

**EFFECTS OF O₂ ADDITION ON CO₂ REFORMING OF METHANE
OVER Pt/ZrO₂ 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

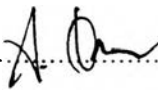
2000

ISBN 974-334-138-2


I 19303063

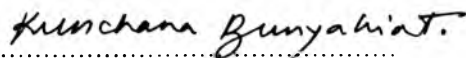
Thesis Title : Effects of O₂ Addition on CO₂ Reforming of Methane
over Pt/ZrO₂ Catalysts Promoted with Ce
By : Ms. Nataphan Sakulchaicharoen
Program : Petrochemical Technology
Thesis Advisors : Prof. Daniel E. Resasco
Assoc. Prof. Kunchana Bunyakiat
Dr. Pramoch Rangsunvigit

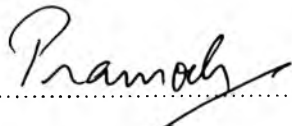
Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of Science.


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

Thesis Committee:


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


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


.....
(Dr. Pramoch Rangsunvigit)


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

ABSTRACT

4171019063: PETROCHEMICAL TECHNOLOGY PROGRAM

KEYWORD: CO₂ reforming/ Oxygen/ Pt/ ZrO₂/ Cerium

Nataphan Sakulchaicharoen: Effects of O₂ addition on CO₂ reforming of methane over Pt/ZrO₂ 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 CO₂ reforming of CH₄ over 1.5 wt% Pt/ZrO₂ and 1.5 wt% Pt/Ce-ZrO₂ 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% CH₄, 25% CO₂ and 3-9% O₂ 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 CO₂ reforming of CH₄.

บทคัดย่อ

ณัฐพรรณ สกฤษชัยเจริญ: ผลกระทบของการเติมก๊าซออกซิเจนต่อปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์รีฟอร์มมิ่งของมีเทนโดยใช้แพลตตินัม-เซอร์โคเนียซึ่งมีซีเรียมเป็นโปรโมเตอร์ในสารเร่งปฏิกิริยา (Effects of oxygen addition on CO₂ reforming of methane over Pt/ZrO₂ catalyst promoted with Ce) อาจารย์ที่ปรึกษา: ศ. แคนเน็ล อี ริชส์โค, รศ. กัญจนา บุญเกียรติ และ ดร. ปราโมช รังสรรค์วิจิตร 30 หน้า ISBN 974-334-138-2

งานวิจัยนี้ศึกษาการผลิตก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์โดยปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์รีฟอร์มมิ่งของมีเทน (CO₂ reforming of methane) โดยใช้สารเร่งปฏิกิริยาแพลตตินัมบนตัวพวยเซอร์โคเนียและแพลตตินัมบนตัวพวยเซอร์โคเนียที่มีซีเรียมเป็นโปรโมเตอร์ (Pt/ZrO₂ และ Pt/Ce-ZrO₂) 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 มิลลิลิตรต่อ นาที วิเคราะห์สารเร่งปฏิกิริยาโดยวิธี BET เพื่อหาพื้นที่ผิวและ X-ray diffraction (XRD) เพื่อตรวจสอบโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา จากการทดลองพบว่าเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงมีเทน (%CH₄ conversion) เพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของก๊าซออกซิเจนและปริมาณซีเรียมในสารเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น และพบว่าแพลตตินัมบนตัวพวยเซอร์โคเนียที่มีปริมาณซีเรียม 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	
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	
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 $CeN_3O_9 \cdot 6H_2O$ 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-ZrO ₂ , (c) Pt/5%Ce-ZrO ₂ , and (d) Pt/7%Ce-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-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-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%Ce-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-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-ZrO ₂ , (c) Pt/5%Ce-ZrO ₂ , and (d) Pt/7%Ce-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-ZrO ₂ , (c) Pt/5%Ce-ZrO ₂ , and (d) Pt/7%Ce-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-ZrO ₂ , (c) Pt/5%Ce-ZrO ₂ , and (d) Pt/7%Ce-ZrO ₂ .	24