The Oxygen Storage Catalyst

Mr. Jeerawat Pattanasomsit

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment 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
and Case Western Reserve University
1996

ISBN974-633-835-8

I17684092 27 ส.ค. 2545

Thesis Title	: The Oxygen Storage Catalyst
By	: Mr. Jeerawat Pattanasomsit
Program	: Petrochemical Technology
Thesis Advisors	: Professor Erdogan Gulari, Ph.D.,
	Professor Somchai Osuwan, Ph.D.

Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Master of Science.

..... Director of the College
(Prof. Somchai Osuwan, Ph.D.)

Thesis Committee

.....
(Prof. Erdogan Gulari, Ph.D.)

.....
(Prof. Somchai Osuwan, Ph.D.)

.....
(Sumaeth Chavadej, Ph.D.)

ABSTRACT

941003 : PETROCHEMICAL TECHNOLOGY

KEY WORDS : CERIA/ CERIUM OXIDE/ OXYGEN STORAGE/ AUTOMOTIVE EXHAUST/ THREE-WAY CATALYST/ PT/ OXYGEN STORAGE CAPACITY

JEERAWAT PATTANASOMSIT : THE OXYGEN STORAGE CATALYST : THESIS ADVISORS : PROF. ERDOGAN GULARI, Ph.D. AND PROF. SOMCHAI OSUWAN, Ph.D., 38 pp.

ISBN974-633-835-8

We studied the ultimate oxygen storage capacity(OSC) of a model catalyst 0.7%wt.Pt/ x%wt.CeO_2/ Al_2O_3. Determination of OSC was made by contacting the catalyst with CO for one second. We found that the catalyst oxygen stored per mole of CeO_2 increased up to a ceria loading of 10 %. For loadings higher than 10 %wt of ceria, the catalyst OSC decreased. From the combination of the OSC and its BET and XRD results, the OSC decreasing is caused by the loss of ceria which fills and blocks in alumina pores. The results show the role of chemisorbed oxygen in a oxygen storage capacity.

บทคัดย่อ

จีราวัฒน์ พัฒนสมสิทธิ์ : ตัวเร่งปฏิกริยาชนิดถ่ายเทออกซิเจน (The Oxygen Storage Catalyst) อาจารย์ที่ปรึกษา : ศ. ดร. เออโดแกน กูลาริ่ (Prof. Dr. Erdogan Gulari), ศ. ดร. สมชาย โอสุวรรณ และ ดร. สุเมธ ชวเดช, 38 หน้า, ISBN974-633-835-8

งานวิจัยนี้มีจุดประสงค์ เพื่อหาปริมาณออกซิเจนสูงสุด ที่สามารถเก็บและจ่ายได้ โดยตัวเร่ง ปฏิกริยาซึ่งประกอบด้วยพลาตินั่ม(Platinum) 0.7 เปอร์เซ็นต์โดยมวล กระจายตัวบนซีเรีย (Ceria) บน อลูมินา(Alumina) [0.7 %wt.Pt/ x %wt.CeO_2/ Al_2O_3] ตัวเร่งปฏิกริยาจะถูกออกซิไดซ์ (Oxidized) จนอิ่มตัวด้วยออกซิเจน ก่อนที่จะถูกรีดิวซ์(Reduced) ในช่วงเวลาสั้นๆ(ประมาณ 1 วินาที) ด้วยก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ จากการทดลองพบว่า ปริมาณของออกซิเจนที่ตัวเร่งปฏิกริยาเก็บไว้ได้เพิ่มขึ้น เมื่อปริมาณของซีเรียมากขึ้น จนถึงที่ปริมาณของซีเรียประมาณ 10 เปอร์เซ็นต์โดยมวล ปริมาณของออกซิเจนจึงจะคงที่ หรืออีกนัยหนึ่ง ปริมาณของออกซิเจนต่อปริมาณซีเรียลดลง เนื่องจากปริมาณซีเรียที่มากเกินไป จะเข้าไปเติมเต็มในโพรงส่วนที่เล็กของอลูมินาและกลายเป็นซีเรียส่วนที่เสียไปโดยเปล่าประโยชน์ ซึ่งยืนยันโดยผลของการคาแรคเตอร์ไรเซชั่น (Characterization) นอกจากนี้ยังพบอีกว่า ออกซิเจนส่วนที่ถูกยึดไว้บนผิวด้วยแรงทางเคมี (Chemisorbed Oxygen Atoms) ของซีเรียมีส่วนสำคัญในกลไกการเก็บออกซิเจนของตัวเร่งปฏิกริยา

ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to thank Prof. Erdogan Gulari and Prof. Somchai Osuwan for their valuable advice during the conduct of this project.

My greatest thanks go to my mother for her love, support and sacrifice.

I am also grateful to Thai Oil company, USAID and the National Research Council of Thailand for my fellowship and other financial support.

I also want to thank the technicians of the Petroleum and Petrochemical College for their help in setting up the equipment.

I would like to thank Mrs. Jusabongkot and Mr. Pisarn of Atomic Energy for Peace Office for their help in Nuclear Activation Analysis of my samples.

My final thanks go to my friends and class-mates for making the long days and nights we spent at the college.

TABLE OF CONTENTS

CHAPTER		PAGE
	Title Page	i
	Abstract	iii
	Acknowledgements	v
	Table of Contents	vi
	List of Tables	viii
	List of Figures	ix
	Abbreviations	x
I	**INTRODUCTION**	**1**
II	**LITERATURE REVIEW**	**3**
III	**METHODOLOGY**	
	3.1 Materials	7
	3.1.1 Chemicals	7
	3.1.2 Gases	8
	3.2 Catalyst Preparation	9
	3.3 Catalyst Characterization	10
	3.3.1 Neutron Activation Analysis(NAA)	10
	3.3.2 BET Surface Area Measurement	12
	3.3.3 Powder X-ray Diffraction Analysis	12
	3.4 The Oxygen Storage Capacity Test	13
	3.4.1 Experimental Apparatus	13

CHAPTER **PAGE**

3.4.2 Experimental Procedure 16
3.4.2.1 General Strategy 16
3.4.2.2 The Oxidation Time 17
3.4.2.3 The Dilution Ratio 17
3.4.2.4 Catalyst OSC Testing Procedure 18

IV RESULTS AND DISCUSSION

4.1 Catalyst Characterization 20
4.1.1 Neutron Activition Analysis(NAA) 20
4.1.2 BET Surface Area Measurement 20
4.1.3 X-ray Diffraction Analysis 21
4.2 The Oxygen Storage Capacity Test
4.2.1 The Oxidation Time 22
4.2.2 The Dilution Ratio 24
4.2.3 The Catalyst Oxygen Storage Capacity 26

V CONCLUSIONS **29**

APPENDIX **30**

REFERENCES **31**

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
4.1	The catalyst characterization results	21
4.2	The variation of oxidizing time and the corresponding oxygen released	23
4.3	The dilution ratio variation	24
4.4	The catalyst oxygen storage capacity	26
A.1	Data of oxygen storage capacity testing	37

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
3.1	The reactor system for OSC testing.	14
4.1	The effect of ceria loading on the mean ceria crystallite size.	22
4.2	The effect of time used for catalyst oxidation on the amount of oxygen released.	23
4.3	The plot of [the oxygen taken out/g cat.] vs the dilution ratio.	25
4.4	The dependence of oxygen released on ceria loading.	27
4.5	The dependence of the OSC on ceria loading.	27

ABBREVIATIONS

A/F	:	Air/Fuel Ratio
OSC	:	Oxygen Storage Capacity
TWC	:	Three-way Catalyst
Hz	:	Herz
WGS	:	Water-gas Shift Reaction
TPR	:	Temperature-programmed Reduction
TPD	:	Temperature-programmed Desorption
TPO	:	Temperature-programmed Oxidation
NAA	:	Neutron Activation Analysis
INAA	:	Instrumental Neutron Activation Analysis
XRD	:	X-ray Diffraction Analysis
BET	:	Brunauer-Emmett-Teller
ASTM	:	American Society for Testing and Materials
TCD	:	Thermal Conductivity Detector
GC	:	Gas Chromatograph