

ผลกระทบขององค์ประกอบโลหะของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Sm}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ สำหรับปฏิกิริยาควบของมีเทนแบบใช้ออกซิเจน ที่มีต่อสมรรถนะของเครื่องปฏิกรณ์แบบเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง



นายกัมพล ศิลปทรัพย์

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี


คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2546

ISBN 974-17-3790-4

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

EFFECT OF METAL COMPOSITIONS OF $\text{Sm}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ CATALYST FOR OXIDATIVE COUPLING OF
METHANE ON PERFORMANCE OF SOLID OXIDE FUEL CELL REACTOR



Mr. Kampol Silpasup

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Engineering in Chemical Engineering

Department of Chemical Engineering

Faculty of Engineering

Chulalongkorn University

Academic Year 2003

ISBN 974-17-3790-4

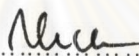
Thesis Title EFFECT OF METAL COMPOSITIONS OF $\text{Sm}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_3$
CATALYST FOR OXIDATIVE COUPLING OF METHANE
ON PERFORMANCE OF SOLID OXIDE FUEL CELL
REACTOR

By Mr. Kampol Silpasup

Field of Study Chemical Engineering

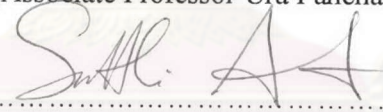
Thesis Advisor Associate Professor Suttichai Assabumrungrat, Ph.D.

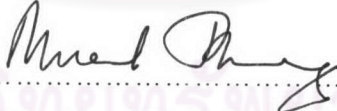
Accepted by the Faculty of Engineering, Chulalongkorn University in Partial
Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree

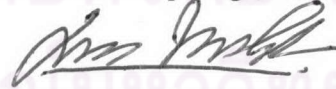

..... Dean of Faculty of Engineering
(Professor Somsak Panyakeow, D.Eng.)

THESIS COMMITTEE


..... Chairman
(Associate Professor Ura Pancharoen, D.Eng.Sc.)


..... Thesis Advisor
(Associate Professor Suttichai Assabumrungrat, Ph.D.)


..... Member
(Muenduen Phisalaphong, Ph.D.)


..... Member
(Assistant Professor Supakanok Thongyai, Ph.D.)

กัมพล ศิลปทรัพย์ : ผลกระทบขององค์ประกอบโลหะของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Sm}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ สำหรับปฏิกิริยาควบคู่ของมีเทนแบบใช้ออกซิเจน ที่มีต่อสมรรถนะของเครื่องปฏิกรณ์แบบเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง. (EFFECT OF METAL COMPOSITIONS OF $\text{Sm}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ CATALYST FOR OXIDATIVE COUPLING OF METHANE ON PERFORMANCE OF SOLID OXIDE FUEL CELL REACTOR)

อ. ที่ปรึกษา: รองศาสตราจารย์ ดร. สุทธิชัย อัสสะบำรุงรัตน์, 65 หน้า. ISBN 974-17-3790-4


งานวิจัยนี้เกี่ยวข้องกับเลือกองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาตัวแอโนด $\text{Sm}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ที่เหมาะสมสำหรับการผลิตสารไฮโดรคาร์บอน C_2 และกระแสไฟฟ้าจากก๊าซมีเทน ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเซลล์เชื้อเพลิงแข็งซึ่งใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาตัวแคโทดคือ $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ (LSM) และอิเล็กโทรไลต์คือ 3 % โมล yttria-stabilized zirconia (YSZ) พบว่าองค์ประกอบ Al ส่งผลต่อค่าสัดส่วนการเกิดปฏิกิริยาให้มีค่ามากขึ้น อันเนื่องมาจากการเพิ่มพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา แต่ค่าการเลือกเกิดสารประกอบไฮโดรคาร์บอนมีค่าน้อยลง จากการผลการวัดค่าการนำไฟฟ้า การเติมธาตุ Al ลงในตัวเร่งปฏิกิริยา Sm_2O_3 จะทำให้ค่าการนำไฟฟ้าแบบที่ลดลง หรือทำให้ค่าความเป็นเบสบนพื้นผิวน้อยลง จึงเป็นสาเหตุให้ค่าการเลือกเกิดสารประกอบไฮโดรคาร์บอนมีค่าน้อยลง อย่างไรก็ตาม การเติมธาตุ Al ในปริมาณที่เหมาะสม (ที่สัดส่วน $\text{Sm}_{1.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_3$ และ $\text{Sm}_{1.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_3$) สามารถช่วยเพิ่มค่าผลได้ของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนให้กับตัวเร่งปฏิกิริยา Sm_2O_3 ได้เล็กน้อยที่ 1173 เคลวิน และชัดเจนที่ 1273 เคลวิน ทั้งนี้เนื่องมาจากการเติม Al ช่วยให้การเชื่อมสภาพอันเนื่องมาจากก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ของ Sm_2O_3 ลดลง พบว่า $\text{Sm}_{1.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_3$ ให้ค่าผลได้สูงสุดที่ 9.5 เปอร์เซ็นต์ ที่ 1173 เคลวิน มีเทนเข้มข้น 90.4 เปอร์เซ็นต์ และ อัตราการไหล 10 มิลลิลิตรต่อนาที

ผลการศึกษาผลกระทบของเงื่อนไขการดำเนินการ พบว่าอุณหภูมิส่งผลกระทบต่อปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงปฏิกิริยามีแนวโน้มเกิดเป็นคาร์บอนมอนอกไซด์และสารประกอบคาร์บอนบนพื้นผิว ซึ่งทำให้ค่าผลได้ลดลงอย่างมาก และการเพิ่มอุณหภูมิจะทำให้ค่าความต่างศักย์สูงขึ้น ซึ่งเพิ่มจากการเปลี่ยนปฏิกิริยา อันมาจากการเพิ่มอุณหภูมิ นอกจากนี้กระแสไฟฟ้าเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิด้วย การเพิ่มสัดส่วนขององค์ประกอบมีเทนในสายป้อน ส่งผลให้ค่าผลได้ลดลงอย่างมาก และการเพิ่มอัตราการไหลของสายป้อนช่วยเพิ่มค่าผลได้ของปฏิกิริยา เนื่องจากการเพิ่มอัตราการไหลหรือลดเวลาการอยู่ในเครื่องปฏิกรณ์ของสารตั้งต้น ช่วยป้องกันไม่ให้เกิดปฏิกิริยารีดอร์มมิ่งของมีเทน ไปเป็นคาร์บอนมอนอกไซด์ พบว่าการเพิ่มสัดส่วนขององค์ประกอบมีเทนและการเพิ่มอัตราการไหลของสายป้อนในสายป้อนส่งผลต่อค่าความต่างศักย์และกระแสไฟฟ้าน้อยมาก

ภาควิชา.....วิศวกรรมเคมี.....

สาขาวิชา.....วิศวกรรมเคมี.....

ปีการศึกษา.....2546.....

ลายมือชื่อนิสิต.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

4570252921 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING


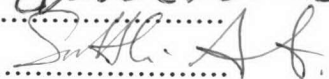
KEY WORDS : SOLID OXIDE FUEL CELL (SOFC), OXIDATIVE COUPLING OF METHANE (OCM), Sm_2O_3 , the Sm-Al-O catalyst

KAMPOL SILPASUP: EFFECT OF METAL COMPOSITIONS OF $\text{Sm}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ CATALYST FOR OXIDATIVE COUPLING OF METHANE ON PERFORMANCE OF SOLID OXIDE FUEL CELL REACTOR. THESIS
 ADVISOR: ASSOC. PROF. SUTHICHAJ ASSABUMRUNGRAT, Ph.D., 65 pp.
 ISBN 974-17-3790-4

The research concerns the selection of an appropriate $\text{Sm}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ catalyst for co-generation of hydrocarbons and electricity from methane in a solid oxide fuel cell (SOFC) reactor using $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ (LSM) as the cathode catalyst and electrolyte 3 mol% yttria-stabilized zirconia (YSZ) as the electrolyte. It was found that the Al content improved the methane conversion by means of specific surface area, whereas the C_{2+} selectivity was decreased. From the electrical conductivity measurement, it was shown that the increase in Al content made the catalyst less p-type conductive or basic characteristic, causing the decrease in the C_{2+} selectivity. Nevertheless, the appropriate quantity of Al content ($\text{Sm}_{1.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_3$ and $\text{Sm}_{1.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_3$) could improve the C_{2+} formation a little at 1173 K and more apparently at 1273 K. It was because the addition of Al helps prevent the carbon dioxide poisoning. The $\text{Sm}_{1.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_3$ showed the highest yield around 9.5%, at 1173 K, 90.4% methane feed composition and feed flow rate of 15 ml/min.

In the study of the effect of operating parameters, it was found that the OCM reaction was very sensitive to the temperature; i.e. at higher temperature, the reaction tended to incomplete combustion and carbon decomposition compound rather than the C_{2+} hydrocarbon formation, resulting in the marked decrease in the C_{2+} yield. The increase in temperature caused the increase in voltage due to the change of reaction according to temperature, and the current also increased when the temperature was increased. Increasing the methane composition in the feed stream gave the significant decrease in the C_{2+} yield. The increase in gaseous flow rate of the feed stream could increase the C_{2+} yield, because the increase in the flow rate or the decrease in the residence time in the reactor prevented the reforming reaction of methane to carbon monoxide. In addition the effect of methane composition and gas flow rate on voltage and current was not significant.

Department Chemical Engineering
 Field of Study .. Chemical Engineering ...
 Academic year 2003

Student's signature 
 Advisor's signature 

ACKNOWLEDGEMENTS

The author would like to express his highest gratitude to Associate Professor Suttichai Assabumrungrat, who gives him inspiration, assistance and many good advices throughout this research study. He is furthermore grateful to Associate Professor Ura Parnchareon, as the chairman, Assistant Professor Supakanok Thongyai and Dr. Muenduen Phisalaphong as the member in the thesis committee.

Many thanks for the financial support from Thailand Research Fund, The Ministry of Education, TJTTP-OECF and Graduate school, Chulalongkorn University.

Most of all, the author would like to express his highest respect and gratitude to his parents who have always been the source of his support and encouragement.

Finally, grateful thanks to petrochemical laboratory members who have assisted him over the years of his study.



ศูนย์วิจัยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CONTENTS

	PAGE
ABSTRACT (IN THAI).....	iv
ABSTRACT (IN ENGLISH).....	v
ACKNOWLEDGEMENTS.....	vi
CONTENTS.....	vii
LIST OF TABLES.....	x
LIST OF FIGURES.....	xi
NOMENCLATURE.....	xiii
CHAPTERS	
I INTRODUCTION.....	1
II THEORY	
2.1 FUEL CELL	
2.1.1 General Characteristic of Fuel Cell.....	4
2.1.2 Types of Fuel Cell.....	5
2.1.3 Solid Oxide Fuel Cell.....	7
2.2 PRINCIPAL OF OPERATION OF FUEL CELL	
2.2.1 Thermodynamic Principals.....	8
2.2.2 Thermodynamic Efficiency.....	9
2.2.3 Voltage Efficiency.....	10
2.2.4 Power Generation.....	13
III LITERATURE REVIEWS	
3.1 METHANE UTILIZATION.....	15
3.2 OXIDATIVE COUPLING OF METHANE.....	16
3.3 MEMBRANE REACTOR FOR OXIDATIVE COUPLING OF METHANE.....	17

CONTENTS (cont.)

3.4 SOLID OXIDE FUEL CELL FOR OXIDATIVE COUPLING OF METHANE.....	18
IV EXPERIMENTAL	
4.1 ELECTRODE CATALYST PREPARATION	22
4.2 ACTIVITY MEASUREMENT OF SmaIO CATALYSTS	
4.2.1 Methane Pulse Reaction.....	22
4.2.2 Fuel Cell Operation	
4.2.2.1 Apparatus.....	23
4.2.2.2 Operation Procedure	24
4.2.2.3 Analysis Instrument	27
4.3 CATALYST CHARACTERIZATION	
4.2.1 Specific Surface Area by BET.....	28
4.2.2 Crystallization of Catalyst by XRD.....	28
4.2.3 Electrical Conductivity of Anode Catalyst.....	29
V RESULTS AND DISCUSSION	
5.1 PRELIMINARY SELECTION OF ANODE CATALYST.	30
5.2 ANODE CATALYST CHARACTERIZATION.....	31
5.3 EFFECT OF METAL COMPOSITION OF ANODE CATAYST.....	35
5.4 EFFECT OF OPERATING PARAMETERS	
5.4.1 Effect of Temperature.....	43
5.4.2 Effect of Methane Composition	46
5.4.3 Effect of Gas Flow rate	49
VI CONCLUSION AND SUGGESTION FOR FUTURE WORK	
6.1 CONCLUSION	
6.1 Effect of Metal Composition on Anode Catalyst.....	52
6.2 Effect of Operating Parameters.....	53
6.2 SUGGESTION FOR FUTURE WORK.....	54

CONTENTS (cont.)

REFERENCES.....	55
APPENDICES.....	58
APPENDIX A. CALCULATION OF CATALYST PREPARATION..	59
APPENDIX B. CALCULATION OF SPECIFIC SURFACE AREA...	61
APPENDIX C. CALCULATION OF THEORETICAL VOLTAGE..	64
VITA.....	66



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF TABLES

	PAGE
Table 2.1 Some Typical Data for the Important Fuel Cell Types.....	6
Table 2.2 Thermodynamic Data and Thermodynamic Efficiencies for..... Several Reactions.....	9
Table 4.1 Operating Condition of Gas Chromatograph.....	27
Table 4.2 Operation Condition of Gas Chromatograph (GOW-MAC).....	28
Table 5.1 Surface Area of Anode Catalysts.....	31
Table 5.2 Results of Effect of Metal Composition on Catalytic Performance at T=1173 K.....	39
Table 5.3 Results of Effect of Metal Composition on Catalytic Performance at T=1273 K.....	40
Table 5.4 Results of Effect of Temperature: Close Circuit Mode.....	45
Table 5.5 Results of Effect of Methane Composition: Close Circuit Mode.....	48

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF FIGURES

	PAGE
Figure 2.1 An Illustration of the Basic Structure of a Fuel Cell.....	6
Figure 2.2 Fundamental Operation of a SOFC.....	7
Figure 2.3 Typical Voltage/Current Relation for an Operation Fuel Cell.....	13
Figure 2.4 Typical Power/Current Relation for a Hypothetical Fuel Cell.....	14
Figure 4.1 Solid Oxide Fuel Cell Reactor.....	25
Figure 4.2 Schematic Diagram of Experiment Set-up.....	26
Figure 5.1 Results of Catalytic Performance of the SmAlO Catalysts from the Methane Pulse Reaction Method.....	31
Figure 5.2 X-ray Diffraction Patterns for SmAlO Catalyst	32
Figure 5.3 Electrical Conductivity of Anode Catalysts in Air ($O_2 = 21\%$).....	33
Figure 5.4 Electrical Conductivity of Anode Catalysts under 1% O_2	34
Figure 5.5 Effect of Metal Composition on Catalytic Performance	
(a) Conversion at 1173 K.....	36
(b) Conversion at 1273 K.....	36
(c) C_{2+} Selectivity at 1173 K.....	37
(d) C_{2+} Selectivity at 1273 K.....	37
(e) C_{2+} Yield at 1173 K.....	38
(f) C_{2+} Yield at 1273 K.....	38
Figure 5.6 Effect of Temperature on SOFC Performance	
(a) CH_4 Conversion, C_{2+} Selectivity and C_{2+} Yield at Close Circuit Condition.....	43
(b) Current and Power Generation at Close Circuit Condition.....	44
(c) Cell Voltage at Open and Close Circuit Condition.....	44
Figure 5.7 Effect of Methane Composition on SOFC Performance	
(a) CH_4 Conversion, C_{2+} Selectivity and C_{2+} Yield at Close Circuit Condition.....	46
(b) Cell Voltage, Current and Power Generation.....	47

LIST OF FIGURES (cont.)

Figure 5.8 Effect of Gas Flow Rate on SOFC Performance

(a) CH ₄ Conversion, C ₂₊ Selectivity and C ₂₊ Yield at Close Circuit Condition.....	49
(b) Cell Voltage, Current and Power Generation.....	50



ศูนย์วิจัยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

NOMENCLATURE

E	cell voltage	[V]
E_{open}	cell voltage at open circuit condition	[V]
E_{close}	cell voltage at close circuit condition	[V]
E_{cal}	calculated cell voltage	[V]
I	electrical current	[mA]
P	power density	[mW/cm ²]
X_{CH_4}	methane conversion	[%]
$S_{C_{2+}}$	C ₂₊ hydrocarbon selectivity	[%]
$Y_{C_{2+}}$	C ₂₊ hydrocarbon yield	[%]
y_{CH_4}	methane composition at feed stream	[%vol]
σ	electrical conductivity	[S/cm]



ศูนย์วิจัยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย