

**STEAM REFORMING OF CO<sub>2</sub>-CONTAINING NATURAL GAS WITH  
PARTIAL OXIDATION ON Ni CATALYSTS IN CORONA DISCHARGE  
FOR SYNTHESIS GAS PRODUCTION**

Wasamon Ngamkala

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

2014

I2837048x

570091

**Thesis Title:** Steam Reforming of CO<sub>2</sub>-Containing Natural Gas with Partial Oxidation on Ni Catalysts in Corona Discharge for Synthesis Gas Production

**By:** Wasamon Ngamkala

**Program:** Petrochemical Technology

**Thesis Advisors:** Prof. Sumaeth Chavadej

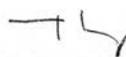
---

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:**

  
.....  
(Prof. Sumaeth Chavadej)

  
.....  
(Asst. Prof. Siriporn Jongpatiwut)

  
.....  
(Asst. Prof. Malee Santikunaporn)

## ABSTRACT

5571039063: Petrochemical Technology Program

Wasamon Ngamkala: Steam Reforming of CO<sub>2</sub>-Containing Natural Gas with Partial Oxidation on Ni Catalysts in Corona Discharge for Synthesis Gas Production.

Thesis Advisor: Prof. Sumaeth Chavadej 57 pp.

Keywords Plasma/ Corona discharge/ Natural gas/ Methane reforming/ Partial oxidation/ Steam reforming/ Ni catalysts

The objective of this work was to investigate a direct production of synthesis gas from a CO<sub>2</sub>-containing natural gas by steam reforming with partial oxidation on Ni catalysts in a corona discharge environment. The simulated natural gas contained 70 %methane, 5 %ethane, 5 %propane and 20 %carbon dioxide and a ratio of feed hydrocarbons to oxygen was fixed at 2:1. Under the optimum conditions (an input voltage of 15 kV, a frequency of 300 Hz and a total feed flow rate of 75 cm<sup>3</sup>/min), the main product was synthesis gas with some other products of C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> and C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>. An addition of steam at the optimum steam content 15 of mol%, the reactant conversions increased with a decrease of power consumption. The presence of 5 wt% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst enhanced a methane conversion from 27 to 37% whereas the synthesis gas selectivity slightly increased but other product selectivities decreased.

## บทคัดย่อ

วสมน งามกาละ : การรวมกระบวนการเปลี่ยนรูปด้วยไอน้ำและการออกซิเดชันบางส่วน บนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลของก๊าซธรรมชาติที่มีก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เป็นองค์ประกอบ ภายใต้ระบบพลาสมาประกายไฟกะบับรอบ (Steam Reforming of CO<sub>2</sub>-Containing Natural Gas with Partial Oxidation on Ni Catalysts in Corona Discharge for Synthesis Gas Production) อาจารย์ที่ปรึกษา : ศ.ดร. สุเมธ ชวเดช 57 หน้า

วัตถุประสงค์ของงานวิจัยนี้เพื่อศึกษากระบวนการเปลี่ยนรูปด้วยไอน้ำและการออกซิเดชันบางส่วนภายใต้สภาวะพลาสมาของก๊าซธรรมชาติที่มีคาร์บอนไดออกไซด์เป็นส่วนประกอบเพื่อการผลิตทางตรงของก๊าซสังเคราะห์บนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล ก๊าซธรรมชาติจำลองประกอบด้วย ก๊าซมีเทนร้อยละ 70, ก๊าซอีเทนร้อยละ 5, ก๊าซโพรเพนร้อยละ 5, และก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ร้อยละ 20 ในงานวิจัยนี้ดำเนินการศึกษาผลของตัวแปรต่างๆ ดังนี้ ผลของการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น, การเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์, ค่าผลได้ของผลิตภัณฑ์ และค่าพลังงานไฟฟ้าที่ใช้ โดยจากการศึกษาพบว่าผลของการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้นเพิ่มขึ้นเมื่อความต่างศักย์ไฟฟ้าเพิ่มขึ้น ความถี่ของกระแสไฟฟ้าและอัตราการไหลของสารตั้งต้นที่ลดลง โดยพบว่าผลิตภัณฑ์หลักคือก๊าซสังเคราะห์ และผลิตภัณฑ์รองคือ เอทิลีน, โพรพิลีน และบิวเทน สภาวะที่เหมาะสมต่อปฏิกิริยาเป็นดังนี้ ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ 15 กิโลโวลต์, ความถี่ของกระแสไฟฟ้าที่ 300 เฮิร์ต และอัตราการไหลที่ 75 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที ซึ่งสภาวะดังกล่าวใช้ในการศึกษาผลของไอน้ำพบว่า ไอน้ำส่งผลต่อการเปลี่ยนรูปของสารตั้งต้นเพียงเล็กน้อยเท่านั้น โดยจำนวนโมลของไอน้ำที่ดีที่สุดคือร้อยละ 15 โมล อีกทั้งพบว่าการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้นเพิ่มขึ้น และมีการใช้พลังงานที่ลดลงเมื่อระบบมีตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล ตัวอย่างเช่น การเปลี่ยนแปลงของมีเทนที่เพิ่มขึ้นจากร้อยละ 27 เป็นร้อยละ 37 ทั้งนี้ยังพบการลดลงของการเลือกไปผลิตภัณฑ์อื่น (เอทิลีน, โพรพิลีน และบิวเทน)

## ACKNOWLEDGEMENTS

This thesis had never been achieved without the assistance of the following persons and organizations:

First of all, I would like to remark my deepest gratefulness and appreciation to Prof. Sumaeth Chavadej for all of his knowledge, expert guidance, useful advices, intensive attention and encouragement though my work. He taught not only his theoretical knowledge but also strategies for science thinking which would be the best thing to be applied to my work life.

I would like to deeply thank to my present and former teachers who taught me with fully useful knowledge in petrochemical technology.

I also express my sincere thanks to The Petroleum and Petrochemical College and The Center of Excellence on Petrochemical and Materials Technology for the scholarship and the financial support of this thesis.

Deeply appreciation for PPC research staffs who always provided me for characterization instruments and repairing electrical part in my thesis work.

I am also deeply appreciative to Asst.Prof. Siriporn Jongpatiwut and Asst.Prof. Malee Santikunaporn for being the thesis committee. Special thanks to Ms. Krittiya Pornmai who always support with valuable suggestions throughout my research.

Last but not least, I sincerely thank to my friends and my family for all their supports, encouragement, cheerfulness and understanding me during this thesis work.

## TABLE OF CONTENTS

	<b>PAGE</b>
Title page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	iv
Acknowledgements	v
Table of Contents	vi
List of Table	ix
List of Figure	x
 <b>CHAPTER</b>	
<b>I. INTRODUCTION</b>	<b>1</b>
 <b>II. THEORETICAL BACKGROUND AND LITERATURE REVIEWS</b>	 <b>3</b>
2.1 Plasma	3
2.1.1 Plasma Generation	3
2.1.2 Plasma Classification	4
2.1.3 Generation of Non-Thermal Plasma	4
2.1.4 Use of Non-Thermal Plasma in Chemical Reaction	8
2.1.5 The Incorporation of Plasma and Catalysts	10
2.1.6 Natural Gas Reforming	12
2.2 Objective and Scope	13
 <b>III. METHODOLOGY</b>	 <b>14</b>
3.1 Materials	14
3.1.1 Chemicals	14
3.1.2 Equipments	14
3.2 Experimental Procedures	14
3.2.1 The Experimental System	14
3.2.2 Power Supply Unit	17

**CHAPTER****PAGE**

3.2.3 Studied Conditions	18
3.2.4 Reaction Performance Evaluation	18
3.2.5 Catalyst Preparation	19
3.2.6 Characterization of Ni Catalysts	20
<b>IV. RESULTS AND DISCUSSION</b>	<b>22</b>
4.1 The Effects of Input Voltage	24
4.1.1 The Effects of Input Voltage on Reactant Conversions and Product Yields	24
4.1.2 The Effects of Input Voltage on Product Selectivities	26
4.1.3 The Effects of Input Voltage on Power Consumption and Coke Formation	27
4.2 The Effects of Frequency	28
4.2.1 The Effects of Frequency on Reactant Conversions and Product Yields	29
4.2.2 The Effects of Frequency on Product Selectivities	30
4.2.3 The Effects of Frequency on Power Consumption and Coke Formation	33
4.3 The Effects of Feed Flow Rate	32
4.3.1 The Effects of Feed Flow Rate on Reactant Conversions and Yields	32
4.3.2 The Effects of Feed Flow Rate on Product Selectivities	33
4.3.3 The Effects of Feed Flow Rate on Power Consumption and Coke Formation	35
4.4 The Effects of Steam Addition	35
4.4.1 The Effects of Steam Addition on Reactant Conversions and Yields	36

<b>CHAPTER</b>	<b>PAGE</b>
4.4.2 The Effects of Steam Addition on Product Selectivities	37
4.4.3 The Effects of Steam Addition on Power Consumption and Coke Formation	38
4.5 The Effects of Ni Catalysts on the Combined Steam Reforming with Partial Oxidation	39
4.5.1 Catalyst Characterization	39
4.5.2 The Effects of Ni Catalysts on Reactant Conversions and Product Yields	44
4.5.3 The Effects of Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Catalysts on Product Selectivities	45
4.5.4 The Effects of Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Catalysts on Power Consumption	47
<b>V. CONCLUSION AND RECOMMENDATION</b>	<b>48</b>
5.1 Conclusion	48
5.2 Recommendations	48
<b>REFERENCE</b>	<b>49</b>
<b>APPENDIX</b>	<b>53</b>
Experimental Data	53
<b>CURRICULUM VITAE</b>	<b>57</b>

**LIST OF TABLES**

<b>TABLE</b>		<b>PAGE</b>
2.1	Basic reactions in the plasma process	8
4.1	The calculated and actual weight percentage of Ni loading	39
4.2	Surface area of Ni catalysts	41
4.3	Percentage of coke formation on spent catalysts	43
A1	The effect of operating parameter on conversions (Under conditions: a HCs/O <sub>2</sub> feed molar ratio of 2/1 and electrode gap distance of 10 mm)	52
A2	The effect of operating parameter on product yields (Under conditions: a HCs/O <sub>2</sub> feed molar ratio of 2/1 and electrode gap distance of 10 mm)	53
A3	The effect of operating parameter on product selectivities (Under conditions: a HCs/O <sub>2</sub> feed molar ratio of 2/1 and electrode gap distance of 10 mm)	54
A4	The effect of operating parameter on ratio and power consumption (Under conditions: a HCs/O <sub>2</sub> feed molar ratio of 2/1 and electrode gap distance of 10 mm)	55

## LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 Schematic of corona discharge.	6
2.2 Schematic of positive corona discharges.	6
2.3 Schematic of negative corona discharges.	7
2.4 Schematic of (a) single-stage type (b) two-stage type: pre-processing plasma.	- 11
3.1 System schematic.	15
3.2 Schematic of corona discharge.	15
3.3 Schematic of power supply system.	18
4.1 The effects of input voltage on reactant conversions (a), product yields (b) and generated current (c).	25
4.2 The effects of input voltage on product selectivities (a), ratio of H <sub>2</sub> /CO, H <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (b) and outlet gas concentration (c).	27
4.3 The effects of input voltage on power consumption and coke formation.	28
4.4 The effects of frequency on reactant conversions (a), product yields (b) and generated current (c).	30
4.5 The effects of frequency on product selectivities (a), ratio of H <sub>2</sub> /CO, H <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (b) and outlet gas concentration (c).	31
4.6 The effects of input voltage on power consumption and coke formation.	32
4.7 The effects of feed flow rate on reactant conversions (a) and product yields (b).	33
4.8 The effects of feed flow rate on product selectivities (a), and ratio of H <sub>2</sub> /CO, H <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (b) and outlet gas concentration (c).	34
4.9 The effects of feed flow rate on power consumption and coke formation.	35
4.10 The effects of steam addition on reactant conversions (a) and product yields (b).	36

<b>FIGURE</b>	<b>PAGE</b>
4.11 The effect of steam addition on product selectivities (a), ratio of H <sub>2</sub> /CO, H <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (b) and outlet gas concentration (c).	37
4.12 The effects of steam addition on power consumption and coke formation.	38
4.13 XRD patterns of Ni catalysts.	40
4.14 XPS patterns of Ni catalysts.	40
4.15 SEM micrographs of Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> support fresh (a) and spent (b) catalysts.	41
4.16 Set of SEM micrographs of fresh (a, c, e) and spent (b, d, f) Ni catalysts.	42
4.17 The TPO diagrams of spent catalysts.	43
4.18 The effects of Ni catalysts on reactant conversions (a) and product yields (b).	45
4.19 The effects of Ni catalysts on selectivities (a) and ratio of H <sub>2</sub> /CO ratio (b).	46
4.20 The effects of Ni catalysts on power consumption.	47