รีดักชันของไนตริกออกไซด์ด้วยแอมโมเนียบนตัวเร่งปฏิกิริยาซนิด

CATION-EXCHANGED ZEOLITE

นายฉัตรชัย กันยาจุธ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พ.ศ. 2536

ISBN 974-579-966-1

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

019233
1136707772

REDUCTTION OF NITRIC OXIDE WITH AMMONIA ON CATION-EXCHANGED ZEOLITE CATALYSTS

Mr. Chatchai Kunyawut

A Thesis Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements

for the Degree of Master of Engineering

Department of Chemical Engineering

Graduate School

Chulalongkorn University

1993

ISBN 974-579-966-1

Thesis Title	Reduction of Nitric Oxide with Ammonia on Cation-Exchanged Zeolite Catalysts
By	Mr. Chatchai Kunyawut
Department	Chemical Engineering
Thesis Adviser	Associate Professor Chairit Satayaprasert, D.Ing.

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

.....Dean of Graduate School

(Professor Thavorn Vajrabhaya)

Thesis Committee

.....Chairman

(Associate Professor Kroekchai Sukanjanajtee)

.....Member

(Associate Professor Chairit Satayaprasert)

.....Member

(Associate Professor Suwattana Puangpeksuk)

.....Member

(Assistant Professor Sasithorn Boon-Long)

บทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสีเขียวนี้เพียงแผ่นเดียว

ฉัตรชัย กันยาวุธ : รีดักชันของไนตริกออกไซด์ด้วยแอมโมเนียบนตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด Cation-Exchanged Zeolite (REDUCTON OF NITRIC OXIDE WITH AMMONIA ON CATION-EXCHANGED ZEOLITE CATALYSTS) อาจารย์ที่ปรึกษา รศ.ดร.ชัยฤทธิ์ สัตยาประเสริฐ , 93 หน้า. ISBN 974-579-966-1

วัตถุประสงค์ของงานวิจัยนี้คือ ศึกษาการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของไนตริกออกไซด์โดยเปรียบเทียบถึงประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ และปัจจัยที่มีผลกระทบต่อการเกิดปฏิกิริยาอันได้แก่ อุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยาความเร็วที่เคลื่อนที่ผ่านเบดของก๊าซ (space velocity) และออกซิเจนที่เติมลงไปในสารตั้งต้น

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในงานวิจัยนี้ได้แก่ซีโอไลต์ที่ผ่านขบวนการแลกเปลี่ยนประจุบวกซึ่งมี 2 ตัว คือ Pt-HY และ Cu-Pt-HY การทดลองนี้ใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบท่อบรรจุเบดนิ่งชนิดที่มีการป้อนก๊าซไหลผ่านขึ้นอย่างต่อเนื่อง โดยที่ช่วงอุณหภูมิในการทดลองเท่ากับ 100°ซ-400°ซ ช่วงความเร็วที่เคลื่อนที่ผ่านเบดของก๊าซเท่ากับ 18820-75280 ต่อชั่วโมง และปริมาณออกซิเจนที่เติมเท่ากับ 3.45 เปอร์เซ็นต์ โดยปริมาตรของสารตั้งต้นที่ป้อนเข้าไปในเครื่องปฏิกรณ์เคมี จากผลการทดลองพบว่า Cu-Pt-HY ให้ค่าการเปลี่ยนไปเป็นผลิตภัณฑ์ของไนตริกออกไซด์สูงกว่า Pt-HY ทุกเงื่อนไขในการทดลอง นอกจากนี้ เมื่ออุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น และความเร็วที่เคลื่อนที่ผ่านเบดของก๊าซมีค่าต่ำ พบว่าการเปลี่ยนไปเป็นผลิตภัณฑ์ของไนตริกออกไซด์มีค่าเพิ่มขึ้น โดยที่อุณหภูมิ 300°ซ มีค่าการเปลี่ยนไปเป็นผลิตภัณฑ์ของไนตริกออกไซด์สูงที่สุดแต่ที่อุณหภูมิ 400°ซ นั้นการเปลี่ยนไปเป็น ผลิตภัณฑ์ของไนตริกออกไซด์มีค่าลดลง สำหรับกรณีที่มีการเติมออกซิเจนเข้าไปร่วมในการทำปฏิกิริยานั้น พบว่าค่าการเปลี่ยนไปเป็นผลิตภัณฑ์ของไนตริกออกไซด์มีค่าสูงกว่ากรณีที่ไม่มีออกซิเจนร่วมในการทำปฏิกิริยาประมาณหนึ่งเท่า ดังนั้นเงื่อนไขที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาคือที่อุณหภูมิสูงแต่ไม่เกิน 300°ซ โดยความเร็วที่เคลื่อนที่ผ่านเบดของก๊าซมีค่าต่ำ และมีออกซิเจนร่วมในการทำปฏิกิริยาด้วย

ภาควิชา วิศวกรรมเคมี ลายมือชื่อนิสิต .....

สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา .....

ปีการศึกษา 2535 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม .....

C116432 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING
KEY WORD: NITRIC OXIDE / AMMONIA

CHATCHAI KUNYAWUT : REDUCTION OF NITRIC OXIDE WITH AMMONIA ON CATION-EXCHANGED ZEOLITE CATALYSTS.
THESIS ADVISER : ASSO.PROF. CHAIRIT SATAYAPRASERT, D.Ing., 93 PP
ISBN 974-579-966-1

The aim of this work is to study the catalytic reduction of nitric oxide with ammonia on cation-exchanged zeolite catalysts (Cu-Pt-HY and Pt-HY) and the effect of reaction temperature (100-400°C), space velocity (18820-75280 hr^{-1}), and the addition of O_2 (3.45 volume%) into feed gas mixtures on the conversion of nitric oxide. In the investigation, a fixed bed, continuous up-flow feed gas and tubular reactor set were designed and constructed to carry out the experiments.

Regarding the influence of catalyst compositions, Cu-Pt-HY gave higher nitric oxide conversion than Pt-HY. From experimental results, nitric oxide conversion increased with the increase in temperature. However, at 400° C nitric oxide conversion was decreased. For the effect of space velocity, the highest nitric oxide conversion occurred at low space velocity such as 18820 hr^{-1} . Moreover, in the presence of O_2 , nitric oxide conversion was found approximately one fold higher than in the absence of O_2 . So, the suitable conditions for the reaction were the temperature around 300° C, low space velocity, and in the presence of O_2.

ภาควิชา CHEMICAL ENGINEERING ลายมือชื่อนิสิต C Kunyawut

สาขาวิชา CHEMICAL ENGINEERING ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา Chairit Satayaprasert

ปีการศึกษา 1992 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม -

ACKNOWLEDGEMENT

I wish to sincerely thank and express my gratitude to my adviser, Associate Professor Chairit Satayaprasert for his supervision, providing guidance, advice, discussion and helpful suggestion through the course of this work. Special thanks to Associate Professor Kroekchai Sukanjanajtee, Associate Professor Suwattana Puangpeksuk and Assistant Professor Sasithorn Boon-Long as chairman and members of the committee whose criticisms and comments have been very helpful. Moreover, I wish to thank the Asahi Glass Foundation and Graduate School of Chulalongkorn University for the financial support. Ultimately, I am grateful to my mother for all the help she has given me.

CONTENTS

Page

ABSTRACT IN THAI.....i

ABSTRACT IN ENGLISH.....ii

ACKNOWLEDGEMENT.....iii

CONTENTS.....iv

LIST OF TABLES.....vi

LIST OF FIGURES.....viii

NOMENCLATURE.....x

CHAPTER

I INTRODUCTION.....1

1.1 Objectives of the Work.....4

1.2 Scope of the Work.....4

1.3 Beneficiaries.....4

II THEORY.....5

2.1 The Concept of Reduction of Nitric Oxide with Ammonia.....5

2.2 Literature Survey.....17

III EXPERIMENTAL APPARATUS AND PROCEDURE.....21

3.1 Construction of Apparatus.....21

3.2 Catalyst Preparation.....23

3.3 Experimental Procedure of Reaction Test.....25

IV RESULTS AND DISCUSSION.....27

4.1 Effect of Reaction Temperature.....27

4.2 Effect of Space Velocity.....28

CHAPTER Page

4.3 Effect of Addition of O_2 into $NO-NH_3$ Reaction System....28

4.4 Influence of Catalyst Compositions....34

V CONCLUSIONS AND FUTURE SUGGESTION....63

5.1 Conclusions....63

5.2 Future Suggestion....64

REFERENCES....65

APPENDIX....70

A Physical Properties of $NO-NH_3-O_2$ System....71

B Parameters Describing the Quality of Catalyst....74

C Experimental Data....80

AUTOBIOGRAPHY....93

LIST OF TABLES

TABLE page

1.1 Source of pollutants in Bangkok,1972.....2

1.2 Percentage of pollutants emitted in Bangkok,1978.....3

2.1 Calculation result of Gibbs free energy of $NO-NH_3$ system at various temperatures.....12

2.2 Classification of metal according to their abilities in chemisorbing.....14

3.1 Catalyst composition of modified zeolite.....24

3.2 Catalyst composition of $V_2O_5-TiO_2$.....25

4.1 Ionization potential energy and electron affinity for one electron transfer.....31

4.2 The standard redox potential energy of Cu and Pt at 25 ^{o}C.....35

4.3 Percentage of apparent N_2 in comparison with theory for Pt-HY (Pt = 5.0 wt%).....37

4.4 Percentage of apparent N_2 in comparison with theory for Cu-Pt-HY (Cu = 4.9 wt%,Pt = 5.0 wt%).....38

4.5 Percentage of apparent N_2 in comparison with theory for $V_2O_5-TiO_2$ (V_2O_5 = 8.54 wt%).....39

4.6 Percentage of apparent N_2 in comparison with theory for $V_2O_5-TiO_2$ (V_2O_5 = 15.0 wt%).....40

4.7 Percentage of apparent N_2 in comparison with theory for $V_2O_5-TiO_2$ (V_2O_5 = 25.61 wt%).....41

TABLE Page

4.8 Percentage of apparent N_2 in comparison with theory for V_2O_5-pure....42

A1 Enthalpy of formation at 298 K....71

A2 Gibbs free energy at 298 K....72

A3 Molecular weight and density of gases....72

A4 Specific heat of gas-component in reaction of $NO-NH_3-O_2$....73

B1 Result of calculation to find relation between volume of each gas and peak area of gas chromatography....75

C1 Activities of Pt-HY Catalyst for $NO-NH_3$ Reaction....81

C2 Activities of Cu-Pt-HY Catalyst for $NO-NH_3$ Reaction....82

C3 Activities of $V_2O_5-TiO_2$ No.1 Catalyst for $NO-NH_3$ Reaction....83

C4 Activities of $V_2O_5-TiO_2$ No.2 Catalyst for $NO-NH_3$ Reaction....84

C5 Activities of $V_2O_5-TiO_2$ No.3 Catalyst for $NO-NH_3$ Reaction....85

C6 Activities of $V_2O_5-TiO_2$ No.4 Catalyst for $NO-NH_3$ Reaction....86

C7 Activities of Pt-HY Catalyst for $NO-NH_3-O_2$ Reaction....87

C8 Activities of Cu-Pt-HY Catalyst for $NO-NH_3-O_2$ Reaction....88

C9 Activities of $V_2O_5-TiO_2$ No.1 Catalyst for $NO-NH_3-O_2$ Reaction...89

C10 Activities of $V_2O_5-TiO_2$ No.2 Catalyst for $NO-NH_3-O_2$ Reaction...90

C11 Activities of $V_2O_5-TiO_2$ No.3 Catalyst for $NO-NH_3-O_2$ Reaction...91

C12 Activities of $V_2O_5-TiO_2$ No.4 Catalyst for $NO-NH_3-O_2$ Reaction...92

LIST OF FIGURES

FIGURE Page

2.1 Uncomplete mechanism of NO-NH_3 reaction on the Cr_2O_3 catalyst in the presence of O_2.....15

2.2 Mechanism of NO-NH_3 reaction on the vanadium oxide catalyst in the presence of O_2.....16

3.1 A complete flow diagram of the experiment apparatus.....22

4.1 NO conversion of NO-NH_3-O_2 reaction in O_2-free and O_2-3.45% for Pt-HY 43

4.2 NO conversion of NO-NH_3-O_2 reaction in O_2-free and O_2-3.45% for Cu-Pt-HY 44

4.3 NO conversion of NO-NH_3-O_2 reaction in O_2-free and O_2-3.45% for V_2O_5-TiO_2 (V_2O_5 = 8.54 wt%).....45

4.4 NO conversion of NO-NH_3-O_2 reaction in O_2-free and O_2-3.45% for V_2O_5-TiO_2 (V_2O_5 = 15.00 wt%) 46

4.5 NO conversion of NO-NH_3-O_2 reaction in O_2-free and O_2-3.45% for V_2O_5-TiO_2 (V_2O_5 = 25.61 wt%).....47

4.6 NO conversion of NO-NH_3-O_2 reaction in O_2-free and O_2-3.45% for V_2O_5-pure.....48

4.7 Effect of space velocity on NO conversion of NO-NH_3-O_2 for Pt-HY (Pt = 5.0 wt%) in O_2-free and O_2-3.45%.....49

4.8 Effect of space velocity on NO conversion of NO-NH_3-O_2 for Pt-HY (Pt = 5.0 wt%) in O_2-free and O_2-3.45%.....50

4.9 Effect of space velocity on NO conversion of NO-NH_3-O_2 for Cu-Pt-HY (Cu = 4.9 wt%,Pt = 5.0 wt%) in O_2-free/O_2-3.45%.....51

FIGURE Page

4.10 Effect of space velocity on NO conversion of $NO-NH_3-O_2$ for Cu-Pt-HY (Cu = 4.9 wt%,Pt = 5.0 wt%) in O_2-free/O_2-3.45%.....52

4.11 Effect of space velocity on NO conversion of $NO-NH_3-O_2$ for $V_2O_5-TiO_2$ (V_2O_5 = 8.54 wt%) in O_2-free/O_2-3.45%.....53

4.12 Effect of space velocity on NO conversion of $NO-NH_3-O_2$ for $V_2O_5-TiO_2$ (V_2O_5 = 8.54 wt%) in O_2-free/O_2-3.45%.....54

4.13 Catalytic activity of six catalysts on NO conversion condition : sv = 18820 hr^{-1} O_2-free.....55

4.14 Catalytic activity of six catalysts on NO conversion condition : sv = 37640 hr^{-1} O_2-free.....56

4.15 Catalytic activity of six catalysts on NO conversion condition : sv = 56460 hr^{-1} O_2-free.....57

4.16 Catalytic activity of six catalysts on NO conversion condition : sv = 75280 hr^{-1} O_2-free.....58

4.17 Catalytic activity of six catalysts on NO conversion condition : sv = 18820 hr^{-1} O_2-3.45%.....59

4.18 Catalytic activity of six catalysts on NO conversion condition : sv = 37640 hr^{-1} O_2-3.45%.....60

4.19 Catalytic activity of six catalysts on NO conversion condition : sv = 56460 hr^{-1} O_2-3.45%.....61

4.20 Catalytic activity of six catalysts on NO conversion condition : sv = 75280 hr^{-1} O_2-3.45%.....62

NOMENCLATURE

Dimensions are given in terms of mass (M), length (L), time (t) and temperature (T).

A_i	=	chemical compound i in reaction.
$C_p^o(A_i)$	=	heat capacity of A_i, [J/mol.K]
$(\Delta G_f^o)_{298}$	=	standard Gibbs free energy of formation at 298 K, [kJ/mole]
$(\Delta G_R^o)_{298}$	=	standard Gibbs free energy of reaction at 298 K, [kJ]
$(\Delta G_R^o)_T$	=	Gibbs free energy of reaction at T K, [kJ]
$(\Delta H_f^o)_{298}$	=	standard enthalpy of formation at 298 K, [kJ/mole]
$(\Delta H_R^o)_{298}$	=	standard enthalpy of reaction at 298 K, [kJ]
$(\Delta H_R^o)_T$	=	enthalpy of reaction at T K, [kJ]
$(\Delta S_R^o)_{298}$	=	standard entropy of reaction at 298 K,[kJ/K]
$(\Delta S_R^o)_T$	=	entropy of reaction at T K, [kJ/K]
SV	=	space velocity, [hr^{-1}]
v_i	=	stoichiometric coefficient of compound i
T_o	=	reference temperature 298 K
T	=	absolute temperature, [K]