 15 และแมงกานีสร้อยละ 0-15 ของน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาตามลำดับ ได้ศึกษาภายใต้เงื่อนไขที่อุณหภูมิ 600-800 องศาเซลเซียส และภายใต้ความดันบรรยากาศโดยใช้อัตราส่วนระหว่างไอน้ำต่อก๊าซมีเทนเท่ากับ 4:1 และ 3:1 เป็นเวลาต่อเนื่อง 5 ชั่วโมง ผลการศึกษาพบว่า การเพิ่มแมงกานีสปริมาณร้อยละ 5 โดยวิธีการทำให้ชุ่มแบบตามลำดับให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาและเสถียรภาพได้ดีที่สุด และวิธีการเตรียมตัวเร่งแบบทำให้ชุ่มตามลำดับวิธี (sequential incipient wetness impregnation method) ให้อัตราการเร่งปฏิกิริยาคิดว่าที่เตรียมได้โดยวิธีร่วมการทำให้ชุ่มภายใต้สภาพการทำงานเดียวกัน

ACKNOWLEDGEMENTS

First of all, I would like to thank my advisors, Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon and Assoc. Prof. Vissanu Meeyoo who gave 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 financial support.

I would like to thank my co-advisor, Assoc. Prof. Vissanu Meeyoo, and the thesis committee, Dr. Sitthipong Pengpanich and Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit. Their dedication and support is very much appreciated. I also would like to thank my senior, Somsak Thaicharoensutcharittham, for his assistance and support.

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	ix
List of Figures	xi
CHAPTER	
I INTRODUCTION	1
II THEORETICAL BACKGROUND AND LITERATURE REVIEW	3
2.1 Hydrogen Production Processes	3
2.2 Steam Reforming	4
2.3 Catalytic Steam Reforming of Methane	5
III EXPERIMENTAL	11
3.1 Materials	11
3.1.1 Gases	11
3.1.2 Chemicals	11
3.2 Equipment	12
3.2.1 Catalyst Characterization	12
3.3 Methodology	14
3.3.1 Catalyst Preparation	14
3.3.2 Catalytic Activity Testing	15
IV RESULTS AND DISCUSSION	18
4.1 Catalyst Characterization	18

CHAPTER	PAGE
4.1.1 BET Surface Areas and Degrees of Metal Dispersion	18
4.1.2 X-ray Diffraction (XRD)	20
4.1.3 Scanning Electron Microscopy (SEM)	21
4.1.4 Temperature-programmed Reduction by Hydrogen	22
4.2 Catalytic Activities on Methane Steam Reforming	26
4.2.1 Effect of Temperature	26
4.2.2 Effect of Steam to Carbon Ratio	32
4.3 Carbon Deposition on Spent Catalysts	34
V CONCLUSIONS AND RECCOMENDATIONS	37
5.1 Conclusions	37
5.2 Recommendations	37
REFERENCES	38
APPENDICES	38
Appendix A Experimental Data of Flow Meter Gas Calibration of Mass Flow Controllers	41
Appendix B Experimental Data of Gas Calibration of GC 8A equipped with a CTR I under He carrier	43
Appendix C Experimental Data of Gas Calibration of GC 8A equipped with a CTR I under Ar carrier	46
Appendix D Experimental Data of Catalytic Activity on MSR at 700°C, S/C = 4/1	48
Appendix E Experimental Data of Catalytic Activity on MSR at 800°C, S/C = 4/1	50
Appendix F Experimental Data of Catalytic Activity on MSR at 600°C, S/C = 4/1	52

CHAPTER	PAGE
Appendix G Experimental Data of Catalytic Activity on MSR at 600°C, S/C = 3/1	53
CURRICULUM VITAE	50

LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
4.1 BET surface areas and degrees of nickel dispersion of the catalysts	19
4.2 Amount of coke formation over catalysts after 6 h on MSR at 700°C and S/C ratio of 4/1 (GSHV = 42000 h ⁻¹)	35
4.3 Amount of coke formation over catalysts after 6 h on MSR at 600°C and S/C ratio of 3/1 (GSHV = 42000 h ⁻¹)	36
D1 Catalytic activity test over 15Ni/CZO catalyst on MSR at 700°C and S/C ratio = 4/1	48
D2 Catalytic activity test over 15Ni5Mn/CZO (C) catalyst on MSR at 700°C and S/C ratio = 4/1	48
D3 Catalytic activity test over 15Ni10Mn/CZO (C) catalyst on MSR at 700°C and S/C ratio = 4/1	48
D4 Catalytic activity test over 15Ni15Mn/CZO (C) catalyst on MSR at 700°C and S/C ratio = 4/1	49
D5 Catalytic activity test over 15Ni5Mn/CZO (S) catalyst on MSR at 700°C and S/C ratio = 4/1	49
D6 Catalytic activity test over 15Ni10Mn/CZO (S) catalyst on MSR at 700°C and S/C ratio = 4/1	49
D7 Catalytic activity test over 15Ni15Mn/CZO (S) catalyst on MSR at 700°C and S/C ratio = 4/1	49
E1 Catalytic activity test over 15Ni/CZO catalyst at 800°C on MSR at 800°C and S/C ratio = 4/1	50
E2 Catalytic activity test over 15Ni5Mn/CZO (C) catalyst at 800°C on MSR at 800°C and S/C ratio = 4/1	50
E3 Catalytic activity test over 15Ni10Mn/CZO (C) catalyst at 800°C on MSR at 800°C and S/C ratio = 4/1	50

TABLE	PAGE
E4 Catalytic activity test over 15Ni15Mn/CZO (C) catalyst at 800°C on MSR at 800°C and S/C ratio = 4/1	51
E5 Catalytic activity test over 15Ni5Mn/CZO (S) catalyst at 800°C on MSR at 800°C and S/C ratio = 4/1	51
E6 Catalytic activity test over 15Ni10Mn/CZO (S) catalyst at 800°C on MSR at 800°C and S/C ratio = 4/1	51
E7 Catalytic activity test over 15Ni15Mn/CZO (S) catalyst at 800°C on MSR at 800°C and S/C ratio = 4/1	51
F1 Catalytic activity test over 15Ni/CZO catalyst at 600°C on MSR at 800°C and S/C ratio = 4/1	52
F2 Catalytic activity test over 15Ni5Mn/CZO (C) catalyst at 600°C on MSR at 800°C and S/C ratio = 4/1	52
F3 Catalytic activity test over 15Ni5Mn/CZO (S) catalyst at 600°C on MSR at 800°C and S/C ratio = 4/1	52
G1 Catalytic activity test over 15Ni/CZO catalyst at 600°C on MSR at 800°C and S/C ratio = 3/1	53
G2 Catalytic activity test over 15Ni5Mn/CZO (C) catalyst at 600°C on MSR at 800°C and S/C ratio = 3/1	53
G3 Catalytic activity test over 15Ni5Mn/CZO (S) catalyst at 600°C on MSR at 800°C and S/C ratio = 3/1	53

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
2.1	The main alternative methods of hydrogen production from energy sources	3
3.1	Schematic of the experimental setup for methane steam refroming	16
4.1	XRD patterns for the catalysts: (a) CZO (b) 15Ni/CZO (c) 15Ni5Mn/CZO(C) (d) 15Ni15Mn/CZO(C) (e) 15Ni5Mn/CZO (S) (f) 15Ni15Mn/CZO (S)	20
4.2	SEM images of fresh catalysts; (a) 15Ni/CZO (b) 15Ni5Mn/CZO (C) (c) 15Ni5Mn/CZO (S)	21
4.3	H ₂ -TPR profiles of catalysts with heating rate of 10°C min ⁻¹ , a reducing gas containing 5% H ₂ in N ₂ with a flow rate of 20 ml min ⁻¹ : (a) CZO (b) 15Ni/CZO (c) 15Mn/CZO	23
4.4	H ₂ -TPR profiles of catalysts with heating rate of 10°C min ⁻¹ , a reducing gas containing 5% H ₂ in N ₂ with a flow rate of 20 ml min ⁻¹ ; (a) 15Ni/CZO (b) 15Mn/CZO (c) 15Ni5Mn/CZO (C) (d) 15Ni10Mn/CZO (C) (e) 15Ni15Mn/CZO (C)	24
4.5	H ₂ -TPR profiles of catalysts with heating rate of 10°C min ⁻¹ , a reducing gas containing 5% H ₂ in N ₂ with a flow rate of 20 ml min ⁻¹ ; (a) 15Ni/CZO (b) 15Mn/CZO (c) 15Ni5Mn/CZO (S) (d) 15Ni10Mn/CZO (S) (e) 15Ni15Mn/CZO (S)	25
4.6	CH ₄ conversion on MSR over Ni-Mn/CZO catalysts at 700°C and S/C ratio = 4/1 (GSHV = 42000 h ⁻¹)	28
4.7	H ₂ yield on MSR over Ni-Mn/CZO catalysts at 700°C and S/C ratio = 4/1 (GSHV = 42000 h ⁻¹)	28
4.8	CO selectivity and H ₂ /CO on MSR over Ni-Mn/CZO catalysts at 700°C, S/C ratio = 4/1, TOS = 3 h, GSHV = 42000 h ⁻¹); (a) Co-impregnation method (b) Multi-step impregnation method	29

FIGURE	PAGE
4.9 CH ₄ conversion on MSR over Ni-Mn/CZO catalysts at 800°C and S/C ratio = 4/1 (GSHV = 42000 h ⁻¹)	30
4.10 H ₂ yield on MSR over Ni-Mn/CZO catalysts at 800°C and S/C ratio = 4/1 (GSHV = 42000 h ⁻¹)	30
4.11 CO selectivity and H ₂ /CO on MSR over Ni-Mn/CZO catalysts at 800°C, S/C ratio = 4/1, TOS = 3 h, GSHV = 42000 h ⁻¹); (a) Co-impregnation method (b) Multi-step impregnation method	31
4.12 CH ₄ conversion on MSR over Ni-Mn/CZO catalysts at 600°C and S/C ratio = 4/1 (GSHV = 42000 h ⁻¹)	33
4.13 CH ₄ conversion on MSR over Ni-Mn/CZO catalysts at 600°C and S/C ratio = 3/1 (GSHV = 42000 h ⁻¹)	33
4.14 SEM images of spent catalysts after MSR reaction at 700°C and S/C ratio of 4/1; (a) Ni/CZO (b) 15Ni5Mn/CZO (C) (c) 15Ni5Mn/CZO (S)	35
4.15 SEM images of spent catalysts after MSR reaction at 600°C and S/C ratio of 3/1; (a) Ni/CZO (b) 15Ni5Mn/CZO (C) (c) 15Ni5Mn/CZO (S)	36
A1 Relationship between flow rate and set point of methane	41
A2 Relationship between flow rate and set point of DI water	41
A3 Relationship between flow rate and set point of carbon monoxide	42
A4 Relationship between flow rate and set point of carbon dioxide	42
B1 Relationship between Area and Concentration of Methane	43
B2 Relationship between area and concentration of hydrogen	43
B3 Relationship between area and concentration of carbon monoxide	44
B4 Relationship between area and concentration of carbon dioxide	44

FIGURE		PAGE
B5	Relationship between area and concentration of Argon	45
C1	Relationship Between Area and Concentration of Methane	46
C2	Relationship between area and concentration of hydrogen	46
C3	Relationship between area and concentration of carbon monoxide	47
C4	Relationship between area and concentration of carbon dioxide	47