

**DEVELOPMENT OF A METHANOL FUEL PROCESSOR FOR
PEMFC APPLICATIONS**



Verakit Anupapwisetkul


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,
and Case Western Reserve University

2010


530054

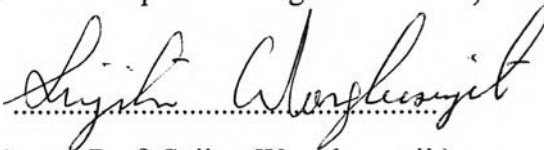
Thesis Title: Development of a Methanol Fuel Processor for PEMFC Applications
By: Verakit Anupapwisetkul
Program: Petrochemical Technology
Thesis Advisors: Asst. Prof. Apanee Luengnaruemitchai
Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit


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

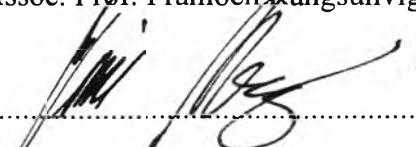

..... College Director
(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

Thesis Committee:


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


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


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


.....
(Assoc. Prof. Vissanu Meeyoo)

บทคัดย่อ

วีระกิตติ์ อนุภาพวิเศษกุล : กระบวนการพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงเมทานอลสำหรับการประยุกต์ใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอน (Development of a Methanol Fuel Processor for PEMFC Applications) อ. ที่ปรึกษา: ผศ. ดร.อาภาณี เหลืองนฤมิตชัย และ รศ. ดร.สุจิตรา วงศ์เกษมจิตต์

การเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจนเป็นวิธีการหนึ่งที่มีประสิทธิภาพสูงสุดในการลดปริมาณคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ประยุกต์ใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอน ในงานวิจัยนี้เป็นการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาของบนตัวรองรับโลหะออกไซด์ผสมระหว่างเหล็กและแมงกานีสที่เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม อิทธิพลของอัตราส่วน โดยอะตอมของปริมาณทองบนตัวรองรับของโลหะออกไซด์ผสม อัตราส่วนโดยโมลของโลหะออกไซด์ผสมระหว่างเหล็กและแมงกานีส อุณหภูมิในการเผาตัวเร่งปฏิกิริยา และการปรับสภาวะเงื่อนไขบนการศึกษาความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาของบนตัวรองรับของโลหะออกไซด์ผสมระหว่างเหล็กและแมงกานีส หลังจากการศึกษาเบื้องต้นของตัวเร่งปฏิกิริยาของบนตัวรองรับของโลหะออกไซด์ผสมจึงนำมาสู่การประยุกต์ใช้ในกระบวนการพัฒนาเมทานอล จากการศึกษาพบว่าสภาวะที่เหมาะสมสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาของบนตัวรองรับของโลหะออกไซด์ผสมระหว่างเหล็กและแมงกานีสคือ อัตราส่วนโดยอะตอมของโลหะทอง 1 ส่วน บนตัวรองรับของโลหะออกไซด์ผสม 30 ส่วน โดยที่อัตราส่วนโดยโมลของโลหะออกไซด์ผสมเป็นเหล็ก 1 ส่วน และแมงกานีส 1 ส่วน ภายใต้อุณหภูมิการเผาไหม้ 400 องศาเซลเซียส จากสภาวะดังกล่าวให้ค่าความเปลี่ยนแปลงของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์สูงถึง 100 เปอร์เซ็นต์ และค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยาถึง 58 เปอร์เซ็นต์ เป็นที่น่าสนใจเป็นอย่างยิ่งที่ความเข้มข้นของไอน้ำในปริมาณ 10 เปอร์เซ็นต์ในก๊าซตั้งต้น สามารถเพิ่มความไวในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา ในทางกลับกันความเข้มข้นของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในปริมาณ 10 เปอร์เซ็นต์ในก๊าซตั้งต้น ส่งผลทางลบต่อความไวของการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาอย่างชัดเจน อย่างไรก็ตามตัวเร่งปฏิกิริยาของบนตัวรองรับของโลหะออกไซด์ผสมแสดงสมรรถนะต่อความไวในการเกิดปฏิกิริยาอยู่ในระดับที่ดีในสภาวะเงื่อนไขจริงที่ได้มาจากการพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงเมทานอลเป็นตลอดระยะเวลาถึง 12 ชั่วโมง

ABSTRACT

5171027063: Petrochemical Technology

Verakit Anupapwisetkul: Development of a Methanol Fuel Processor for PEMFC Applications

Thesis Advisors: Asst. Prof. Apanee Luengnaruemitchai,
and Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit

Keywords: Fuel cell, CO conversion, CO selectivity, Au catalyst, Methanol Fuel Processor

The preferential oxidation (PROX) of CO in the presence of hydrogen is regarded as one of the most effective methods for reducing CO levels to a desired value in polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFCs) applications. In this research, a series of Au/FeO_x-MnO_x catalysts prepared by deposition-precipitation was investigated. The prepared catalysts were investigated in a microreactor for the PROX and then used in a Methanol Fuel Processor (MFP), which included a reformer and PROX reactor. The optimum conditions (Au/FeO_x-MnO_x atomic ratio of 1/30, Fe/Mn molar ratio of 1/1, and calcination temperature of 400 °C) provided 100 % CO conversion and 56 % PROX selectivity at 60 °C. The pivotal presence of water vapor (10 %) in the feedstream could significantly enhance the CO conversion. On the other hand, the negative effect of CO₂ (10 %) in the feedstream on catalytic activity was clearly observed. Nevertheless, the Au/FeO_x-MnO_x catalyst exhibited good performance in a realistic reformed gas stream using an MFP for 12 hours.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work could not absolutely proceed and finally complete without assistance, support, and facility from pivotal people and organizations. To help from all of them, I therefore would like to express my appreciation and grateful thanks to the following:

Firstly, I would like to thank the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University for giving me the chance of scholarship for studying in the field of Petrochemical Technology. I then would like to honestly thank the National Center of Excellence for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials, Chulalongkorn University for supporting my thesis work.

Secondly, I would like to extend my invaluable gratitude to Asst. Prof. Apanee Luengnaruemitchai and Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit for providing their excellent guidance, counsel, and comment during the time I encountered the problem in my thesis work. I then extraordinary thanks go to Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit and Assoc. Prof. Vissanu Meeyoo for being the best my thesis committee and for their recommendation.

Thirdly, I especially would like to thank for Mr. Robert J. Wright, enthusiasm, the famous, and the best English teacher in the Petroleum and Petrochemical College. I would also like to thank all member and staff from the Petroleum and Petrochemical College for all facilities. For special senior student in the Petroleum and Petrochemical College, I appreciatively thank to Ms. Pattarasuda Naknam and Mr. Pitsitpong Intarapong for helpful suggestion during my thesis work.

The last but not least, my pivotal sincere thanks go to my family members for their constant support and during studying in the Petroleum and Petrochemical College.

TABLE OF CONTENTS

	PAGE
Title Page	i
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 THEORETICAL BACKGROUND AND LITERATURE	
REVIEW	3
2.1 Fuel Cells	3
2.2 Production of Hydrogen	7
2.2.1 Steam Methane Reforming (SMR)	7
2.2.2 Methanol Steam Reforming (MSR)	9
2.3 CO Removal Methods	11
2.3.1 Water Gas Shift (WGS) Reaction	11
2.3.2 Preferential Oxidation or Selective Oxidation of CO	12
2.4 Physical and Chemical Properties of Gold	13
2.5 Activity of Supported Gold Catalyst	15
2.5.1 Catalyst Preparation	15
2.5.2 Catalyst Support	17
2.5.3 H ₂ O and CO ₂ Influence on Catalytic Activity	18

REFERENCES	63
-------------------	----

CURRICULUM VITAE	66
-------------------------	----

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
2.1	Comparison of five fuel cell technologies	5
2.2	Physical properties of gold compared to platinum	14
4.1	Reduction peaks of gold-free and gold-containing catalysts	47
4.2	BET surface areas of prepared catalysts	48
4.3	Actual Au loading on prepared catalysts	49

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 Fuel-cell types and fuel processing.	4
2.2 Diagram of fuel cell.	6
2.3 Steam methane reforming process.	8
2.4 Schematic graph of water gas shift reaction.	12
3.1 Schematic diagram flow of PROX process.	22
3.2 Schematic of fuel processor testing system.	24
4.1 XRD patterns of catalysts calcined at 400°C: (a) MnO _x without Au loading; (b) MnO _x ; (c) FeO _x -MnO _x (1:1 molar ratio); (d) FeO _x with Au loading at 1/30 atomic ratio; and (e) FeO _x without Au loading.	35
4.2 XRD patterns of catalysts calcined at 400°C, 1:1 molar ratio of mix-oxide support (FeO _x -MnO _x) with different Au/FeO _x -MnO _x atomic ratios.	36
4.3 XRD patterns of catalysts calcined at 400°C, 1/30 atomic ratio of Au loading with different support molar ratios (FeO _x -MnO _x).	36
4.4 XRD patterns for Au/FeO _x -MnO _x catalyst calcined at different temperatures.	37
4.5 XRD patterns of fresh catalyst, spent catalysts with different pretreatment condition, and spent catalyst after stability test.	38
4.6 UV-vis spectra of catalysts calcined at 400°C, support molar ratio (Fe/Mn) of 1/1 with different Au/FeO _x -MnO _x atomic ratios (AR).	40
4.7 UV-vis spectra of catalysts calcined at 400°C, Au/FeO _x -MnO _x atomic ratio of 1/30 with different support molar ratios (Fe/Mn).	40
4.8 UV-vis spectra of catalysts at Au/FeO _x -MnO _x atomic ratio of 1/30, support molar ratio (Fe/Mn) of 1/1 with different calcination temperatures.	41
4.9 UV-vis spectra of FeO _x , Au/FeO _x , Au/FeO _x -MnO _x , Au/MnO _x , and MnO _x catalysts.	41

FIGURE		PAGE
4.10	TPR profiles of unpromoted and promoted Au catalysts over different supports.	44
4.11	TPR profiles of catalysts calcined at 400°C, Au/FeO _x -MnO _x atomic ratio of 1/30 with different support molar ratios (FeO _x -MnO _x).	45
4.12	TPR profiles of Au/FeO _x -MnO _x (1:1) atomic ratio of 1/30 calcined at 300 and 400°C.	46
4.13	Effect of Au loading on Au/FeO _x -MnO _x catalysts.	51
4.14	Effect of support molar ratio FeO _x -MnO _x on the performance of Au/FeO _x -MnO _x catalysts.	53
4.15	Effect of calcination temperature on Au/FeO _x -MnO _x catalyst.	55
4.16	Effect of catalyst pretreatment on Au/FeO _x -MnO _x .	57
4.17	Deactivation test of Au/FeO _x -MnO _x catalyst.	59
4.18	Stability test of Au/FeO _x -MnO _x catalyst in methanol fuel processor.	60