HYDROGEN PRODUCTION FROM THE OXIDATIVE STEAM REFORMING OF METHANOL OVER Au/CeO_2 CATALYSTS

Chinchanop Pojanavaraphan

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
2010

Thesis Title:	Hydrogen Production from the Oxidative Steam Reforming of Methanol over Au/CeO_2 Catalysts
By:	Chinchanop Pojanavaraphan
Program:	Petroleum 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 Dean

(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

Thesis Committee:

.....

(Asst. Prof. Apanee Luengnaruemitchai)

.....

(Prof. Erdogan Gulari)

.....

(Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit)

.....

(Assoc. Prof. Vissanu Meeyoo)

ABSTRACT

5173003063: Petroleum Technology
Chinchanop Pojanavaraphan: Hydrogen Production from the Oxidative Steam Reforming of Methanol over Au/CeO_2 Catalysts. Thesis Advisors: Asst. Prof. Apanee Luengnaruemitchai, and Prof. Erdogan Gulari 119 pp.
Keywords: Oxidative Steam Reforming/ Methanol/ Gold catalyst/ Hydrogen Production/ CeO_2

The production of hydrogen by the oxidative steam reforming of methanol (OSRM) was investigated on a series of Au/CeO_2 catalysts prepared by deposition-precipitation. The influences of the main parameters considered on the methanol conversion are the H_2O/CH_3OH and O_2/CH_3OH feed molar ratios, content of Au loading, calcination temperature, and operating reaction temperature. Among all the samples studied, 1%wt Au/CeO_2 exhibited nearly a 100 % methanol conversion and 23.63 % H_2 yield at 300 °C. Optimum operating conditions—GHSV = 30, 000 ml/h-g_{cat}, T = 300 °C, H_2O/CH_3OH molar ratio = 2/1, and O_2/CH_3OH molar ratio = 1.25/1—could be suggested to obtain the high methanol conversion and hydrogen yield. Interestingly, 5 %wt Au/CeO_2 exhibited the highest activity under the optimum conditions with 100 % methanol conversion and 24.5 % H_2 yield since larger Au particle sizes might be more active in OSRM without metal sintering during the reaction. In the stability test, methanol conversion dropped rapidly from 100 % to 88.8 % after 40 h due to a blocking of pores by coke formation; whereas an average H_2 yield at 16.12 % was still steady.

บทคัดย่อ

ชินชนป พจนาวราพันธุ์ : กระบวนการผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากปฏิกิริยาเปลี่ยนรูปเมทานอลด้วยไอน้ำและก๊าซออกซิเจนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทองบนซีเรียออกไซด์ (Hydrogen Production from the Oxidative Steam Reforming of Methanol over Au/CeO_2 Catalysts) อ. ที่ปรึกษา : ผศ.ดร. อาภาณี เหลืองนฤมิตชัย ศ.ดร. เออโดแกน กูลารี่

งานวิจัยนี้ศึกษากระบวนการผลิตก๊าซไฮโดรเจนด้วยกระบวนการเปลี่ยนรูปเมทานอลด้วยไอน้ำและก๊าซออกซิเจนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทองบนตัวรองรับชนิดซีเรียออกไซด์ ที่เตรียมด้วยวิธีการยึดเกาะควบคู่กับการตกผลึก (Deposition–precipitation) ตัวแปรที่ศึกษาที่มีอิทธิพลต่อค่าการเปลี่ยนแปลงของเมทานอล (methanol conversion) เช่น อัตราส่วนโดยโมลของ H_2O/CH_3OH และ O_2/CH_3OH ปริมาณของทองที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา รวมถึงอุณหภูมิที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา (calcination temperature) และช่วงของอุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาในเตาปฏิกรณ์ขนาดเล็ก ผลการศึกษาในสภาวะเริ่มต้นพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 1%wt Au/CeO_2 ให้ผลร้อยละการเปลี่ยนแปลงเมทานอล 100 และร้อยละผลผลิตของไฮโดรเจน 23.63 ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ณ สภาวะอัตราส่วนโดยโมลของ H_2O/CH_3OH เท่ากับ 2/1 และ O_2/CH_3OH เท่ากับ 1.25/1 ซึ่งเป็นสภาวะที่เหมาะสมที่สุดต่อการเกิดปฏิกิริยาดังกล่าว เพื่อให้การเปลี่ยนแปลงเมทานอลและค่าผลิตผลของไฮโดรเจนมากที่สุด อย่างไรก็ตามในส่วนของการศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่า 5%wt Au/CeO_2 ให้ร้อยละการเปลี่ยนแปลงเมทานอลและผลิตผลของไฮโดรเจนสูงสุดเท่ากับ 100 และ 24.5 ตามลำดับ ในสภาวะการเกิดปฏิกิริยาเดียวกัน เนื่องจากมีขนาดอนุภาคของโลหะทองที่ใหญ่ที่สุด ส่งผลให้มีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาสูงสุด โดยปราศจากภาวะการรวมตัวเป็นกลุ่มก้อน (sintering) นอกจากนี้ในการทดสอบความเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเมทานอลลดลงอย่างรวดเร็วจาก 100 เป็น 88.8 หลังจากทำการทดสอบเป็นเวลา 40 ชั่วโมง สาเหตุที่เป็นเช่นนั้นมาจากการที่โค้ก (coke) ไปอุดรูพรุน (blocking) ที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา อย่างไรก็ตามค่าของร้อยละผลิตผลไฮโดรเจนยังคงมีค่าเฉลี่ยอยู่ที่ 16.12 ตลอดช่วงเวลาที่ทำการทดสอบการเสื่อมสภาพ

ACKNOWLEDGEMENTS

Without assistance and supporting form this following person, this thesis work would have never been completely finished. Thus, I would like to express my appreciation and grateful thanks to all of them.

The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University for giving me invaluable knowledge in the field of Petrochemical Technology. I would like to sincerely thank the National Center of Excellence for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials, Chulalongkorn University for supporting this thesis work.

I would like to extend my sincerest gratitude to my advisor, Asst. Prof Apanee Luengnaruemitchai for giving their excellent guidance, advising when I got trouble during doing the thesis work. I really deeply impress in the teaching style, learning, and understanding knowledge from the problems. Moreover, I also would like to express my gratitude to Prof. Erdogan Gulari, my oversea advisor, for giving a very smart suggestion and narrow down my idea to catch up the target.

My sincere appreciation goes to Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit and Assoc. Prof. Vissanu Meeyoo (MUT) for being my thesis committee and helpful comment. For my English teacher, I would like to show my gratitude to Mr. Robert J. Wright. I would also thanks all member and staff of the Petroleum and Petrochemical College for all facilities, Ms. Pattarasuda Naknam (PhD Student) for helpful suggestion, and my classmates for their enthusiasm and all memorabilia during study here.

Last but not least, I would like express my appreciation to my parents and all member of my family for giving invaluable opportunities and supporting me during studing in the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University

TABLE OF CONTENTS

CHAPTER **PAGE**

CHAPTER **PAGE**

LIST OF TABLES

LIST OF FIGURES

FIGURE **PAGE**

FIGURE **PAGE**

FIGURE **PAGE**

FIGURE **PAGE**