

การกำจัดแก๊สเสียโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาดีครยนต์



นางสาว พรรณี อัสวพิชยนต์

วิทยานิพนธ์เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย


พ.ศ. 2538

ISBN 974-632-086-6

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

I16๗๐๐๙๘3

REMOVAL OF EXHAUST GASES VIA AUTOCATALYSTS



Miss Pannee Asavapitchyont

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Engineering

Department of Chemical Engineering

Graduate School

Chulalongkorn University

1995

ISBN 974-632-086-6

Copyright of the Graduate School, Chulalongkorn University



Thesis Title Removal of exhaust gases via autocatalysts
By Pannee Asavapitchyont
Department Chemical Engineering
Thesis Advisor Professor Piyasan Praserthdam, Dr. Ing.
Co-advisor Suphot Phatanasri, Dr. Eng.

Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of
the Requirements for the Master's Degree

Santi Thoongsuwan

..... Dean of Graduate School

(Associate Professor Santi Thoongsuwan, Ph.D.)

Thesis Committee

C. Muangpoh

..... Chairman

(Associate Professor Chirakarn Muangpoh, Dr. Ing.)

Piy- Praserthdam

..... Thesis Advisor

(Professor Piyasan Praserthdam, Dr. Ing.)

S. Phatanasri

..... Thesis Co-Advisor

(Suphot Phatanasri, Dr. Eng.)

Vichitra Chongvisal

..... Member

(Assistant Professor Vichitra Chongvisal, Ph.D.)

C416476 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEY WORD: EXHAUST GASES / AUTOCATALYTIC CONVERTER

PANNEE ASAVAPITCHYONT : REMOVAL OF EXHAUST GASES VIA AUTOCATALYSTS,
THESIS ADVISOR : PROF. PIYASAN PRASERTHDAM, Dr. Ing. THESIS CO-ADVISOR :
SUPHOT PHATANASRI, Dr. Eng. 154 pp., ISBN 974-632-086-6

The exhaust gases from a gasoline engine were controlled via three-way catalysts. The reactions involved consist of the oxidation of CO and propane, and the reduction of nitric oxide. The light-off temperature ranges for the 50% conversion of CO, propane, and nitric oxide were 150–200 °C, 350–450 °C, and 350–500 °C, respectively. The constituents of three-way catalyst were composed of cerium as the promoter, rhodium, and platinum. The factors having effect on the catalytic efficiency and activity were the amount of metal, the ratio of metal, and the order of loading. The optimum amount of cerium was 9wt%, while the ratio of Pt/Rh was 3 : 1. Finally, the suitable loading order was cerium-rhodium-platinum.

The modification of conventional three-way catalyst was done by employing the beneficial effect of the high calcination temperature resulting in higher activity of the catalyst while the amount of active sites was lowered. This effect could be ascribed to the so-called strong metal support interaction (SMSI) phenomenon. The modified and conventional catalysts can endure aging for longer than 48 hours. However, the modified catalysts can widen the window over the conventional ones.

Finally, development of three-way catalysts was investigated. The fresh catalyst was pretreated in simulated exhaust gas in rich condition; it exhibited the highest efficiency and activity. The pretreated catalyst enhanced the CO conversion by 33 percent, propane conversion by 30 percent and NO conversion by 30 percent in comparison to the conventional one. The SMSI effect induced by such pretreatment should be responsible for the improvement of catalytic performances.

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา.....วิศวกรรมเคมี.....

ลายมือชื่อนิสิต..... พรรณี อัสวณิชยพงศ์.....

สาขาวิชา.....วิศวกรรมเคมี.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา..... สุนทร งาม.....

ปีการศึกษา..... 2537.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม..... สุนทร งาม.....

พิมพ์ต้นฉบับบทความวิจัยวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสี่เหลี่ยมนี้เพียงแผ่นเดียว



พรรณณี อัสวพิชยนต์ : การกำจัดแก๊สเสียโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดรถยนต์
(REMOVAL OF EXHAUST GASES VIA AUTOCATALYSTS)

อ.ที่ปรึกษา : ศ. ดร. ปิยะสาร ประเสริฐธรรม,

อ.ที่ปรึกษาร่วม : อ.ดร.สุพจน์ พัฒนะศรี, 154 หน้า. ISBN 974-632-086-6

การควบคุมแก๊สไอเสียจากรยนต์กระทำได้โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาสามทาง ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นประกอบด้วย ปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และแก๊สโพเพน และปฏิกิริยารีดักชันของแก๊สไนตริกออกไซด์ ช่วงอุณหภูมิที่ให้ค่าการเปลี่ยนแปลงที่ร้อยละ 50 ของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ แก๊สโพเพน และแก๊สไนตริกออกไซด์ คือ 150-200 °C 350-450 °C และ 350-550 °C ตามลำดับ องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ ซีเรียม ในฐานะ ตัวเพิ่มประสิทธิภาพ โรเดียม และแพลทินัม ปัจจัยที่มีผลต่อประสิทธิภาพและความว่องไวของ ตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ ปริมาณและสัดส่วนของโลหะ ตลอดจนลำดับการเติมโลหะ ปริมาณซีเรียมที่เหมาะสมที่สุด ต่อการทำงาน คือ ร้อยละ 9 โดยน้ำหนัก อัตราส่วนระหว่างโลหะแพลทินัม และโรเดียม คือ 3 : 1 และลำดับการเติมโลหะที่เหมาะสมควรเป็น ซีเรียม-โรเดียม-แพลทินัม ตามลำดับ การดัดแปลงตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าว กระทำโดยการเผาเหลือในตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูง ซึ่งทำให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความว่องไวเพิ่มขึ้น และมีปริมาณของแหล่งกัมมันต์ลดลง คาดว่าผลดังกล่าวสืบเนื่องมาจากปรากฏการณ์อันตรกิริยาอย่างแรงระหว่างโลหะกับตัวรองรับ ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดที่ทำการทดลอง ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำการปรับสภาพด้วยวิธีดังกล่าว สามารถเพิ่มการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ แก๊สโพเพน และแก๊สไนตริกออกไซด์ ขึ้นอีก 33 เปอร์เซ็นต์ 30 เปอร์เซ็นต์ และ 30 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ คาดว่าผลดังกล่าวสืบเนื่องมาจากวิธีการปรับสภาพ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ซึ่งเหนี่ยวนำให้เกิดผลของอันตรกิริยาอย่างแรงระหว่างโลหะกับตัวรองรับและดังนั้นจึงช่วยปรับปรุงประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

ศูนย์วิทยทรัพยากร

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา วิศวกรรมเคมี

สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี

ปีการศึกษา 2537

ลายมือชื่อนิสิต พรรณี อัสวพิชยนต์

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา ศ. ดร. ปิยะสาร

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม อ.ดร.สุพจน์

Acknowledgements

The author would like to express her sincere gratitude to Professor Dr.Piyasan Prasertdam, as advisor, for his continuous encouragement, advice, valuable help, and supervision throughout her study. She wishes to give her sincerest gratitude to Dr.Suphot Phatanasri, as co-advisor, for his guidance, his kind help and encouragement. She is also grateful to Associate Professor Chirakarn Muangnapoh and Assistant Professor Vichitra Chongvisal for serving as chairman and member of the thesis evaluating committee, respectively.

The author would like to thank Dr.Tharathorn Mongkhonsri for his advice. She also would like to thank Mr.Thawatchai Majitnapakul, for his valuable help, Miss Janjira Wongpaitoonpiya for her helpful and encouragement and to the wonderful team of the Catalysis Research Laboratory at the Department of Chemical Engineering, which instantly provided encouragement and cooperation throughout this study.

The author's special thanks go to her sister in Canada for providing the articles from journals as well as the unfailing encouragement without which the research work could not be completed. Finally, she also would like to give her greatest thanks to her parents and other people in her family for their continuous support and encouragement throughout this study.




CONTENTS

	PAGE
ABSTRACT (IN ENGLISH).....	i
ABSTRACT (IN THAI).....	ii
ACKNOWLEDGEMENTS.....	iii
LIST OF TABLES.....	vii
LIST OF FIGURES.....	ix
CHAPTER.....	1
I INTRODUCTION.....	1
II LITERATURE REVIEWS.....	8
III THEORETICAL CONSIDERATIONS.....	19
3.1 Composition of exhaust gases.....	23
3.2 Reduction of carbon monoxide, hydrocarbons and nitrogen oxides by exhaust treatment.....	27
3.2.1 Oxidation catalyst system.....	28
3.2.2 Reduction catalyst system.....	32
3.2.3 Three-way catalyst system.....	36
3.3 Durability of catalytic converter.....	48
3.3.1 Slow aging of catalysts poisons.....	48
3.3.2 Thermal aging and destruction of catalysts.....	50
3.3.3 Vehicle aging of catalysts.....	52
3.4 Supportes and metal-support interactions in catalyst design.....	53
3.4.1 Introduction.....	53
3.4.2 Classification of metal-support interaction.....	54

3.4.3 Influence of metal-support interactions	
on adsorptive properties.....	55
3.4.4 Strong metal-support interaction (SMSI).....	59
3.4.5 Influence of reduced oxides on	
the properties of transition metals.....	62
IV EXPERIMENT.....	69
4.1 Preparation of catalysts.....	71
4.1.1 Materials.....	71
4.1.2 Preparation of three-way catalysts.....	72
4.2 The activity measurements.....	73
4.2.1 Chemicals and Reagents.....	73
4.2.2 Instruments and apparatus.....	74
4.2.3 Procedure.....	75
4.3 Characterization of the catalysts.....	78
4.3.1 Metal Active Site Measurements.....	78
4.3.2 BET Surface Area Measurements.....	81
V RESULTS AND DISCUSSIONS.....	84
5.1 The Catalyst Compositions.....	84
5.1.1 Effect of Cerium Loading.....	85
5.1.2 Effect of Pt/Rh ratio.....	94
5.1.3 Effect of Loading Order.....	103
5.2 Effect of the Calcination Condition.....	110
5.3 Durability Testing and Effect of A/F ratio.....	114
5.3.1 Effect of Time on Stream.....	114

5.3.2 Effect of simulated A/F ratio.....	119
5.4 Effect of Catalytic Pretreatment.....	122
V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS.....	132
REFERENCES.....	136
APPENDIX	
A : SAMPLE OF CALCULATIONS.....	142
B : PHYSICAL PROPERTIES AND SAMPLE OF CHROMATOGRAM.....	149
VITA.....	155



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
1.1 The limit values and corresponding dated of implementation.....	3
3.1 Exhaust emisison concentration and exhaust gas flow rate at each driving mode.....	25
3.2 Typical composition of exhaust gas emitted when a mixture in the vicinity of stoichiometrical air fuel ratio is burnt.....	27
3.3 Reserves of platinum, palladium and rhodium.....	43
3.4 Suppression of H ₂ adsorption capacity due to decoration effect.....	65
3.5 Effect of decoration on the catalytic properties of noble metals.....	69
4.1 Operating conditions for gas chromatograph.....	75
4.2 The composition of the synthetic exhaust gas.....	76
4.3 Operating condition of TCD gas detector.....	80
5.1 Show the catalysts with various percentage cerium loading.....	86
5.2 The light-off temperature of the various percentage cerium loading.....	92
5.3 The active site and BET surface area of the various percentage cerium loading.....	93

5.4	Show the catalyst with various Pt/Rh ratio.....	94
5.5	The light-off temperature of the various Pt/Rh ratio.....	100
5.6	The active site and BET surface area of the various Pt/Rh ratio.....	101
5.7	The light-off temperature of the various loading order.....	108
5.8	The active site and BET surface area of the various loading order.....	108
5.9	Show the catalyst with various calcination temperature.....	110
5.10	The light-off temperature of the various calcination temperature.....	115
5.11	The active site and BET surface area of the various calcination temperature.....	116
5.12	The gas composition.....	122
5.13	The amount of hydrogen formed on rich side.....	124
5.14	Show the catalyst with various pre-treatment.....	129
5.15	The light-off temperature of the pre-treated catalysts.....	129
5.16	Show the comparison of the value of active sites.....	130

ศูนย์วิจัยทรัพยากรชีวภาพ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
1.1 Three-way catalyst system.....	4
3.1 Sources of automotives emissions.....	20
3.2 Effect of air-fuel ratio on emissions.....	21
3.3 An example of average speed vs. exhaust emission quantities.....	26
3.4 CO and HC ratios of various catalyts in relation to temperature.....	27
3.5 Oxidation catalyst system.....	29
3.6 Reduction catalyst system.....	33
3.7 NO _x conversion ratio vs. temperature.....	35
3.8 O ₂ concentration vs. CO, NO _x converison.....	35
3.9 Formation of NH ₃ in the reduction catalyst.....	36
3.10 An example of a three-way catalyst.....	37
3.11 Substrate.....	39
3.12 Monolith catalytic converter.....	39
3.13 Four window of operation.....	45
3.14 Conversion efficiencies for a typical three-way catalyst.....	46
3.15 Schmatic diagram of closed loop control system.....	47
3.16 Oxygen sensor in the exhaust pipe.....	47
3.17 Hydrogen chemisorption on Ir supported on vaious oxides as a function of activation in hydrogen for 1 hr	

	at various temperature.....	55
3.18	Normalized CO adsorption capacity of a Rh foil decorated with TiO_x , as a function of TiO_x coverage adsorption temperature 298 K.....	55
3.19	Temperature-programmed desorption spectra for H_2 adsorbed on Pd/SiO_2 and TiO_2 -promoted Pd/SiO_2	57
3.20	Temperature-programmed desorption spectra for CO adsorbed on Pd/SiO_2 and TiO_2 -promoted Pd/SiO_2	58
3.21	Result of reduction of oxidation of Pt supported TiO_2 at 400-500 °C under hydrogen oxygen atmosphere.....	58
3.22	Electrical conductivity of TiO_2 and of Pt, Rh and Ni/TiO_2 under indicated conditions.....	61
3.23	Rh/ TiO_2 conductivity isotherm as a function of P_{H_2} (I) and linear transform.....	63
3.24	Hydrogen oxides as a function of activation in hydrogen for 1 h at each various temperature.....	64
3.25	Ethane hydrogenolysis and cyclohexane dehydrogenation on Rh/ TiO_2 catalyst as function of catalyst reduction temperature.....	66
4.1	Flow diagram of the reaction system.....	77
4.2	Flow diagram of the CO adsorption apparatus.....	79
4.3	Flow diagram of the BET surface area analyzer.....	82
5.1	Temperature dependence of CO conversion on various percentages of cerium content of three-way catalysts.....	87
5.2	Temperature dependence of C_3H_8 conversion on various	

percentages of cerium content of three-way catalysts.....	88
5.3 Temperature dependence of NO conversion on various percentages of cerium content of three-way catalysts.....	89
5.4 Effect of Pt/Rh ratio for CO conversion on three-way catalysts.....	95
5.5 Effect of Pt/Rh ratio for C ₃ H ₈ conversion on three-way catalysts.....	96
5.6 Effect of Pt/Rh ratio for NO conversion on three-way catalysts.....	97
5.7 Temperature dependence of CO conversion on various loading order of three-way catalysts.....	104
5.8 Temperature dependence of C ₃ H ₈ conversion on various loading order of three-way catalysts.....	105
5.9 Temperature dependence of NO conversion on various loading order of three-way catalysts.....	106
5.10 Effect of time on stream on CO conversion of CAT. 5 and CAT. 16.....	111
5.11 Temperature dependence of C ₃ H ₈ conversion on various calcination temperature on three-way catalysts.....	112
5.12 Temperature dependence of NO conversion on various calcination temperature on three-way catalysts.....	113
5.13 Effect of time on stream on CO conversion of CAT. 5 and CAT. 16.....	118
5.14 Effect of time on stream on C ₃ H ₈ conversion of CAT. 5 and CAT. 16.....	119

5.15	Effect of time on stream on NO conversion of CAT. 5 and CAT. 16.....	120
5.16	Comparison of the catalytic performance between CAT. 5 and CAT. 16 after aging 48 h.....	121
5.17	Effect of A/F ratio on CO and NO conversion for CAT. 5 and CAT. 16 at 600 °C.....	123
5.18	Effect of the pretreatment condition on conventional catalysts for CO conversion.....	126
5.19	Effect of the pretreatment condition on conventional catalysts for C ₃ H ₈ conversion.....	127
5.20	Effect of the pretreatment condition on conventional catalysts for NO conversion.....	128

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย