

**CATALYTIC ACTIVITY OF Ni/Ce-Zr MIXED OXIDE CATALYSTS
MODIFIED BY MAGNESIUM AND MANGANESE FOR METHANE
DRY REFORMING**

Phongphat Prawang

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
2014


I2837-0727-

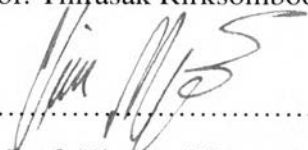
Thesis Title: Catalytic Activity of Ni/Ce-Zr Mixed Oxide Catalysts
Modified by Magnesium and Manganese for Methane Dry
Reforming
By: Phongphat Prawang
Program: Petroleum Technology
Thesis Advisors: Assoc.Prof. Thirasak Rirksomboon
Assoc.Prof. Vissanu Meeyoo

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

5573025063: Petroleum Technology Program

Mr. Phongphat Prawang: Catalytic Activity of Ni/Ce-Zr Mixed Oxide Catalysts Modified by Magnesium and Manganese for Methane Dry Reforming

Thesis Advisors: Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon, and Assoc. Prof. Vissanu Meeyoo 60 pp.

Keywords: Dry reforming/ Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ catalyst/ Acid-base properties/ Manganese/ Magnesium

The effect of modifying Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ (CZO) mixed oxide with Mg and Mn in order to adjust its acid-base properties for use as a support of Ni-based Ce-Zr mixed oxide catalysts was investigated. The Ce_{0.75}Zr_{0.25-x}Mg_{2x}O₂ (CZM) and Ce_{0.75}Zr_{0.25-x}Mn_xO₂ (CZN) were prepared by the hydrazine digestion and urea hydrolysis, respectively, where $x = 0.1$ and 0.2 . All of the catalysts were impregnated with 15 wt% Ni. The catalysts were characterized by several techniques e.g., BET, XRD, SEM, H₂-TPR, NH₃-TPD and TPO techniques. The catalysts were evaluated from 500 °C to 900 °C at atmospheric pressure, GHSV of 10,600 h⁻¹, and CH₄/CO₂/He molar ratio of 1:1:8. The results show that Ni/CZM-1 catalyst possessed the highest catalytic activity at a given temperature. The catalytic activity of Ni/CZN catalysts were higher than that of Ni/CZO catalysts. Of stability test for 10 h, the Mg-modified catalysts showed an insignificant variation in catalytic performance. In contrast, the Ni/CZN-2 exhibited a drastically catalytic deactivation. It was revealed that the catalyst performance is related to the acid-base properties, high surface area of support and the interaction between nickel species and the support. This indicated the improvement of both activity and stability resulting from the incorporation of Mg into ceria-zirconia lattices.

บทคัดย่อ

พงษ์พัฒน์ ประวัง : ความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาของนิกเกิลบนตัวรองรับออกไซด์ผสมของซีเรียกับเซอร์โคเนียที่ปรับเปลี่ยนด้วยแมกนีเซียมและแมงกานีสสำหรับดรายรีฟอร์มมิงของมีเทน (Catalytic Activity of Ni/Ce-Zr Mixed Oxide Catalysts Modified by Magnesium and Manganese for Methane Dry Reforming) อ. ที่ปรึกษา: รศ.ดร. ชีรศักดิ์ ฤกษ์สมบูรณ์ และ รศ.ดร. วิษณุ มีอยู่ 60 หน้า

ได้ศึกษาเกี่ยวกับการปรับเปลี่ยนตัวรองรับออกไซด์ผสมของซีเรีย-เซอร์โคเนียด้วยแมกนีเซียมและแมงกานีสเพื่อปรับปรุงคุณสมบัติกรดเบสสำหรับใช้เป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล การเตรียมตัวรองรับซีเรีย-เซอร์โคเนีย-แมกนีเซียมออกไซด์ หรือ CZM เตรียมโดยวิธีการย่อยสลายด้วยสารละลายไฮดราซีนและตัวรองรับซีเรีย-เซอร์โคเนีย-แมงกานีสออกไซด์ หรือ CZN เตรียมโดยวิธีการไฮโดรไลซิสด้วยสารละลายยูเรียที่อัตราส่วนของโมลอะตอมของแมงกานีสและแมกนีเซียมเป็น 0.1 และ 0.2 การเติมนิกเกิลลงบนตัวรองรับทำโดยวิธีการทำให้ชุ่มโดยใช้ปริมาณ โลหะนิกเกิลคงที่ร้อยละ 15 ของน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา จากนั้นได้ศึกษาคุณลักษณะสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้โดยวิธี BET, XRD, H₂-TPR, NH₃-TPD, SEM และ TPO รวมทั้งได้ศึกษาความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาในช่วงอุณหภูมิ 500 ถึง 900 องศาเซลเซียส ที่ความดันบรรยากาศ GHSV ที่ 10,600 ต่อชั่วโมงและอัตราส่วนต่อโมลของ CH₄/CO₂/He เป็น 1:1:8 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/CZM-1 มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาได้ดีที่สุดในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/CZN มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/CZO ผลการศึกษาเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ทำการปรับปรุงด้วยแมกนีเซียมมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาคงที่ไม่เปลี่ยนแปลงภายในระยะเวลา 10 ชั่วโมง ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/CZN-2 แสดงการเสื่อมสภาพในการเร่งปฏิกิริยาอย่างชัดเจนหลังจาก 5 ชั่วโมง ซึ่งแสดงว่าประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาได้เกี่ยวข้องกับความเป็นกรดเบสของตัวรองรับที่มีพื้นที่ผิวสูงและมีปฏิกิริยาภายในระหว่างนิกเกิลและตัวรองรับ จากงานวิจัยนี้จึงสรุปได้ว่าการเติมแมกนีเซียมลงในโครงสร้างของซีเรีย-เซอร์โคเนียสามารถปรับปรุงความสามารถและเสถียรภาพในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลออกไซด์บนซีเรีย-เซอร์โคเนียได้

ACKNOWLEDGEMENTS

First and foremost, my utmost gratitude is expressed to Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon and Assoc. Prof. Vissanu Meeyoo for encouragement, invaluable recommendations and kind support. The special thanks are forwarded to Asst. Prof. Sitthipong Pengpanich for all comment, suggestion and kindly support.

I would like to give my appreciation to colleagues and staff members at PPC and MUT for their support and assistance and to my friends at PPC for encouragement and cheerfulness.

My graduation would not be achieved without a blessing from my parents. I would like to sincerely thank for their love and understanding.

Finally, this thesis could have not been done without the research funding from the Petroleum and Petrochemical College (PPC), Chulalongkorn University, the Center of Excellence on Petrochemical and Materials Technology (PETROMAT), Thailand and Centre for Advanced Materials and Environmental Research (CAMER), Mahanakorn University of Technology, Thailand. I am really grateful for the half scholarship provided by PPC and the research facilities and partial research expenditure offered by CAMER, kindness and opportunity.

My sincere thanks go to Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan and Assoc. Prof. Manop Charoenchairakool for being my thesis committee and for giving me their valuable suggestions.

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	 3
 III EXPERIMENTAL	 18
3.1 Materials and Equipment	18
3.1.1 Materials	18
3.1.2 Equipment	19
3.2 Experimental	19
3.2.1 Support Preparation	19
3.2.2 Supported-nickel catalyst preparation	20
3.2.3 Catalyst Characterization	20
3.2.4 Catalytic Activity Testing	23
3.2.5 Stability Test	25

CHAPTER	PAGE
IV RESULTS AND DISCUSSION	26
4.1 Catalyst Characterization	26
4.1.1 Textural Properties	26
4.1.2 Temperature-Programmed Reduction of Hydrogen	27
4.1.3 X-ray Diffraction (XRD)	31
4.1.4 Temperature programmed desorption of Ammonia	33
4.1.5 Scanning Electron Microscopy (SEM)	33
4.2 Catalytic Activities for Methane Dry Reforming (MDR)	36
4.2.1 Catalytic Activities for MDR	36
4.2.2 Catalyst Stability	39
V CONCLUSIONS AND RECCOMENDATIONS	45
5.1 Conclusion	45
5.2 Recommendation	45
REFERENCES	46
APPENDICES	48
Appendix A Experimental Data of Gas Calibration of GC-8A	48
Appendix B Calibration of Brooks 5850E Mass Flow Controllers	51
Appendix C Experimental Data of Catalytic Activity Tests for Methane Dry Reforming	53
Appendix D Experimental Data of Stability Tests for methane dry reforming	56
CURRICULUM VITAE	59

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
4.1	Textural properties of the prepared catalysts	26
4.2	Reaction results of stability test at 750 °C for 10 h	43
C1	Catalytic activity test of Ni/CZO-S catalyst at various temperature	53
C2	Catalytic activity test of Ni/CZN-1 catalyst at various temperature	53
C3	Catalytic activity test of Ni/CZN-2 catalyst at various temperature	54
C4	Catalytic activity test of Ni/CZO-C catalyst at various temperature	54
C5	Catalytic activity test of Ni/CZM-1 catalyst at various temperature	55
C6	Catalytic activity test of Ni/CZM-2 catalyst at various temperature	55
D1	Stability test of Ni/CZO-S catalyst at 750 °C	56
D2	Stability test of Ni/CZN-1 catalyst at 750 °C	56
D3	Stability test of Ni/CZN-2 catalyst at 750 °C	57
D4	Stability test of Ni/CZO-C catalyst at 750 °C	57
D5	Stability test of Ni/CZM-1 catalyst at 750 °C	58
D6	Stability test of Ni/CZM-2 catalyst at 750 °C	58

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 Schematic diagram of the chemical energy transmission system (CETS)	4
2.2 Sol-gel processing options	7
2.3 TPD plots of carbon dioxide desorbed from alkaline earth oxides	10
2.4 TPD profiles of CO ₂ adsorbed on the support	17
3.1 Schematic of the experimental setup for methane dry reforming	24
4.1 H ₂ -TPR profiles for supports with a heating rate of 10 °C/min, a reducing gas containing 5% H ₂ in Ar with a flow rate of 50 ml/min	27
4.2 H ₂ -TPR profiles for Mn-doped supports, prepared by sol-gel method, with a heating rate of 10 °C/min, a reducing gas containing 5% H ₂ in Ar with a flow rate of 50 ml/min	28
4.3 H ₂ -TPR profiles for Mg-doped supports, prepared by co-precipitation method, with a heating rate of 10 °C/min, a reducing gas containing 5% H ₂ in Ar with a flow rate of 50 ml/min	29
4.4 H ₂ -TPR profiles for catalysts with a heating rate of 10 °C/min, a reducing gas containing 5% H ₂ in Ar with a flow rate of 50 ml/min	30

FIGURE	PAGE
4.5 XRD patterns of the catalysts:	
(a) $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ (CZO-S),	
(b) $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.15}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (CZN-1),	
(c) $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.05}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ (CZN-2),	
(d) $15\text{Ni}/\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ (Ni/CZO-S),	
(e) $15\text{Ni}/\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.15}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (Ni/CZN-1),	
(f) $15\text{Ni}/\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.05}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ (Ni/CZN-2)	31
4.6 XRD patterns of the catalysts:	
(a) $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ (CZO-C),	
(b) $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.15}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_2$ (CZM-1),	
(c) $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.05}\text{Mg}_{0.4}\text{O}_2$ (CZM-2),	
(d) $15\text{Ni}/\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ (Ni/CZO-C),	
(e) $15\text{Ni}/\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.15}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_2$ (Ni/CZM-1),	
(f) $15\text{Ni}/\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.05}\text{Mg}_{0.4}\text{O}_2$ (Ni/CZM-2)	32
4.7 NH_3 -TPD profiles of various mixed oxide supports	33
4.8 SEM images (7000-10000x magnifications) of a) CZO-S,	
b) Ni/CZO-S, c) CZN-1 d) Ni/CZN-1, e) CZN-2,	
f) Ni/CZN-2	34
4.9 SEM images (10000x magnifications) of a) CZO-C,	
b) Ni/CZO-C, c) CZM-1, d) Ni/CZM-1, e) CZM-2,	
f) Ni/CZM-2	35
4.10 CH_4 conversion at different temperatures over the investigated catalysts	36
4.11 CO_2 conversion at different temperatures over the investigated catalysts	37
4.12 H_2 yield at different temperatures over the investigated catalysts	37
4.13 CO yield at different temperatures over the investigated catalysts	38

FIGURE	PAGE
4.14 H ₂ /CO molar ratio at different temperatures over the investigated catalysts	39
4.15 CH ₄ conversion with time on stream (TOS) over the investigated catalysts at 750 °C	40
4.16 CO ₂ conversion with time on stream (TOS) over the investigated catalysts at 750 °C	40
4.17 H ₂ yield with time on stream (TOS) over the investigated catalysts at 750 °C	41
4.18 CO yield with time on stream (TOS) over the investigated catalysts at 750 °C	41
4.19 H ₂ /CO molar ratio with time on stream (TOS) over the investigated catalysts at 750 °C	42
4.20 TPO profiles of catalysts after reaction at 750 °C	42
A1 Relationship between area and concentration of methane	48
A2 Relationship between area and concentration of carbon dioxide	49
A3 Relationship between area and concentration of hydrogen	49
A4 Relationship between area and concentration of carbon monoxide	50
B1 Relationship between SP and flow rate of methane	51
B2 Relationship between SP and flow rate of hydrogen	51
B3 Relationship between SP and flow rate of carbon dioxide	52
B4 Relationship between SP and flow rate of helium	52