SELECTIVE CATALYTIC REDUCTION OF NO BY PROPYLENE OVER Ag/Al_2O_3, Pt/Al_2O_3, Ag/TiO_2, AND Pt/TiO_2 CATALYSTS

Mr. Jetsadapun Othong

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
2001

ISBN 974-13-0677-6

I19737051

Thesis Title	:	Selective Catalytic Reduction of NO by Propylene over Ag/Al_2O_3, Pt/Al_2O_3, Ag/TiO_2, and Pt/TiO_2 Catalysts.
By	:	Mr. Jetsadapun Othong
Program	:	Petrochemical Technology
Thesis Advisors	:	Prof. Erdogan Gulari
		Prof. Somchai Osuwan

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:

Erdogan Gulari
(Prof. Erdogan Gulari)

.....
(Prof. Somchai Osuwan)

.....
(Asst. Prof. Thirasak Rirksomboon)

ABSTRACT

4271005063: PETROCHEMICAL TECHNOLOGY PROGRAM
Jetsadapun Othong: Selective Catalytic Reduction of NO by Propylene over Ag/Al_2O_3, Pt/Al_2O_3, Ag/TiO_2, and Pt/TiO_2 Catalysts. Thesis Advisors: Prof. Erdogan Gulari, and Prof. Somchai Osuwan, 43 pp ISBN 974-13-0677-6
Keywords: Ag/Al_2O_3/Pt/Al_2O_3/Ag/TiO_2/Pt/TiO_2/Nitric Oxide Reduction/ Sol-Gel Method

The selective catalytic reduction of nitric oxide with propylene in the presence of oxygen was studied over Ag/Al_2O_3, Pt/Al_2O_3, Ag/TiO_2, and Pt/TiO_2 catalysts prepared by single step sol-gel method. In this study the metal loading was varied. It was found that the 6.0% Ag/Al_2O_3, 1.5%Pt/Al_2O_3, 2.0% Ag/TiO_2, and 1.5% Pt/TiO_2 catalysts were very active at lean NO reduction with the best reaction temperature at 450, 300, 400, and 250°C respectively. The presence of water vapor decreased the activity of Pt/Al_2O_3 and Ag/TiO_2 catalysts but increased the activity of Ag/Al_2O_3 and Pt/TiO_2 catalysts. Since Ag/Al_2O_3 and Pt/Al_2O_3 catalysts had different effective temperature ranges therefore a two-stage catalyst in a reactor composing of Ag/Al_2O_3 catalyst followed by Pt/Al_2O_3 catalyst was tested for the activity. It was found that the activity was increased appreciably due to the broadened temperature window according to the sum of the temperature windows of the two catalysts.

บทคัดย่อ

เจษฎาพันธ์ โอทอง : การรีดักชันของก๊าซไนตริกออกไซด์ด้วยก๊าซโพรพิลีนในบรรยากาศของออกซิเจนโดยอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยาเงินและแพลทินัมบนตัวรองรับอลูมินาและไททาเนีย ที่เตรียมโดยวิธีโซลเจล (Selective Catalytic Reduction of NO by Propylene over Ag/Al_2O_3, Pt/Al_2O_3, Ag/TiO_2, and Pt/TiO_2 Catalysts) อ. ที่ปรึกษา : ศ.ดร. เออโดแกน กูลารี และ ศ.ดร. สมชาย โอสุวรรณ 43 หน้า ISBN 974-13-0677-6

ได้ศึกษาปฏิกิริยารีดักชันของก๊าซไนตริกออกไซด์ด้วยก๊าซโพรพิลีนในบรรยากาศของออกซิเจนโดยอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยาเงินและแพลทินัมที่ค่าน้ำหนักร้อยละต่างๆ บนตัวรองรับอลูมินาและไททาเนียที่เตรียมโดยวิธีโซลเจล พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเงินร้อยละ 6.0 บนตัวรองรับอลูมินา ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมร้อยละ 1.5 บนตัวรองรับอลูมินา ตัวเร่งปฏิกิริยาเงินร้อยละ 2.0 บนตัวรองรับไททาเนีย และตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมร้อยละ 1.5 บนตัวรองรับไททาเนีย มีความว่องไวดีที่อุณหภูมิ 450 300 400 และ 250 องศาเซลเซียสตามลำดับ และพบว่าในบรรยากาศที่มีไอน้ำอยู่ในปริมาณมากจะไปลดความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับอลูมินาและตัวเร่งปฏิกิริยาเงินบนตัวรองรับไททาเนีย แต่จะไปเพิ่มความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาเงินบนตัวรองรับอลูมินาและตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับไททาเนีย ตัวเร่งปฏิกิริยาเงินและตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับอลูมินามีช่วงอุณหภูมิที่เหมาะสมกับปฏิกิริยารีดักชันของก๊าซไนตริกออกไซด์ต่างกัน ดังนั้นจึงนำตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองมาใช้ร่วมกันโดยวางเป็นสองชั้น ประกอบด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเงินบนตัวรองรับอลูมินาแล้วตามด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับอลูมินา จากการศึกษาพบว่าจะทำให้ความว่องไวต่อปฏิกิริยาดีขึ้นเพราะช่วงอุณหภูมิที่เหมาะสมกับปฏิกิริยารีดักชันของก๊าซไนตริกออกไซด์กว้างมากขึ้นเนื่องจากการรวมช่วงอุณหภูมิที่เหมาะสมกับปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิดเข้าด้วยกัน

ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to express my sincere gratitude to my advisors Prof. Somchai Osuwan and Prof. Erdogan Gulari for being my mentor, and their support, patience and kindness. I extend my sincere thank to Mr. Paisan Lorpongpaiboon, Ms. Apanee Luengnarruemitchai, Ms. Jiraporn Leerat, and Dr. Erol Seker for the valuable comments and guidances, to Asst. Prof. Thirasak Rirksomboon for being in my committee and for the assistance he provided. I would like to express my appreciation to Ms. Sutasinee Kaewpuang-ngam for all the assistance in searching a lot of research papers for me.

A special thank to my friends, a group of wonderful people. Without them my experience would not be as good as it got to be.

Finally my deepest thanks to my parents, my aunt, and my brother for their love, trust, support, encouragement, and for being constant sources 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
II	**LITERATURE SURVEY**	4
	2.1 The Selective Catalytic Reduction of NO_x over Ag/Al_2O_3 Catalyst	4
	2.2 The Selective Catalytic Reduction of NO_x over Pt/Al_2O_3 Catalyst	6
	2.3 The Selective Catalytic Reduction of NO_x over Ag/TiO_2 Catalyst	9
	2.4 The Selective Catalytic Reduction of NO_x over Pt/TiO_2 Catalyst	11
III	**EXPERIMENTAL**	14
	3.1 Materials	14
	3.1.1 Catalyst Preparation Materials	14
	3.1.2 Reactant Gases	14

CHAPTER **PAGE**

3.2 Catalyst Preparation 15

3.2.1 Sol-Gel Method for Ag/Al_2O_3 and Pt/Al_2O_3 15

3.2.2 Sol-Gel Method for Ag/TiO_2 and Pt/TiO_2 16

3.3 Catalyst Characterization 16

3.3.1 Surface Area Measurement 16

3.3.2 X-ray Diffraction (XRD) 17

3.3.3 Atomic Absorption Spectroscopy (AAS) 17

3.4 Apparatus 17

3.4.1 Gas Blending System 17

3.4.2 Catalytic Reactor 19

3.4.3 Gas Chromatography 19

3.4.4 Chemiluminescence $NO-NO_2-NO_x$ Analyzer 19

3.5 Catalytic Activity Measurements 19

IV RESULTS AND DISCUSSION 22

4.1 Catalyst Characterization 22

4.2 Catalyst Activity 22

4.2.1 Effect of Metal Loading 22

4.2.1.1 Silver Supported on Alumina (Ag/Al_2O_3) 22

4.2.1.2 Platinum Supported on Alumina (Pt/Al_2O_3) 26

4.2.1.3 Silver Supported on Titania (Ag/TiO_2) 26

4.2.1.4 Platinum Supported on Titania (Pt/TiO_2) 26

4.2.2 Effect of Water Vapor 29

CHAPTER **PAGE**

4.2.3 Study of Two Different Catalysts as a Double-bed 32

V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS 37

REFERENCES 38

CURRICULUM VITAE 43

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
3.1	Summary of experiments done	21
4.1	Catalyst characterization	23

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
3.1	Schematic flow diagram	18
4.1	XRD pattern for Ag/Al_2O_3 catalysts	24
4.2	XRD pattern for Pt/Al_2O_3 catalysts	24
4.3	XRD pattern for Ag/TiO_2 catalysts	25
4.4	XRD pattern for Pt/TiO_2 catalysts	25
4.5	NO_x conversion at various reaction temperatures over Ag/Al_2O_3 catalysts with different silver loadings	27
4.6	NO conversion at various reaction temperatures over Pt/Al_2O_3 catalysts with different platinum loadings	27
4.7	NO_x conversion at various reaction temperatures over Ag/TiO_2 catalysts with different silver loadings	28
4.8	NO_x conversion at various reaction temperatures over Pt/TiO_2 catalysts with different platinum loadings	28
4.9	Effect of water vapor on the activity of 6.0% Ag/Al_2O_3 catalyst	30
4.10	Effect of water vapor on the activity of 3.0% Pt/Al_2O_3 catalyst	30
4.11	Effect of water vapor on the activity of 2.0% Ag/TiO_2 catalyst	31
4.12	Effect of water vapor on the activity of 2.0% Pt/TiO_2 catalyst	31
4.13	NO_x conversion at various reaction temperatures over Ag/Al_2O_3 and Pt/Al_2O_3 catalysts by placing Ag/Al_2O_3 followed by Pt/Al_2O_3 catalyst	33

FIGURE **PAGE**

4.14 NO_x conversion at various reaction temperatures over Ag/Al_2O_3 and Pt/Al_2O_3 catalysts 33

4.15 NO_x conversion at various reaction temperatures over Ag/TiO_2 and Pt/TiO_2 catalysts by placing Ag/TiO_2 followed by Pt/TiO_2 catalyst. 34

4.16 NO_x conversion at various reaction temperatures over Ag/TiO_2 and Pt/TiO_2 catalysts 34

4.17 NO_x conversion at various reaction temperatures over $Ag/Al_2O_3$and Pt/Al_2O_3 catalysts by comparing with the mixture of Ag/Al_2O_3 and Pt/Al_2O_3 catalysts 36

4.18 NO_x conversion at various reaction temperatures over Ag/TiO_2 and Pt/TiO_2 catalysts by comparing with the mixture of Ag/TiO_2 and Pt/TiO_2 catalysts 36