

**HYDROGEN PRODUCTION FROM THE STEAM REFORMING OF
METHANE OVER NICKEL SUPPORTED ON ZSM-5 ZEOLITE
CATALYSTS**



Wanwanat Noisra

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

2008

512022

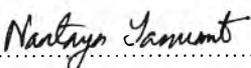
Thesis Title: Hydrogen Production from the Steam Reforming of Methane
over Ni Supported on ZSM-5 Zeolite Catalysts

By: Wanwanat Noisra

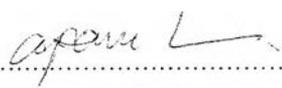
Program: Petrochemical Technology

Thesis Advisors: Asst. Prof. Apanee Luengnaruemitchai
Asst. Prof. Sirirat Jitkarnka

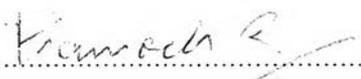
Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn
University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of
Science.

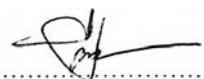

..... College Director
(Assoc. Prof. Nantaya Yanumet)

Thesis Committee:


.....
(Asst. Prof. Apanee Luengnaruemitchai)


.....
(Asst. Prof. Sirirat Jitkarnka)


.....
(Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit)


.....
(Assoc. Prof. Tawan Sooknoi)

ABSTRACT

4971027063: Petrochemical Technology Program

Wanwanat Noisra: Hydrogen Production from the Steam Reforming of Methane over Ni Supported on ZSM-5 Zeolite Catalysts

Thesis Advisors: Asst. Prof. Apanee Luengnaruemitchai and Asst. Prof. Sirirat Jitkarnka, 113 pp.

Keywords: Methane Reforming/ Nickel/ ZSM-5 Zeolite/ Ceria

The catalytic reforming of methane with steam is the most widely used process for syngas production. Nevertheless, development of the reforming catalyst is required to reduce the risks of catalytic deactivation caused by carbon deposition and/or sintering of the metal crystallites. In this research, the catalytic performance of Ni/ZSM-5 zeolite catalysts prepared by impregnation was investigated at 700°C under atmospheric pressure with various steam/carbon ratios of 0.8, 1, and 2. The effects of metal loading and CeO₂ addition were studied in terms of catalytic activity, selectivity, and carbon deposition. Both fresh and spent catalysts were characterized by using ICP, XRD, TGA, TEM, and TPO techniques, which revealed that the 11%Ni/5%Ce/ZSM-5 catalyst at a steam/carbon ratio of 0.8 showed the highest catalytic activity and carbon resistance with an initial methane conversion of 99.45%, and a hydrogen selectivity of 52.93%. It was found that the addition of a CeO₂ promoter decreased the deactivation rate of the catalyst; however, at a high loading of CeO₂, high coke formation was clearly observed by XRD, TGA, TEM, and TPO. The 11%Ni/5%Ce/ZSM-5 catalyst exhibited high catalytic stability for 12 hours time-on-stream.

บทคัดย่อ

วรรณวนัช น้อยสระ : การผลิตก๊าซไฮโดรเจนด้วยปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปก๊าซมีเทนด้วยไอน้ำโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะนิกเกิลบนซีเอสเอ็ม-ไฟด์ซีโอไลต์ (Hydrogen Production from the Steam Reforming of Methane over Ni Supported on ZSM-5 Zeolite Catalysts) อ. ที่ปรึกษา : ผศ. ดร. อาภาณี เหลืองนฤมิตชัย และ ผศ. ดร. ศิริรัตน์ จิตการคำ 113 หน้า

การผลิตก๊าซไฮโดรเจนด้วยวิธีการเปลี่ยนรูปก๊าซมีเทนด้วยไอน้ำ เป็นวิธีการหนึ่งที่ใช้กันอย่างแพร่หลาย อย่างไรก็ตามการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาอันเนื่องมาจากการเกาะตัวของคาร์บอนและการรวมตัวของโลหะนิกเกิลบนตัวเร่งปฏิกิริยายังคงเป็นปัญหาหลักสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยานี้ ดังนั้นการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาที่ลดปริมาณการเกิดคาร์บอนและมีการกระจายตัวของโลหะนิกเกิลที่ดีจึงถือเป็นสิ่งที่จำเป็นสำหรับการนำมาใช้ในระดับอุตสาหกรรม งานวิจัยนี้จึงได้ทำการศึกษาประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะนิกเกิลบนตัวรองรับคือซีเอสเอ็ม-ไฟด์ ซีโอไลต์ (ZSM-5 Zeolite) ในสภาวะที่มีอัตราส่วนระหว่างก๊าซมีเทนและไอน้ำซึ่งใช้เป็นสารตั้งต้นเท่ากับ 0.8, 1 และ 2 ตามลำดับ ร่วมด้วยการศึกษาถึงผลกระทบของปริมาณโลหะนิกเกิลที่เติมลงไปและการนำซีเรีย (CeO₂) มาใช้เป็นตัวปรับปรุงคุณภาพของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนซีเอสเอ็ม-ไฟด์ ซีโอไลต์ ทั้งนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งก่อนและหลังการทำปฏิกิริยาจะถูกนำมาวิเคราะห์ด้วยวิธีการต่างๆ เช่น ไอซีพี (ICP), เอ็กซ์อาร์ดี (XRD), ทีอีเอ็ม (TEM), ทีจีเอ (TGA) และ ทีพีโอ (TPO) ซึ่งจากผลการทดลองสามารถสรุปได้ว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะนิกเกิลบนซีเอสเอ็ม-ไฟด์ ซีโอไลต์ ที่ประกอบด้วยปริมาณโลหะนิกเกิล 11% โดยน้ำหนัก และปริมาณซีเรีย 5% โดยน้ำหนัก ซึ่งทำปฏิกิริยา ณ สภาวะที่มีอัตราส่วนของสารตั้งต้นระหว่างก๊าซมีเทนและไอน้ำเท่ากับ 0.8 ถือเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ให้ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาและการต้านการเกิดคาร์บอนมากที่สุด โดยให้อัตราการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้นไปเป็นผลิตภัณฑ์ในช่วงเริ่มต้นสูงถึง 99.45% และค่าความสามารถในการเลือกผลิตไฮโดรเจนประมาณ 52.93% ถึงแม้จะพบว่าการเติมซีเรียลงไปสามารถช่วยลดอัตราการการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ แต่หากปริมาณของซีเรียที่สูงเกินไปจะทำให้มีปริมาณการเกิดคาร์บอนสูงขึ้นอย่างชัดเจนดังที่ปรากฏจากผลการวิเคราะห์ด้วยวิธี เอ็กซ์อาร์ดี, ทีอีเอ็ม, ทีจีเอ และ ทีพีโอ นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวยังสามารถนำมาใช้ทำปฏิกิริยาต่อเนื่องได้ยาวนานถึงประมาณ 12 ชั่วโมงโดยปราศจากการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

ACKNOWLEDGEMENTS

This thesis work is partially funded by the Energy Policy and Planning Office, Ministry of Energy and the National Center of Excellence for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials, Chulalongkorn University.

This work would not have been succeeded without the assistance of the following individuals and organization.

First of all, I would like to appreciatively give my sincere thanks to my advisors, Asst. Prof. Apanee Luengnaruemitchai and my lovely co-advisor, Asst. Prof. Sirirat Jitkarnka, for giving me the useful recommendations, suggestions, invaluable guidance, and constant encouragement throughout this research work.

I would like to enlarge my grateful thanks to Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit and Dr. Tawan Sooknoi for serving on my committee. And also, I am grateful to all of the Professors who guided me through their course, establishing the needs in this thesis.

Unforgettably, the appreciation is forwarded to all staff of The Petroleum and Petrochemical College and my friends for their friendly assistance, good comments and discussions, cheerful smiles and encouragement, and being with me when I had to stay overnight at the college.

Finally, I would like to give the most important thank to my family who provides me their love, understanding, unlimited support, and very kindly encouragement.

TABLE OF CONTENTS

| | PAGE |
|---|-------------|
| Title Page | i |
| Abstract (in English) | iii |
| Abstract (in Thai) | iv |
| Acknowledgements | v |
| Table of Contents | vi |
| List of Tables | ix |
| List of Figures | x |
| | |
| CHAPTER | |
| I INTRODUCTION | 1 |
| | |
| II LITERATURE REVIEW | 3 |
| | |
| III EXPERIMENTAL | 22 |
| 3.1 Materials | 22 |
| 3.1.1 Catalyst Preparation Materials | 22 |
| 3.1.2 Gases | 22 |
| 3.2 Experimental Apparatus and Reaction | 22 |
| 3.2.1 Gas Mixing Zone | 23 |
| 3.2.2 Catalytic Reactor | 23 |
| 3.2.3 Analysis Instrument | 23 |
| 3.3 Methodology | 26 |
| 3.3.1 Catalyst Preparation Procedure | 26 |
| 3.3.2 Experimental Procedure | 26 |
| 3.4 Catalyst Characterization | 27 |
| 3.4.1 Thermogravimetric Analysis (TGA) | 28 |
| 3.4.2 X-Ray Diffraction (XRD) | 28 |
| 3.4.3 Inductively coupled plasma (ICP) | 28 |

| CHAPTER | PAGE |
|--|-------------|
| 3.4.4 Transmission Electron Microscopy (TEM) | 29 |
| 3.4.5 Temperature Programmed Oxidation (TPO) | 29 |
| 3.5 Calculations | 30 |
| 3.5.1 CH ₄ conversion | 30 |
| 3.5.2 H ₂ selectivity | 30 |
| 3.5.3 CO selectivity | 31 |
| 3.5.4 H ₂ yield | 31 |
| IV RESULTS AND DISCUSSION | 32 |
| 4.1 Effect of Ni Loading | 32 |
| 4.1.1 Activity Test | 32 |
| 4.1.2 Catalyst Characterizations | 35 |
| 4.2 Effect of Steam-to-Methane Ratio | 47 |
| 4.2.1 Activity Test | 47 |
| 4.2.2 Catalyst Characterizations | 53 |
| 4.3 Effect of Ceria Content | 57 |
| 4.3.1 Activity Test | 57 |
| 4.3.2 Catalyst Characterizations | 62 |
| V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS | 69 |
| REFERENCES | 71 |
| APPENDICES | 75 |
| Appendix A Calculations | 75 |
| Appendix B Effect of Ni loading on reduced catalysts for XRD | 78 |
| Appendix C Particle size distribution from TEM | 79 |
| Appendix D Stability test of the 11%Ni/5%Ce/ZSM-5 catalyst | 81 |
| Appendix E CO ₂ selectivity of the catalysts in all effect studies | 84 |
| Appendix F Experimental data | 86 |

| | |
|--------------------------------------|-----|
| Appendix G Calibration curves | 111 |
| CURRICULUM VITAE | 113 |

LIST OF TABLES

| TABLE | | PAGE |
|-------|---|------|
| 4.1 | ICP results of the Ni/ZSM-5 and Ni/Ce/ZSM-5 catalysts | 36 |
| 4.2 | Metal crystallite sizes of calcined Ni/ZSM-5 catalysts with various amounts of Ni loading | 39 |
| 4.3 | Metal crystallite sizes of both reduced and spent Ni/ZSM-5 catalysts with various amounts of Ni loading | 40 |
| 4.4 | Amounts of carbon deposited on Ni/ZSM-5 catalysts with various Ni loadings after 5 hours of reaction, which were characterized by using TPO and TGA techniques | 42 |
| 4.5 | Metal crystallite sizes of spent 11%Ni/ZSM-5 catalysts with various H ₂ O/CH ₄ ratios | 55 |
| 4.6 | Amounts of carbon deposited on 11%Ni/ZSM-5 catalysts with various H ₂ O/CH ₄ ratios after 5 hours of reaction, which were characterized by using TPO and TGA techniques | 56 |
| 4.7 | Ni crystallite sizes of spent CeO ₂ promoted-11%Ni/ZSM-5 catalysts with various amounts of CeO ₂ loadings | 64 |
| 4.8 | Comparison of the carbon deposited quantities between 11%Ni/ZSM-5 catalyst and CeO ₂ promoted-11%Ni/ZSM-5 catalysts with several CeO ₂ contents after 5 hours of reaction | 66 |

LIST OF FIGURES

| FIGURE | | PAGE |
|---------------|---|-------------|
| 2.1 | Hydrogen's economy in the world | 4 |
| 2.2 | Representation of model structure of ZSM-5 | 19 |
| 2.3 | Schematic representation of the intracrystalline pore structure | 20 |
| 3.1 | Scheme of experimental apparatus in methane steam reforming | 25 |
| 4.1 | CH ₄ conversion as a function of time-on-stream over Ni/ZSM-5 catalysts with different Ni loadings for steam reforming reaction at 700°C and H ₂ O/CH ₄ ratio of 0.8 | 33 |
| 4.2 | H ₂ yield as a function of time-on-stream over Ni/ZSM-5 catalysts with different Ni loadings for steam reforming reaction at 700°C and H ₂ O/CH ₄ ratio of 0.8 | 34 |
| 4.3 | H ₂ selectivity as a function of time-on-stream over Ni/ZSM-5 catalysts with different Ni loadings for steam reforming reaction at 700°C and H ₂ O/CH ₄ ratio of 0.8 | 34 |
| 4.4 | CO selectivity as a function of time-on-stream over Ni/ZSM-5 catalysts with different Ni loadings for steam reforming reaction at 700°C and H ₂ O/CH ₄ ratio of 0.8 | 35 |
| 4.5 | XRD patterns of ZSM-5 zeolite and various amounts of Ni supported on ZSM-5 zeolite catalysts calcined at 700°C for 4 hours; (▲), NiO phase | 38 |
| 4.6 | XRD patterns of spent Ni/ZSM-5 catalysts with various loadings of Ni, which operated on steam reforming reaction at 700°C and atmospheric pressure for 5 hours; (●), Ni metal phase | 39 |

| FIGURE | PAGE |
|---|------|
| 4.7 TPO profiles of the Ni/ZSM-5 catalysts with various amounts of Ni loading after 5 hours of reaction at 700°C and atmospheric pressure | 42 |
| 4.8 TEM images of the catalysts after H ₂ reduction at 700°C; (a) 3%Ni/ZSM-5, (b) 11%Ni/ZSM-5, (c) 15%Ni/ZSM-5 | 44 |
| 4.9 TEM images of the catalysts after reforming reaction at 700°C; (a) 3%Ni/ZSM-5, (b) 11%Ni/ZSM-5, (c) 15%Ni/ZSM-5 | 46 |
| 4.10 CH ₄ conversion as a function of time-on-stream over Ni/ZSM-5 catalysts with different H ₂ O/CH ₄ ratios for steam reforming reaction at 700°C | 48 |
| 4.11 H ₂ yield as a function of time-on-stream over Ni/ZSM-5 catalysts with different H ₂ O/CH ₄ ratios for steam reforming reaction at 700°C | 49 |
| 4.12 H ₂ selectivity as a function of time-on-stream over Ni/ZSM-5 catalysts with different H ₂ O/CH ₄ ratios for steam reforming reaction at 700°C | 51 |
| 4.13 CO selectivity as a function of time-on-stream over Ni/ZSM-5 catalysts with different H ₂ O/CH ₄ ratios for steam reforming reaction at 700°C | 52 |
| 4.14 CO ₂ yield as a function of time-on-stream over Ni/ZSM-5 catalysts with different H ₂ O/CH ₄ ratios for steam reforming reaction at 700°C | 52 |
| 4.15 XRD patterns of ZSM-5 zeolite and spent 11%Ni/ZSM-5 catalysts with various H ₂ O/CH ₄ ratios operated on steam reforming reaction at 700°C and atmospheric pressure for 5 hours; (▲), NiO phase; (●), Ni metal phase | 54 |

| FIGURE | PAGE |
|---|-------------|
| 4.16 TPO profiles of the Ni/ZSM-5 catalysts after 5 hours of reaction at 700°C and atmospheric pressure with various ratios of H ₂ O/CH ₄ | 55 |
| 4.17 CH ₄ conversion as a function of time-on-stream over 11%Ni/ZSM-5 catalysts with different CeO ₂ contents for steam reforming reaction at 700°C and a H ₂ O/CH ₄ ratio of 0.8 | 58 |
| 4.18 H ₂ yield as a function of time-on-stream over 11%Ni/ZSM-5 catalysts with different CeO ₂ contents for steam reforming reaction at 700°C and a H ₂ O/CH ₄ ratio of 0.8 | 59 |
| 4.19 H ₂ selectivity as a function of time-on-stream over 11%Ni/ZSM-5 catalysts with different CeO ₂ contents for steam reforming reaction at 700°C and a H ₂ O/CH ₄ ratio of 0.8 | 60 |
| 4.20 CO selectivity as a function of time-on-stream over 11%Ni/ZSM-5 catalysts with different CeO ₂ contents for steam reforming reaction at 700°C and a H ₂ O/CH ₄ ratio of 0.8 | 60 |
| 4.21 Product Distribution of the 11%Ni/ZSM-5 catalysts with different CeO ₂ contents operated on steam reforming reaction at 700°C and a H ₂ O/CH ₄ ratio of 0.8 for 2 hours | 61 |
| 4.22 XRD patterns of spent 11%Ni/ZSM-5 catalyst and CeO ₂ promoted-11%Ni/ZSM-5 catalysts which operated on steam reforming reaction at 700°C and atmospheric pressure for 5 hours; (♦), C phase; (●), Ni metal phase | 64 |
| 4.23 TPO profiles of the Ni/ZSM-5 catalysts with several CeO ₂ contents after 5 hours of reaction under 700°C, atmospheric pressure, and a H ₂ O/CH ₄ ratio of 0.8 | 66 |

| FIGURE | PAGE |
|--|-------------|
| 4.24 TEM images of the catalysts after reforming reaction at 700°C; (a) 11%Ni/5%Ce/ZSM-5, (b) 11%Ni/7%Ce/ZSM-5 | 68 |