CATALYST FOR TOTAL COMBUSTION

Mr. Sarunyu Limwongse

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment 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
1996
ISBN974-633-838-2

1176555

Thesis Title	:	Catalyst for Total Combustion
By	:	Sarunyu Limwongse
Program	:	Petrochemical Technology
Thesis Advisors	:	1. Prof. Erdogan Gulari , Ph.D.
		2. Assoc. Prof. Kunchana Bunyakiat , M.Sc .

Accepted by the Petroleum and Petrochemical College , Chulalongkorn University , in the Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Master of Science .

..... Director of the College

(Prof. Somchai Osuwan , Ph.D.)

Thesis Committee

.....

(Prof. Erdogan Gulari , Ph.D.)

.....

(Assoc. Prof. Kunchana Bunyakiat , M.Sc.)

.....

(Prof. Somchai Osuwan , Ph.D.)

ABSTRACT

941014 : Major Petrochemical Technology

Key Words : Methane combustion/ Palladium on Alumina/ Air-fuel ratio/ Selectivity of CO_2 formation/ Water-gas shift reaction

Sarunyu Limwongse : Catalyst for Total Combustion : Thesis Advisors : Prof. Erdogan Gulari, Ph.D. and Assoc. Prof. Kunchana Bunyakiat, M.Sc., 32 pp., ISBN974-633-838-2

The effects of temperature and air-fuel ratio (Air:CH_4) on methane catalytic combustion were studied on 1.0% palladium supported alumina catalyst and methane-air mixture. The temperature effect on the rate of reaction is in agreement with the Arrhenius equation. The approximate activation energy of this reaction at air-fuel ratio equals to 100 is 43.534 cal/mol.

The concentration (air-fuel ratio) effects both the conversion and the selectivity of product formation. For fuel-lean mixture combustion, the combustion was complete, producing only carbon dioxide and water . At air-fuel ratios close to the lower limit of flammability, which is 21.94, the conversion is minimum. For fuel-rich mixture combustion, because of the lack of oxygen, carbon monoxide, hydrogen and coke are generated . The selectivity of CO_2 formation decreases with air-fuel ratio at air-fuel ratios between 6.00-8.54, but for the lowest air-fuel ratios between 3.27-5.25, the selectivity increases again. It is possible that forward water-gas shift reaction increases the selectivity of CO_2 formation because there are more water and CO in the system. The minimum selectivity occurs around an air-fuel ratio of 5.8, which is close to that at the upper limit of flammability(5.43).

บทคัดย่อ

ศรัณยู ลิ่มวงศ์ : การศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการเผาไหม้ของก๊าสมีเทน(Catalyst for Total Combustion) อาจารย์ที่ปรึกษา : ศ ดร. เออโดแกน กูรารี(Prof. Dr. Erdogan Gulari) และ รศ กัญจนา บุณยเกียรติ (Assoc. Prof. Kunchana Bunyakiat) , 32 หน้า , ISBN974-633-838-2

งานวิจัยนี้ศึกษาผลของอุณหภูมิและอัตราส่วนระหว่างอากาศต่อมีเทน (air-fuel ratio) ต่อการเผาไหม้ของมีเทนบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งประกอบด้วย 1 เปอร์เซนต์แพลลาเดียม(palladium) บนตัวรองรับอลูมินา (alumina) จากการศึกษาผลของอุณหภูมิซึ่งทดลองที่ค่าอัตราส่วนระหว่างอากาศต่อมีเทนเท่ากับ 100 ทำให้ทราบว่าอุณหภูมิมีส่วนช่วยในการเผาไหม้ โดยมีความสัมพันธ์ ที่เป็นไปตามสมการของอาร์รีเนียส (Arrhenius Equation) และ พลังงานกระตุ้น (activation energy) ของปฏิกิริยามีค่าเท่ากับ 43,537 แคลลอรี/กรัมโมล

สำหรับผลของอัตราส่วนของอากาศกับมีเทนที่มีต่อการเผาไหม้ ขึ้นอยู่กับช่วงของค่าดังกล่าว การเผาไหม้ในช่วงค่าอัตราส่วนระหว่างอากาศต่อมีเทนสูงกว่าอัตราส่วนพอดีกับปฏิกิริยา (stoichiometric ratio) ผลิตผลของปฏิกิริยาคือก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์กับไอน้ำเท่านั้น ในช่วงอัตราส่วนระหว่างอากาศต่อมีเทนระหว่าง 11.40 - 18.49 การแปลงเป็นผลผลิต(conversion)ลดลงตาม การเพิ่มของอัตราส่วนระหว่างอากาศต่อมีเทน แต่ในช่วงอัตราส่วน 24.20 - 94.63 การแปลงเป็นผลผลิตเพิ่มขึ้นตามการเพิ่มของอัตราส่วนระหว่างอากาศต่อมีเทน และ การแปลงเป็นผลผลิตจะมีค่าต่ำสุดในช่วงค่าอัตราส่วนระหว่างอากาศต่อมีเทนใกล้เคียงกับค่าความเข้มข้นต่ำที่สุดของก๊าซมีเทนที่จะจุดไฟติด (Lower Limit of Flammability) ซึ่งมีอัตราส่วนระหว่างอากาศต่อมีเทนเท่ากับ 21.94 สำหรับการเผาไหม้ในช่วงที่อัตราส่วนระหว่างอากาศต่อมีเทนน้อยกว่าค่าอัตราส่วนพอดีกับปฏิกิริยานั้น เนื่องจากปริมาณของออกซิเจนไม่พอกับการเผาไหม้ ดังนั้นผลิตผลที่เกิดร่วมด้วยคือ คาร์บอนมอนอกไซด์, ไฮโดรเจน และคาร์บอน ค่าการเลือกเกิดคาร์บอนไดออกไซด์ (Selectivity of CO_2 formation) ในช่วงอัตราส่วนระหว่างอากาศต่อมีเทนระหว่าง 6.00 - 8.54 ลดลงตามการลดลงของอัตราส่วนนี้ ส่วนในช่วงที่อัตราส่วนระหว่างอากาศต่อมีเทน ต่ำมากคือระหว่าง 3.27 - 5.25 ค่าการเลือกเกิดคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้นตามการลดลงของค่าอัตราส่วนระหว่างอากาศต่อมีเทน ซึ่งน่าจะเป็นผลมาจากปฏิกิริยา water - gas shift ซึ่งเกิดขึ้นพร้อมกันด้วย เนื่องจากมีปริมาณน้ำและคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาการเผาไหม้ที่ไม่สมบูรณ์อยู่มาก และค่าการเลือกเกิดคาร์บอนไดออกไซด์จะต่ำสุดในช่วงอัตราส่วนระหว่างอากาศต่อมีเทนเท่ากับ 5.8 ซึ่งใกล้กับความเข้มข้นสูงที่สุดของก๊าซมีเทนที่จุดไฟติดคือ 5.43

ACKNOWLEDGMENTS

I am particularly thankful to Professor Dr. Erdogan Gulari at the Department of Chemical Engineering, the University of Michigan, Ann Arbor, for his supervision and many helpful suggestions and also to Associate Professor Kunchana Bunyakiat at the Department of Chemical Technology, Chulalongkorn University for her helpful comments and suggestions .

My special thanks are for Professor Dr. Somchai Osuwan and the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, for many supports I received during the past two years. Also, I would also like to thank the Thai Oil Co., Ltd., The National Research Council of Thailand and UDI.P for their financial support .

Finally, I would like to express my most sincere gratitude to my parents for their love and endless support and also to all of my dear friends.

TABLE OF CONTENTS

CHAPTER			PAGE
	Title Page		i
	Abstract		ii
	Acknowledgments		iv
	Table of Contents		v
	List of Tables		vii
	List of Figures		viii
I	**INTRODUCTION**		1
II	**BACKGROUND**		4
III	**METHODOLOGY**		
	3.1	Materials	7
	3.2	Catalyst Preparation	7
	3.3	Characterization	8
	3.4	Apparatus	9
	3.5	Experimental section	12
IV	**RESULTS AND DISCUSSION**		
	4.1	The effect of reaction temperature	15
	4.2	The effect of air fuel ratio	18
V	**CONCLUSIONS**		32

CHAPTER **PAGE**

REFERENCES 33

APPENDIX

A. The BET results 35

B. The activation energy calculation 37

C. The activation energy calculation 39
(recalculation the rate of reaction and temperature data from Najat Mouaddib, 1992)

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
4.1	Steady state conversion and reaction temperature(K) at different reaction temperature and 1% methane in air mixture	15
4.2	The amount of all components in the gas stream for the lean mixture combustion	19
4.3	The concentration (% mol) of gas in the gas stream for fuel-rich combustion	19
4.4	The concentration (% mol) of gas in the gas stream for continuous changing air-fuel ratio combustion	21
B.1	Rate of reaction and temperature for methane catalytic combustion on 1% Pd/Alumina at constant air fuel ratio=100 (activation energy calculation)	37
C.1	Rate of reaction and temperature for methane catalytic combustion on 1.93% Pd/Alumina at air fuel ratio = 9.52 (activation energy calculation base on data from Najat Mouaddib, 1992)	39
C.2	Rate of reaction and temperature for methane catalytic combustion on 1.93% Pd/Alumina at air fuel ratio = 19.04 (activation energy calculation base on data from Najat Mouaddib, 1992)	41

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
1.1	Spark-ignited gasoline engine emission as a function of an air fuel ratio (Heck, 1995).	2
3.1	Apparatus.	10
4.1	The plot between conversion methane and time[min.] at different reaction temperature and constant 1% methane in air mixture.	16
4.2	Stead state conversion as a function of a reaction temperature (K).	17
4.3	The plot between concentration of CH4 , O2 , CO2 and H2 and an air fuel ratio at 100% conversion of oxygen	20
4.4	The plot between selectivity of CO2 formation and an air fuel ratio at 100% conversion of oxygen .	22
4.5	The plot between concentration of CH4 , O2 and CO2 and an air fuel ratio for only catalytic combustion reaction .	23
4.6	The plot between selectivity of CO2 formation and an air fuel ratio for only catalytic combustion reaction	24
4.7	The equilibrium constant Ka(methane reforming reaction) and Kb (water-gas shift reaction) as a function of temperature.	26
4.8	The plot between concentration and time[min.] at the constant temperature operation (673 K) and an air fuel ratio lower than the lower limit of flammability (LLF) .	28
4.9	The plot between conversion and time[min.] at the constant temperature operation (673 K) and an air fuel ratio higher than lower the limit of flammability (LLF).	29

FIGURE **PAGE**

4.10	The plot between conversion and an air fuel ratio at the constant temperature operation (673 K) and the lower limit of flammability (LLF) is 21.94.	31
B.1	The plot between ln(rate) and 1/T for activation energy calculation.	38
C.1	The plot between ln(rate) and 1/T for the calculation of activation energy from the data of Najat Mouaddib, 1992 for air fuel ratio 9.52	40
C.2	The plot between ln(rate) and 1/T for the calculation of activation energy from the data of Najat Mouaddib, 1992 for air fuel ratio 19.04	42