

**HYDROGEN PRODUCTION VIA STEAM REFORMING OF METHANOL
OVER NANO-STRUCTURED GOLD CATALYSTS FOR FUEL CELL
APPLICATIONS**

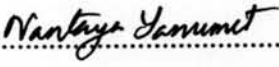
Mr. Idtisak Paopo

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
2007

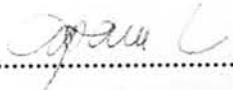
501993


Thesis Title: Hydrogen Production via Steam Reforming of Methanol over Nano-structured Gold Catalysts for Fuel Cell Applications
By: Mr. Idtisak Paopo
Program: Petrochemical Technology
Thesis Advisors: Asst. Prof. Apanee Luengnaruemitchai
Prof. Erdogan Gulari


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

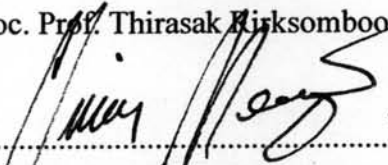

..... College Director
(Assoc. Prof. Nantaya Yanumet)

Thesis Committee:


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


.....
(Prof. Erdogan Gulari)


.....
(Assoc. Prof. Thirasak Riksomboon)


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

ABSTRACT

4871011063: Petrochemical Technology

Idtisak Paopo: Hydrogen Production via Steam Reforming of Methanol over Nano-structured Gold Catalysts for Fuel Cell Applications.

Thesis Advisors: Asst. Prof. Apanee Luengnaruemitchai, and Prof. Erdogan Gulari 71 pp.

Keywords: Steam reforming of methanol/ Gold catalyst/ Hydrogen/ Catalyst preparation/ CeO₂/ ZnO

Gold supported on ceria (CeO₂) and zinc oxide (ZnO) was utilized as the catalysts for steam reforming of methanol to produce hydrogen. In the case of Au/CeO₂, the preparation technique strongly affected the catalyst characteristics and activities. It was observed that co-precipitation (CP) and deposition-precipitation (DPS) methods gave a satisfactory catalytic activity; however, the incipient wetness impregnation (IWI) method gave a relative low activity. The catalyst preparation method of small gold particle (nanometre range) was required because the high methanol conversion obtained by small gold particle. The Au (220) of the prepared catalysts were 28.98, 13.77, and 4.12 nm which belonging to IWI, CP, and DPS catalyst, respectively. The measurements were accomplished in the temperature range of 200 – 450°C and good methanol conversion and low CO levels were observed in the temperature range of 300 - 400°C. A comparative study of the steam reforming of methanol (SRM) and decomposition of methanol (DM) was carried out. The results showed that CO and CO₂ were mainly produced through DM and SRM, respectively. In addition, the effects of gold loading and steam/carbon ratio on the catalytic activity were also investigated. For the effect of support, Au/ZnO showed better activity than Au/CeO₂ in terms of the hydrogen production rate and methanol conversion. Au (220) crystallite size of Au/ZnO is 5.11 nm so Au (220) is the crucial factor for SRM. The critical Au (220) crystallite size is about 5 nm with the proper of catalyst preparation is required.

บทคัดย่อ

อิทธิศักดิ์ เกาโพธิ์ : การผลิตไฮโดรเจนโดยปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งเมทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยาทองคำขนาดนาโน สำหรับการใช้งานในเซลล์เชื้อเพลิง (Hydrogen Production via Steam Reforming of Methanol over Nano-structured Gold Catalysts for Fuel Cell Applications)

อ. ที่ปรึกษา : ผศ.ดร. อาภาณี เหลืองนฤมิตชัย ผศ.ดร. เอโดแกน กุลารี่ 71 หน้า

ในการวิจัยนี้ การผลิตไฮโดรเจนด้วยปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งเมทานอลด้วยไอน้ำ ซึ่งใช้ Au/CeO₂ และ Au/ZnO เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ในกรณีของ Au/CeO₂ วิธีการเตรียมมีผลอย่างมากต่อคุณสมบัติและความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา โดยที่วิธีการตกตะกอนร่วม (CP) และ deposition-precipitation (DPS) สามารถเร่งปฏิกิริยาได้ดี แต่วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบการฝังตัวแบบเปียก (IWI) ให้ผลการเกิดปฏิกิริยาที่ไม่ดี ดังนั้นวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาของที่มีขนาดเล็ก (ในช่วงนาโนเมตร) จึงเป็นสิ่งสำคัญอย่างมาก ขนาดของ Au (220) ซึ่งมีค่าเท่ากับ 28.98, 13.77, และ 4.12 นาโนเมตรสำหรับ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจาก IWI, CP, และ DPS ตามลำดับ ช่วงอุณหภูมิที่ศึกษาการเกิดปฏิกิริยาคือ 200 – 450°C และช่วงอุณหภูมิที่ให้อุณหภูมิเปลี่ยนแปลงของเมทานอลมากและปริมาณ CO ที่ผลิตได้น้อยอยู่ในช่วง 300-400°C การศึกษาเปรียบเทียบระหว่างปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งเมทานอลด้วยไอน้ำและปฏิกิริยาการสลายตัวของเมทานอลพบว่า ผลพลอยหลักได้ของปฏิกิริยาการสลายตัวของเมทานอลคือ CO ในขณะที่ผลพลอยหลักได้ของปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งเมทานอลด้วยไอน้ำคือ CO₂ ซึ่งไม่มีผลกระทบต่อการใช้งานในเซลล์เชื้อเพลิง เมื่อเทียบกับ CO นอกจากนี้ยังมีการศึกษาผลของปริมาณของทองในตัวเร่งปฏิกิริยาและอัตราส่วนโดยโมล ของไอน้ำต่อเมทานอลที่มีผลต่อปฏิกิริยาด้วย อีกทั้งผลของตัวรองรับที่ต่างกันด้วย โดยที่ Au/ZnO ให้อุณหภูมิเปลี่ยนแปลงของเมทานอลและปริมาณการผลิตไฮโดรเจนที่มากกว่า Au/CeO₂ โดยที่ขนาด Au (220) ของ Au/ZnO มีค่าเท่ากับ 5.11 นาโนเมตร ดังนั้นขนาดของ Au (220) จึงมีความสำคัญต่อปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งเมทานอลด้วยไอน้ำ โดยที่ขนาด Au (220) ควรจะมีค่าเข้าใกล้ 5 นาโนเมตรซึ่งต้องเตรียมด้วยวิธีการที่เหมาะสม

ACKNOWLEDGEMENTS

I am grateful for the scholarship and funding of the thesis work provided by Petroleum and Petrochemical College and the National Excellence Center for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials, Thailand.

I would like to express my sincere thanks to Asst. Prof. Apanee Luengnaruemitchai, and Prof. Erdogan Gulari for giving me a privilege opportunity to work with them. Asst. Prof. Apanee Luengnaruemitchai always provides me a constant support and advice throughout the course of my thesis. Her disconcertment and meaningful guidance and comments are invaluable. I would like to express my gratitude to Prof. Erdogan Gulari for his sharp recommendation. He always gives me the advices and follows up my work.

My sincere thanks also go to the following people: Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon, and Assoc. Prof. Vissanu Meeyoo (MUT) for being my thesis committee. Especially, Dr. Krissanapong Kirtikara (KMUTT) who gives me a professional way that can apply in doing my research.

Last but not least, I would like to express my deep grateful to my parents, my sister, and my brothers. Without their love and understanding, I would not able to achieve my goal. Thank you for supporting me in every way. Gratitude is also passed to my PPC friends and staffs.

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 Hydrogen Production	7
2.2.1 Hydrogen Production from Methanol	7
2.2.2 Methanol Steam Reforming	9
2.2.3 Mechanisms of Methanol Steam Reforming	10
2.3 Catalysts for Methanol Steam Reforming	13
2.4 Gold Catalysts	18
III EXPERIMENTAL	20
3.1 Materials	20
3.1.1 Reactants	20
3.1.2 Gases	20
3.1.3 Chemicals	20
3.1.4 Solvents	20

CHAPTER	PAGE
3.2 Equipment	21
3.2.1 Liquid Feed System	21
3.2.2 Gas Blending System	22
3.2.3 Catalytic Reactor	22
3.2.4 Analytical Instrument	22
3.3 Catalyst Preparation	23
3.3.1 Incipient Wetness Impregnation (IWI) Method	23
3.3.2 Co-precipitation (CP) Method	23
3.3.3 Deposition-precipitation (DP) Method	24
3.4 Catalyst Characterization	24
3.4.1 BET Surface Area Measurement	24
3.4.2 X-Ray Diffraction (XRD)	26
3.4.3 Inductively Coupled Plasma (ICP) Spectroscopy	26
3.4.4 Scanning Electron Microscopy (SEM)	26
3.4.5 Transmission Electron Microscopy (TEM)	26
3.4.6 Temperature Programmed Reduction (TPR)	26
3.5 Activity Measurement	27
3.5.1 Effect of Catalyst Preparation and Reaction Temperature	27
3.5.2 Effect of Steam/Methanol Molar Ratio	37
3.5.3 Effect of Support	28
3.5.4 Stability Test	28
3.6 Calculations	30
IV RESULTS AND DISCUSSION	31
4.1 Physical Appearance of the Prepared Catalysts	31
4.2 Characteristics of the Prepared Catalysts	33
4.2.1 X-Ray Diffraction (XRD)	33

CHAPTER	PAGE
4.2.2 Scanning Electron Microscopy (SEM)	36
4.2.5 Transmission Electron Microscopy (TEM)	37
4.2.4 Temperature Programmed Reduction (TPR)	39
4.3 Activity Measurement	
4.3.1 Effect of Catalyst Pretreatment	41
4.3.2 Effect of Catalyst Preparation and Reaction Temperature	44
4.3.3 Effect of Steam to Methanol (s/m) Molar Ratio	50
4.3.4 Effect of Catalyst Support	54
4.3.4 Stability Test	56
V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	58
5.1 Conclusions	58
5.2 Recommendations	59
REFERENCES	60
APPENDICES	66
Appendix A Effect of Liquid Flowrate	66
Appendix B Size Dependency in the DM of Gold Catalysts	67
Appendix C Effect of s/m Ratio of Supported Gold Catalyst	69
Appendix D Feed Flowrate Calculation from PRO/II	70
CURRICULUM VITAE	71

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
2.1	Applications for H ₂ /O ₂ fuel cell system	5
2.2	PEMFC anode feed gas specification	6
2.3	Selected data for SRM of copper-based catalysts development	14
2.4	Selected data for SRM of non-copper catalysts development	17
3.1	Values of the geometric factor (g), such as $d = gD_b$	25
3.2	Summary of the work plan	29
4.1	Physical properties of the prepared gold catalysts and the supports	31
4.2	Crystallite sizes of the prepared Au/CeO ₂ catalysts and CeO ₂ support	34
4.3	Comparison of gold particle size form XRD and TEM analysis	37
4.4	The catalytic performance of Au/CeO ₂ catalysts in SRM	44
4.5	The catalytic performance of gold catalysts in DM	51
4.6	The catalytic performance of gold catalysts in SRM with $s/m=2.00$	53

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 Fuel cell unit.	3
2.2 Effect of CO contamination on PEMFC electrolyte performance.	6
2.3 Sub-systems of hydrogen pathways.	7
2.4 Fuel cell drive system.	9
3.1 The methanol steam reforming experimental system.	21
4.1 Equilibrium between gold species according to pH.	32
4.2 XRD patterns of the prepared gold catalysts and support.	33
4.3 Ceria and gold crystallite sizes of the prepared catalysts: (a) Ceria crystallite size, (b) Au (111), Au (200), and Au (311) crystallite size, (c) Au (220) and Au (222) crystallite size.	35
4.4 The morphology of prepared catalysts: a Au/CeO ₂ (IWI), b Au/CeO ₂ (CP), c Au/CeO ₂ (DPC), and d Au/CeO ₂ (DPS).	36
4.5 TEM images of the prepared catalysts: (a) Au/CeO ₂ (5%IWI), (b) Au/CeO ₂ (5%CP), (c) Au/CeO ₂ (5%DPC), (d) Au/CeO ₂ (5%DPS), and (e). Au/CeO ₂ (1%CP).	38
4.6 TPR profiles of the prepared supported Au catalysts and CeO ₂ supports.	39
4.7 Effect of the catalyst pretreatment on methanol conversion.	41
4.8 Effect of the catalyst pretreatment on product selectivity.	42
4.9 Effect of the catalyst pretreatment on CO/CO ₂ on the product stream.	43
4.10 Effect of reaction temperature on methanol conversion.	45
4.11 CO/CO ₂ molar ratios versus reaction temperature.	46
4.12 Effect of reaction temperature on H ₂ production.	47
4.13 Gold crystallite size versus methanol conversion (a) and	48

	CO/CO ₂ (b) of Au(111), Au(331), and Au(200) in SRM reaction.	
4.14	Gold crystallite size versus methanol conversion (a) and CO/CO ₂ (b) of Au(220) and Au(222) planes.in SRM reaction.	49
4.15	Effect s/m molar ratio on methanol conversion.	52
4.16	XRD patterns of the prepared Au/ZnO catalysts and support.	54
4.17	TEM analysis of Au/ZnO.	55
4.18	Comparison of catalytic activity Au/CeO ₂ and Au/ZnO.	55
4.19	Stability of Au/CeO ₂ catalysts in SRM.	56
4.20	Stability of Au/ZnO catalysts in SRM.	57
A1	Effect of liquid flowrate on methanol conversion	66
B1	Gold crystallite size versus methanol conversion (a) and CO/CO ₂ (b) of Au(111), Au(331), and Au(200) in DM reaction	67
B2	Gold crystallite size versus methanol conversion (a) and CO/CO ₂ (b) of Au(220) and Au(222) planes.in DM reaction	68