

**HYDROGEN PRODUCTION FROM CARBON DIOXIDE REFORMING OF  
METHANE USING NI/CLINOPTILOLITE CATALYSTS**



Ms. Weetima Nimwattanakul

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  
Case Western Reserve University, The University of Michigan,  
The University of Oklahoma, and Institut Français du Pétrole

2004

ISBN 974-9651-45-6

II 216 16 12 7

4 W.O. 2558

**Thesis Title:** Hydrogen Production from Carbon Dioxide Reforming of Methane Using Ni/Clinoptilolite Catalysts  
**By:** Ms. Weetima Nimwattanakul  
**Program:** Petrochemical Technology  
**Thesis Advisors:** Dr. Apanee Luengnaruemitchai  
Dr. Sirirat Jitkarnka

---


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

*K. Bunyakit.*


..... College Director  
(Assoc. Prof. Kunchana Bunyakit)

**Thesis Committee:**

  
.....  
(Dr. Sirirat Jitkarnka)

  
.....  
(Dr. Apanee Luengnaruemitchai)

  
.....  
(Prof. Somchai Osuwan)

  
.....  
(Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon)

## บทคัดย่อ

วิธีธินา นิมัฒนากุล : การผลิตก๊าซไฮโดรเจนด้วยปฏิกิริยาการรีฟอร์มก๊าซมีเทนด้วยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนคลินอพทิลโอไลท์ (Hydrogen Production from Carbon Dioxide Reforming of Methane Using Ni/Clinoptilolite Catalysts) อ. ที่ปรึกษา : ดร. อาภาณี เหลืองนฤมิตชัย และ ดร. ศิริรัตน์ จิตการคำ 93 หน้า ISBN 974-9651-45-6.

ก๊าซไฮโดรเจนเป็นสารตั้งต้นที่สำคัญในกระบวนการผลิตสารเคมีหลายประเภท เช่น ปฏิกิริยาฟิชเชอร์ทรอป (Fischer-Tropsch) เป็นต้น ปฏิกิริยาการรีฟอร์มก๊าซมีเทนด้วยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เป็นวิธีหนึ่งที่น่าสนใจในการผลิตก๊าซไฮโดรเจน อย่างไรก็ตามปฏิกิริยานี้มีปัญหาคือ การสูญเสียความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาอันเนื่องมาจากการเกาะตัวของคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยา (Carbon deposition) ซึ่งมีผลทำให้เกิดการอุดตันในเตาปฏิกรณ์และทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาลง ดังนั้น การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาให้สามารถป้องกันการสะสมตัวของคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยาจึงเป็นสิ่งสำคัญ ในงานวิจัยนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ศึกษาคือ นิกเกิลบนคลินอพทิลโอไลท์ (Clinoptilolite) ซึ่งเตรียมด้วยวิธีอิมเพกเนชัน (Impregnation technique) เพื่อศึกษาผลกระทบของปริมาณนิกเกิลที่ใช้ ปริมาณสารปรับปรุงคุณภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา และอุณหภูมิที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยา จากผลการทดลองพบว่า ปริมาณของนิกเกิลบนคลินอพทิลโอไลท์ที่เหมาะสมคือ 8% โดยน้ำหนัก อย่างไรก็ตามพบว่าการเชื่อมคุณภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่างการทำปฏิกิริยา ดังนั้น ซีเรียมและเซอร์โคเนียมได้ถูกเลือกเพื่อศึกษาการปรับปรุงคุณภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา จากการศึกษาพบว่า ซีเรียมและเซอร์โคเนียมสามารถปรับปรุงคุณภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ให้ผลดีที่สุดคือ 8%Ni-2%Zr/clino แต่การเชื่อมคุณภาพของตัวเร่งปฏิกิริยานี้ยังคงมีอยู่ ในการศึกษาอุณหภูมิที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาที่ 600, 700 และ 800 องศาเซลเซียสนั้น พบว่า ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียสเป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมที่สุดในการทำปฏิกิริยาการรีฟอร์มก๊าซมีเทน ด้วยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์

## ABSTRACT

4571029063:      PETROCHEMICAL TECHNOLOGY PROGRAM  
Weetima Nimwattanakul : Hydrogen Production from  
Carbon Dioxide Reforming of Methane Using  
Ni/Clinoptilolite Catalysts.  
Thesis Advisors : Dr. Apanee Luengnaruemitchai and  
Dr.Sirirat Jitkarnka, 93 pp. ISBN 974-9651-45-6  
Keywords:        Methane Reforming/ Clinoptilolite/ Nickel/ Ceria/ Zirconia

Hydrogen is an important raw material in many chemical processes. It can be used as feedstock in Fischer-Tropsch process in order to produce transportation fuels and other liquid products. Moreover, it can be used as the major feedstock for C<sub>1</sub> chemistry to produce valuable chemicals. Many researchers attempt to develop the process to produce hydrogen. Carbon dioxide reforming of methane is one of the most interesting processes. However, this reaction still has an important problem that is carbon deposition on the catalyst, which can cause plugging in the reactor and destroy the catalyst. Therefore, it is desired to develop the Ni catalyst, which presents high activity and stability in carbon dioxide reforming of methane. In this study, Ni-based catalysts supported on clinoptilolite were prepared by incipient wetness impregnation. The effects of Ni loading, promoter loading, and reaction temperature were studied. It was found that the appropriate amount of Ni loading was 8wt% even though the catalyst deactivation with time on stream was observed. Ce and Zr were selected to be used as the promoters in order to improve the catalytic activity and stability of the catalysts. The results showed that Ce and Zr can enhance both activity and stability of the catalyst. 8%Ni-2%Zr/clino presented the highest stability among the other catalysts. However, the catalyst was slightly deactivated with time on stream during stability testing. The results of the reaction temperature study at 600, 700, and 800°C indicated that 700°C was the suitable operating temperature for carbon dioxide reforming of methane reaction.

## ACKNOWLEDGEMENTS

This work gave me a lot of knowledge. It would not have been possible without the assistance of many persons and the organization. I would like to acknowledge all of them for their help in this work.

First of all, I would like to express my gratefulness to my thesis advisor : Dr. Sirirat Jitkarnka and Dr. Apanee Luengnaruemitchai for their guidance, suggestions, problem solving and encouragement throughout this work. In addition, I would like to thank them especially for providing many necessary thing throughout this work.

I would like to express my sincere appreciation to Prof. Somchai Osuwan and Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon for being in my thesis committee.

I would like to express my sincerely gratitude to all faculties and staff at the PPC for knowledge that I learnt from them as well as their help to facilitate all works. Moreover, I would like to take this opportunity to thank all my friends for their friendly help and suggestions.

Lastly, I would like to offer sincere gratitude to my family for their love, caring, sharing my problem, support and understanding me all the time.

## TABLE OF CONTENTS

	<b>PAGE</b>	
Title Page	i	
Abstract (in English)	iii	
Abstract (in Thai)	iv	
Acknowledgement	v	
Table of Contents	vi	
List of Tables	ix	
List of Figures	x	
<b>CHAPTER</b>		
<b>I</b>	<b>INTRODUCTION</b>	1
<b>II</b>	<b>BACKGROUND AND LITERATURE REVIEW</b>	4
2.1	Clinoptilolite	4
2.2	Carbon Dioxide Reforming of Methane	5
2.3	Reaction Mechanism	5
2.4	Carbon Deposition	7
2.5	Catalyst Development	9
2.5.1	Active Metal	9
2.5.2	Catalyst Preparation Method	9
2.5.3	Modifier	10
2.5.4	Ni Precursor	11
2.5.5	Ni Loading	12
<b>III</b>	<b>EXPERIMENTAL</b>	14
3.1	Materials	14
3.1.1	Chemicals	14
3.1.2	Gases	14

<b>CHAPTER</b>	<b>PAGE</b>
3.2 Catalyst Preparation	14
3.3 Catalyst Characterization	16
3.3.1 Surface Area Analysis	16
3.3.2 X-Ray Diffraction	17
3.3.3 Thermogravimetric Analysis	17
3.3.4 Temperature Programmed Oxidation	18
3.3.5 Temperature Programmed Reduction	18
3.3.6 H <sub>2</sub> Pulse Chemisorption	18
3.4 Experimental Apparatus	19
3.4.1 Gas Mixing Section	19
3.4.2 Catalytic Reactor	19
3.4.3 Analytical Instrument	21
3.5 Experimental Procedure	21
3.5.1 Effect of Ni Loading	21
3.5.2 Effect of Promoter	22
3.5.3 Effect of Reaction Temperature	22
<b>IV RESULTS AND DISCUSSION</b>	<b>23</b>
4.1 Catalyst Characterization	23
4.1.1 H <sub>2</sub> Pulse Chemisorption	23
4.1.2 Temperature Programmed Reduction	24
4.1.3 X-Ray Diffraction	28
4.1.4 Temperature Programmed Oxidation	30
4.1.5 Thermogravimetric Analysis	34
4.2 Activity Test	37
4.2.1 Effect of Ni Loading	37
4.2.2 Effect of Promoter	41
4.2.2.1 Effect of Ce Loading	41
4.2.2.2 Effect of Zr Loading	45
4.2.2.3 Stability Test	49

<b>CHAPTER</b>	<b>PAGE</b>
4.2.3 Effect of Reaction Temperature	52
<b>V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS</b>	55
5.1 Conclusions	55
5.2 Recommendations	56
<b>REFERENCES</b>	57
<b>APPENDICES</b>	61
<b>Appendix A</b> Assumptions, definitions, and calculations	61
<b>Appendix B</b> Experimental data	64
<b>Appendix C</b> Surface area analysis results	92
<b>CURRICULUM VITAE</b>	93



**LIST OF TABLES**

<b>TABLE</b>		<b>PAGE</b>
3.1	Notation for the catalysts with varied %Ni loading	15
3.2	Notation for the catalysts with varied %Ce loading	16
3.3	Notation for the catalysts with varied %Zr loading	16
4.1	Ni dispersion of the catalysts with various amounts of Ni loading	23
4.2	Oxidizing temperature of modified catalysts	31

**LIST OF FIGURES**

<b>FIGURE</b>	<b>PAGE</b>
2.1 Clinoptilolite framework	5
2.2 Cleaning mechanism scheme	7
3.1 Schematic diagram of the experimental apparatus	20
4.1 TPR profiles of the catalysts with various amounts of Ce	25
4.2 TPR profiles of the catalysts with various amounts of Zr	27
4.3 XRD patterns of the catalysts with different Ni loading after 5 h of reaction	28
4.4 XRD patterns of the Ce-promoted catalysts after 5 h of reaction	29
4.5 XRD patterns of 8%Ni-2%Zr/clino after used at 700 and 800°C	30
4.6 TPO profiles of the Ce-promoted catalysts after 5 h of reaction	32
4.7 TPO profiles of the Zr-promoted catalysts after 5 h of reaction	33
4.8 Amount of carbon deposited on Ce-promoted catalysts after 5 h of reaction	34
4.9 Amount of carbon deposited on Zr-promoted catalysts after 5 h of reaction	35
4.10 Amount of carbon deposition on 8%Ni-2%Zr/clino after being used at 600, 700, and 800°C	36
4.11 CH <sub>4</sub> conversion of the catalysts with various %Ni loading at 700°C	38
4.12 CO <sub>2</sub> conversion of the catalysts with various %Ni loading at 700°C	38
4.13 CH <sub>4</sub> and CO <sub>2</sub> conversion of 8%Ni/clino catalyst at 700°C	39
4.14 H <sub>2</sub> selectivity of the catalysts with various %Ni loading at 700°C	40
4.15 H <sub>2</sub> yield of the catalysts with various %Ni loading at 700°C	40
4.16 CH <sub>4</sub> conversion of the catalysts with various amounts of Ce at 700°C	42
4.17 CO <sub>2</sub> conversion of the catalysts with various amounts of Ce at 700°C	43

<b>FIGURE</b>	<b>PAGE</b>
4.18 H <sub>2</sub> selectivity of the catalysts with various amounts of Ce at 700°C	44
4.19 H <sub>2</sub> yield of the catalysts with various amounts of Ce at 700°C	44
4.20 CH <sub>4</sub> conversion of the catalysts with various amounts of Zr at 700°C	46
4.21 CO <sub>2</sub> conversion of the catalysts with various amounts of Zr at 700°C	46
4.22 H <sub>2</sub> selectivity of the catalysts with various amounts of Zr at 700°C	48
4.23 H <sub>2</sub> yield of the catalysts with various amounts of Zr at 700°C	48
4.24 CH <sub>4</sub> conversion of 8%Ni-2%Zr/clino and 8%Ni-5%Zr/clino at 700°C	49
4.25 CO <sub>2</sub> conversion of 8%Ni-2%Zr/clino and 8%Ni-5%Zr/clino at 700°C	50
4.26 H <sub>2</sub> selectivity of 8%Ni-2%Zr/clino and 8%Ni-5%Zr/clino at 700°C	51
4.27 H <sub>2</sub> yield of 8%Ni-2%Zr/clino and 8%Ni-5%Zr/clino at 700°C	51
4.28 CH <sub>4</sub> conversion of 8%Ni-2%Zr/clino at 600, 700, and 800°C	52
4.29 CO <sub>2</sub> conversion of 8%Ni-2%Zr/clino at 600, 700, and 800°C	53
4.30 H <sub>2</sub> selectivity of 8%Ni-2%Zr/clino at 600, 700, and 800°C	54
4.31 H <sub>2</sub> yield of 8%Ni-2%Zr/clino at 600, 700, and 800°C	54