CATALYTIC TAR REMOVAL BY Ni SUPPORTED ON CeO_2-ZrO_2 BASED CATALYSTS

Asawin Bampenrat

A Dissertation Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements
for the Degree of Doctor of Philosophy
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

Thesis Title:	Catalytic Tar Removal by Ni Supported on CeO_2-ZrO_2 Based Catalysts
By:	Asawin Bampenrat
Program:	Petrochemical Technology
Thesis Advisors:	Assoc. Prof. Pramoch Rungsunvigit
	Prof. Johannes W. Schwank
	Assoc. Prof. Vissanu Meeyoo
	Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon
	Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan

Accepted by The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Doctor of Philosophy.

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

Thesis Committee:

.....	.....
(Prof. Somchai Osuwan)	(Assoc. Prof. Pramoch Rungsunvigit)
.....	.....
(Prof. Johannes W. Schwank)	(Assoc. Prof. Vissanu Meeyoo)
.....	.....
(Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon)	(Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan)
.....	.....
(Asst. Prof. Siriporn Jongpatiwut)	(Assoc. Prof. Metta Charoenpanich)

ABSTRACT

4781001063: Petroleum Technology Program
Asawin Bampenrat: Catalytic Tar Removal by Ni Supported on CeO_2-ZrO_2 Based Catalysts
Thesis Advisors: Assoc. Prof. Pramoch Rungsunvigit, Prof. Johannes W. Schwank, Assoc. Prof. Vissanu Meeyoo, Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon, Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan 124 pp.
Keywords: Tar removal/ Benzene/ Toluene/ Naphthalene / Oxidation/ Steam reforming/ Nickel/ Ce_2-ZrO_2/ Transition metal oxides-doped Ce_2-ZrO_2

Biomass gasification is a promising technology for producing CO- and H_2-rich gases to be used for many applications. However, the presence of heavy organic impurities in the flue gas, i.e. tar, is the main technical barrier in the biomass gasification process, making catalytic hot gas conditioning a necessary step in most gasification application. Therefore, there has been emphasis on the development of highly active and carbon formation resistance catalyst for tar elimination. In this study, the total oxidation and steam reforming of model tar compounds (benzene, toluene and naphthalene) over CeO_2-ZrO_2 and Ni/CeO_2-ZrO_2-based catalysts were investigated. The experimental results showed that Mn-doped CeO_2-ZrO_2 mixed oxides, $Ce_{0.75}Zr_{0.15}Mn_{0.10}O_2$ particularly, catalyst exhibits the highest activity toward complete oxidation of the three studied tar compounds. Based on kinetic study results of naphthalene oxidation over CeO_2-ZrO_2 mixed oxides, the reaction mechanism can be expressed by the Mars-van Krevelen mechanism, indicating that the catalytic activity was related to the redox properties of the catalysts. For steam reforming reaction, Ni/$Ce_{0.75}Zr_{0.25-x}Mn_xO_2$ and Ni/$Ce_{0.75}Zr_{0.15}Me_{0.10}O_2$ (Me = Cr, Fe, Mn and V) catalysts exhibit high activities and stabilities for toluene and naphthalene steam reforming with no sign of deactivation in a period of 6 hours. In particular, the incorporation of Mn into ceria-zirconia mixed oxide is able to modify the redox

properties of the mixed oxide support. Moreover, the presence of Mn results in the dramatic decrease in carbon formation with the absence of filamentous carbon.

บทคัดย่อ

อัศวิน บำเพ็ญรัตน์ : การกำจัดสารประกอบทาร์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับชนิดซีเรีย-เซอร์โคเนีย (Catalytic Tar Removal by Ni Supported on CeO_2-ZrO_2 Based Catalysts) อ. ที่ปรึกษา : รศ. ดร. ปราโมช รังสรรค์วิจิตร ศ. โจฮานเนส ชวางค์ รศ. ดร. วิษณุ มีอยู่ รศ. ดร. ธีรศักดิ์ ฤกษ์สมบูรณ์ และ ผศ. ดร. บุญรัชต์ กิติยานันท์ 124 หน้า

กระบวนการแกสิฟิเคชันชีวมวลเป็นเทคโนโลยีหนึ่งที่สามารถผลิตแก๊สผลิตภัณฑ์ที่มี CO และ H_2 เป็นองค์ประกอบหลักซึ่งสามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้อย่างกว้างขวาง อย่างไรก็ตาม ในการนำแก๊สผลิตภัณฑ์จากกระบวนการดังกล่าวมาใช้ประโยชน์มักประสบกับปัญหาเกี่ยวกับสารประกอบทาร์ซึ่งเป็นสารประกอบอินทรีย์ที่มีมวลโมเลกุลสูงและสามารถควบแน่นเป็นของเหลวที่อุณหภูมิต่ำ จึงจำเป็นต้องมีกระบวนการปรับปรุงแก๊สผลิตภัณฑ์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับกระบวนการแกสิฟิเคชันชีวมวล ในงานวิจัยนี้เป็นการศึกษาและปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถกำจัดสารประกอบทาร์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีเรีย-เซอร์โคเนียสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันและโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะนิเกิลที่มีซีเรีย-เซอร์โคเนียเป็นตัวรองรับสำหรับปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยน้ำ จากการศึกษาพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาซีเรีย-เซอร์โคเนียที่มีแมงกานีสเป็นตัวปรับปรุงคุณสมบัติ ($Ce_{0.75}Zr_{0.15}Mn_{0.10}O_2$) ให้ค่ากัมมันตภาพ (activity) สูงที่สุดสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของเบนซีน โทลูอีน และแนฟทาลีน และจากการศึกษาจลนพลศาสตร์ (kinetics) ของปฏิกิริยาออกซิเดชันของแนฟทาลีนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีเรีย-เซอร์โคเนียพบว่าสามารถใช้กลไกของ Mars-van Krevelen อธิบายปฏิกิริยาดังกล่าวได้ จึงสรุปได้ว่ากัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาซีเรีย-เซอร์โคเนียสัมพันธ์กับคุณสมบัติทางรีดอกซ์ (redox property) สำหรับปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยน้ำ นั้นจากการศึกษาพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับซีเรีย-เซอร์โคเนียที่มีแมงกานีสเป็นตัวปรับปรุงคุณสมบัติ ($Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25-x}Mn_xO_2$) และตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับชนิดซีเรีย-เซอร์โคเนียที่มีโลหะออกไซด์ได้แก่ โครเมียม (Cr) เหล็ก (Fe) แมงกานีส (Mn) และวานาเดียม (V) เป็นตัวปรับปรุงคุณสมบัติ ($Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.15}Me_{0.10}O_2$ (Me = Cr, Fe, Mn และ V)) ให้ค่ากัมมันตภาพและเสถียรภาพ (stability) ที่สูงในช่วงเวลาที่ทำการทดสอบสำหรับปฏิกิริยารีฟอร์มมิงของโทลูอีนและแนฟทาลีนด้วยน้ำ พบว่าในกรณีที่ใช้แมงกานีสสามารถรักษาหรือปรับปรุงคุณสมบัติทางรีดอกซ์ของตัวรองรับซีเรีย-เซอร์โคเนียโดยช่วยลดการเกิดคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยาโดยเฉพาะป้องกันการเกิดคาร์บอนชนิดฟิลาเมนท์ (filamentous carbon) อีกด้วย

ACKNOWLEDGEMENTS

First of all, I would like to express my sincere thanks to my advisors; Assoc. Prof. Vissanu Meeyoo, Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon, Assoc. Prof. Pramoch Rungsunvigit, and Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan who have given me a great opportunity to study in Ph.D. program and provided their knowledge, useful recommendations, comments and suggestions throughout my graduate work.

I would like to thank Prof. Johannes W. Schwank and his family for his kindness, suggestions and helps while I was working at the University of Michigan. I also would like to use this opportunity to express my sincere thanks to everyone in Schwank's group for their assistances, suggestions and encouragements. I also would like to thank Dr. Kai Sun and Dr. Haiping Sun of the University of Michigan Electron Microbeam Analysis Laboratory for valuable assistance in the microscopy work.

My sincere thanks go to Prof. Somchai Osuwan, Assoc. Prof. Metta Charoenpanich and Asst. Prof. Siriporn Jongpatiwut for serving as my thesis is committee. I also give my gratitude to colleagues and staff members at PPC for their assistances.

This thesis work is partially funded by the Petroleum and Petrochemical College; and the National Center of Excellence for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials, Chulalongkorn University, Thailand. Additionally, It is my pleasure to express acknowledge to the Thailand Research Fund (TRF) under the Royal Golden Jubilee Ph.D. program and Ratchadapiseksomphote Endowment Fund of Chulalongkorn University.

Finally, I would like to express my gratitude to my parents, my family and my friends for their love, encouragement, support and understanding.

TABLE OF CONTENTS

CHAPTER PAGE

CHAPTER PAGE

CHAPTER PAGE

LIST OF TABLES

LIST OF FIGURES

FIGURE **PAGE**

CHAPTER V

FIGURE **PAGE**

CHAPTER VI

FIGURE **PAGE**

CHAPTER VII

FIGURE **PAGE**