

**CATALYTIC PARTIAL OXIDATION OF METHANE OVER
NiO/Ce_{0.75}Zr_{0.25-x}Mg_{2x}O₂-BASED CATALYSTS**

Ratchaphon Sukkaeo

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

2013

I 28372190

560996


Thesis Title: Catalytic Partial Oxidation of Methane over
NiO/Ce_{0.75}Zr_{0.25-x}Mg_{2x}O₂-Based Catalysts
By: Ratchaphon Sukkaeo
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)


.....
(Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan)


.....
(Assoc. Prof. Manop Charoenchaitrakool)

ABSTRACT

5471018063: Petrochemical Technology Program

Mr. Ratchaphon Sukkaeo: Catalytic Partial Oxidation of Methane over NiO/Ce_{0.75}Zr_{0.25-x}Mg_{2x}O₂-Based Catalysts.

Thesis Advisors: Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon and Assoc. Prof. Vissanu Meeyoo 76 pp.

Keywords: Partial oxidation of Methane/Carbon deposition/Nickel-supported catalyst/CZO

NiO/CZO is known as a good catalyst that can catalyse catalytic partial oxidation of methane (CPOM) reaction. However, the catalytic deactivations caused by the sintering of nickel metal and carbon formation on catalyst surface are still observed. Adding Mg onto Ni/CZO catalyst enhances its stability, but it caused the decreasing in catalytic activity. This work aimed to study the effect of the incorporation of Mg into ceria-zirconia lattices on the activity and stability of the Ni/CZO catalyst. The supports Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ (CZO), Ce_{0.75}Zr_{0.22}Mg_{0.07}O₂ (CZM1O), and Ce_{0.75}Zr_{0.15}Mg_{0.19}O₂ (CZM3O) were synthesized by sol-gel method via urea hydrolysis. The Ni was doped on these supports by incipient wetness impregnation method. The Ni loading was fixed at 15 wt %. The catalysts were characterized by means of BET, H₂-TPR, SEM, XRF, XRD as well as TPO techniques. The catalysts were evaluated at 400°C to 800 °C, atmospheric pressure, GHSV of 53000 h⁻¹, and CH₄/O₂ ratio of 2.0. The results showed that 15%NiO/CZM3O exhibited the highest catalytic activity. The catalytic activity of both the 15%NiO/CZO and 15%NiO/CZM1O were comparable. Moreover, after performing stability test for 50 h, the Mg-modified catalysts showed insignificant variation in catalytic performance. In contrast, 15NiO/CZO exhibited the lower in syngas yield and higher in CO₂ yield indicating the catalytic deactivation. Furthermore, the Mg-containing catalysts showed the original activity and syngas yield after regeneration whereas those of Ni/CZO were deteriorated. This indicated the improvement of both activity and stability resulting from the incorporation of Mg into ceria-zirconia lattices.

บทคัดย่อ

รัชพล สุขแก้ว : การผลิตก๊าซสังเคราะห์จากปฏิกิริยาออกซิเดชันบางส่วนของมีเทนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลออกไซด์บนซีเรีย-เซอร์โคเนีย—แมกนีเซียม (Catalytic Partial Oxidation of Methane over NiO/Ce_{0.75}Zr_{0.25-x}Mg_{2x}O₂-based Catalysts) อ. ที่ปรึกษา : รศ.ดร. ชีรศักดิ์ ฤกษ์สมบูรณ์ และ รศ.ดร. วิษณุ มีอยู่ 76 หน้า

ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนซีเรีย-เซอร์โคเนียมีความสามารถที่ดีในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันบางส่วนของมีเทน อย่างไรก็ตามยังคงพบการเสื่อมสภาพการเร่งปฏิกิริยาจากการรวมตัวของอนุภาคนิกเกิลออกไซด์ที่อุณหภูมิสูงและการสะสมคาร์บอนบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยา การเติมแมกนีเซียม (Mg) ลงบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนซีเรีย-เซอร์โคเนียสามารถเพิ่มเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาได้แต่ก็ทำให้เกิดการลดลงของความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยา งานวิจัยนี้ได้ศึกษาผลการเติมแมกนีเซียมลงในโครงสร้างของซีเรีย-เซอร์โคเนียต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาและเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลออกไซด์บนซีเรีย-เซอร์โคเนีย ตัวรองรับซีเรีย-เซอร์โคเนีย และซีเรีย-เซอร์โคเนีย-แมกนีเซียม (แมกนีเซียร้อยละ 1 และ 3) เตรียมโดยวิธีการโซลเจลโดยอาศัยปฏิกิริยาละลายตัวของยูเรีย การเติมนิกเกิลลงบนตัวรองรับทำโดยวิธีการทำให้ชุ่ม โดยปริมาณโลหะนิกเกิลคงที่ร้อยละ 15 ของน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา จากนั้นได้ศึกษาคุณลักษณะสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้โดยวิธี BET, H₂-TPR, SEM, XRD, XRF, และ TPO รวมทั้งได้ศึกษาความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาในช่วงอุณหภูมิ 400 ถึง 800 องศาเซลเซียส ที่ความดันบรรยากาศ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 15NiO/CZM30 มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาดีที่สุดในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา 15NiO/CZO และ 15NiO/CZM10 มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาที่ไม่แตกต่างกัน ผลการศึกษาเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ทำการปรับปรุงด้วยแมกนีเซียมมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาคงที่ไม่เปลี่ยนแปลง ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา 15NiO/CZO แสดงการลดลงของผลิตภัณฑ์แก๊สสังเคราะห์ และการเพิ่มขึ้นของผลได้แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ซึ่งบ่งบอกถึงการเสื่อมสภาพในการเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แล้วมาทำการฟื้นคืนความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ปรับปรุงโดยแมกนีเซียมสามารถเร่งปฏิกิริยาได้ดังเดิม แต่กลับพบการลดลงของความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาในตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ได้ปรับปรุงด้วยแมกนีเซียม จากงานวิจัยนี้จึงสรุปได้ว่าการเติมแมกนีเซียมลงในโครงสร้างของซีเรีย-เซอร์โคเนียสามารถปรับปรุงความสามารถและเสถียรภาพในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลออกไซด์บนซีเรีย-เซอร์โคเนียได้

ACKNOWLEDGEMENTS

First of all, I would like to thank my advisors, Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon and Assoc. Prof. Vissanu Meeyoo 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 am grateful for the scholarship and funding of the thesis work provided by 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. Boonyarach Kitiyanan and Assoc. 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	 4
 III EXPERIMENTAL	 24
3.1 Materials	24
3.1.1 Gases	24
3.1.2 Chemicals	24
3.2 Equipment	25
3.2.1 Catalyst Characterization	25
3.3 Methodology	27
3.3.1 Catalyst Preparation	27
3.3.2 Catalytic Activity Testing	28
 IV RESULTS AND DISCUSSION	 31
4.1 Catalyst Characterization	31
4.1.1 Element Analyze by XRF	31

CHAPTER	PAGE
4.1.2 Textural Properties	32
4.1.3 X-ray Diffraction (XRD)	32
4.1.4 Temperature-programmed Reduction by Hydrogen	33
4.1.5 Scanning Electron Microscopy (SEM)	36
4.2 Catalytic Activities for Methane Partial Oxidation	38
4.2.1 Catalytic Activity Tests	38
4.2.2 Catalyst Stability	44
 V CONCLUSIONS AND RECCOMENDATIONS	 57
5.1 Conclusions	57
5.2 Recommendations	57
 REFERENCES	 58
 APPENDICES	 63
Appendix A Experimental data of gas calibration of GC-8A	63
Appendix B Experimental data of flow meter gas calibration of Brooks 5850E mass flow controller	67
Appendix C Experimental data of catalytic activity tests for MPO	69
Appendix D Experimental data of stability tests for MPO	72
Appendix E Temperature programmed oxidation of spent Ni-doped catalyst	76
CURRICULUM VITAE	77

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
4.1	Elemental analysis results for the catalysts synthesized	31
4.2	Textural properties of the investigated catalysts	32
C1	Catalytic activity test of Ni/CZO catalyst	69
C2	Catalytic activity test of CZM1O catalyst	69
C3	Catalytic activity test of CZM3O catalyst	70
C4	Catalytic activity test of 15Ni/CZO catalyst	70
C5	Catalytic activity test of 15Ni/CZM1O catalyst	71
C6	Catalytic activity test of 15Ni/CZM3O catalyst	71
D1	Stability test of Ni/CZO catalyst	72
D2	Stability test of Ni/CZM1O catalyst	72
D3	Stability test of Ni/CZM3O catalyst	73
D4	Stability test of Ni/CZO catalyst cycle 1	73
D5	Stability test of Ni/CZO catalyst cycle 2	74
D6	Stability test of Ni/CZM1O catalyst cycle 1	74
D7	Stability test of Ni/CZM1O catalyst cycle 2	75
D8	Stability test of Ni/CZM3O catalyst cycle 1	75
D9	Stability test of Ni/CZM3O catalyst cycle 2	76

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 Carbon formation on metal surface from methane	7
2.2 Carbon formation on metal surface from carbon monoxide	7
3.1 Schematic of the experimental setup for methane partial oxidation	29
4.1 XRD patterns of the catalysts: (a) $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$, (b) $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.22}\text{Mg}_{0.07}\text{O}_2$, (c) $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.15}\text{Mg}_{0.19}\text{O}_2$, (d) $15\text{Ni}/\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$, (e) $15\text{Ni}/\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.22}\text{Mg}_{0.07}\text{O}_2$, (f) $15\text{Ni}/\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.15}\text{Mg}_{0.19}\text{O}_2$	33
4.2 H_2 -TPR profiles for the catalysts with a heating rate of $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, a reducing gas containing 5% hydrogen in argon with a flow rate of 10 ml min^{-1} : a) $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$, b) $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.22}\text{Mg}_{0.07}\text{O}_2$, c) $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.15}\text{Mg}_{0.19}\text{O}_2$, d) $15\text{Ni}/\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$, e) $15\text{Ni}/\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.22}\text{Mg}_{0.07}\text{O}_2$, f) $15\text{Ni}/\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.15}\text{Mg}_{0.19}\text{O}_2$	34
4.3 H_2 -TPR profiles for the supports with a heating rate of $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, a reducing gas containing 5% hydrogen in argon with a flow rate of 10 ml min^{-1} : a) $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ (CZO), b) $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.22}\text{Mg}_{0.07}\text{O}_2$ (CZM1O), and c) $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.15}\text{Mg}_{0.19}\text{O}_2$ (CZM3O)	35
4.4 H_2 -TPR profiles for the catalysts with a heating rate of $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, a reducing gas containing 5% hydrogen in argon with a flow rate of 10 ml min^{-1} : a) $15\text{Ni}/\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ (Ni/CZO), b) $15\text{Ni}/\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.22}\text{Mg}_{0.07}\text{O}_2$ (Ni/CZM1O), and c) $15\text{Ni}/\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.15}\text{Mg}_{0.19}\text{O}_2$ (Ni/CZM3O)	36
4.5 SEM images (20000x magnifications) of a) CZO b) CZM1O c) CZM3O d) NiO/CZO, e) NiO/CZM1O, f) NiO/CZM3O	37

FIGURE	PAGE
4.6 O ₂ conversions at different temperatures over the investigated catalysts using CH ₄ /O ₂ ratio = 2:1 and GHSV = 53000 h ⁻¹	40
4.7 CO ₂ yields at different temperatures over the investigated catalysts using CH ₄ /O ₂ ratio = 2:1 and GHSV = 53000 h ⁻¹	40
4.8 Methane conversions at different temperatures over the investigated catalysts using CH ₄ /O ₂ ratio = 2:1 and GHSV = 53000 h ⁻¹	41
4.9 H ₂ selectivities at different temperatures over the investigated catalysts using the CH ₄ /O ₂ ratio = 2:1 and GHSV = 53000 h ⁻¹	41
4.10 CO Selectivity at different temperature over the investigated catalysts using the CH ₄ /O ₂ ratio = 2:1 and GHSV = 53000 h ⁻¹	42
4.11 CO ₂ selectivities at different temperatures over the investigated catalysts using the CH ₄ /O ₂ ratio = 2:1 and GHSV = 53000 h ⁻¹	43
4.12 H ₂ yields at different temperatures over the investigated catalysts using CH ₄ /O ₂ ratio = 2:1 and GHSV = 53000 h ⁻¹	43
4.13 CO yields at different temperatures over the investigated catalysts using CH ₄ /O ₂ ratio = 2:1 and GHSV = 53000 h ⁻¹	44
4.14 H ₂ /CO ratios at different temperatures over the investigated catalysts using CH ₄ /O ₂ ratio = 2:1 and GHSV = 53000 h ⁻¹	45
4.15 CH ₄ conversions as a function of time over the catalysts investigated at 750°C (CH ₄ /O ₂ ratio of 2:1, GHSV = 53000 h ⁻¹)	45
4.16 H ₂ selectivities as a function of time over the catalysts investigated at 750°C (CH ₄ /O ₂ ratio of 2:1, GHSV=53000 h ⁻¹)	46
4.17 CO selectivities as a function of time over the catalysts investigated at 750°C (CH ₄ /O ₂ ratio of 2:1, GHSV=53000 h ⁻¹)	46
4.18 H ₂ yields as a function of time over the catalysts investigated at 750°C (CH ₄ /O ₂ ratio of 2:1, GHSV = 53000 h ⁻¹)	47

FIGURE	PAGE
4.19 CO yields as a function of time over the catalysts investigated at 750°C (CH ₄ /O ₂ ratio of 2:1, GHSV = 53000 h ⁻¹)	47
4.20 H ₂ /CO ratios as a function of time over the catalysts investigated at 750°C (CH ₄ /O ₂ ratio of 2:1, GHSV = 53000 h ⁻¹)	48
4.21 The CH ₄ conversions as a function of time over the Ni/CZO catalyst at temperature of 750°C (CH ₄ /O ₂ ratio of 2.0, GHSV = 53000 h ⁻¹) compared with the regenerated catalysts with 10% O ₂ in He, at 750°C, for 2 h	49
4.22 The H ₂ and CO yields as a function of time over the Ni/CZO catalyst at temperature of 750°C (CH ₄ /O ₂ ratio of 2.0, GHSV = 53000 h ⁻¹) compared with the regenerated catalysts with 10% O ₂ in He, at 750°C, for 2 h	50
4.23 The CO ₂ yields and H ₂ /CO ratios as a function of time over the Ni/CZO catalyst at temperature of 750°C (CH ₄ /O ₂ ratio of 2.0, GHSV = 53000 h ⁻¹) compared with the regenerated catalysts with 10% O ₂ in He, at 750°C, for 2 h	50
4.24 The CH ₄ conversions as a function of time over the Ni/CZM1O catalyst at temperature of 750°C (CH ₄ /O ₂ ratio of 2.0, GHSV = 53000 h ⁻¹) compared with the regenerated catalysts with 10% O ₂ in He, at 750°C, for 2 h	51
4.25 The H ₂ and CO yields as a function of time over the Ni/CZM1O catalyst at temperature of 750°C (CH ₄ /O ₂ ratio of 2.0, GHSV = 53000 h ⁻¹) compared with the regenerated catalysts with 10% O ₂ in He, at 750°C, for 2 h	51
4.26 The CO ₂ yields and H ₂ /CO ratios as a function of time over the Ni/CZM1O catalyst at temperature of 750°C (CH ₄ /O ₂ ratio of 2.0, GHSV = 53000 h ⁻¹) compared with the regenerated catalysts with 10% O ₂ in He, at 750°C, for 2 h	52

FIGURE	PAGE
4.27 The CH ₄ conversions as a function of time over the Ni/CZM3O catalyst at temperature of 750°C (CH ₄ /O ₂ ratio of 2.0, GHSV = 53000 h ⁻¹) compared with the regenerated catalysts with 10% O ₂ in He, at 750°C, for 2 h	52
4.28 The H ₂ and CO yields as a function of time over the Ni/CZM3O catalyst at temperature of 750°C (CH ₄ /O ₂ ratio of 2.0, GHSV = 53000 h ⁻¹) compared with the regenerated catalysts with 10% O ₂ in He, at 750°C, for 2 h	53
4.29 The CO ₂ yields and H ₂ /CO ratios as a function of time over the Ni/CZM3O catalyst at temperature of 750°C (CH ₄ /O ₂ ratio of 2.0, GHSV = 53000 h ⁻¹) compared with the regenerated catalysts with 10% O ₂ in He, at 750°C, for 2 h	53
4.30 TEM images of spent catalysts after the second evaluation on the catalytic performance at 750°C (CH ₄ /O ₂ = 2.0, GHSV = 53000 h ⁻¹) for 10 hours) a) Ni/CZO, b) Ni/CZM1O, c) Ni/CZM3O	54
4.31 SEM images of spent catalysts a) CZO, b) CZM1O, c) CZM3O, d) 15Ni/CZO, e) 15Ni/CZM1O, f) 15Ni/CZM3O catalysts after exposure to MPO reaction (CH ₄ /O ₂ = 2:1, GHSV = 53000 h ⁻¹)	55
A1 Relationship between area and concentration of methane	63
A2 Relationship between area and concentration of oxygen	64
A3 Relationship between area and concentration of hydrogen	64
A4 Relationship between area and concentration of carbon monoxide	65
A5 Relationship between area and concentration of carbon dioxide	65
A6 Relationship between area and concentration of nitrogen	66
B1 Relationship between SP and flow rate of methane	67

FIGURE		PAGE
B2	Relationship between SP and flow rate of air zero	68
B3	Relationship between SP and flow rate of helium	68
E1	The TPO profiles of spent Ni-doped catalysts	76