

**HIGH-THROUGHPUT PRIMARY SCREENING OF
CeO₂-ZrO₂ CATALYST LIBRARIES FOR THE CO OXIDATION
BY IR-THERMOGRAPHY METHOD**

Ms. Bhathaneeya Kiratipaiboon

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,
and Case Western Reserve University

2003

ISBN 974-17-2275-3

I2109620X

Thesis Title: High-Throughput Primary Screening of CeO₂-ZrO₂ Catalyst Libraries for the CO Oxidation by IR-Thermography Method
By: Ms. Bhataneeya Kiratipaiboon
Program: Petrochemical Technology
Thesis Advisors: Dr. Sirirat Jitkamka
Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit
Prof. Daniel E. Rasasco

Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of Science

K. Bunyakiat.

College Director

(Assoc. Prof. Kunchana Bunyakiat)

Thesis Committee:

Sirirat Jitkamka

(Dr. Sirirat Jitkamka)

Sujitra Wongkasemjit

(Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit)

Daniel Rasasco

(Prof. Daniel E. Rasasco)

Pomthong Malakul

(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

Boonyarach Kitiyanan

(Dr. Boonyarach Kitiyanan)

ABSTRACT

4471005063 : PETROCHEMICAL TECHNOLOGY PROGRAM

Bhathaneeya Kiratipaiboon: High-Throughput Primary Screening of CeO₂-ZrO₂ Catalyst Libraries for the CO Oxidation by IR-Thermography Method. Thesis Advisors: Dr. Sirirat Jitkarnka, Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit, and Prof. Daniel E. Resasco 44 pp. ISBN 974-17-2275-3

Keywords : Ceria-zirconia/ CO oxidation/ High-Throughput,
Ni-loaded catalyst

CeO₂-ZrO₂ mixed oxide is widely used in three-way catalysts because of its high oxygen storage capacity and thermal stability. In this work, CeO₂-ZrO₂ mixed oxide catalyst was prepared with the Ce:Zr ratio of 3:1 via the sol-gel technique. Zr-precursor was sodium tris (glycozirconate) synthesized in our laboratory using OOPS method. This precursor is inexpensive and less sensitive to water than other precursors. Metal supported CeO₂-ZrO₂ catalysts were prepared with binary metal loading and tested for CO oxidation. IR-thermometer was used to detect surface temperature rise of catalysts. Consequently, the lead formulations can be identified on those with comparatively high temperature rise. Then, the selected lead formulations were examined for their accurate activity by conventional method using a fixed-bed reactor. Parameters affecting catalytic activity, such as the type of metals and %wt loading, were studied. XRD results showed that the CeO₂-ZrO₂ oxide support prepared was in the cubic phase with the surface area of 81 m²/g. The activities of La/Ni-loaded and Ni-loaded catalysts were 100% at 350°C. Moreover, a small amount of La co-loaded with Ni (the Ni/La ratio of 9:1) improved the activity of Ni-loaded catalyst at low temperatures.

บทคัดย่อ

กัณฑ์ญา กิรติไพบูลย์ : การทดสอบความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาซีเรียบนเซอร์โคเนีย ในปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์โดยวิธีทดสอบแบบไฮทรูพุท (High-Throughput Primary Screening of CeO₂-ZrO₂ Catalyst Libraries for the CO Oxidation by IR-Thermography Method) อ. ที่ปรึกษา ดร. ศิริรัตน์ จิตการคำ รศ. ดร. สุจิตรา วงศ์เกษมจิตต์ และ ศ.ดร. แคนีเยล อี ริสาสโก 44 หน้า ISBN 974-17-2275-3

สารประกอบออกไซด์ผสมของซีเรียและเซอร์โคเนียถูกนำมาใช้อย่างแพร่หลายในปฏิกิริยาออกซิเดชันในเครื่องยนต์ เพื่อกำจัด คาร์บอนมอนอกไซด์, ไนโตรเจนไดออกไซด์ และสารประกอบไฮโดรคาร์บอน(ตรี-เวycleตะลิสต์) ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้มีคุณสมบัติที่ดี คือ มีความสามารถในการบรรจุออกซิเจนสูง และมีความทนทานต่อความร้อนได้ดี ตัวเร่งปฏิกิริยาในงานวิจัยนี้ เตรียมขึ้นโดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของซีเรียต่อเซอร์โคเนียเป็น 3 ต่อ 1 โดยใช้วิธีโซลเจล สารตั้งต้นที่ใช้ในการเตรียมเซอร์โคเนียคือ โซเดียม ทริส(ไกโคเซอร์โคเนต) จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีอุปซ์ (OOPS) ข้อดีของสารตั้งต้นชนิดนี้เมื่อเทียบกับสารตั้งต้นชนิดอื่น คือ มีราคาไม่แพง และสามารถลดอัตราเร็วในการทำปฏิกิริยากับน้ำได้ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโลหะบนตัวรองรับที่เป็นออกไซด์ผสมของซีเรียและเซอร์โคเนีย ถูกเตรียมขึ้นโดยมีอัตราส่วนการผสมระหว่างโลหะสองชนิด และถูกนำมาใช้ในปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ เครื่องวัดอุณหภูมิโดยใช้หลักการของรังสีอินฟราเรดถูกนำมาใช้เพื่อวัดอุณหภูมิที่พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา หลังจากนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาใดที่มีอุณหภูมิที่พื้นผิวสูงซึ่งแสดงว่ามีประสิทธิภาพดีจะถูกเลือก เพื่อศึกษาความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาจริงใน เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดคงที่ จากการศึกษาโครงสร้างของผสมซีเรียบนเซอร์โคเนียพบว่ามีโครงสร้างเป็น คิวบิก และมีพื้นที่ผิวเท่ากับ 81 ตารางเมตรต่อกรัม และจากการศึกษาความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาพบว่า โลหะผสมระหว่างแพลานัมและนิกเกิลบนตัวรองรับซีเรียและเซอร์โคเนีย และโลหะนิกเกิลบนตัวรองรับซีเรียและเซอร์โคเนียมีความสามารถในการออกซิเดชันคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับ 100 % ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส นอกจากนี้พบว่าเมื่อเติมโลหะแพลานัมลงไปนิกเกิลด้วยอัตราส่วนโดยโมลของนิกเกิลต่อแพลานัมเท่ากับ 9 ต่อ 1 สามารถช่วยเพิ่มความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่ำกว่า 350 องศาเซลเซียส เมื่อเทียบกับความว่องไวในการปฏิกิริยาเมื่อนิกเกิลเพียงตัวเดียว

ACKNOWLEDGEMENTS

This thesis could not have been possible without the assistance of the following individuals and organizations. I would like to thank all of them for making this thesis a success.

This thesis work was partially funded by Postgraduate Education and Research Programs in Petroleum and Petrochemical Technology (PPT Consortium).

First of all I would like to express my deepest respect to my advisors, Dr. Sirirat Jitkarnka, Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit, and Prof. Daniel E. Resasco for their useful suggestions and comments in this research work.

I would like to thank thesis committees, Asst. Prof. Pomthong Malakul and Dr. Boonyarach Kitiyanan.

I sincerely exhibit my appreciation to all professors who guided me through their courses establishing the knowledge base. I am indebted to The Petroleum and Petrochemical College and all staff for their support.

Finally, I would like to extend my whole-hearted gratitude to my family and my friends for their love, encouragement, and priceless support.

TABLE OF CONTENTS

	PAGE
Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	iv
Acknowledgements	v
Table of Contents	vi
List of Tables	ix
List of Figures	x
CHAPTER	
I	
INTRODUCTION	1
II	
BACKGROUND AND LITERATURE SURVEY	4
2.1 Ceria-Zirconia Mixed Oxide Catalyst	4
2.2 Combinatorial Approach	6
2.3 High Throughput Screening	6
2.3.1 Microreactor	7
2.3.2 Infrared (IR) Technique	9
III	
EXPERIMENTAL	11
3.1 Materials	
3.1.1 Zirconium Alkoxide Preparation	11
3.1.2 Catalyst Preparation	11
3.1.3 Reactant Gases	11
3.2 Catalyst Preparation Procedure	12
3.2.1 Catalyst Support	12
3.2.2 Impregnation Technique	12
3.3 Catalyst Characterizations	12
3.3.1 Surface Area Measurement	12
3.3.2 X-ray Diffraction (XRD)	13

CHAPTER	PAGE
3.3.3 Scanning Electron Microscopy	13
3.3.4 Atomic Absorption Spectroscopy (AAS)	13
3.4 Experimental Apparatus	14
3.4.1 High-throughput IR Reactor System	14
3.4.1.1 Gas Mixing Section	14
3.4.1.2 Catalytic Reactor	14
3.4.1.3 Analytical Instrument	15
3.4.2 Conventional Packed-bed Reactor System	15
3.5 Catalytic Activity Measurement	16
IV RESULTS AND DISCUSSION	18
4.1 Catalyst Libraries	18
4.2 Catalytic Characterization	19
4.2.1 BET Surface Area	19
4.2.2 X-ray Diffraction	21
4.2.3 Atomic Absorption Spectroscopy (AAS)	23
4.2.4 Morphology	23
4.3 Catalytic activity	23
4.3.1 Activity Screening by IR Thermography	23
4.3.2 Conventional Activity Testings	30
4.3.2.1 Ni/La-loaded Catalyst	30
4.3.2.2 Ni/Fe-loaded Catalyst	30
4.3.2.3 La/Li and Fe/Li-loaded Catalyst	31
4.3.2.4 Effect of La Loading on Ni/ $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_x$	33
V CONCLUSIONS	35
REFERENCES	36

CHAPTER	PAGE
APPENDICES	39
Appendix A Criteria for the selection of lead Formulations	39
Appendix B Raw data from IR reactor	40
Appendix C	42
CURRICULUM VITAE	44

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
4.1	Catalyst formulations with various amounts and types of metals prepared by impregnation method with totally 5% metals by weight of catalysts	18
4.2	BET surface area of selected catalyst samples	20
B1	Raw data obtained from IR reactor of all catalyst Formulations	40
C1	Carbon monoxide conversion of lead formulations tested by conventional method	42
C2	Carbon monoxide conversion of La/Ni loaded catalyst with the La/Ni ratio of 1:9 at various temperature	43

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 The monolithic reactor consisting of 256 narrow holes.	8
2.2 Array Microreactors: (a) Reactor module consisting of 35 stacked metallic frames, and (b) Microstructure catalyst inlays.	8
3.1 Schematic flow diagram of High-throughput IR reactor System.	14
3.2 Library plate.	15
3.3 Schematic flow diagram of conventional packed-bed reactor system.	16
4.1 XRD pattern of $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_x$ mixed oxide support calcined at 500° and 900°C: (✚) cubic phase of CeO_2 .	22
4.2 XRD patterns of 5%Ni-loaded catalyst, Ni/La-loaded catalyst (Ni:La=9:1), and the $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_x$ support calcined at 500°C for 4 hours.	22
4.3 SEM images of (a) the $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_x$ support, and (b) metal loaded catalyst (Ni:La=9:1).	23
4.4 Average different temperature of La/Ni loaded $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_x$ catalysts with various compositions from the activity tests by IR thermography.	25
4.5 Average different temperature of La/Li loaded $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_x$ catalysts with various compositions from the activity tests by IR thermography.	25
4.6 Average different temperature of Fe/Ni loaded $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_x$ catalysts with various compositions from the activity tests by IR thermography.	26
4.7 Average different temperature of Li/Ni loaded $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_x$ catalysts with various compositions from the activity tests by IR thermography.	26

FIGURE	PAGE
4.8 Average different temperature of Fe/Li loaded $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_x$ catalysts with various compositions from the activity tests by IR thermography.	27
4.9 Average different temperature of various percentage of Ni loaded $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_x$ catalysts with various compositions from the activity tests by IR thermography.	28
4.10 ΔT_{avg} of all catalyst formulations tested via IR reactor system (:★ means lead formulations).	29
4.11 Carbon monoxide conversion of 5% La/Ni-loaded catalysts, 5% Ni-loaded catalyst, and the support as a function of time-on-stream under oxidation reaction at 350°C, 1 atm, and the total flowrate of 50 ml/min.	31
4.12 Carbon monoxide conversion of Fe/Ni -loaded catalysts, and the support as a function of time-on-stream under oxidation reaction at 350°C, 1 atm, and total flowrate of 50 ml/min.	32
4.13 Carbon monoxide conversion of La/Li-loaded catalysts, Fe/Li-loaded catalysts, and the support as a function of time-on-stream under oxidation reaction at 350°C, 1 atm, and total flowrate of 50 ml/min.	32
4.14 Carbon monoxide conversion of 5% La/Ni loaded catalyst (Ni:La=9:1) and 5% Ni=loaded catalyst as a function of reaction temperature at 1 atm, and total flowrate of 50 ml/min.	34