ACTIVITY OF SUPPORTED Au CATALYST FOR PREFERENTIAL CO OXIDATION



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 2011

I28374940

Thesis Title:	Activity of Supported Au Catalyst for Preferential CO
	Oxidation
By:	Sahil Chawla
Program:	Petroleum Technology
Thesis Advisors:	Asst. Prof. Apanee Luengnaruemitchai
	Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit
	Dr. Ratchaneekorn Wanchanthuek

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

..... College Dean

(Asst. Prof./Pomthong Malakul)

Thesis Committee:

apari

(Asst. Prof. Apanee Luengnaruemitchai)

(Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit)

Smill->

(Dr. Ratchaneekorn Wanchanthuek)

R. Wanchin Church

(Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon)

(Dr. Pesak Rungrojchaipon)

ABSTRACT

5273018063: Petroleum Technology
Sahil Chawla: Activity of Supported Au Catalyst for Preferential CO
Oxidation
Thesis Advisors: Asst. Prof. Apanee Luengnaruemitchai,
Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit, and Dr. Ratchaneekorn
Wanchanthuek
Keywords: Fuel cell/ CO conversion/ CO selectivity/ Au catalyst/ Ceria/ PROX/
CO oxidation

Preferential oxidation (PROX) of carbon monoxide is recognized to be the most suitable method to reduce the quantity of carbon monoxide in a H₂-rich stream to an acceptable level for fuel cell applications. The aim of this research is to investigate the optimum condition of the prepared catalysts, Au/La-CeO_x prepared by deposition-precipitation method, for PROX in the presence of H₂. The effects of preparation parameters, such as support preparation method, drying method, gold loading, and calcination temperature, on the characteristic and catalytic activity of the catalysts were studied. The results showed that the Au/La-CeO_x exhibited 90.9% CO conversion and 40.3% PROX selectivity at 100 °C. However, by applying O₂ pretreatment to the Au/La-CeO_x catalyst at 120°C for 30 minutes, the CO conversion and PROX selectivity increased to 95.6% and 40.8%, respectively.

. .

บทคัดย่อ

สาหิล ชาวลา : ความว่องไวในการเกิดปฏิกริยาเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาทองสำหรับ ออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของการ์บอนมอนอกไซด์ (Activity of Supported Au Catalyst for Preferential CO oxidation) อ. ที่ปรึกษา: ผศ. คร.อาภาณี เหลืองนฤมิตชัย รศ. คร.สุจิตรา วงศ์ เกษมจิตต์ และ คร. รัชนึกร วันจันทึก

การเลือกเกิดปฏิกิริขาออกซิเดชันของก๊าซการ์บอนมอนอกไซด์ได้รับการขอมรับให้เป็น วิธีที่เหมาะสมที่สุดในการลดปริมาณการ์บอนมอนออกไซด์ในแก๊สสังเคราะห์เพื่อให้อยู่ในระดับที่ ใช้งานในเซลล์เชื้อเพลิงได้ ในงานวิจัยนี้เป็นการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมของดัวเร่งปฏิกิริขาทอง บนด้วรองรับผสมระหว่างซีเรียออกไซด์และแลนทานัมออกไซด์ที่เตรียมด้วยวิธีการขึดเกาะควบคู่ กับการตกผลึก (Deposition–precipitation) ด้วแปรที่ศึกษาที่มีอิทธิพลต่อความว่องไวของ ด้วเร่งปฏิกิริขามี วิธีการเตรียมตัวรองรับ วิธีการทำแห้ง อุณหภูมิที่ใช้ในการเผาเตรียมตัวเร่ง ปฏิกิริขา และปริมาณของทองที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริขา และจากการศึกษาพบว่าในสภาวะ ที่เหมาะสมตัวเร่งปฏิกิริขาทองบนด้วรองรับผสมระหว่างซีเรียออกไซด์และแลนทานัมออกไซด์ให้ ก่าการเปลี่ขนแปลงของแก๊สการ์บอนมอนอกไซด์ที่ 90.9 เปอร์เซนต์ และก่าการเลือกเกิดปฏิกิริขา กับแก๊สการ์บอนมอนอกไซด์ที่ 40.3 เปอร์เซนต์ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส แต่เมื่อใช้การปรับ สภาพด้วยออกซิเจนบนตัวเร่งปฏิกิริขาที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที ช่วยทำให้ การเปลี่ยนแปลงของแก๊สการ์บอนมอนอกไซด์ที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที ช่วยทำให้ การเปลี่ยนแปลงของแก๊สการ์บอนมอนอกไซอ์ ไซด์และการเลือกเกิดปฏิกิริขากับแก๊ส การ์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้นเป็น 95.6 เปอร์เซนด์และ 40.8 เปอร์เซนต์ตามลำดับ

ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to express my sincere gratitude to all those who gave the possibility to complete this work.

First of all, I want to thank the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University for providing me the opportunity to work on this special project in the first instance, to do the necessary research work, and to use the laboratory facilities. I also would like to thank the National Center of Excellence for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials, Chulalongkorn University for their support.

I am deeply indebted to my thesis advisors, Asst. Prof Apanee Luengnaruemitchai, Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit, and Dr. Ratchaneekorn Wanchanthuek whose giving admirable guidance, encourage, stimulating suggestions and helped me in all the time of my research.

My sincere thank are due to the official committees, Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon and Dr. Pesak Rungrojchaipon, for their detailed review, constructive critisim and excellent advice during the preparation of my thesis work. Also for special senior students in the Petroleum and Petrochemical College, I would like to show my appreciation to Mr. Chinchanop Pojanavaraphan and Mr. Verakit Anupapwisetkul for their helpful suggestions.

Lastly, this special thesis would not have been possible without the knowledge received from all the lecturers and staffs at the Petroleum and Petrochemical College, plus love and constant support from my family and friends.

TABLE OF CONTENTS

	Title Page		i
	Abstr	ract (in English)	iii
	Abstr	ract (in Thai)	iv
	Ackn	owledgements	v
	Table of Contents List of Tables		vi
			ix
	List o	of Figures	х
CHA	артеі	र	
	I	INTRODUCTION	1
	II	THEORETICAL BACKGROUND AND LITERATURE	
		REVIEW	3
		2.1 Fuel Cells	3
		2.1.1 The Basics of Fuel Cell Technology	3
		2.1.2 Type of Fuel Cells	4
	2.1.2 Type of Fuel Cells 2.2 Hydrogen Fuel		5
		2.2.1 Advantages and Disadvantages of Hydrogen Fuel	5
		2.2.2 Hydrogen Production Processes	6
		2.3 Gas Treatment	10
		2.3.1 Pressure Swing Adsorption (PSA)	10
		2.3.2 Preferential Oxidation or Selective Oxidation of CO	11
		2.4 Properties of Gold	12
		2.5 Deposition-precipitation (DP)	13
		2.6 Literature Review	14

METHODOLOGY	17
3.1 Materials	17
3.2 Equipment	18
3.3 Experimental	20
3.3.1 Catalyst Preparation	20
3.3.2 Catalyst Characterization	22
3.3.3 Catalyst Activity Measurement	26
3.4 Calculation	28
RESULTS AND DISCUSSION	30
4.1 Catalyst Characterization	30
4.1.1 XRD Patterns	30
4.1.2 UV Measurement	35
4.1.3 TPR Measurement	39
4.1.4 BET Surface Area Measurement	44
4.1.5 TEM Result	45
4.1.6 FT-IR Measurement	54
4.2 Activity Measurement	55
4.2.1 Effect of Adding La to the CeO ₂ support	55
4.2.2 Effect of Support Preparation Method	56
4.2.3 Effect of Drying Method	58
4.2.4 Effect of Gold Loading	60
4.2.5 Effect of Calcination Temperature	62
4.2.6 Effect of O ₂ Pretreatment	64
4.2.7 Deactivation Test	66
4.2.7.1 Effect of H_2O in the Feed Stream	66
4.2.7.2 Effect of CO_2 in the Feed Stream	66
4.2.7.3 Effect of Combination of CO_2 and H_2O	
in Feed Stream	67

TER		PAGI	
v	CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	68	
	5.1 Conclusions	68	
	5.2 Recommendations	69	
	REFERENCES	70	
	CURRICULUM VITAE	77	
	· • • • •		

CHAPTER

LIST OF TABLES

TABL	ΓABLE	
2.1	Comparison of five fuel cell technologies	5
2.2	Properties of gold	12
4.1	BET surface area for the Au/La-CeO _x catalysts	45

LIST OF FIGURES

FIGURE

3 2.1 Fuel-cell unit and fuel processing 7 2.2 Hydrogen production path 20 3.1 Schematic flow of PROX process. 4.1 X-Ray diffraction (XRD) patterns of gold supported catalysts in which the La-CeO_x support were prepared in different methods: (a) Urea-gelation precipitation; (b) Step precipitation; (c) NH₄OH precipitation 31 4.2 X-Ray diffraction (XRD) patterns of two types of support: (a) La-CeO_x; (b) CeO₂ 32 4.3 X-Ray diffraction (XRD) of 1%wt Au/La-CeO_x catalysts, using 33 different drying methods: (a) Freeze dried; (b) Oven dried 4.4 X-Ray diffraction (XRD) of Au/La-CeO_x catalysts, with different gold loading: (a) 5%wt Au/La-CeO_x catalysts; (b) 3%wt Au/La-CeO_x catalysts; (c) 1%wt Au/La-CeO_x catalysts; (d) Pure La-CeO_x support 34 4.5 X-Ray diffraction (XRD) of 1%wt Au/La-CeO_x catalysts, with different calcination temperature: (a) 500°C; (b) 400°C; 35 (c) 300°C; (d) uncalcined 4.6 UV-vis DRS spectra of 1%wt Au/La-CeO_x samples with different support preparation methods; using oven dry technique and 36 calcined at 400°C. 4.7 UV-vis DRS spectra of 1%wt Au/La-CeO_x samples with different drying techniques; calcined at 400°C and the support was prepared by NH₄OH precipitation. 37 4.8 UV-vis DRS spectra of 1%wt Au/La-CeOx samples at different calcination temperatures; using freeze dry technique and the 38 support was prepared by NH₄OH precipitation. 4.9 UV-vis DRS spectra of freeze dried Au/La-CeO_x samples with 39 different gold loadings; calcined at 400°C

PAGE

FIGURE

4.10	TPR curves for 1%wt Au/La-CeO _x catalysts using different	
	support preparation techniques: (a) NH4OH precipitation;	
	(b) Step precipitation; (c) Urea-gelation precipitation	41
4.11	TPR curves for Au/La-CeO _x catalysts, using different drying	
	methods: (a) Freeze dried; (b) Oven dried	42
4.12	TPR curves of Au/La-CeO _x catalysts, with different gold loadings:	
	(a) 5%wt Au/La-CeOx catalysts; (b) 3%wt Au/La-CeOx catalysts;	
	(c) 1%wt Au/La-CeOx catalysts; (d) Pure La-CeOx support	43
4.13	TPR curves for 1%wt Au/La-CeO _x with different calcination	
	temperatures: (a) Calcined at 500°C; (b) Calcined at 400°C;	
	(c) Calcined at 300°C; (d) Uncalcined	44
4.14	TEM images and the particle size distribution bar graph of freeze	
	dried and oven dried 1%wt Au/La-CeOx catalysts; calcined at 400°C	
	and the support is prepared by NH4OH precipitation technique.	46
4.15	TEM images of freeze dried Au/La-CeO _x catalysts with different	
	Au loadings; calcined at 400°C and the support is prepared by	
	NH ₄ OH precipitation technique.	48
4.16	TEM images of 1%wt Au/La-CeO _x with different calcination	
	temperatures; freeze dried and the support is prepared by	
	NH ₄ OH precipitation technique.	51
4.17	FTIR spectra of 1%wt Au/La-CeOx catalysts: (a) Fresh catalyst;	
	(b) After stability test; using freeze drying, calcined at 400°C and	
	the support is prepared by NH4OH precipitation technique.	54
4.18	CO conversion and selectivity as a function of reaction temperature	
	for PROX reaction over 1%wt Au/CeO ₂ and 1%wt Au/La-CeO _x	56
4.19	CO conversion and selectivity as a function of reaction temperature	
	for PROX reaction over 1%wt Au/La-CeOx with different support	
	preparation techniques.	57
4.20	Effect of drying method on CO conversion and PROX selectivity	
	over 1%wt Au/La-CeO _x catalysts	59

PAGE

4.21	Catalytic activity of La-CeO _x plain support(prepared by NH_4OH	
	precipitation technique)	60
4.22	Effect of gold loading on CO conversion and PROX selectivity	
	over freeze dried Au/La-CeO _x catalysts	61
4.23	Effect of calcination temperature on CO conversion and PROX	
	selectivity over freeze dried Au/La-CeO _x catalysts	63
4.24	CO conversion and PROX selectivity as a function of reaction	
	temperature for PROX reaction over oxygen pretreated 1%wt	
	Au/La-CeO _x catalyst	65
4.25	Deactivation test of oxygen pretreated 1%wt Au/La-CeO _x catalyst;	
	using freeze dry technique, calcined at 400°C, and the support was	
	prepared by NH ₄ OH precipitation	67