

**POLYOXOANION-PILLARED HYDROTALCITE-TYPED CLAY BASED
CATALYSTS FOR SELECTIVE CATALYTIC REDUCTION
OF NO BY AMMONIA**

Ms. Sasinotai Rochanutama

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

2003

ISBN 974-17-2303-2

I 2109715X

Thesis Title: Polyoxoanion-Pillared Hydrotalcite-Typed Clay Based Catalysts
for the Selective Catalytic Reduction of NO by Ammonia
By: Ms. Sasinotai Rochanutama
Program: Petrochemical Technology
Thesis Advisors: Dr. Sirirat Jitkarnka
Prof. Ralph T. Yang

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:

Sirirat Jitkarnka
.....
(Dr. Sirirat Jitkarnka)

Ralph T. Yang
.....
(Prof. Ralph T. Yang)

Somchai Osuwan
.....
(Prof. Somchai Osuwan)

Pomthong Malakul
.....
(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

ABSTRACT

4471028063 : PETROCHEMICAL TECHNOLOGY PROGRAM

Sasinotai Rochanutama : Polyoxoanion-Pillared Hydrotalcite-Typed Clay Based Catalysts for Selective Catalytic Reduction of NO by Ammonia Thesis Advisors : Dr. Sirirat Jitkarnka and Prof. Ralph Yang, 65 pp. ISBN 974-17-2303-2

Keywords : Selective catalytic reduction/ Pillared hydrotalcite typed clay/ NO

NO is the major component of NO_x, causing greenhouse effect, acid rain, and ozone depletion. Moreover, NO_x infect respiratory system and cause allergy. Selective catalytic reduction is the widely used technology for the removal of NO_x generated from stationary sources. In this work, the terephthalate anion-pillared hydrotalcite clay was employed as a starting material for preparation of various clay-based catalysts for selective catalytic reduction of NO by NH₃. Polyoxoanions of vanadium and molybdenum were intercalated and co-intercalated between the clay layers before calcination. In addition, Fe was further loaded on the catalysts by both ion exchange and impregnation methods. The selective catalytic reduction was performed at 350 °C in excess oxygen. The catalysts were characterized by various characterization methods. It was found that the unloaded catalysts gave significantly higher conversion than the Fe-loaded ones, regardless of the method and sequence of Fe loading. All Fe-loaded catalysts exhibited 100% N₂ selectivity whereas the unloaded catalysts were less selective. Considering N₂ yield, the unloaded catalysts were better catalysts for SCR of NO than the Fe-loaded ones. Moreover, the synergistic effect between V and Mo was insignificantly observed. TPD experiments revealed that terephthalate anion-pillared catalysts could potentially be good NO adsorbents.

บทคัดย่อ

ศศิโณทัย โรจนุตมะ : การศึกษาปฏิกิริยารีดักชันอย่างเจาะจงของก๊าซไนตริกออกไซด์ด้วย
 ก๊าซแอมโมเนียโดยอาศัยดินที่ถูกแทรกระหว่างชั้นชนิดไฮโดรทาลไซต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา
 (Polyoxoanion-Pillared Hydrotalcite-Typed Clay Based Catalysts for Selective
 Catalytic Reduction of NO by Ammonia) อ. ที่ปรึกษา : อ.ดร. ศิริรัตน์ จิตการคำ และ
 ศ.ดร. ราฟ หยาง 65 หน้า ISBN 974-17-2303-2

ก๊าซไนตริกออกไซด์ เป็นก๊าซที่มีปริมาณมากที่สุดในกลุ่มของก๊าซไนโตรเจนออกไซด์
 ซึ่งเป็นก๊าซพิษที่ทำให้เกิดภาวะเรือนกระจก ฝนกรด และทำลายชั้นบรรยากาศ นอกจากนี้ยังส่งผล
 กระทบต่อระบบทางเดินหายใจและเกิดภูมิแพ้ได้ ปฏิกิริยารีดักชันอย่างเจาะจงด้วยแอมโมเนีย
 เป็นเทคโนโลยีที่ใ้ใช้กันอย่างกว้างขวางในการกำจัดก๊าซไนโตรเจนออกไซด์จากแหล่งกำเนิดที่ไม่
 เคลื่อนที่ งานวิจัยนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาดินชนิดไฮโดรทาลไซต์ที่ถูกแทรกชั้นด้วยออลอนลบของเทอร์พ
 ทาลที่ถูกใช้เป็นตัวตั้งต้นในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาตัวอื่นๆ เพื่อศึกษาปฏิกิริยารีดักชันอย่าง
 เจาะจงของก๊าซไนตริกออกไซด์ด้วยแอมโมเนีย กลุ่มโลหะออลอนลบของวานาเดียมและโมลิบดีนัม
 ได้ถูกนำมาแทรกระหว่างชั้นทั้งการแทรกแยกแต่ละตัวและแทรกรวมกันทั้งสองตัว รวมไปถึง
 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติมเหล็กบนตัวรองรับดินที่ถูกแทรกชั้นซึ่งเตรียมขึ้น โดยวิธีการแลกเปลี่ยน
 ออลอน และวิธีอิมเพรกเนชัน จากการศึกษาพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีเหล็กบนตัวรองรับดินที่ถูก
 แทรกชั้นมีความสามารถในการเกิดปฏิกิริยามากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีเหล็กบนตัวรองรับดินที่ถูก
 แทรกชั้น ไม่ว่าจะใช้วิธีและลำดับการเติมเหล็กแบบใด ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีเหล็กบนตัวรองรับที่เป็น
 ดินแทรกชั้นให้ก๊าซไนโตรเจนออกมาถึง 100% ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีเหล็กบนตัวรองรับ
 ที่เป็นดินแทรกชั้นให้ค่าที่น้อยกว่า แต่เมื่อพิจารณาผลได้ของก๊าซไนโตรเจน พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา
 ที่ไม่มีเหล็กบนตัวรองรับดินที่ถูกแทรกชั้นสามารถเกิดการรีดักชันอย่างเจาะจงด้วยแอมโมเนียที่ดี
 กว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีเหล็กบนตัวรองรับที่เป็นดินแทรกชั้น ในขณะที่ปรากฏการณ์ซินเนอจิสติก
 ระหว่างวานาเดียมและโมลิบดีนัมแสดงผลออกมาอย่างไม่เด่นชัดนัก และในการศึกษาสมบัติการ
 ดูดซับและการหลุดของสาร พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาดินที่ถูกแทรกชั้นด้วยออลอนลบของเทอร์พทาล
 มีแนวโน้มที่สามารถเป็นตัวดูดซับก๊าซไนตริกออกไซด์ที่ดี

ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to express my deepest sincere gratitude to my advisors, Dr. sirirat Jitkarnka for her guidance, support, encouragement, patience, enthusiasm throughout the course of this research, and I would like to thank Prof. Ralph T. Yang for his advice, recommendations and suggestions.

I am grateful to ADB for NO_x analyzer and gases. I thank Prof. Somchai Osuwan and Asst. Prof. Pomthong Malakul who kindly served as the thesis committee. I also thank Asst. Prof. Vissanu Meeyoo at Mahanakorn University for TPD apparatus.

I would like to thank faculty and staff for their suggestions and assistance on analytical instruments. A special thanks goes to C.P.O. Poo Arjpru for electronics devices and Mr. Sanit Prinakorn for glassware making.

I am thankful to Ms. Jiraporn Leerat, Ms. Rattida Sujintamaneer for guiding NO_x reduction lab instrument, Mr. Sitthiphong Pengpanich and Mr. Pisan Chungchamroekit for helps on TPD and Raman characterization, Mr. Siriphong Roatluechai and Ms.Oranan Khongkruaphan for GC set up, and all Ph.D. students at the Petroleum and Petrochemical College. I thank all my friends for their friendships.

Finally, I am thankful to everyone in my family: my grandparent, Lumyai Suwanwijit, my parents, Mr. Ekachai and Mrs. Pornsiri Rochanutama, my sister, Ms. Kanita Rochanutama, my dogs, Duckdick and Pookpik and my special friend, Amber C. Everything good in my life would not possibly have happened without them.

TABLE OF CONTENTS

	PAGE
Title Page	i
Acceptance Page	ii
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	iv
Acknowledgement	v
Table of Contents	vi
List of Tables	ix
List of Figures	x
CHAPTER	
I	
INTRODUCTION	1
II	
BACKGROUND AND LITERATURE SURVEY	3
2.1 Catalytic Removal of NO _x	3
2.2 Selective Catalytic Reduction (SCR) by Ammonia	4
2.3 SCR Catalysts	6
2.4 Pillared Clay	7
2.5 Hydrotalcite Clay	9
2.6 Polyoxoanions	10
III	
EXPERIMENTAL	13
3.1 Materials	13
3.2 Catalyst Preparation Procedure	14
3.2.1 Sol-Gel Method	14
3.2.1.1 Terephthalate-pillared hydrotalcite-typed clay: (TA-clay)	14
3.2.1.2 Decavanadate-pillared hydrotalcite-typed clay: (V-clay)	14
3.2.1.3 Heptamolybdate-pillared hydrotalcite-typed	

CHAPTER	PAGE
clay: (Mo-clay)	14
3.2.1.4 Heptamolybdate decavanadate-pillared hydrotalcite-typed clay: (Mo-V-clay)	15
3.2.2 Ion exchange	15
3.2.3 Impregnation	15
3.3 Catalyst Characterization	15
3.3.1 X-Ray Diffraction (XRD)	15
3.3.2 BET Surface Area	16
3.3.3 Transmission Electron Microscopy	17
3.3.4 Scanning Electron Microscopy	17
3.3.5 Atomic Absorption Spectroscopy (AAS)	17
3.3.6 Thermal Gravimetric Analysis	17
3.3.7 Temperature Programmed Desorption	18
3.4 Apparatus	18
3.4.1 Gas Blending System	18
3.4.2 Catalytic Reactor	18
3.4.3 Analytical Instruments	19
3.5 Catalytic Activity Measurement	19
IV RESULTS AND DISCUSSION	21
4.1 Catalyst Characterization	21
4.1.1 X-ray Diffraction	21
4.1.1.1 TA-clay based catalysts	21
4.1.1.2 V-clay based catalysts	23
4.1.1.3 Mo-clay based catalysts	24
4.1.1.4 Mo-V-clay based catalysts	25
4.1.2 BET Surface Area, Total Pore Volume and Average Pore Diameter	26
4.1.3 Transmission Electron Microscopy	28
4.1.4 Scanning Electron Microscopy	28

CHAPTER	PAGE
4.1.5 Atomic Adsorption Spectroscopy (AAS)	30
4.1.6 Thermal Gravity Analysis	31
4.1.7 Temperature Program Desorption	34
4.2 Catalytic Activity Testing	38
4.2.1 Unloaded Catalysts	38
4.2.2 Fe-loaded Catalysts	40
4.2.2.1 Fe ³⁺ ion-exchanged catalysts	40
4.2.2.2 Fe-impregnated catalysts	41
4.2.3 Comparison among All Catalysts	42
V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	45
5.1 Conclusions	45
5.2 Recommendations	45
REFERENCES	47
APPENDICES	50
Appendix A Calculation of NO Conversion and N ₂ Selectivity	50
Appendix B Raw Data	52
CURRICULUM VITAE	65

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
2.1	SCR reactions over the commercial supported vanadia catalyst	6
2.2	Pillared clay catalysts which have been studied for SCR of NO by ammonia	9
2.3	Conditions in preparation of different types of polyoxoanions	12
B.1	The d-spacing of all catalysts	52
B.2	The BET Characterization	54
B.3	Activity Testing of TA-clay calcined 350°C 12 hr.	56
B.4	Activity Testing of V-clay calcined 350°C 12 hr.	56
B.5	Activity Testing of Mo-clay calcined 350°C 12 hr.	57
B.6	Activity Testing of Mo-V-clay calcined 350°C 12 hr.	57
B.7	Activity Testing of Fe-V-clay Ion calcined 350°C 6 hr.	58
B.8	Activity Testing of Fe-Mo-clay Ion calcined 350°C 6 hr.	58
B.9	Activity Testing of Fe-Mo-V-clay Ion calcined 350°C 6 hr.	59
B.10	Activity Testing of Fe-TA-clay Imp1 calcined 350°C 6 hr.	59
B.11	Activity Testing of Fe-V-clay Imp1 calcined 350°C 6 hr.	60
B.12	Activity Testing of Fe-Mo-clay Imp1 calcined 350°C 6 hr.	60
B.13	Activity Testing of Fe-Mo-V-clay Imp1 calcined 350°C 6 hr.	61
B.14	Activity Testing of Fe-TA-clay Imp2 calcined 350°C 6 hr.	61
B.15	Activity Testing of Fe-V-clay Imp2 calcined 350°C 6 hr.	62
B.16	Activity Testing of Fe-Mo-clay Imp2 calcined 350°C 6 hr.	62
B.17	Activity Testing of Fe-Mo-V-clay Imp2 calcined 350°C 6 hr.	63
B.18	The SCR activity of unloaded catalysts and Fe-loaded catalysts	64

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
2.1	Selective catalytic reduction process.	5
2.2	The hydrotalcite clay structure.	10
2.3	Schematic representation of terephthalate anion exchanged with heptamolybdate and decavanadate inside the layer of hydrotalcite-typed clay.	12
3.1	Schematic flow diagram of experimental equipments.	19
4.1	XRD patterns of terephthalate-pillared hydrotalcite-typed clay.	22
4.2	XRD patterns of decavanadate-pillared hydrotalcite-typed clay.	23
4.3	XRD patterns of heptamolybdate-pillared hydrotalcite-typed clay.	24
4.4	XRD patterns of heptamolybdate-decavanadate-pillared hydrotalcite-typed clay.	25
4.5	The surface area comparison of all catalysts.	27
4.6	Transmission electron micrographs of (a) TA-clay catalyst at 150,000 magnification, and (b) Mo-V-clay catalyst at 150,000 magnification.	28
4.7	Scanning electron micrographs at 5,000X magnification of (a) Ta-clay dried, (b) TA-clay calcined at 350 °C, (c) V-clay dried, (d) V-clay calcined at 350 °C, (e) Mo-clay dried, (f) Mo-clay calcined at 350 °C, (g) Mo-V-clay dried, (h) Mo-V-clay calcined at 350 °C.	29
4.8	The transition weight loss of Fe-unloaded catalysts from Thermal gravimetric analysis.	32
4.9	The transition weight loss of Fe ³⁺ ion-exchanged catalysts.	32
4.10	The transition weight loss of Fe-impregnated catalysts (a) on dried clay, and (b) on calcined clay.	33
4.11	TPD results of NO desorption of all unloaded catalysts.	35
4.12	TPD results of NO desorption of Fe ³⁺ ion-exchanged catalysts.	36

FIGURE		PAGE
4.13	TPD results of NO desorption of Fe-impregnated catalysts.	37
4.14	NO conversion of unloaded catalysts.	39
4.15	N ₂ selectivity of unloaded catalysts.	39
4.16	NO conversion of Fe ³⁺ loaded catalysts prepared by ion exchanged method.	40
4.17	NO conversion Fe-loaded catalysts by impregantion method (a) on dried clay, and (b) on calcined clay.	41
4.18	NO conversion of all pillared hydrotalcite-typed clay catalysts.	43
4.19	N ₂ selectivity of all pillared hydrotalcite-typed clay catalysts.	43
4.20	Yield of all pillared hydrotalcite-typed clay catalysts.	44