

**SELECTIVE CATALYTIC OXIDATION OF CO IN THE PRESENCE OF H₂
OVER Pt SUPPORTED ON ZEOLITE CATALYSTS**

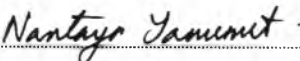
Monchai Nimsuk

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
2005
ISBN 974-9937-10-4


I 222Δ2594

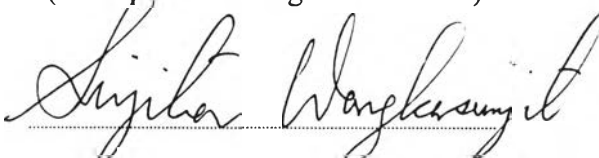
Thesis Title: Selective Catalytic Oxidation of CO in the Presence of H₂ over Pt Supported on Zeolite Catalysts
By: Monchai Nimsuk
Program: Petrochemical Technology
Thesis Advisors: Dr. Apanee Luengnaruemitchai
Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit

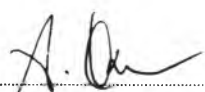
Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of Science.



..... College Director
(Assoc. Prof. Nantaya Yanumet)

Thesis Committee:


.....
(Dr. Apanee Luengnaruemitchai)


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


.....
(Prof. Somchai Osuwan)


.....
(Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon)

ABSTRACT

4671029063: Petrochemical Technology Program
Monchai Nimsuk: Selective Catalytic Oxidation of CO in the
Presence of H₂ over Pt Supported on Zeolite Catalysts
Thesis Advisors: Dr. Apanee Luengnaruemitchai , and Assoc. Prof.
Sujittra Wongkasemjit 115 pp. ISBN 974-9937-10-4
Keywords: Selective Oxidation/ PROX/ CO Removal/ Zeolite Catalyst

Only trace amounts of CO can strongly depress the cell performance of the Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC). Therefore, catalytic preferential oxidation of CO is needed for the removal of CO in hydrogen-rich fuel before entering the fuel cell. In this research work, A-type zeolite (LTA) was synthesized by sol-gel process and microwave heating technique, and used for this reaction. The catalytic performance of the Pt/LTA catalysts was investigated and compared with the Pt/commercial LTA and the conventional Pt/Al₂O₃ catalysts. The effects of H₂O and CO₂, present in the real reformat stream, on the catalytic performance were also studied. It was found that the Pt/LTA catalyst can oxidize CO more selectively than the conventional Pt/Al₂O₃ at comparable conversions. Both synthesized and commercial supported Pt catalysts gave similar CO conversion profiles. For the Pt/synthesized LTA catalyst, CO was completely removed at 220 °C, whereas the Pt supporting on commercial LTA gave significantly higher selectivity than that supporting on synthesized LTA at temperature below 200 °C. Moreover, CO₂ had no significant effect on the conversion while H₂O depressed both selectivity and conversion of the Pt/A-type zeolite catalyst.

บทคัดย่อ

มนต์ชัย นิมิตฺต : การเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ใน
 ก๊าซไฮโดรเจนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนซีโอไลท์ (Selective Catalytic Oxidation of CO
 in the Presence of H₂ over Pt Supported Zeolite Catalysts) อ. ที่ปรึกษา : ดร. อาภาณี เหลือง
 นฤมิตรชัย และ รศ.ดร. สุจิตรา วงศ์เกษมจิตต์ --- หน้า ISBN 974-9937-10-4

ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอน (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) จะลดลงอย่างมากเมื่อมีก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เพียงเล็กน้อยอยู่ใน
 เชื้อเพลิงไฮโดรเจน ดังนั้นการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์
 (Selective Catalytic Oxidation of CO) ออกจากเชื้อเพลิงไฮโดรเจนจึงถูกนำมาใช้เพื่อกำจัด
 ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ก่อนส่งไปยังเซลล์เชื้อเพลิง ในงานวิจัยนี้ ซีโอไลท์ชนิดเอ (A-type
 zeolite) ถูกสังเคราะห์ขึ้นโดยกระบวนการโซลเจล (sol-gel process) และกระบวนการให้ความ
 ร้อนด้วยไมโครเวฟ ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งแพลทินัมบนซีโอไลท์ชนิดเอ ที่
 สังเคราะห์ขึ้นนี้ได้ถูกทดสอบ และเปรียบเทียบ กับตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนซีโอไลท์ชนิดเอที่มี
 ในท้องตลาด และเปรียบเทียบกับประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนอลูมินา นอกจากนี้
 ได้ศึกษาผลกระทบของไอน้ำ และก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ซึ่งเป็นส่วนประกอบในไฮโดรเจนที่
 ผลิตจากปฏิกิริยารีฟอร์มมิงต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าว จากการทดสอบพบว่าตัวเร่ง
 แพลทินัมบนซีโอไลท์เอ สามารถออกซิเดชันก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ได้จำเพาะกว่าตัวเร่ง
 แพลทินัมบนอลูมินาที่มีการเร่งปฏิกิริยาที่ใกล้เคียงกัน ทั้งตัวเร่งแพลทินัมบนซีโอไลท์เอที่
 สังเคราะห์ขึ้น และบนซีโอไลท์เอที่มีในท้องตลาดให้ค่าการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนมอนอกไซด์
 ที่เหมือนกัน สำหรับตัวเร่งแพลทินัมบนซีโอไลท์เอที่สังเคราะห์ขึ้นนั้นก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์
 ถูกกำจัดได้หมดที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส ในขณะที่ตัวเร่งแพลทินัมบนซีโอไลท์เอ ที่มีใน
 ท้องตลาดสามารถให้ความเลือกจำเพาะได้มากกว่าตัวเร่งแพลทินัมบนซีโอไลท์เอที่สังเคราะห์ขึ้น
 อย่างมีนัยยะสำคัญที่อุณหภูมิต่ำกว่า 200 องศาเซลเซียส นอกจากนี้ยังพบอีกว่า
 คาร์บอนไดออกไซด์ ไม่มีผลต่อค่าการเปลี่ยนแปลงคาร์บอนมอนอกไซด์ ในทางตรงกันข้าม
 ไอน้ำมีผลทำให้ความเลือกจำเพาะ และค่าการเปลี่ยนแปลงของตัวเร่งแพลทินัมบนซีโอไลท์เอ
 ลดลง

ACKNOWLEDGEMENTS

This work would have never been succeeded without following persons and organizations:

First of all, I would like to greatly thank my advisor Dr. Apanee Luengnaruemitchai, not only for her excellent guidance and assistance, but also for her kindly taking care, patience in listening and proof reading my thesis.

Secondly, I would also like to especially thank to Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit, my co-advisor, for her admirable support. She provided insightful suggestion and also proof reading the thesis.

Thirdly, I am grateful for the partial scholarship and partial funding of the thesis work provided by the Postgraduate Education and Research Programs in Petroleum and Petrochemical Technology (PPT Consortium).

Forthly, appreciation is forwarded to all staffs of The Petroleum and Petrochemical College and my friends for warm support, helping and suggestion throughout this research work.

Finally, the sincerest appreciation goes to my parents, brother and sister for their measureless 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 Fuel Cell	4
2.2 Fuel Processing	6
2.3 Zeolites	8
2.4 Selective CO Oxidation Catalysts	10
III EXPERIMENTAL	15
3.1 Materials	15
3.1.1 Chemicals	15
3.1.2 Gases	15
3.2 Equipment	16
3.2.1 Gas Blending Section	16
3.2.2 Catalytic Reactor	16
3.2.3 Analytical Instrument	16
3.3 Catalyst Preparation Procedure	19
3.3.1 A-type Zeolite Synthesis	19
3.3.1.1 Precursor Synthesis	19

CHAPTER	PAGE
3.3.1.2 Sol-gel Process and Microwave Techniques	19
3.3.2 Incepient Wetness Imprenation	19
3.4 Catalyst Characterization	20
3.4.1 BET Surface Area Measurement	20
3.4.2 X-ray Diffraction	21
3.4.3 H ₂ Pulse Chemisorption	22
3.4.4 Scanning Electron Microscope	23
3.5 Activity Measurement	23
IV RESULTS AND DISCUSSION	25
4.1 Catalyst Characterization	25
4.1.1 Precursor Synthesis	25
4.1.1.1 Silatrane Characterization	25
4.1.1.2 Alumatrane Characterization	28
4.1.2 Catalyst Characterization	29
4.1.3 X-ray Diffraction Patterns	30
4.1.4 Scanning Electron Microscope	32
4.2 Activity Testing	34
4.2.1 Effect of Catalyst Support	34
4.2.2 Effect of CO ₂ Concentration	39
4.2.3 Effect of H ₂ O Vapor Concentration	43
4.2.4 Effect of Combination H ₂ O and CO ₂	46
4.2.5 Effect of Fe Promoting on the Performance of 1%Pt/LTA Catalyst	49
4.2.6 Durability Testing	52

CHAPTER	PAGE
V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	54
5.1 Conclusions	54
5.2 Recommendations	55
REFERENCES	56
CURRICULUM VITAE	59

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
1.1	Energy consumption and emissions of carbon dioxide (CO ₂), nitrogen dioxide (NO ₂), sulphur dioxide (SO ₂), carbon monoxide (CO), and volatile organic compounds (VOC) from passenger cars with different propulsion system. Energy and emission per 100 km driving distance (Pettersson and Westerholm, 2001)	1
2.1	Fuel cell types distinguished by electrolyte (Kordesch <i>et al.</i> , 1996)	5
3.1	Geometric correction factor (g), such as $d = gD_b$	22
4.1	Peak positions and assignments in the FTIR spectrum of synthesized silatrane	27
4.2	Peak positions and assignments in the FTIR spectrum of synthesized alumatrane	29
4.3	The mean particle size and degree of metal dispersion measured by H ₂ chemisorption method and BET surface area of the prepared catalysts	29