

**PREFERENTIAL CO OXIDATION IN THE PRESENCE OF H₂
OVER Au-BASED CATALYSTS**



Pattarasuda Naknam

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

2010

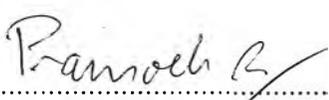
530021

Thesis Title: Preferential CO Oxidation in the Presence of H₂ over Au-based Catalysts
By: Pattarasuda Naknam
Program: Petrochemical Technology
Thesis Advisors: Asst. Prof. Apanee Luengnaruemitchai
Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit

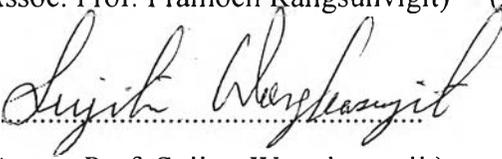
Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Doctor of Philosophy.


..... Dean
(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

Thesis Committee:


.....
(Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit)


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


.....
(Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit)


.....
(Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon)


.....
(Dr. Sitthiphong Pengpanich)

ABSTRACT

4991001063: Petrochemical Technology
Preferential CO Oxidation in the Presence of H₂ over Au-based Catalysts

Thesis Advisors: Asst. Prof. Apanee Luengnaruemitchai and
Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit 127 pp.

Keywords: Preferential CO Oxidation/Au-based Catalyst/Fuel Processing

Traces amount of CO dramatically reduce the PEM fuel cell efficiency. Therefore, the removal of CO via preferential CO oxidation (PROX) is a potential method to remove CO from the H₂-rich stream. Au-based catalysts are very active and selective to convert CO to CO₂ at low temperatures. In this work, the Au-based catalysts were developed on various support for PEM fuel cells applications. The development of PROX efficiency can be divided into two parts; which are the development of the catalytic performance and the process performance. In the process development section, the addition of the second stage significantly reduced the H₂ loss. The selectivity towards CO oxidation greatly increased from 48 to 58%. In the catalyst development section, the Au/ZnO catalyst prepared by deposition-precipitation technique calcined at 500°C displayed superior activity, giving complete CO conversion with the highest selectivity (~75%) at 50°C, whereas the Au/ZnO-Fe₂O₃ showed a marked improvement in activity under CO₂ and H₂O surroundings. After that, the photodeposition technique was used to prepare catalyst and the results indicated that Au/ZnO and Au/ZnO-Fe₂O₃ catalysts can be successfully prepared via the photodeposition under UV-vis light irradiation in order to obtain Au particles that are in nanometer size (1–6 nm). The catalysts exhibited high catalytic activity (without heat treatment step), where it achieves a complete conversion of the CO at 30°C and 50–73% CO selectivity.

Finally, double-stage PROX reactor and Au/ZnO-Fe₂O₃ prepared by photodeposition were utilized in a fuel processor system. This process consists of 2 reactions; which are methanol steam reforming over ShiftMax 240 (commercial

catalyst) and PROX reaction over Au catalyst. The results revealed that ShiftMax 240 showed the 100% methanol conversion at 250°C with high stability and obtained the average hydrogen production rate at 136 L/day. Moreover, the PROX unit can remove the CO content in a H₂-rich stream to less than 100 ppm.

บทคัดย่อ

ภัทรสุดา นาคหน้า : การเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ภายใต้บรรยากาศก๊าซไฮโดรเจนบนตัวเร่งปฏิกิริยาทอง (Preferential CO Oxidation in the Presence of H₂ over Au-based Catalysts) อ. ที่ปรึกษา: ผศ. ดร.อาภาณี เหลืองนฤมิตชัย และ รศ. ดร.สุจิตรา วงศ์เกษมจิตต์ 127 หน้า

ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ปริมาณเพียงเล็กน้อยส่งผลให้ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเชื้อเพลิงเปลี่ยนโปรตอนลดลงอย่างรวดเร็ว ดังนั้นจึงได้มีพัฒนากระบวนการกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ โดยนำปฏิกิริยาการเลือกเกิดออกซิเดชันกับก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ซึ่งมีศักยภาพสูงในการกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์จากเชื้อเพลิงไฮโดรเจน ตัวเร่งปฏิกิริยาทองมีความว่องไวและค่าการเลือกเกิดจำเพาะสูงในการเปลี่ยนก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เป็นก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิต่ำ ในงานวิจัยนี้พัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาทองบนตัวรองรับหลายชนิดเพื่อประยุกต์ใช้กับเซลล์เชื้อเพลิงแบบเชื้อเพลิงเปลี่ยนโปรตอน การพัฒนาประสิทธิภาพของการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ แบ่งออกเป็น 2 ส่วนหลัก ๆ คือ การพัฒนาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาและการพัฒนาประสิทธิภาพของกระบวนการ ในส่วนการพัฒนาประสิทธิภาพของกระบวนการ การเพิ่มเตาปฏิกรณ์ทำให้การสูญเสียเชื้อเพลิงไฮโดรเจนลดลงมาก และให้ค่าการเลือกเกิดจำเพาะของปฏิกิริยาออกซิเดชันของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้นจากร้อยละ 47 เป็น ร้อยละ 58 เมื่อใช้เตาปฏิกรณ์แบบคู่ร่วม ในส่วนการพัฒนาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาทองบนตัวรองรับสังกะสีออกไซด์ที่เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนและเผาที่ 500 องศาเซลเซียส มีความว่องไวที่สูงมากโดยให้ค่าการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์สมบูรณ์และค่าการเลือกเกิดจำเพาะสูงสุด (ร้อยละ 75) ที่ 50 องศาเซลเซียส ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาทองบนตัวรองรับสังกะสีออกไซด์-เหล็กออกไซด์ ให้ความว่องไวเพิ่มสูงขึ้นอย่างมากภายใต้สภาวะของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และไอน้ำ หลังจากนั้นได้พัฒนากระบวนการ เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้วิธีการตกตะกอนด้วยแสง ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาทองบนตัวรองรับสังกะสีออกไซด์และตัวเร่งปฏิกิริยาทองบนตัวรองรับสังกะสีออกไซด์-เหล็กออกไซด์สามารถเตรียมได้โดยการใช้การตกตะกอนด้วยแสงภายใต้การฉายแสงในช่วงยูวีวิสิเบิล (UV-visible) ทำให้ได้ขนาดของอนุภาคทองอยู่ในช่วงนาโนเมตร (1–6 นาโนเมตร) และให้ค่าความว่องไวสูง (ปราศจากขั้นตอนการปรับปรุงด้วยความร้อน) โดยให้ค่า

การเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์สมบูรณ์ที่ 30 องศาเซลเซียส และให้ค่าการเลือกเกิดจำเพาะที่ร้อยละ 50–73

ท้ายที่สุดได้นำเอาปฏิกรณ์แบบคู่ควบและตัวเร่งปฏิกิริยาของบนตัวรองรับสังกะสีออกไซด์-เหล็กออกไซด์ที่เตรียมโดยการตกตะกอนด้วยแสงมาใช้ในหน่วยผลิตก๊าซไฮโดรเจน กระบวนการนี้ประกอบด้วย 2 ปฏิกิริยาได้แก่ ปฏิกิริยารีฟอร์มมิงเมทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยาซีฟท์แมกซ์ 240 (ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในท้องตลาด) และกระบวนการกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์โดยใช้ปฏิกิริยาการเลือกเกิดออกซิเดชันกับก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาทอง ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาซีฟท์แมกซ์ 240 ให้ค่าการเปลี่ยนแปลงของเมทานอลร้อยละ 100 ที่ 250 องศาเซลเซียสด้วยความคงทนที่สูงและให้อัตราการผลิตเชื้อเพลิงไฮโดรเจนเฉลี่ยที่ 136 ลิตรต่อวัน นอกจากนี้หน่วยการเลือกเกิดออกซิเดชันกับก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์สามารถกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ให้เหลือน้อยกว่า 100 ส่วนในล้านส่วนได้

ACKNOWLEDGEMENTS

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

First and foremost, I would like to express my deepest appreciation to my thesis advisors, Asst. Prof. Apanee Luengnaruemitchai and Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit, for their endless special guidance, immensely helpful comments and assistance while I was conducting my research. They always teach me not only the theoretical knowledge but also the other skills to think and to fix many problems. Without all of my thesis advisors, this research may not be possible. I especially extend my appreciation to Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit, Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon, and Dr. Sitthiphong Pengpanich for serving as my thesis committee members and for their recommendations. Without them I would not have achieved my aspirations for this research.

Secondly, I am pleasure to acknowledge to the Thailand Research Fund New Researchers Grants, Synthesis and Application of Metal Alkoxides Research Unit under Ratchadapisek Somphot Endowment, and Center for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced materials, Chulalongkorn University for their financial supports throughout this research.

Thirdly, special thanks are extended to all members and staff of the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University for providing all facilities, the valuable instrument and instrument training which needed for this research.

Fourthly, I would like to give my sincere thank to all PPC friends for their friendly assistance, encouragement and giving me a very great time during doing my research.

The last, I would like to appreciatively thank to my family members for their constant support and encouragement during the course of my studies. They have been there for me every step of the long way, have always unconditionally loved me. Without their love and support, I would not be able to success my doctoral degree.

TABLE OF CONTENTS

	PAGE
Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	v
Acknowledgements	vii
Table of Contents	viii
List of Tables	xiii
List of Figures	xiv
 CHAPTER	
I INTRODUCTION	1
 II BACKGROUND AND LITERATURE REVIEW	
2.1 Fuel Cell	3
2.2 Method for generating hydrogen for fuel cells	6
2.3 CO Removal Methods	8
2.3.1 Water Gas Shift Reaction (WGSR)	8
2.3.2 Preferential Oxidation or Selective Oxidation of CO	10
2.4 Fuel Processor	13
 III EXPERIMENTAL	
3.1 Materials	16
3.1.1 Chemicals	16
3.1.2 Gases	16
3.2 Equipment	16
3.2.1 Gas Blending Section	16
3.2.2 Catalytic Reactor	17
3.2.3 Analytical Instrument	17
3.3 Catalyst Preparation Procedure	17

CHAPTER	PAGE
3.3.1 AuPt/A Zeolite Catalyst	17
3.3.2 Au/ZnO and Au/ZnO-Fe ₂ O ₃ Catalysts	17
3.3.2.1 Deposition-Precipitation Method	15
3.3.2.2 Photodeposition-Precipitation Method	17
3.3.2.3 Temperature Programmed Desorption and Reaction of Methanol	17
3.4 Catalyst Characterization	21
3.4.1 X-ray Diffraction (XRD)	21
3.4.2 Transmission Electron Microscopy (TEM)	22
3.4.3 Temperature Programmed Reduction Technique (TPR)	22
3.4.4 Surface Area Measurement (BET)	23
3.4.5 H ₂ Pulse Chemisorption	24
3.4.6 Inductively Coupled Plasma (ICP)	24
3.5 Catalytic Activity Measurement	25
3.5.1 Single-Stage Process	25
3.5.2 Double-Stage Process	25
3.5.3 Fuel Processing System	25
 IV INVESTIGATION OF DOUBLE-STAGE PREFERENTIAL CO OXIDATION REACTOR OVER BIMETALLIC Au-Pt SUPPORTED ON A-ZEOLITE CATALYST	 29
4.1 Abstract	29
4.2 Introduction	30
4.3 Experimental	31
4.3.1 Material and Catalyst Preparation	31
4.3.2 Catalyst Characterization	32
4.3.3 Catalytic Activity Measurements	32

CHAPTER	PAGE
4.4 Results and Discussion	33
4.4.1 Catalyst Characterization	33
4.4.2 Catalytic Activities	35
4.4.2.1 Comparison of Single and Double-stage Reactors	35
4.4.2.2 Effect of Reaction Temperature	37
4.4.2.3 Effect of O ₂ Split	41
4.4.2.4 Stability Testing	42
4.5 Conclusions	43
4.6 Acknowledgements	44
4.7 References	44
V Au/ZnO AND Au/ZnO-Fe₂O₃ PREPARED BY DEPOSITION-PRECIPI-TATION AND THEIR ACTIVITY IN THE PREFERENTIAL OXIDATION OF CO	48
5.1 Abstract	48
5.2 Introduction	49
5.3 Experimental	50
5.3.1 Catalyst Preparation	50
5.3.2 Characterization Techniques	51
5.3.3 Catalytic Activity	52
5.4 Results and Discussion	52
5.4.1 Catalyst Characterization	52
5.4.2 Effect of Calcination Temperature	58
5.4.3 Effect of Mixed-Oxide Support on the Performance of Au Catalyst	60
5.4.4 Effect of H ₂ O Vapor on the Catalytic Performance	61

CHAPTER	PAGE
5.4.5 Effect of CO ₂ on the Catalytic Performance	64
5.4.6 Effect of a Combination of CO ₂ and H ₂ O on Catalytic Performance	66
5.4.7 Stability Testing	68
5.4.8 Double-Stage System	68
5.5 Conclusions	69
5.6 Acknowledgements	69
5.7 References	70
 VI PREFERENTIAL CO OXIDATION OVER Au/ZnO AND Au/ZnO-Fe₂O₃ CATALYSTS PREPARED BY PHOTODEPOSITION	 73
6.1 Abstract	73
6.2 Introduction	73
6.3 Experimental Methods	75
6.3.1 Catalyst Preparation	75
6.3.2 Catalyst Characterization	76
6.3.3 Catalytic Activity Testing	77
6.4 Results and Discussion	78
6.4.1 Catalyst Characterization	78
6.4.2 Effect of Irradiation Time	85
6.4.3 Effect of Power of UV-vis Light	87
6.4.4 Effect of Precipitating Agent	89
6.4.5 Effect of Mixed-Oxide Catalyst Support	90
6.4.6 Influence of CO ₂ and H ₂ O on Catalytic Activities	92
6.5 Conclusions	94
6.6 Acknowledgements	94
6.7 References	94

CHAPTER	PAGE
VII PREFERENTIAL CO OXIDATION OVER Au/ZnO Fe₂O₃ IN AN INTEGRATED SYSTEM FOR H₂ FUEL PRODUCTION	99
7.1 Abstract	99
7.2 Introduction	99
7.3 Experimental	101
7.3.1 Catalyst Preparation	101
7.3.2 Catalytic Activity Measurement	102
7.3.2.1 MSR Unit	102
7.3.2.2 PROX Unit	103
7.4 Results and Discussion	104
7.4.1 MSR Performance	104
7.4.1.1 Effect of Reaction Temperature	104
7.4.1.2 Effect of Contact Time	106
7.4.2 PROX Performance	109
7.4.2.1 Single-Stage Reactor	109
7.4.2.2 Double-stage Reactor	110
7.5 Conclusions	114
7.6 Acknowledgements	115
7.7 References	115
VIII CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	118
8.1 Conclusions	118
8.2 Recommendations	119
REFERENCES	121
CURRICULUM VITAE	125

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
CHAPTER II		
2.1	Fuel cell comparison	4
2.2	Concentration of hydrogen in the product gas obtained with different hydrocarbons	7
CHAPTER IV		
4.1	Overall optimum process performance of each researcher group	40
CHAPTER VI		
6.1	Characteristic of the prepared catalysts	83

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
CHAPTER II		
2.1	Fuel cell's diagram.	3
2.2	Performance of PEMFC decays under condition of CO poisoning.	5
2.3	Methanol Reforming System.	8
2.4	Schematic graph of water gas shift reaction.	9
2.5	Schematic description of a gasoline processor for hydrogen production.	14
CHAPTER III		
3.1	Experimental setup for preferential CO oxidation reaction using the double-stage reactor.	20
3.2	Schematic of fuel processor testing system.	28
CHAPTER IV		
4.1	Schematic of double-stage process for the preferential CO oxidation reaction.	33
4.2	TEM micrographs of 1% (1:2)AuPt/A zeolite: (a) Au metal and (b) Pt metal.	34
4.3	Comparison of the overall activities of the single- and double-stage processes with and without CO ₂ and H ₂ O for preferential CO oxidation: (∅) CO conversion, (□) O ₂ conversion, and (■) CO selectivity. The reaction temperature and O ₂ split ratio of the double-stage process were controlled at 170 °C and 50:50, respectively.	29

FIGURE	PAGE
4.4 CO conversion (solid line) and CO selectivity (dotted line) as a function of reaction temperature of each reactor at an O ₂ split ratio of 50:50. The first stage reaction temperature was varied in the range of 50–210 °C.	38
4.5 Catalytic activities of 1% (1:2) AuPt/A zeolite in a double-stage reactor with various O ₂ split ratios at a reaction temperature of 170 °C under atmospheric pressure. Stability testing of the 1% (1:2) AuPt/A zeolite catalyst in a	42
4.6 double-stage reactor at 170 °C under atmospheric pressure, and an O ₂ split ratio of 50:50.	43

CHAPTER V

5.1 XRD patterns of Au supported on ZnO at different calcination temperatures and spent catalysts: (★) Au 111; (◆) ZnO; (▲) ZnFe ₂ O ₄ ; (a) pure ZnO; (b) Au/ZnO calcined at 300°C; (c) Au/ZnO calcined at 400°C; (d) Au/ZnO calcined at 500°C; (e) Au/ZnO-Fe ₂ O ₃ calcined at 500°C; (f) spent Au/ZnO calcined at 500°C; and, (g) spent Au/ZnO-Fe ₂ O ₃ calcined at 500°C.	54
5.2 TEM images and Au particle size distribution of the prepared catalysts, which were calcined at 500°C: (a) Au/ZnO and (b) Au/ZnO-Fe ₂ O ₃ .	55
5.3 (A) DR/UV-vis spectra of the prepared catalysts and the spent catalysts: (a) ZnO, (b) Au/ZnO calcined at 500°C, (c) spent Au/ZnO, (d) Au/ZnO-Fe ₂ O ₃ calcined at 500°C, and (e) spent Au/ZnO-Fe ₂ O ₃ . (B) TPR profiles of the prepared catalysts and supports: (a) ZnO, (b) ZnO-Fe ₂ O ₃ , (c) Au/ZnO calcined at 500°C, and (d) Au/ZnO-Fe ₂ O ₃ calcined at 500°C.	57

FIGURE	PAGE
5.4 Effect of calcination temperature on 1%Au/ZnO catalysts: (●) 300°C, (○) 400°C, and (▼) 500°C. (a) CO conversion, (b) selectivity, and (c) O ₂ conversion.	59
5.5 Effect of mixed oxide support: (●) Au/ZnO calcined at 500°C and (○) Au/ZnO-Fe ₂ O ₃ calcined at 500°C. CO conversion (—), selectivity (— —), and O ₂ conversion (·····).	62
5.6 Effect of H ₂ O vapor on the catalytic performance: (a) Au/ZnO calcined at 500°C and (b) Au/ZnO-Fe ₂ O ₃ calcined at 500°C (●) 0% H ₂ O and (○) 10% H ₂ O. CO conversion (—), selectivity (— —), and O ₂ conversion (·····).	63
5.7 Effect of CO ₂ on the catalytic performance: (a) Au/ZnO calcined at 500°C and (b) Au/ZnO-Fe ₂ O ₃ calcined at 500°C. (●) 0% CO ₂ and (○) 10% CO ₂ . CO conversion (—), selectivity (— —), and O ₂ conversion (·····).	65
5.8 Effect of the combination of CO ₂ and H ₂ O on the catalytic performance: (a) Au/ZnO calcined at 500°C and (b) Au/ZnO-Fe ₂ O ₃ calcined at 500°C. (●) 0% CO ₂ and (○) 10% CO ₂ . CO conversion (—), selectivity (— —), and O ₂ conversion (·····).	67
5.9 Comparison of the overall activity of the single- and double-stage process without CO ₂ and H ₂ O in the feedstream over the Au/ZnO catalyst calcined at 50°C and 50:50, respectively.	69

FIGURE	PAGE
CHAPTER VI	
6.1 XRD diffractograms of ZnO, prepared, and spent catalysts: (a) ZnO, (b) Au/ZnO-11W-1h, (c) Au/ZnO-11W-3h, (d) Au/ZnO-11W-5h, (e) Au/ZnO-176W, (f) Au/ZnO-11W-3h_spent, (g) Au/ZnO-Fe ₂ O ₃ -11W-3h, and (h) Au/ZnO-Fe ₂ O ₃ -11W-3h_spent.	80
6.2 Transmission electron micrographs of the prepared catalysts: (a) Au/ZnO-11W-1h, (b) Au/ZnO-11W-3h, (c) Au/ZnO-11W-5h, (d) Au/ZnO-176W-0.2h, (e) Au/ZnO-Fe ₂ O ₃ -11W-3h, and (f) Au/ZnO-not exposed to UV-vis light.	81
6.3 UV-vis spectras of the prepared catalysts: (a) Effect of irradiation time, (b) Effect of UV light power, (c) Effect of precipitating agent, and (d) Effect of catalyst support.	82
6.4 Effect of irradiation time on the Au/ZnO catalytic activities: CO conversion (■), CO selectivity (▨), and O ₂ conversion (▩). The preferential CO oxidation reactions were conducted at 30°C.	86
6.5 Catalytic activities of the prepared catalysts on the effect of power of UV-vis light; 11 W (●), 44 W (○), 88 W (▼), and 176 W (Δ): CO conversion (—) and CO selectivity (***).	87
6.6 Catalytic activities of the prepared catalysts on the effect of catalyst support; CO conversion (●), O ₂ conversion (○), and CO selectivity (▼): Au/ZnO (—) and Au/ZnO-Fe ₂ O ₃ (***).	89
6.7 Catalytic activities of the prepared catalysts on the effect of precipitating agent; CO conversion (●), O ₂ conversion (○), and CO selectivity (▼): Na ₂ CO ₃ (—) and urea (***).	90

FIGURE	PAGE
6.8 The effect of CO ₂ and H ₂ O on the catalytic activities of Au/ZnO catalyst. The reaction was tested at constant temperature of 30°C and monitored with time on stream.	90
6.9 The effect of CO ₂ and H ₂ O on the catalytic activities of Au/ZnO-Fe ₂ O ₃ catalyst. The reaction was tested at constant temperature of 30°C and monitored with time on stream.	91
CHAPTER VII	
7.1 Schematic of fuel processing system.	102
7.2 The effect of reaction temperature on the MSR process performance over ShiftMax 240 catalyst at W/F = 2.93×10^{-3} gcat*min/mL.	105
7.3 Stability testing of MSR reaction over ShiftMax 240 with W/F = 2.93×10^{-3} gcat*min/mL at 250°C.	106
7.4 Effect of contact time on the MSR process performance over ShiftMax 240 at 250°C: (a) CH ₃ OH conversion (—●—), H ₂ selectivity (—○—), and H ₂ yield (—▼—); (b) H ₂ production rate (—●—) and CO content (—●—).	107
7.5 Product distribution of MSR over ShiftMax 240 at 250°C with contact time of 2.9×10^{-2} gcat*min/mL.	108
7.6 The effect of reaction temperature on the catalytic activities of Au/ZnO-Fe ₂ O ₃ in a single-stage PROX reactor under a realistic condition from MSR unit: CO conversion (●), selectivity (○), and O ₂ conversion (▼).	110

FIGURE	PAGE
7.7 Effect of reaction temperature on catalytic activities of Au/ZnO-Fe ₂ O ₃ in a double-stage PROX unit. Temperature of the first stage was controlled at 30°C (●), 50°C (○), 70°C (▼), and 90°C (▽). Temperature of the second stage was varied in the temperature range of 30–110°C: (a) CO conversion, (b) selectivity, and (c) O ₂ conversion.	113
7.8 The stability testing of Au/ZnO-Fe ₂ O ₃ in a double-stage PROX unit at 30°C: CO conversion (●), selectivity (○), and O ₂ conversion (▼).	114