NO_x REMOVAL BY SELECTIVE - REDUCTION WITH PROPENE

Ms. Rattida Sujintamanee

A Thesis Submitted in Partial Fulfilment 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
2002

ISBN 974-03-1561-5

Thesis Title	:	NO_x Removal by Storage - Reduction with Propene
By	:	Ms. Rattida Sujintamanee
Program	:	Petrochemical Technology
Thesis Advisors	:	Prof. Somchai Osuwan
		Prof. Erdogan Gulari

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

K. Bunyakiat

..... College Director

(Assoc. Prof. Kunchana Bunyakiat)

Thesis Committee:

.....

(Prof. Somchai Osuwan)

.....

(Prof. Erdogan Gulari)

.....

(Asst. Prof. Thirasak Rirksomboon)

.....

(Dr. Sirirat Jitkarnka)

ABSTRACT

4371019063 : PETROCHEMICAL TECHNOLOGY PROGRAM

Rattida Sujintamanee: NO_x Removal by Storage-Reduction with Propene. Thesis Advisors: Prof. Erdogan Gulari and Prof. Somchai Osuwan, 36 pp. ISBN 974-03-1561-5

Keywords : NO_x storage-reduction/ Gold catalyst/ Gold/ Barium catalyst/ Impregnation/ Sol-gel

NO_x, which consist of NO and NO_2, are air pollutants. They affect the environment and human health. The major source of NO_x is fossil fuel combustion in power plants and engines. In this work, the catalytic reduction of NO_x with propene in the presence of oxygen was carried out over Au/Al_2O_3 and $Au/Ba/Al_2O_3$ catalysts prepared by impregnation and sol-gel methods. Au and Ba loadings were varied in the range 0.5-1% and 5-15%, respectively. The catalysts were characterized by BET, XRD, and AAS. It was found that 0.7% Au impregnated on an Al_2O_3 sol-gel support and 0.7% Au impregnated on a 5% Ba/Al_2O_3 sol-gel support showed the best activity at 475 and 500 ^0C, respectively. The percentage of Au loading had no significant effect on catalytic activity while the percentage of Ba loading showed a significant effect. The catalytic activity decreased with increasing percentage of Ba loading. The sequence of Au and Ba impregnation was also investigated. The results showed that it had only a slight effect on catalytic activity. The presence of water vapor had no effect on the activity of both Au/Al_2O_3 and $Au/Ba/Al_2O_3$ catalysts.

บทคัดย่อ

รัดธิดา สุจินตะมณี : การกำจัดก๊าซไนโตรเจนออกไซด์โดยวิธีสตอเรจ-รีดักชันด้วยก๊าซโพรพีน (NO_x Removal by Storage-Reduction with propene) อ. ที่ปรึกษา : ศ.ดร. เออโดแกน กูลารี และ ศ.ดร. สมชาย โอสุวรรณ 36 หน้า ISBN 974-03-1561-5

ก๊าซไนโตรเจนออกไซด์ซึ่งประกอบด้วย ก๊าซไนตริกออกไซด์ และก๊าซไนโตรเจนไดออกไซด์เป็นก๊าซมลพิษที่ส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมและมนุษย์ แหล่งกำเนิดหลักของก๊าซไนโตรเจนออกไซด์ คือ การเผาไหม้เชื้อเพลิงในโรงไฟฟ้าและในเครื่องยนต์ งานวิจัยนี้ได้ศึกษาปฏิกิริยารีดักชันของก๊าซไนโตรเจนออกไซด์ด้วยก๊าซโพรพีนในบรรยากาศของออกซิเจนโดยอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยาทองและแบเรียมบนตัวรองรับอลูมินาที่เตรียมโดยวิธีอิมเพรกเนชัน และ โซลเจล โลหะทองและแบเรียมได้ถูกศึกษาในช่วงค่าน้ำหนักร้อยละ 0.5-1 และ 5-15 ตามลำดับ คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้นั้น ถูกวิเคราะห์โดยวิธี บรูเนอร์-เอมเมต-เทลเลอร์ (BET) , เอกซ์เรย์ ดิฟแฟรกชัน (XRD) และ อะตอมมิก แอบซอฟชัน สเปกโตรสโคปี (AAS) จากการศึกษาพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทอง ร้อยละ 0.7 ที่ถูกอิมเพรกเนตบนตัวรองรับโซลเจลอลูมินา และ ตัวเร่งปฏิกิริยาทอง ร้อยละ 0.7 ที่ถูกอิมเพรกเนตบนตัวรองรับโซลเจลแบเรียมอลูมินาซึ่งมีแบเรียมร้อยละ 5 บรรจุอยู่ มีความว่องไวดีที่สุดที่อุณหภูมิ 475 และ 500 องศาเซลเซียส ตามลำดับ น้ำหนักร้อยละต่างๆของทองไม่มีผลกระทบเด่นชัดนักต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา ในขณะที่น้ำหนักร้อยละต่างๆ ของแบเรียมมีผลกระทบอย่างเด่นชัด กล่าวคือ ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาจะลดลงเมื่อน้ำหนักร้อยละของแบเรียมเพิ่มขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่าลำดับของการอิมเพรกเนชันของโลหะทองและแบเรียมมีผลกระทบเล็กน้อยต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา และยังพบอีกว่าในบรรยากาศที่มีไอน้ำปนอยู่นั้นไม่ส่งผลกระทบต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาทองบนตัวรองรับอลูมินา และทองบนตัวรองรับแบเรียมอลูมินา

ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to express my deepest sincere gratitude to these individuals who are always my inspiration to complete this work.

To my advisors, Prof. Somchai Osuwan and Prof. Erdogan Gulari for their helpful advises, supports and kindness.

To Ms. Jiraporn Leerat, Ms. Apanee Luengnarruemitchai, Ms. Siriporn Jongpatiwut, Mr. Siriphong Roatluechai and all of Ph.D. students at The Petroleum and Petrochemical College for the valuable suggestion and guidance.

To Asst. Prof. Thirasak Risksomboon and Dr. Sirirat Jitkarnka for serving as my committee.

To The Petroleum and Petrochemical College faculty and staffs for their valuable help.

Finally my deepest thanks to my family and my friends for their love, encouragement, and for being a constant source of inspiration.

TABLE OF CONTENTS

		PAGE
Title Page		i
Abstract (in English)		iii
Abstract (in Thai)		iv
Acknowledgements		v
Table of Contents		vi
List of Tables		ix
List of Figures		x
CHAPTER		
I	**INTRODUCTION**	1
	1.1 Introduction	1
	1.2 Research Objectives	3
II	**LITERATURE SURVEY**	4
	2.1 NO_x Storage and Reduction (NSR)	4
	2.2 Properties of Gold	7
	2.3 Heterogeneous Catalysis of Gold	7
	2.4 Nitric Oxide Reduction (Selective Catalytic Reduction, SCR) with Hydrocarbons over Gold Catalysts	9
	2.5 Catalyst Preparation	9
	2.5.1 Sol-Gel Method	9
	2.5.2 Incipient Wetness Impregnation Method	11
III	**EXPERIMENTAL**	12
	3.1 Materials	12
	3.1.1 Catalyst Preparation Materials	12
	3.1.2 Reactant Gases	12

3.2 Catalyst Preparation 13
3.2.1 Sol-Gel Method 13
3.2.1.1 Barium Supported on Alumina 13
3.2.1.2 Gold supported on Alumina 13
3.2.2 Impregnation 13
3.2.2.1 Gold Impregnated on Alumina and Barium/Alumina Sol-Gel Support 13
3.2.2.2 Barium Impregnated on Gold/Alumina Sol-Gel Support 14
3.3 Catalyst Characterization 14
3.3.1 Surface Area Measurement 14
3.3.2 X-Ray Diffraction (XRD) 14
3.3.3 Atomic Absorption Spectroscopy (AAS) 15
3.4 Apparatus 16
3.4.1 Gas Blending System 16
3.4.2 Catalytic Reactor 16
3.4.3 Analytical Instruments 16
3.5 Catalytic Activity Measurements 18
3.5.1 NO_x Storage-Reduction (NSR) 18
3.5.2 Selective Catalytic Reduction (SCR) 18
3.5.3 Study Effect of Pretreatment Gas 19

IV RESULTS AND DICUSSION 20
4.1 Catalyst Characterization 20
4.2 Catalytic Activity Testing 26
4.2.1 NO_x Storage-Reduction 26
4.2.2 Selective Catalytic Reduction 26
4.2.2.1 Effect of Preparation Method 26
4.2.2.1 Effect of % Metal Loading 27
4.2.2.3 Effect of Impregnation Sequence 30
4.2.2.4 Effect of Water Vapor 30

CHAPTER		PAGE
	4.2.2.5 Effect of Pretreatment Gas	32
V	**CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS**	33
	REFERENCES	34
	CIRRICULUM VITAE	36

LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
4.1 BET surface area results	21
4.2 % Gold loading from AAS	22

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
2.1	NO_x storage period of NSR catalyst	5
2.2	NO_x reduction period of NSR catalyst	5
3.1	Schematic flow diagram of experimental equipment	17
4.1	XRD pattern for 0.7%Au/Al_2O_3 catalysts with different preparation methods	23
4.2	XRD pattern for Al_2O_3 (sol-gel) and 0.5-1.0%Au (imp) on Al_2O_3 (sol-gel) catalysts	24
4.3	XRD pattern for 0.7%Au (imp) on 5-15%Ba/Al_2O_3 (sol-gel) catalysts	24
4.4	XRD pattern for 10%Ba/Al_2O_3 (sol-gel) and 0.5-1.0%Au (imp) on 10%Ba/Al_2O_3 catalysts	25
4.5	XRD pattern for 0.7%Au/10%Ba/Al_2O_3 catalysts with different impregnation sequences	25
4.6	NO_x conversion over Au/Al_2O_3 catalysts with different preparation methods	27
4.7	NO_x conversion over Au/Al_2O_3 catalysts with different percentage of gold loadings	28
4.8	NO_x conversion over Au/Ba/Al_2O_3 catalysts with different percentage of barium loadings	28
4.9	NO_x conversion over Au/Ba/Al_2O_3 catalysts with different percentage of gold loadings	29
4.10	NO_x conversion over Au/Ba/Al_2O_3 catalysts with different impregnation sequences	30
4.11	Effect of water vapor on the activity of 0.7%Au (imp) on Al_2O_3 (sol-gel) catalyst	31
4.12	Effect of water vapor on the activity of 0.7%Au (imp) on 10%Ba/Al_2O_3 (sol-gel) catalyst	31

FIGURE **PAGE**

4.13 Effect of pretreatment gas on the activity of 0.7%Au (imp) on Al_2O_3 (sol-gel) catalyst in the presence of water 32