

ผลของแกตไอออนที่คงอยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ ZSM-5 แบบแลกเปลี่ยนไอออนกับทองแดง

ต่อปฏิกิริยารีดักชันแบบเลือกเกิดของแก๊สไนตริกออกไซด์

นายนครินทร์ มงคลศิริ



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรดุษฎีบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2541

ISBN 974-639-977-2

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

**EFFECT ON REMAINING CATIONS IN COPPER ION-EXCHANGED
ZSM-5 ZEOLITE FOR SELECTIVE REDUCTION OF NITRIC OXIDE**

Mister Nakarin Mongkolsiri

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

Graduate School

Chulalongkorn University

Academic Year 1998

ISBN 974-639-977-2


Dissertation Title Effect on remaining cations in copper ion-exchanged ZSM-5
zeolite for selective reduction of nitric oxide
By Mister Nakarin Mongkolsiri
Department Chemical Engineering
Dissertation Advisor Professor Piyasan Prasertthdam, Dr. Ing.
Dissertation Co-advisor Assistant Professor Tharathon Mongkhonsi, Ph.D.
Suphot Phatanasri, Dr. Eng.


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


.....Dean of Graduate School
(Professor Supawat Chutivongse, M.D.)


Dissertation Committee



.....Chairman
(Professor Wiwut Tanthapanichakoon, Ph.D.)


.....Dissertation Advisor
(Professor Piyasan Prasertthdam, Dr. Ing.)


.....Dissertation Co-Advisor
(Assistant Professor Tharathon Mongkhonsi, Ph.D.)


.....Dissertation Co-Advisor
(Suphot Phatanasri, Dr. Eng.)


.....Member
(Deacha Chatsiriwach, Ph.D.)


.....Member
(Suracha Udomsak, Dr. Eng.)

นายนครินทร์ มงคลศิริ : ผลของแก๊สไอออนที่คงอยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ ZSM-5 แบบแลกเปลี่ยนไอออนกับทองแดงต่อปฏิกิริยารีดักชันแบบเลือกเกิดของแก๊สไนตริกออกไซด์ (EFFECT ON REMAINING CATIONS IN COPPER ION-EXCHANGED ZSM-5 ZEOLITE FOR SELECTIVE REDUCTION OF NITRIC OXIDE) อ. ที่ปรึกษา : ศ. ดร. ปิยะสาร ประเสริฐธรรม, อ. ที่ปรึกษาร่วม : ผศ. ดร. ชราธร มงคลศิริ, อ. ดร. สุพจน์ พัฒนะศรี ; 180 หน้า. ISBN 974-639-977-2

งานวิจัยนี้ศึกษาเปรียบเทียบความสามารถในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/Na-ZSM-5 และ Cu/H-ZSM-5 ในปฏิกิริยารีดักชันของแก๊สไนตริกออกไซด์โดยแก๊สโพรเพนรวมทั้งศึกษาผลของแก๊สไอออนที่ยังคงอยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านั้น และศึกษาคุณลักษณะและความว่องไวในปฏิกิริยาต่างๆของตัวเร่งปฏิกิริยา

จากการศึกษาคุณลักษณะ พบว่า ไม่มีความแตกต่างทางด้านโครงสร้างผลึก พื้นที่ผิว และการเกิดไค้ก ระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/Na-ZSM-5 และ Cu/H-ZSM-5 อย่างไรก็ตาม Cu/H-ZSM-5 มีปริมาณไอออนคิวปริต(Cu^{+}) มากกว่า Cu/Na-ZSM-5 ถึงแม้ว่าปริมาณทองแดงทั้งหมดในตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองจะเท่ากันซึ่งแสดงถึงผลของแก๊สไอออนที่ยังคงอยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยาต่อประจุไอออนของทองแดงบนพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

จากการทดลองการทำปฏิกิริยาทั้งในภาวะคงตัวและไม่คงตัว พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา H-ZSM-5 มีความว่องไวในปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สไนตริกออกไซด์แต่ไม่มีความว่องไวในปฏิกิริยาการสลายตัวของแก๊สไนตริกออกไซด์ จึงคาดว่าออกซิเจนถูกดูดซับลงบนพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาแล้วค่อยไปทำปฏิกิริยากับไนตริกออกไซด์ที่อยู่ในเฟสแก๊สเพื่อเกิดเป็นแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ นอกจากนี้พบว่าแก๊สไนตริกออกไซด์ช่วยเร่งการเกิดปฏิกิริยาการเผาไหม้ของไฮโดรคาร์บอนในระบบตัวเร่งปฏิกิริยา H-ZSM-5 ในปฏิกิริยาการสลายตัวของแก๊สไนตริกออกไซด์ ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/H-ZSM-5 นั้นว่องไวกว่า Cu/Na-ZSM-5 และเกิดแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์มากกว่าแต่เกิดแก๊สไนตรัสออกไซด์น้อยกว่า ในปฏิกิริยารีดักชันของแก๊สไนตริกออกไซด์ในสภาวะที่มีแก๊สออกซิเจน พบว่าระบบตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/Na-ZSM-5 ให้ค่าการเปลี่ยนแปลงของแก๊สไนตริกออกไซด์มากกว่าระบบ Cu/H-ZSM-5 โดยเฉพาะในการทดลองที่ภาวะความเร็วเชิงเสปตสูงๆ ขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/H-ZSM-5 มีความว่องไวกว่าในปฏิกิริยารีดักชันของแก๊สไนตริกออกไซด์ในภาวะที่ขาดออกซิเจน ไอออนคิวปริตน่าจะมีส่วนเกี่ยวข้องในปฏิกิริยาการสลายตัวของแก๊สไนตริกออกไซด์ซึ่งทำให้ในระบบ Cu/H-ZSM-5 เกิดปฏิกิริยานี้มากกว่า นอกจากนี้ไซท์โปรตอนที่เป็นกรดน่าจะเกี่ยวข้องในการผลิตแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ซึ่งทำให้ระบบของ Cu/H-ZSM-5 เกิดแก๊สนี้ได้มากกว่า เนื่องจากแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ถูกรีดิวซ์ได้ง่ายกว่าแก๊สไนตริกออกไซด์ ดังนั้นปฏิกิริยารีดักชันโดยแก๊สโพรเพนในภาวะที่ขาดออกซิเจนจึงเกิดได้มากกว่าในระบบตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/H-ZSM-5

ภาควิชา วิศวกรรมเคมี
สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี
ปีการศึกษา 2541

ลายมือชื่อนิสิต พลสิทธิ์ มงคลศิริ
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา พลสิทธิ์ มงคลศิริ
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม พลสิทธิ์ มงคลศิริ

C717735 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEY WORD: REMAINING CATIONS/Cu-ZSM-5/SELECTIVE REDUCTION/NITRIC OXIDE

DISSERTATION ADVISOR: PROF. PIYASAN PRASERTHDAM, Dr. Ing.

DISSERTATION CO-ADVISOR: ASS. PROF. THARATHON MONGKHONSI, Ph.D.,

DR. SUPHOT PATANASRI, Dr. Eng. , 180 pp. ISBN 974-639-977-2

This research compared the performance between Cu/Na-ZSM-5 and Cu/H-ZSM-5 on the selective catalytic reduction of nitric oxide by propane and studied the effect of the residual cations in the catalysts. Characteristics and activities in various reactions of catalysts were investigated.

From the characterization study, it was found that there is no different in structure, crystalline, surface area, acidity and coke formation between Cu/Na-ZSM-5 and Cu/H-ZSM-5. However, Cu/H-ZSM-5 has more Cu^{1+} than Cu/Na-ZSM-5 although the total amounts of copper in both catalysts are the same. This indicates the effect of remaining cations on the oxidation state of copper in ZSM-5 zeolites.

Both steady state and unsteady state transient experiments were also tested. Since H-ZSM-5 is active for NO oxidation but is not for NO decomposition, it was suggested that oxygen prefer adsorb on H-ZSM-5 and then react with NO in gas phase to form NO_2 . Furthermore, NO was found to promote the hydrocarbon combustion for H-ZSM-5 catalyst. Cu/H-ZSM-5 is more active than Cu/Na-ZSM-5 for the NO decomposition. Also, NO_2 was more formed and N_2O was less produced in NO decomposition for the Cu/H-ZSM-5 system. The NO reduction in the presence of oxygen over Cu/Na-ZSM-5 gave more NO conversion to N_2 than Cu/H-ZSM-5 system, particularly at high GHSV condition whereas Cu/H-ZSM-5 is more active than Cu/Na-ZSM-5 in the absence of oxygen reaction. Cu^{1+} might participate in NO decomposition and causes Cu/H-ZSM-5 is more active in the NO decomposition. Proton acid site might involve in NO_2 production and causes the Cu/H-ZSM-5 system more produces NO_2 . Since NO_2 is reduced easier than NO, the reduction with propane in the absence of oxygen would be more take placed in the Cu/H-ZSM-5.

ภาควิชา.....วิศวกรรมเคมี

สาขาวิชา.....วิศวกรรมเคมี

ปีการศึกษา..... 2541

ลายมือชื่อนิสิต..... ทศพร ทศศิริ

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา..... ธีรพร จันทร์

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม..... น. มาน

ACKNOWLEDGMENTS



The author would like to foremost express his sincere gratitude to his advisor, Professor Piyasan Prasertdam for his continuously valuable supervision and discreet guidance provided to him all through this research. Special thanks are also extended to Dr. Tharathorn Mongkhonsi, his generous co-advisor who always gives his hands to this thesis without hesitation. He is also grateful to Dr. Suphot Phatanasri for his kind encouragement.

His grateful thanks are also given to Professor P. L. Silveston and Professor R. R. Hudgins, Chemical Engineering Department, University of Waterloo, Canada for their dedicated recommendation and touchable support during the transient experiments at University of Waterloo.

Finally, he would like to manifest his greatest gratitude to his parents, his family, all Catalysis Laboratory members and Ms. Sutheera Ruaydee for their tremendous support and overwhelming encouragement which gradually embodied the completion of this dissertation.

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CONTENTS

	PAGE
ABSTRACT (IN THAI).....	iv
ABSTRACT (IN ENGLISH).....	v
ACKNOWLEDGMENTS.....	vi
LIST OF TABLES.....	xi
LIST OF FIGURES.....	xii
 CHAPTERS	
I INTRODUCTION.....	1
1.1 The objectives of this study.....	4
1.2 The scope of this study.....	4
II LITERATURE REVIEWS.....	6
III THEORY.....	20
3.1 Feature of Zeolite.....	20
3.1.1 Molecular Sieves.....	20
3.1.2 ZSM-5 Zeolites.....	21
3.2 Ion-exchange Reaction in Zeolites.....	25
3.3 Acidic Characteristic of Zeolite.....	27
3.3.1 Generation and Feature of Acidic Property of Zeolite	27
3.3.2 Measurement of Acidic Properties.....	29
3.3.3 Factors of Acidic Properties of Zeolites.....	31
3.4 Nitric oxides removal processes.....	33
3.4.1 Sources of Nitrogen Oxides.....	33
3.4.2 Control Technology for NO _x	34
3.4.3 NO Decomposition.....	34
3.4.4 Reactions with H ₂ and CO.....	36
3.4.5 Three-way Catalytic Reaction.....	37

	PAGE
3.4.6 Selective Catalytic Reduction by Ammonia.....	38
3.4.7 Selective Catalytic Reduction by Hydrocarbon.....	42
3.5 Transient Response Method.....	43
3.5.1 Feature of Transient Experiment.....	43
3.5.2. Operations.....	44
IV EXPERIMENT.....	47
4.1 Catalysts Preparation.....	47
4.1.1 Na-ZSM-5.....	47
4.1.2 NH ₄ and H-Form ZSM-5.....	51
4.1.3 Copper ion-exchanged ZSM-5.....	51
4.1.4 Pelletization.....	53
4.2 Steady State Reaction Tests.....	53
4.2.1 Chemical and Reagents.....	53
4.2.2 Instruments and Apparatus.....	53
4.2.3 Reaction Procedure.....	56
4.3 Transient Experiment.....	56
4.3.1 Chemicals and Reagents.....	56
4.3.2 Instrument and Apparatus.....	56
4.3.3 On-line Detector FT-IR.....	57
4.3.4 Dynamic Behavior and Detection the System.....	59
4.3.5 Reaction Procedure.....	62
4.4 FT-IR Pyridine Adsorption.....	63
4.4.1 Chemicals and Reagents.....	63
4.4.2 Instrument and Apparatus.....	63
4.4.3 Sample Disk Preparation.....	65
4.4.4 Experimental Procedure.....	67
4.5 Characterization of catalysts.....	68
4.5.1 X-ray Diffraction	68
4.5.2 Specific Surface Area Measurement	69

	PAGE
4.5.3 Chemical Analysis.....	69
4.5.4 Temperature - Programmed Oxidation (TPO).....	70
4.5.5 Oxygen Adsorption.....	72
4.5.6 CO Adsorption.....	73
4.5.7 Dealumination by Al-NMR.....	73
V RESULTS AND DISCUSSION.....	74
5.1 Catalyst Characterization.....	74
5.1.1 Physical Properties.....	74
5.1.2 CO Adsorption.....	75
5.1.3 Oxygen Adsorption.....	76
5.1.4 X-Ray Diffraction Pattern.....	77
5.1.5 Ex-situ FT-IR Pattern.....	77
5.1.6 Pyridine Adsorption.....	80
5.2 Steady State Reactions Tests.....	85
5.2.1 NO + C ₃ H ₈ + O ₂ System.....	85
5.2.2 NO + C ₃ H ₈ System.....	90
5.2.3 NO System.....	98
5.2.4 C ₃ H ₈ + O ₂ System.....	98
5.3 Effect of Feed Concentration on the Activity of Catalysts...101	
5.3.1 Effect of NO Concentration.....101	101
5.3.2 Effect of Propane Concentration.....102	102
5.3.3 Effect of Oxygen Concentration.....102	102
5.4 Transient Reaction tests.....103	
5.4.1 Step Change of NO.....107	107
5.4.2 Step Change of NO + O ₂111	111
5.4.3 Step Change of C ₃ H ₈ + NO.....118	118
5.4.4 Step Change of NO + C ₃ H ₈ + O ₂120	120
5.5 Characterization of Catalysts after Reaction Tests.....126	126

	PAGE
5.5.1 Coke formation.....	126
5.5.2 Dealumination.....	128
VI CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS.....	129
6.1 Conclusions.....	129
6.2 Recommendations.....	130
REFERENCE.....	131
APPENDIX	
A. Sample of calculations.....	147
A-1 Calculation of Si/Al atomic ratio for ZSM-5.....	147
A-2 Calculation of the amount of metal ion-exchanged ZSM-5..	148
A-3 Calculation of percent weight of copper n catalysts.....	148
A-4 Calculation of gas velocity.....	149
A-5 Calculation of NO and C ₃ H ₈ conversion.....	149
A-6 Calculation of gas adsorbed on catalyst.....	150
A-7 Calculation of Equilibrium Conversion of Reaction.....	150
B. Properties of substances.....	154
B-1 Nitric oxides.....	154
B-2 ZSM-5.....	158
B-3 Copper	159
C. Published Paper.....	161
VITA.....	180

LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
2.1 Intermediates in reduction of NO by hydrocarbon over Cu/ZSM-5.....	10
4.1 Reagents used for the preparation of Na-ZSM-5 :Si/Al = 50.....	49
4.2 Operating conditions of gas chromatograph.....	55
4.3 IR Band of gases.....	61
4.4 Operating condition of gas chromatograph for TPO experiment.....	72
4.5 Operating condition of TCD for oxygen adsorption.....	73
5.1 Specific surface area of catalysts.....	75
5.2 Quantities of substance in catalysts.....	75
5.3 Amount of Cu ¹⁺ in catalysts estimated by CO adsorption.....	76
5.4 Amount of O ₂ adsorbed on catalysts at room temperature.....	77
5.5 Formation of gas species of the NO + C ₃ H ₈ system.....	93
5.6 Equilibrium constants of NO reactions at various temperatures.....	95
6.1 Activity of catalysts on various reactions.....	129

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
3.1 Classification of molecular sieve materials.....	22
3.2 Typical zeolite pore geometry	24
3.3 Three-dimensional structure of silicalite.....	24
3.4 Diagram of the surface of a zeolite framework	26
3.5 Water molecules coordinated to polyvalent cation.....	30
3.6 Lewis acid site developed by dehydroxylation of Brønsted acid site.....	30
3.7 TPD spectra of NH ₃ on cation - exchange ZSM-5.....	31
3.8 Steam dealumination process in zeolite.....	32
3.9 The enhancement of the acid strength of OH groups.....	33
3.10 Chemical transformations of atmospheric NO _x	35
3.11 Available techniques to decrease emission of NO _x	35
3.12 Spark-ignited gasoline engine emission as a function of Air/Fuel ratio.....	39
3.13 The effect of exhaust gas stoichiometry on the conversion efficiency of a rhodium/platinum catalyst.....	39
3.14 Reaction network-catalytic reaction scheme of NH ₃ , NO _x and O ₂	41
3.15 Operation temperature windows for different catalysts for the SCR by NH ₃	41

FIGURE	PAGE
4.1 Preparation procedure of ZSM-5 by rapid crystallization method.....	50
4.2 Apparatus used for the preparation of parent Na-ZSM-5 , Si/Al = 50...52	52
4.3 Apparatus used for ion-exchanging of ZSM-5 catalysts.....	52
4.4 Flow diagram of the steady state experiment for the NO reduction by propane	54
4.5 Flow diagram of transient experiment.....	58
4.6 Body of IR gas cell (Light Pipe) for transient experiment.....	60
4.7 Adjustment mechanism of IR gas cell for transient experiment.....	60
4.8 Dynamic respond of NO signal at 24 °C and at 400 °C.....	61
4.9 Flow diagram of instrument for pyridine adsorption experiment.....	64
4.10 IR gas cell used for pyridine adsorption experiment.....	66
4.11 Body of die for preparation of catalyst sample disk.....	67
4.12 Flow diagram of temperature-programmed oxidation experiment.....	71
5.1 X-Ray diffraction pattern of Na, H, Cu/Na and Cu/H -ZSM-5.....	78
5.2 IR spectra of H, Cu/H, Cu/Na and Na -ZSM-5.....	79
5.3 IR spectra of Na-ZSM-5 after adsorbed with pyridine.....	81
5.4 IR spectra of H-ZSM-5 after adsorbed with pyridine.....	82
5.5 IR spectra of Cu/Na-ZSM-5 after adsorbed with pyridine.....	83
5.6 IR spectra of Cu/H-ZSM-5 after adsorbed with pyridine.....	84
5.7 NO conversion in the NO + C ₃ H ₈ + O ₂ system over Cu/ZSM-5 catalysts..	87
5.8 Propane conversion in the NO + C ₃ H ₈ + O ₂ system over Cu/ZSM-5 catalysts.....	88

FIGURE	PAGE
5.9 NO conversion of the NO + C ₃ H ₈ + O ₂ system of GHSV of 12000 h ⁻¹	89
5.10 NO conversion in the NO + C ₃ H ₈ system	91
5.11 Propane conversion in the NO + C ₃ H ₈ system	92
5.12 NO conversion in the NO + C ₃ H ₈ system over Cu/ZSM-5 at various copper content.....	97
5.13 NO conversion in the NO system	99
5.14 Propane conversion in the C ₃ H ₈ + O ₂ system.....	100
5.15 NO conversion over Cu/Na-ZSM-5 in the system of varies NO conc....	104
5.16 NO conversion over Cu/H-ZSM-5 in the system of varies NO conc.....	104
5.17 NO conversion over Cu/Na-ZSM-5 in the system of varies C ₃ H ₈ conc...	105
5.18 NO conversion over Cu/H-ZSM-5 in the system of varies C ₃ H ₈ conc.....	105
5.19 NO conversion over Cu/Na-ZSM-5 in the system of varies O ₂ conc.....	106
5.20 NO conversion over Cu/H-ZSM-5 in the system of varies O ₂ conc.....	106
5.21. Absorbance of gaseous species after switching from N ₂ to 1.2 % NO without catalyst.....	107
5.22. Absorbance of gaseous species after switching from N ₂ to 1.2 % NO over Na-ZSM-5.....	108
5.23. Absorbance of gaseous species after switching from N ₂ to 1.2 % NO over H-ZSM-5.....	108
5.24. Absorbance of gaseous species after switching from N ₂ to 1.2 % over Cu/Na-ZSM-5.....	110

FIGURE	PAGE
5.25. Absorbance of gaseous species after switching from N ₂ to 1.2 % NO + N ₂ at 350 °C over Cu/H-ZSM-5.....	110
5.26. Absorbance of gaseous species after switching from N ₂ to 1.2 % NO + N ₂ at 400 °C over Cu/Na-ZSM-.....	112
5.27. Absorbance of gaseous species after switching from N ₂ to 1.2 % NO + N ₂ at 400 °C over Cu/H-ZSM-5.....	112
5.28 Absorbance of gaseous species after switching from 1.2 % NO + N ₂ to N ₂ at 350 °C over Cu/H-ZSM-5.....	113
5.29 Absorbance of gaseous species after switching from N ₂ to 0.5 % NO + 1.2% O ₂ + N ₂ at rt. without catalyst.....	113
5.30 Absorbance of gaseous species after switching from N ₂ to 0.5 % NO + 12 % O ₂ + N ₂ at 350 °C without catalyst.....	114
5.31 Absorbance of gaseous species after switching from N ₂ to 0.5 % NO + 12 % O ₂ + N ₂ at 350 °C over Na-ZSM-5.....	115
5.32 Absorbance of gaseous species after switching from N ₂ to 0.5 % NO + 12 % O ₂ + N ₂ at 350 °C over H-ZSM-5.....	115
3.33 Absorbance of gaseous species after switching from N ₂ to 0.5 % NO + 12 % O ₂ + N ₂ at 350 °C over Cu/Na-ZSM-5.....	116
5.34. Absorbance of gaseous species after switching from N ₂ to 0.5 % NO + 12 % O ₂ + N ₂ at 350 °C over Cu/H-ZSM-5.....	116
5.35. Absorbance of gaseous species after switching from N ₂ to C ₃ H ₈ and to C ₃ H ₈ + NO over Cu/Na-ZSM-5.....	119

FIGURE	PAGE
5.36. Absorbance of gaseous species after switching from N ₂ to C ₃ H ₈ and to C ₃ H ₈ + NO over Cu/H-ZSM-5.....	119
5.37. Absorbance of gaseous species after switching from N ₂ to C ₃ H ₈ + O ₂ and to C ₃ H ₈ + O ₂ + NO without catalyst.....	122
5.38. Absorbance of gaseous species after switching from N ₂ to C ₃ H ₈ + O ₂ and to C ₃ H ₈ + O ₂ + NO over Na-ZSM-5.....	123
5.39. Absorbance of gaseous species after switching from N ₂ to C ₃ H ₈ + O ₂ and to C ₃ H ₈ + O ₂ + NO over H-ZSM-5.....	123
5.40 Absorbance of gaseous species after switching from N ₂ to C ₃ H ₈ + O ₂ and to C ₃ H ₈ + O ₂ + NO over Cu/Na-ZSM-5.....	124
5.41 Absorbance of gaseous species after switching from N ₂ to C ₃ H ₈ + O ₂ and to C ₃ H ₈ + O ₂ + NO over Cu/H-ZSM-5.....	124
5.42 TPO of Cu/ZSM-5 after treated in NO + C ₃ H ₈ reaction.....	127
5.43 Al – NMR spectra of catalysts.....	128