HYDROGEN PRODUCTION FROM THE STEAM REFORMING OF METHANOL OVER SUPPORTED AU CATALYSTS

Salintip Thareejid

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
2008

Thesis Title:	Hydrogen Production from the Steam Reforming of Methanol over Supported Au Catalysts
By:	Ms. Salintip Thareejid
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. Pramoch Rangsunvigit)

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

ABSTRACT

4971016063: Petrochemical Technology
Salintip Thareejid: Hydrogen Production from the Steam Reforming of Methanol over Supported Au Catalysts.
Thesis Advisors: Asst. Prof. Apanee Luengnaruemitchai, and Prof. Erdogan Gulari 99 pp.
Keywords: Steam reforming of methanol/ Gold catalyst/ Hydrogen Production/ ZnO/ ZnO-Fe_2O_3

Hydrogen production by the steam reforming of methanol (SRM) has been investigated over Au/ZnO and Au/ZnO-Fe_2O_3 catalysts in the temperature range of 250-450°C. Both catalysts were prepared by a deposition-precipitation method and were characterized by TEM, XRD, TPR, and TPO techniques. The XRD analysis confirms the desired structure and phase purity of ZnO, Fe_2O_3, and $ZnFe_2O_4$, and the presence of gold in the prepared samples. TEM observations show that the particle sizes of the gold are smaller than 5 nm for all catalysts except for the 5% atom Au/ZnO calcined at 500°C. For the activity tests, the results show that the catalytic performance of the Au/ZnO-Fe_2O_3 is higher than that of the Au/ZnO at low temperature range. A maximum methanol conversion of 95.58% was achieved with 5% atom Au/ZnO calcined at 400°C for 4 hours and pretreated with hydrogen, while 5% atom Au/ZnO-Fe_2O_3 with a 9:1 molar ratio of ZnO to Fe_2O_3 calcined at 200°C for 4 hours and pretreated with oxygen gave 100% methanol conversion. In addition, no deactivation was observed during 24 hours of testing for both catalysts.

บทคัดย่อ

สลิลทิพย์ ธารีจิตร์ : กระบวนการผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากปฏิกิริยาเปลี่ยนรูปเมทานอลด้วยไอน้ำโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทองบนซิงค์ออกไซด์และซิงค์ออกไซด์ผสมเฟอร์รัสออกไซด์ (Hydrogen Production from the Steam Reforming of Methanol over Supported Gold Catalysts) อ. ที่ปรึกษา : ผศ.ดร. อาภาณี เหลืองนฤมิตชัย ศ.ดร. เออโดแกน กูลารี่ 99 หน้า

ในงานวิจัยนี้ทำการศึกษากระบวนการเปลี่ยนรูปเมทานอลด้วยไอน้ำโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Au/ZnO และ Au/ZnO-Fe_2O_3 ในช่วงอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 250-450 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิดทำการเตรียมโดยใช้วิธี Deposition-precipitation และทำการวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้เทคนิค TEM, XRD, TPR และ TPO จากผลการวิเคราะห์โดยใช้เทคนิค XRD พบว่ามีโครงสร้างผลึกของทองเป็นองค์ประกอบในตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิด นอกจากนี้แล้วยังพบโครงสร้างผลึกของ ZnO, $ZnFe_2O_4$ และ Fe_2O_3 ในตัวเร่งปฏิกิริยา Au/ZnO และ Au/ZnO-Fe_2O_3 ตามลำดับ จากผลการวิเคราะห์ TEM พบว่าขนาดของทองในตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองมีขนาดเล็กกว่า 5 นาโนเมตร ยกเว้นตัวเร่งปฏิกิริยา Au/ZnO ทำการเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ในส่วนของความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Au/ZnO-Fe_2O_3 มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาและความสามารถในการเลือกเกิดปฏิกิริยาได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Au/ZnO ที่ช่วงอุณหภูมิต่ำ โดยสภาวะที่เหมาะสมในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา Au/ZnO คือ ปริมาณทอง 5% อะตอม ทำการเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส, รีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยก๊าซไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส 1 ชั่วโมง ให้ผลการเปลี่ยนเมทานอลสูงสุด 95.58% ในส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยา Au/ZnO-Fe_2O_3 นั้นสภาวะที่เหมาะสมในการเร่งปฏิกิยา คือ 9:1 อัตราส่วนโดยโมลของ ZnO ต่อ Fe_2O_3, ปริมาณทอง 5% อะตอม ทำการเผาที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส, รีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยก๊าซออกซิเจนที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส 1 ชั่วโมง ให้ผลการเปลี่ยนเมทานอลสูงสุด 100% นอกจากนี้แล้วตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิดยังแสดงความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาได้อย่างต่อเนื่องเป็นเวลานาน 24 ชั่วโมงของการทดลอง

ACKNOWLEDGEMENTS

This thesis work would have never been possible without the assistance of the following persons and organizations:

First of all, I would like to express my sincere thank to the Energy Policy and Planning Office, Ministry of Energy, Bangkok, Thailand and the National Center of Excellence for Petroleum, Petrochemicals and Advanced Materials, Chulalongkorn University for supporting this thesis work and giving me a scholar ship.

Secondly, I would like to express my deepest appreciation to Asst. Prof Apanee Luengnaruemitchai, my Thai advisor, for all of their excellent guidance, constant encouragement and assistance while I had a problem in my thesis work. She always teaches me not only theoretical knowledge but also the other skills to think and to solve many problems. Moreover, I would like to express my deepest gratitude to Prof. Erdogan Gulari, my oversea advisor, for his sharp recommendation before I desired the experiment.

Thirdly, my special thank go to the following people: Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit and Assoc. Prof. Vissanu Meeyoo (MUT) for being my thesis committee and helpful comment, all members and staff of the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University for all facilities, the valuable instrument and instrument training course, all PPC friends for their friendly assistance, encouragement and giving me a great time during doing my thesis work.

Finally, I would like to appreciatively thank to my parents for their constant encouragement and measureless support for 2 years of my studied. Without this, I would not be able to succeed in master degree.

TABLE OF CONTENTS

CHAPTER **PAGE**

CHAPTER **PAGE**

CHAPTER **PAGE**

LIST OF TABLES

LIST OF FIGURES

FIGURE **PAGE**

FIGURE **PAGE**

FIGURE **PAGE**