

**ACTIVITY OF SUPPORTED AU CATALYST FOR  
PREFERENTIAL CO OXIDATION**

Kunanya Srihamat


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  
2012

I 2837 A046


**Thesis Title:** Activity of Supported Au Catalyst for Preferential CO  
Oxidation  
**By:** Kunanya Srihamat  
**Program:** Petroleum Technology  
**Thesis Advisors:** Assoc. Prof. Apanee Luengnaruemitchai  
Dr. Ratchaneekorn Pilasombat

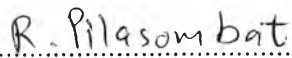
---

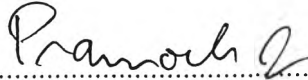
Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of Science.

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

**Thesis Committee:**

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

  
.....  
(Dr. Ratchaneekorn Pilasombat)

  
.....  
(Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit)

  
.....  
(Asst. Prof. Sitthipong Pengpanich)

## ABSTRACT

5373006063: Petroleum Technology

Kunanya Srihamat: Activity of Supported Au Catalyst for  
Preferential CO Oxidation

Thesis Advisors: Assoc. Prof. Apanee Luengnaruemitchai,  
Dr. Ratchaneekorn Pilasombat

Keywords: Fuel cell, CO conversion, CO selectivity, Au catalyst, Titania, Iron  
oxide, PROX, CO oxidation

In this work, a series of Au supported on  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  with various atomic ratios of Fe:Ti (0:1, 1:4, 1:1, 4:1 and 1:0) were investigated for the preferential CO oxidation (PROX) in a  $\text{H}_2$ -rich stream. Gold catalysts were prepared by deposition-precipitation method (DP). The reactant gas composition were 1 % CO, 1 %  $\text{O}_2$ , 40 %  $\text{H}_2$ , and balance with He. The PROX reaction was carried out in a fixed bed reactor. The effects of mixed oxide support, calcination temperature, gold loading, and pretreatment condition, on the characteristic and catalytic activity of the catalysts were studied. The result showed that 1% Au/ $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  with an atomic ratio of Fe:Ti (1:4) achieved 94.99 % CO conversion and 56.46 % PROX selectivity at 60 °C and also exhibited higher CO conversion than the 1% Au/ $\text{TiO}_2$  and 1% Au/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  at all reaction temperature (40 °C to 180 °C). It was found that the addition of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  on titania ( $\text{TiO}_2$ ) could lead to enhance the electronic interaction and thereby promoting the catalytic activity for PROX reaction to a better extent.

## บทคัดย่อ

คุณัญญา ศรีหมาต : ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาของสำหรับออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ (Activity of Supported Au Catalyst for Preferential CO oxidation) อ. ที่ปรึกษา: รศ. ดร.อาภาณี เหลืองนฤมิตชัย และ ดร. รัชนิกร พิลาสมบัติ

ในการศึกษางานวิจัยนี้ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาของบนตัวรองรับผสมระหว่างเหล็กออกไซด์และไททานเนียมที่อัตราส่วนอะตอมของเหล็กและไททานเนียม (0:1, 1:4, 1:1, 4:1 และ 1:0) ในปฏิกิริยาการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ในก๊าซไฮโดรเจนก่อนเข้าเซลล์เชื้อเพลิง ตัวเร่งปฏิกิริยาของบนตัวรองรับผสมระหว่างเหล็กออกไซด์และไททานเนียมถูกเตรียมด้วยวิธีการยัดเกาะควบคู่กับการตกผลึก (Deposition-precipitation) ซึ่งในองค์ประกอบของก๊าซที่ป้อนเข้าสู่ปฏิกิริยาประกอบด้วยก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 1 ก๊าซออกซิเจนร้อยละ 1 ก๊าซไฮโดรเจนร้อยละ 40 และปรับสมดุลโดยก๊าซฮีเลียม ตัวแปรที่ศึกษาที่มีอิทธิพลต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้แก่ สัดส่วนของตัวรองรับผสม อุณหภูมิที่ใช้ในการเผาเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ปริมาณของทองที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา รวมทั้งการปรับสถานะของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนใช้งาน หลังจากการศึกษาพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณทองร้อยละ 1 บนตัวรองรับผสมระหว่างเหล็กออกไซด์และไททานเนียมที่อัตราส่วนเหล็กและไททานเนียม (1:4) ให้ค่าการเปลี่ยนแปลงของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ 94.99 เปอร์เซ็นต์ และค่าการเลือกเกิดของออกซิเจนกับก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ 56.46 เปอร์เซ็นต์ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ซึ่งให้ค่าการเปลี่ยนแปลงของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาของบนตัวรองรับไททานเนียมและตัวเร่งปฏิกิริยาของบนตัวรองรับเหล็กออกไซด์ที่ทุกช่วงอุณหภูมิที่ศึกษา (40 ถึง 180 องศาเซลเซียส) ซึ่งการเติมเหล็กออกไซด์ลงบนตัวรองรับไททานเนียมสามารถเพิ่มอันตรกิริยาของตัวรองรับและส่งเสริมให้ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น

## 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, Thailand 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 Center of Excellence on Petrochemical and Materials Technology, Energy Policy and Planning office (EPPO), Ministry of Energy, and The National Research University Project of CHE and the Ratchadaphiseksomphot Endowment Fund (EN276B), Thailand for their support.

I am deeply indebted to my thesis advisors, Assoc. Prof. Apanee Luengnaruemitchai, and Dr. Ratchaneekorn Pilasombat 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. Pramoch Rangsunvigit and Asst. Prof. Sitthipong Pengpanich, for their detailed review, constructive criticism 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. Chinchanon Pojanavaraphan 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

	<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 THEORETICAL BACKGROUND AND LITERATURE REVIEW</b>	
2.1 Fuel Cells	3
2.1.1 Basic Principles of Fuel Cells	3
2.1.2 How a Fuel Cell Works	3
2.1.3 Fuel Cell Types and Potential Applications	4
2.1.4 Prospects of Proton Exchange Membrane Fuel Cell	7
2.2 Proton Exchange Membrane Fuel Cell	7
2.2.1 PEM Fuel Cell Basics	8
2.2.2 Problems to Overcome	9
2.3 Gas Clean-up	10
2.3.1 Water Gas Shift Reaction	10
2.3.2 Selective Oxidation of CO	11
2.3.3 Methanation	11
2.3.4 Membranes	11

<b>CHAPTER</b>	<b>PAGE</b>
2.4 Preferential Oxidation or Selective Oxidation of CO	12
2.5 Catalysis by gold	13
2.5.1 Physical and Chemical Properties of Gold	14
2.5.2 Potential Applications	16
2.6 Activity of Supported Gold Catalyst	17
2.6.1 Particle Size Effects	18
2.6.2 Nature of Active Sites in Gold Catalysis	20
2.6.3 Effect of Support	21
2.6.4 Preparation Methods	24
<b>III METHODOLOGY</b>	<b>27</b>
3.1 Materials	27
3.2 Equipment	27
3.3 Preparation of Catalyst and Support	30
3.3.1 Precipitation Method	30
3.3.2 Incipient-wetness Impregnation	30
3.3.3 Deposition-precipitation (DP) Method	30
3.4 Catalyst Characterization	31
3.4.1 BET Surface Area Measurement	31
3.4.2 X-ray Diffractometry (XRD)	33
3.4.3 Atomic Absorption Spectroscopy (AAS)	34
3.4.4 Transmission Electron Microscopy (TEM)	34
3.4.5 Temperature-Programmed Reduction (TPR)	35
3.4.6 UV-vis Spectrophotometry	35
3.5 Activity Measurement	36
3.6 Calculation	37
<b>IV RESULTS AND DISCUSSION</b>	<b>39</b>
4.1 Catalyst Characterization	39
4.1.1 Surface Properties	39

<b>CHAPTER</b>	<b>PAGE</b>
4.1.2 UV Measurement	41
4.1.3 TPR Measurement	45
4.1.4 TEM Result	50
4.1.5 XRD Patterns	54
4.1.6 FT-IR Measurement	57
4.2 Activity Measurement	59
4.2.1 Effect of Support Atomic Ratio	59
4.2.2 Effect of Calcination Temperature	61
4.2.3 Effect of Gold Loading	61
4.2.4 Effect of O <sub>2</sub> Pretreatment	64
4.2.5 Deactivation Test	66
4.2.5.1 Effect of H <sub>2</sub> O in the Feed Stream	66
4.2.5.2 Effect of CO <sub>2</sub> in the Feed Stream	66
4.2.5.3 Effect of Combination of CO <sub>2</sub> and H <sub>2</sub> O in Feed Stream	67
<b>V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS</b>	<b>68</b>
5.1 Conclusions	68
5.2 Recommendation	69
<b>REFERENCES</b>	<b>70</b>
<b>APPENDICES</b>	
<b>Appendix A</b> Calculation for support and catalyst preparation	78
<b>Appendix B</b> SEM-EDS of 1% Au/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> (1:4) calcined at 400 °C	81
<b>Appendix C</b> Particle size distribution bar graph of support in Au/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> (1:4) catalysts	83
<b>CURRICULUM VITAE</b>	<b>86</b>



**LIST OF TABLES**

<b>TABLE</b>		<b>PAGE</b>
2.1	Characteristics of major fuel cell types	5
2.2	The different fuel cells that have been realized and are currently in use and development	6
2.3	Physical properties of gold	15
2.4	Applications of gold-based catalysts	17
2.5	Summary of preparation techniques for Au catalyst	26
4.1	Physicochemical properties of the catalysts	40
B1	Composition of 1% Au/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> (1:4) catalyst	82

## LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
2.1	Basic working concepts of a fuel cell.	4
2.2	Schematic representation of the PEM fuel cell.	9
3.1	Schematic diagram flow of PROX process.	29
4.1	UV-vis DRS spectra of Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub> , and Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> supports.	42
4.2	UV-vis DRS spectra of supported Au catalyst samples.	42
4.3	UV-vis DRS spectra of 1% Au/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> (1:4) samples with different calcination temperatures.	43
4.4	UV-vis DRS spectra of Au/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> (1:4) samples with different Au loadings.	44
4.5	H <sub>2</sub> -TPR profiles for Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> supports with different atomic ratios.	45
4.6	H <sub>2</sub> -TPR profiles for all catalyst sample with 1% gold loading.	46
4.7	H <sub>2</sub> -TPR profiles for 1% Au/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> (1:4) catalysts with different calcination temperatures.	48
4.8	H <sub>2</sub> -TPR profiles for Au/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> (1:4) catalysts with different Au loadings.	49
4.9	TEM images of 1% Au/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> (1:4) catalysts; a) calcined at 200 °C, b) calcined at 300 °C, and c) calcined at 400 °C.	52
4.10	TEM images of Au/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> (1:4) calcined at 400 °C with different gold loadings; a) 3%, and b) 5 wt%	53
4.11	TEM images of 1% Au/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> (1:4) calcined at 400 °C with O <sub>2</sub> pretreatment at 200 °C for 2 h.	54

<b>FIGURE</b>	<b>PAGE</b>
4.12 XRD patterns of: (a) 1% Au/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; (b) 1% Au/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> (4:1); (c) 1% Au/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> (1:1); (d) 1% Au/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> (1:4); (e) 1% Au/TiO <sub>2</sub> .	55
4.13 XRD patterns of 1% Au/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> (1:4) catalysts with different calcination temperatures: (a) calcined at 200 °C; (b) calcined at 300 °C; (c) calcined at 400 °C.	56
4.14 XRD patterns of Au/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> (1:4) catalysts with different gold loadings: (a) 1 wt%; (b) 3 wt%; (c) 5 wt%	57
4.15 FTIR spectra of 1% Au/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> (1:4) catalysts: (a) fresh catalyst; (b) spent catalyst.	58
4.16 CO conversion and selectivity as a function of reaction temperature for PROX reaction over 1% Au/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> catalysts with various atomic ratios of Fe/Ti.	60
4.17 Effect of calcination temperature on CO conversion and PROX selectivity over 1% Au/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> catalysts.	62
4.18 Effect of gold loading on CO conversion and PROX selectivity over Au/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> (1:4) catalysts.	63
4.19 CO conversion and PROX selectivity as a function of reaction temperature for PROX reaction over 1% Au/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> (1:4) catalyst pretreated with oxygen.	65
4.20 Deactivation test of 1% Au/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> (1:4) catalyst calcined at 400 °C.	67
B1 SEM-EDS of 1% Au/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> (1:4): (a) SEM image of 1 % Au/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> (1:4), (b) mapping of Ti, (c) mapping of Ti, (d) mapping of Fe, and (d) mapping of Au.	81
B2 Composition of 1% Au/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> (1:4) catalyst.	82
C1 Particle size distribution bar graph of support in 1% Au/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> (1:4) catalysts; a) calcined at 200 °C, b) calcined at 300 °C, and c) calcined at 400 °C.	84

<b>FIGURE</b>	<b>PAGE</b>
C2 Particle size distribution bar graph of support in 1% Au/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> (1:4); calcined at 400 °C with different gold loadings; a) 3%, and b) 5 wt%.	85
C3 Particle size distribution bar graph of support in 1% Au/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> (1:4) catalysts calcined at 400 °C with O <sub>2</sub> pretreatment at 200 °C for 2 h.	85