# HYDROGEN PRODUCTION FROM METHANE AND ISO-OCTANE VIA PARTIAL OXIDATION USING $CeO_2 - ZrO_2$ BASED CATALYSTS

Sitthiphong Pengpanich

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
2006

ISBN 974-9937-38-4

| | |
|---|---|
| **Thesis Title:** | Hydrogen Production from Methane and *iso*-Octane via Partial Oxidation using $CeO_2 - ZrO_2$ Based Catalysts |
| **By:** | Sitthiphong Pengpanich |
| **Program:** | Petrochemical Technology |
| **Thesis Advisors:** | Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon |
| | Prof. Johannes W. Schwank |
| | Assoc. Prof. Vissanu Meeyoo |

---

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

Nantaya Yanumet ..... College Director

(Assoc. Prof. Nantaya Yanumet)

**Thesis Committee:**

..... .....

(Prof. Somchai Osuwan) (Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon)

..... .....

(Prof. Johannes W. Schwank) (Assoc. Prof. Vissanu Meeyoo)

..... .....

(Asst. Prof. Sirirat Jitkarnka) (Dr. Nakarin Mongkolsiri)

490387

## ABSTRACT

4591002063: Petrochemical Technology Program

Sitthiphong Pengpanich: Hydrogen Production from Methane and *iso*-Octane via Partial Oxidation using $CeO_2 - ZrO_2$ Based Catalysts Thesis Advisors: Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon, Prof. Johannes W. Schwank and Assoc. Prof. Vissanu Meeyoo, 149 pp. ISBN 974-9937-38-4

Keywords: Methane/ iso-Octane/ Partial oxidation/ Hydrogen production/ Nickel/ Ceria-Zirconia/ Nickel-Tin/Niobium

Hydrogen is forecasted to become a major energy carrier in the future because it has been found to be very attractive as an alternative to fossil fuels. Catalytic partial oxidation of hydrocarbon is one of the processes for producing hydrogen. Although Ni-based catalysts show excellent activity in this reaction, they are deactivated easily by coke deposition. Hence, there has been an emphasis on the development of highly active and coke resistant catalysts for partial oxidation. In this study, the hydrogen production from partial oxidation of methane (modeled hydrocarbon for natural gas) and *iso*-octane (modeled hydrocarbon for gasoline) over Ni based $CeO_2$-$ZrO_2$ catalysts was investigated.

The experimental results showed that $Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ catalysts exhibited higher catalytic activity and stability for methane and *iso*-octane partial oxidation than $Ni/CeO_2$ and $Ni/ZrO_2$ catalysts with only small amount of carbon deposition after prolonged reaction time. The excellent performance of $Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ catalyst is attributed to the high degrees of Ni metal dispersion and surface oxygen mobility on the support. The performance of $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ supported catalyst was compared to that of $\beta$"-$Al_2O_3$, an $Na^+$ ion conducting solid electrolyte. The catalytic activity for methane and *iso*-octane partial oxidation over Ni supported on $\beta$"-$Al_2O_3$ was lower than that of Ni supported on $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$. This indicated that using a reducible support such as $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ is beneficial for methane and *iso*-octane partial oxidation. Both catalysts were quite stable when operated under O/C feed ratio of

1.0. However, the $Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ catalyst was more stable as O/C feed ratios of less than unity were applied.

Although 5 wt% $Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ catalysts showed high activity, selectivity, and stability with good resistance to coke formation for methane and *iso*-octane partial oxidation, little carbon deposition was still observed. In attempts to suppress coke formation, Sn and Nb promoters were investigated. The results showed that addition of a small amount of Sn (< 0.5 wt%) lowered the catalytic activity for methane and *iso*-octane partial oxidation by less than 5% while the extent of carbon deposition was decreased by more than 50%. However, Sn loadings higher than 1 wt% caused a massive drop in catalytic activity. This indicates that as long as the Ni surface is only partially covered with Sn species, the active sites for the partial oxidation of methane and *iso*-octane remain intact, while the surface site ensembles required for carbon formation are blocked. The addition of Nb into $Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ catalyst was proven to be not successful for the reduction of carbon deposition. It was found that addition of Nb lowered the catalytic activity and catalytic stability. Furthermore, the amount of carbon deposition was increased with increasing amount of Nb loadings. It might be due to the fact that $NbO_x$ species inhibited surface oxygen reduction and increased acidity of $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ support.

# บทคัดย่อ

สิทธิพงษ์ เพ็งพานิช : การผลิตไฮโดรเจนจากปฏิกิริยาออกซิเดชันบางส่วนของมีเทนและไอโซออกเทนบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีซีเรีย-เซอร์โคเนียเป็นตัวรองรับ (Hydrogen Production from Methane and *iso*-Octane via Partial Oxidation using $CeO_2$ – $ZrO_2$ Based Catalysts) อ. ที่ปรึกษา : รศ. ดร. ธีรศักดิ์ ฤกษ์สมบูรณ์ ศ. โจฮานเนส ชวางค์ และ รศ. ดร. วิษณุ มีอยู่ 149 หน้า ISBN 974-9937-38-4

การใช้พลังงานจากไฮโดรเจนมาทดแทนพลังงานเชื้อเพลิงฟอสซิลกำลังได้รับความสนใจอย่างมากในปัจจุบันเนื่องจากเป็นพลังงานสะอาดสามารถลดมลพิษที่ปล่อยสู่สิ่งแวดล้อม กระบวนการออกซิเดชันบางส่วนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นกระบวนการหนึ่งซึ่งได้รับความสนใจศึกษาและพัฒนาเพื่อใช้ในการเปลี่ยนสารไฮโดรคาร์บอนเป็นแก๊สไฮโดรเจน โดยโลหะนิเกิลเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่แสดงกัมมันตภาพ (activity) และความสามารถในการเลือกเกิด (selectivity) สูง อย่างไรก็ตามปัญหาสำคัญของกระบวนการนี้เมื่อใช้โลหะนิเกิล คือ เกิดการสะสมของคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นในการวิจัยนี้จึงทำการศึกษาและปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถลดการสะสมของคาร์บอนเพื่อใช้ในการผลิตไฮโดรเจนโดยผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชันบางส่วนของมีเทนและไอโซออกเทนบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะนิเกิลที่มีซีเรียและเซอร์โคเนียเป็นตัวรองรับ

จากการศึกษาพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะนิเกิลบนตัวรองรับโลหะออกไซด์ผสมระหว่างซีเรียและเซอร์โคเนียแสดงกัมมันตภาพและความสามารถในการเลือกเกิดเป็นไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์สูงกว่าทั้งตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะนิเกิลที่มีเฉพาะซีเรียหรือเซอร์โคเนียอย่างเดียวเป็นตัวรองรับ อีกทั้งยังแสดงความเสถียรต่อปฏิกิริยาและปริมาณสะสมของคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยาน้อยกว่าอีกด้วย ทั้งนี้เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะนิเกิลบนตัวรองรับโลหะออกไซด์ผสมระหว่างซีเรียและเซอร์โคเนียมีการกระจายตัวของโลหะนิเกิลและปริมาณออกซิเจนบนพื้นผิวสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาตัวอื่น นอกจากนี้เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะนิเกิลบนตัวรองรับโลหะออกไซด์ผสมระหว่างซีเรียและเซอร์โคเนียซึ่งแสดงสมบัติรีดิวซ์ได้มาศึกษาเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะนิเกิลบนตัวรองรับอลูมินาชนิดเบต้าซึ่งเป็นสารอิเล็คโตรไลท์ที่มีไอออนของโซเดียมพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะนิเกิลบนตัวรองรับโลหะออกไซด์ผสมระหว่างซีเรียและเซอร์โคเนียสามารถแสดงกัมมันตภาพสูงกว่า แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมกับปฏิกิริยานี้ควรเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถรีดิวซ์ได้ง่าย และจากการทดลองยังพบว่าการสะสมของคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะนิเกิลบนตัวรองรับโลหะออกไซด์ผสมระหว่างซีเรียและเซอร์โคเนียมีปริมาณน้อย

กว่าบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะนิเกิลบนตัวรองรับอลูมินาชนิดเบต้าในภาวะเชื้อเพลิงเข้มข้น (C/O ≥ 1.0)

แม้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะนิเกิลบนตัวรองรับโลหะออกไซด์ผสมระหว่างซีเรียและเซอร์โคเนียซึ่งมีการกระจายตัวของโลหะนิเกิลและปริมาณออกซิเจนบนพื้นผิวสูงจะสามารถลดปริมาณการสะสมของคาร์บอนได้ แต่อย่างไรก็ตามยังคงพบการสะสมของคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นจึงทำการศึกษาโดยเติมตัว promoter ลงไปในตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าว โดยเลือกใช้โลหะดีบุก Tin, Sn) และไนโอเบียม (Niobium, Nb) จากการศึกษาการเติมดีบุกลงไปพบว่า เมื่อเติมปริมาณดีบุกน้อยกว่าร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนักสามารถลดปริมาณการสะสมของคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยาได้มากกว่าร้อยละ 50 โดยกระทบต่อค่าความสามารถในการเปลี่ยนสารตั้งต้นและค่าความสามารถในการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์เพียงเล็กน้อย ในขณะที่เมื่อเติมดีบุกไปมากกว่าร้อยละ 1 โดยน้ำหนักทำให้ค่าความสามารถในการเปลี่ยนสารตั้งต้นและค่าความสามารถในการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ลดลงอย่างชัดเจน ทั้งนี้เนื่องจากดีบุกปกคลุมบางส่วนของบริเวณที่เกิดปฏิกิริยาบนอนุภาคโลหะนิเกิลซึ่งทำให้ยากแก่การเกิดการสะสมของคาร์บอน เมื่อเติมไนโอเบียมลงในตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะนิเกิลบนตัวรองรับโลหะออกไซด์ผสมระหว่างซีเรียและเซอร์โคเนียพบว่า แม้ว่าการเติมไนโอเบียมลงไปในโลหะออกไซด์ผสมระหว่างซีเรียและเซอร์โคเนียปริมาณเล็กน้อย (ประมาณร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก) ช่วยให้ความสามารถในการรีดิวซ์ของโลหะออกไซด์ผสมระหว่างซีเรียและเซอร์โคเนียมีความเสถียรที่อุณหภูมิสูง อย่างไรก็ตามกัมมันตภาพและความสามารถในการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง นอกจากนี้ปริมาณคาร์บอนที่สะสมบนตัวเร่งปฏิกิริยายังเพิ่มขึ้นตามปริมาณไนโอเบียมที่เติมเข้าไปอีกด้วย ทั้งนี้เนื่องจากไนโอเบียมเข้าไปขัดขวางการรีดิวซ์ของออกซิเจนที่บริเวณพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาและผลมาจากความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา

## ACKNOWLEDGEMENTS

First of all, I would like to express my sincere thanks to my advisors, Assoc. Prof. Vissanu Meeyoo and Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon who have given me a great opportunity to study in Ph.D. program and provided their knowledge, useful recommendations, comments and suggestions throughout my graduate studies. I also would like to thank for their patience working on several papers.

I would like to thank Prof. Johannes W. Schwank for his kindness, suggestions and help while I was working at the University of Michigan. I also would like to take this opportunity to express my sincere thanks to everyone in Schwank's group and my Thai friends at UM especially Tina Jimenez, Andrew R. Tadd, Ben Gould, Dr. Xiaoyin Chen for their help, suggestions and encouragement. I also would like to thank Dr. Kai Sun and Dr. Haiping Sun of the University of Michigan Electron Microbeam Analysis Laboratory for valuable assistance in the microscopy work.

I would like to acknowledge Dr. Toranin Chairuangsri of Electron Microscope Centre, Chaingmai University for his assistance on TEM analysis.

My sincere thanks go to Prof. Somchai Osuwan, Asst. Prof. Sirirat Jitkarnka and Dr. Nakarin Mongkolsiri for being my thesis committee. I also give my appreciation to colleagues and staff members at PPC for their help.

The Thailand Research Fund (TRF) under the Royal Golden Jubilee Ph.D. program and Ratchadapiseksomphote Endowment Fund of Chulalongkorn University for Petrochemical and Environmental Catalysis Research Unit are gratefully acknowledged for their financial support.

Finally, I would like to express my deep gratitude to my parents, my family and my friends for their love, encouragement, support and understanding.

## TABLE OF CONTENTS


| | | PAGE |
|---|---|---|
| Title Page | | i |
| Abstract (in English) | | iii |
| Abstract (in Thai) | | v |
| Acknowledgements | | vii |
| Table of Contents | | viii |
| List of Tables | | xi |
| List of Figures | | xiii |
| **CHAPTER** | | |
| **I** | **INTRODUCTION** | 1 |
| | 1.1 Significance of Research | 1 |
| | 1.2 Outline of Thesis | 4 |
| **II** | **BACKGROUND AND LITERATURE SURVEY** | 5 |
| | 2.1 Background | 5 |
| | 2.2 Literature Survey | 9 |
| **III** | **EXPERIMENTAL** | 16 |
| | 3.1 Materials | 16 |
| | 3.2 Experiment | 17 |
| **IV** | **PARTIAL OXIDATION OF METHANE OVER $Ni/CeO_2$-$ZrO_2$ CATALYSTS** | 24 |
| | 4.1 Abstract | 24 |
| | 4.2 Introduction | 24 |
| | 4.3 Experimental | 26 |
| | 4.4 Results and Discussion | 29 |

CHAPTER PAGE

4.5 Conclusions 53
4.6 Acknowledgements 53
4.7 References 56

V **PARTIAL OXIDATION OF ISO-OCTANE OVER $Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ AND $Ni/\beta''$-$Al_2O_3$ CATALYSTS** 60
5.1 Abstract 60
5.2 Introduction 61
5.3 Experimental 62
5.4 Results and Discussion 64
5.5 Conclusions 80
5.6 Acknowledgements 88
5.7 References 88

VI **CATALYTIC PROPERTIES OF $Ni\text{-}Sn/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ CATALYSTS FOR METHANE PARTIAL OXIDATION** 91
6.1 Abstract 91
6.2 Introduction 91
6.3 Experimental 93
6.4 Results and Discussion 95
6.5 Conclusions 112
6.6 Acknowledgements 115
6.7 References 115

VII **PARTIAL OXIDATION OF METHANE OVER Nb-DOPED $Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ CATALYSTS** 118
7.1 Abstract 118
7.2 Introduction 118

| CHAPTER | | PAGE |
|---|---|---|
| | 7.3 Experimental | 119 |
| | 7.4 Results and Discussion | 122 |
| | 7.5 Conclusions | 134 |
| | 7.6 Acknowledgements | 134 |
| | 7.7 References | 135 |
| VIII | **CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS** | 137 |
| | 8.1 Conclusions | 137 |
| | 8.2 Recommendations | 139 |
| | **REFERENCES** | 140 |
| | **CURRICULUM VITAE** | 148 |

# LIST OF TABLES


| TABLE | | PAGE |
|---|---|---|
| | **CHAPTER IV** | |
| 4.1 | BET surface area, $H_2$ uptake and degree of dispersion of the catalysts | 31 |
| 4.2 | Methane partial oxidation on 0.1 g of 15%Ni/$CeO_2$ (IMP), 15%Ni/$Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ (IMP) or 15%Ni/$ZrO_2$ (IMP) catalysts using varied $CH_4/O_2$ feed at 100 ml/min flow rate (GHSV = 53,000 $hr^{-1}$) | 43 |
| 4.3 | Amount of carbon deposition on the catalysts, as determined by TPO, using 2%$O_2$ in He and heating rate of 10°C/min | 49 |
| | **CHAPTER V** | |
| 5.1 | BET surface areas and Ni metal dispersions of the Ni supported catalysts calcined at 500°C | 65 |
| 5.2 | *iso*-Octane partial oxidation over 5 wt%Ni/$Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ and Ni/β"-$Al_2O_3$ catalysts using various C/O feed ratios | 75 |
| 5.3 | Amounts of carbon deposited on the catalysts, as determined by TPO, using 2%$O_2$ in He and heating rate of 10°C/min, after 6 h time on stream at 800°C and C/O ratios of 0.6, 1.0 and 1.6 | 77 |
| | **CHAPTER VI** | |
| 6.1 | Characteristics of the catalysts, BET surface area and degree of dispersion of the catalysts | 96 |
| 6.2 | The amount of carbon deposition quantified by TPO over the catalysts after 24 hr of reaction at 750°C and $CH_4/O_2$ ratio of 2.0 | 112 |

**TABLE** **PAGE**

**CHAPTER VII**


7.1 BET surface areas of Nb-doped $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ catalysts calcined at 500 and 900°C 122

7.2 BET surface area and degree of dispersion of 5 wt% Ni over Nb-doped $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ catalysts calcined at 500°C 123

7.3 The amount of carbon deposition quantified by TPO over the Ni/Nb-doped $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ catalysts after 24 hr of reaction at 750°C and $CH_4/O_2$ ratio of 2.0 134

# LIST OF FIGURES


| FIGURE | | PAGE |
|---|---|---|
| | **CHAPTER III** | |
| 3.1 | Schematic diagram of experimental setup of methane partial oxidation | 21 |
| 3.2 | Schematic diagram of experimental setup of *iso*-octane partial oxidation | 23 |
| | **CHAPTER IV** | |
| 4.1 | XRD patterns of catalysts calcined at 500°C | 32 |
| 4.2 | $H_2$-TPR profiles of IMP catalysts and their supports calcined at 500°C with a heating rate of 10°C $min^{-1}$ | 34 |
| 4.3 | $H_2$-TPR profiles of IMP catalysts calcined at 500°C with a heating rate of 10°C $min^{-1}$ | 35 |
| 4.4 | $H_2$-TPR profiles of IMP and GEL catalysts calcined at 500°C with a heating rate of 10°C $min^{-1}$ | 37 |
| 4.5 | The $CH_4$ conversion (a), CO selectivity and $H_2$ selectivity (b) of methane partial oxidation over $Ni/CeO_2$ catalysts calcined at 500°C ($CH_4/O_2$ ratio of 2.0, GHSV = 53,000 $hr^{-1}$) | 40 |
| 4.6 | The $CH_4$ conversion (a), CO selectivity and $H_2$ selectivity (b) of methane partial oxidation over $Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ catalysts calcined at 500°C ($CH_4/O_2$ ratio of 2.0, GHSV = 53,000 $hr^{-1}$) | 41 |
| 4.7 | The $CH_4$ conversion (a), CO selectivity and $H_2$ selectivity (b) of methane partial oxidation over $Ni/ZrO_2$ catalysts calcined at 500°C ($CH_4/O_2$ ratio of 2.0, GHSV = 53,000 $hr^{-1}$) | 42 |
| 4.8 | The $CH_4$ conversion (a), CO selectivity and $H_2/CO$ (b) as a function of time over the 5 wt% Ni supported catalysts at 750°C | 45 |

**FIGURE** **PAGE**


4.9 The $CH_4$ conversion (a), CO selectivity and $H_2$/CO (b) as a function of time over the 15 wt% Ni supported catalysts at 750°C 46

4.10 TPO profiles of catalysts after exposure to reaction at 750°C ($CH_4/O_2$ = 2.5, GHSV = 53,000 $hr^{-1}$) for 4 hr with a heating rate of 10°C $min^{-1}$ 47

4.11 TEM images of spent catalysts after exposure to reaction at 750°C ($CH_4/O_2$ = 2.5, GHSV = 53,000 $hr^{-1}$) for 4 hr 48

4.12 $CH_4$-TPR profiles of $Ni/CeO_2$ (IMP) catalysts calcined at 500°C with a heating rate of 10°C $min^{-1}$ 50

4.13 $CH_4$-TPR profiles of $Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ (IMP) catalysts calcined at 500°C with a heating rate of 10°C $min^{-1}$ 51

4.14 $CH_4$-TPR profiles of $Ni/ZrO_2$ catalysts calcined at 500°C with a heating rate of 10°C $min^{-1}$ 52

4.15 TPO profiles of catalysts after exposure to 2%$CH_4$ in He at 750°C for 1 hr with a heating rate of 10°C $min^{-1}$ 54

4.16 TPO profiles of catalysts after exposure to 1%CO in He at 750°C for 1 hr with a heating rate of 10°C $min^{-1}$ 55


**CHAPTER V**


5.1 $H_2$-TPR profiles of catalysts calcined at 500°C with heating rate of 10°C/min, a reducing gas containing 5%$H_2$ in nitrogen with a flow rate of 75 ml/min 66

5.2 *iso*-Octane conversion, oxygen consumption and product selectivities at different temperature for partial oxidation reaction over 5 wt% Ni/β"-$Al_2O_3$ catalyst 68

**FIGURE** **PAGE**


5.3 *iso*-Octane conversion, oxygen consumption and product selectivities at different temperature for partial oxidation reaction over 5 wt% $Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$. catalyst 69

5.4 *iso*-Octane conversion and product selectivities at different temperature for partial oxidation reaction over a blank run 70

5.5 *iso*-Octane conversion and product selectivities at different temperature for partial oxidation reaction over 5 wt% Ni/β"-$Al_2O_3$ catalyst 71

5.6 $CH_4$ conversion and product selectivities at different temperature for methane partial oxidation reaction over 5 wt% Ni/β"-$Al_2O_3$ catalyst 74

5.7 TPO profiles of spent catalysts after exposure to reaction at 800°C for 6 h with a heating rate of 10°C/min 78

5.8 *iso*-Octane conversion, oxygen consumption and product selectivities as functions of time for partial oxidation reaction over 5 wt% Ni/β"-$Al_2O_3$ catalyst at the temperature of 800°C with the conditions of space velocity = 80,000 $h^{-1}$ and C/O feed molar ratio = 1 81

5.9 *iso*-Octane conversion, oxygen consumption and product selectivities as functions of time for partial oxidation reaction over 5 wt% $Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ catalyst at the temperature of 800°C with the conditions of space velocity = 80,000 $h^{-1}$ and C/O feed molar ratio = 1 82

5.10 *iso*-Octane conversion, oxygen consumption and product selectivities at different temperatures for POX with steam in feed over 5 wt% Ni/β"-$Al_2O_3$ catalyst at the conditions of space velocity = 80,000 $h^{-1}$ and C/O feed molar ratio = 1, $H_2O$/C ratio = 3 83

**FIGURE** **PAGE**


5.11 *iso*-Octane conversion, oxygen consumption and product selectivities at different temperatures for POX with steam in feed over 5 wt% $Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ catalyst at the conditions of space velocity = 80,000 $h^{-1}$ and C/O feed molar ratio = 1, $H_2O/C$ ratio = 3 84

5.12 *iso*-Octane conversion, oxygen consumption and product selectivities as functions of time for POX with steam in feed over 5 wt% $Ni/\beta"\text{-}Al_2O_3$ catalyst at the temperature of 800°C with the conditions of space velocity = 80,000 $h^{-1}$ and C/O feed molar ratio = 1, $H_2O/C$ ratio = 3 85

5.13 *iso*-Octane conversion, oxygen consumption and product selectivities as functions of time for POX with steam in feed over 5 wt% $Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O$ catalyst at the temperature of 800°C with the conditions of space velocity = 80,000 $h^{-1}$ and C/O feed molar ratio = 1, $H_2O/C$ ratio = 3 86

5.14 XRD patterns of fresh 5 wt% $Ni/\beta"\text{-}Al_2O_3$ catalyst calcined at 500°C and spent 5 wt% $Ni/\beta"\text{-}Al_2O_3$ catalyst from partial oxidation at 800°C 87


**CHAPTER VI**


6.1 XRD patterns for the Ni-Sn over $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ catalysts calcined at 500°C 97

6.2 $H_2$-TPR profiles for catalysts calcined at 500°C with a heating rate of 10 °C $min^{-1}$ 99

6.3 TEM image of 5Ni05Sn catalyst 101

6.4 TEM image of 5Ni05Sn catalyst 102

6.5 TEM image of 5Ni05Sn catalyst 103

6.6 TEM image of 5Ni10Sn catalyst 104

**FIGURE** **PAGE**


6.7 HREM image of 5Ni01Sn catalyst. 106

6.8 HREM image of 5Ni10Sn catalyst 107

6.9 Methane conversion at different temperature over Ni-$Sn/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ catalysts 109

6.10 CO and $H_2$ selectivities over Ni-$Sn/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ catalysts 110

6.11 TEM image of spent 5Ni03Sn catalysts after exposure to reaction at 750°C ($CH_4/O_2$ = 2.0, GHSV = 53,000 $h^{-1}$) for 24 h 113

6.12 TEM image of spent 5Ni10Sn catalysts after exposure to reaction at 750°C ($CH_4/O_2$ = 2.0, GHSV = 53,000 $h^{-1}$) for 24 h 114


**CHAPTER VII**


7.1 XRD patterns for Nb doped catalysts with the aging time of 50 h, and calcined at 500°C 124

7.2 XRD patterns for Ni over Nb doped catalysts with the aging time of 50 h, and calcined at 500°C 125

7.3 TPR profiles of Nb-doped catalysts calcined at 500°C, a reducing gas containing 5% $H_2$ in helium and a heating rate of 10°C $min^{-1}$ 127

7.4 TPR profiles of Nb-doped catalysts calcined at 900°C, a reducing gas containing 5% $H_2$ in helium and a heating rate of 10°C $min^{-1}$ 128

7.5 TPR profiles of Ni over Nb-doped $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ catalysts calcined at 500°C, a reducing gas containing 5% $H_2$ in helium and a heating rate of 10°C $min^{-1}$ 130

**FIGURE** **PAGE**

7.6 Methane conversion at different temperature for methane partial oxidation over Ni/Nb-doped $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ catalysts ($CH_4/O_2$ ratio of 2.0, GHSV = 53,000 $h^{-1}$) 132

7.7 CO and $H_2$ selectivities at different temperature for methane partial oxidation over Ni/Nb-doped $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ catalysts ($CH_4/O_2$ ratio of 2.0, GHSV = 53,000 $h^{-1}$) 133

**CHAPTER VIII**

8.1 Proposed model for Ni-Sn/$Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ catalysts 138