

Diss. ETH No 14205

**Catalytic CO<sub>2</sub> Reforming of Methane  
in a Dielectric-Barrier Discharge**

*A dissertation submitted to the*

SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZURICH

*for the degree of*

Doctor of Technical Science

*Presented by*

**Martin Kraus**

Dipl. chem. TU Karlsruhe, Germany

born the 24<sup>th</sup> March 1972

in Germany

*accepted on the recommendation of*

Prof. Dr. Alexander Wokaun, examiner

Prof. Dr. Alfons Baiker, co-examiner

2001

## 2. Abstract

The combination of solid state catalysts with a dielectric-barrier discharge was studied for the CO<sub>2</sub> reforming of methane, including separate experiments for the methane and carbon dioxide decomposition. An oil-cooled reactor system was constructed that ensured a good temperature control between 40 and 300 °C. The used catalysts consisted of different metals supported on alumina foams with an alumina washcoat and a pore size of 45 pores per inch (ppi). This special support was chosen, since the discharge could be operated in the pores of the ceramic foam, thereby increasing the discharge efficiency by a factor of two.

Before the combined experiments with the discharge, a variety of catalysts were evaluated in a catalyst screening with regard to their reforming activity and the carbon formation. The used catalysts were pure nickel catalysts with different loading, magnesium-, manganese- and calcium-promoted nickel catalysts, a ruthenium and a rhodium-coated alumina foam. Carbon-free operation was achieved only for the two noble metal catalysts, while carbon formation, sometimes followed by structural breakdown, was always present with the nickel-containing catalysts. For the pure nickel catalysts, the amount of carbon increased significantly with an increasing nickel loading, while the reforming activity was nearly constant. The strongest reduction in carbon formation over the nickel-based catalysts was achieved, when they were promoted with calcium. By increasing the calcium loading, the carbon formation was strongly suppressed without lowering the reforming activity. A drop in activity was only observed for the catalysts with very low nickel and high calcium loading.

The formation of carbon and especially the formation of carbon whiskers on the nickel catalysts were investigated with scanning electron microscopy. It was evident that the whisker formation was significantly retarded for the Ca and Mg-promoted nickel foams. As a result of the catalysts screening, the rhodium-coated, a pure nickel and a calcium-promoted nickel catalyst were chosen for the combined experiments with discharge. For comparison, experiments with an uncoated alumina foam and discharge and with the gas discharge alone were included.

In the experiments with catalysts and discharge, an increase in the activity was observed for the CO<sub>2</sub> reforming of methane, while the product yields remained nearly unchanged for the methane decomposition and were found to be lower for the CO<sub>2</sub> decomposition, compared to the pure gas discharge. The identified products in CO<sub>2</sub> reforming were CO, H<sub>2</sub>, water, ethane and ethylene, propane, n-butane and methanol. In the CH<sub>4</sub> decomposition, the same hydrocarbon products and hydrogen were found. In case of CO<sub>2</sub> decomposition, only oxygen and carbon monoxide were identified.

To get an insight in the mechanistic aspects of the catalyst-plasma interaction, the discharge gas phase was investigated with optical emission spectroscopy (OES). Although some of the obtained signals could not be assigned to single discharge species,

a number of peaks were identified. A special emphasis was put on the determination of differences in the emission spectra from experiments with and without catalyst in the discharge. The most significant difference was observed for the CH  $A^2\Delta-X^2\Pi$  band at 430 nm. In the CO<sub>2</sub> reforming of methane, the presence of the catalysts in the discharge led to an increased emission from this CH band system. The height of this signal followed the observed activity trend for the different catalysts, in the sense that it was higher for the more active catalysts. This effect was explained by a lower consumption rate for CH in the gas phase by oxygen and oxygen species due to the enhanced adsorption of these species on the catalyst surface.

In addition to the experimental investigation, a reaction modeling for the three investigated reactions was performed. Besides a good description of the plasma reactions by a set of 308 reactions and 57 species, the used programs offered the possibility to extract the main reaction routes towards the different products. The results for the CO<sub>2</sub> reforming of methane showed that CO was produced via three equally important pathways from methane and CO<sub>2</sub>.

Based on the simulations, the results from emission spectroscopy and results from the discharge/catalyst experiments, a tentative reaction scheme that would explain the enhancing effects of the catalysts in the CO<sub>2</sub> reforming reaction was proposed. It starts with the adsorption of methane and methane fragments from the gas phase, followed by their gasification by oxygen and oxygen-containing species from the plasma.

Since an exact knowledge of the gas temperature in the discharge is an important factor to judge the combined plasma-catalytic reactions and its measurement in conventional ways was not possible due to electric interference, the rotational and vibrational temperature of the CH radical was determined via OES. Instead of a single rotational temperature, a bimodal rotational population was found with a main part of the radicals in thermal equilibrium with the gas phase, and a small fraction at temperatures higher than 5000 °C. Furthermore, this distribution and the corresponding vibrational temperature was significantly influenced by the presence of CO<sub>2</sub> in the discharge. This effect was explained by changes in the rotational and vibrational energy transfer (RET and VET).

Seite Leer /  
Blank leaf

### 3. Zusammenfassung

Die vorliegende Dissertation untersucht die Kombination von Katalysatoren mit einer stillen Entladung (DBD) am Beispiel der CO<sub>2</sub>-Reformierung von CH<sub>4</sub>, der Zersetzung von CH<sub>4</sub> und der Zersetzung von CO<sub>2</sub>. Zu diesem Zweck wurde ein ölgekühltes Reaktorsystem entwickelt, das eine genaue Kontrolle der Temperatur im Reaktor im untersuchten Temperaturbereich von 40 bis 300 °C ermöglichte. Die im Rahmen dieser Studie untersuchten Katalysatoren waren Aluminiumoxidschäume mit einer Porengröße von 45 ppi (Poren pro Zoll), die mit unterschiedlichen Metallen beschichtet wurden. Da die stille Entladung in den Poren der keramischen Schäume brannte, konnte eine Effizienzsteigerung der Gasentladung um den Faktor zwei erreicht werden.

Im Vorfeld der kombinierten Experimente mit Entladung und Katalysatoren wurde eine Auswahl verschieden beschichteter Schäume hinsichtlich ihrer Aktivität und Verkokungstendenz in der CO<sub>2</sub>-Reformierung untersucht. Diese Auswahl umfaßte neben reinen Nickelkatalysatoren auch verschiedene magnesium-, mangan- und kalziumpromotierte Nickelkatalysatoren sowie einen Ruthenium- und einen Rhodiumkatalysator. Im Falle der Edelmetallkatalysatoren wurde auch nach längerer Versuchsdauer keinerlei Koksablagerung beobachtet, wohingegen alle Katalysatoren auf Nickelbasis eine mehr oder weniger starke Verkokung, teilweise verbunden mit der Zerstörung der Katalysatorstruktur, zeigten. Die Menge Koks, die auf den reinen Nickelkatalysatoren abgelagert wurde, stieg mit zunehmender Nickelbeladung der Katalysatoren stark an, während die Reformierungsaktivität nahezu konstant blieb. Die deutlichste Verminderung der Koksablagerung auf den Nickelkatalysatoren wurde durch die Zugabe von Kalzium erreicht. Mit zunehmender Kalziumbeladung nahm die gebildete Koks menge stark ab, ohne dass die Aktivität der Katalysatoren nennenswert beeinträchtigt wurde. Lediglich bei sehr niedrigen Nickelbeladungen bei gleichzeitiger Steigerung des Kalziumanteiles kam es zu einer deutlichen Verminderung des Umsatzes. Die Bildung von Koks auf der Katalysatoroberfläche, und speziell die Bildung von Kohlenstoffäden ("carbon whiskers") wurde mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Es zeigte sich, dass die Zugabe von Magnesium oder Kalzium zu den Nickelkatalysatoren eine deutliche Verminderung der Filamentbildung bewirkte. Aufgrund der durchgeführten Untersuchungen wurden ein reiner Nickelkatalysator, ein kalziumpromotierter Nickelkatalysator und ein Rhodiumkatalysator für die Experimente mit der Entladung ausgewählt.

In den kombinierten Experimenten mit stiller Entladung und Katalysatoren wurde für die CO<sub>2</sub>-Reformierung ein deutlich erhöhter Umsatz gegenüber der reinen Entladung gemessen, während die Produktausbeute in der Methanzersetzung nahezu unverändert blieb und in der CO<sub>2</sub>-Zersetzung unterhalb der reinen Entladungsausbeute lag. Die identifizierten Produkte der Reformierungsreaktion waren CO, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, Ethan/Ethen,

Propan, n-Butan und Methanol. Im Falle der Methanzerersetzung wurden die gleichen Kohlenwasserstoffe und  $H_2$  als Produkte identifiziert, während bei der  $CO_2$ -Zersetzung nur Sauerstoff und Kohlenmonoxid detektiert wurden.

Um den Einfluss der Katalysatoren auf die Prozesse in der Entladung besser zu verstehen, wurde die Gasphase mittels Emissionsspektroskopie untersucht. Obwohl einige der Signale im Emissionsspektrum nicht einzelnen Spezies zugeordnet werden konnten, wurde ein Großteil der Peaks identifiziert. Besondere Beachtung wurde in diesem Zusammenhang möglichen Unterschieden in den Emissionsspektren von Versuchen mit und ohne Katalysator in der Entladung geschenkt. Der deutlichste Unterschied wurde für das  $A^2\Delta-X^2\Pi$  Band des CH Radikals bei 430 nm beobachtet, welches in Anwesenheit eines Katalysators eine deutlich erhöhte Intensität aufwies. Die Intensität dieser Emissionsbande war dabei proportional zur Aktivität der Katalysatoren, wie sie vorher in den reinen Katalysatortests bestimmt worden war. Dieser Effekt wurde mit einer verminderten Reaktionsrate von CH Radikalen mit Sauerstoff oder sauerstoffhaltigen Verbindungen in Anwesenheit der Katalysatoren aufgrund von Oberflächenadsorption dieser Sauerstoffspezies erklärt.

Als Ergänzung der experimentellen Untersuchungen wurde eine numerische Modellierung der gemessenen Produktkonzentrationen in Abhängigkeit der Temperatur durchgeführt. Das benutzte Modell enthielt einen Datensatz von 308 Reaktionen und 57 Gasphasenspezies. Die gemessenen Produktkonzentrationen konnten mit Hilfe dieses Modells mit guter Übereinstimmung beschrieben werden. Des Weiteren konnten die Hauptreaktionspfade zu den identifizierten Produkten mit Hilfe eines weiteren Programmes bestimmt werden. Im Falle der  $CO_2$ -Reformierung wurden drei Hauptreaktionspfade für die Produktion des Hauptproduktes CO identifiziert.

Aufgrund der Ergebnisse aus den Experimenten, der Modellierung und den spektroskopischen Untersuchungen ist davon auszugehen, daß im Falle der  $CO_2$ -Reformierung von Methan die Erhöhung der Produktausbeute durch den Einsatz eines Katalysators in der Entladung über die Adsorption von Methan und Methanfragmenten aus der Gasphase und deren anschließende Reaktion mit Sauerstoff oder sauerstoffhaltigen Radikalen erfolgt.

Da die Kenntnis der Gastemperatur ein wichtiger Parameter bei der Evaluation von heterogen katalysierten Reaktionen ist und diese innerhalb der Entladung nur schwer mit herkömmlichen Methoden gemessen werden kann, wurde der Weg über die Bestimmung der Rotations- und Vibrationstemperatur des CH-Radikals gewählt. Dabei war auffällig, daß im Unterschied zu der üblicherweise beobachteten einheitlichen Rotationstemperatur im vorliegenden Fall eine bimodale Verteilung gemessen wurde. Während ein Großteil der Radikale sich im thermischen Gleichgewicht mit der Umgebung befand, hatte ein kleinerer Anteil eine Rotationstemperatur von über 5000 °C. Des Weiteren wurde sowohl das Verhältnis dieser beiden Anteile als auch die vibratorische Temperatur der Radikale durch

die Anwesenheit von  $\text{CO}_2$  in der Gasmischung deutlich beeinflusst. Dieser Effekt wurde durch Unterschiede im rotatorischen und vibratorischen Energietransfer (RET und VET) erklärt.