

**STEAM REFORMING OF METHANOL OVER GDC AND METAL
LOADED GDC CATALYSTS PREPARED VIA SOL-GEL ROUTE**



Kanit Asavaputanapun

**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**

2010

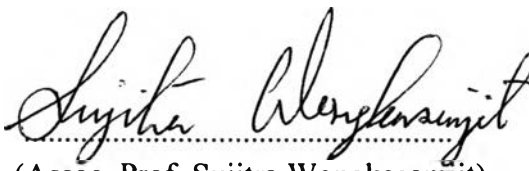
530035


Thesis Title: Steam Reforming of Methanol over GDC and Metal loaded
GDC Catalysts Prepared via Sol-gel Route
By: Kanit Asavaputanapun
Program: Polymer Science
Thesis Advisors: Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit
Asst. Prof. Apanee Luengnaruemitchai
Dr. Thanyalak Chaisuwan

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

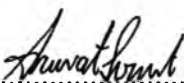

..... College Dean
(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

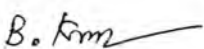
Thesis Committee:


.....
(Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit)


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


.....
(Dr. Thanyalak Chaisuwan)


.....
(Assoc. Prof. Anuvat Sirivat)


.....
(Asst. Prof. Bussarin Ksapabutr)

ABSTRACT

5172011063: Polymer Science Program

Kanit Asavaputanapun: Steam reforming of methanol over GDC and metal loaded GDC catalysts prepared via sol-gel route.

Thesis Advisors: Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit, Asst. Prof.

Apanee Luengnaruemitchai, and Dr. Thanyalak Chaisuwan 52 pp.

Keywords: Steam reforming/ Sol-gel process/ GDC/ Methanol

GDC and metal loaded GDC were synthesized using the sol-gel method. The amount of gadolinium doped to ceria was fixed at 10% mole. Cu and Ni were chosen metal catalyst. The influence of hydrolysis molar ratio (h) and acid molar ratio (A) were found to affect the gel formation. The h and A condition, 29 and 0.3, respectively, were selected to synthesize all catalysts. Various analyzing techniques, including TGA, XRD, BET, SEM, EDX, and TPR, were employed to characterize the obtained products. All products calcined at 500 °C were found to have fine crystallite size and high homogeneity. Their catalytic activities on methanol steam reforming were carried out in the temperature range 200–400 °C. The activity of GDC10 was compared with those of 10%Ni/GDC10, 20%Ni/GDC10, 10%Cu/GDC10, and 20%Cu/GDC10. 20%Ni/GDC10 showed the highest activity at 400 °C, over 70% methanol conversion.

บทคัดย่อ

คณิต อัสวพัฒน์พันธุ์ : กระบวนการรีฟอร์มมิ่งเมทานอลด้วยน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยา GDC และโลหะที่เติมลงใน GDC ซึ่งเตรียมขึ้นจากวิธีโซล-เจล (Steam Reforming of Methanol over GDC and Metal Loaded GDC Catalysts Prepared via Sol-gel Route) อ. ที่ปรึกษา: รองศาสตราจารย์ ดร.สุจิตรา วงศ์เกษมจิตต์, ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อาภาณี เหลืองนฤมิตชัย และ ดร.ธัญญลักษณ์ ฉายสุวรรณ 52 หน้า

GDC และโลหะที่เติมลงใน GDC ถูกสังเคราะห์ขึ้นด้วยวิธีโซล-เจล โดยปริมาณแกโดลิเนียมที่เติมลงในซีเรียถูกกำหนดอยู่ที่ 10 เปอร์เซ็นต์โมล โลหะทองแดงและโลหะนิกเกิลถูกเลือกใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งพบว่าอัตราส่วนโมลของการไฮโดรไลซิส (h) และอัตราส่วนโมลของกรด (A) ส่งผลกระทบต่อการเกิดเจล อัตราส่วนโมลของการไฮโดรไลซิสและอัตราส่วนโมลของกรดที่ถูกเลือกใช้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาคือ 29 และ 0.3 ตามลำดับ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ถูกตรวจสอบลักษณะโดยเทคนิค TGA, XRD, BET, SEM, EDX และ TPR ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดที่ถูกเผา ณ อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส มีขนาดอนุภาคเล็กและมีการกระจายตัวดี ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ โดยกระบวนการรีฟอร์มมิ่งเมทานอลด้วยน้ำ ถูกศึกษาในช่วงอุณหภูมิ 200 ถึง 400 องศาเซลเซียส และพบว่า เมื่อเปรียบเทียบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของ GDC10 กับ 10%Ni/GDC10, 20%Ni/GDC10, 10%Cu/GDC10, และ 20%Cu/GDC10 สารที่ให้ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาได้สูงที่สุดคือ 20%Ni/GDC10 โดยแสดงความสามารถในการเปลี่ยนเมทานอลมากกว่า 70 เปอร์เซ็นต์ ณ อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส

ACKNOWLEDGEMENTS

Without assistance, supporting and encouragement from the following persons, this thesis would have never been completely finished. Thus, the author would like to express his appreciation and grateful thanks to all of them.

The author is grateful for the partial scholarship and partial funding of the work provided by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, and the National Excellence Center for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials. More importantly, the author would like to thank his advisors, Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit, Asst. Prof. Apanee Luengnaruemitchai, and Dr. Thanyalak Chisuwan for all their supports and suggestions, not only educational knowledge, but also living knowledge. The author would like to acknowledge Asst. Prof. Siriporn Jongpatiwut for TPR and TPO study. Special thanks go to her student, Ms. Pornpimon Paopahon for technical support of the study. My sincere appreciation goes to Assoc. Prof. Anuvat Sirivat and Asst. Prof. Bussarin Ksapabutr, Silpakorn University, for kindly being his thesis committee. Next, the author would like to thank senior students and all his friends for every support.

Above all, the author would like to express his appreciation to his parents for giving him education and all invaluable opportunities.

TABLE OF CONTENTS

	PAGE
Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	iv
Acknowledgements	v
Table of Contents	vi
List of Tables	viii
List of Figures	ix
 CHAPTER	
I INTRODUCTION	1
 II LITERATURE REVIEW	 3
 III EXPERIMENTAL	 11
3.1 Materials	11
3.2 Equipment	11
3.2.1 Thermogravimetric/Differential Thermal Analyzer	11
3.2.2 Fourier Transform Infrared Spectrometer	11
3.2.3 Surface Area Analyzer	11
3.2.4 X-ray Diffraction	12
3.2.5 Scanning Electron Microscope/ Energy dispersive X-ray spectroscopy	12
3.2.6 Temperature Programmed Reduction	12
3.2.7 Temperature Programmed Oxidation	12
3.2.8 Apparatus of Catalytic Activity	13
3.3 Methodology	14
3.3.1 Preparation of Cerium Glycolate Complex Ce(C ₂ H ₄ O ₂) ₂ Precursor	14

3.3.2	Preparation of Gadolinium–doped Ceria and Metal Loaded Gadolinium–doped Ceria	15
3.3.3	Catalytic activity	15
IV	STEAM REFORMING OF METHANOL OVER GDC AND METAL-LOADED GDC CATALYSTS PREPARED VIA SOL-GEL ROUTE	17
4.1	Abstract	17
4.2	Introduction	17
4.3	Experimental	18
4.3.1	Catalyst Preparation	18
4.3.2	Characterization	19
4.3.3	Catalytic Activity	21
4.4	Results and Discussion	21
4.4.1	Synthesis of Cerium Glycolate	21
4.4.2	Synthesis of Gadolinium–doped Ceria and Metal Loaded Gadolinium–doped Ceria	23
4.4.3	Powder Characterization	25
4.4.4	Catalytic Activity	31
4.5	Conclusions	36
4.6	Acknowledgments	36
4.7	References	37
V	CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	41
	REFERENCES	42
	APPENDIX	49
	CURRICULUM VITAE	52

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
2.1	Fuel cell categorization	3
4.1	BET surface area and crystallite size of all catalysts	27
4.2	Amount of coke deposition on the catalysts	36

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 Schematic of proton exchange membrane fuel cell system.	4
3.1 Schematic of experimental system for steam reforming of methanol	13
3.2 Synthesizing reaction of cerium glycolate complex.	15
3.3 Flowchart illustrating the synthesis route to GDC and metal loaded GDC powders via the sol-gel technique.	16
4.1 Flowchart illustrating the synthetic route to GDC and metal loaded GDC powders via the sol-gel technique	20
4.2 FTIR spectrum of cerium glycolate.	22
4.3 TG–DTG thermograms of cerium glycolate complex	23
4.4 Effect of hydrolysis molar ratio (<i>h</i>) and acid molar ratio (<i>A</i>) on gel formation of: (a) 10 % Ni/GDC10 and (b) 10 % Cu/GDC10.	25
4.5 The TGA thermogram of 20 % Ni/GDC10 at 500 °C for 7 h.	26
4.6 XRD patterns of calcined powders: GDC10, 10%Ni/GDC10, 10%Cu/GDC10, 20%Ni/GDC10 and 20% Cu/GDC10.	27
4.7 SEM images of the powders calcined at 500 °C for 7 h. (a) GDC10, (b) 20%Ni/GDC10 and (c) 20%Cu/GDC10.	28
4.8 SFM images with FDX mappings of: (a-e) 20%Ni/GDC10, (f-j) 20%Cu/GDC.	29
4.9 TPR profiles of GDC10, copper, and nickel loaded GDC10.	30
4.10 Effect of temperature on the methanol conversion and the hydrogen yield over catalysts calcined at 500 °C for 7h.	32
4.11 Selectivity of copper loaded catalysts: (a) 10 % Cu/GDC10 and (b) 20 % Cu/GDC10.	33

- 4.12 Selectivity of nickel loaded catalysts: (a) 10 % Ni/GDC10 34
and (b) 20 % Ni/GDC10.