

**HYDROGEN PRODUCTION BY USING METHANOL FUEL PROCESSOR
OVER GOLD BASED CATALYSTS**

Chinchanop Pojanavaraphan


A Dissertation Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements
for the Degree of Doctor of Philosophy
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University
in Academic Partnership with
The University of Michigan, The University of Oklahoma,
and Case Western Reserve University

2014


I2837020X

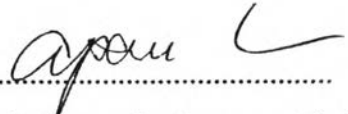
Thesis Title: Hydrogen production by using methanol fuel processor over gold based catalysts
By: Chinchanon Pojanavaraphan
Program: Petrochemical Technology
Thesis Advisors: Assoc. Prof. Apanee Luengnaruemitchai
Prof. Erdogan Gulari

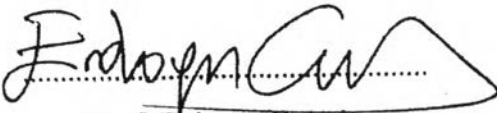
Accepted by The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfillment of the requirements for the Degree of Doctor of Philosophy.

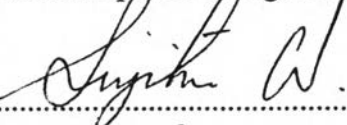

..... College Dean
(Asst. Prof. Pomthong Malakul)


Thesis Committee:

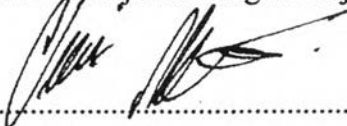

.....
(Asst. Prof. Pomthong Malakul)


.....
(Assoc. Prof. Apanee Luengnaruemitchai)


.....
(Prof. Erdogan Gulari)


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


.....
(Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon)


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

ABSTRACT

5391001063: Petrochemical Technology Program

Chinchanop Pojanavaraphan: Hydrogen Production by using Methanol Fuel Processor over Gold based Catalysts.

Thesis Advisors: Assoc. Prof. Apanee Luengnaruemitchai and Prof. Erdogan Gulari, 232 pages

Keywords: Hydrogen/ Gold/ Methanol conversion/ Selectivity/ Catalyst/ Solid solution

In this work, the low-temperature methanol fuel processor (MFP) was developed by the uses of Au-based catalysts in both steam reforming (SRM) and preferential carbon monoxide oxidation (PROX) units in order to produce the rich hydrogen (H_2) production with ultra-low carbon monoxide (CO) concentration, which was the suitable feed for the use of proton exchange membrane fuel cell (PEMFC). A direction of this development tended to optimize the SRM unit at the first goal, and then moved to optimize the PROX unit. Initially associated with the use of Au/CeO₂-Fe₂O₃ catalysts, prepared by deposition-coprecipitation (DCP), the SRM unit was operated under the window-temperature range of 200–400 °C. A variety of catalyst preparations and steam-to-methanol feed ratios were obviously effective to the change in SRM activity. For the catalyst preparation effect, the most suitable Ce/Fe composition of 1/1 in CeO₂-Fe₂O₃ mixed oxides provided the corporation of Fe³⁺ inside Ce⁴⁺ lattice to form a homogeneous solid solution, also representing a strong Ce-Fe interaction, which was the active site for the reaction. However, the rich-Fe sample led to the lack of solid solution since the segregation of Fe³⁺ from the Ce⁴⁺ lattice was more favorable. The selection of calcination temperature at 400 °C was necessary for the creation of CeO₂-Fe₂O₃ solid solution, while the lower calcination temperatures weakened the Ce-Fe interaction with the appearance of free-Fe₂O₃ particles; another cause of non-uniform solid solution. Furthermore, an amount of Au loading on the catalyst significantly affected the Au particle size with no drastic change in CeO₂-Fe₂O₃ solid solution: the highest Au

content of 5 wt% led to the sintering of Au particles, which worsened the SRM activity, when compared with that of 3 wt% Au. During varying the steam/methanol ratio from 1 to 4, the optimal ratio of 2 provided the complete methanol conversion at 400 °C, whereas higher ratios depressed both methanol conversion and hydrogen concentration due to the existences of carbonate and formate species, which block the active surface of the catalyst. Afterwards, the 3 wt% Au/CeO₂-Fe₂O₃ calcined at 400 °C was tested on its stability, and the result showed that the complete methanol conversion and 74 % hydrogen yield were obtained at the first hour of the experiment, and then they deactivated rapidly until the end of the experiment, according to the transformation of an unstable solid solution and the coke deposition. All of the results described that the drawback of using CeO₂-Fe₂O₃ solid solution as the support site was being no longer stable for the SRM reaction or less thermal stability. Even though the O₂ pretreatment was applied in the spent catalyst in order to diminish the coke deposit, its activity was not still recovered as much as expected.

To overcome the problem of being less life-time catalyst, the CeO₂-ZrO₂ mixed oxide was considered as another interesting support that was known to form the solid solution with high thermal stability. As the creation of uniform solid solution depends on the preparation route, the comparison between coprecipitation (CP) and sol-gel (SG) preparations was firstly investigated on CeO₂-ZrO₂ under 3 wt% Au before testing the stability. Again, the uniform Ce_{1-x}Zr_xO₂ solid solution was dependent on the Ce/Zr ratio for both preparations, where the incorporation of Zr⁴⁺ into the Ce⁴⁺ lattice with a ratio of 3/1 resulted in smaller ceria crystallites and better reducibility, which were found to be efficient for SRM activity. The catalytic activity was suppressed when applying rich Zr contents, which led to the Zr segregation and Au agglomeration. The CP technique was considered as the suitable technique for support preparation since it provided both smaller ceria crystallites and Au particles than those of SG. As the SRM activity was still not improved much in the whole studied temperatures, the idea of adding some precious metals into the Au site to form bimetallic catalyst was found to be interesting to enhance SRM activity by active metal site.

In the bimetallic catalysts' studies, the co-operation of Au–Cu supported on $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ (CP) was prepared by deposition-precipitation, and many effective parameters—pH of depositing, Au/Cu atomic ratio, gas pretreatment, total metal loading, and calcination temperature—were investigated for the SRM activity. The superior activities of this bimetallic catalyst were initially evident with complete methanol conversion and low CO concentration at $T \leq 350$ °C due to the formation of Au–Cu alloy at the metal site. The uses of Au/Cu ratio of 1/3, 7 wt% total metal loading, and calcination temperature of 300 °C provided the homogeneous Au–Cu alloy with suitable particle size that was found to be active for SRM. For the stability observation at 300 °C, this bimetallic catalyst successfully exhibited complete methanol conversion, 82 % H_2 selectivity, and 1.3 % CO selectivity with a long-life thermal stability of 18 hours and less coke formation, according to the coke gasification on either $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ solid solution at the support site or Au–Cu alloy at the metal site.

Consequently, the CO concentration of ~13 000 ppm in the reformat stream was low enough to continually send to the PROX unit, which was operated under the temperature range of 90–150 °C over 1 wt% Au/CeO₂ catalyst. The comparison between the uses of single- and double-stage reactors revealed that the addition of double-stage significantly improved the PROX performance, especially for 98 % CO and full O₂ conversions, under the optimum conditions—unity O₂/CO feed ratio, O₂ split ratio = 50:50, total amount of catalyst use = 500 mg, catalyst weight split ratio = 0.35:0.15, $T_{1\text{st stage}} = 110$ °C, and $T_{2\text{nd stage}} = 100$ °C. Nonetheless, the remaining CO concentration from the overall MFP was ~300 ppm which was not appropriate to continually apply as the PEMFC feed. It was necessary to further develop better Au catalyst towards CO oxidation in order to lower the CO amount to be less than 10 ppm, as the limitation of this fuel cell type.

บทคัดย่อ

ชินชนป พจนาราวพันธุ์ : ชื่อหัวข้อวิทยานิพนธ์ (ภาษาไทย) การผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากกระบวนการแปรรูปเชื้อเพลิงเมทานอลภายใต้ตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีทอง (Hydrogen Production by using Methanol Fuel Processor over Gold based Catalysts) อาจารย์ที่ปรึกษา : รศ.ดร. อาภาณี เหลืองนฤมิตชัย และ ศ.ดร. เอโดแกน กัวลารี 232 หน้า

ในการงานวิจัยนี้ กระบวนการแปรรูปเชื้อเพลิงเมทานอลภายใต้สภาวะอุณหภูมิต่ำได้ถูกพัฒนาภายใต้การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีทอง ทั้งในหน่วยการแปรรูปเมทานอลด้วยไอน้ำ และหน่วยการผลิตแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์แก๊สไฮโดรเจนที่มีความบริสุทธิ์สูง และมีปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ปะปนค่อนข้างต่ำ ซึ่งเหมาะสมต่อการนำไปใช้เป็นสารป้อนเข้าในเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอนต่อไป กระบวนการพัฒนาดังกล่าวจะเริ่มต้นจากหน่วยแปรรูปเมทานอลด้วยไอน้ำเป็นอันดับแรก แล้วจึงพัฒนาหน่วยผลิตแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เป็นลำดับถัดไป สำหรับหน่วยแปรรูปเมทานอลด้วยไอน้ำนั้น จะเริ่มต้นด้วยการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาของบนตัวรองรับผสมชนิดซีเรียมออกไซด์และไฮดรอกไซด์ ที่เตรียมด้วยวิธีการยึดเกาะกับการตกผลึก และนำไปทดสอบภายใต้อุณหภูมิของเตาปฏิกรณ์ในช่วง 200–400 องศาเซลเซียส ผลการทดลองพบว่า สภาวะการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต่างกัน และการเปลี่ยนแปลงของอัตราส่วนโดยโมลของไอน้ำต่อเมทานอลในสารป้อนเข้า มีผลต่อศักยภาพของหน่วยดังกล่าว สำหรับสภาวะการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานั้น พบว่าอัตราส่วนโดยโมลของซีเรียมต่อไฮดรอกไซด์เท่ากับ 1/1 ในตัวรองรับผสม เป็นสภาวะที่เหมาะสมที่สุดต่อการฝังไฮดรอกไซด์ในผลึกของซีเรียม เพื่อสร้างพันธะที่แข็งแรงพอที่จะรวมกันเป็นสารละลายของแข็ง ซึ่งจัดว่าเป็นส่วนที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาในระบบ อย่างไรก็ตาม การเตรียมตัวรองรับผสมที่มีปริมาณไฮดรอกไซด์มากเกินไป ส่งผลให้เกิดความเสถียรของสารละลายของแข็ง เนื่องจากไฮดรอกไซด์มีโอกาสหลุดหรือแยกตัวออกมาจากผลึกของซีเรียมมากกว่าที่จะฝังตัวอยู่ข้างในผลึก สภาวะสมดุลของสารละลายของแข็งสามารถเกิดได้ ณ อุณหภูมิที่เหมาะสมต่อการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีเท่ากับ 400 องศาเซลเซียส ในขณะที่การเผาที่อุณหภูมิต่ำทำให้เกิดความเสถียรของสารละลายของแข็ง, พันธะที่ไม่แข็งแรงของซีเรียมกับไฮดรอกไซด์ และ กลุ่มก้อนของไฮดรอกไซด์ที่หลุดออกมาจากผลึกซีเรียม นอกจากนี้ ปริมาณของโลหะทองที่ยึดเกาะบนตัวรองรับส่งผลให้เกิดความเปลี่ยนแปลงของขนาดอนุภาคของทองอย่างมาก ปริมาณทองที่ใช้สูงสุดร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก จะส่งผลให้เกิดสภาวะการรวมกลุ่มก้อนของอนุภาคทอง ทำให้ทองมีขนาดที่ใหญ่เกินไป และไม่ว่องไวต่อการ

เกิดปฏิกิริยาในระบบ เมื่อเทียบกับปริมาณทองที่ใช้เพียงร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก ส่วนการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วน โดยโมลของไอน้ำต่อเมทานอลตั้งแต่ 1 ถึง 4 นั้น พบว่า อัตราส่วนที่เหมาะสมต่อการเกิดปฏิกิริยาสมบูรณ์ คือ 2 ในขณะที่อัตราส่วนที่มากกว่านี้จะลดประสิทธิภาพในการใช้ไปของเมทานอล และปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ผลิต เนื่องจากว่า อัตราส่วนดังกล่าวจะก่อให้เกิดกลุ่มคาร์บอนेटและฟอร์เมต ที่สามารถขวางกั้นพื้นที่ ที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีได้ ในการทดสอบความคงทนต่อการเกิดปฏิกิริยานั้น พบว่าการใช้ไปของเมทานอลที่สมบูรณ์ และปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ผลิตได้เท่ากับ 74% นั้น สามารถคงสภาพได้ในชั่วโมงแรกของการทดลอง หลังจากนั้นประสิทธิภาพของระบบเริ่มต่ำลงอย่างรวดเร็วจนถึงวินาทีสุดท้ายของการทดสอบ เพราะได้มีการสูญเสียสภาพความเป็นสารละลายของแข็ง และมีการเกิดโค้กหรือกลุ่มของสารจำพวกคาร์บอนที่ไปเกาะติดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีในระหว่างที่เกิดปฏิกิริยาดังกล่าว ดังนั้นผลการทดสอบทั้งหมดข้างต้นจึงสรุปได้ว่า ตัวรองรับผสมซีเรียมออกไซด์และไฮดรอลออกไซด์ไม่เหมาะสมต่อการนำไปใช้ในหน่วยการแปรรูปเมทานอลด้วยไอน้ำ เนื่องจากมีข้อเสีย คือมีสารละลายของแข็งที่มีความคงทนค่อนข้างต่ำ แม้ว่าการบ่มแก๊สออกซิเจนบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เสื่อมสภาพไปแล้ว จะช่วยลดปริมาณ โค้กที่เกาะบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ แต่ก็ไม่ได้ช่วยให้ตัวเร่งปฏิกิริยากลับมามีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาได้อย่างมีประสิทธิภาพเท่าที่ควร

ด้วยเหตุเช่นนี้ การใช้ตัวรองรับผสมชนิดซีเรียมออกไซด์และเซอร์โคเนียมออกไซด์ จึงเป็นจุดที่น่าสนใจ เนื่องจากตัวรองรับชนิดนี้สามารถให้สารละลายของแข็งที่มีความคงทนต่อสภาพการเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงค่อนข้างสูง ในขั้นตอนนี้จะมีการเปรียบเทียบการเตรียมตัวรองรับผสมดังกล่าว ด้วยวิธีการตกตะกอนแบบคู่ควบ และวิธีโซลเจล เพื่อหาวิธีที่สามารถผลิตสารละลายของแข็งที่มีเสถียรภาพที่สุดในตัวรองรับ ภายใต้การยึดเกาะของปริมาณทองร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก ผลการเตรียมตัวรองรับผสมด้วยสองวิธีข้างต้น พบว่าประสิทธิภาพของสารละลายของแข็งขึ้นกับอัตราส่วน โดยโมลของซีเรียมต่อเซอร์โคเนียมเป็นหลัก โดยที่อัตราส่วน 3/1 เป็นสถานะที่เหมาะสมที่สุดต่อการฝังเซอร์โคเนียมในผลึกของซีเรียม ทำให้ผลึกซีเรียมออกไซด์มีขนาดเล็กลง และมีประสิทธิภาพในการรีดิวซ์ดีซัน ซึ่งจัดว่าเป็นส่วนที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาการแปรรูปเมทานอลด้วยไอน้ำ ส่วนตัวรองรับผสมที่มีปริมาณเซอร์โคเนียมมากเกินไปส่งผลให้เซอร์โคเนียมแยกตัวออกมาจากผลึกของซีเรียม และยังส่งผลให้เกิดการรวมตัวกันเป็นกลุ่มก้อนของอนุภาคทองซึ่งลดความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาในระบบ การเตรียมตัวรองรับผสมด้วยวิธีการตกตะกอนแบบคู่ควบ ถือว่าเป็นวิธีที่เหมาะสมที่สุดต่อการให้ขนาดผลึกของซีเรียมออกไซด์ และขนาดอนุภาคของทองที่ค่อนข้างเล็ก เมื่อเทียบกับการเตรียมด้วยวิธีโซลเจล อย่างไรก็ตาม

ประสิทธิภาพของปฏิกิริยาในระบบยังคงไม่ได้เพิ่มมากเท่าที่ควร ดังนั้นการเติมโลหะชนิดใหม่ลงไปผสมกับทองเพื่อรวมกันเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีชนิดโลหะควบคู่ จัดว่าเป็นจุดที่น่าสนใจอีกจุดหนึ่งที่สามารถเพิ่มประสิทธิภาพของปฏิกิริยาในระบบได้ดียิ่งขึ้น

ในการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีชนิดโลหะควบคู่ นั้น จะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีโลหะควบคู่ทองผสมกับทองแดงบนตัวรองรับซีเรียผสมกับเซอร์โคเนียที่เตรียมด้วยวิธีการบีดเกาะและตกตะกอน ภายใต้การเตรียมสภาวะต่างๆ อาทิเช่น ค่าความเป็นกรด-เบสในสารละลายบีดเกาะ, อัตราส่วนโดยอะตอมของทองต่อทองแดง, การบ่มแก๊ส, ร้อยละโดยน้ำหนักของโลหะที่บีดเกาะทั้งหมด และอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาตัวเร่งปฏิกิริยา ผลการทดสอบเบื้องต้นพบว่าประสิทธิภาพของปฏิกิริยามีค่าค่อนข้างสูงโดยสังเกตได้จากปริมาณเมทานอลที่ถูกใช้จนหมด และปริมาณของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ลดลงอย่างมากภายใต้อุณหภูมิเตาปฏิกรณ์ที่ต่ำกว่า 350 องศาเซลเซียส ซึ่งมีผลมาจากการเกิดโลหะผสมของทองกับทองแดงในส่วนของโลหะบีดเกาะ นอกจากนั้นการเตรียมด้วย ร้อยละโดยน้ำหนักของโลหะบีดเกาะทั้งหมดเท่ากับ 7, อัตราส่วนเชิงอะตอมทองต่อทองแดงเท่ากับ 1/3 และอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 300 องศาเซลเซียส สามารถให้โลหะผสมที่ค่อนข้างเสถียรและมีขนาดอนุภาคที่เหมาะสมต่อความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา สำหรับการทดสอบความคงทนต่อการเกิดปฏิกิริยาภายใต้อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโลหะควบคู่มีความเสถียรภาพ (ความคงทน) ค่อนข้างสูงถึง 18 ชั่วโมง โดยที่เมทานอลยังคงถูกใช้จนหมด, ร้อยละของแก๊สไฮโดรเจนที่ผลิตได้เท่ากับ 82 และร้อยละของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับ 1.3 ตลอดระยะเวลาที่ทดลอง นอกจากนั้นปริมาณของโค้กที่เกาะตามผิวตัวเร่งปฏิกิริยามีเพียงเล็กน้อย เนื่องจากโค้กจะถูกกำจัดโดยผ่านกระบวนการโค้กแก๊สซิฟิเคชันบนพื้นผิวของโลหะผสมของทองกับทองแดงในส่วนของโลหะบีดเกาะ และบนพื้นผิวของสารละลายของแข็งซีเรียออกไซด์กับเซอร์โคเนียออกไซด์ในส่วนตัวรองรับ

หลังจากเสร็จสิ้นหน่วยดังกล่าวข้างต้น ผลิตภัณฑ์แก๊สผสมจากระบบการแปรรูปเมทานอลด้วยไอน้ำที่มีปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ปะปนเท่ากับ 13000 ส่วนในล้านส่วน ถูกส่งไปที่หน่วยลดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ควบคุมอุณหภูมิในช่วง 90–150 องศาเซลเซียส ภายใต้ตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีทองบนตัวรองรับซีเรีย ในระบบนี้ จะมีการเปรียบเทียบประสิทธิภาพการลดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ระหว่างการใช้เตาปฏิกรณ์แบบเดี่ยว และแบบคู่ จากผลการทดลองพบว่าการใช้เตาปฏิกรณ์แบบคู่สามารถเพิ่มประสิทธิภาพได้สูงอย่างชัดเจน โดยสังเกตได้จากร้อยละการถูกใช้ไปของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับ 98 และปริมาณแก๊สออกซิเจนที่ถูกใช้ไปจนหมด ภายใต้สภาวะภายนอกที่เหมาะสม อาทิเช่น อัตราส่วนโดยโมลของแก๊สออกซิเจนและแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เข้าเตาปฏิกรณ์ เท่ากับ 1, อัตราส่วนโดยโมลของปริมาณแก๊สออกซิเจนขา

เข้าในแต่ละเตาปฏิกรณ์ เท่ากับ 50:50, ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีทั้งหมดในระบบ เท่ากับ 500 มิลลิกรัม, อัตราส่วนโดยน้ำหนักของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีที่ใช้ในแต่ละเตาปฏิกรณ์เท่ากับ 0.35:0.15, อุณหภูมิเตาปฏิกรณ์ตัวที่ 1 เท่ากับ 110 องศาเซลเซียส และอุณหภูมิเตาปฏิกรณ์ตัวที่ 2 เท่ากับ 100 องศาเซลเซียส อย่างไรก็ตาม ปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ขาออกจากกระบวนการแปรรูปเชื้อเพลิงเมทานอลโดยรวม ยังคงมีค่าอยู่ที่ประมาณ 300 ส่วนในล้านส่วน ซึ่งถือว่าเป็นปริมาณที่ไม่เหมาะสมค่อนนำไปใช้งานในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเชื้อเพลิงเปลี่ยน โพรตรอนด้วยเหตุนี้ จึงมีความจำเป็นที่จะต้องพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีทองให้มีความว่องไวมากขึ้นต่อการลดปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ให้เหลือ 10 ส่วนในล้านส่วน ซึ่งตรงกับความต้องการของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดดังกล่าว

ACKNOWLEDGEMENTS

The completion of this dissertation would not be possible without sincerely acknowledging Assoc. Prof. Apanee Luengnaruemitchai, my research advisor, for providing me with exceptional guidance, pure inspiration, encouragement, freedom in every aspect, as well as an opportunity to experience the quality research. It has been a pleasure working with her for the past four years.

I would like to extend my gratitude to Prof. Erdogan Gulari, Former of Associate Dean for Academic Affairs and Department of Chemical Engineering, University of Michigan (UM) for his wonderful guidance and for being a truly nice overseas advisor during my period of stay (six months) at UM. It has been a pleasure working with him as well.

I am grateful for the financial support provided by the Thailand Research Fund through the Royal Golden Jubilee Ph.D. Program, Catalysis Analysis Unit, the Rachadapisek Sompoch Endowment, the Asian Development Bank (ADB), the Petroleum and Petrochemical College (PPC), and the Center of Excellence on Petrochemical and Materials Technology, Thailand.

I would like to express my appreciation to all the PPC faculty members for providing the invaluable fundamental knowledge not only in the petroleum and petrochemical fields but also in the polymer science, and to all PPC staff for their great contributions throughout my study for the past four years.

Special thanks go to all the PPC and UM friends for their great friendship, creative guidance, helpfulness, and encouragement.

Lastly, all of these achievements would be worthless if there was no understanding and emotional support from my parents and brothers to whom I dedicate this dissertation.

TABLE OF CONTENTS

	PAGE
Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	vi
Acknowledgements	x
Table of Contents	xi
List of Tables	xv
List of Figures	xvii
Abbreviations	xxvii
List of Symbols	xxx
 CHAPTER	
I INTRODUCTION	1
 II THEORETICAL BACKGROUND AND LITERATURE REVIEW	
2.1 Background of Hydrogen	5
2.2 Fuel Cells	5
2.3 Fuel Processors	7
2.4 Hydrogen Production from Methanol	15
2.5 Catalysts Development from Steam Reforming of Methanol and Preferential CO Oxidation	31
2.6 Support Selection for Gold Catalysts	38
 III EXPERIMENTAL	
3.1 Materials	43
3.2 Methodology	44

CHAPTER	PAGE
IV	
EFFECT OF SUPPORT COMPOSITION AND METAL LOADING ON Au CATALYST ACTIVITY IN STEAM REFORMING OF METHANOL	56
4.1 Abstract	56
4.2 Introduction	56
4.3 Experimental	58
4.4 Results and Discussion	60
4.5 Conclusions	83
4.6 Acknowledgements	83
4.7 References	84
V	
EFFECT OF STEAM CONTENT AND O₂ PRETREATMENT ON THE CATALYTIC ACTIVITIES OF Au/CeO₂-Fe₂O₃ CATALYSTS FOR STEAM REFORMING OF METHANOL	90
5.1 Abstract	90
5.2 Introduction	90
5.3 Experimental	92
5.4 Results and Discussion	94
5.5 Conclusions	118
5.6 Acknowledgements	118
5.7 References	118
VI	
EFFECT OF CATALYST PREPARATION ON Au/Ce_{1-x}Zr_xO₂ AND Au-Cu/Ce_{1-x}Zr_xO₂ FOR STEAM REFORMING OF METHANOL	123
6.1 Abstract	123
6.2 Introduction	123
6.3 Experimental	125

CHAPTER	PAGE
6.4 Results and Discussion	128
6.5 Conclusions	154
6.6 Acknowledgement	154
6.7 References	154
VII CATALYTIC ACTIVITY OF Au–Cu/CeO₂–ZrO₂ IN STEAM REFORMING OF METHANOL	161
7.1 Abstract	161
7.2 Introduction	161
7.3 Experimental	163
7.4 Results and Discussion	165
7.5 Conclusions	186
7.6 Acknowledgements	186
7.7 References	186
VIII THE DEVELOPMENT OF METHANOL FUEL PROCESSOR OVER GOLD-BASED CATALYSTS: EFFECTS OF SINGLE AND DOUBLE STAGES FOR PREFERENTIAL CO OXIDATION	189
8.1 Abstract	189
8.2 Introduction	190
8.3 Experimental	191
8.4 Results and Discussion	197
8.5 Conclusions	213
8.6 Acknowledgements	214
8.7 References	214
IX CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	219

CHAPTER	PAGE
REFERENCES	221
CURRICULUM VITAE	230

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
CHAPTER II		
2.1	Electrochemical Reactions and Charge Carriers in Fuel Cells	6
2.2	Comparison of thermodynamic properties for oxygenated hydrocarbons to alkanes: O/C = 1.2 (Calculations using HSC chemistry 5.0)	9
2.3	Summary of the Different WGS Catalyst Types	12
2.4	Comparison of promoted and unpromoted Pt/Al ₂ O ₃ for PROX reaction (Particle size 40–60 μm, 1000 ppm CO, 20 vol% H ₂ , 10 vol% H ₂ O, VHSV = 120,000 h ⁻¹ , WHSV = 150,000 Lg ⁻¹ h ⁻¹)	15
2.5	Physical properties of Au	34
2.6	H ₂ /CO and CO ₂ /CO ratios estimated on the different Au and Cu catalysts after a long contact time of interaction with a methanol-water-oxygen mixture (1:1:0.2) at 200 °C	36
CHAPTER III		
3.1	All studied catalysts for the SRM	47
CHAPTER IV		
4.1	Chemical-physical properties of the Au/CeO ₂ -Fe ₂ O ₃ catalysts	61
CHAPTER V		
5.1	Chemical and physical properties of the 3 wt% Au/CeO ₂ -Fe ₂ O ₃ catalysts	96

TABLE	PAGE
5.2 Crystallite sizes and the intensity ratio of Raman bands of the fresh 3 wt% Au/CeO ₂ -Fe ₂ O ₃ catalysts	102
CHAPTER VI	
6.1 Chemical-physical properties of the monometallic Au/Ce _{1-x} Zr _x O ₂ catalysts	130
6.2 Chemical-physical properties of the bimetallic Au-Cu/Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂ catalysts	131
CHAPTER VII	
7.1 Chemical composition of bimetallic Au-Cu/Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂ catalysts	168
7.2 Chemical and physical properties of bimetallic Au-Cu/Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂ catalysts	169
CHAPTER VIII	
8.1 Summary of the conditions of single- and double-stage PROX reactors	195
8.2 Chemical composition and physical properties of the Au/CeO ₂ and Au-Cu/CeO ₂ -ZrO ₂ catalysts	198

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
CHAPTER II	
2.1	Schematic representation of an individual fuel cell. 7
2.2	Generic fuel processor. 8
2.3	Partial oxidation of different alcohols as various C/O ratios with Rn–Ce catalyst on a foam monolith; (a) conversion, (b) operating temperature, (c) H ₂ selectivity, and (d) CO selectivity. 17
2.4	A review of mechanism pathways of the steam reforming of ethanol over metal catalysts. 18
2.5	Effect of H ₂ O/CH ₃ OH molar ratio on methanol conversion and hydrogen yield over 1 wt% Au/CeO ₂ catalyst calcined at 400 °C. 21
2.6	Effect of temperature on the gas effluent composition in the SRM reaction over Zn ₁₀ Ti ₉₀ . 22
2.7	Proposed reaction mechanism for SRM at the Cu/CeO ₂ interface. 24
2.8	Partial oxidation of methanol over the catalyst Cu ₄₀ Zn ₆₀ : (□), CH ₃ OH conversion; (+), O ₂ conversion; (○), H ₂ ; (◇), CO ₂ ; (Δ), H ₂ O; (▽), CO. 26
2.9	Catalytic performance of Au/TiO ₂ , Cu/TiO ₂ , Au–Cu/TiO ₂ catalysts for CH ₃ OH conversion, H ₂ selectivity and CO selectivity for POM (uncalcined, dried at 373 K; pH, 7; O ₂ /CH ₃ OH ratio, 0.3; reaction temperature, 523 K). 27
2.10	Effect of temperature on the gas effluent composition in the SRM (a) and CRM (b) reactions over Zn ₁₀ Ti ₉₀ . 29

FIGURE	PAGE
2.11 Comparison between the product gas selectivity of (a) SRM and (b) OSRM reactions over 1 wt% Au/CeO ₂ catalyst calcined at 400 °C.	30
2.12 Mean diameter of Au particles as a function of pH of the HAuCl ₄ solution employed in preparing Au/TiO ₂ catalysts via the deposition-precipitation method.	37
2.13 Turn over frequencies and band-gap measure by STM as a function of the diameter of Au islands deposited on TiO ₂ .	38
2.14 Probable scheme of the WGS reaction on the Au/ α -Fe ₂ O ₃ catalysts.	39
2.15 Schematic model of oxidation of CO on as prepared (dried) Au/Fe ₂ O ₃ .	41

CHAPTER III

3.1 Schematic of steam reforming of methanol experimental system.	49
3.2 Process flow diagram of the single- and double-stage PROX.	52

CHAPTER IV

4.1 XRD patterns of the Au/CeO ₂ -Fe ₂ O ₃ catalysts: (A) Effect of support compositions calcined at 400 °C; (a) CeO ₂ , (b) 3 wt% Au/CeO ₂ , (c) 3 wt% Au/Ce ₈ Fe ₁ , (d) 3 wt% Au/Ce ₁ Fe ₁ , (e) 3 wt% Au/Ce ₁ Fe ₈ , (f) 3 wt% Au/Fe ₂ O ₃ , and (g) Fe ₂ O ₃ . (B) Effect of Au loadings; (a) 1 wt% Au/Ce ₁ Fe ₁ , (b) 3 wt% Au/Ce ₁ Fe ₁ , and (c) 5 wt% Au/Ce ₁ Fe ₁ . (C) Effect of calcination temperatures on 3 wt% Au/Ce ₁ Fe ₁ ; (a) calcined at 200 °C, (b) calcined at 300 °C, and (c) calcined at 400 °C. (D) Comparison between (a) fresh catalyst and (b)	
---	--

FIGURE	PAGE
spent catalyst.	64
4.2 Effect of support composition on methanol conversion and product compositions over: (A) support without Au deposition; and (B) Au/CeO ₂ -Fe ₂ O ₃ . (Reaction conditions: H ₂ O/CH ₃ OH, 2/1; calcination temperature, 400 °C.)	67
4.3 TPR profiles of the samples: (A) without Au deposition; (a) CeO ₂ , (b) Ce ₈ Fe ₁ , (c) Ce ₁ Fe ₁ , (d) Ce ₁ Fe ₈ , and (e) Fe ₂ O ₃ . (B) with Au deposition; (a) CeO ₂ , (b) 3 wt% Au/CeO ₂ , (c) 3 wt% Au/Ce ₈ Fe ₁ , (d) 3 wt% Au/Ce ₁ Fe ₁ , (e) 3 wt% Au/Ce ₁ Fe ₈ , (f) 3 wt% Au/Fe ₂ O ₃ , and (g) Fe ₂ O ₃ .	68
4.4 Diffuse reflectance UV-vis spectra of the Au species: (A) Effect of support compositions, (B) Effect of Au loadings, and (C) Effect of calcination temperature.	72
4.5 Effect of Au loading on methanol conversion and product compositions over Au/CeO ₂ -Fe ₂ O ₃ . (Reaction conditions: H ₂ O/CH ₃ OH, 2/1; calcination temperature, 400 °C.)	74
4.6 TPR profiles of the Au/CeO ₂ -Fe ₂ O ₃ catalysts: (A) calcined at 400 °C with various Au loadings; (a) 1 wt% Au/Ce ₁ Fe ₁ , (b) 3 wt% Au/Ce ₁ Fe ₁ , and (c) 5 wt% Au/Ce ₁ Fe ₁ . (B) with different calcination temperatures; (a) calcined at 200 °C, (b) calcined at 300 °C, and (c) calcined at 400 °C.	76
4.7 TEM images and Au particle size distributions: (a) 1 wt% Au/Ce ₁ Fe ₁ ; (b) 3 wt% Au/Ce ₁ Fe ₁ ; (c) 5 wt% Au/Ce ₁ Fe ₁ ; (d) 3 wt% Au/Ce ₁ Fe ₁ calcined at 200 °C; and (e) 3 wt% Au/Ce ₁ Fe ₁ calcined at 300 °C.	77
4.8 Effect of calcination temperature on methanol conversion and product compositions over 3 wt% Au/Ce ₁ Fe ₁ . (Reaction condition: H ₂ O/CH ₃ OH, 2/1)	79

FIGURE	PAGE
4.9 Stability observation of 3 wt% Au/Ce1Fe1 catalyst calcined at 400 °C. (Reaction conditions: H ₂ O/CH ₃ OH, 2/1; reaction temperature, 400 °C; and time-on-stream per sample, 10 h)	81
4.10 TPO profiles of spent 3 wt% Au/Ce1Fe1 catalyst after exposure to reaction compared with the fresh catalyst. (Reaction conditions: H ₂ O/CH ₃ OH, 2/1; reaction temperature, 400 °C; and time-on-stream per sample, 10 h)	82
 CHAPTER V 	
5.1 XRD patterns of the catalysts: (A) Support and supported Au catalyst; (a) CeO ₂ , (b) 3 wt% Au/CeO ₂ , (c) 3 wt% Au/Ce1Fe1, (d) 3 wt% Au/Fe ₂ O ₃ , and (e) Fe ₂ O ₃ . (B) Fresh and spent Au/CeO ₂ -Fe ₂ O ₃ catalysts; (a) unpretreated fresh catalyst; (b) O ₂ pretreated fresh catalyst; (c) unpretreated spent catalyst; and (d) O ₂ pretreated spent catalyst. (C) Schematic drawing of the change on the catalyst surface after pretreatment.	100
5.2 Raman spectra of the fresh 3 wt% Au/CeO ₂ -Fe ₂ O ₃ catalysts with and without O ₂ pretreatment.	103
5.3 TEM images and Au particle size distributions: (a) unpretreated fresh catalyst; and (b) O ₂ pretreated fresh catalyst.	104
5.4 TPR profiles of samples calcined at 400 °C: (a) CeO ₂ ; (b) Fe ₂ O ₃ ; (c) Ce1Fe1; (d) unpretreated fresh 3 wt% Au/Ce1Fe1; and (e) O ₂ pretreated fresh 3 wt% Au/Ce1Fe1.	105
5.5 FTIR spectra of 3 wt% Au/CeO ₂ -Fe ₂ O ₃ catalysts: (a; 3000–3700 cm ⁻¹ , b; 1150–1800 cm ⁻¹ , and c; 2200–3000 cm ⁻¹) (I) after reaction at H ₂ O/CH ₃ OH molar ratio of 1/1; (II) after	

FIGURE	PAGE
reaction at H ₂ O/CH ₃ OH molar ratio of 2/1; (III) after reaction at H ₂ O/CH ₃ OH molar ratio of 3/1; and (IV) after reaction at H ₂ O/CH ₃ OH molar ratio of 4/1.	108
5.6 Effect of gas pretreatment on methanol conversion and product composition over Au/CeO ₂ -Fe ₂ O ₃ . (Reaction conditions: H ₂ O/CH ₃ OH, 2/1; calcination temperature, 400 °C.)	111
5.7 Effect of H ₂ O/CH ₃ OH molar ratio on methanol conversion and product composition over Au/CeO ₂ -Fe ₂ O ₃ calcined at 400 °C.	113
5.8 Stability observation of the fresh 3 wt% Au/CeO ₂ -Fe ₂ O ₃ catalysts with and without O ₂ pretreatment. (Reaction conditions: H ₂ O/CH ₃ OH, 2/1; reaction temperature, 400 °C; and time-on-stream per sample, 640 min.)	115
5.9 TPO profiles of spent 3 wt% Au/CeO ₂ -Fe ₂ O ₃ after exposure to reaction. (Reaction conditions: H ₂ O/CH ₃ OH, 2/1; reaction temperature, 400 °C; and time-on-stream per sample, 640 min.)	116

CHAPTER VI

6.1 Schematic drawing of surface charge change with (A) different supports over Au/CeO ₂ -ZrO ₂ catalysts and (B) different pH levels over Au-Cu/Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂ catalysts.	132
6.2 XRD patterns of the CeO ₂ -ZrO ₂ and Au/CeO ₂ -ZrO ₂ catalysts calcined at 400 °C with various support compositions: (A) CP supports; (a) CeO ₂ , (b) Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂ , (c) Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂ , (d) Ce _{0.25} Zr _{0.75} O ₂ , and (e) ZrO ₂ ; (B) SG supports; (a) Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂ , (b) Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂ , and (c)	

FIGURE	PAGE
<p>$Ce_{0.25}Zr_{0.75}O_2$; (C) 3 wt% Au/CP; (a) Au/CeO_2, (b) Au/$Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$, (c) Au/$Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$, (d) Au/$Ce_{0.25}Zr_{0.75}O_2$, and (e) Au/ZrO_2; and (D) 3 wt% Au/SG; (a) Au/$Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$, (b) Au/$Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$, and (c) Au/$Ce_{0.25}Zr_{0.75}O_2$.</p>	136
<p>6.3 XRD patterns of Au–Cu/$Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ (CP) (1.5 wt% Au–1.5 wt% Cu) calcined at 400 °C at various pH levels: (a) pH 6; (b) pH 7; (c) pH 8; (d) pH 9; and (e) 3 wt% Cu/$Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$.</p>	137
<p>6.4 Diffuse reflectance UV–vis spectra of: (A) SG supports; (a) $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$, (c) $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$, (e) $Ce_{0.25}Zr_{0.75}O_2$; and CP supports; (b) $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$, (d) $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$, (f) $Ce_{0.25}Zr_{0.75}O_2$; (B) 3 wt% Au/CP; (a) Au/CeO_2, (b) Au/$Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$, (c) Au/$Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$, (d) Au/$Ce_{0.25}Zr_{0.75}O_2$, and (e) Au/ZrO_2; and (C) 3 wt% Au/SG; (a) Au/$Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$, (b) Au/$Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$, and (c) Au/$Ce_{0.25}Zr_{0.75}O_2$.</p>	139
<p>6.5 TPR profiles of: (A) CP supports; (a) CeO_2, (b) $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$, (c) $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$, (d) $Ce_{0.25}Zr_{0.75}O_2$, and (e) ZrO_2; (B) SG supports; (a) $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$, (b) $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$, and (c) $Ce_{0.25}Zr_{0.75}O_2$; (C) 3 wt% Au/CP; (a) Au/CeO_2, (b) Au/$Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$, (c) Au/$Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$, (d) Au/$Ce_{0.25}Zr_{0.75}O_2$, and (e) Au/ZrO_2; and (D) 3 wt% Au/SG; (a) Au/$Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$, (b) Au/$Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$, and (c) Au/$Ce_{0.25}Zr_{0.75}O_2$.</p>	142
<p>6.6 TPR profiles of Au–Cu/$Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ (CP) (1.5 wt% Au–1.5 wt% Cu) at various pH levels: (a) pH 6; (b) pH 7; (c) pH 8; (d) pH 9; and (e) 3 wt% Cu/$Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$.</p>	144

FIGURE	PAGE
6.7 TEM images and Au particle size distributions of Au/CeO ₂ -ZrO ₂ catalysts: (a) Au/CeO ₂ ; (b) Au/Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂ (CP); (c) Au/Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂ (CP); (d) Au/Ce _{0.25} Zr _{0.75} O ₂ (CP); and (e) Au/ZrO ₂ .	147
6.8 TEM images and Au particle size distributions of Au-Cu/CeO ₂ -ZrO ₂ catalysts: (a) pH 6; (b) pH7; (c) pH 8; and (d) pH 9.	148
6.9 Effect of support composition without Au deposition on (A) methanol conversion and (B) product composition. Gas selectivity: (C) without Au deposition; and (D) with Au deposition. (Reaction conditions: H ₂ O/CH ₃ OH, 2/1; calcination temperature, 400 °C.)	150
6.10 Catalytic activities of (A) 3 wt% Au/CP and (B) 3 wt% Au/SG catalysts. (Reaction conditions: H ₂ O/CH ₃ OH, 2/1; calcination temperature, 400 °C.)	151
6.11 Effect of pH levels on methanol conversion and product composition over Au-Cu/Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂ (CP) catalysts. (Reaction conditions: H ₂ O/CH ₃ OH, 2/1; calcination temperature, 400 °C.)	153

CHAPTER VII

- 7.1 XRD patterns of the Au-Cu/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ catalysts: (A) Effect of Au/Cu atomic ratios with 3 wt% loading; (a) Au₁Cu₀, (b) Au₃Cu₁, (c) Au₁Cu₁, (d) Au₁Cu₃, and (e) Au₀Cu₁. (B) Effect of gas pretreatments on 3 wt% Au₁Cu₃; (a) unpretreatment, (b) H₂ pretreatment, and (c) O₂ pretreatment. (C) Effect of total loading on Au₁Cu₃; (a) 3 wt%, (b) 5 wt%, and (c) 7 wt%. (D) Effect of calcination

FIGURE	PAGE
temperatures on 7 wt% Au ₁ Cu ₃ calcined at; (a) 200 °C, (b) 300 °C, and (c) 400 °C.	170
7.2 XRD patterns of the Au diffractions in the Au–Cu/Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂ catalysts: (A) Effect of Au/Cu atomic ratios with 3 wt% loading. (B) Effect of gas pretreatments on 3 wt% Au ₁ Cu ₃ .	171
7.3 Diffuse reflectance UV–vis spectra of the Au species in various Au/Cu atomic ratios; (a) Au ₀ Cu ₁ , (b) Au ₁ Cu ₃ , (c) Au ₁ Cu ₁ , (d) Au ₃ Cu ₁ , and (e) Au ₁ Cu ₀ .	172
7.4 TPR profiles of the Au–Cu/Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂ catalysts: (A) Effect of Au/Cu atomic ratios with 3 wt% loading; (a) Au ₁ Cu ₀ , (b) Au ₃ Cu ₁ , (c) Au ₁ Cu ₁ , (d) Au ₁ Cu ₃ , and (e) Au ₀ Cu ₁ . (B) Effect of gas pretreatments on 3 wt% Au ₁ Cu ₃ ; (a) unpretreatment, (b) H ₂ pretreatment, and (c) O ₂ pretreatment. (C) Effect of total loading on Au ₁ Cu ₃ ; (a) 3 wt%, (b) 5 wt%, and (c) 7 wt%. (D) Effect of calcination temperatures on 7 wt% Au ₁ Cu ₃ calcined at; (a) 200 °C, (b) 300 °C, and (c) 400 °C.	175
7.5 Effect of calcination temperature on methanol conversion over (A) 7 wt% Au–Cu/Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂ , and (B) schematic drawing of the 7 wt% Au ₁ Cu ₃ /Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂ catalyst after calcination at various temperatures: (I) small alloy particles were formed with the presence of high reactive sites at the alloy–support interface; at higher calcinations temperatures (II) and (III), the alloy size increased, and the Cu enrichment covered either the reactive sites or the catalyst surface.	177
7.6 TEM images of Au and Au–Cu particle size distributions: (a) 3 wt% Au ₁ Cu ₀ ; (b) 3 wt% Au ₁ Cu ₃ .	178

FIGURE	PAGE
7.7 Effect of Au/Cu atomic ratios on methanol conversion and product selectivity over 3 wt% Au–Cu/Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂ . (Reaction conditions: H ₂ O/CH ₃ OH, 2/1; calcination temperature, 400 °C.)	179
7.8 Comparison of stability testing of Au/CeO ₂ –Fe ₂ O ₃ , Cu/CeO ₂ –ZrO ₂ , and Au–Cu/CeO ₂ –ZrO ₂ catalysts (Au/Cu atomic ratio = 1/3 and Ce/Zr = 3/1). (Reaction conditions: H ₂ O/CH ₃ OH, 2/1; reaction temperature, 300 °C; and time-on-stream per sample, 18 h)	181
7.9 XRD patterns of spent 7 wt% Au1Cu3/Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂ catalyst after exposure to reaction compared with the fresh catalyst. (Reaction conditions: H ₂ O/CH ₃ OH, 2/1; reaction temperature, 300 °C; and time-on-stream per sample, 18 h)	183
7.10 TPO profiles of spent catalysts after exposure to reaction compared with the fresh catalyst. (Reaction conditions: H ₂ O/CH ₃ OH, 2/1; reaction temperature, 300 °C; and time-on-stream per sample, 18 h)	185
 CHAPTER VIII 	
8.1 Process flow diagram of the methanol fuel processor (MFP).	196
8.2 XRD patterns of the (A) fresh and spent 1 wt% Au/CeO ₂ catalysts, and (B) 7 wt% Au–Cu/CeO ₂ –ZrO ₂ catalyst.	199
8.3 TEM images of the (A) 1 wt% Au/CeO ₂ calcined at 400 °C and (B) 7 wt% Au–Cu/CeO ₂ –ZrO ₂ catalysts calcined at 300 °C.	200
8.4 TPR profiles of 1 wt% Au/CeO ₂ catalysts calcined at 300 and 400 °C.	201

FIGURE	PAGE
8.5 Effects of O ₂ /CO molar ratio, calcination temperature, and amount of catalyst on the single-stage PROX activity under 1 wt% Au/CeO ₂ catalysts.	203
8.6 Effect of O ₂ split ratio on the double-stage PROX activity under 1 wt% Au/CeO ₂ catalyst calcined at 400 °C. (Reaction conditions: O ₂ /CO, 1; weight split ratio, 0.25:0.25; T _{1st stage} , 110 °C.)	206
8.7 Effect of the weight split ratio on the double-stage PROX activity under 1 wt% Au/CeO ₂ catalyst calcined at 400 °C. (Reaction conditions: O ₂ /CO, 1; O ₂ split ratio, 50:50; T _{1st stage} , 110 °C.)	207
8.8 Effect of the first-stage reaction temperature on the double-stage PROX activity under 1 wt% Au/CeO ₂ catalyst calcined at 400 °C. (Reaction conditions: O ₂ /CO, 1; O ₂ split ratio, 50:50; weight split ratio, 0.35:0.15.)	209
8.9 Stability observation on the MFP process for 24 h. (Reaction conditions of double-stage PROX: O ₂ /CO, 1; O ₂ split ratio, 50:50; weight split ratio, 0.35:0.15; T _{1st stage} , 110 °C; T _{2nd stage} , 100 °C.)	211
8.10 FTIR analysis of 1 wt% Au/CeO ₂ catalysts calcined at 400 °C: (A; 2000–3800 cm ⁻¹ , B; 700–1800 cm ⁻¹) (a) Fresh catalyst. After exposure to the PROX reaction: (b) spent catalyst from the first stage and (c) spent catalyst from the second stage.	213

ABBREVIATIONS

AFC	Alkaline Fuel Cell
Al	Aluminium
Al ₂ O ₃	Aluminium Oxide or Alumina
Au	Gold
C	Carbon atom
Ce	Cerium
CeO ₂	Cerium Oxide or Ceria
CH ₂ O	Formaldehyde
CH ₄	Methane
CH ₃ OH	Methanol
CH ₃ OCH ₃	Dimethylether
C ₂ H ₅ OH	Ethanol
CO	Carbon monoxide
CO ₂	Carbon dioxide
CO ₃ ²⁻	Carbonate group (specie)
CP	Co-precipitation
CRM	Combined Reforming of Methanol
Cu	Copper
CuO	Copper (II) Oxide
DCFC	Direct Carbon Fuel Cell
DCM	Methanol Decomposition
DCP	Deposition-co precipitation
DEH	Dehydration
DM	Methanol Decomposition
DME	Dimethylether
DP	Deposition-precipitation
DTGS	Deuterated Triglycerinesulfate
e ⁻	Electron
Fe	Iron

Fe_2O_3	Ferric (III) Oxide
FID	Flame Ionization Detector
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
FT-Raman	Fourier Transform Raman Spectroscopy
GHSV	Gas Hourly Space Velocity
H	Hydrogen atom
H^+	Proton
H_2	Hydrogen gas
HCOO^-	Formate group (specie)
HCOOH	Formic acid
H_2O	Steam or Water
HTS	High Temperature water-gas shift reaction
LH	Langmuir–Hinshelwood
MCFC	Molten Carbonate Fuel Cell
MFP	Methanol Fuel Processor
NO_x	Oxides of nitrogen
O	Oxygen atom
O_2	Oxygen gas
OH^-	Hydroxyl group (specie)
OSR	Oxidative Steam Reforming
OSRM	Oxidative Steam Reforming of Methanol
PAFC	Phosphoric Acid Fuel Cell
Pd	Palladium
PEFC	Polymer Electrolyte Fuel Cell
PEMFC	Proton Exchange Membrane Fuel Cell
PID	Proportional-Integral-Derivative
POM	Partial Oxidation of Methanol
POX	Partial Oxidation
ppm	Part per million
PROX	Preferential Carbon monoxide Oxidation
Pt	Platinum

RWGS	Reverse Water-Gas Shift Reaction
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell
SO _x	Oxides of sulphur
SR	Steam Reforming
SRM	Steam Reforming of Methanol
T	Temperature
TCD	Thermal Conductivity Detector
TEM	Transmission Electron Microscopy
TiO ₂	Titanium Oxide or Titania
TOF	Turn Over Frequency
TPO	Temperature-Programmed Oxidation
TPR	Temperature-Programmed Reduction
UV-vis	Ultraviolet-Visible Spectrophotometer
VHSV	Volume Hourly Space Velocity
WGSR	Water-Gas Shift Reaction
WHSV	Weight Hourly Space Velocity
XRD	X-Ray Diffraction Spectrometry
XRF	X-Ray Fluorescence Spectrometry
Zn	Zinc
ZnO	Zinc Oxide
Zr	Zirconium
ZrO ₂	Zirconium Oxide or Zirconia

LIST OF SYMBOLS

\AA	Angstrom
a_0	Lattice constant or Lattice parameter
B_d	Angle width of peak
D_b	Mean crystalline diameter
d_i	Diameter of Au particle size
ΔH_R°	Enthalpy of reaction at standard (room) temperature
K	Scherrer constant
n_i	Number of Au particles
R_∞	The diffuse reflectance from a semi-infinite layer
λ	X-Ray wavelength
θ	Bragg angle of the reflection (degree or radian)