

6 1202
**HYDROGEN PRODUCTION FROM CARBON DIOXIDE REFORMING OF
METHANE USING NI/KL AND NI/KH CATALYSTS**

Sanicha Tosiri

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,
Case Western Reserve University and Institut Français du Pétrole

2006

ISBN 974-9937-75-9

Thesis Title: Hydrogen Production from Carbon Dioxide Reforming of Methane Using Ni/KL and Ni/KH Catalysts
By: Sanicha Tosiri
Program: Petrochemical Technology
Thesis Advisors: Asst. Prof. Apanee Luengnaruemitchai
Asst. Prof. Sirirat Jitkarnka

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

.....*Nantaya Yanumet*..... College Director
(Assoc. Prof. Nantaya Yanumet)

Thesis Committee:

.....*Apanee Luengnaruemitchai*.....
(Asst. Prof. Apanee Luengnaruemitchai)

.....*Sirirat Jitkarnka*.....
(Asst. Prof. Sirirat Jitkarnka)

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

.....*Pramoch Rangsunvigit*.....
(Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit)

ABSTRACT

4771022063: Petrochemical Technology Program
Sanicha Tosiri : Hydrogen Production from Carbon Dioxide
Reforming of Methane Using Ni/KL and Ni/KH Catalysts.
Thesis Advisors: Asst.Prof. Apanee Luengnaruemitchai and
Asst.Prof. Sirirat Jitkarnka, 78 pp. ISBN 974-9937-75-9
Keywords: Methane Reforming/ Nickel/ KL zeolite/ KH zeolite/ Calcium/
Magnesium

In recent years, the carbon dioxide reforming of methane to produce hydrogen has become an attractive and interesting reaction. The significant advantages of this reaction are the utilization of CO₂ and CH₄, which are green house gases. However, there is no established industrial technology for carbon dioxide reforming of methane because of the deactivation of the catalysts due to carbon deposition on the surface of the catalyst. The main purpose of this work is to develop Ni-based catalysts by using commercial KL zeolite and synthesize KH zeolite as the supports. The alkaline promoters (Ca and Mg) added to Ni/KL catalyst were also investigated. The results show that 7%Ni/KL was the suitable amount of Ni loading. The stability of the Ni/KL catalyst was found to be improved by the addition of Ca or Mg into the catalyst. However, the CH₄ and CO₂ conversions of the promoted catalysts were slightly lower than that of the unpromoted catalyst. For KH zeolite, it can be synthesized via sol-gel process using Ludox HS 40 and Aluminium Isopropoxide as the precursors. Ni/KH catalyst in this work shows comparable activity to Ni/KH, synthesized from Silatrane and Alumatrane.

บทคัดย่อ

ศนิชา โดศิริ : การผลิตก๊าซไฮโดรเจนด้วยปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปก๊าซมีเทนด้วยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนเค-แอลซีโอไลต์และนิกเกิลบนเค-เอชซีโอไลต์ (Hydrogen Production from Carbon Dioxide Reforming of Methane Using Ni/KL and Ni/KH Catalysts) อ. ที่ปรึกษา : ผศ. ดร. อาภาณี เหลืองนฤมิตชัย และ ผศ. ดร. ศิริรัตน์ จิตการคำ 78 หน้า ISBN 974-9937-75-9

การผลิตก๊าซไฮโดรเจนด้วยวิธีการเปลี่ยนรูปก๊าซมีเทนด้วยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ เป็นวิธีการหนึ่งที่น่าสนใจ เนื่องจากปฏิกิริยานี้มีการใช้ก๊าซมีเทนและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งก๊าซทั้งสองชนิดนี้เป็นก๊าซที่ก่อให้เกิดภาวะเรือนกระจก อย่างไรก็ตามปฏิกิริยานี้ยังไม่เป็นที่นิยมนำมาใช้ในระดับอุตสาหกรรมเนื่องจากการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาอันเนื่องมาจากการเกาะตัวของคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาที่ลดการเกิดคาร์บอนจึงเป็นสิ่งจำเป็นในการที่จะนำปฏิกิริยานี้มาใช้ในระดับอุตสาหกรรม วัตถุประสงค์ของงานวิจัยนี้คือ การพัฒนาตัวรองรับ (Support) สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นนิกเกิล โดยการใช้ตัวรองรับคือ เค-แอลซีโอไลต์ (KL zeolite) และเค-เอช ซีโอไลต์ (KH zeolite) นอกจากนี้มีการนำแคลเซียม และแมกนีเซียม มาเป็นตัวปรับปรุงคุณภาพของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนเค-แอล ซีโอไลต์ ผลการทดลองพบว่า ปริมาณนิกเกิลที่เหมาะสมสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีเค-แอล ซีโอไลต์เป็นตัวรองรับคือ 7% โดยน้ำหนัก การเติมแคลเซียมและแมกนีเซียมลงไปสามารถช่วยลดการเสื่อมคุณภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ แต่อย่างไรก็ตามแคลเซียมและแมกนีเซียมที่เติมลงไปนั้นก็ยังมีผลทำให้อัตราการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้นไปเป็นผลิตภัณฑ์ลดลงด้วย สำหรับการสังเคราะห์ตัวรองรับชนิดเค-เอช ซีโอไลต์นั้น สามารถสังเคราะห์ได้ด้วยวิธีโซล-เจล (sol-gel) โดยใช้สารตั้งต้นเป็นลูค็อกเฮกซ์-เอส 40 (Ludox HS 40) และ อลูมิเนียมไอโซโพรพอกไซด์ (Aluminium Isopropoxide) ผลการทดลองพบว่าเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับเค-เอชซีโอไลต์นี้สามารถเร่งปฏิกิริยาได้ใกล้เคียงกับการใช้นิกเกิลบนตัวรองรับเค-เอช ซีโอไลต์ที่ได้มาจากสารตั้งต้นที่มาจากการใช้ ซิลลาเทรน (Silatrane) และอลูมาเทรน (Alumatrane)

ACKNOWLEDGEMENTS

This work can not be successful without the assistance of the following individuals and organization.

This thesis work is partially funded by Postgraduate Education and Research Programs in Petroleum and Petrochemical Technology (PPT Consortium).

The author would like to gratefully give special thanks to my thesis advisors, Asst. Prof. Apanee Luengnaruemitchal and Asst. Prof. Sirirat Jitkarnka, for their kindness, invaluable guidance, providing useful recommendations, creative comments, understanding and strong encouragement throughout the course of my research work.

I would like to extend my sincere thanks to all of the Professor who guided me through their course, establishing the needed in this thesis. I would like to thank Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon and Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit for serving on my committee.

I also express gratefulness to the Petroleum and Petrochemical College for the support in laboratory facilities. I would like to thank the Petroleum and Petrochemical College staff for their helpful assistance.

My greatest appreciation is reserved for family who gives me their love, support and understanding. Finally, I would like to thank PPC Ph.D. students and all my PPC friends for their cheerfulness, creative suggestions, and encouragement.

TABLE OF CONTENTS

	PAGE
Title Page	i
Acceptance Page	ii
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	iv
Acknowledgements	v
Table of Contents	vi
List of Tables	ix
List of Figures	x
 CHAPTER	
I INTRODUCTION	1
 II BACKGROUND AND LITERATURE REVIEWS	
2.1 Carbon Dioxide Reforming of Methane	3
2.2 Carbon Deposition	4
2.3 Catalyst Metals	6
2.4 Catalyst Supports	6
2.4.1 Amorphous Supports	6
2.4.2 Zeolites	7
2.4.3 KL Zeolite	7
2.5 Modified Catalyst	8
2.6 Metal Loadings	10
2.7 Preparation Methods	11
2.8 Reaction Conditions	12
2.8.1 Reactant Molar Ratios	12
2.8.2 Reaction Temperatures	12

CHAPTER	PAGE
III EXPERIMENTAL	14
3.1 Materials	14
3.1.1 Chemicals	14
3.1.2 Gases	14
3.2 Experiment	15
3.2.1 Catalyst Preparation	15
3.2.2 Synthesis of KH Zeolite	15
3.3 Activity Measurement and Characterizations	15
3.3.1 Activity Measurement	15
3.3.2 Characterizations	16
3.3.2.1 Inductively Coupled Plasma (ICP)	16
3.3.2.2 H ₂ Pulse Chemisorption	17
3.3.2.3 X-ray Diffraction (XRD)	17
3.3.2.4 Thermogravimetric Analysis (TGA)	17
3.3.2.5 Temperature Programmed Oxidation (TPO)	17
IV RESULTS AND DISCUSSION	19
4.1 Catalyst Characterization	19
4.1.1 Inductively Coupled Plasma (ICP)	19
4.1.2 H ₂ Pulse Chemisorption	20
4.1.3 X-Ray Diffraction (XRD)	21
4.1.4 Thermogravimetric analysis (TGA)	28
4.4.5 Temperature Program Oxidation (TPO)	29
4.2 Activity Test	32
4.2.1 Effect of Ni Loading	32
4.1.2 Effect of Promoters	37
4.1.2.1 Effect of Mg Loading	37
4.1.2.2 Effect of Ca loading	41
4.3 KH Zeolite Synthesis and Characterization	44

CHAPTER	PAGE
V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	50
5.1 Conclusions	50
5.2 Recommendations	51
REFERENCES	52
APPENDICES	56
Appendix A Calculations	56
Appendix B Effect of time to the KH zeolite crystallization	60
Appendix C Experimental data	63
CURRICULUM VITAE	78

LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
4.1 ICP results of various Ni loading	19
4.2 ICP results of 7%Ni loading with various amounts of Mg loading	20
4.3 ICP results of 7%Ni loading with various amounts of Ca loading	20
4.4 Ni dispersion of the catalysts with various amounts of Ni loading	21
4.5 Metal crystallite sizes of fresh catalysts with various Ni loadings	23
4.6 Metal crystallite sizes of catalysts with various Ni loading after 5 hours of reaction	24
4.7 Amounts of carbon deposited on Mg-promoted catalysts after 5 hours of reaction	28
4.8 Amounts of carbon deposited on Ca-promoted catalysts after 5 hours of reaction	29
4.9 Effect of Ni content on CH ₄ conversion, CO ₂ conversion, H ₂ selectivity, H ₂ production, and H ₂ /CO ratio after 5 hours of reaction	36

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 KL zeolite structure.	8
3.1 The catalyst packing in the reactor.	16
4.1 XRD patterns of fresh catalysts with different Ni loadings (* = NiO peaks).	22
4.2 XRD patterns of the catalysts with different Ni loading after 5 hour of reaction (* = Ni peaks).	23
4.3 XRD patterns of 7%Ni with various amounts of Mg loading (* =NiO peaks).	25
4.4 XRD patterns of 7%Ni with various amounts of Mg loading after 5 hours of reaction (* = Ni peaks).	25
4.5 XRD patterns of 7%Ni with various amounts of Ca loading (* =NiO peaks).	27
4.6 XRD patterns of 7%Ni with various amounts of Ca loading after 5 hours of reaction (* = Ni peaks).	27
4.7 TPO profiles of the Mg-promoted catalysts after 5 hours of the reaction.	31
4.8 CH ₄ conversions of the catalysts with various amounts of Ni loadings at 700°C.	33
4.9 CO ₂ conversions of the catalysts with various amounts of Ni loadings at 700°C.	33
4.10 H ₂ selectivity of the catalysts with various amount of Ni loadings at 700°C.	33
4.11 H ₂ productions of the catalysts with various amounts of Ni loadings at 700°C.	35
4.12 (♦) CH ₄ and (●) CO ₂ conversion of 7%Ni/KL catalyst at 700°C.	37

FIGURE	PAGE
4.13 CH ₄ conversion of 7%Ni with various amounts of Mg loadings at 700°C.	38
4.14 CO ₂ conversion of 7%Ni with various amounts of Mg loadings at 700°C.	38
4.15 H ₂ selectivity of 7%Ni with various amounts of Mg loadings at 700°C.	39
4.16 H ₂ production of 7%Ni with various amounts of Mg loadings at 700°C.	40
4.17 CH ₄ conversion of 7%Ni with various amounts of Ca loadings at 700°C.	42
4.18 CO ₂ conversion of 7%Ni with various amounts of Ca loadings at 700°C.	42
4.19 H ₂ selectivity of 7%Ni with various amounts of Ca loadings at 700 °C.	43
4.20 H ₂ production of 7%Ni with various amounts of Ca loadings at 700 °C.	43
4.21 XRD pattern of KH zeolite synthesized.	45
4.22 (♦) CH ₄ and (●) CO ₂ conversion of 7%Ni/KH catalyst at 700°C.	46
4.23 CH ₄ conversions of Ni over KL, KH ₁ (KH zeolite synthesized from Ludox HS-40 colloidal silica and Aluminium Isopropoxide) and KH ₂ (KH zeolite synthesized from Silatrane synthesis and Alumatrane synthesis) catalysts.	47
4.24 CO ₂ conversions of Ni over KL, KH ₁ (KH zeolite synthesized from Ludox HS-40 colloidal silica and Aluminium Isopropoxide) and KH ₂ (KH zeolite synthesized from Silatrane synthesis and Alumatrane synthesis) catalysts.	47

FIGURE

PAGE

- 4.25 H₂ selectivity of Ni over KL, KH₁ (KH zeolite synthesized from Ludox HS-40 colloidal silica and Aluminium Isopropoxide) and KH₂ (KH zeolite synthesized from Silatrane synthesis and Alumatrane synthesis) catalysts. 48
- 4.26 H₂ production of Ni over KL, KH₁ (KH zeolite synthesized from Ludox HS-40 colloidal silica and Aluminium Isopropoxide) and KH₂ (KH zeolite synthesized from Silatrane synthesis and Alumatrane synthesis) catalysts. 49