

**CATALYTIC ACTIVITY OF GOLD-DOPED OXIDES
FOR CO AND CH₃OH OXIDATION**

Mr. Norsit Sitthiwechvijit

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,
and Case Western Reserve University

2001

ISBN 974-13-0679-2

Thesis Title : Catalytic Activity of Gold-doped Oxides
by CO and CH₃OH Oxidation
By : Norsit Sitthiwechvijit
Program : Petrochemical Technology
Thesis Advisors : Prof. Johannes Schwank
Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej
Mr. Piya Ouraipryvan

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

K. Bunyakit
..... College Director
(Assoc. Prof. Kunchana Bunyakit)

Thesis Committee:

Johannes Schwank
.....
(Prof. Johannes Schwank)

Sumaeth Chavadej
.....
(Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej)

Piya Ouraipryvan
.....
(Mr. Piya Ouraipryvan)

B. Kitiyanan
.....
(Dr. Boonyarach Kitiyanan)

บทคัดย่อ

นรสิทธิ์ สิทธิเวชวิจิตร : การศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ที่เดิม
 ทงจากปฏิกิริยาการเผาไหม้ของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์และเมทานอล (Catalytic Activity of
 Gold-doped Oxide Catalysts for CO and CH₃OH Oxidation) อ. ที่ปรึกษา : ศ. โยฮันเนส ชเวงค์
 รศ. สุเมธ ชวเดช และ อ. ปิยะ อุไรไพรวัน 46 หน้า ISBN 974-13-0679-2

วัตถุประสงค์ของงานวิจัยนี้คือ การศึกษาผลของวัสดุฐานโลหะออกไซด์สองชนิด ได้แก่
 อิตเรียมออกไซด์ (Yttrium oxide: Y₂O₃) และนิกเกิลออกไซด์ (Nickel oxide: NiO) ที่มีต่อ
 ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาของ ตัวเร่งปฏิกิริยาทองปริมาณ 0.12% สำหรับปฏิกิริยา
 ออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์และเมทานอล ในการศึกษาที่ถูกเตรียมขึ้นด้วยวิธีการ
 ตกตะกอนร่วม(Co-precipitation) พื้นที่ผิวและขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาทอง 0.12% บน
 อิตเรียมออกไซด์ลดลงเมื่ออุณหภูมิในการเผาเพิ่มขึ้นจาก 300 ถึง 400 องศาเซลเซียส แต่พื้นที่ผิว
 และขนาดของผลึกกลับลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นสูงกว่า 500 องศาเซลเซียส จากผลการศึกษา
 TGA และ XRD ยืนยันว่าที่อุณหภูมิการเผาต่ำกว่า 300 องศาเซลเซียส สารประกอบอิตเรียม
 ออกไซด์อยู่ในรูปของ อิตเรียมไฮดรอกไซด์ (Yttrium hydroxide Y(OH)₃) และที่ 400 องศา
 เซลเซียส0 เป็น อิตเรียมออกไซด์ไฮดรอกไซด์ (Yttrium oxide hydroxide YOOH) และสุดท้ายเมื่อ
 อุณหภูมิสูงถึง 600 องศาเซลเซียส จะอยู่ในรูปของ อิตเรียมออกไซด์ (Yttrium oxide Y₂O₃) ทั้งหมด
 ตัวเร่งปฏิกิริยาทอง 0.12% บนอิตเรียมออกไซด์ ที่ถูกเผาใหม่ที่อุณหภูมิสูงที่ 500 องศาเซลเซียส
 ได้ถูกนำมาศึกษาด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์และเมทานอล อุณหภูมิสำหรับ
 การออกซิเดชันที่สมบูรณ์ของคาร์บอนไดออกไซด์บน Au/NiO และ Au/Y₂O₃ อยู่ที่ 250 และ 325
 องศาเซลเซียส ตามลำดับ อุณหภูมิออกซิเดชันสำหรับลดปริมาณคาร์บอนมอนอกไซด์ไปครึ่งหนึ่ง
 นั้นเท่ากับ 185 และ 265 องศาเซลเซียส บน Au/NiO และ Au/Y₂O₃ ตามลำดับ ส่วนอุณหภูมิ
 ออกซิเดชันที่สมบูรณ์ของเมทานอลของสองตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าเท่ากันที่ 250 องศาเซลเซียส
 อุณหภูมิออกซิเดชันสำหรับการลดปริมาณเมทานอลไปครึ่งหนึ่งเท่ากับ 206 และ 211 องศา
 เซลเซียส บน Au/NiO และ Au/Y₂O₃ ตามลำดับ โดยสรุปแล้ว Au/Y₂O₃ มีประสิทธิภาพในการ
 ออกซิไดซ์เมทานอลได้ดีพอๆกับ Au/NiO อย่างเห็นได้ชัด แต่ในการออกซิไดซ์
 คาร์บอนมอนอกไซด์นั้น Au/NiO ให้ประสิทธิภาพที่ดีกว่า ที่น่าสนใจคือ อิตเรียมออกไซด์
 ไฮดรอกไซด์ (YOOH) ที่ได้จากการเผาในช่วง 400-500 องศาเซลเซียส ให้ประสิทธิภาพสูงสุดแก่
 ทองในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์

ABSTRACT

4271013063: PETROCHEMICAL TECHNOLOGY PROGRAM

Norsit Sitthiwechvijit: Catalytic Activity of Gold-doped Oxides for CO and CH₃OH Oxidation. Thesis Advisors: Prof. Johannes Schwank, Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej and Mr. Piya

Ouraipryvan, 46 pp, ISBN 974-13-0679-2

Keywords: Gold catalysts/ Catalyst supports/ CO oxidation/ CH₃OH oxidation

The objective of this study was to investigate the effect of two metal oxide supports, yttrium oxide and nickel oxide, on the catalytic activity of gold for CO and CH₃OH oxidations. In this study, 0.12% gold catalysts on these two supports were prepared by co-precipitation method. For 0.12% Au/Y₂O₃, both surface area and crystalline size decreased when calcination temperature increased from 300°C to 400°C. However, the surface area and crystalline size increased with increasing calcination temperature beyond 500°C. From the TGA and XRD results, it confirmed that yttrium hydroxide (Y(OH)₃) was formed at the calcination temperature below 300°C. When it is calcined at 400°C, yttrium hydroxide was transformed to yttrium oxide hydroxide (YOOH). Finally, if calcination temperature was raised to 600°C, yttrium oxide hydroxide was completely transformed to yttrium oxide (Y₂O₃). 0.12% Au/Y₂O₃ catalyst calcined at 500°C was used for both CO and CH₃OH oxidation studies. For complete CO oxidation, it was required that the reaction temperatures should exceed 250°C and 325°C on Au/NiO and Au/Y₂O₃, respectively. The light-off temperatures for CO oxidation were 185°C on Au/NiO and 265°C on Au/Y₂O₃. For complete CH₃OH oxidation, the reaction temperatures of both catalysts were the same at 250°C. The light-off temperatures of Au/NiO and Au/Y₂O₃ for CH₃OH oxidation were 206°C and

211°C, respectively. Conclusively, Au/Y₂O₃ obviously exhibited the same activity as that of Au/NiO for CH₃OH oxidation while Au/NiO gave the higher activity for CO oxidation. Interestingly, gold loaded on yttrium hydroxide oxide (YOOH) obtained at the calcination temperature ranging 400-500°C gave the highest catalytic activity of gold for CO oxidation.

ACKNOWLEDGEMENTS

This Thesis work was carried out at the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, with the academic partnership among University of Michigan, University of Oklahoma, and Case Western Reserve University during the years 1999-2001. The scholarship from this college throughout my study is gratefully acknowledged.

I am very grateful to Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej and Mr. Piya Ouraipryvan for entrusting me with this challenging topic, supporting my work over the year, and especially giving me the uncountable things beyond their duty as well as providing the financial. To my US advisor, Prof. Johannes Schwank, I extend my gratitude for providing me with this priceless project as well as the constructive criticism and valuable suggestions.

I greatly appreciate Dr. Masatake Haruta of Osaka National Research Institute, Dr. David T. Thompson, Dr. Dénes Horváth and Dr. László Guzzi of Institute of Isotope and Surface chemistry for giving me their paper reprints. I would like also to thank Mr. Siriphong Rojluechai and Mr. Pakornphant Chantaraviton, Ph.D. students of the Petroleum and Petrochemical College, who gave me a lot of helpful advice and technical knowledge.

I wish to extend my thanks to all worthy friends, especially my good friends, Mr. Titipong Issariyakol and Mr. Chaiyapat Pisuntornsug, who willingly gave me warm supports and assistance.

And above all, my greatest debt of gratitude lines with all the members in my family who have filled my life with daily love and endless encouragement, making the frustration from my extended research effort easier to handle. And vice versa, it is surely my family who are most grateful that this research work is finally completed.

TABLE OF CONTENTS

	PAGE
Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	v
Acknowledgements	vi
Table of Contents	vii
List of Tables	x
List of Figures	xi
 CHAPTER	
I	
INTRODUCTION	1
 II	
LITERATURE SURVEY	3
2.1 Chemical and Physical Properties of gold	3
2.2 Preparation of Active Gold Catalysts	4
2.2.1 Impregnation	4
2.2.2 Coprecipitation	4
2.2.3 Deposition-Precipitation	5
2.3 Chemisorption on Gold Surfaces and Gold Catalysts	6
2.4 Oxidation of Carbon Monoxide	7
2.5 Oxidation of Methanol	9
2.6 Yttrium Oxide Catalyst	10

CHAPTER		PAGE
III	EXPERIMENTAL	11
	3.1 Materials	11
	3.1.1 Chemicals for Catalyst Preparation	11
	3.1.2 Reactants for Oxidation Experiment	11
	3.1.3 Gases for Oxidation Experiment	12
	3.2 Catalyst Preparation	12
	3.3 Catalyst Characterization	12
	3.3.1 Atomic Absorption Spectroscopy (AAS)	13
	3.3.2 BET Surface Area Measurement	13
	3.3.3 X-ray Diffraction (XRD)	15
	3.3.4 Thermalgravimetric Analysis (TGA)	16
	3.4 Study of Carbon Monoxide and Methanol Oxidation Reactions	16
	3.4.1 Equipment Setup	16
	3.4.2 Oxidation Experiment Procedure	19
IV	RESULTS AND DISCUSSION	20
	4.1 Catalyst Characterization	20
	4.1.1 Actual Gold Loadings of Prepared Catalysts	20
	4.1.2 The BET Surface Areas of Prepared Catalysts	21
	4.1.3 X-ray Diffraction Patterns	23
	4.1.4 Results of Thermalgravimetric Analysis (TGA)	25
	4.2 Catalytic Activity of Prepared Gold Catalysts	26
	4.2.1 Carbon Monoxide Oxidation	26
	4.2.1.1 The Effect of Calcination Temperature	26
	4.2.1.2 The Effect of Gold Loading	27

CHAPTER		PAGE
	4.2.1.3 The Effect of Reaction Temperature on CO Oxidation	29
	4.2.2 Methanol Oxidation	32
V	CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	37
	5.1 Conclusions	37
	5.2 Recommendations	38
	REFERENCES	39
	APPENDIX	42
	CURRICULUM VITAE	46

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
4.1	The actual amounts of gold loading in all prepared catalysts	20
4.2	The BET surface areas of NiO, Y ₂ O ₃ , 0.12% Au/NiO and 0.12% Au/Y ₂ O ₃ catalysts prepared by co-precipitation method	22
4.3	The effect of calcination temperatures of 0.12% Au/Y ₂ O ₃ on carbon monoxide oxidation at 1%CO in air with SV = 2.1×10 ⁴ ml/h g _{cat} .	27
4.4	Effect of gold loading on NiO and Y ₂ O ₃ , calcined at 500°C on carbon monoxide oxidation at 1%CO in air with SV = 2.1×10 ⁴ ml/h g _{cat} .	28

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
3.1 Schematic diagram of the experimental setup for carbon monoxide oxidation	17
3.2 Schematic diagram of the experimental setup for methanol oxidation	18
4.1 BET surface areas of 0.12% Au/Y ₂ O ₃ at different calcination temperatures	22
4.2 XRD patterns of series of 0.12% Au/Y ₂ O ₃ having different calcination temperatures	23
4.3 Crystalline sizes of 0.12% Au/Y ₂ O ₃ at different calcination temperatures	24
4.4 TGA profile of the 0.12% Au/Y ₂ O ₃ : (a) weight loss, and (b) differential weight loss	25
4.5 Carbon monoxide conversion as a function of time on 0.12% Au/NiO at different oxidation temperatures, using 1%CO in air with SV = 2.1×10 ⁴ ml/h g _{cat} .	30
4.6 Carbon monoxide conversion as a function of time on 0.12% Au/Y ₂ O ₃ at different oxidation temperatures, using 1%CO in air with SV = 2.1×10 ⁴ ml/h g _{cat} .	30
4.7 Carbon monoxide conversion as a function of reaction temperature on 0.12% Au/NiO and 0.12% Au/Y ₂ O ₃ using 1%CO in air with SV = 2.1×10 ⁴ ml/h g _{cat} .	33
4.8 Arrhenius plots for 0.12% Au/NiO and 0.12% Au/Y ₂ O ₃ , using 1%CO in air with SV = 2.1×10 ⁴ ml/h g _{cat} .	33

FIGURE	PAGE
4.9 Methanol conversion as a function of time on 0.12% Au/NiO at different oxidation temperatures using 5,000 ppm of methanol with $SV = 2.1 \times 10^4$ ml/h g_{cat} .	34
4.10 Methanol conversion as a function of time on 0.12% Au/Y ₂ O ₃ at different oxidation temperatures using 5,000 ppm of methanol with $SV = 2.1 \times 10^4$ ml/h g_{cat} .	34
4.11 Methanol conversion as a function of reaction temperature 0.12% Au/NiO and 0.12% Au/Y ₂ O ₃ using 5,000 ppm of methanol with $SV = 2.1 \times 10^4$ ml/h g_{cat} .	35