

ผลของความเป็นกรด-เบสที่มีต่อตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2
ที่ใช้ในปฏิกิริยาการเลือกกรีดยังไนตริกออกไซด์ด้วยแอมโมเนีย

นางสาวภาวิณี สันทรโก



สถาบันวิทยบริการ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

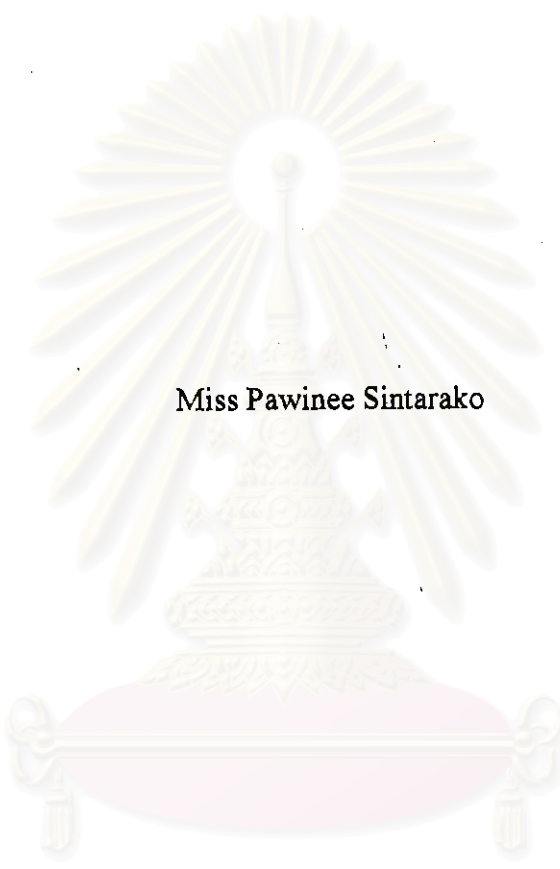
ปีการศึกษา 2541

ISBN 974-331-599-3

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

118709606

**EFFECT OF ACIDITY AND BASICITY ON V_2O_5/TiO_2 CATALYST
FOR SELECTIVE CATALYTIC REDUCTION OF NO WITH NH_3**



Miss Pawinee Sintarako

สถาบันวิทยบริการ
A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Engineering in Chemical Engineering
Department of Chemical Engineering

Graduate School
Chulalongkorn University

Academic Year 1998

ISBN 974-331-599-3


Thesis Title Effect of acidity and basicity on V_2O_5/TiO_2 catalyst
 for selective catalytic reduction of NO with NH_3
By Miss Pawinee Sintarako
Department Chemical Engineering
Thesis Advisor Assistant Professor Tharathon Mongkhonsi, Ph.D.
Thesis Co-advisor Professor Piyasan Prasertthdam, Dr.Ing.


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



..... Dean of Graduate School
(Professor Supawat Chutivongse, M.D.)

Thesis Committee


..... Chairman
(Associate Professor Kroekchai Sukanjanajtee, Ph.D.)


..... Thesis Advisor
(Assistant Professor Tharathon Mongkhonsi, Ph.D.)


..... Thesis Co-advisor
(Professor Piyasan Prasertthdam, Dr.Ing.)


..... Member
(Suphot Phatanasri, Dr. Eng.)

พิมพ์ด้วยอักษรแบบทศนิยมด้วยอักษรไทยในกรอบสี่เหลี่ยมนี้เพียงแผ่นเดียว

ภาวิณี สันทรโก: ผลของความเป็นกรด-เบสที่มีต่อตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 ที่ใช้ในปฏิกิริยาการเลือกรีดิวซ์ในคริกออกไซด์ด้วยแอมโมเนีย (EFFECT OF ACIDITY AND BASICITY ON V_2O_5/TiO_2 CATALYST FOR SELECTIVE CATALYTIC REDUCTION OF NO WITH NH_3) อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์: ศ.ดร.ชราพร มงคลศรี อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม: ศ.ดร.ปิยะสาร ประเสริฐธรรม 183 หน้า. ISBN 974-331-599-3

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาอิทธิพลของความเป็นกรดบนตัวเร่งปฏิกิริยาวานเนเดียม(V)ออกไซด์ที่มีเปอร์เซ็นต์สูง(25%โดยน้ำหนัก)บนไทเทเนียม(IV)ออกไซด์ ทั้งสแตน(5%โดยน้ำหนัก)บนวานเนเดียม(V)ออกไซด์-ไทเทเนียม(IV)ออกไซด์ และไทเทตเซียม(3%โดยน้ำหนัก)บนวานเนเดียม(V)ออกไซด์-ไทเทเนียม(IV)ออกไซด์ ที่มีต่อความว่องไวในปฏิกิริยาการเลือกรีดิวซ์ในคริกออกไซด์ด้วยแอมโมเนีย จากผลการทดลองพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีทั้งสแตนเป็นองค์ประกอบจะว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาสูงสุด รองลงมาคือ ตัวเร่งปฏิกิริยาวานเนเดียม(V)ออกไซด์บนไทเทเนียม(IV)ออกไซด์ และตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีไทเทตเซียม คมต่ำค้ำ ในปฏิกิริยาที่มีซัลเฟอร์ไดออกไซด์ พบว่า ซัลเฟอร์ไดออกไซด์จะไปรบกวนตัวเร่งปฏิกิริยาการเลือกรีดิวซ์ในคริกออกไซด์ด้วยแอมโมเนียให้ดีขึ้นที่อุณหภูมิต่ำกว่า 300 องศาเซลเซียส ส่วนที่อุณหภูมิสูงกว่านี้จะไปตั้งตัวปฏิกิริยาแอมโมเนียออกซิเดชัน และจากการศึกษาความเป็นกรดของพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งก่อนและหลังการทำปฏิกิริยาค้นพบเทคนิคการดูดซับด้วย ไพริดีนพบว่า ความเป็นกรดผิวมีส่วนสำคัญต่อการเกิดปฏิกิริยาการเลือกรีดิวซ์ในคริกออกไซด์ด้วยแอมโมเนียมากกว่าความเป็นกรดบนสแตน

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา วิศวกรรมเคมี

สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี

ปีการศึกษา 2541

ลายมือชื่อนิสิต ภาวิณี สันทรโก

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา Mr. Chraporn

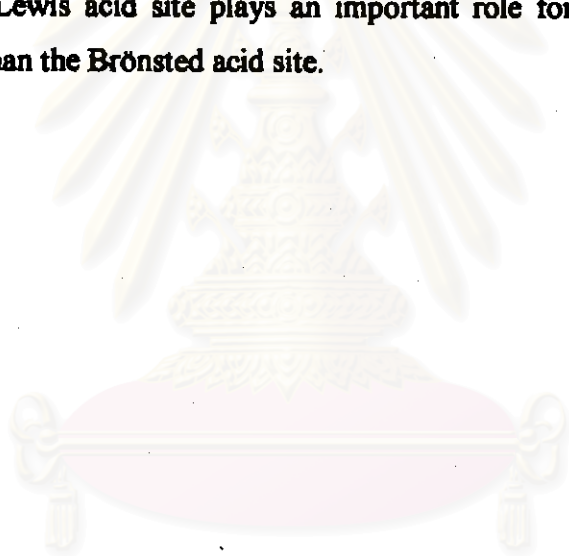
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม Piyasara

3971302921 : MAJORCHEMICAL ENGINEERING

KEY WORD V_2O_5/TiO_2 /SCR/ SURFACE ACIDITY

PAWINEE SINTARAKO: EFFECT OF ACIDITY AND BASICITY ON V_2O_5/TiO_2 CATALYST FOR SELECTIVE CATALYTIC REDUCTION OF NO WITH NH_3 . THESIS ADVISOR: ASSIST.PROF. THARATHON MONOKHONSI, Ph.D. THESIS CO-ADVISOR: PROF. PIYASAN PRASERTHDAM, Dr.Ing. 183 pp. ISBN 974-331-599-3.

An investigation of the influence of surface acidity on the activity of high loaded 25wt% V_2O_5/TiO_2 , 5wt%W-25wt% V_2O_5/TiO_2 , and 3wt%K-25wt% V_2O_5/TiO_2 in selective catalytic reaction (SCR) of NO with ammonia has been carried out. The order of catalytic activity of catalyst is as follows: 5wt%W-25wt% V_2O_5/TiO_2 > 5wt%W-25wt% V_2O_5/TiO_2 > 3wt%K-25wt% V_2O_5/TiO_2 . The presence of SO_2 in feed composition seems to promote the SCR reaction at reaction temperatures below 300°C and ammonia oxidation at higher temperatures. The pyridine adsorption results suggest that the Lewis acid site plays an important role for the SCR of NO with ammonia rather than the Brønsted acid site.



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา.....วิศวกรรมเคมี

สาขาวิชา.....วิศวกรรมเคมี

ปีการศึกษา..... 2541

ลายมือชื่อนิสิต..... ทวีศักดิ์ สันทรatik

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา..... ท. อดิศักดิ์

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม..... ๒ ๗



ACKNOWLEDGEMENTS

The author would like to express her highest gratitude to Assistant Professor Tharathon Mongkhonsi and Professor Piyasan Prasertdam for their inspiration advice, guidance and supervision during this research study. She is also grateful to Associate Professor Kroekchai Sukanjanajtee and Dr. Suphot Phatanasri for serving as chairman and a member of this thesis evaluating committee, respectively.

Thanks for the financial support from the Graduate School, Chulalongkorn University, and the Thailand Research Fund.

Most of all, the author would like to express her highest gratitude to her parents for their inspiration and encouragement during her research.

Finally, thanks to Miss Jeeraporn Jantarasorn and all of the best friends in the Chemical Engineering Department for their valuable suggestions and supporting during this research.

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CONTENTS

	PAGE
ABSTRACT (IN THAI).....	iv
ABSTRACT (IN ENGLISH).....	v
ACKNOWLEDGEMENTS.....	vi
LIST OF TABLES.....	ix
LIST OF FIGURES.....	x
CHAPTER	
I INTRODUCTION.....	1
II LITERATURE REVIEWS.....	4
2.1 Reviewed literature.....	4
2.2 Some comments on the previous works.....	22
III THEORY.....	23
3.1 Fundamentals of acid-base properties.....	23
3.1.1 The Lowry-Brönsted definition.....	23
3.1.2 The Lewis definition.....	25
3.1.3 The effect of structure on the strength of acids and bases.....	28
3.1.4 Acid and base at surface of metal oxides.....	29
3.2 The measurement of the acid-base properties of surfaces.....	32
3.2.1 The method of the adsorbed probes molecules.....	33
3.2.2 Spectroscopic detection of the surface acid sites.....	35
IV EXPERIMENTAL.....	53
4.1 The scope of this study.....	53
4.2 Preparation of catalysts.....	54
4.3 The characterization of catalyst.....	55
4.3.1 Surface area measurement.....	55
4.3.2 X-RAY Diffraction.....	55

	PAGE
4.3.3 Determination of composition of catalyst.....	55
4.3.4 Fourier transform infrared spectrometer.....	55
4.3.5 FT-IR pyridine adsorption.....	56
4.4 Nitric oxide reduction.....	62
V RESULTS AND DISCUSSION.....	66
5.1 Catalyst characterization.....	66
5.1.1 Determination of composition of catalyst and surface area.....	66
5.1.2 XRD and FT-IR analysis.....	67
5.1.3 Surface acidity.....	75
5.2 The catalytic behavior of the catalysts.....	98
5.3 Effect of tungsten and potassium loading.....	104
5.4 Effect of SO ₂	106
VI CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS.....	143
REFERENCES.....	145
APPENDIX	
A. REDUCTION OF NO _x	154
B. IR SPECTRA OF SPENT CATALYSTS.....	158
C. SAMPLE OF CALCULATION.....	161
D. CHEMICAL COMPONENT OF TiO ₂ SUPPORT.....	165
E. THE OPERATING CONDITIONS OF NO _x ANALYZER.....	166
F. THE CONDITIONS OF CALCINATION THE CATALYSTS.....	167
G. PUBLISHED PAPERS.....	168
VITA.....	183

LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
3.1 Basic probes, their pK_a 's and the position of their diagnostic vibration bands.....	36
3.2 Position (ν , cm^{-1}) of the vibrational bands of pyridine and pyridinium ion as compared to those of benzene.....	40
3.3 Position (cm^{-1}) of the sensitive bands of adsorbed basic probe molecules on different catalyst surfaces (Lewis acid strength decreases from top to bottom).....	41
3.4 The electronic structure of carbon monoxide.....	44
3.5 CO stretching frequencies of carbon monoxide adsorbed at low temperature on closed shell cation oxides.....	44
3.6 Assignment of the bands of surface carbonyls and nitrosyls on TiO_2 -anatase.....	46
3.7 Evaluation of the Brønsted acid strength of surface hydroxy-groups on catalytic materials by different IR techniques.....	52
4.1 Operating condition of NO_x analyzer (model NOA-7000).....	63
5.1 The compositions of the catalysts and their BET surface areas.....	66
5.2 Comparison of the amount and strength of acid sites on 25wt% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ catalysts at various reaction temperatures.....	118
5.3 Comparison of the amount and strength of acid sites on 5wt%W-25wt% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ catalysts at various reaction temperatures.....	130
5.4 Comparison of the amount and strength of acid sites on 3wt%K-25wt% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ catalysts at various reaction temperatures.....	142

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
3.1	Structure of metal oxides.....31
3.2	The adsorption of pyridine on catalyst surface.....37
3.3	The adsorption of CO and NO on catalyst surface.....43
4.1	Flow diagram of instrument used for pyridine adsorption experiment.....57
4.2	IR gas cell used for pyridine adsorption experiment.....59
4.3	Body of the die for preparation of a self-supporting catalyst disk.....61
4.4	Flow diagram of NO reduction system.....65
5.1	XRD pattern of pure TiO ₂ support.....68
5.2	XRD pattern of pure V ₂ O ₅68
5.3	XRD pattern of 25wt%V ₂ O ₅ /TiO ₂69
5.4	XRD pattern of 5wt%W-25wt%V ₂ O ₅ /TiO ₂69
5.5	XRD pattern of 3wt%K-25wt%V ₂ O ₅ /TiO ₂70
5.6	IR spectra of pure TiO ₂ support.....71
5.7	IR spectra of pure V ₂ O ₅71
5.8	IR spectra of 25wt%V ₂ O ₅ /TiO ₂72
5.9	IR spectra of 5wt%W-25wt%V ₂ O ₅ /TiO ₂72
5.10	IR spectra of 3wt%K-25wt%V ₂ O ₅ /TiO73
5.11	Pyridine adsorption of pure TiO ₂76
5.12	The percentage of the band height of pyridine adsorbed on Lewis acid site and the amount of pyridine desorbed from Lewis acid site of pure TiO ₂ support77
5.13	Pyridine adsorption of pure TiO ₂ after SO ₂ preadsorption.....78
5.14	The percentage of the band height of pyridine adsorbed on Lewis acid site and the amount of pyridine desorbed from Lewis acid site of pure TiO ₂ support after SO ₂ preadsorption.....79

FIGURE	PAGE
5.15 Pyridine adsorption of 25wt%V ₂ O ₅ /TiO ₂	83
5.16 The percentage of the band height of pyridine adsorbed on Lewis acid site and the amount of pyridine desorbed from Lewis acid site of 25wt%V ₂ O ₅ /TiO ₂	84
5.17 Pyridine adsorption of 25wt%V ₂ O ₅ /TiO ₂ after SO ₂ preadsorption.....	85
5.18 The percentage of the band height of pyridine adsorbed on Lewis acid site and the amount of pyridine desorbed from Lewis acid site of 25wt%V ₂ O ₅ /TiO ₂ after SO ₂ preadsorption.....	86
5.19 Pyridine adsorption of 5wt%W-25wt%V ₂ O ₅ /TiO ₂	89
5.20 The percentage of the band height of pyridine adsorbed on Lewis acid site and the amount of pyridine desorbed from Lewis acid site of 5wt%W-25wt%V ₂ O ₅ /TiO ₂	90
5.21 Pyridine adsorption of 5wt%W-25wt%V ₂ O ₅ /TiO ₂ after SO ₂ preadsorption.....	91
5.22 The percentage of the band height of pyridine adsorbed on Lewis acid site and the amount of pyridine desorbed from Lewis acid site of 5wt%W-25wt%V ₂ O ₅ /TiO ₂ after SO ₂	92
5.23 Pyridine adsorption of 3wt%K-25wt%V ₂ O ₅ /TiO ₂	94
5.24 The percentage of the band height of pyridine adsorbed on Lewis acid site and the amount of pyridine desorbed from Lewis acid site of 3wt%K-25wt%V ₂ O ₅ /TiO ₂	95
5.25 Pyridine adsorption of 3wt%K-25wt%V ₂ O ₅ /TiO ₂ after SO ₂ preadsorption.....	96
5.26 The percentage of the band height of pyridine adsorbed on Lewis acid site and the amount of pyridine desorbed from Lewis acid site of 3wt%K-25wt%V ₂ O ₅ /TiO ₂ after SO ₂	97
5.27 SCR activity of 25wt%V ₂ O ₅ /TiO ₂ with and without O ₂	99
5.28 NH ₃ oxidation of 25wt%V ₂ O ₅ /TiO ₂	99
5.29 SCR activity of 5wt%W-25wt%V ₂ O ₅ /TiO ₂ with and without O ₂	101
5.30 NH ₃ oxidation of 25wt%V ₂ O ₅ /TiO ₂	101

FIGURE	PAGE
5.31 SCR activity of 3wt%K-25wt%V ₂ O ₅ /TiO ₂ with and without O ₂	103
5.32 NH ₃ oxidation of 25wt%V ₂ O ₅ /TiO ₂	103
5.33 SCR activity of 25wt%V ₂ O ₅ /TiO ₂ ,5wt%W-25wt%V ₂ O ₅ /TiO ₂ and 3wt%K-25wt%V ₂ O ₅ /TiO ₂	105
5.34 SCR activity of 25wt%V ₂ O ₅ /TiO ₂ with and without SO ₂	109
5.35 Pyridine adsorption of spent 25wt%V ₂ O ₅ /TiO ₂ without SO ₂ at 200°C.....	110
5.36 The percentage of the band height of pyridine adsorbed on Lewis acid site and the amount of pyridine desorbed from Lewis acid site of spent 25wt%V ₂ O ₅ /TiO ₂ without SO ₂ at 200°C.....	111
5.37 Pyridine adsorption of spent 25wt%V ₂ O ₅ /TiO ₂ without SO ₂ at 450°C.....	112
5.38 The percentage of the band height of pyridine adsorbed on Lewis acid site and the amount of pyridine desorbed from Lewis acid site of spent 25wt%V ₂ O ₅ /TiO ₂ without SO ₂ at 450°C.....	113
5.39 Pyridine adsorption of spent 25wt%V ₂ O ₅ /TiO ₂ with SO ₂ at 200°C.....	114
5.40 The percentage of the band height of pyridine adsorbed on Lewis acid site and the amount of pyridine desorbed from Lewis acid site of spent 25wt%V ₂ O ₅ /TiO ₂ with SO ₂ at 200°C.....	115
5.41 Pyridine adsorption of spent 25wt%V ₂ O ₅ /TiO ₂ with SO ₂ at 450°C.....	116
5.42 The percentage of the band height of pyridine adsorbed on Lewis acid site and the amount of pyridine desorbed from Lewis acid site of spent 25wt%V ₂ O ₅ /TiO ₂ with SO ₂ at 450°C.....	117
5.43 SCR activity of 5wt%W-25wt%V ₂ O ₅ /TiO ₂ with and without SO ₂	121
5.44 Pyridine adsorption of spent 5wt%W-25wt%V ₂ O ₅ /TiO ₂ without SO ₂ at 200°C.....	122
5.45 The percentage of the band height of pyridine adsorbed on Lewis acid site and the amount of pyridine desorbed from Lewis acid site of spent 5wt%W-25wt%V ₂ O ₅ /TiO ₂ without SO ₂ at 200°C.....	123
5.46 Pyridine adsorption of spent 5wt%W-25wt%V ₂ O ₅ /TiO ₂ without SO ₂ at 450°C.....	124

FIGURE	PAGE
5.47 The percentage of the band height of pyridine adsorbed on Lewis acid site and the amount of pyridine desorbed from Lewis acid site of spent 5wt%W-25wt%V ₂ O ₅ /TiO ₂ without SO ₂ at 450°C.....	125
5.48 Pyridine adsorption of spent 5wt%W-25wt%V ₂ O ₅ /TiO ₂ with SO ₂ at 200°C.....	126
5.49 The percentage of the band height of pyridine adsorbed on Lewis acid site and the amount of pyridine desorbed from Lewis acid site of spent 5wt%W-25wt%V ₂ O ₅ /TiO ₂ with SO ₂ at 200°C.....	127
5.50 Pyridine adsorption of spent 5wt%W-25wt%V ₂ O ₅ /TiO ₂ with SO ₂ at 450°C.....	128
5.51 The percentage of the band height of pyridine adsorbed on Lewis acid site and the amount of pyridine desorbed from Lewis acid site of spent 5wt%W-25wt%V ₂ O ₅ /TiO ₂ with SO ₂ at 450°C.....	129
5.52 SCR activity of 3wt%K-25wt%V ₂ O ₅ /TiO ₂ with and without SO ₂	133
5.53 Pyridine adsorption of spent 3wt%K-25wt%V ₂ O ₅ /TiO ₂ without SO ₂ at 200°C.....	134
5.54 The percentage of the band height of pyridine adsorbed on Lewis acid site and the amount of pyridine desorbed from Lewis acid site of spent 3wt%K-25wt%V ₂ O ₅ /TiO ₂ without SO ₂ at 200°C.....	135
5.55 Pyridine adsorption of spent 3wt%K-25wt%V ₂ O ₅ /TiO ₂ without SO ₂ at 450°C.....	136
5.56 The percentage of the band height of pyridine adsorbed on Lewis acid site and the amount of pyridine desorbed from Lewis acid site of spent 3wt%K-25wt%V ₂ O ₅ /TiO ₂ without SO ₂ at 450°C.....	137
5.57 Pyridine adsorption of spent 3wt%K-25wt%V ₂ O ₅ /TiO ₂ with SO ₂ at 200°C.....	138
5.58 The percentage of the band height of pyridine adsorbed on Lewis acid site and the amount of pyridine desorbed from Lewis acid site of spent 3wt%K-25wt%V ₂ O ₅ /TiO ₂ with SO ₂ at 200°C.....	139

FIGURE	PAGE
5.59 Pyridine adsorption of spent 3wt%K-25wt%V ₂ O ₅ /TiO ₂ with SO ₂ at 450°C.....	140
5.60 The percentage of the band height of pyridine adsorbed on Lewis acid site and the amount of pyridine desorbed from Lewis acid site of spent 3wt%K-25wt%V ₂ O ₅ /TiO ₂ with SO ₂ at 450°C.....	141



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย