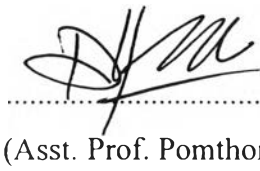
OXIDATIVE STEAM REFORMING OF METHANOL OVER Au–BASED CATALYSTS: EFFECT OF SUPPORT COMPOSITION AND BIMETALLIC CATALYST

Achiraya Kumyam

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, and Institut Français du Pétrole
2014

Thesis Title:	Oxidative Steam Reforming of Methanol over Au-based Catalysts: Effect of Support Composition and Bimetallic Catalyst
By:	Achiraya Kumyam
Program:	Petrochemical Technology
Thesis Advisors:	Assoc. Prof. Apanee Luengnaruemitchai
	Dr. Stephan T. Dubas

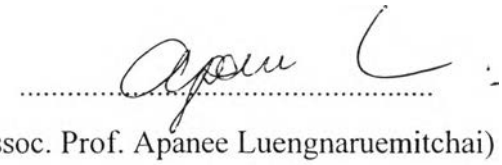
Accepted by The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of Science.



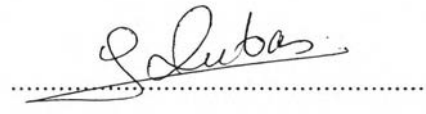
..... College Dean

(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

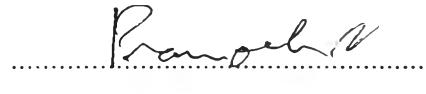
Thesis Committee:



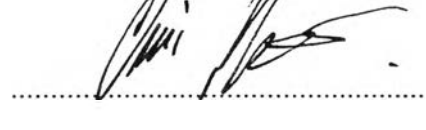
(Assoc. Prof. Apanee Luengnaruemitchai)



(Dr. Stephan T. Dubas)



(Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit)



(Assoc. Prof. Vissanu Meeyoo)

ABSTRACT

5571001063: Petrochemical Technology Program
Achiraya Kumyam: Oxidative Steam Reforming of Methanol over Au-based Catalysts: Effect of Support Composition and Bimetallic Catalyst.
Thesis Advisors: Assoc. Prof. Apanee Luengnaruemitchai, and Dr. Stephan T. Dubas 108 pp.

Keywords: Oxidative steam reforming/ Methanol/ Gold catalyst/ Hydrogen production/ CeO_2–ZrO_2

The catalytic activity of bimetallic Au-Cu/CeO_2-ZrO_2 catalysts was studied for oxidative steam reforming of methanol (OSRM). Various variables, such as support composition (Ce/(Ce+Zr) atomic ratio), support preparation, Au/Cu atomic ratio, total metal loading, and calcination temperature were investigated. The catalysts were characterized by using Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface area measurement, X-ray diffraction (XRD), temperature-programmed reduction (TPR), atomic absorption spectroscopy (AAS), FT-Raman spectroscopy, UV-visible, and temperature-programmed oxidation (TPO). Catalytic activity of the prepared catalysts was investigated under atmospheric pressure at a reaction temperature ranging from 200 °C to 400 °C. The 5 wt% 3Au1Cu/$Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ calcined at 300°C exhibited the highest catalytic activity with 99.6% methanol conversion and 62.4% hydrogen yield. Moreover, the 5 wt% 3Au1Cu/$Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ showed stable catalytic performance at 350 °C for 21 h. This may be related to the Au-Cu alloy structure, as confirmed by XRD patterns.

บทคัดย่อ

อชิรญา คำแย้ม : กระบวนการผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากปฏิกิริยาเปลี่ยนรูปเมทานอลด้วยไอน้ำและก๊าซออกซิเจนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทอง: ผลขององค์ประกอบของตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะผสม (Oxidative Steam Reforming of Methanol over Au-based Catalysts: Effect of Support Composition and Bimetallic Catalyst) อ. ที่ปรึกษา : รศ. ดร. อาภาณี เหลืองนฤมิตชัย และ ดร. สเตฟาน ที. ดูบาส 108 หน้า

งานวิจัยนี้ศึกษากระบวนการผลิตก๊าซไฮโดรเจนด้วยกระบวนการเปลี่ยนรูปเมทานอลด้วยไอน้ำและก๊าซออกซิเจน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทอง ที่เตรียมด้วยวิธีการยึดเกาะควบคู่กับการตกผลึก (deposition–precipitation) โดยตัวรับรองบริสุทธิ์ (CeO_2 และ ZrO_2) และตัวรองรับผสม (CeO_2–ZrO_2) ถูกเตรียมด้วยวิธีการตกผลึกและการตกผลึกร่วมตามลำดับ สำหรับตัวแปรที่ศึกษากับตัวเร่งปฏิกิริยาทอง เช่น อัตราส่วนโดยโมลของตัวรองรับ (0, 0.25, 0.5, 0.75 และ 1), วิธีการเตรียมตัวรองรับ, อัตราส่วนของโลหะทองและคอปเปอร์ (3/1, 1/1 และ 1/3), ปริมาณของทองที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา และอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาตัวเร่งปฏิกิริยา (calcination temperature) ซึ่งศึกษาความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาในช่วงอุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส ถึง 400 องศาเซลเซียส ภายใต้ความดันบรรยากาศ ผลการศึกษาแสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 5 wt%3Au1Cu/$Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ เตรียมที่อุณหภูมิ 300 °C ให้ผลในการเกิดปฏิกิริยาสูงที่สุด โดยพบว่าการเปลี่ยนแปลงของเมทานอล (methanol conversion) มีค่าเป็นร้อยละ 99.6 และผลผลิตไฮโดรเจนร้อยละ (hydrogen yield) มีค่าเป็น 62.4 ยิ่งไปกว่านั้นยังพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 5 wt%3Au1Cu/$Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ มีความเสถียรในการเกิดปฏิกิริยาสำหรับกระบวนการเปลี่ยนรูปเมทานอลด้วยไอน้ำและก๊าซออกซิเจนที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 21 ชั่วโมง ทั้งนี้อาจเกี่ยวเนื่องมาจากการเกิดอัลลอยระหว่างโลหะทองและคอปเปอร์

ACKNOWLEDGEMENTS

The author gratefully acknowledge for the scholarship and funding of the thesis work provided by The Petroleum and Petrochemical College, and by The Center of Excellence on Petrochemicals and Materials Technology, Thailand.

I would like to extend my sincerest to my advisors and member group. Especially Assoc. Prof. Apanee Luengnaruemitchai who provides suggestion and gives me an idea to troubleshoot problem, I am so appreciate to intimacy for teaching and helping me to understand and get the knowledge.

My sincere thank to Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit and Assoc. Prof. Vissanu Meeyoo for being my thesis committee and comment. And this thesis would not have been possible without the knowledge received from all the lecturers and staffs at The Petroleum and Petrochemical College. Also for special senior students in The Petroleum and Petrochemical College, Mr. Chinchanop Pojanavaraphan and Ms. Warapun Nakaranuwattana for their kind of teaching and helping in laboratory.

Finally, I would like to thanks my family for spirit and finance during my study in the Petroleum and Petrochemical College along two years.

TABLE OF CONTENTS

CHAPTER **PAGE**

CHAPTER **PAGE**

LIST OF TABLES

LIST OF FIGURES

FIGURE **PAGE**

FIGURE **PAGE**

FIGURE **PAGE**

FIGURE **PAGE**

FIGURE **PAGE**