

**HIGH PERFORMANCE AND STABILITY OF COPPER LOADING ON
MESOPOROUS CERIA CATALYST FOR THE PREFERENTIAL
OXIDATION OF CO**

Kanapos Wangkawee

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
2015

I 2836899x

580069

Thesis Title: High Performance and Stability of Copper Loading on Mesoporous Ceria Catalyst for the Preferential Oxidation of CO

By: Kanapos Wangkawee

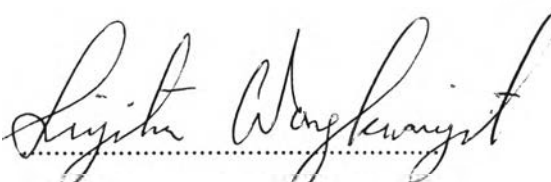
Program: Polymer Science


Thesis Advisors: Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit
Assoc. Prof. Apanee Luengnaruemitchai
Asst. Prof. Thanyalak Chaisuwan

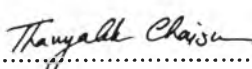
Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of Science.

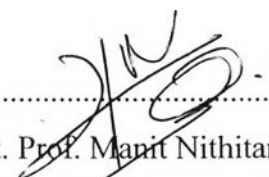

..... College Dean
(Asst. Prof. Pomthong Malakul)


Thesis Committee:


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


.....
(Assoc. Prof. Apanee Luengnaruemitchai)


.....
(Asst. Prof. Thanyalak Chaisuwan)


.....
(Asst. Prof. Manit Nithitanakul)


.....
(Asst. Prof. Bussarin Ksapabutr)

ABSTRACT

5672033063: Polymer Science Program

Kanapos Wangkawee: High Performance and Stability of Copper Loading on Mesoporous Ceria Catalyst for the Preferential Oxidation of CO.

Thesis Advisors: Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit, Assoc. Prof.

Apanee Luengnaruemitchai, and Assist. Prof. Thanyalak Chaisuwan
53 pp.

Keywords: Mesoporous ceria/ High surface area/ Copper catalyst/ Deposition-precipitation/ CO-PROX

Copper (Cu) doped mesoporous (MSP) ceria catalysts with different Cu dopings were prepared by deposition-precipitation (DP) method for the preferential CO oxidation in a H₂-rich stream (CO-PROX). The synthesized MSP ceria presents the higher surface area of 293.2 m²/g and more ordered structure than commercial ceria. All copper-MSP ceria catalysts show high dispersion of Cu, long-range order of three dimensional pore structure and still maintain fluorite structure of MSP ceria. Moreover, the reduction temperature of the Cu-catalysts shift to the lower temperature comparing to pure MSP ceria and the reduction of Ce⁴⁺ to Ce³⁺ is decreasing when increasing the copper content. The MSP ceria catalyst with 7 wt% Cu loading (7Cu/MSP ceria) shows the highest activity at 110 °C with 100 % CO conversion, and the temperature at 100 % CO conversion shifts to 130 °C in the presence of CO₂ and H₂O. Moreover, the 7Cu/MSP ceria also performs the high stability over 48 h in various feed components which is attractive for using as a catalyst in purification of hydrogen due to the slight change of the fluorite structure and surface composition after PROX reaction.

บทคัดย่อ

คณพศ วังกาวิ: คอปเปอร์บนตัวรองรับซีเรียที่มีรูพรุนในช่วงมีโซพอร์ (Mesoporous Ceria) แสดงประสิทธิภาพและความเสถียรสูงในการเร่งปฏิกิริยาการออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ (High Performance and Stability of Copper Loading on Mesoporous Ceria Catalyst for the Preferential Oxidation of CO) อาจารย์ที่ปรึกษา: รศ.ดร. สุจิตรา วงศ์เกษมจิตต์, รศ.ดร. อาภาณี เหลืองนฤมิตชัย และ ผศ.ดร. ธัญลักษณ์ ฉายสุวรรณ 53 หน้า

ตัวเร่งปฏิกิริยาซีเรียที่มีรูพรุนในช่วงมีโซพอร์ (Mesoporous Ceria) ที่เติมคอปเปอร์ด้วยปริมาณคอปเปอร์ที่ต่างกัน ด้วยวิธี deposition-precipitation (DP) เพื่อใช้สำหรับการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ในแก๊สไฮโดรเจน โดยซีเรียดังกล่าวถูกสังเคราะห์ขึ้น มีพื้นที่ผิว 293.2 ตารางเมตรต่อกรัม และมีโครงสร้างที่เป็นมากกว่าซีเรียทั่วไป ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์บนตัวรองรับซีเรียทุกตัวมีการกระจายตัวของคอปเปอร์อย่างสม่ำเสมอ, มีการจัดเรียงตัวของรูพรุนแบบเป็นระเบียบและต่อเนื่องเป็น โครงสร้างสามมิติ และสามารถคงรูปร่างของโครงสร้างรูพรุนในช่วงมีโซพอร์แบบฟลูออไรด์ได้ นอกจากนี้ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ มีอุณหภูมิของการเกิดปฏิกิริยารีดักชันลดลงเมื่อเทียบกับซีเรียที่มีรูพรุนในช่วงมีโซพอร์บริสุทธิ์ และยังพบว่า การเกิดปฏิกิริยารีดักชันของ Ce^{4+} ไปเป็น Ce^{3+} ลดลงเมื่อทำการเพิ่มปริมาณคอปเปอร์ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เติมคอปเปอร์ร้อยละ 7 โดยมีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ 100 เปอร์เซ็นต์ ที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส และอุณหภูมิของการเร่งปฏิกิริยาสูงสุด (100 เปอร์เซ็นต์) เพิ่มขึ้นไปยัง 130 องศาเซลเซียส เมื่อทำการเพิ่มแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำเข้าไปในระบบ นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยานี้ยังสามารถคงความเสถียรของการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้นานมากกว่า 48 ชั่วโมง ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยานี้มีความเหมาะสมที่จะใช้ในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการทำแก๊สไฮโดรเจนบริสุทธิ์ ซึ่งความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยานี้ สามารถยืนยันได้โดยทำการวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือที่หลากหลาย ซึ่งพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาหลังทำการเร่งปฏิกิริยาแล้ว มีการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างแบบฟลูออไรด์และส่วนประกอบที่ผิวหน้าของปฏิกิริยาน้อยมาก

ACKNOWLEDGEMENTS

This research is financially supported by The Ratchadapisake Sompote Endowment Fund, and The Center of Excellence for Petrochemical and Materials Technology, Chulalongkorn University, Thailand.

The author would like to thank Associate Professor Sujitra Wongkasemjit, Associate Professor Apanee Luengnaruemitchai and Assistant Professor Thanyalak Chaisuwan, his advisors, who gave him the opportunity for doing this research, many suggestions, good recommendation, many supports for his idea and encouragement which made him to enjoy working.

He also wishes to thank thesis committee; Assistant Professor Manit Nithitanakul and Assistant Professor Bussarin Ksapabutr, his committee, for the wonderful comments and suggestions

He appreciates Ms. Sasiporn Chayaporn and Mr. Pornpon Jariyanurut, his senior and friend, for kindness and helps.

He also thanks all Sujitra's and Thanyalak's group members both his seniors and his friends for their helps, good suggestions, friendship, and all the good memories.

Last, but not least, He would like to thank his family for giving his life, supporting his interests and destination, and also for their love and encouragement.

TABLE OF CONTENTS

	PAGE
Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	iv
Acknowledgements	v
Table of Contents	vi
List of Tables	viii
List of Figures	ix
 CHAPTER	
I INTRODUCTION	1
 II LITERATURE REVIEW	
2.1 Porous Materials	
2.1.1 Mesoporous Materials	3
2.1.2 MCM-48	3
2.1.3 Synthesis of MCM-48	4
2.2 Cerium Oxide	5
2.2.1 Synthesis of Cerium Oxide via Nanocasting Process	6
2.3 Copper Loaded Mesoporous Ceria	7
2.4 Activity Measurement for PROX Reaction	8
 III EXPERIMENTAL	
3.1 Materials	10
3.2 Precursor Synthesis	10
3.2.1 Synthesis of Silatrane	10
3.2.2 Synthesis of MCM-48	10
3.2.3 Synthesis of Ordered Mesoporous Cerium Oxide	11
3.2.4 Synthesis of Copper Loaded Mesoporous Ceria	11
3.3 Materials Characterization	12

CHAPTER	PAGE
3.4 Activity Study	12
IV HIGH PERFORMANCE AND STABILITY OF COPPER LOADING ON MESOPOROUS CERIA CATALYST FOR THE PREFERENTIAL OXIDATION OF CO	14
4.1 Abstract	14
4.2 Introduction	15
4.3 Experimental	16
4.3.1 Materials	16
4.3.2 Catalyst Preparation	16
4.3.3 Catalyst Characterization	17
4.3.4 Activity Measurement	18
4.4 Results and Discussion	19
4.4.1 Characterization of Pure MSP Ceria	19
4.4.2 Characterization of Cu Loaded on MSP Ceria	19
4.4.3 Reduction Property of Cu Loaded on MSP Ceria	22
4.4.4 Catalytic Performance for PROX	23
4.5 Conclusions	25
4.6 Acknowledgements	26
4.7 References	26
V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	41
REFERENCES	42
APPENDIX	46
Appendix A	46
CURRICULUM VITAE	53

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
4.1	Properties of MSP CeO ₂ and CuO/CeO ₂ catalyst	39
4.2	Relationship of species distribution on the surface of catalysts by XPS	39
4.3	H ₂ -TPR results of all catalysts	40

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
2.1	Schematic phase diagram for a surfactant in water.	4
2.2	The mechanism of CO/SO ₂ gas conversion via surface catalysis of CeO ₂ .	6
2.3	Schematic illustration of nanocasting process.	6
4.1	WAXD and SAXD (inset) patterns of the synthesized MSP ceria.	30
4.2	N ₂ adsorption-desorption isotherms and pore size distribution (inset) of the synthesized MSP ceria.	30
4.3	XRD patterns with a scanning speed of 1 °min ⁻¹ and a scanning speed of 0.01°min ⁻¹ (inset) of (a) pure MSP ceria, (b) 3CuO/CeO ₂ , (c) 5CuO/CeO ₂ , (d) 7CuO/CeO ₂ , and (e) 9CuO/CeO ₂ .	31
4.4	Lattice parameters determined by XRD for MSP ceria loaded with different Cu content.	31
4.5	TEM image of 7Cu/MSP ceria calcined at 500 °C.	32
4.6	(A) O1s XPS spectra of fresh and used (-P) catalysts (a) pure MSP ceria, (b) 3CuO/CeO ₂ , (c) 5CuO/CeO ₂ , (d) 7CuO/CeO ₂ , (e) 9CuO/CeO ₂ , (f) 7CuO/CeO ₂ -P1, (g) 7CuO/CeO ₂ -P2, (h) 7CuO/CeO ₂ -P3; (B) Example of deconvolution of O1s spectrum of 7CuO/CeO ₂ .	33
4.7	(A) Ce3d XPS spectra of fresh and used (-P) catalysts (a) pure MSP ceria, (b) 3CuO/CeO ₂ , (c) 5CuO/CeO ₂ , (d) 7CuO/CeO ₂ , (e) 9CuO/CeO ₂ , (f) 7CuO/CeO ₂ -P1, (g) 7CuO/CeO ₂ -P2, (h) 7CuO/CeO ₂ -P3; (B) Example of deconvolution of Ce3d spectra of 7CuO/CeO ₂ .	34

FIGURE	PAGE
4.8 (A) Cu 2p XPS spectra of fresh and used (-P) catalysts (a) pure MSP ceria, (b) 3CuO/CeO ₂ , (c) 5CuO/CeO ₂ , (d) 7CuO/CeO ₂ , (e) 9CuO/CeO ₂ , (f) 7CuO/CeO ₂ -P1, (g) 7CuO/CeO ₂ -P2, (h) 7CuO/CeO ₂ -P3; (B) Example of deconvolution of Cu2p spectra of 9CuO/CeO ₂ .	35
4.9 Kubelka-Munk function from UV-Vis DRS spectra of (a) pure MSP ceria, (b) 3CuO/CeO ₂ , (c) 5CuO/CeO ₂ , (d) 7CuO/CeO ₂ , (e) 9CuO/CeO ₂ , (f) Pure CuO.	36
4.10 H ₂ -TPR profiles of (a) 3CuO/CeO ₂ , (b) 5CuO/CeO ₂ , (c) 7CuO/CeO ₂ , (d) 9CuO/CeO ₂ and pure MSP ceria (inset).	36
4.11 (a) CO conversion and (b) selectivity for PROX reaction using feed composition of 1%CO, 1%O ₂ , 40%H ₂ balance in He (c) CO conversion and (d) selectivity for PROX reaction in the present of 10 % CO ₂ (e) CO conversion of 7CuO/CeO ₂ for PROX reaction in various feed compositions.	36
4.12 Raman spectra of fresh and used (-P) catalysts after stability test for PROX reaction (a) fresh 7CuO/CeO ₂ , (b) 7CuO/CeO ₂ -P1, (c) 7CuO/CeO ₂ -P2, (d) 7CuO/CeO ₂ -P3.	38
4.13 Lattice parameters determined by XRD for fresh and used catalysts after stability test for PROX reaction.	38
A1 Effect of time on stream on the stability of 7CuO/CeO ₂ under PROX reaction.	46
A2 CO conversion of 1Au/CeO ₂ for PROX reaction using feed composition of 1%CO, 1%O ₂ , 40%H ₂ balance in He.	46
A3 Selectivity of 1Au/CeO ₂ for PROX reaction using feed composition of 1%CO, 1%O ₂ , 40%H ₂ balance in He.	47

FIGURE		PAGE
A4	CO conversion of 1Au/CeO ₂ with different step of DP method for PROX reaction.	47
A5	CO conversion of 7CuO/CeO ₂ with different step of DP method for PROX reaction.	48
A6	CO conversion of pure MSP ceria for PROX reaction using feed composition of 1%CO, 1%O ₂ , 40%H ₂ balance in He.	48
A7	Selectivity of pure MSP ceria for PROX reaction using feed composition of 1%CO, 1%O ₂ , 40%H ₂ balance in He.	49