EFFECTS OF O_2 ADDITION ON CO_2 REFORMING OF METHANE OVER Pt/ZrO_2 CATALYSTS PROMOTED WITH Ce

Ms. Nataphan Sakulchaicharoen

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
2000

ISBN 974-334-138-2

I19303063

Thesis Title	:	Effects of O_2 Addition on CO_2 Reforming of Methane over Pt/ZrO_2 Catalysts Promoted with Ce
By	:	Ms. Nataphan Sakulchaicharoen
Program	:	Petrochemical Technology
Thesis Advisors	:	Prof. Daniel E. Resasco
		Assoc. Prof. Kunchana Bunyakiat
		Dr. Pramoch Rangsunvigit

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

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

Thesis Committee:

.....
(Prof. Daniel E. Resasco)

.....
(Assoc. Prof. Kunchana Bunyakiat)

.....
(Dr. Pramoch Rangsunvigit)

.....
(Asst. Prof. Thirasak Rirksomboon)

431690

ABSTRACT

4171019063: PETROCHEMICAL TECHNOLOGY PROGRAM
KEYWORD: CO_2 reforming/ Oxygen/ Pt/ ZrO_2/ Cerium

Nataphan Sakulchaicharoen: Effects of O_2 addition on CO_2 reforming of methane over Pt/ZrO_2 catalysts promoted with Ce. Thesis Advisors: Prof. Daniel E. Resasco, Assoc. Prof. Kunchana Bunyakiat and Dr. Pramoch Rangsunvigit

30 pp ISBN 974-334-138-2

Effects of oxygen on the stability and activity of the CO_2 reforming of CH_4 over 1.5 wt% Pt/ZrO_2 and 1.5 wt% $Pt/Ce\text{-}ZrO_2$ catalysts have been investigated. Catalysts were prepared by incipient wetness impregnation technique. The loadings of cerium used in this work were 3%, 5%, and 7%. Catalysts were tested for their activity and stability in 50% CH_4, 25% CO_2 and 3-9% O_2 with a total flow rate of 150 ml/min, balanced by helium. The loss of catalyst activity at 800°C was monitored for approximately 15 hours. Catalysts were characterized via the BET surface area measurement and X-ray diffraction (XRD) techniques. The results showed that methane conversion increased with increasing oxygen concentration and cerium loading. 1.5 wt%Pt supported on 7 wt%Ce-doped zirconia was the most active catalyst for the CO_2 reforming of CH_4.

บทคัดย่อ

ณัฐพรรณ สกุลชัยเจริญ: ผลกระทบของการเติมก๊าซออกซิเจนต่อปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์รีฟอร์มมิ่งของมีเทนโดยใช้แพลทตินัม-เซอร์โคเนียซึ่งมีซีเรียมเป็นโปรโมเตอร์ในสารเร่งปฏิกิริยา (Effects of oxygen addition on CO_2 reforming of methane over Pt/ZrO_2 catalyst promoted with Ce) อาจารย์ที่ปรึกษา: ศ. แคเนียล อี รีซัสโค, รศ. กัญจนา บุณยเกียรติ และ ดร. ปราโมช รังสรรค์วิจิตร 30 หน้า ISBN 974-334-138-2

งานวิจัยนี้ศึกษาการผลิตก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซคาร์บอนมอนนอกไซด์โดยปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์รีฟอร์มมิ่งของมีเทน (CO_2 reforming of methane) โดยใช้สารเร่งปฏิกิริยาแพลทตินัมบนตัวพยุงเซอร์โคเนียและแพลทตินัมบนตัวพยุงเซอร์โคเนียที่มีซีเรียมเป็นโปรโมเตอร์ (Pt/ZrO_2 และ $Pt/Ce\text{-}ZrO_2$) สารเร่งปฏิกิริยาทั้งสองได้จากการเตรียมโดยวิธี impregnation ในงานวิจัยนี้ศึกษาผลของการเติมก๊าซออกซิเจนต่อปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์รีฟอร์มมิ่ง และผลกระทบของปริมาณซีเรียมซึ่งเป็นโปรโมเตอร์ (Cerium loading: 3, 5, 7%) ต่อประสิทธิภาพความว่องไวในการทำปฏิกิริยา(Activity) และความคงทนต่อสภาวะที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา (Stability) การทดลองทดสอบสารเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลาประมาณ 15 ชั่วโมง โดยใช้ก๊าซมีเทน 50%, ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ 25%, ก๊าซออกซิเจน 3-9% โดยปริมาตรและส่วนที่เหลือคือฮีเลียม ด้วยอัตราการไหลรวมของก๊าซที่ 150 มิลลิลิตรต่อนาที วิเคราะห์สารเร่งปฏิกิริยาโดยวิธี BET เพื่อหาพื้นที่ผิวและ X-ray diffraction (XRD) เพื่อตรวจสอบโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา จากการทดลองพบว่าเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงมีเทน ($\%CH_4$ conversion) เพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของก๊าซออกซิเจนและปริมาณซีเรียมในสารเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น และพบว่าแพลทตินัมบนตัวพยุงเซอร์โคเนียที่มีปริมาณซีเรียม 7% เป็นโปรโมเตอร์ เป็นสารเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุด

ACKNOWLEDGMENTS

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

I would like to express my deepest gratitude to Prof. Daniel E. Resasco who took much care in guiding and assisting me devotedly and enthusiastically from the beginning to the end of this work. I would also like to thank Assoc. Prof. Kunchana Bunyakiat and Dr. Pramoch Rangsunvigit for providing useful recommendations, creative comments, and encouragement throughout my research.

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

Finally, I would like to thank all my friends and Ph.D. students for their friendly help, cheerfulness, creative suggestions, and encouragement. I would like to express my gratitude to my parents and my family for their support, love, encouragement, and understanding.

TABLE OF CONTENTS

		PAGE
	Title Page	i
	Abstract (in English)	iii
	Abstract (in Thai)	iv
	Acknowledgement	v
	Table of Contents	vi
	List of Tables	viii
	List of Figures	ix
CHAPTER		
I	**INTRODUCTION**	1
II	**BACKGROUND AND LITERATURE SURVEY**	3
	2.1 CH_4 Reforming Reaction	3
	2.2 Partial Oxidation of Methane	6
	2.3 Catalyst Development	6
	2.2.1 Active Metals and Supports	6
	2.2.2 Promoters	8
III	**EXPERIMENTAL SECTION**	10
	3.1 Experimental Setup	10
	3.1.1 Gas Mixing	10
	3.1.2 Reaction	12
	3.1.3 Analytical	12
	3.2 Experimental Procedure	13
	3.2.1 Catalyst Preparation	13
	3.2.2 Catalyst Characterization	14

CHAPTER		PAGE
	3.2.2.1 Surface Area Measurement	14
	3.2.2.2 X-ray Diffraction (XRD) Method	14
	3.2.3 Methane Reforming with Carbon Dioxide	15
	3.2.3.1 Effects of Oxygen Addition	15
	3.2.3.2 Effects of Promoter Concentrations	15
IV	**RESULTS AND DISCUSSION**	17
	4.1 Catalyst Characterization	17
	4.1.1 BET Surface Area	17
	4.1.2 X-ray Diffraction (XRD)	17
	4.2 Methane Reforming with Carbon Dioxide	18
	4.2.1 Effects of Oxygen Addition	18
	4.2.2 Effects of Ce Concentrations	23
	4.3 Production Ratio	25
V	**CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS**	26
	5.1 Conclusions	26
	5.2 Recommendations	27
	REFERENCES	28
	CURRICULUM VITAE	30

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
3.1	The amounts of $Zr(OH)_4$ and $CeN_3O_9.6H_2O$ used for catalyst preparation (based on 1 g of ZrO_2).	13
3.2	Gas compositions for the effects of oxygen addition study (Total flow rate 150 ml/min).	16
4.1	BET surface area of catalysts prepared.	17
4.2	H_2:CO ratio produced from various oxygen concentrations and Ce loadings.	25

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
3.1	A schematic of apparatus.	11
4.1	XRD patterns of fresh catalysts: (a) Pt/ZrO_2, (b) $Pt/3\%Ce\text{-}ZrO_2$, (c) $Pt/5\%Ce\text{-}ZrO_2$, and (d) $Pt/7\%Ce\text{-}ZrO_2$.	18
4.2	CH_4 conversion as a function of time with the 2:1 feed ratio of CH_4:CO_2 for Pt/ZrO_2: (a) CO_2 reforming, (b) $3\%O_2$ added, (c) $7\%O_2$ added, and (d) $9\%O_2$ added.	19
4.3	CH_4 conversion as a function of time with the 2:1 feed ratio of CH_4:CO_2 for $Pt/3\%Ce\text{-}ZrO_2$: (a) CO_2 reforming, (b) $3\%O_2$ added, (c) $7\%O_2$ added, and (d) $9\%O_2$ added.	19
4.4	CH_4 conversion as a function of time with the 2:1 feed ratio of CH_4:CO_2 for $Pt/5\%Ce\text{-}ZrO_2$: (a) CO_2 reforming, (b) $3\%O_2$ added, (c) $7\%O_2$ added, and (d) $9\%O_2$ added.	20
4.5	CH_4 conversion as a function of time with the 2:1 feed ratio of CH_4:CO_2 for $Pt/7\%C\text{-}ZrO_2$: (a) CO_2 reforming, (b) $3\%O_2$ added, (c) $7\%O_2$ added, and (d) $9\%O_2$ added.	20
4.6	TPO data for $Pt/5\%Ce\text{-}ZrO_2$ catalysts.	22
4.7	CH_4 conversion as a function of time with the 2:1 feed ratio of CH_4:CO_2 with $3\%O_2$: (a) Pt/ZrO_2, (b) $Pt/3\%Ce\text{-}ZrO_2$, (c) $Pt/5\%Ce\text{-}ZrO_2$, and (d) $Pt/7\%Ce\text{-}ZrO_2$.	23
4.8	CH_4 conversion as a function of time with the 2:1 feed ratio of CH_4:CO_2 with $7\%O_2$: (a) Pt/ZrO_2, (b) $Pt/3\%Ce\text{-}ZrO_2$, (c)$Pt/5\%Ce\text{-}ZrO_2$, and (d) $Pt/7\%Ce\text{-}ZrO_2$.	24
4.9	CH_4 conversion as a function of time with the 2:1 feed ratio of CH_4:CO_2 with $9\%O_2$: (a) Pt/ZrO_2, (b)$Pt/3\%Ce\text{-}ZrO_2$, (c)$Pt/5\%Ce\text{-}ZrO_2$, and (d) $Pt/7\%Ce\text{-}ZrO_2$.	24