A Novel, Hierarchically Developed Surface Kinetics for Oxidation and Reforming of Methane and Propane over Rh/Al_2O_3

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. nat.)
Fakultät für Chemie und Biowissenschaften
Karlsruher Institut für Technologie (KIT) - Universitätsbereich
genehmigte

DISSERTATION

von

MSc.Chem.Eng. CANAN KARAKAYA

aus

ARDAHAN, Türkei

Dekan: Prof. Martin Bastmeyer
Referent: Prof. Olaf Deutschmann
Korreferent: Prof. Jan-Dierk Grunwaldt
Tag der mündlichen Prüfung: 21 Dezember 2012

Berichte aus der Chemie

Canan Karakaya

A Novel, Hierarchically Developed Surface Kinetics for Oxidation and Reforming of Methane and Propane over Rh/Al_2O_3

Shaker Verlag
Aachen 2013

Bibliographic information published by the Deutsche Nationalbibliothek
The Deutsche Nationalbibliothek lists this publication in the Deutsche Nationalbibliografie; detailed bibliographic data are available in the Internet at http://dnb.d-nb.de.

Zugl.: Karlsruhe, Karlsruher Institut für Technologie, Diss., 2012

Copyright Shaker Verlag 2013
All rights reserved. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted, in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording or otherwise, without the prior permission of the publishers.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-2332-9
ISSN 0945-070X

Shaker Verlag GmbH • P.O. BOX 101818 • D-52018 Aachen
Phone: 0049/2407/9596-0 • Telefax: 0049/2407/9596-9
Internet: www.shaker.de • e-mail: info@shaker.de

Elif Ipek'e....
Sevgilerimle.

Abstract

This thesis focuses on the development of a surface reaction mechanism for oxidation of H_2 and CO, water-gas shift (WGS) as well as reverse water-gas shift (R-WGS) reactions and partial/total oxidation and steam/dry reforming of methane and propane over Rh/Al_2O_3 catalyst. The study aims at providing a better understanding of the reaction kinetics of synthesis gas production.

A stagnation-flow reactor set-up has been developed and constructed to study the reaction kinetics of various gas fuels (e.g., H_2, CO, CH_4, C_2H_6, C_3H_8) and evaporated liquids (e.g., water, ethanol, methanol, iso-octane). The reactor configuration facilitates one-dimensional (1D) modeling of coupled diffusive and convective transport within the gas-phase boundary layer with detailed heterogeneous chemistry model. As a result, well-defined boundary conditions are created, and heat and mass transport effects are eliminated from the kinetic model. Boundary-layer composition profiles of the species are measured by using a micro-probe sampling technique. Gas-phase concentrations of the species are simultaneously analyzed by MS and FTIR.

The stagnation disk is coated with a Rh/Al_2O_3 catalyst by spin-spray technique. Light microscopy (LM), scanning electron microscopy (SEM), and transmission electron microscopy (TEM) are applied for the determination of the physical properties of the catalyst to reveal the interaction between the support and the active phase. A new CO chemisorption TPD technique is developed for the measurement of the catalytically active surface area of the stagnation disk.

The experiments are conducted in the stagnation-flow reactor following a hierarchical approach in the development of suitable kinetic model for oxidation and reforming of light hydrocarbons. All possible reaction paths of partial oxidation and reforming of methane and propane are considered. The complexities of the systems are augmented by increasing the complexity of fuel type and reactant composition. H_2 oxidation, CO oxidation, preferential oxidation of CO, WGS, R-WGS, catalytic partial oxidation (CPOx), steam reforming (SR), and dry reforming (DR) of CH_4 and C_3H_8 reactions are investigated. The reactions are examined under varying fuel composition and over a wide range of temperature. For each case, the reaction temperature is chosen so that only heterogeneous reactions occur and that gas-phase reactions can be neglected. Furthermore, ignition studies are conducted to understand the adsorption and desorption behavior of the species (H_2, CO, CH_4, C_2H_6 and C_3H_8). Numerical simulations are performed using the CHEMKIN SPIN and DETCHEM^{STAG} codes.
The obtained data are used to assist in the development of an elementary-step-like surface reaction mechanism based on the mean-field approximation. Thermodynamic consistency is ensured. The applicability of the reaction mechanism is shown by simulation of different continuous-flow reactor models from different research groups using DETCHEM^{CHANNEL} software.

Kurzfasssung

Kern dieser Arbeit ist die Entwicklung eines Oberflächenreaktionsmechanismus für die Oxidation von Wasserstoff und CO, die Wasser-Gas-Shift-Reaktion (WGS) und ihre Umkehrung (R-WGS) sowie für die katalytische Verbrennung, Partialoxidation (CPOx), Dampf- und Trockenreformierung von Methan und Propan über Rh/Al_2O_3-Katalysatoren. Ziel ist dabei ein verbessertes Verständnis der Reaktionskinetik der Synthesegas-Produktion.

Ein Staupunktströmungsreaktor wurde entwickelt, um die Reaktionskinetik verschiedener gasförmiger Brennstoffe (H_2, CO, CH_4, C_2H_6, C_3H_8) sowie verdampfter Flüssigkeiten (Wasser, Ethanol, Methanol, Iso-Oktan) zu untersuchen. Die Reaktorgeometrie ermöglicht eine 1D-Modellierung der Gasphasen-Grenzschicht unter Berücksichtigung der heterogen-katalytischen chemischen Reaktionen sowie der konvektiven und diffusiven Transportprozesse in der Gasphase. Aufgrund wohldefinierter Randbedingungen sind keine zusätzlichen Annahmen bezüglich wärme- und stofftransportlimitierender Prozesse erforderlich. Die Konzentrationsprofile in der Grenzschicht werden mit Hilfe einer Mikrosonde vermessen. Die Analyse der Stoffzusammensetzung erfolgt durch simultane Messung mit MS und FTIR.

Die Beschichtung der Staupunktprobe mit Rh/Al_2O_3 erfolgt durch die Spin-Spray-Technologie. Lichtmikroskopie (LM), Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) werden zur Charakterisierung der physikalischen Eigenschaften des Katalysators herangezogen, um die Struktur von Träger und aktiver Phase sichtbar zu machen. Ein neues TPD-Verfahren zur Bestimmung des chemisorbierten CO wurde entwickelt, mit dem die aktive katalytische Oberfläche der Staupunkprobe bestimmt wird.

Die Experimente im Staupunktreaktor bauen in der Weise aufeinander auf, wie sie durch ein hierarchisches Modell der Oxidation und Reformierung leichter Kohlenwasserstoffe beschrieben werden. Alle möglichen Reaktionspfade der Partialoxidation und der Reformierung von Methan und Propan werden berücksichtigt. Die Komplexität des Reaktionsnetzwerks nimmt mit steigender Komplexität des Brennstoffes und der Produktzusammensetzung zu. Oxidation von Wasserstoff und CO, die bevorzugte Oxidation von CO sowie WGS, R-WGS, CPOx, Dampf- und Trockenreformierung von CH_4 und C_3H_8 werden untersucht. Dabei werden die Brennstoffzusammensetzung und die Temperatur variiert. Die Reaktionstemperatur wurde jeweils so gewählt, dass nur Oberflächenreaktionen berücksichtigt werden müssen und Gasphasenreaktionen ausgeschlossen werden können. Weiterhin wird der Light-Off beobachtet, um die Adsorptions-/Desorptions-Kinetik der Spezies H_2, CO, CH_4, C_2H_6 und C_3H_8 zu verstehen. Numerische Simulationen werden mit den Programmen CHEMKIN SPIN und $DETCHEM^{STAG}$ ausgeführt.

Anhand der gemessenen Daten wird ein elementarer Oberflächenreaktionsmechanismus im Rahmen der Mean-Field-Näherung entwickelt. Thermodynamische Konsistenz wird gewährleistet. Zur Validierung des Reaktionsmechanismus werden Messwerte aus Strömungsreaktorexperimenten verschiedener Gruppen mit Ergebnissen aus Simulationen mit $DETCHEM^{CHANNEL}$ verglichen.

CONTENTS

1. INTRODUCTION 1

2. FUNDAMENTALS 6

2.1 Modeling and Simulation of Heterogeneous Reactions 6

2.2 Reaction Kinetics 6
2.2.1 Global Kinetics versus Elementary-Step Reaction Mechanism 8
2.2.2 Surface Reactions and Mean-Field Approximation 9
2.2.3 Thermodynamic Consistency 13

2.3 Modeling Mass and Heat Transfer 14
2.3.1 Navier-Stokes Equations for Tubular Channel Flow Model 15
2.3.2 Stagnation-Flow Model 19

2.4 Numerical Tools 23
2.4.1 CHEMKIN SPIN Code [69] 23
2.4.2 DETCHEM Code 24
2.4.2.1 $DETCHEM^{STAG}$ 24
2.4.2.2 $DETCHEM^{CHANNEL}$ 25
2.4.2.3 $DETCHEM^{EQUIL}$ [58] 25

3. EXPERIMENTAL SET-UP 27

3.1 Stagnation-Flow Reactor 27
3.1.1 Feeding System 29
3.1.2 The Reactor Chamber 30
3.1.3 Heater Design 31
3.1.4 Analytics 34
3.1.5 Gas Sampling and Measurement Technique 36
3.1.6 Resolution of the Boundary-Layer: Effect of the Operating Pressure 39

4. CATALYST PREPARATION AND CHARACTERIZATION 42

4.1 Catalyst Preparation 42

4.2 Catalyst Characterization 42
4.2.1 Light Microscopy 42
4.2.2 Scanning Electron Microscopy [101, 102] 43
4.2.3 High Resolution Transmission Electron Microscopy (HR-TEM) [103, 104] 44
4.2.4 CO Chemisorption: Development of a Continuous-flow CO Chemisorption Measurement Technique 45
4.2.4.1 Theoretical Background 46
4.2.4.2 Experimental 47
4.2.4.3 Results and Discussion 51
4.2.4.4 Conclusion 62
4.2.5 CO chemisorption on Rh Surface 62
4.2.6 CO chemisorption on the Stagnation Surface 63

5. DEVELOPMENT OF A MULTI-STEP SURFACE REACTION MECHANISM .. 67

5.1 Catalytic Ignition of Light Hydrocarbons 69
5.1.1 Theoretical Background 69
5.1.2 Experimental Procedure 70
5.1.3 Results and Discussion 70
5.1.4 Conclusion 73

5.2 H_2 oxidation Kinetics 74
5.2.1 Theoretical Background 74
5.2.2 Experimental Procedure 76
5.2.3 Kinetic Parameters 76
5.2.4 Results and Discussion 78
5.2.5 Conclusion 84

5.3 CO/O_2 systems: Direct oxidation of CO by O_2 85
5.3.1 Theoretical Background 85
5.3.2 Experimental 85
5.3.3 Results and Discussion 86
5.3.4 Conclusion 90

5.4 Kinetics of the Water-Gas Shift Reaction 91
5.4.1 Theoretical Background 91
5.4.2 Experimental Procedure 94
5.4.3 Surface Reaction Mechanism 95
5.4.4 Results and Discussion 101
5.4.4.1 Stagnation-flow Reactor Experiments 101
5.4.4.2 Application of the Reaction Kinetics: 107
5.4.5 Conclusion 111

5.5 Catalytic Partial Oxidation and Reforming of CH_4 113
5.5.1 Theoretical Background 113
5.5.2 Experimental Procedure 114
5.5.3 Results and Discussion 115
5.5.4 Conclusion 133

5.6 Catalytic Partial Oxidation and Reforming of Propane (C_3H_8) 135
5.6.1 Theoretical Background 135
5.6.2 Experimental Procedure 136
5.6.3 Results and Discussion 137
5.6.4 Conclusion 144

6. CONCLUSIONS AND OUTLOOK 145

APPENDIX I

LIST OF SYMBOLS V

ABBREVIATIONS VII

REFERENCES VIII