

**LOW TEMPERATURE CO OXIDATION BY SUPPORTED
GOLD AND SILVER CATALYSTS**

Ms. Jiraporn Leerat

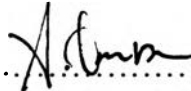
A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University
in Academic Partnership with
The University of Michigan, The University of Oklahoma
and Case Western Reserve University

1998

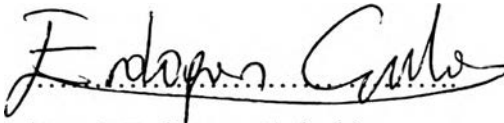
ISBN 974-638-499-6

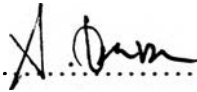
Thesis Title : Low Temperature CO Oxidation by Supported
Gold and Silver Catalysts
By : Ms. Jiraporn Leerat
Program : Petrochemical Technology
Thesis Advisors : Prof. Erdogan Gulari
Prof. Somchai Osuwan

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


..... Director of the College
(Prof. Somchai Osuwan)

Thesis Committee


.....
(Prof. Erdogan Gulari)


.....
(Prof. Somchai Osuwan)


.....
(Dr. Sumaeth Chavadej)

ABSTRACT

##961006 : PETROCHEMICAL TECHNOLOGY PROGRAM

KEY WORDS : Low Temperature / CO Oxidation / Supported Catalyst /
Composite Oxide

Jiraporn Leerat : Low Temperature CO Oxidation by Supported Gold and Silver Catalysts. Thesis Advisors : Prof. Erdogan Gulari and Prof. Somchai Osuwan, 62 pp. ISBN 974-638-499-6

The low temperature carbon monoxide oxidation on supported gold and silver catalysts were developed in an effort to reduce air pollution primarily caused by the exhaust gases from automobile emission. Several types of supported gold and silver catalysts were synthesized by coprecipitation technique. The temperature of 50% conversion ($T_{1/2}$) was employed to characterize the activity of catalyst. Mn-Co composite oxide was found to be the most active support. The test for CO oxidation activity with low concentrations of CO at 40, 50, and 60°C was conducted to observe the deactivation behavior of catalysts. Catalytic activity was also measured with different space velocities. Both gold and silver catalysts were very active sustaining nearly 100% CO conversion at 60°C with negligible decay in activity. The deactivated catalysts were regenerated by regeneration treatments to recover the activity. In addition, both fresh and deactivated catalysts were characterized by BET, XRD, CHNS, TGA, and TEM.

บทคัดย่อ

จิราพร สิริรัตน์ : ปฏิกริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ ที่อุณหภูมิต่ำด้วยตัวเร่งปฏิกริยาทองและเงินบนตัวรองรับ (Ambient Temperature CO Oxidation by Supported Gold and Silver Catalysts) อ.ที่ปรึกษา : ศ. เออร์โดแกน กุลาริ (Prof. Erdogan Gulari) และ ศ.ดร. สมชาย โอสุวรรณ 62 หน้า ISBN 974-638-499-6

ตัวเร่งปฏิกริยาออกซิเดชันทองและเงินบนตัวรองรับของคาร์บอนมอนอกไซด์ที่อุณหภูมิต่ำถูกพัฒนาขึ้นเพื่อใช้ในการลดมลพิษในอากาศ ซึ่งมีสาเหตุพื้นฐานมาจากการปล่อยก๊าซพิษจากท่อไอเสีย ตัวเร่งปฏิกริยาทองและเงินบนตัวรองรับหลายชนิดถูกสังเคราะห์ขึ้นด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม โดยใช้อุณหภูมิที่เกิดการเปลี่ยนแปลงปฏิกริยา 50 เปอร์เซ็นต์ เป็นตัวบ่งชี้ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกริยา พบว่าตัวรองรับแมงกานีส-โคบอลต์ออกไซด์ผสมเป็นตัวรองรับที่ดีที่สุด มีการทดสอบความว่องไวของปฏิกริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ ที่สภาวะความเข้มข้นคาร์บอนมอนอกไซด์ต่ำ ที่อุณหภูมิ 40 50 และ 60 องศาเซลเซียส โดยใช้ความเร็วเชิงสเปซ (space velocity) ต่าง ๆ กัน เพื่อสำรวจพฤติกรรมและการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกริยา พบว่าตัวเร่งปฏิกริยาทั้งทองและเงินมีความว่องไวสูง สามารถรักษาระดับการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนมอนอกไซด์ได้เกือบประมาณ 100 เปอร์เซ็นต์ ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส โดยเกือบจะไม่มีอาการเสื่อมสภาพเลย ตัวเร่งปฏิกริยาที่เสื่อมสภาพแล้วถูกปรับสภาพด้วยวิธีต่าง ๆ เพื่อฟื้นฟูสภาพความว่องไว นอกจากนี้ ได้ทดสอบคุณลักษณะตัวเร่งปฏิกริยาที่ถูกใช้แล้วและที่ยังไม่ได้ใช้ ถูกวิเคราะห์คุณลักษณะด้วยการวัดพื้นที่ผิว การวิเคราะห์รูปผลึก การวิเคราะห์ชนิดของธาตุ การวิเคราะห์เชิงความร้อน และการส่องกล้องขยายขนาด

ACKNOWLEDGMENTS

This work gave me a very memorable and enjoyable experience. This thesis could not have been possible without the assistance of the following individuals and organizations.

I would like to express my deep gratitude to Prof. Erdogan Gulari who took much care in guiding and assisting me devotedly and enthusiastically from the beginning to the end of this work. I greatly appreciate to Prof. Somchai Osuwan who gave invaluable comments and constant encouragement throughout my graduated work.

I sincerely exhibit my appreciation to all professors who guided me through their courses establishing the knowledge base I used in this work. I am indebted to the Petroleum and Petrochemical College for the financial support in my research and all of staff for their assistance.

I am most obliged to the National Science and Technology Development Agency for sponsoring my Master's Degree tuition for two academic years.

I wish to thank Mr. Sophon Butamjai and Ms. Apanee Leungnaruemitchai for their hospitality, useful suggestions and experimental techniques. I also reveal my appreciation to all of my friends for their friendly help, creative suggestions and encouragement.

Finally, I would like to express my greatest gratefulness to my father, mother and brother whose eternal love, concern, encouragement and understanding play the greatest role in my success.

TABLE OF CONTENTS

	PAGE
Title Page	i
Abstract	iii
Acknowledgments	v
List of Tables	viii
List of Figures	ix
 CHAPTER	
I INTRODUCTION	
1.1 Introduction	1
1.2 Research Objectives	4
 II LITERATURE SURVEY	 5
 III EXPERIMENTAL SECTION	
3.1 Materials	10
3.1.1 Gases	10
3.1.2 Chemicals	10
3.2 Equipment	11
3.2.1 Gas Blending System	11
3.2.2 Catalytic Reactor	12
3.2.3 Analytical Instrumentation	12
3.3 Catalyst Preparation	14
3.3.1 Dried Catalyst	14

CHAPTER	PAGE
3.3.2 Pretreated Catalyst	15
3.4 Catalyst Characterization	16
3.4.1 BET Surface Area Measurement (BET)	16
3.4.2 X-ray Diffraction (XRD)	16
3.4.3 Elemental Analysis (CHNS)	17
3.4.4 Thermal Gravimetric Analysis (TGA)	17
3.4.5 Transmission Electron Microscopy (TEM)	18
3.5 Methodology	18
3.5.1 Temperature for 50% Conversion ($T_{1/2}$) Test	18
3.5.2 Deactivation Test	19
3.5.3 Regeneration Test	19
3.5.4 Effect of CO ₂ Study	20
IV RESULTS AND DISCUSSION	
4.1 Temperature for 50% Conversion ($T_{1/2}$) Test	21
4.2 Deactivation Test	25
4.3 Regeneration Test	34
4.4 Effect of CO ₂ Study	40
4.5 Catalyst Characterization	44
V CONCLUSIONS	58
5.1 Conclusions	58
5.2 Recommendation	58
REFERENCES	59
CURRICULUM VITAE	62

LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
3.1 The composition of catalysts	14
3.2 The catalysts used for temperature for 50% conversion test	19
4.1 Temperature for 50% conversion	24
4.2 BET surface area (m ² /g) of catalysts	24
4.3 Average pore radius of catalysts	25
4.4 Comparison of the surface area of 0.1%Ag-Mn-Co at various conditions	45
4.5 Comparison of the surface area of 0.1%Au-Mn-Co at various conditions	45
4.6 Comparison of the surface area of Mn-Co at various conditions	45
4.7 Phase identification of catalysts	46
4.8 Comparison of amount of carbon on the catalyst	54

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
3.1	The schematic of diagram of experimental equipment	13
4.1	Temperature and CO conversion of silver catalysts	22
4.2	Temperature and CO conversion of gold catalysts	23
4.3	Deactivation test of 0.1%Ag-Mn-Co at 60°C	26
4.4	Deactivation test of 0.1%Au-Mn-Co at 60°C	27
4.5	Deactivation test of 0.3 g 0.1%Ag-Mn-Co at 60°C	29
4.6	Deactivation test of 0.2 g catalyst at different temperatures	30
4.7	Deactivation test of 0.2 g 0.1%Au-Mn-Co at different temperatures	32
4.8	Deactivation test of 0.1 g catalyst at 50°C	33
4.9	Oxidation regeneration test of 0.1%Au-Mn-Co at 50°C	35
4.10	Oxidation regeneration test of 0.1%Ag-Mn-Co at 50°C	36
4.11	Reduction regeneration test of 0.1%Ag-Mn-Co at 50°C	38
4.12	Reduction regeneration test of 0.1%Au-Mn-Co at 50°C	39
4.13	Effect of CO ₂ on 0.1%Ag-Mn-Co at 50°C	42
4.14	Effect of CO ₂ on 0.1%Au-Mn-Co at 50°C	43
4.15	X-ray spectra of 0.1%Ag-Mn-Co	47
4.16	X-ray spectra of 0.1%Au-Mn-Co	48
4.17	X-ray spectra of oxidation regenerated 0.1%Ag-Mn-Co	50
4.18	X-ray spectra of oxidation regenerated 0.1%Au-Mn-Co	51
4.19	X-ray spectra of reduction regenerated 0.1%Ag-Mn-Co	52
4.20	X-ray spectra of reduction regenerated 0.1%Au-Mn-Co	53

FIGURE	PAGE
4.21 Thermogram of Mn-Co supported catalyst under nitrogen environment	55
4.22 TEM micrograph of fresh 0.1%Ag-Mn-Co (Magnification : x 100K)	56
4.23 TEM micrograph of fresh 0.1%Au-Mn-Co (Magnification : x 100K)	57