

ผลของภาวะรุนแรงที่มีต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา MFI ที่มีการแลกเปลี่ยนไอออนทองแดงและตัวเร่ง
ปฏิกิริยาโคบอลต์ซัลไฟด์ในปฏิกิริยาการกำจัดไนโตริกออกไซด์



นางสาวรุชนีย์ แดงไสว

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรดุษฎีบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2542

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ISBN 974-332-759-2

1 2 พ.ย. 2546

๕ 1๑๒๕๓๔๗๓

EFFECT OF SEVERE CONDITION ON ACTIVITY OF COPPER ION-
EXCHANGED MFI AND COBALT- SILICATE IN NITRIC OXIDE REMOVAL

Miss Tapanee Dangsawai

A Dissertation Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Doctor of Engineering in Chemical Engineering

Department of Chemical Engineering

Faculty of Engineering

Chulalongkorn University

Academic year 1999

ISBN 974-332-759-2

รูปนีย์ แดงไสว : ผลของภาวะรุนแรงที่มีต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา MFI ที่การแลกเปลี่ยนไอออนทองแดงและตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ซิลิเกตในปฏิกิริยาการกำจัดไนตริกออกไซด์ (EFFECT OF SEVERE CONDITION ON ACTIVITY OF COPPER ION-EXCHANGED MFI AND COBALT-SILICATE IN NITRIC OXIDE REMOVAL) อ. ที่ปรึกษา : ศ.ดร. ปิยะสาร ประเสริฐธรรม, อ. ที่ปรึกษา ร่วม : PROF. TOMOYUKI INUI, 114 หน้า ISBN 974-332-759-2

ได้มีการพิจารณาผลของภาวะรุนแรงที่มีต่อความว่องไวในปฏิกิริยาการกำจัดไนตริกออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา MFI ที่มีการแลกเปลี่ยนไอออนทองแดงและตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ซิลิเกต โดยการสังเกตภาวะการใช้ อุณหภูมิก่อนการทำปฏิกิริยาในช่วง 600 ถึง 1,100 องศาเซลเซียส พบว่าความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา MFI ที่มีการแลกเปลี่ยนไอออนทองแดงลดลงไปตามภาวะการใช้ อุณหภูมิก่อนทำปฏิกิริยา เป็นที่น่าสนใจว่าความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ซิลิเกตเพิ่มขึ้นตามภาวะของอุณหภูมิก่อนทำปฏิกิริยา ภาวะที่ 1,000 องศาเซลเซียสเป็นภาวะที่เหมาะสมสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ซิลิเกตโดยการเปลี่ยนไนตริกออกไซด์เพิ่มขึ้นเป็น 4 เท่า สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ซิลิเกตที่ไม่มีการใช้ภาวะใดๆก่อนทำปฏิกิริยา โดยไม่พบการเสื่อมพังทางโครงสร้างและการสูญเสียโคบอลต์บนตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ซิลิเกตหลังจากใช้ภาวะที่ใช้ อุณหภูมิก่อนทำปฏิกิริยาโคบอลต์บางส่วนเคลื่อนที่ออกจากโครงสร้างและกลายเป็นชนิดว่องไวที่ช่วยเพิ่มความว่องไวสำหรับปฏิกิริยาการกำจัดไนตริกออกไซด์ นอกจากนี้ได้มีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดใหม่คือตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ซิลิเกตที่มีการแลกเปลี่ยนไอออนทองแดงในการเปรียบเทียบความว่องไวทางปฏิกิริยาการกำจัดไนตริกออกไซด์ ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ซิลิเกตที่มีการแลกเปลี่ยนไอออนทองแดงแสดงความว่องไวในการเปลี่ยนไนตริกออกไซด์ได้สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ซิลิเกต และแสดงความเสถียรมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา MFI ที่มีการแลกเปลี่ยนไอออนทองแดง ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ซิลิเกตที่มีการแลกเปลี่ยนไอออนทองแดงที่ถูกผ่านภาวะก่อนทำปฏิกิริยาที่ 1,000 องศาเซลเซียสแสดงการเปลี่ยนไนตริกออกไซด์ใกล้เคียงกับตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ซิลิเกตที่ถูกผ่านภาวะก่อนทำปฏิกิริยาที่ 1,000 องศาเซลเซียส พบว่าภาวะก่อนทำปฏิกิริยาที่ 1,000 องศาเซลเซียสจะทำให้เกิดการลดลงของปริมาณของทองแดงที่มีประจุ $2+$ ซึ่งมีความว่องไวต่อปฏิกิริยาการเลือกีดิวซ์ของไนตริกออกไซด์ ดังนั้นความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ซิลิเกตที่มีการแลกเปลี่ยนไอออนทองแดงโดยผ่านภาวะอุณหภูมิที่ 1,000 องศาเซลเซียสก่อนทำปฏิกิริยาจะเกิดจากสารโคบอลต์ในตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นส่วนใหญ่ และจากความไม่เสถียรของไอออนทองแดงที่มีประจุ $2+$ ซึ่งมีความว่องไวต่อการเปลี่ยนไนตริกออกไซด์โดยภาวะรุนแรงนั้นจึงมีการใส่โลหะแพลลาเดียมบนตัวเร่งปฏิกิริยา MFI ที่มีการแลกเปลี่ยนไอออนทองแดง เพื่อที่จะตรวจสอบสมรรถนะของตัวเร่งปฏิกิริยานี้สำหรับปฏิกิริยาการกำจัดไนตริกออกไซด์และการมีอยู่ของไอออนทองแดงที่มีประจุ $2+$ ในภาวะรุนแรง

ภาควิชา.....วิศวกรรมเคมี..... ลายมือชื่อนิสิต.....
สาขาวิชา.....วิศวกรรมเคมี..... ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....
ปีการศึกษา.....2542..... ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....


C817793: MAJOR CHEMICAL ENGINEERING


KEYWORD: NO REMOVAL, Cu/MFI, H-Co-silicate, Cu/Co-silicate, and severe condition

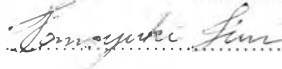
TAPANEE DANGSAWAI: EFFECT OF SEVERE CONDITION ON ACTIVITY OF COPPER ION-EXCHANGED MFI AND COBALT- SILICATE IN NITRIC OXIDE REMOVAL

DISSERTATION ADVISOR : PROF.PIYASAN PRASERTHDAM, Dr. Ing. DISSERTATION CO-ADVISOR : PROF. TOMOYUKI INUI, Ph.D., 114 pp. ISBN 974-332-759-2

The effect of severity on the activity of copper ion-exchanged MFI (Cu/MFI) and cobalt -silicate (H-Co-silicate) catalysts for nitric oxide removal with n-octane in the presence of oxygen was considered. By observing the temperature pretreatment in the range of 600-1100°C, the activity of Cu/MFI decreased with an increase of pretreatment. Interestingly, the activity of H-Co-silicate increased with the pretreatment temperature. The pretreatment at 1000°C was the optimum condition of H-Co-silicate enhancing NO conversion 4 times higher than that without pretreatment. The destruction of framework and loss of cobalt species were not observed on H-Co-silicate after the temperature pretreatment. Some parts of cobalt species migrated from the framework and became active sites that enhance the activity for nitric oxide removal. Furthermore, copper ion-exchanged cobalt incorporated MFI catalyst (Cu/Co-silicate), a new catalyst was prepared to compare the activity for nitric oxide removal. Cu/Co-silicate showed higher activity for nitric oxide conversion than H-Co-silicate and better stability than Cu/MFI catalyst. Cu/Co-silicate pretreated at 1000°C exhibited similar NO conversion to H-Co-silicate pretreated at 1000°C. It was found that the pretreatment at 1000°C caused the decrement of amount active Cu^{2+} species for nitric oxide SCR. Accordingly, the activity of Cu/Co-silicate pretreated at 1000°C mainly resulted from cobalt species in the catalysts. And resulting from the unstability of active Cu^{2+} species for nitric oxide conversion by the severe condition, the addition of Pd on Cu/MFI was carried out to investigate the performance of this catalyst for nitric oxide removal and also the presence of active Cu^{2+} in severe condition.

ภาควิชา.....วิศวกรรมเคมี..... ลายมือชื่อนิสิต..... 

สาขาวิชา.....วิศวกรรมเคมี..... ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา..... 

ปีการศึกษา.....2542..... ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม..... 

ACKNOWLEDGEMENTS

The author would like to express her sincere gratitude to Professor Piyasan Praserttham, her advisor, for his precious suggestions, guidance and encouragement throughout the course of this work.

Her sincere gratitude is also expressed to Emeritus Professor Tomoyuki Inui, her co-advisor, who always gave his hands to this thesis without hesitation and also his nice suggestions.

The author is grateful to Professor Wiwat Tanthapanichakoon, chairman of the committee, Assistant Professor Tharathon Mongkhonsi, and Dr. Suphot Phatanasri, members of the committee for their kind cooperation and warm encouragement.

Her grateful thanks are also given to Associate Professor Masashi Inoue, Dr. Tatsuya Takeguchi, Dr. Shinji Iwamoto, Dr. Yukiyo Ono, Dr. Koji Kagawa and Ms. Yoko Ichikawa for their kind suggestions and guidance and all members in Prof. Inui's laboratory in Kyoto University for their good relationships.

Best regards are given to all her friend and Mr. Manop Tirarattanasomphot, the technician for ESR analysis, for their help. And the author is always reminded of a special person who backs up her study and took care of her with sincerity.

The author would like to acknowledge to National Science and Technology Development Agency (NSTDA) for the financial support throughout this doctoral course.

Finally, the author gives her respect and great favor to her parents and relatives for their love and warm training. All good recommendations and admiration the author has received are handed to her lovely parents.

This doctor course would not be successful without these people and others not included here. This acknowledgement comes from the bottom of the heart of the author with sincerity.

CONTENTS

	PAGE
ABSTRACT (IN THAI)	iv
ABSTRACT (IN ENGLISH)	v
ACKNOWLEDGEMENTS.....	vi
LIST OF TABLES.....	x
LIST OF FIGURES	xi
CHAPTER	
I INTRODUCTION.....	1
II LITERATURE REVIEWS	4
III THEORY	
3.1 NO pollution	14
3.2 NO decomposition.....	14
3.3 SCR of NO with ammonia.....	14
3.4 Catalytic reduction of NO in the presence of CO or H ₂	15
3.5 Selective catalytic reduction of NO in the presence of hydrocarbons.....	16
3.6 Zeolites crystallites.....	16
IV EXPERIMENTAL	
4.1 Catalyst preparation.....	20
4.2 Nitric oxide removal.....	25
4.3 Characterizations of catalyst.....	28
V THE EFFECT OF COPPER CONTENT ION-EXCHANGED ON MFI TYPE ZEOLITE ON NITRIC OXIDE CONVERSION	
5.1 Introduction.....	35
5.2 Experiment.....	35
5.3 Result and discussion.....	38
5.4 Conclusion.....	38

	PAGE
VI THE IMPACT OF HYDRO-TREATMENT ON THE ACTIVITY OF 200%Cu/MFI AND H-Co-silicate FOR NITRIC OXIDE CONVERSION	
6.1 Introduction.....	39
6.2 Experiment.....	39
6.3 Result and discussion.....	40
6.4 Conclusion.....	43
VII ENHANCEMENT OF THE H-Co-silicate FOR NITRIC OXIDE REMOVAL BY HIGH THERMAL-TREATMENT	
7.1 Introduction.....	44
7.2 Experiment.....	45
7.3 Result and discussion.....	46
7.4 Conclusion.....	62
VIII THE EFFECT OF HYDROTHERMAL-TREATMENT ON NITRIC OXIDE CONVERSION OF CATALYST AND THE IMPROVEMENT IN STABILITY OF Cu/MFI CATALYST BY Pd MODIFICATION AGAINST HYDROTHERMAL-TREATMENT	
8.1 Introduction.....	63
8.2 Experiment.....	64
8.3 Result and discussion.....	66
8.4 Conclusion.....	78
IX THE PERFORMANCE AND STABILITY OF Cu ION-EXCHANGED Co-SILICATE FOR NITRIC OXIDE REMOVAL UNDER HIGH THERMAL-TREATMENT	
9.1 Introduction.....	85
9.2 Experiment.....	86
9.3 Result and discussion.....	88
9.4 Conclusion.....	100
X CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS.....	101
REFERENCES.....	103

	PAGE
APPENDICES	110
APPENDIX A.....	111
APPENDIX B.....	112
LIST OF PUBLICATIONS.....	113
VITA.....	114

LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
2.1 Maximum NO conversions on various metallosilicates.....	11
3.1 Classification of molecular sieve materials indicating extensive variation in composition.....	19
4.1 Reagents prepared for the synthesis of Na/MFI.....	22
5.1 Main characteristics of copper exchanged MFI catalysts.....	36
7.1 BET surface area and bulk composition of 200%Cu/MFI and H-Co-silicate with pretreatment temperature.....	50
8.1 BET surface area, bulk composition of catalysts with hydrothermal- treatment.....	69
8.2 Data of catalyst in physical; bulk compositions, BET surface area and crystallinity of 200%Cu/MFI, Pd/Cu/MFI and Pd/MFI, respectively.....	73
9.1 Data for bulk compositions, BET surface area and crystallinity of 200%Cu/MFI, H-Co-silicate and Cu/Co-silicate with and without pretreatment at 1,000°C.....	91
B-1 Evolution of the thermodynamic parameters: entropy(S°), enthalpy (H°_f), Gibbs free energy of NO (G°_f), and Gibbs free energy of the NO decomposition.....	112

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 Schematic representation of the (100) face of MFI zeolite showing the 10-membered ring accessible to adsorbates and smaller 5-membered rings inaccessible to adsorbates.....	7
3.1 Three-dimensional structure of silicalite (MFI structure).....	17
4.1 Illustration for rapid-crystallization method with a programmed temperature rise.....	20
4.2 Preparation procedure of as-synthesized MFI by rapid crystallization method.....	23
4.3 Schematic diagram of the reaction line for NO and n-octane conversion analyzing by gas chromatograph consisting of molecular seive-5A and porapak Q columns.....	27
4.4 Body part of the die for preparing self-supporting sample disk	29
4.5 Set of IR gas cell applied for the pyridine adsorption experiment	31
4.6 Flow diagram of in situ FT-IR for acidity measurement by pyridine adsorption.....	32
4.7 Block diagram of ESR(JES-RE2X).....	34
5.1 Conversion to of NO to N ₂ of Cu/MFIs at various ion-exchange level of copper.....	37
5.2 Conversion of n-octane of Cu/MFIs at various ion-exchange level of copper.....	37
6.1 The effect of H ₂ O on the activity for NO conversion to N ₂ of 200%Cu/MFI.....	41
6.2 The effect of H ₂ O on the activity of n-octane conversion of 200%Cu/MFI.....	41
6.3 The effect of 10mol% H ₂ O in the feed gas on NO conversion of catalysts.....	42
6.4 The effect of 10mol% H ₂ O in the feed gas on n-octane conversion of catalysts.....	42

FIGURE	PAGE
7.1 The effect of thermal-treatment on conversion of NO to N ₂ of 200%Cu/MFI.....	47
7.2 The effect of thermal-treatment on conversion of n-octane of 200%Cu/MFI.....	47
7.3 The effect of thermal-treatment on the activity for conversion of NO of H-Co-silicate.....	48
7.4 The effect of thermal-treatment on the activity for conversion of n-octane of H-Co-silicate.....	48
7.5 XRD patterns of 200%Cu/MFI with thermal-treatment.....	51
7.6 XRD patterns of H-Co-silicate with thermal-treatment.....	52
7.7 The change of ²⁹ Si MAS NMR spectra of catalyst.....	55
7.8 Electron absorption spectra of samples.....	56
7.9 ESR spectra of samples.....	58
7.10 In situ FT-IR spectra of pyridine adsorbed on H-Co-silicates.....	60
7.11 In situ FT-IR spectra of pyridine adsorbed on silicalites.....	61
7.12 Temperature programmed reduction profiles of catalysts.....	62
8.1 The effect of hydrothermal-treatment on the activity of NO conversion of 200%Cu/MFI.....	68
8.2 The effect of hydrothermal-treatment on the activity of n-octane conversion of 200%Cu/MFI.....	68
8.3 The effect of hydrothermal-treatment on the activity of NO conversion of H-Co-silicate.....	69
8.4 The effect of hydrothermal-treatment on the activity of n-octane conversion of H-Co-silicate.....	69
8.5 XRD patterns of 200%Cu/MFI with hydrothermal-treatment.....	72
8.6 XRD patterns of H-Co-silicate with hydrothermal-treatment.....	73
8.7 Scanning electron micrographs of 200%Cu/MFI.....	76
8.8 Scanning electron micrographs of Pd/Cu/MFI.....	77
8.9 In situ FT-IR spectra of pyridine adsorbed on catalysts without pretreatment.....	79

FIGURE	PAGE
8.10 ESR spectra of high spin Cu^{2+} of 200%Cu/MFI.....	80
8.11 ESR spectra of high spin Cu^{2+} of Pd/Cu/MFIs.....	81
8.12 n-Octane conversion on the catalysts pretreated at 800°C with H ₂ O 10mol%.....	82
8.13 Conversion of NO on the catalysts pretreated at 800°C with H ₂ O 10mol% for 30 min.....	83
8.14 Effect of hydrothermal-treatment on conversion of NO to N ₂ of catalysts.....	84
9.1 NO and n-octane conversions of 200%Cu.MFI, Cu/Co-silicate and H-Co-silicate with and without pretreatment at 1,000°C.....	89
9.2 Scanning electron micrographs of 200%Cu/MFI.....	92
9.3 Scanning electron micrographs of Cu/Co-silicate.....	93
9.4 Scanning electron micrographs of H-Co-silicate.....	94
9.5 ESR spectra of high spin Co^{2+} of H-Co-silicate and Cu/Co-silicate with and without pretreatment at 1,000°C.....	96
9.6 ESR spectra of high spin Cu^{2+} of Cu/Co-silicate and 200%Cu/MFI with and without pretreatment at 1,000°C.....	97
9.7 NO decomposition of Cu/Co-silicate with and without pretreatment at 1,000°C.....	98
9.8 The stability of catalysts for conversion of NO to N ₂ against 10mol% H ₂ O at reaction temperature of 400°C.....	99