

**Development and Characterization of NO Reduction and CO Oxidation  
Catalyst for Catalytic Cleaning of Diesel Engine Exhaust Emissions**

Mr. Suchart Powattanasatiant

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  
1996  
ISBN 974-633-780-7

**Thesis Title** : Development and Characterization of NO reduction and CO oxidation catalyst for catalytic cleaning of Diesel engine exhaust emissions

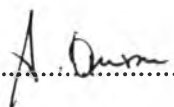
**By** : Mr. Suchart Powattanasatiant

**Program** : Petrochemical Technology

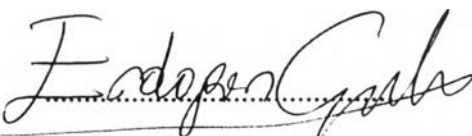
**Thesis Advisors** : 1. Professor Erdogan Gulari, Ph.D.,  
2. Professor Somchai Osuwan, Ph.D.

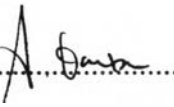
---

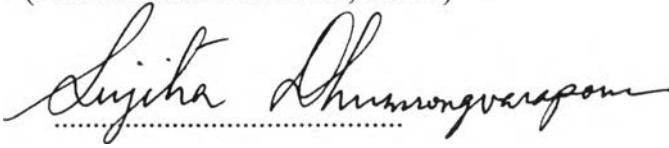
Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Master of Science.

  
..... Director of the College  
(Prof. Somchai Osuwan, Ph.D.)

Thesis Committee :

  
.....  
(Prof. Erdogan Gulari, Ph.D.)

  
.....  
(Prof. Somchai Osuwan, Ph.D.)

  
.....  
(Asst. Prof. Sujitra Dhumrongvaraporn, Ph.D.)

## ABSTRACT

# # 941016 : PETROCHEMICAL TECHNOLOGY PROGRAM

KEYWORD : NO REDUCTION/ CO OXIDATION/ PALLADIUM CATALYST

SUCHART POWATTANASATIANT : DEVELOPMENT AND  
CHARACTERIZATION OF NO REDUCTION AND CO OXIDATION  
CATALYST FOR CATALYTIC CLEANING OF DIESEL ENGINE EXHAUST  
EMISSIONS.

THESIS ADVISERS : PROF. ERDOGAN GULARI, Ph.D., AND PROF.  
SOMCHAI OSUWAN, Ph.D., 39 pp , ISBN 974-633-780-7

The NO reduction and CO oxidation reactions were studied on Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst over a wide range of both NO and CO concentrations. The steady-state kinetic measurement for differential conversions was investigated under atmospheric pressure at 300 to 330 °C. The experimental results showed that the carbon monoxide kinetic order was approximately -0.5 for the concentrations of CO in the range of 1,000-2,000 ppm and NO of 10,000 ppm. The nitric oxide kinetic order was approximately 1 for the concentrations of NO in the range of 2,000-4,000 ppm and CO of 20,000 ppm. The activation energy of this reaction was approximately 65 kcal/mole. The results also indicated that the rate of reaction decreased with an increase in CO concentration. The explanation can be that CO blocks the sites necessary for NO adsorption, thus, the rate of reaction decreased.

## บทคัดย่อ

สุชาติ โพธิ์วัฒนะเสถียร : การพัฒนาและศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาพัลลาเดียมบนอลูมินาสำหรับปฏิกิริยา ไนตริกออกไซด์ รีดักชัน และ คาร์บอนมอนอกไซด์ ออกซิเดชัน เพื่อก๊าซไอเสียของเครื่องยนต์ดีเซล (Development and Characterization of NO Reduction and CO Oxidation Catalyst for Catalytic Cleaning of Diesel Engine Exhaust Emissions) อ.ที่ปรึกษา : Prof. Erdogan Gulari, ศ. ดร. สมชาย โอสุวรรณ, 39 หน้า, ISBN 974-633-780-7

ในปัจจุบันปัญหามลภาวะทางอากาศได้กลายเป็นปัญหาสิ่งแวดล้อมที่สำคัญมาก และได้มีการศึกษาหาทางแก้ไขและป้องกันในหลายรูปแบบ การกำจัดก๊าซพิษโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาก็เป็นทางแก้ไขที่มีประสิทธิภาพสูงสุดอีกวิธีหนึ่ง

เราได้ทำการสังเคราะห์พัลลาเดียมบนอลูมินา โดยใช้วิธีการเติมสารละลายพัลลาเดียมคลอไรด์ลงบนอลูมินา (Impregnation) แล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิสูงต่าง ๆ กัน พบว่าเมื่ออุณหภูมิที่ใช้เผาสูงขึ้นปฏิกิริยา มีแนวโน้มที่จะผลิตไนโตรเจนมากขึ้น เพราะเมื่อเผาที่อุณหภูมิสูงผลึกพัลลาเดียมจะมีความอยู่ตัวทางเทอร์โมไดนามิกส์มากขึ้น จากการทดลองวัดปริมาณของ ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ที่หายไป และ ปริมาณของ ก๊าซไนโตรเจนที่เกิดขึ้นในเครื่องทำปฏิกิริยา เราพบว่าอันดับของปฏิกิริยาเป็น -0.5 เมื่อเทียบกับความเข้มข้นของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ และ เป็น 1.0 เมื่อเทียบกับความเข้มข้นของก๊าซไนตริกออกไซด์ จากการคำนวณ เราพบว่าค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยานี้เป็น 65 กิโลแคลอรีต่อโมล

เหตุผลที่อันดับของปฏิกิริยาเป็น -0.5 เมื่อเทียบกับความเข้มข้นของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ เพราะ ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์จะดูดซับบนพัลลาเดียมมากขึ้น เมื่อความเข้มข้นของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ มีค่ามากขึ้น

## ACKNOWLEDGMENTS

First of all I would like to sincerely thank Professor Erdogan Gulari and Professor Somchai Osuwan for their patient guidance, understanding, and constant encouragement throughout the course of this research. I would like to thank Assistant Professor Sujitra Dhumrongvaraporn for serving on my committee. I greatly appreciate all Professors who guided me through their courses, establishing the knowledge needed in this work.

I am most obliged to Esso Standard (Thailand) Co.Ltd., for a fellowship for my Master's Degree. I am also grateful for the research fund from The National Research Council of Thailand.

Finally, I would like to thank my father, mother, brother, and sisters for all their love, support, and belief in me.

## TABLE OF CONTENTS

<b>CHAPTER</b>		<b>PAGE</b>
	Title Page	i
	Abstract	ii
	Acknowledgments	iv
	Table of Contents	v
	List of Tables	vii
	List of Figures	viii
<b>I</b>	<b>INTRODUCTION</b>	<b>1</b>
	1.1 Introduction	1
	1.2 Background	4
	1.3 Research Objective	8
<b>II</b>	<b>METHODOLOGY</b>	<b>9</b>
	2.1 Materials	9
	2.2 Catalyst Preparations	9
	2.3 Catalyst Characterization	10
	2.3.1 Surface Area Measurements	10
	2.3.2 X-Rays Diffraction	11
	2.4 Apparatus	11
	2.4.1 Gas Blending System	13
	2.4.2 Differential Flow Reactor	13
	2.4.3 Analytical Instrumentation	14
	2.5 Activity Measurements	14
	2.6 Reaction Studies	15

<b>CHAPTER</b>	<b>PAGE</b>
<b>III RESULTS AND DISCUSSION</b>	16
3.1 Surface Area Measurements	16
3.2 Catalyst Activities	18
3.2.1 Effect of Pd Loading	18
3.2.2 Effect of Calcination Temperature	22
3.3 Reaction Studies	22
3.3.1 External Film Resistance	22
3.3.2 Kinetic Study	25
<b>IV CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS</b>	34
4.1 Conclusions	34
4.2 Recommendation	35
<b>REFERENCES</b>	36

## LIST OF TABLES

<b>TABLE</b>		<b>PAGE</b>
3.1	Catalyst characterization	16
3.2	Comparison of activities for NO reduction	33



## LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
2.1	Schematic flow diagram.	12
3.1	Effect of Pd loading and calcination temperature on BET surface area.	17
3.2	Effect of Pd loading and calcination temperature on pore volume.	17
3.3	Effect of Pd loading at 500 °C of calcination temperature.	19
3.4	Effect of Pd loading at 600 °C of calcination temperature.	20
3.5	Effect of Pd loading at 700 °C of calcination temperature.	21
3.6	Effect of calcination temperature of 1.0 % of Pd loading.	23
3.7	Effect of calcination temperature of 1.5 % of Pd loading.	24
3.8	The external film resistance test.	26
3.9	Carbonmonoxide order plot using a constant nitric oxide concentration.	28
3.10	Nitric oxide order plot using a constant carbonmonoxide concentration.	30
3.11	Temperature dependence of reaction rate using a constant carbonmonoxide and nitric oxide concentration.	31