

**PREFERENTIAL CATALYTIC OXIDATION OF CO IN THE PRESENCE
OF H₂ OVER BIMETALLIC Au-Pt SUPPORTED ON ZEOLITE CATALYSTS**

Pattarasuda Naknam

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

2006

ISBN 974-9937-47-3

Thesis Title: Preferential Catalytic Oxidation of CO in the Presence of H₂
over Bimetallic Au-Pt Supported on Zeolite Catalysts
By: Pattarasuda Naknam
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.

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

Thesis Committee:

Apanee Luengnaruemitchai
(Asst. Prof. Apanee Luengnaruemitchai)

Sujitra Wongkasemjit
(Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit)

A. Osuwan
(Prof. Somchai Osuwan)

Thirasak Rirksomboon
(Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon)

ABSTRACT

4773009063: Petroleum Technology Program

Pattarasuda Naknam: Preferential Oxidation of CO in the Presence of H₂ over Bimetallic Au-Pt Supported on Zeolite Catalysts

Thesis Advisors: Asst. Prof. Apanee Luengnaruemitchai and Assoc.

Prof. Sujitra Wongkasemjit 65 pp. ISBN 974-9937-47-3

Keywords: Preferential CO Oxidation/ Bimetallic Au-Pt catalyst/ Zeolite Catalyst

A small amount of CO can poison the Pt-based catalyst in a PEM fuel cell and can result in a dramatic loss of efficiency. Therefore, CO must be abated from the H₂ stream to ppm levels. In this work, we present the results of the preferential CO oxidation reaction in simulated reformat gas over bimetallic AuPt/A type zeolite catalysts. The activity and selectivity of the prepared catalysts are presented in the temperature range of 50-310°C under atmospheric pressure. The results showed that when a small amount of Au was added to the Pt/A zeolite catalyst, the CO selectivity was improved at low temperatures, and 1% AuPt/4A zeolite (Au:Pt = 1:2, weight ratio) gave the best performance. However, the activities of the 1%(1:2)AuPt/4A zeolite did not show much difference between the presence and the absence of H₂O vapor in the feed stream. Moreover, this catalyst exhibited a stable catalytic performance during 12 hrs of testing time. In addition, TEM observations showed that the two metals appear to severely phase separated.

บทคัดย่อ

ภัทรสุดา นาคน้ำ : การเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ใน
ก๊าซไฮโดรเจนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทองและแพลทินัมบนซีโอไลต์ (Preferential Oxidation of
CO in the Presence of H₂ over Bimetallic Au-Pt Supported on Zeolite Catalysts)
อ. ที่ปรึกษา : ผศ.ดร. อาภาณี เหลืองนฤมิตชัย และ รศ.ดร. สุจิตรา วงศ์เกษมจิตต์ 65 หน้า
ISBN 974-9937-47-3

ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ในปริมาณเพียงเล็กน้อย สามารถส่งผลเสียต่อตัวเร่งปฏิกิริยา
แพลทินัมในเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอน (Proton Exchange Membrane Fuel
Cell) ได้และมีผลทำให้ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงลดลงอย่างมาก ดังนั้นก๊าซคาร์บอนมอ-
นอกไซด์จึงควรถูกกำจัดออกจากเชื้อเพลิงไฮโดรเจนจนถึงระดับหนึ่งในด้านส่วน ในงานวิจัยนี้
แสดงให้เห็นผลของการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในเชื้อเพลิงที่จำลองขึ้นจากเชื้อเพลิงไฮโดร-
เจนที่ผลิตจากปฏิกิริยารีฟอร์มมิง บนตัวเร่งปฏิกิริยาควบู่โลหะทองและแพลทินัมบนตัวรองรับซี
โอไลต์เอ โดยแสดงผลของความว่องไวและความเลือกจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้น
ในช่วงอุณหภูมิ 50-310 องศาเซลเซียส ภายใต้ความดันบรรยากาศปกติ ผลการทดลองแสดงให้เห็น
ว่า เมื่อปริมาณเพียงเล็กน้อยของโลหะทองบนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับซีโอไลต์เอทำ
ให้ความเลือกจำเพาะ การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้นได้ที่
อุณหภูมิค่าและตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะควบู่ทอง-แพลทินัมบนตัวรองรับซีโอไลต์ ที่อัตราส่วนโดย
น้ำหนัก 1 ต่อ 2 และปริมาณโลหะรวมร้อยละ 1 ให้ประสิทธิภาพดีที่สุด อย่างไรก็ตามความว่องไว
ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะควบู่ทอง-แพลทินัมบนตัวรองรับซีโอไลต์ที่อัตราส่วนโดยน้ำหนัก 1 ต่อ
2 ไม่ได้แสดงความแตกต่างมากนักเมื่อมีการเปรียบเทียบระหว่างการมีไอน้ำและการไม่มีไอน้ำใน
ก๊าซที่จำลององค์ประกอบมาจากเชื้อเพลิงไฮโดรเจนที่ผลิตจากปฏิกิริยารีฟอร์มมิง นอกจากนี้
ตัวเร่งปฏิกิริยานี้ยังแสดงการเร่งปฏิกิริยาได้อย่างต่อเนื่องนาน 12 ชั่วโมงของเวลาการทดลอง ใน
การตรวจสอบด้วย TEM แสดงให้เห็นว่าผลึกโลหะแพลทินัมและผลึกโลหะทองแยกกันอย่าง
ชัดเจน

ACKNOWLEDGEMENTS

This work would have never been possible without the assistance of the following persons and organizations:

First and foremost, I would like to express my deepest appreciation to my thesis advisors, Asst. Prof. Apanee Luengnaruemitchai and Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit, for all of their special guidance, immensely helpful comments and assistance while I was conducting my research. They always teach me not only the theoretical knowledge but also the other skills to think and to solve many problems.

Secondly, I would like to acknowledge to the Thailand Research Fund New Researchers Grants, Research Programs in Petroleum and Petrochemical Technology (PPT Consortium) and Synthesis and Application of Metal Alkoxides Research Unit under Ratchadapisek Somphot Endowment, Chulalongkorn University for supporting this thesis work and giving me a partial scholarship.

Thirdly, special thanks are extended to all members and staff of the Petroleum and Petrochemical College at Chulalongkorn University for providing all facilities, the valuable instrument and instrument training which needed for this research work.

Fourthly, I would like to give my sincere thank to all PPC friends for their friendly assistance, encouragement and giving me a very great time during doing my research.

The last, I would like to appreciatively thank to my parents for their constant support and encouragement during the course of my studies. Without their love and support, I would not be able to succeed my master degree.

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	
2.1 Fuel Cells	5
2.2 Hydrogen Production Processes	6
2.2.1 Steam Reforming	6
2.2.2 Partial Oxidation	6
2.2.3 Carbon Dioxide Reforming	7
2.2.4 Autothermal	7
2.3 CO Removing Method	8
2.3.1 Pressure Swing Adsorption (PSA)	8
2.3.2 Membrane Filtration	8
2.3.3 Methanation	9
2.3.4 Preferential Oxidation or Selective Oxidation of CO	9
2.4 Properties of Gold	12
2.5 Structure and Properties of Zeolite	13
 III EXPERIMENTAL	
3.1 Materials	15

CHAPTER	PAGE
3.1.1 Chemicals	15
3.1.2 Gases	15
3.2 Equipment	16
3.2.1 Gas Blending Section	17
3.2.2 Catalytic Reactor	17
3.2.3 Analytical Instrument	17
3.3 Catalyst Preparation Procedure	18
3.3.1 A-Type Zeolite Synthesis	18
3.3.2 Incipient Wetness Impregnation	19
3.4 Catalyst Characterization	19
3.4.1 X-ray Diffraction (XRD)	19
3.4.2 Scanning Electron Microscopy (SEM)	20
3.4.3 Transmission Electron Microscopy (TEM)	20
3.4.4 Inductively Coupled Plasma (ICP)	21
3.4.5 Temperature Programmed Reduction Technique (TPR)	21
3.4.6 Surface Area Measurement (BET)	22
3.4.7 H ₂ Pulse Chemisorption	23
3.5 Catalytic 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	25
4.1.2 A-Type Zeolite Synthesis	29
4.1.3 Prepared Catalyst Characterization	31
4.1.3.1 X-ray Diffraction Patterns	31
4.1.3.2 Scanning Electron Micrograph	32

CHAPTER	PAGE
4.1.3.3 Transmission Electron Micrograph	34
4.1.3.4 Inductively Coupled Plasma	36
4.1.3.5 Surface Area Measurement (BET)	37
4.1.3.6 H ₂ Pulse Chemisorption	37
4.1.3.7 Temperature Programmed Reduction	38
4.2 Activity Testing	39
4.2.1 Effect of Au on Pt/A Zeolite Performance	40
4.2.2 Effect of Sequential Metal-Loaded	42
4.2.3 Effect of Metal-Loaded Ratio	44
4.2.4 Effect of Catalyst Pretreatment	46
4.2.5 Effect of Catalyst Support	48
4.2.6 Effect of Pore Size Aperture	50
4.2.7 Effect of CO ₂ on Catalytic Performance	52
4.2.8 Effect of H ₂ O Vapor on Catalytic Performance	54
4.2.9 Effect of Combination of H ₂ O and CO ₂ on Catalytic Performance	56
4.2.10 Durability Testing	58
V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	59
5.1 Conclusions	59
5.2 Recommendations	61
REFERENCES	62
CURRICULUM VITAE	65

LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
2.1 Fuel cell comparisons	5
2.2 Physical properties of gold compared to platinum	13
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	28
4.3 The metal crystallite size of the prepared catalyst	32
4.4 The measured percentages loading of 1% metal with different Au to Pt ratio supported on 4A zeolite catalysts	36
4.5 BET surface area, degree of metal dispersion, mean particle diameter and the metal crystallite size calculated by Scherrer Equation from X-ray diffraction technique of the prepared catalysts	38

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 Diagram of Polymer Electrolyte Membrane (PEM) fuel cell	4
2.2 Schematic description of a gasoline processor for hydrogen production	8
2.3 Structure of A-type zeolite	14
3.1 The schematic flow diagram of the experimental setup	17
4.1 The TGA result of silatrane	26
4.2 FTIR spectrum of silatrane	26
4.3 The TGA result of alumatrane	27
4.4 FTIR spectrum of alumatrane	28
4.5 XRD patterns for commercial A zeolite and synthesized A zeolite	29
4.6 SEM micrograph of the commercial A zeolite	30
4.7 SEM micrograph of the synthesized A zeolite	30
4.8 XRD patterns of AuPt supported on commercial A zeolite at different sequential order of metal-loading: (★) Au; (●) Pt	32
4.9 SEM micrograph of 1% (1:2)AuPt/commercial A zeolite	33
4.10 SEM micrograph of 1% (1:2)AuPt/synthesized A zeolite	33
4.11 TEM micrographs of 1% (1:2)AuPt/commercial A zeolite: (a) Au metal and (b) Pt metal	35
4.12 Temperature programmed reduction profiles of the prepared catalysts	39
4.13 The catalytic activities of Pt/A zeolite (●) and AuPt/A zeolite (○) catalysts: (a) CO conversion, (b) CO selectivity and (c) O ₂ conversion	41

FIGURE	PAGE
4.14 The catalytic activities of Pt-Au (●), AuPt (○) and Au-Pt (▼) supported on A zeolite catalysts : (a) CO conversion, (b) CO selectivity and (c) O ₂ conversion	43
4.15 The catalytic activities of AuPt/A zeolite at varied Au:Pt ratios; 1:1 (●), 1:1.5 (○) and 1:2 (▼) supported on A zeolite catalysts: (a) CO conversion; (b) CO selectivity; and, (c) O ₂ conversion	45
4.16 Effect of pretreatment condition on 1% (1:2)AuPt/A zeolite catalyst: (●) He pretreatment, (○) H ₂ pretreatment: (a) CO conversion, (b) CO selectivity and (c) O ₂ conversion	47
4.17 Effect of catalyst support on 1% (1:2)AuPt catalyst: (●) commercial A zeolite, (○) synthesized A zeolite: (a) CO conversion, (b) CO selectivity and (c) O ₂ conversion	49
4.18 The catalytic activities of 1% (1:2)AuPt/various A zeolite: 3A zeolite (●), 4A zeolite(○) and 5A zeolite(▼): (a) CO conversion, (b) CO selectivity, and (c) O ₂ conversion	51
4.19 Effect of CO ₂ on the catalytic activities of 1% (1:2)AuPt/A zeolite catalyst; 0%CO ₂ (●) and 10%CO ₂ (○): (a) CO conversion, (b) CO selectivity, and (c) O ₂ conversion	53
4.20 Effect of H ₂ O on the catalytic activities of 1% (1:2)AuPt/A zeolite catalyst; 0%CO ₂ (●) and 10%CO ₂ (○): (a) CO conversion, (b) CO selectivity, and (c) O ₂ conversion	55
4.21 Effect of combination of CO ₂ and H ₂ O on the catalytic activities of 1% (1:2)AuPt/A zeolite catalyst; 0%CO ₂ + 0%H ₂ O (●) and 10%CO ₂ + 10%H ₂ O (○): (a) CO conversion, (b) CO selectivity, and (c) O ₂ conversion	57
4.22 Durability testing of 1% (1:2)AuPt/A zeolite at 170°C under atmospheric pressure; CO conversion (●), O ₂ conversion (▼), and CO selectivity (○)	59