

**PREFERENTIAL OXIDATION OF CO IN A DOUBLE-STAGE  
PACKED-BED REACTOR**



Siwat Rujinarong

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  
2009

522558

**Thesis Title:** Preferential Oxidation of CO in a Double-Stage Packed-Bed Reactor  
**By:** Siwat Rujinarong  
**Program:** Petroleum Technology  
**Thesis Advisors:** Asst. Prof. Apanee Luengnaruemitchai  
Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit

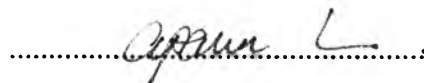
---

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

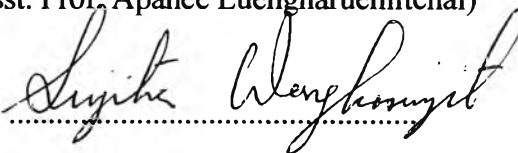


..... College Dean  
(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

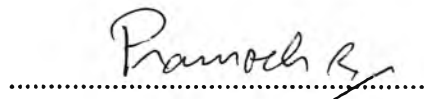
**Thesis Committee:**



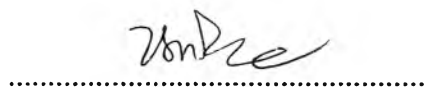
(Asst. Prof. Apanee Luengnaruemitchai)



(Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit)



(Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit)



(Assoc. Prof. Nurak Grisadanurak)

**ABSTRACT**

5073013063: Petroleum Technology Program

Siwat Rujinarong: Preferential Oxidation of CO in a Double-Stage Packed-Bed Reactor

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

Keywords: Preferential oxidation of CO/ deposition-precipitation/ double-stage reactor

Preferential oxidation (PROX) of CO is typically used to lower the CO concentration in the H<sub>2</sub>-rich stream derived from hydrocarbon reforming. In this study, Au supported on a TiO<sub>2</sub> catalyst prepared by deposition-precipitation was tested for the PROX reaction in the temperature range of 30–120°C. The effects of calcination temperature, Au loading, and storage condition on the catalytic performance were studied. The prepared catalysts were characterized by X-ray Diffraction (XRD), UV-visible spectrophotometry and Atomic Absorption Spectrometry (AAS). The results indicated that the 1 wt% Au/TiO<sub>2</sub> calcined at 200°C operated in a single-stage reactor exhibited 100% CO conversion with a maximum selectivity of approximately 54%. The effects of H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> present in the stream for the PROX reaction were also investigated. Then, the catalyst was applied for the PROX in a double-stage reactor unit of the fuel processor, starting from methanol. In addition, the catalyst was tested in a double-stage reactor at the appropriate operating conditions by varying stage temperature, oxygen split ratio, and weight split ratio. In a double-stage reactor, the PROX selectivity at 30°C was increased to 80%.

## บทคัดย่อ

ศิวัช รุจิณรงค์ : การเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ในสองเตาปฏิกรณ์ (Preferential Oxidation of CO in a Double-Stage Packed-Bed Reactor)

อ. ที่ปรึกษา : ผศ.ดร. อาภาณี เหลืองนฤมิตชัย และ รศ.ดร. สุจิตรา วงศ์เกษมจิตต์ 71 หน้า

โดยปกติแล้วปฏิกิริยาการเลือกเกิดออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ ใช้ในการลดปริมาณคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ได้จากกระบวนการผลิตไฮโดรเจนจากปฏิกริยารีฟอร์มมิง ในงานวิจัยนี้ใช้ทองบนโลหะไททานเนียมออกไซด์ที่เตรียมด้วยวิธี ดีโพสิชัน พิซิพิตชัน (Deposition-Precipitation) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของ ปฏิกิริยาการเลือกเกิดออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ ในช่วงอุณหภูมิ 30-120 องศาเซลเซียส โดยศึกษาผลจากการเผาที่อุณหภูมิต่างๆ ปริมาณของทองบนตัวเร่งปฏิกิริยา และวิธีเก็บรักษาตัวเร่งปฏิกิริยาว่ามีผลต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ทั้งนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้นั้นนำไปวิเคราะห์คุณลักษณะทางกายภาพหลายวิธีเช่น เอกเรย์ดิฟแฟลกชัน (XRD) ยูวี-วิสิเบิล สเปกโตรส โฟโตเมทรี (UV-vis) และ อะตอมมิกแอบซอร์พชัน สเปกโตรส เมทรี (AAS) จากการทดลองพบว่า 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของทองบนตัวรองรับไททานเนียมเผาที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียสในระบบเตาปฏิกรณ์เดี่ยวสามารถกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่อยู่ในเชื้อเพลิงไฮโดรเจนได้ดีและให้ค่าความจำเพาะเจาะจงในการเกิดปฏิกิริยานี้ได้สูงถึง 54 เปอร์เซ็นต์ นอกจากนี้ยังศึกษาผลของน้ำและคาร์บอนไดออกไซด์ต่อความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยา อย่างไรก็ตามเมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยามาทดสอบปฏิกิริยาการเลือกเกิดออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ ในเตาปฏิกรณ์คู่สามารถเพิ่มค่าความจำเพาะเจาะจงในการเกิดปฏิกิริยามากขึ้นได้ประมาณ 80 เปอร์เซ็นต์ ในสภาวะที่เหมาะสม

## ACKNOWLEDGEMENTS

I am very grateful my thesis advisors, Asst. Prof. Apanee Luengnaruemitchai and Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit for the great amount of liberty give to me throughout my thesis work, for having always me up with support with helpful comments and suggestions, and trust.

This thesis work is funded by the Petroleum and Petrochemical College; and the Nation Center of Excellence for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials, Thailand.

I acknowledge Ms. Pattarasuda Naknam for her helpful guidance and suggestion. Grateful acknowledgements are made to all members and staff of the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University for providing the instrument training and valuable measurements.

I would like to give credit to all PPC friends for their friendly assistance, help, and great time for doing Master degree at PPC.

I am very grateful to my family for their understanding, perpetual support, encouragement and love.

## TABLE OF CONTENTS

	<b>PAGE</b>
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
<b>CHAPTER</b>	
<b>I INTRODUCTION</b>	<b>1</b>
<b>II LITERATURE REVIEW</b>	<b>3</b>
<b>III EXPERIMENTAL</b>	<b>23</b>
3.1 Materials and Equipment	23
3.1.1 Gases	23
3.1.2 Chemicals	23
3.2 Equipment	23
3.2.1 Gas Blending System	23
3.2.2 Catalytic Reactor	24
3.2.3 Analytical Instrument	24
3.3 Methodology	24
3.3.1 Catalyst Preparation Process	24
3.3.2 Catalytic Activity Testing	25
3.3.3 Real Reformate Stream Experiment	27
3.3.4 Catalyst Deactivation Experiment	28
3.3.5 Catalyst Characterization	29

<b>CHAPTER</b>	<b>PAGE</b>
<b>IV RESULTS AND DISCUSSION</b>	<b>31</b>
4.1 Single-Stage Reactor	31
4.1.1 Effect of Catalyst Preparation Condition on the Performance of the Catalyst	31
4.1.2 Single-Stage with the PROX Reaction	43
4.1.3 Effect of CO <sub>2</sub> and H <sub>2</sub> O Concentrations	44
4.1.4 Storage Influence on the Activity of the Catalyst	46
4.1.5 Stability of the Catalyst	52
4.2 Double-Stage Reactor	53
4.2.1 Influence of O <sub>2</sub> Split Ratio of Double-Stage Reactor on the Process Performance	53
4.2.2 Influence of Stage Temperature of Double-Stage Reactor on the Process Performance	55
4.2.3 Influence of Weight Split Ratio of Double-stage Reactor on the Process Performance	57
4.3 Double-Stage Reactor with PROX Reaction in the Real Composition Reformate Gas	61
<b>V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS</b>	<b>63</b>
5.1 Conclusions	63
5.2 Recommendations	64
<b>REFERENCES</b>	<b>65</b>
<b>CURRICULUM VITAE</b>	<b>71</b>

**LIST OF TABLES**

<b>TABLE</b>		<b>PAGE</b>
2.1	Type of fuel cells	3
2.2	Properties of gold	11
2.3	Overall optimum process performance of double-stage mode for different O <sub>2</sub> split ratios	20
4.1	Characterization results of Au/TiO <sub>2</sub> catalyst with different metal loadings and calcination conditions	35
4.2	Characterization results of 1%wt Au/TiO <sub>2</sub> 200°C calcined catalyst with different storage conditions	50
4.3	Gas hourly space velocity (GHSV) in the single and the double-stage processes	61



## LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
2.1	Diagram of PEM fuel cells.	5
2.2	Schematic of a gasoline process for H <sub>2</sub> production (Rosso <i>et al.</i> , 2004).	7
2.3	A simple membrane module.	9
2.4	Application of Au catalysts ('CatGold' World Gold Council, 2003).	12
2.5	Effect of particle size on the CO oxidation rate (Haruta <i>et al.</i> , 2004).	13
2.6	Interaction of Au with support prepared by DP and impregnation methods (Bocuzzi <i>et al.</i> , 2001).	15
2.7	Schematic of double-stage packed-bed reactor for PROX.	19
3.1	Experimental setup for preferential CO oxidation reaction using the double-stage reactor.	26
3.2	Real catalytic reformates system.	27
3.3	Containers for exposed and unexposed to light samples.	28
4.1a	Effect of metal loading on the activity of Au/TiO <sub>2</sub> catalyst.	33
4.1b	Effect of calcination temperature on the activity of Au/TiO <sub>2</sub> catalyst.	34
4.2	UV-visible spectra of TiO <sub>2</sub> (P25), 1, 1.5, and 2%wt of Au loadings, calcined at 200°C.	36
4.3	UV-visible spectra of TiO <sub>2</sub> (P25) and Au/TiO <sub>2</sub> calcined at different temperatures	36
4.4	TPR profiles of the Au/TiO <sub>2</sub> catalysts with different Au loadings.	38

FIGURE		PAGE
4.5	TPR profiles of the Au/TiO <sub>2</sub> catalysts with different calcination temperatures.	38
4.6	TEM images and particle size distribution of Au/TiO <sub>2</sub> , (a) 1% wt Au calcined at 200°C, (b) 2% wt Au calcined at 200°C, and (c) 1%wt Au calcined at 300°C.	40
4.7	XRD patterns of Au/TiO <sub>2</sub> with different metal loadings: Anatase (*) and Rutile (•).	42
4.8	XRD patterns of Au/TiO <sub>2</sub> with different calcination temperatures: Anatase (*) and Rutile (•).	43
4.9	Activity of 1wt% Au/TiO <sub>2</sub> and TiO <sub>2</sub> (P25) support calcined at 200°C in a single-stage reactor.	44
4.10	Effect of CO <sub>2</sub> and H <sub>2</sub> O concentrations in the reactant gas over the Au/TiO <sub>2</sub> catalyst.	46
4.11	Activity of Au/TiO <sub>2</sub> catalyst with different storage conditions: (a) CO conversion, and (b) PROX selectivity.	47
4.12	TPR profiles of Au/TiO <sub>2</sub> : (a) fresh catalyst, (b) exposed to light for 1 month, (c) exposed to light for 2 months, and (d) exposed to light for 3 months.	49
4.13	UV-visible spectra of TiO <sub>2</sub> (P25) and Au/TiO <sub>2</sub> with different storage conditions.	50
4.14	TEM images and particle size distribution of Au/TiO <sub>2</sub> : (a) fresh catalyst, (b) exposed to light for 1 month, (c) exposed to light for 2 months, and (d) exposed to light for 3 months.	51
4.15	XRD patterns of Au/TiO <sub>2</sub> with different storage conditions: Anatase (*), and Rutile (•).	52
4.16	Stability of the Au/TiO <sub>2</sub> catalyst.	53

<b>FIGURE</b>		<b>PAGE</b>
4.17	Catalytic activities of 1% Au/TiO <sub>2</sub> calcined at 200°C in a double-stage reactor with various O <sub>2</sub> split ratios at a reaction temperature of 30°C.	54
4.18	Au/TiO <sub>2</sub> catalyst activities with various reactor temperatures in a double-stage reactor at an O <sub>2</sub> split ratio of 50:50.	56
4.19	Catalytic activities of 1% Au/TiO <sub>2</sub> calcined at 200°C in a double-stage reactor with various weight split ratios at a reaction temperature of 30°C and an O <sub>2</sub> split ratio of 50:50.	58
4.20	Comparison of activities of the single-stage and the double-stage processes. Conditions: 30°C and O <sub>2</sub> split ratio of 50:50.	59
4.21	Gas composition of the reforming and PROX of CO reaction.	62