

ACTIVITY STUDY OF METAL LOADED ZEOLITES

Alisa Koovimol

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

2015

Thesis Title: Activity Study of Metal Loaded Zeolites

By: Alisa Koovimol

Program: Polymer Science

Thesis Advisors: Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit

Assoc. Prof. Apanee Luengnaruemitchai

Asst. Prof. Thanyalak Chaisuwan


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. Sujitra Wongkasemjit)



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



.....
(Asst. Prof. Thanyalak Chaisuwan)



.....
(Asst. Prof. Manit Nithithanakul)



.....
(Asst. Prof. Bussarin Ksapabutr)

ABSTRACT

5672002063: Alisa Koovimol: Activity Study of Metal Loaded Zeolites.

Thesis Advisors: Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit, Assoc. Prof.

Apanee Luengnatruemitchai, and Assist. Prof. Thanyalak Chaisuwan

45 pp.

Keywords: Zeolite/ Microporous/ Carbon monoxide oxidation

Carbon monoxide oxidation (CO oxidation) was used to reduce the amount of CO that is poison to the proton exchange membrane (PEM) fuel cells by using zeolite-A loading gold and platinum, as catalyst. The catalysts were successfully synthesized by using fumed silica, aluminium hydroxide, and various types of alkaline species, namely lithium (Li), sodium (Na), and potassium (K) hydroxides, via sol-gel process and microwave heating technique. After loading with different types of metal via impregnation method, Na-A zeolite loading platinum showed higher CO conversion than gold loaded Na-A zeolite. The highest conversions of platinum and gold loadings were 100 and 26%, respectively. In addition, all of the alkaline-A zeolites showed slightly different conversion for CO oxidation and reached 100% at 240 °C. Moreover, the conversion for PROX reaction was lower than that for the CO oxidation. It reached the highest conversion of 89% at 240 °C and dropped at higher temperature.

บทคัดย่อ

อภิญญา คู่วิมล: การศึกษาความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาของซีโอไลต์ที่เติมโลหะ (Activity Study of Metal Loaded Zeolites) อาจารย์ที่ปรึกษา: รศ.ดร. สุจิตรา วงศ์เกษมจิตต์ รศ.ดร. อาภาณี เหลืองนฤมิตชัย และ ผศ.ดร. ธัญลักษณ์ ฉายสุวรรณ 45 หน้า

ปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ถูกใช้ในการลดปริมาณคาร์บอนมอนอกไซด์ ซึ่งเป็นสารพิษในแผ่นเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเชื้อเพลิงเปลี่ยนโปรตอนโดยใช้ซีโอไลต์ที่เติมทอง และแพลทินัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งสังเคราะห์จากฟุ่มซิลิกา อะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ และอัลคาไลน์หลากหลายชนิด ได้แก่ ลิเทียมไฮดรอกไซด์ โซเดียมไฮดรอกไซด์ และโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ โดยผ่านกระบวนการ โซล-เจล และวิธีการให้ความร้อนด้วยไมโครเวฟ หลังจากเติมทองและแพลทินัมด้วยวิธี impregnation โซเดียมเอซีโอไลต์ที่เติมแพลทินัมสามารถเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ได้มากกว่าโซเดียมเอซีโอไลต์ที่เติมทอง โดยเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ได้สูงสุดถึง 100% ขณะที่โซเดียมเอซีโอไลต์ที่เติมทองสามารถเปลี่ยนได้แค่ 26% ชนิดอัลคาไลน์ที่ศึกษามีความสามารถในการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ไม่แตกต่างกันมากนัก ซึ่งเปลี่ยนได้ถึง 100% ที่อุณหภูมิ 240 องศาเซลเซียส นอกจากนี้ ปฏิกิริยา PROX เปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ได้น้อยกว่าปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ โดยสามารถกำจัดคาร์บอนมอนอกไซด์ได้สูงสุดที่ 89% ที่อุณหภูมิ 240 องศาเซลเซียส และค่านี้นี้ลดลงที่อุณหภูมิสูงขึ้น

ACKNOWLEDGEMENTS

This work would not have been successful without the assistance of following funding for financial supports.

- The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University
- The Center of Excellence on Petrochemical and Materials Technology, Thailand

Finally, I would like to take this opportunity to thank my advisors, PPC, Ph.D. students, all my PPC friends, and my family for their helpful assistance, cheerfulness, good suggestions, and encouragement. I had the most enjoyable time working with all of them.

TABLE OF CONTENTS

	PAGE
Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	iv
Acknowledgements	v
Table of Contents	vi
List of Tables	viii
List of Figures	ix
CHAPTER	
I INTRODUCTION	1
II THEORETICAL BACKGROUND AND LITERATURE	
REVIEW	3
2.1 Zeolites	3
2.1.1 Properties of Zeolites	4
2.1.2 Na-A Type Zeolite	7
2.1.3 Li-A Type Zeolite	8
2.1.4 K-A Type Zeolite	10
2.2 Carbon Monoxide Oxidation (CO Oxidation)	11
III EXPERIMENTAL	14
3.1 Materials	14
3.2 A-type Zeolite Synthesize	14
3.2.1 Synthesize of Li-A Zeolite	14
3.2.2 Synthesize of Na-A Zeolite	14
3.2.3 Synthesize of K-A Zeolite	15
3.3 Catalyst Preparation	15

CHAPTER	PAGE
3.4 Catalyst Characterization	15
3.5 Activity Measurement	16
IV ACTIVITY STUDY OF METAL LOADED ZEOLITES	17
4.1 Abstract	17
4.2 Introduction	18
4.3 Experimental	19
4.3.1 Materials	19
4.3.2 A-type Zeolite Synthesize	19
4.3.3 Catalyst Preparation	20
4.3.4 Catalyst Characterization	20
4.3.4 Activity Measurement	20
4.4 Results and Discussion	21
4.4.1 Characterization of Zeolites	21
4.3.2 Characterization of Catalysts	21
4.3.3 Activity Measurement	23
4.5 Conclusions	24
4.6 Acknowledgements	24
4.7 References	25
V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	41
5.1 Conclusions	41
5.2 Recommendations	41
REFERENCES	42
CURRICULUM VITAE	45

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
4.1	Platinum loading by using different types of support	28
4.2	% crystallinity of zeolites	28

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 Primary building unit of zeolite.	3
2.2 Secondary building unit of zeolite.	4
2.3 Type of different cages in zeolites.	4
2.4 Acidity of zeolite in an equilibrium state.	5
2.5 Reactant selectivity.	5
2.6 Transition state selectivity.	6
2.7 Product selectivity.	6
2.8 Unit cell structure and crystal morphology of Na-A zeolite synthesized using $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:3\text{Na}_2\text{O}:410\text{H}_2\text{O}$ at 110°C for 180 min.	7
2.9 Spectra of Na-A zeolite synthesized from $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:3\text{Na}_2\text{O}:410\text{H}_2\text{O}$ at 110°C for 180 min in NaOH.	8
2.10 Unit cell structure and crystal morphology of EDI and ABW products.	9
2.11 XRD spectra of (a) EDI and (b) ABW products synthesized from $\text{SiO}_2:0.5\text{Al}_2\text{O}_3:3\text{Li}_2\text{O}:410\text{H}_2\text{O}$ at 110°C for 180 min.	9
2.12 Crystal morphology of K-A zeolite synthesized using $\text{SiO}_2:0.1\text{Al}_2\text{O}_3:3\text{K}_2\text{O}:410\text{H}_2\text{O}$ at 150°C for 300 min.	10
2.13 XRD spectra of K-A zeolite (PCC-ZM-1) synthesized from $\text{SiO}_2:0.1\text{Al}_2\text{O}_3:3\text{K}_2\text{O}:410\text{H}_2\text{O}$ at 150°C for 300 min.	11
4.1 XRD spectra of Li-A zeolite and calcined Li-A zeolite 550°C .	29
4.2 XRD spectra of Na-A zeolite and calcined Na-A zeolite 550°C .	30
4.3 XRD spectra of K-A zeolite and calcined K-A zeolite 550°C .	31

FIGURE		PAGE
4.4	SEM micrographs of synthesized Li-A, Na-A, and K-A zeolites.	32
4.5	XRD spectra of calcined unloaded at 550 °C and calcined gold loaded Na-A zeolite at 500°C.	33
4.6	XRD spectra of calcined unloaded at 550 °C and calcined platinum loaded Na-A zeolite at 500°C.	34
4.7	XRD spectra of calcined unloaded at 550 °C and calcined platinum loaded Li-A zeolite at 500°C.	35
4.8	XRD spectra of calcined unloaded at 550°C and calcined platinum loaded K-A zeolite at 500°C.	36
4.9	TEM micrographs of calcined platinum loaded Na-A zeolite at 500°C with magnification of 10000x and 20000x.	37
4.10	CO conversion of platinum and gold loaded Na-A zeolite.	38
4.11	CO conversion of platinum loaded Li-A, Na-A, and K-A zeolite.	39
4.12	CO conversion of CO oxidation and PROX reaction using platinum loaded Na-a zeolite as catalyst.	40