

**DEVELOPMENT AND CHARACTERIZATION OF NO REDUCTION  
AND CO OXIDATION ON CATALYSTS FOR CATALYTIC CLEANING  
OF ENGINE EXHAUST EMISSIONS**

**Ms. Jiranaree Kotchaphan**

**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**

**1997**

**ISBN 974-635-952-5**

**Thesis Title** : Development and Characterization of NO Reduction  
and CO Oxidation Catalysts for Catalytic Cleaning  
of Engine Exhaust Emissions

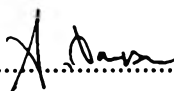
**By** : Ms. Jiranaree Kotchaphan

**Program** : Petrochemical Technology


**Thesis Advisors** : Prof. Erdogan Gulari  
Prof. Somchai Osuwan

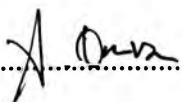
---


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

  
.....Director of the College  
(Prof. Somchai Osuwan)

**Thesis Committee**

  
.....  
(Prof. Erdogan Gulari)

  
.....  
(Prof. Somchai Osuwan)

  
.....  
(Dr. Pornpote Piumsomboon)

## ABSTRACT

##951003 : PETROCHEMICAL TECHNOLOGY PROGRAM  
KEY WORD : NO REDUCTION / CO OXIDATION / SILVER CATALYST /  
GOLD CATALYST

JIRANAREE KOTCHAPHAN : DEVELOPMENT AND  
CHARACTERIZATION OF NO REDUCTION AND CO  
OXIDATION ON CATALYSTS FOR CATALYTIC  
CLEANING OF ENGINE EXHAUST EMISSIONS.

THESIS ADVISORS : PROF. ERDOGAN GULARI AND  
PROF. SOMCHAI OSUWAN 57 pp. ISBN 974-635-952-5

The NO reduction and CO oxidation reaction was studied on 5% loading of Ag/Au on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. Impregnation and coprecipitation methods were used to prepare these catalysts. The best catalyst for NO decomposition was found to be the one with impregnation catalyst of 50%Ag loading. At this ratio the N<sub>2</sub> formation increases with increasing in calcination temperature.

The most suitable Ag/Au ratios for impregnation and coprecipitation method were 25% Ag and 100 % Ag of total loading respectively. The kinetic of NO reduction and CO oxidation was investigated on both catalysts. The order of reaction with respect to CO and NO were 0.56 and 0.55 for the impregnation method, and 0.33 and 0.04 for the coprecipitation method. Thus, the activation energy of NO reduction and CO oxidation for 25% Ag impregnation method and 100% Ag coprecipitation method were 11 kcal/mole and 6.4 kcal/mole respectively.

## บทคัดย่อ

จิรนารี คชพันธ์ : การพัฒนาและศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาเงินและทองบนอลูมินาสำหรับปฏิกิริยาไนตริกออกไซด์รีดักชันและคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันเพื่อกำจัดก๊าซไอเสียจากเครื่องยนต์ (Development and Characterization of NO Reduction and CO Oxidation on Catalysts for Catalytic Cleaning of Engine Exhaust Emissions) อ. ที่ปรึกษา : ศ.ดร. เอโดแกน กุลารี่ (Prof. Erdogan Gulari) และ ศ.ดร. สมชาย โอสุวรรณ 57 หน้า ISBN 974-635-952-5

สารเร่งปฏิกิริยาเงินและทอง (5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) บนตัวรองรับอลูมินาถูกเตรียมโดยวิธีจุ่มชุ่ม (impregnation) และวิธีตกตะกอนร่วม (coprecipitation) เพื่อใช้ศึกษาปฏิกิริยารีดักชันของก๊าซไนตริกออกไซด์และปฏิกิริยาออกซิเดชันของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์จากการศึกษาพบว่าสารเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณเงิน 50 เปอร์เซ็นต์ ในเงินและทองโดยวิธีจุ่มชุ่มให้ผลดีกับปฏิกิริยาการสลายตัวของก๊าซไนตริกออกไซด์และอัตราการเกิดก๊าซไนโตรเจนจะเพิ่มมากขึ้นเมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิการเผา

ผลการศึกษาอัตราส่วนของเงินและทองที่เหมาะสมสรุปได้ว่า สำหรับวิธีจุ่มชุ่มสารเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณเงิน 25 เปอร์เซ็นต์ ในเงินและทองให้ ความว่องไว (Activity) มากที่สุด ส่วนอัตราส่วนที่ดีที่สุดสำหรับวิธีตกตะกอนร่วม คือ สารเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณเงิน 100 เปอร์เซ็นต์ ในเงินและทอง สารเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุดจากทั้งสองวิธีได้ถูกนำมาศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยารีดักชันของก๊าซไนตริกออกไซด์และปฏิกิริยาออกซิเดชันของ ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ พบว่าอันดับของปฏิกิริยาเมื่อเทียบกับความเข้มข้นของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์และก๊าซไนตริกออกไซด์ คือ 0.56 กับ 0.55 สำหรับวิธีจุ่มชุ่ม และ 0.33 กับ 0.04 สำหรับวิธีตกตะกอนร่วม รวมทั้งคำนวณหาค่าพลังงานกระตุ้น (Activation Energy) ซึ่งมีค่าเท่ากับ 11 และ 6.4 กิโลแคลอรีต่อโมลสำหรับสารเร่งปฏิกิริยาจากวิธีจุ่มชุ่มและวิธีตกตะกอนร่วมตามลำดับ

## ACKNOWLEDGMENTS

This thesis could not have been completed without the help of a number of individuals. I would like to thank all of them for making this thesis a success.

Special thanks are due to Professor Erdogan Gulari and Professor Somchai Osuwan for giving me a chance to work on this interesting thesis and also for their assistance and constant encouragement throughout my graduate work.

I would like to extend my sincere thanks to all of the Professors who guided me through their course, establishing the knowledge needed in this thesis. I would like to thank Dr. Pornpote Piumsomboon for serving on my committee.

Also my gratitude goes to Erol Seker, Onnop Srivannavit and Noppharat Tharapiwattananon for their hospitality during my visiting the university of Michigan. I would be remiss if I did not express my thanks to all my friends in the college who played invaluable roles in my learning experience.

I also express gratefulness to the Petroleum and Petrochemical College for the support, the National Research Council of Thailand and the Petroleum Authority of Thailand for partially funding this research grant. I would like to thank the Petroleum and Petrochemical College staff for their helpful assistance.

My greatest appreciation is reserved for my family who give me their love, support and understanding. Finally, I particularly wish to thank myself for the attention, inspiration and patience to do all of the work.

## TABLE OF CONTENTS

CHAPTER	PAGE
Title Page	i
Abstract	iii
Acknowledgments	v
Table of Contents	vi
List of Tables	viii
List of Figures	ix
<b>I INTRODUCTION</b>	<b>1</b>
<b>II HISTORICAL REVIEW</b>	
2.1 Background	4
2.2 Research objectives	7
<b>III EXPERIMENTAL SECTION</b>	
3.1 Materials	10
3.2 Catalyst preparations	11
3.3 Catalyst characterization	12
3.3.1 Surface area measurements	12
3.3.2 X-ray diffraction (XRD)	12
3.3.3 Transmission electron microscopy (TEM)	12
3.4 Apparatus	13
3.4.1 Gas blending system	13
3.4.2 Catalytic reactor (Differential flow reactor)	14

<b>CHAPTER</b>	<b>PAGE</b>
3.4.3 Product analysis	14
3.5 Activity measurements	14
<b>IV RESULTS AND DISCUSSION</b>	
4.1 Characterization	16
4.2 Catalyst activities	21
4.2.1 External film resistance	21
4.2.2 Effect of calcination temperature	21
4.2.3 Effect of Ag/Au ratio (in 5% loading)	24
4.2.4 The comparison of impregnation and coprecipitation methods	25
4.3 Kinetic studies	37
4.3.1 The order of reaction with respect to CO and NO	37
4.3.2 The activation energy ( $E_a$ )	42
<b>V CONCLUSIONS</b>	
5.1 Conclusions	52
5.2 Recommendation	53
<b>REFERENCES</b>	54
<b>CURRICULUM VITAE</b>	57

**LIST OF TABLES**

<b>TABLE</b>	<b>PAGE</b>
4.1 Catalyst characterization	17
4.2 The order and activation energy	45
4.3 The comparison of NO reduction and NO decomposition catalysts	47
4.4 The conclusion of N <sub>2</sub> decomposition and N <sub>2</sub> reduction (Temperature 450 °C, flow rate 100 ml/min)	50



**LIST OF FIGURES**

<b>FIGURE</b>	<b>PAGE</b>
2.1 Dependence of hydrogen oxidation activities of metal oxides on the heat of formation per gram-atom or oxygen	9
3.1 Schematic flow diagram	15
4.1 TEM of impregnation catalyst of 25%Ag calcined at 300 °C (magnification = 80 K)	18
4.2 TEM of coprecipitation catalyst of 0%Ag calcined at 300 °C (magnification = 30 K)	19
4.3 TEM of coprecipitation catalyst of 100%Ag calcined at 300 °C (magnification = 120 K)	20
4.4 The external film resistance test (catalyst : 25%Ag, impregnation method)	22
4.5 The external film resistance test (catalyst : 100%Ag, coprecipitation method)	23
4.6 Variation of the rates of reactions for 50%Ag impregnation catalyst at calcination temperature of 200 °C	26
4.7 Variation of the rates of reactions for 50%Ag impregnation catalyst at calcination temperature of 300 °C	26
4.8 Variation of the rates of reactions for 50%Ag impregnation catalyst at calcination temperature of 400 °C	27
4.9 Variation of the rates of reactions for 50%Ag impregnation catalyst at calcination temperature of 500 °C	27
4.10 Variation of the rates of reactions for 50%Ag impregnation catalyst at calcination temperature of 600 °C	28

<b>FIGURE</b>	<b>PAGE</b>
4.11 Variation of the rates of reactions for 50%Ag impregnation catalyst at calcination temperature of 700 °C	28
4.12 Comparison of the rates of reactions for 50%Ag impregnation catalyst at various calcination temperatures	29
4.13 Variation of the rates of reactions for 0%Ag impregnation catalyst at calcination temperature of 300 °C	30
4.14 Variation of the rates of reactions for 25%Ag impregnation catalyst at calcination temperature of 300 °C	30
4.15 Variation of the rates of reactions for 50%Ag impregnation catalyst at calcination temperature of 300 °C	31
4.16 Variation of the rates of reactions for 75%Ag impregnation catalyst at calcination temperature of 300 °C	31
4.17 Variation of the rates of reactions for 100%Ag impregnation catalyst at calcination temperature of 300 °C	32
4.18 Steady-state rates of reactions at various Ag/Au ratios for impregnation catalyst calcined at 300 °C	32
4.19 Variation of the rates of reactions for 0%Ag coprecipitation catalyst at calcination temperature of 300 °C	33
4.20 Variation of the rates of reactions for 25%Ag coprecipitation catalyst at calcination temperature of 300 °C	33
4.21 Variation of the rates of reactions for 50%Ag coprecipitation catalyst at calcination temperature of 300 °C	34
4.22 Variation of the rates of reactions for 75%Ag coprecipitation catalyst at calcination temperature of 300 °C	34

<b>FIGURE</b>	<b>PAGE</b>
4.23 Variation of the rates of reactions for 100%Ag coprecipitation catalyst at calcination temperature of 300 °C	35
4.24 Steady-state rates of reactions at various Ag/Au ratios for coprecipitation catalyst calcined at 300 °C	35
4.25 The comparison of impregnation and coprecipitation method at various Ag/Au ratios	36
4.26 Carbon monoxide order plot using a constant nitric oxide concentration of 10,000 ppm (catalyst : 25%Ag, impregnation method)	38
4.27 Carbon monoxide order plot using a constant nitric oxide concentration of 10,000 ppm (catalyst : 100%Ag, coprecipitation method)	39
4.28 Nitric oxide order plot using a constant carbon monoxide concentration of 20,000 ppm (catalyst : 25%Ag, impregnation method)	40
4.29 Nitric oxide order plot using a constant carbon monoxide concentration of 20,000 ppm (catalyst : 100%Ag, coprecipitation method)	41
4.30 Temperature dependence of reaction rate (catalyst : 25%Ag, impregnation method)	43
4.31 Temperature dependence of reaction rate (catalyst : 100%Ag, coprecipitation method)	44