

HYDROGEN PRODUCTION BY AUTOTHERMAL SYSTEM



Ms. Janit Pongpuak

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment 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

1999

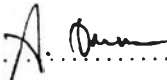
ISBN 974-331-891-7

119564902

119564902

Thesis Title : Hydrogen Production by Autothermal
System
By : Ms. Janit Pongpuak
Program : Petrochemical Technology
Thesis Advisors : Professor Johannes Schwank
Dr. Vissanu Meeyoo
Dr. Thirasak Rirksomboon

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


..... College Director
(Prof. Somchai Osuwan)

Thesis Committee:


.....
(Professor Johannes Schwank)

.....
(Dr. Vissanu Meeyoo)


.....
(Dr. Thirasak Rirksomboon)

ABSTRACT

##971017 : PETROCHEMICAL TECHNOLOGY PROGRAM

KEY WORDS : Autothermal System/ Steam reforming/ Ni-based
Catalyst/ Ceria/ Chromium

Janit Pongpuak: Hydrogen Production by Autothermal System: Prof. Johannes Schwank, Dr. Thirasak Rirkomboon and Dr. Vissanu Meeyoo 47 pp ISBN 974-331-891-7

The hydrogen production by autothermal system of iso-octane over NiCe/Al₂O₃ and NiCr/Al₂O₃ prepared by a co-impregnation method has been investigated under various process conditions. The effects of steam/carbon ratio, oxygen/carbon ratio and reaction temperature were studied on both catalysts. The catalysts were characterized by surface area measurement, SEM, XRD and temperature programmed reduction. The conversions of iso-octane are inhibited when the concentration of steam and oxygen increased. For the NiCe/Al₂O₃ catalyst, it was observed that the H₂/CO ratio of the products was substantially dependent on the steam/carbon ratio upon which increasing the concentration of steam increased such dependence. In contrast, the H₂/CO ratios were slightly affected by increasing oxygen concentrations. For the reactions carried on NiCr/Al₂O₃, both of steam/carbon and oxygen/carbon ratios have strong effects on the H₂/CO ratio. It was observed that the optimum O₂/C ratio and H₂O/C ratio are 0.5 and 2, respectively. Ce and Cr would be excellent promoters of steam reforming catalyst with autothermal system because not only they promote the autothermal reaction but also prevent and reduce the coke formation.

บทคัดย่อ

จณิษฐ์ พงษ์เผือก: การศึกษาการผลิตไฮโดรเจนโดยระบบความร้อนที่ได้ด้วยตัวเอง (Hydrogen Production by Autothermal System) อาจารย์ที่ปรึกษา: ศ. โจอานเนส ชววงค์, ดร. ธีรศักดิ์ ฤกษ์สมบูรณ์ และ ดร. วิษณุ มีอยู่ 47 หน้า ISBN 974-331-891-7

งานวิจัยนี้ศึกษาถึงการผลิตก๊าซไฮโดรเจนโดยระบบความร้อนที่ได้จากตัวเองของไอโซ ออกเทนโดยใช้ไนเกิลซึ่งมีซีเรียและโครเมียมเป็นตัวโปรโมเตอร์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ($\text{NiCe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ และ $\text{NiCr}/\text{Al}_2\text{O}_3$) ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองได้จากการเตรียมโดยวิธี co-impregnation การศึกษานี้ได้ศึกษาถึงผลของอัตราส่วนระหว่างไอน้ำและคาร์บอน อัตราส่วนระหว่างออกซิเจนและคาร์บอน และอุณหภูมิ ต่อตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสอง นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้จะถูกวิเคราะห์โดยวิธี BET เพื่อหาพื้นที่ของพื้นผิว, XRD, SEM และ Temperature Programmed Reduction. ในการศึกษาปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{NiCe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ พบว่าอัตราส่วนระหว่าง ไฮโดรเจนต่อคาร์บอนไดออกไซด์ (H_2/CO) จะขึ้นอยู่กับอัตราส่วนระหว่างไอน้ำต่อคาร์บอน โดยอัตราส่วนระหว่างไฮโดรเจนต่อคาร์บอนไดออกไซด์จะเพิ่มขึ้น เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของไอน้ำส่วนอัตราส่วนระหว่างออกซิเจนต่อคาร์บอนมีผลเพียงเล็กน้อยต่ออัตราส่วนระหว่างไฮโดรเจนต่อคาร์บอนไดออกไซด์ สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{NiCr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ อัตราส่วนระหว่างไอน้ำต่อคาร์บอนและ อัตราส่วนระหว่างออกซิเจนต่อคาร์บอนมีผลต่ออัตราส่วนระหว่างไฮโดรเจนต่อคาร์บอนไดออกไซด์ซึ่งอัตราส่วนทั้งสองจะให้ค่าอัตราส่วนสูงสุดของอัตราส่วนระหว่างไฮโดรเจนต่อคาร์บอนไดออกไซด์ ที่ 2.0 และ 0.5 ตามลำดับ จากการศึกษาโครเมียมและซีเรียก่อนข้างเป็นตัวโปรโมเตอร์ที่ดีในการผลิตไฮโดรเจนโดยระบบให้ความร้อนได้ด้วยตัวเอง เพราะนอกจากจะช่วยส่งเสริมการเกิดปฏิกิริยาแบบให้ความร้อนได้ด้วยตนเอง ยังช่วยยับยั้งและลดอัตราการเกิดคาร์บอนบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยา

ACKNOWLEDGMENTS

This work would not have been possible without the assistance of the following individuals and organizations.

First, the author is deeply indebted to Dr. Thirasak Rirksomboon and Dr. Vissanu Meeyoo for providing useful recommendations, creative comments, and encouragement throughout the course of her work.

Special thanks to all of the Petroleum and Petrochemical College's staff.

Finally, the author would like to take this opportunity to thank all her friends for their friendly help, cheerfulness, creative suggestions, and encouragement. The author had the most enjoyable time working with them all. The author is also greatly indebted to her parents and her family for their support, love, and understanding.

TABLE OF CONTENTS

	PAGE	
Title Page	i	
Abstract (in English)	iii	
Abstract (in Thai)	iv	
Acknowledgments	v	
Table of Contents	vi	
List of Tables	ix	
List of Figures	x	
CHAPTER		
I	INTRODUCTION	1
	1.1 Steam Reforming	1
	1.2 Carbon Deposition	5
II	BACKGROUND AND LITERATURE REVIEW	8
	2.1 Autothermal System	8
	2.2 Catalysts	10
	2.3 Addition of Sulfur	15
III	METHODOLOGY	16
	3.1 Materials	16
	3.2 Catalyst Preparation	16
	3.3 Characterization	17
	3.3.1 BET Surface Area	17
	3.3.2 X-ray Diffraction Methods	18

CHAPTER	PAGE
3.3.3 Thermogravimetric Analysis	19
3.3.4 Temperature-Programmed Reduction	20
3.4 Experimental Apparatus	20
3.4.1 Gas Mixing Section	20
3.4.2 Catalyst Reactor	22
3.4.3 Gas Analytical Instrument	22
3.5 Experimental Section	23
3.5.1 Light Off Temperature	23
3.5.2 The Effect of Steam / Carbon Ratio and Temperature	23
3.5.3 The Effect of Oxygen/Carbon Ratio and Temperature	24
3.5.4 The Effect of Promotor	24
3.5.5 The Effect Ceria loading	24
3.5.6 The Coke Formation	24
 IV RESULTS AND DISCUSSION	 25
4.1 Catalyst Characterization	25
4.1.1 BET Surface Area	25
4.1.2 Temperature-Programmed Reduction	26
4.1.3 X-ray Diffraction (XRD)	27
4.2 Light Off Temperature	29
4.2.1 The Effect of O ₂ /C Ratios on Light Off Temperature Over Ni-Cr Catalyst	29
4.2.2 The Effect of O ₂ /C Ratios on Light Off Temperature Over Ni-Ce Catalyst	31

CHAPTER		PAGE
	4.2.3 Light Off Temperature of Ni-Ce and Ni-Cr Catalyst	32
4.3	The Effect of Steam/Carbon Ratios	33
4.3.1	The Effect of Steam/Carbon Ratios over Ni-Cr Catalyst	33
4.3.2	The Effect of Steam/Carbon Ratios over Ni-Ce Catalyst	35
4.4	The Effect of Oxygen/Carbon Ratios	38
4.4.1	The Effect of Oxygen/Carbon Ratios over Ni-Cr Catalyst	38
4.4.2	The Effect of Oxygen/Carbon Ratios over Ni-Ce Catalyst	41
4.5	The Effect of Ce loading	43
4.6	The Coke Formation	46
V	CONCLUSION AND RECOMMENDATION	49
	REFERENCES	51
	CURRICULUM VITAE	54

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
4.1	BET Surface Areas of Catalysts Prepared	25
4.2	BET Surface Areas of Ni-Ce Catalysts	45

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
1.1	Sources of Production of Hydrogen	2
1.2	The Diagram of Hydrogen and Syngas Production	3
1.3	The Deactivation by Coke Formation in a Supported Metal Catalyst	5
2.1	Schematic of autothermal reformer	9
3.1	Schematic of the Experimental Apparatus	21
4.1	TPR Results of 15%Ni/Al ₂ O ₃ , 15%Ni5%Ce/Al ₂ O ₃ , and 15%Ni5%Cr/Al ₂ O ₃	26
4.2	XRD Patterns of Fresh Ni-Ce/Al ₂ O ₃ and Ni-Cr/Al ₂ O ₃ Catalysts	27
4.3	Effect of O ₂ /C on Light Off Temperature of Iso-octane over Ni-Cr Catalyst	29
4.4	Effect of O ₂ /C Ratios on Conversion of Iso-octane Oxidation at 650°C over Ni-Cr Catalyst	30
4.5	Effect of O ₂ /C on Light Off Temperature of Iso-octane over Ni-Ce Catalyst	31
4.6	Effect of O ₂ /C Ratios on Conversion of Iso-octane Oxidation at 650°C over Ni-Ce Catalyst	32
4.7	Light Off Temperature of Iso-octane over Ni-Cr and Ni-Ce Catalysts at O ₂ /C Ratios:1/1	32

FIGURE		PAGE
4.8	Effect of H ₂ O Ratio on H ₂ /CO of NiCr/Al ₂ O ₃ Catalyst	34
4.9	Effect of H ₂ O Ratio on CO Selectivity of NiCr/Al ₂ O ₃ Catalyst	34
4.10	Effect of H ₂ O Ratio on Conversion of Iso-octane of NiCr/Al ₂ O ₃ Catalyst	35
4.11	Effect of H ₂ O/C Ratio on H ₂ /CO Ratio of NiCe/Al ₂ O ₃ Catalyst	36
4.12	Effect of H ₂ O Ratio on CO Selectivity (%) of Iso-octane of NiCe/Al ₂ O ₃ Catalyst	36
4.13	Effect of H ₂ O Ratio on Conversion of Iso-octane of NiCe/Al ₂ O ₃ Catalyst	38
4.14	Effect of O ₂ /C Ratio on H ₂ /CO Ratio of NiCr/Al ₂ O ₃ Catalyst	39
4.15	Effect of O ₂ Ratio on CO Selectivity (%) of Iso-octane of NiCr/Al ₂ O ₃ Catalyst	39
4.16	Effect of O ₂ /C Ratio on Conversion of Iso-octane of NiCr/Al ₂ O ₃ Catalyst	40
4.17	Effect of O ₂ /C Ratio on H ₂ /CO Ratio of NiCe/Al ₂ O ₃ Catalyst	42
4.18	Effect of O ₂ Ratio on CO Selectivity (%) of Iso-octane of NiCe/Al ₂ O ₃ Catalyst	42
4.19	Effect of O ₂ /C Ratio on Conversion of Iso-octane of NiCe/Al ₂ O ₃ Catalyst	43
4.20	Effect of Ce Loading on H ₂ /CO ratio at 650°C. O ₂ /C:0.5, H ₂ O/C:2; 5%Ni15%Ce/Al ₂ O ₃ , 10%Ni10%Ce/Al ₂ O ₃ , and 5%Ni15%Ce/Al ₂ O ₃	43

FIGURE		PAGE
4.21	Effect of Ce Loading on Conversion at 650°C. $O_2/C:0.5$, $H_2O/C:2$; 5%Ni15%Ce/ Al_2O_3 , 10%Ni10%Ce/ Al_2O_3 , and 5%Ni15%Ce/ Al_2O_3	44
4.22	Effect of Ce Loading on Selectivity at 650°C. $O_2/C:0.5$, $H_2O/C:2$; 5%Ni15%Ce/ Al_2O_3 , 10%Ni10%Ce/ Al_2O_3 , and 5%Ni15%Ce/ Al_2O_3	44
4.23	TPR Profiles of 5%Ni15%Ce/ Al_2O_3 , 10%Ni10%Ce/ Al_2O_3 , and 15%Ni5%Ce/ Al_2O_3	45
4.24	SEM Pictures of Fresh 15%Ni 5%Cr/ Al_2O_3 (a) and Used 15%Ni 5%Cr/ Al_2O_3 (b)	47
4.25	SEM Pictures of Fresh 15%Ni 5%Ce/ Al_2O_3 (a) and Used 15%Ni 5%Ce/ Al_2O_3 (b)	48