HYDROGEN PRODUCTION VIA STEAM REFORMING OF METHANE OVER Ni-SUPPORTED NaY ZEOLITE CATLAYST

Ms. Orawan Chankam

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
2007

Thesis Title:	Hydrogen Production via Steam Reforming of Methane over Ni-Supported NaY Zeolite Catalysts.
By:	Ms. Orawan Chankam
Program:	Petrochemical Technology
Thesis Advisors:	Asst. Prof. Apanee Luengnaruemitchai
	Asst. Prof. Sirirat Jitkarnka

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

Nantaya Yanumet ..... College Director

(Assoc. Prof. Nantaya Yanumet)

Thesis Committee:

.....

(Asst. Prof. Apanee Luengnaruemitchai)

.....

(Asst. Prof. Sirirat Jitkarnka)

.....

(Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit)

.....

(Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon)

ABSTRACT

4871018063: Petrochemical Technology Program
Orawan Chankam: Hydrogen Production via Steam Reforming of Methane using Ni-Supported NaY Zeolite Catalysts.
Thesis Advisors: Asst.Prof. Apanee Luengnaruemitchai and Asst.Prof. Sirirat Jitkarnka 89 pp.
Keywords: Hydrogen/ Methane Reforming/ NaY/ Nickel/ Steam/ Zeolite

The development of steam reforming catalysts recently involves solving the risk of catalytic deactivation caused by carbon deposition and the sintering of metal crystallites. In this research, supported Ni catalysts were developed over NaY zeolite. The catalysts were prepared by two different methods; ion-exchange and incipient wetness impregnation. The catalytic reaction was performed at 700°C under atmospheric pressure with various steam/carbon ratios of 1, 1.5, and 2. The effect of metal loading was investigated in terms of carbon formation, activity and selectivity. XRD, TPR, TPO and SAA were applied for the catalyst characterization, which revealed that 11% Ni/NaY prepared by impregnation exhibited higher activity than the ion-exchanged catalyst with an initial methane conversion of 89.84% and hydrogen selectivity of 88.80%; however, the stability of the ion-exchanged catalyst was slightly higher than that of the impregnated catalyst. In addition, the product distribution of the catalyst was investigated in a bench-scale fuel processor utilizing natural gas as the H_2 carrier. The steam reformer generates a stable hydrogen content of approximately 83.59% with the undesired gas products concentration in the gas stream below 5% (dry basis).

บทคัดย่อ

อรวรรณ จันทร์คำ: การผลิตก๊าซไฮโดรเจนด้วยปฏิกิริยารีฟอร์มก๊าซมีเทนด้วยไอน้ำโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับซีโอไลท์ชนิดโซเดียมวาย (Hydrogen Production via Steam Reforming of Methane over Ni-Supported NaY Zeolite Catlaysts) อาจารย์ที่ปรึกษา : ผู้ช่วยศาสตราจารย์ อาภาณี เหลืองนฤมิตชัย และ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ศิริรัตน์ จิตการค้า 89 หน้า

ปัจจุบันการพัฒนาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาการรีฟอร์มด้วยไอน้ำมุ่งเน้นการหาแนวทางเพื่อแก้ไขข้อจำกัดในด้านการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาอันเนื่องมาจากสาเหตุต่างๆ ได้แก่ การเกิดสารคาร์บอน (Coke Formation) ปกคลุมพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา และปริมาณความร้อนสูงที่ใช้ในปฏิกิริยาส่งผลให้เกิดการสูญเสียพื้นผิวที่ว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา (Thermal Sintering) สำหรับงานวิจัยนี้ แสดงให้เห็นถึงผลการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับซีโอไลท์ชนิดโซเดียมวาย (Ni/NaY Zeolite) ซึ่งเตรียมขึ้นโดยวิธีการแลกเปลี่ยนไอออน (ion-exchange method) และวิธีการเตรียมแบบฝังเปียก (impregnation method) โดยทดสอบกระบวนการรีฟอร์มมีเทนด้วยไอน้ำกับตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวกระทำที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ภายใต้สภาวะความดันบรรยากาศ และมีการแปรเปลี่ยนสัดส่วนระหว่างไอน้ำและคาร์บอนเป็น 1:1 1.5:1 และ 2:1 ในขั้นต้นได้ทำการศึกษาผลของปริมาณโลหะบนตัวรองรับที่มีต่อการเกิดสารคาร์บอน ความว่องไวและความเลือกจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา สำหรับการวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาอาศัยเครื่องมือต่างๆ เช่น XRD, TPR, TPO และ SAA ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าปริมาณโลหะนิกเกิลบนตัวรองรับ 11 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักที่เตรียมโดยวิธีการฝังเปียก มีประสิทธิภาพมากที่สุดในการเร่งปฏิกิริยา โดยมีค่าการเปลี่ยนแปลงก๊าซมีเทนเริ่มต้นเท่ากับ 89.84 เปอร์เซ็นต์และความเลือกจำเพาะในการเกิดก๊าซไฮโดรเจน 88.80 เปอร์เซ็นต์ แต่สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นจากวิธีการแลกเปลี่ยนไอออนนั้นกลับให้ผลดีกว่าในด้านความมีเสถียรภาพ นอกจากนี้ยังได้ทำการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวกับชุดต้นแบบการผลิตไฮโดรเจน (Fuel Processor) โดยใช้ก๊าซธรรมชาติเป็นสารตั้งต้น ซึ่งหน่วยรีฟอร์มเมอร์ (steam reformer) สามารถผลิตก๊าซไฮโดรเจนได้ในปริมาณความเข้มข้น83.59 เปอร์เซ็นต์ โดยมีปริมาณความเข้มข้นของก๊าซอื่นๆปะปนมากับรีฟอ์มเมต (reformate) ต่ำกว่า 5 เปอร์เซ็นต์ (คิดเทียบจากก๊าซแห้ง)

ACKNOWLEDGEMENTS

Working on this thesis brings me about the great opportunities in any aspect including a lot of knowledge has been fulfilled.

At first, I would like to express my deep and sincere gratitude to my advisors: Assist. Prof. Apanee Luengnaruemitchai and Assist.Prof. Sirirat Jitkarnka for understanding, encouraging and any guidance. The wide vision and logical way of thinking have been of great value for me.

I would like to express sincerely appreciation to Assoc.Prof. Pramoch Rangsunvigit and Assoc.Prof. Thirasak Rirksomboon for being my thesis committee.

I warmly thank all faculties and staff at the PPC for knowledge, their valuable advice and friendly help. Further, I wish to thank my senior and all of my friends for their kindness of any help and all suggestions.

At last, but not least, I am proud to grant this accomplishment to my parents who are my inspiration to succeed this work. They always encourage and stand by me in anytime with the sympathy.

I am grateful for the scholarship and funding of the thesis work provided by the Petroleum and Petrochemical College and the National Excellence Center for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials, Thailand.

I am also grateful for the support from Department of Alternative energy Development and Efficiency (DADE) providing fund of bench-scale fuel processor.

TABLE OF CONTENTS

CHAPTER PAGE

LIST OF TABLES

LIST OF FIGURES

PAGE

PAGE

PAGE