

4

**CATALYTIC PARTIAL OXIDATION OF METHANE OVER
NiO-MgO/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ CATALYSTS: EFFECTS OF LOW Mg CONTENT
AND ITS INCORPORATED SEQUENCES**



Kittiya Arunsingkarat

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

2012

551772

Thesis Title: Catalytic Partial Oxidation of Methane over
NiO-MgO/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ Catalysts: Effects of Low Mg Con-
tent and Its Incorporated Sequences

By: Kittiya Arunsingkarat


Program: Petrochemical Technology


Thesis Advisors: Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon
Assoc. Prof. Vissanu Meeyoo
Asst. Prof. Sitthiphong Pengpanich

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. Sitthiphong Pengpanich)


.....
(Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan)


.....
(Assoc. Prof. Manop Charoenchaitrakool)

ABSTRACT

5371009063: Petrochemical Technology Program

Ms. Kittiya Arunsingkarat: Catalytic Partial Oxidation of Methane over NiO-MgO/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ Catalysts: Effects of Low Mg Content and Its Incorporated Sequences

Thesis Advisors: Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon, Assoc. Prof. Vissanu Meeyoo, and Asst. Prof. Sitthiphong Pengpanich

Keywords: Hydrogen production/ Methane/ Partial oxidation/ Ni/ Mg/ Ceria/ Zirconia/ Carbon deposition

The NiO/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ (Ni/CZO) catalyst has been demonstrated to be highly active for synthesis gas production via catalytic partial oxidation of methane (CPOM), yet deactivation remains an unsolved impediment mainly due to carbon deposition and NiO sintering. Although magnesium (Mg), as a promoter, has been observed to suppress carbon deposition and agglomeration of NiO particles under high temperature conditions, resulting in improved stability of the catalyst, the addition of MgO onto the catalyst at higher amounts (>5 wt %) caused lower catalytic activity. In order to improve the catalytic activity, NiO-MgO/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ catalysts with the Mg content of 1-6 wt% were prepared via the multi-step incipient wetness impregnation method. The amount of Ni loading was fixed at 15 wt% whereas Mg loading was varied. The metal incorporated sequences were carried out in such a way that Mg is incorporated onto the CZO followed by Ni incorporation or vice versa. The catalysts were characterized by BET, XRD, XRF, TPR, TPO, and SEM techniques. The catalysts were tested for catalytic activity on CPOM in the temperature range from 400°C to 800°C at atmospheric pressure. The results revealed that an increase in Mg loading resulted in lowering both the catalytic activity and carbon deposition. Moreover, the incorporated sequence has a significant influence on reducibility, reactivity and stability of the catalysts. At a given amount of Mg loading higher than 1 wt%, the NiO-MgO/CZO, Mg impregnated first, has demonstrated to be more active for CPOM than the MgO-NiO/CZO. However, the carbon deposition was observed to be more suppressed on the MgO-NiO/CZO as compared to the Ni/CZO catalyst.

บทคัดย่อ

กิตติยา อรุณสิงครรัตน์ : การผลิตก๊าซสังเคราะห์จากปฏิกิริยาออกซิเดชันบางส่วนของมีเทนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลออกไซด์-แมกนีเซียมออกไซด์บนซีเรีย-เซอร์โคเนีย : ผลของการเติมแมกนีเซียมในปริมาณต่ำและลำดับของการเติม (Catalytic Partial Oxidation of Methane over NiO-MgO/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ Catalysts: Effects of Low Mg Content and Its Incorporated Sequences) อ. ที่ปรึกษา : รศ.ดร. ชีรศักดิ์ ฤกษ์สมบูรณ์ รศ.ดร. วิษณุ มีอยู่ และ ผศ.ดร. สิริพิชญ์ เพ็งพานิช

ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนซีเรีย-เซอร์โคเนียมีความสามารถที่ดีในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันบางส่วนของมีเทน แต่ความต้านทานต่อการสะสมคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยาแม้ว่าการเติมแมกนีเซียม (Mg) ซึ่งเป็นตัวส่งเสริม (promoter) ลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาอาจช่วยลดการเกิดคาร์บอนและป้องกันการรวมตัวของอนุภาคนิกเกิลออกไซด์ภายใต้สภาวะการเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูง ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความเสถียรมากขึ้น แต่การเติมแมกนีเซียมปริมาณมากกว่าร้อยละ 5 โดยน้ำหนักลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้ความว่องไวในการทำปฏิกิริยาลดลง งานวิจัยนี้จึงได้ทำการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลออกไซด์-แมกนีเซียมออกไซด์บนซีเรีย-เซอร์โคเนียเตรียมโดยวิธีการทำให้ชุ่มแบบลำดับโดยใช้ปริมาณแมกนีเซียมในช่วงร้อยละ 1-6 และปริมาณโลหะนิกเกิลที่ร้อยละ 15 ของน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา ได้ศึกษาลำดับของการเติมแมกนีเซียมทั้งสองแบบ กล่าวคือเติมแมกนีเซียมก่อนและหลังนิกเกิลลงบนตัวรองรับ จากนั้นได้ศึกษาคุณลักษณะสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้โดยวิธี BET, XRF, XRD, H₂ chemisorption, TPR, TPO และ SEM รวมทั้งได้ศึกษาความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาในช่วงอุณหภูมิ 400 ถึง 800 องศาเซลเซียส ที่ความดันบรรยากาศ พบว่าเมื่อเติมแมกนีเซียมออกไซด์ลงบนนิกเกิลออกไซด์บนซีเรีย-เซอร์โคเนียในปริมาณมากขึ้น ส่งผลให้ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาลดลงแต่ช่วยลดการเกิดคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยาได้ นอกจากนี้ ยังพบว่าลำดับของการเติมแมกนีเซียมมีผลสำคัญต่อคุณลักษณะสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา ทั้งความสามารถในการรีดิวซ์, ความสามารถในการเกิดปฏิกิริยา และเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยเมื่อเติมแมกนีเซียมซึ่งมีปริมาณมากกว่าร้อยละ 1 ลงไปก่อน ทำให้มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาจะสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เติมนิกเกิลลงก่อน แต่มีความสามารถในการต้านทานการเกิดคาร์บอนต่ำกว่าทำให้เสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง

ACKNOWLEDGEMENTS

First of all, I would like to thank my advisors, Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon, Assoc. Prof. Vissanu Meeyoo, and Asst. Prof. Sitthiphong Pengpanich who have given me an opportunity to study in this thesis and provided their knowledge, useful recommendations, comments and suggestions throughout my graduate studies.

I would like to thank The Petroleum and Petrochemical College (PPC), The National Center of Excellence for Petroleum, Petrochemicals and Advanced Materials (PPAM), Chulalongkorn University as well as Centre for Advanced Materials and Environmental Research (CAMER), Mahanakorn University of Technology for their contributions on partially financial support and work places.

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

Finally, I would like to express my sincere thanks to my family and my friends for their love, hearten, and understanding.

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	 24
3.1 Materials	24
3.1.1 Gases	24
3.1.2 Chemicals	24
3.2 Equipment	25
3.2.1 Catalyst Characterization	25
3.3 Methodology	27
3.3.1 Catalyst Preparation	27
3.3.2 Catalytic Activity Testing	28
 IV RESULTS AND DISCUSSION	 31
4.1 Catalyst Characterization	31
4.1.1 Element Analyze by XRF	31

CHAPTER	PAGE
4.1.2 BET Surface Areas and Degrees of Metal Dispersion	32
4.1.3 X-ray Diffraction (XRD)	33
4.1.4 Temperature-programmed Reduction by Hydrogen	34
4.1.5 Scanning Electron Microscopy (SEM)	41
4.2 Catalytic Activities for Methane Partial Oxidation	41
4.2.1 Catalytic Activity Tests	41
4.2.2 Carbon Deposition on Catalysts and Catalyst Stability	44
V CONCLUSIONS AND RECCOMENDATIONS	52
5.1 Conclusions	52
5.2 Recommendations	52
REFERENCES	53
APPENDICES	60
Appendix A Experimental data of gas calibration of GC-8A	60
Appendix B Experimental data of flow meter gas calibration of Brooks 5850E mass flow controllers	63
Appendix C Experimental data of catalytic activity tests for MPO	65
Appendix D Experimental data of stability tests for MPO	72
Appendix E Experimental data of stability tests for MPO	74
CURRICULUM VITAE	75

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
4.1	Elemental analysis results for the catalysts synthesized	31
4.2	BET surface areas and degrees of metal dispersion of the catalysts	32
4.3	Carbon deposition amount measured by TPO over the catalysts after 6 hours of reaction at 750°C and a CH ₄ /O ₂ ratio of 2	50
C1	Catalytic activity test of Ni/CZO catalyst	65
C2	Catalytic activity test of Ni-1%Mg/CZO catalyst	66
C3	Catalytic activity test of Ni-3%Mg/CZO catalyst	67
C4	Catalytic activity test of Ni-5%Mg/CZO catalyst	68
C5	Catalytic activity test of 1%Mg-Ni/CZO catalyst	69
C6	Catalytic activity test of 3%Mg-Ni/CZO catalyst	70
C7	Catalytic activity test of 5%Mg-Ni/CZO catalyst	71
D1	Stability test of Ni/CZO catalyst	72
D2	Stability test of Ni-1%Mg/CZO catalyst	72
D3	Stability test of Ni-3%Mg/CZO catalyst	73
D4	Stability test of 1%Mg-Ni/CZO catalyst	73
D5	Stability test of 3%Mg-Ni/CZO catalyst	74
E1	Stability test of 3%Mg-Ni/CZO catalyst for 18 hrs	74

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 Thermodynamic representation of the partial oxidation of methane	7
2.2 Summary of methane conversion routes	9
3.1 Schematic of the experimental setup for methane partial oxidation	29
4.1 XRD patterns of the catalysts: (a) CZO, (b) Ni/CZO, (c) Ni-1%Mg/CZO, (d) Ni-3%Mg/CZO, (e) Ni-6%Mg/CZO, (f) 1%Mg-Ni/CZO, (g) 3%Mg-Ni/CZO, and (h) 6%Mg-Ni/CZO	34
4.2 H ₂ -TPR profiles for the catalysts with a heating rate of 10 °C min ⁻¹ , a reducing gas containing 5% hydrogen in argon with a flow rate of 10 ml min ⁻¹ : (a) CZO (b) 15%Ni-1%Mg/CZO, (c) 15%Ni-3%Mg/CZO, (d) 15%Ni-6%Mg/CZO, (e) 1%Mg-15%Ni/CZO,(f) 3%Mg-15%Ni/CZO,(g) 6%Mg-15%Ni/CZO, and (h) 15%Ni/CZO	36
4.3 H ₂ -TPR profiles for the catalysts with a heating rate of 10 °C min ⁻¹ , a reducing gas containing 5% hydrogen in argon with a flow rate of 10 ml min ⁻¹	38
4.4 H ₂ -TPR profiles for the catalysts with a heating rate of 10 °C min ⁻¹ , a reducing gas containing 5% hydrogen in argon with a flow rate of 10 ml min ⁻¹	39
4.5 SEM images (50000x magnifications) of (a) Ni/CZO (b) Ni-1%Mg/CZO (c) 1%Mg-Ni/CZO (d) Ni-3%Mg/CZO (e) 3%Mg-Ni/CZO (f) Ni-6%Mg/CZO (g) 6%Mg-Ni/CZO	40
4.6 Methane conversion at different temperature over the investigated catalyst using CH ₄ /O ₂ ratio = 2:1 and GHSV = 53000 h ⁻¹	42

FIGURE	PAGE
4.7 CO Selectivity at different temperature over the investigated catalyst using CH ₄ /O ₂ ratio = 2:1 and GHSV = 53000 h ⁻¹	43
4.8 H ₂ Selectivity at different temperature over the investigated catalyst using CH ₄ /O ₂ ratio = 2:1 and GHSV = 53000 h ⁻¹	43
4.9 CH ₄ conversion as a function of time over the catalysts investigated at 750°C (CH ₄ /O ₂ ratio of 2:0, GHSV = 53000 h ⁻¹)	44
4.10 H ₂ Selectivity as a function of time over the catalysts investigated at 750°C (CH ₄ /O ₂ ratio of 2:0, GHSV = 53000 h ⁻¹)	45
4.11 CO and CO ₂ selectivities as a function of time over the catalysts investigated at 750°C (CH ₄ /O ₂ ratio of 2:0, GHSV = 53000 h ⁻¹)	45
4.12 TPO profiles of catalysts after reaction at 750 °C (CH ₄ /O ₂ of 2:0, GHSV = 53000 h ⁻¹) an oxidizing gas containing 2% oxygen in He with a flow rate of 40 ml/min: (a) Ni/CZO (b) Ni-1%Mg/CZO (c) 1%Mg-Ni/CZO (d) Ni-3%Mg/CZO and (e) 3%Mg-Ni/CZO	47
4.13 SEM images of filamentous carbon of (a) Ni/CZO (b) Ni-1%Mg/CZO (c) 1%Mg-Ni/CZO (d) Ni-3%Mg/CZO (e) spent catalysts after exposure to MPO reaction at 750°C (CH ₄ /O ₂ = 2:0, GHSV = 53000 h ⁻¹) for 6 hrs	48
4.14 SEM images of (a) Ni/CZO (b) Ni-1%Mg/CZO (c) 1%Mg-Ni/CZO spent (d) Ni-3%Mg/CZO (e) 3%Mg-Ni/CZO catalysts after exposure to MPO reaction at 750°C (CH ₄ /O ₂ = 2:0, GHSV = 53000 h ⁻¹) for 6 hrs	49
A1 Relationship between area and concentration of methane	60
A2 Relationship between area and concentration of oxygen	60
A3 Relationship between area and concentration of hydrogen	61
A4 Relationship between area and concentration of carbon monoxide	61

FIGURE		PAGE
A5	Relationship between area and concentration of carbon dioxide	62
A6	Relationship between area and concentration of nitrogen	62
B1	Relationship between SP and flow rate of methane	63
B2	Relationship between SP and flow rate of air.	63
B3	Relationship between SP and flow rate of helium	64