รีฟอร์มิงแบบแห้งของมีเทนโดยใช้แพลเลเดียมเมมเบรนแบบแน่น รองรับบนเหล็กกล้าไร้สนิมพรุน

นาย สุธีรวัฒน์ สมิงพราย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรดุษฎีบัณฑิต
สาขาวิชาปิโตรเคมี
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2549

ISBN 974-14-2058-7

DRY REFORMING OF METHANE USING DENSE PALLADIUM MEMBRANE SUPPORTED ON POROUS STAINLESS STEEL

Mr. Sutheerawat Samingprai

A Dissertation Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Doctor of Philosophy Program in Petrochemistry
Faculty of Science
Chulalongkorn University
Academic Year 2006

ISBN 974-14-2058-7

Thesis Title	DRY REFORMING OF METHANE USING DENSE PALLADIUM MEMBRANE SUPPORTED ON POROUS STAINLESS STEEL
By	Mr. Sutheerawat Samingprai
Field of Study	Petrochemistry
Thesis Advisor	Associate Professor Supawan Tantayanon, Ph.D.
Thesis Co-Advisor	Professor Yi Hua Ma, Ph.D.

Accepted by the Faculty of Science, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of the Requirements for the Doctor's Degree

.....Dean of the Faculty of Science
(Professor Piamsak Menasveta, Ph.D.)

THESIS COMMITTEE

.....Chairman
(Professor Pattarapan Prasassarakich, Ph.D.)

.....Thesis Advisor
(Associate Professor Supawan Tantayanon, Ph.D.)

.....Thesis Co-Advisor
(Professor Yi Hua Ma, Ph.D.)

.....Member
(Associate Professor Wimonrat Trakarnpruk, Ph.D.)

.....Member
(Assistant Professor Warinthorn Chavasiri, Ph.D.)

.....Member
(Associate Professor Suttichai Assabumrungrat, Ph.D.)

.....Member
(Professor Ratana Jiraratananon, Ph.D.)

สุธีรวัฒน์ สมิงพราย: รีฟอร์มิงแบบแห้งของมีเทนโดยใช้แพลเลเดียมเมมเบรนแบบแน่นรองรับบนเหล็กกล้าไร้สนิมพรุน (DRY REFORMING OF METHANE USING DENSE PALLADIUM MEMBRANE SUPPORTED ON POROUS STAINLESS STEEL)
อ.ที่ปรึกษา: รศ. ดร. ศุภวรรณ ตันตยานนท์, อ.ที่ปรึกษาร่วม: Prof Yi Hua Ma; 199 หน้า.
ISBN 974-14-2058-7

ในงานวิจัยนี้ได้เคลือบแพลเลเดียมบนเหล็กกล้าไร้สนิมพรุนด้วยเทคนิคการเคลือบแบบไม่ใช้กระแสไฟฟ้าได้ศึกษาสภาวะการเคลือบโดยใช้ชิ้นเหล็กกล้าไร้สนิมชนิดธรรมดาและชนิดมีรูพรุน พบว่าสภาวะการเคลือบที่เหมาะสมคือ อุณหภูมิ 60°C เป็นเวลา 90 นาทีและวัดความหนาของชั้นแพลเลเดียมโดยการชั่งน้ำหนักและเปรียบเทียบกับผลที่ได้จากเอสอีเอ็ม ได้ตรวจพบการแพร่ของโลหะจากเหล็กกล้าไร้สนิมพรุนไปยังชั้นแพลเลเดียมเมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 500°C ด้วยวิธีเอสอีเอ็ม-อีดีเอสได้เตรียมท่อแพลเลเดียมเมมเบรนสองท่อที่มีพื้นที่ผิวที่มีประสิทธิภาพขนาด 20 ตารางเซนติเมตร และมีขนาดรูเฉลี่ย 0.1 ไมครอน ได้แก่ ท่อหมายเลข 1 (ความหนา 19.3 ไมครอน) และท่อหมายเลข 2 (ความหนา 17.5 ไมครอน) ได้ตรวจสอบสมบัติการใช้งานของท่อทั้งสองโดยประกอบอยู่ในเตาปฏิกรณ์ แล้ววัดฟลักซ์ของฮีเลียมและฟลักซ์ของการแทรกผ่านของไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 350-450°C และที่ความแตกต่างของความดัน 1-3 บรรยากาศไม่มีฟลักซ์ของฮีเลียมสำหรับท่อหมายเลข 1 และตรวจพบฟลักซ์ของฮีเลี่ยมเล็กน้อยสำหรับท่อหมายเลข 2 ดังนั้นจึงพิสูจน์ได้ว่าแพลเลเดียมเมมเบรนของทั้งสองท่อเป็นแบบแน่น พบว่าการเปลี่ยนของมีเทนและคาร์บอนไดออกไซด์มีค่าสูงขึ้นเมื่อใช้เตาปฏิกรณ์แบบท่อแพลเลเดียมเมมเบรนที่มีท่อหมายเลข 1 เปรียบเทียบกับเตาปฏิกรณ์แบบท่อธรรมดาโดยใช้ 1.0%Pt/Al_2O_3 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่สภาวะปฏิกิริยาเดียวกัน ซึ่งติดตามด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี เมื่ออุณหภูมิของเตาปฏิกรณ์เพิ่มขึ้นการเปลี่ยนเพิ่มขึ้นด้วย ยิ่งกว่านั้นเมื่อใช้อาร์กอนเป็นสวีปแก๊สค่าการเปลี่ยนสูงขึ้นเมื่ออัตราการไหลของสวีปแก๊สเพิ่มขึ้น เพื่อป้องกันการแพร่ของโลหะ ได้ใช้วัสดุหลายชนิดเป็นกันชั้นเพิ่มขึ้นบนชิ้นเหล็กกล้าไร้สนิมพรุนก่อนเคลือบแพลเลเดียม ได้แก่ เงิน-ทังสเตน ซิลิกา โครเมียม และโครเมียมออกไซด์ หลังจากปล่อยไว้ในฮีเลียมที่อุณหภูมิ 500°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ได้ตรวจสอบการแพร่ของโลหะระหว่างชั้นด้วยเอสอีเอ็ม พบว่าไม่มีการแพร่ของโลหะระหว่างชั้นในกรณีของชั้นโครเมียมออกไซด์ ได้เตรียมท่อแพลเลเดียมเมมเบรนที่มีความหนาของชั้นแพลเลเดียม 3.2 ไมครอน คือท่อหมายเลข 3 ซึ่งมีชั้นโครเมียมออกไซด์เป็นชั้นกั้นการแพร่ของโลหะระหว่างชั้นซึ่งมีความหนา 2.0 ไมครอน ได้รับรองว่าท่อหมายเลข 3 มีแพลเลเดียมเมมเบรนแบบแน่นด้วยการวัดฟลักซ์ของฮีเลียมพบว่าฟลักซ์ของการแทรกผ่านของไฮโดรเจนไม่ลดลงที่อุณหภูมิ 500°C ซึ่งตรงข้ามกับผลก่อนหน้านี้เมื่อใช้ท่อแพลเลเดียมเมมเบรนที่ไม่มีชั้นโครเมียมออกไซด์ แสดงว่าโครเมียมออกไซด์เป็นชั้นป้องกันการแพร่ของโลหะระหว่างชั้นที่ดี

สาขาวิชา.....ปิโตรเคมี..... ลายมือชื่อนิสิต.....

ปีการศึกษา.....2549..... ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

4473859323 : MAJOR PETROCHEMISTRY

KEY WORD: DRY REFORMING / DENSE PALLADIUM MEMBRANE / INTERMETALLIC DIFFUSION / CHROMIUM OXIDE / ELECTROLESS PLATING

SUTHEERAWAT SAMINGPRAI : DRY REFORMING OF METHANE USING DENSE PALLADIUM MEMBRANE SUPPORTED ON POROUS STAINLESS STEEL. DISSERTATION ADVISOR: ASSOC. PROF. SUPAWAN TANTAYANON, Ph. D., DISSERTATION CO-ADVISOR: PROF. YI HUA MA, Ph.D., 199 pp. ISBN: 974-14-2058-7.

In this research, the electroless plating technique had been used for palladium plating on porous stainless steel. The plating condition was determined using normal and porous stainless steel disks. The appropriate plating condition was at 60°C for 90 minutes and palladium layer thickness was measured gravimetrically and compared with the results from SEM. By using SEM-EDS, the metal diffusion from stainless steel to palladium layer was found when the temperature was higher than 500°C. Two palladium membrane tubes with effective surface area of 20 cm^2 and average pore size 0.1 μm, Tube 1 (19.3 μm thickness) and Tube 2 (17.5 μm thickness), were prepared. The performance testing of these tubes were investigated by assembling it in the reactor. Helium flux and hydrogen permeation flux were then measured at 350-450°C and pressure differences 1-3 atm. The helium flux was not detected for Tube 1 and only a trace of helium flux was found for Tube 2. Therefore, palladium membranes of both tubes were proved to be dense. Higher conversion of methane and carbon dioxide using palladium membrane tube reactor containing Tube 1, comparing to conventional tube reactor utilized 1% Pt/Al_2O_3 as the catalyst at the same reaction condition was resulted which was monitored by gas chromatographic technique. It was also found that higher conversions were obtained when the temperature of reactor increased. Furthermore, when argon was used as a sweep gas, higher conversion was obtained and increased with increasing sweep gas flow rate. To prevent the metal diffusion, several kinds of materials as the incremental layer on porous stainless steel disks were generated before palladium plating, i.e. silver-tungsten, silica, chromium, and chromium oxide. After the exposure at 500°C for 24 hours in helium, the intermetallic diffusion of these disks was investigated by SEM. It was found that no intermetallic diffusion was observed in case of Cr_2O_3 layer. The palladium membrane tube with palladium layer thickness of 32μm, Tube 3, was then prepared with Cr_2O_3 intermetallic diffusion barrier at the thickness of 2μm. It was confirmed to have dense palladium membrane by helium flux measurement. Its hydrogen permeation flux at 500°C was not declined, which was in contrast to the previous result when the other palladium membrane tube without Cr_2O_3 layer was used, implying that Cr_2O_3 acted as the good intermetallic diffusion barrier.

Field of student .....Petrochemistry.....Student's signature.....

Academic year .....2006.....Advisor's signature.....

Co-advisor's signature.....

ACKNOWLEDGEMENTS

First of all I would like to express my sincere gratitude and appreciation to my advisor Associate Professor Supawan Tantayanon for her support, guidance, and encouragement throughout my education at Chulalongkorn University. She has given me the opportunity to grow as a scientist and a person through many years. I am grateful to the opportunity and path she put me on over 10 years ago. I am honored to be advised by such a prominent and brilliant chemist. I also would like to thank my co-advisor, Professor Yi Hua Ma, who gave me a big opportunity and accepted me to his team. His wealth of information and input has been invaluable to this project. Moreover, I would like to thank my committee members, Professor Pattarapan Prasassarakich, Professor Ratana Jiraratananon, Associate Professor Suttichai Assabumrungrat, Associate Professor Wimonrat Trakarnpruk, and Assistant Professor Warinthorn Chavasiri. I also would like to thank Dr. Ivan Mardilovich and Dr. Erik Engwall for their help in the lab. I would like to thank Jack Ferraro and Douglas C. White for all the help with the machinery. I would like to thank Miss Sirirat Phuangthong for her help with instrument

I would like to extend my deepest gratitude to Matthieu S. Fleys for his sincerely help and my incredible friend. He has saved me from catastrophe many times over. He is an invaluable resource and person. Next I would like to thank all my friends at WPI, Janice T. Martin and her aunt, Billy D. McGowan, Marlyn Myers, Dr. Mustapha S. Fofana, Joseph U. Kaupu, Jr., Sandra L. Natale, Paula Moravek including lab mates, Fede, Engin, Yada, Nattawood for standing beside me, my former roommate Brad Robinson. Without all direct or indirect supports form them this dissertation can not be completely successful.

Last but not the least, I would like to thank my parents, my brother, my sisters and also my nephew for all the love, trust, support, worries and encouragement. They always cheer me up no matter what. I would like to thank again for being our family. Their great influence made me who I am.

CONTENTS

Page

CHAPTER III: EXPERIMENTAL

Page

CHAPTER IV: RESULTS AND DISCUSSION

Page

LIST OF TABLES

Page

LIST OF FIGURES

Page

Page

Page

Page

Page

Page

Page

Page

LIST OF SCHEMES

Page

List of Abbreviation and signs

C_{H2}	Hydrogen concentration [mol/cm^3].
C_{pi}	Heat capacity [J/mol·K].
D_i	Diffusion coefficient of the component I [cm^2/s].
Ea	Activation energy [kJ/mol].
F	Gas permeance [mol/(m^2·s·Pa^n) or m^3/(m^2·h·atm^n].
G	Gibbs free energy [J]
H	Enthalpy [J/mol]
J	Gas peameation flux [mol/(m^2·s) or m^3(STP)/(m^2·h)].
J_i	Gas peameation flux of the component i [mol/(m^2·s) or m^3(STP)/(m^2·h)].
k_i	Reaction rate constant of the reaction i [kmol K^m/(kg·h·bar^n) (for k_i and k_2, m=0, n=1; for k_3 and k_5, m=0, n=2; for k_4, m=0, n=1.5; for k_6, m=3, n=3)] or rate constant of the sissolution of hydrogen in palladium [mol/(m2·s)].
k_a	Adsorption rate constant [mol/(cm^2·s·atm)].
k_d	Desorption rate constant [mol/(cm^2·s)].
k_o	Rate constant of reverse dissolution of hydrogen in paladium [mol/(m^2·s)].
K_p	Reaction equilibrium constant.
L	Thickness of the palladium layer [m]; length of the reactor [m].
M	Molecular mass of the gas [kg/mol or g/mol].
n	Exponent of pressure or n is the atomic H/Pd ratio.
n_i	Mole of the component i.
P	Upsteam pressure [atm or Pa].
P_{ave}	Average pressure across the membrane [atm or Pa].
P_o	Downsteam pressure[atm or Pa].
P^s	Total pressure in the shell side [atm or Pa].
P^t	Total pressure in the tube side [atm or Pa].
P_i^s	Partial pressure of the component i in the shell side [atm or Pa].
P_i^t	Partial pressure of the component i in the tube side [atm or Pa].
P_i	Partial pressure of the component i [atm or Pa].

P_T	Total pressure [atm or Pa].
Q	Permeation coefficient, or permeability [mol·m/(m^2·s·Pa^n) or m^{3}m/(m^2·h·atm^n].
R	Gas constant [J/mol K], R=8.315
T	Temperature [K].
X_i	Mole fraction of component i in the shell side.
X	Ethylbenzene conversion.
Y_i	Mole fraction of component i in the tube side.
α^*	Selectivity of coefficient
θ	Separation factor or the surface hydrogen coverage.
θ_k	Refection factor for Knudsen mechanism of diffusion.
J	Flux of permeated gas through the palladium membrane, m^3/m^{2}h
Q	Permeability, m^{3}cm/m^2 h atm$^{0.5}$
F	Permeance, m^3/m^{2}h atm$^{0.5}$
L	Palladium membrane length, cm
(J_{He})	Helium flux
(J_{H_2})	Hydrogen flux
$\alpha_{H_2/He}$	Selectivity
PSS	Porous Stainless Steel