

DISS. ETH NO. 17183

**Experimental and numerical investigation of the  
catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas  
for power generation applications**

A dissertation submitted to

ETH ZURICH

for the degree of

Doctor of Sciences

Presented by

ADRIAN SCHNEIDER

Diplom Maschineningenieur, ETH Zurich

born 28.09.1977

citizen of

Buchholterberg Bern

Accepted on recommendation of

Prof. Dr. K. Boulouchos, examiner

Dr. I. Mantzaras, co-examiner

Prof. Dr. G. Groppi, co-examiner

Zurich 2007

## Kurzfassung

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die Untersuchung der katalytischen partiellen Oxidation (CPO) für Gasturbinenanwendungen. Kombinierte experimentelle und numerische Untersuchungen der CPO von Methan zu Synthesegas ( $H_2$ , CO) über Rhodiumkatalysatoren wurden unter Hochdruck von bis zu 10 bar ausgeführt.

Die hohe Reaktivität des erzeugten Wasserstoffs und der stabile Betrieb des CPO-Reaktors selbst ermöglichen im Betrieb von Gasturbinen zur Stromerzeugung eine weitere Senkung der  $NO_x$ -Emissionen, den zuverlässigen Betrieb mit Brennstoffen niedrigen Brennwertes und neuartige Brennverfahren mit grosser Abgasrezirkulation für effiziente Kraftwerke mit  $CO_2$ -Abtrennung.

In einer optisch zugänglichen katalytischen Kanalströmungsbrennkammer wurden die optischen Messverfahren Raman Spektroskopie und Laser-induzierte Fluoreszenz (LIF) von Formaldehyd benutzt, um Informationen über die katalytische und die Gasphasenchemie zu erhalten. Die per spontaner Ramanstreuung gemessenen transversalen Konzentrationsprofile aller Hauptspezies erlaubten Rückschlüsse auf die katalytische Reaktivität, während per LIF die Flammform und -position gemessen wurden, die die Gasphasenreaktivität charakterisierten.

Durch Vergleiche von Messungen und 2-D CFD Simulationen wurden ein detaillierter katalytischer und ein detaillierter Gasphasen Reaktionsmechanismus validiert. Experimente mit kleinen Gasturbinen-Honigwaben-Katalysatoren haben gezeigt, dass die Mechanismen auch unter Bedingungen eines kommerziellen Einsatzes in Gasturbinen mit kurzen Reaktorverweilzeiten gute Resultate liefern. Das Zündverhalten dieser CPO-Katalysatoren konnte durch den hetero-/homogenen Reaktionsmechanismus in transienten Simulationen nachvollzogen werden. Die Zünd-Lösch-Hysterese konnte durch eine Verschiebung von teilweiser zu vollständiger Oxidation bei niedrigen Einlasstemperaturen erklärt werden. Trotz des chemischen Effekts der  $H_2O$ -Verdünnung wurden Zündtemperaturen und Zündgeschwindigkeit nicht beeinflusst.

Der Einfluss der Betriebsparameter wie Stöchiometrie, Verdünnung mit  $H_2O$  und  $CO_2$ , Einlass- und Oberflächentemperatur, Druck, Verweilzeit, Edelmetallbeladung, Katalysatorträgermaterial und Katalysatorgeometrie wurde analysiert; hierfür wurden zusätzlich nulldimensionale Modelle idealer Reaktoren herangezogen.

Mit hoher Selektivität konnte Synthesegas produziert werden, wobei die katalytischen Zündtemperaturen trotz der Abgasverdünnung im Rahmen von Kompressoraustrags-

temperaturen lagen. Auch bei Temperaturen über 200 K unter den Zündtemperaturen sind die CPO-Reaktoren nicht erloschen, was auf eine ausgeprägte Hysterese bei der Methan CPO hinweist.

Der Oberflächenreaktionsmechanismus gab den CH<sub>4</sub>- und O<sub>2</sub>-Verbrauch gut wieder. Es kam zu einer nur leichten Übergewichtung von totaler über teilweise Oxidation. Im vorderen Teil des Reaktors traten vollständige und teilweise Oxidation parallel auf, deren Verhältnis sich mit Abnahme der O<sub>2</sub>-Konzentration in Richtung teilweiser Oxidation verschob. In den hinteren Teilen des Katalysators traten Dampfreformierung von CH<sub>4</sub> und die Wassergas-Shift-Reaktion auf, was den dortigen H<sub>2</sub>O-Verbrauch und die anhaltende CO<sub>2</sub>-Produktion begründete. Es handelt sich somit um eine Kombination von direkter und indirekter Synthesegasproduktion.

Die Verdünnung mit H<sub>2</sub>O erzeugte zusätzliche O(s) und OH(s) Radikale, was die H<sub>2</sub>-Selektivität und der CH<sub>4</sub>-Umsatz erhöhte, die CO-Selektivität jedoch reduzierte. Durch die H<sub>2</sub>O-Verdünnung sanken die Oberflächentemperaturen, was sich in der Folge positiv auf die Katalysatorlebensdauer auswirkt.

CO<sub>2</sub>-Verdünnung hatte unter den untersuchten Bedingungen keinen chemischen Einfluss, da Oxy- und Dampfreformierung im Vergleich zur CO<sub>2</sub>-Reformierung die signifikant schnelleren Reaktionen waren.

Die verschiedenen Katalysatorträger wirkten sich vor allem durch ihre unterschiedliche Edelmetalldispersion in der Reihenfolge  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Ce-ZrO<sub>2</sub> aus. Ein höherer Dispersionswert führte zu einer niedrigeren katalytischen Zündtemperatur, zu einer höheren Synthesegasausbeute und zu niedrigeren Katalysatortemperaturen. Es konnte gezeigt werden, dass die Aktivierung von Koreaktanden durch das Trägermaterial und der OH(s) Übertritt vom Trägermaterial auf das Edelmetall vernachlässigt werden konnten.

Der Einfluss des Drucks auf den katalytischen Reaktionsweg war gering. Der Gasphasenmechanismus reproduzierte bei Drücken unter 10 bar die Flammgeschwindigkeit, ab 10 bar wurde sie jedoch unterschätzt. Das für die Anwendung wichtigste Resultat ist die zuverlässige Vorhersage der Zündverzugszeit in der Gasphase durch den hetero-/homogenen Reaktionsmechanismus, die für den sicheren Betrieb von CPO-Brennkammern relevant ist.

Beim Reaktordesign ist das durch nicht equilibrierte Reaktionen bedingte Auftreten von superadiabatischen Gas- und Oberflächentemperaturen zu berücksichtigen.

## Abstract

The present work addresses the catalytic partial oxidation (CPO) of methane to synthesis gas, with particular emphasis on power generation applications. A combined experimental and numerical investigation of methane partial oxidation to synthesis gas ( $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ) over rhodium-based catalysts has been carried out at pressures of up to 10 bar.

The reactivity of the produced hydrogen and the suitably-low light-off temperatures of the CPO reactor, greatly facilitate operation of power generation gas turbines with reduced  $\text{NO}_x$  emissions, stable operation with low calorific value fuels, and new combustion strategies for efficient  $\text{CO}_2$  capture. Those strategies utilize CPO of methane with oxygen (separated from air) and large exhaust gas recycle ( $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{CO}_2$ ).

An optically accessible catalytic channel-flow reactor was used to carry out Raman spectroscopy of major gas-phase species and laser induced fluorescence (LIF) of formaldehyde, in order to gain fundamental information on the catalytic and gas-phase chemical pathways. Transverse concentration profiles measured by the spontaneous Raman scattering technique determined the catalytic reactivity, while the LIF provided flame shapes and anchoring positions that, in turn, characterized the gaseous reactivity.

Comparison between measurements and 2-D CFD computations, led to the validation of detailed catalytic and gas-phase reaction mechanisms.

Experiments in a subscale gas-turbine honeycomb catalytic reactor have shown that the foregoing reaction mechanisms were also appropriate under gas-turbine relevant conditions with short reactant residence times. The light-off behavior of the subscale honeycomb reactor was reproduced by transient 2-D CFD computations. Ignition and extinction in CPO was studied. It was shown that, despite the chemical impact of the  $\text{H}_2\text{O}$  diluent during the transient catalytic ignition event, the light-off times themselves were largely unaffected by the exhaust gas dilution. The extended ignition/extinction hysteresis of the CPO reactor was due to a shift from partial to total oxidation (and hence to higher exothermicity) with decreasing reactor inlet temperature.

The influence of different operating conditions such as stoichiometry, dilution with  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{CO}_2$ , inlet and surface temperatures, pressure, residence time, noble metal loading, catalyst support and geometry were quantified. Those studies were facilitated with additional computations in ideal, zero-dimensional reactor models.

Synthesis gas has been produced with high selectivity. Despite the high exhaust gas dilution, the catalytic light-off occurred at temperatures well-within the range of compressor outlet temperatures. Vigorous burning was sustained at inlet temperatures at least 200 K lower than the light-off temperature, indicating an extended ignition/extinction hysteresis during CPO of methane.

The surface reaction mechanism captured the CH<sub>4</sub> and O<sub>2</sub> consumption; however, a slight overprediction of the total over the partial oxidation route was evident. In the upstream sections of the reactor total and partial oxidation occurred in parallel, with the latter growing to more importance as oxygen consumption increased. Farther downstream, H<sub>2</sub>O-reforming and water-gas-shift reactions became important. Synthesis gas production appeared, therefore, to be controlled by both the direct and the indirect reaction pathways.

The H<sub>2</sub>O dilution provided additional O(s) and OH(s) surface radicals, which resulted in increased H<sub>2</sub> selectivity and CH<sub>4</sub> conversion and in decreased CO selectivity. With H<sub>2</sub>O dilution, lower catalyst temperatures could be obtained, which was beneficial for an extended catalyst/reactor lifetime.

CO<sub>2</sub> dilution had no significant chemical impact (dry reforming) under the investigated conditions due to the presence of the significantly faster oxy- and steam-reforming reactions.

The primary effect of different catalyst supports was the resulting different noble metal dispersion, increasing in the order  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, and Ce-ZrO<sub>2</sub>. Higher dispersion led to lower light-off temperatures, higher synthesis gas yields and lower catalyst temperatures. It was shown that, under the present high H<sub>2</sub>O dilution, the H<sub>2</sub>O activation on support sites and the inverse spillover of OH(s) from the support to the noble metal sites could be neglected. This allowed for a successful numerical modeling of different supports through the use of a single parameter, the noble metal dispersion.

The effect of pressure on the catalytic reaction pathway was altogether small.

Flame propagation characteristics (flame speeds) were reproduced well by the gas phase reaction mechanism at pressures of up to 8 bar; however, at higher pressures the flame speeds were underpredicted. Nonetheless, the gas-phase ignition delay times, which were crucial parameters for safe CPO burner operation, were captured well at all pressures by the employed hetero-/homogeneous reaction schemes.

The issue of superadiabatic surface temperatures, caused by reaction non-equilibration, was shown to be an important for CPO reactor design.