

การศึกษาผลของวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลตินัมบนตัวรองรับแกมมาอะลูมินาและบน
ตัวรองรับไทเทเนียมออกไซด์ ในการบำบัดไอเสียจากเครื่องยนต์สันดาปภายใน



นาย สุวัฒน์ ลิ้มตระกูล

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2543

ISBN 974-346-068-3

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

STUDY OF PLATINUM CATALYST PREPARATION ON GAMMA-ALUMINA
AND TITANIUM OXIDE FOR ABATEMENT OF EXHAUST GASES FROM
INTERNAL COMBUSTION ENGINES

Mr. Suwat Limtrakul

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

Department of Chemical Engineering

Faculty of Engineering

Chulalongkorn University

Academic year 2000

ISBN 974-346-068-3

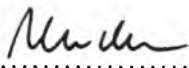
Thesis Title Study of platinum catalyst preparation on gamma-alumina and titanium oxide for abatement of exhaust gases from internal combustion engines

By Mr. Suwat Limtrakul


Department Chemical Engineering

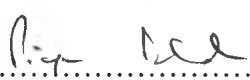
Thesis Advisor Professor Piyasan Prasertthdam, Dr.Ing.

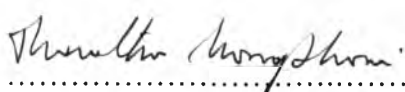
Accepted by the Faculty of Engineering, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of the Requirements the Master's Degree

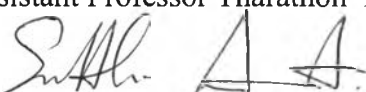

.....Dean of Faculty of Engineering
(Professor Somsak Panyakeow, Dr.Eng.)

Thesis Committee


.....Chairman
(Professor Wiwut Tanthapanichakoon, Ph.D.)


.....Thesis Advisor
(Professor Piyasan Prasertthdam, Dr.Ing.)


.....Member
(Assistant Professor Tharathon Mongkhonsi, Ph.D.)


.....Member
(Assistant Professor Suttichai Assabumrungrat, Ph.D.)

สุวัฒน์ ลิ่มตระกูล : การศึกษาผลของวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลตินัมบนตัวรองรับ
แกมมาอะลูมินาและบนตัวรองรับไทเทเนียมออกไซด์ ในการบำบัดไอเสียจากเครื่องยนต์
สันดาปภายใน (STUDY OF PLATINUM CATALYST PREPARATION ON GAMMA-
ALUMINA AND TITANIUM OXIDE FOR ABATEMENT OF EXHAUST GASES
FROM INTERNAL COMBUSTION ENGINES) อ.ที่ปรึกษา: ศร. ดร. ปิยะสาร
ประเสริฐธรรม, 121 หน้า. ISBN 974-346-068-3.

วัตถุประสงค์ของงานวิจัยนี้ เพื่อศึกษาผลของวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลตินัมบนตัวรองรับ
รับแกมมาอะลูมินาและบนตัวรองรับไทเทเนียมออกไซด์ ในการบำบัดไอเสียจากเครื่องยนต์สันดาป
ภายใน ได้ทำการทดลองภายในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดเล็กที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 0.6 เซนติเมตร
ช่วงอุณหภูมิที่ทำการศึกษา 50-500 องศาเซลเซียส องค์ประกอบของแก๊สเสียจำลองประกอบด้วย
แก๊สไนตริกออกไซด์ 0.05 เปอร์เซ็นต์ แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ 0.3 เปอร์เซ็นต์ แก๊สโพรเพน
0.215 เปอร์เซ็นต์ และ แก๊สออกซิเจน 1.2 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร ที่ความเร็วเชิงสเปซ
15,000 ซม.⁻¹ พบว่าอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลตินัมบนตัวรองรับ
รับแกมมาอะลูมินาและบนตัวรองรับไทเทเนียมออกไซด์ คือ 550 องศาเซลเซียส และวิธีการเตรียมแบบ
การเผาเหลือเข้าภายใต้บรรยากาศรีดิวซ์ จะให้อุณหภูมิที่มีการเปลี่ยนที่ 50 เปอร์เซ็นต์ ของแก๊สไน-
ตริกออกไซด์ แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และแก๊สโพรเพน ต่ำกว่าการเผาเหลือเข้าในอากาศ

เมื่อทำการทดสอบการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาในภาวะที่มีแก๊สออกซิเจนมากเกินไป (lean-burn condition) พบว่าการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นเหมือนกับการทำงานที่ภาวะปริมาณ
สัมพันธ์ (stoichiometric condition) และจากการพิสูจน์พบว่า สำหรับปฏิกิริยารีดักชันของแก๊สไน-
ตริกออกไซด์ ตัวแปรที่ทำให้เกิดปฏิกิริยานั้นไม่ได้ขึ้นอยู่กับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ รวมทั้งยัง
พบอีกว่า แก๊สออกซิเจนที่ปกคลุมพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นสามารถผันกลับได้ (reversible
process)

ภาควิชา.....วิศวกรรมเคมี.....

สาขาวิชา.....วิศวกรรมเคมี.....

ปีการศึกษา.....2543.....

ลายมือชื่อนิสิต.....สุวัฒน์ ลิ่มตระกูล.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....

#4170609021 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEY WORD : STOICHIOMETRIC / EXHAUST GAS / CATALYST / Pt/Al₂O₃ / Pt/TiO₂

SUWAT LIMTRAKUL: STUDY OF PLATINUM CATALYST
PREPARATION ON GAMMA-ALUMINA AND TITANIUM OXIDE FOR
ABATEMENT OF EXHAUST GASES FROM INTERNAL COMBUSTION
ENGINES. THESIS ADVISOR: PROF. PIYASAN PRASERTHDAM, Dr.Ing.,
121 pp. ISBN 974-346-068-3.

The objective of this thesis is to study effects of the catalyst preparation on activity of Pt/Al₂O₃ and Pt/TiO₂ for the abatement of exhaust gases from internal combustion engine. The experiments were performed within a 0.6 cm quartz tube reactor in the reaction temperature range of 50-500°C. The synthesis gas comprising 0.05%vol. NO, 0.3%vol. CO, 0.215%vol. C₃H₈ and 1.2%vol. O₂ was introduced into the reactor at the GHSV of 15,000 h⁻¹. The suitable temperature for the preparation of both platinum-based catalysis was observed at 550°C. The catalysts that were calcined in air gave the higher light-off temperatures of NO, CO and C₃H₈ when compared to those obtained from the calcination under reducing condition.

Investigation of the catalytic performance showed no effect of the O₂ concentration whether it is operated under lean-burn or stoichiometric conditions. Besides, CO gave an insignificant influence on NO reduction, since the complete combustion was observed over the reaction conditions. Moreover, the process of O₂ coverage over the catalyst surface was examined to be reversible.

ภาควิชา.....วิศวกรรมเคมี.....
สาขาวิชา.....วิศวกรรมเคมี.....
ปีการศึกษา.....2543.....

ลายมือชื่อผู้ขอเสนอ.....
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....

ACKNOWLEDGEMENTS

The author would like to express his greatest gratitude to his advisor, Professor Piyasan Prasertdam, for his invaluable guidance throughout this study. In addition, he would also be grateful to Professor Wiwut Tanthapanichakoon, as the chairman, Assistant Professor Tharathon Mongkhonsi and Assistant Professor Suttichai Assabumrungrat, the members of the thesis committee.

Many thanks for suggestions and useful help are to Mr. Choowong Chaisuk and many best friends in Chemical Engineering department who have provided encouragement and cooperation throughout this study.

Finally, he would like to dedicate thesis to his parents who have always been the source of his support and encouragement.

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
III AUTOMOTIVE CATALYST.....	15
3.1 State of Air Pollution.....	16
3.2 Exhaust gas composition.....	18
3.3 Catalytic reaction for pollution abatement.....	21
3.4 Inside of the three-way catalytic converter.....	23
3.5 Concept of three-way catalyst system.....	26
IV SUPPORT AND METAL-SUPPORT INTERACTIONS IN CATALYST DESIGN.....	31
4.1 Introduction.....	31
4.2 Classification of metal-support interaction.....	31
4.3 Influence of metal-support interactions on adsorptive properties.....	32
4.4 Strong metal-support interaction.....	36
4.5 Influence of reduced oxides on the properties of transition metals.....	40
V EXPERIMENT.....	44
5.1 Preparation of the catalysts.....	44
5.2 Catalytic activity measurements.....	46

	PAGE
5.3 Characterization of prepared catalysts.....	48
VI RESULTS AND DISCUSSION.....	57
6.1 Effect of the calcination temperature on activity of 0.3%Pt/Al ₂ O ₃ and 0.3%Pt/TiO ₂ catalysts for NO, CO and C ₃ H ₈ removal under stoichiometric condition.....	58
6.2 Catalyst characterization.....	64
6.3 Comparison between oxide form and metal form catalysts..	76
6.4 Comparison between metal form and SMSI form catalysts..	78
6.5 Effect of O ₂ on the activity of 0.3%Pt/Al ₂ O ₃ and 0.3%Pt/TiO ₂ catalysts for NO, CO and C ₃ H ₈ removal.....	80
6.6 Discussion.....	86
VII CONCLUSIONS AND RECOMMENDATION.....	92
7.1 Conclusions.....	92
7.2 Recommendation.....	93
REFERENCES.....	94
APPENDICES.....	97
APPENDIX A. SAMPLES OF CALCULATION.....	98
APPENDIX B. CALCULATION OF METAL ACTIVE SITE.....	101
APPENDIX C. CALCULATION OF NO, CO AND C ₃ H ₈ CONVERSION.....	103
APPENDIX D. CHEMICAL AND PHYSICAL PROPERTIES OF SUPPORTS.....	105
APPENDIX E. OPERATING CONDITION AND SAMPLES OF CHROMATOGRAM.....	107
APPENDIX F. CO, NO AND C ₃ H ₈ CONVERSION OF PREPARED CATALYSTS.....	110
VITA.....	121

LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
3.1 Exhaust emission concentration and exhaust gas flow rate at each driving mode.....	19
3.2 The composition of exhaust gas emitted on the mixture in the vicinity of stoichiometrical air/fuel ratio is burnt.....	20
3.3 Typical Exhaust Gas Composition Spark Ignition Engine 1:8.....	21
3.4 Reserves of platinum, palladium and rhodium (million oz).....	26
4.1 Suppression of H ₂ adsorption capacity due to decoration effect..	41
5.1 Standard condition for the activity measurement.....	47
5.2 The composition of simulated exhaust gas at stoichiometric mixture (S=1).....	47
5.3 The composition of simulated exhaust gas at excess 5 % oxygen.....	48
6.1 Name of catalyst and preparation condition.....	59
6.2 The metal active site and BET surface area of 0.3%Pt/Al ₂ O ₃ and 0.3%Pt/TiO ₂ prepared from a different calcination method.....	68
6.3 The metal active site and BET surface area of 0.3%Pt/Al ₂ O ₃ and 0.3Pt/TiO ₂ in three form.....	75
6.3 Balanced C atom in C ₃ H ₈ combustion at S=0.8.....	87

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
3.1 Sources of automotive emission.....	15
3.2 Spark-ignition gasoline engine emission as a function off air-to-fuel (A/F) ratio.....	16
3.3 Location of a catalyst in underbody of an automobile.....	22
3.4 Four windows of operation.....	30
3.5 Conversion efficiencies for a typical three-way catalyst.....	30
4.1 Hydrogen chemisorption on Ir supported on various oxides as a function of activation in hydrogen for 1 hr at various temperature...	33
4.2 Normalized CO adsorption capacity of a Rh foil decorated with TiO ₂ , as a function of TiO ₂ coverage.....	34
4.3 Temperature-programmed desorption spectra for H ₂ adsorbed on Pd/SiO ₂ and TiO ₂ -promoted Pd/SiO ₂	35
4.4 Temperature-programmed desorption spectra for CO adsorbed on Pd/SiO ₂ and TiO ₂ -promoted Pd/SiO ₂	35
4.5 Result of reduction of oxidation of Pt supported TiO ₂ at 400°C-500°C under hydrogen or oxygen atmosphere.....	36
4.6 Electrical conductivity of TiO ₂ and of Pt, Rh, and Ni/TiO ₂ under indicated conditions.....	38
4.7 Rh/TiO ₂ conductivity isotherm as a function of P _{H2} (I) and linear transform (II).....	39
4.8 Ethane hydrogenolysis and cyclohexane dehydrogenation on Rh/TiO ₂ catalyst as a function of catalyst reduction temperature....	41
5.1 Flow Diagram of the reaction system.....	49
5.2 Flow diagram of the CO adsorption apparatus.....	50
5.3 Flow diagram of the BET surface area analyzer.....	55

	PAGE
5.4	Flow diagram of TPD and TPR units..... 56
6.1	The effect of calcination temperature of 0.3%Pt/Al ₂ O ₃ catalyst calcined in air on the light-off temperature of CO, C ₃ H ₈ and NO under stoichiometric condition..... 60
6.2	The effect of calcination temperature of 0.3%Pt/Al ₂ O ₃ catalyst calcined in a reducing atmosphere on the light-off temperature of CO.C ₃ H ₈ and NO under stoichiometric condition..... 60
6.3	The effect of calcination temperature of 0.3%Pt/TiO ₂ catalyst calcined in air on the light-off temperature of CO, C ₃ H ₈ and NO under stoichiometric condition..... 61
6.4	The effect of calcination temperature of 0.3%Pt/TiO ₂ catalyst calcined in a reducing atmosphere on the light-off temperature of CO.C ₃ H ₈ and NO under stoichiometric condition..... 61
6.5	X-ray diffraction pattern of pure Al ₂ O ₃ 65
6.6	X-ray diffraction pattern of fresh 0.3%Pt/Al ₂ O ₃ catalyst calcined in air at 550°C..... 65
6.7	X-ray diffraction pattern of fresh 0.3%Pt/Al ₂ O ₃ catalyst calcined in a reducing atmosphere at 550°C..... 66
6.8	X-ray diffraction pattern of pure TiO ₂ 66
6.9	X-ray diffraction pattern of fresh 0.3%Pt/TiO ₂ catalyst calcined in air at 550°C..... 67
6.10	X-ray diffraction pattern of fresh 0.3%Pt/TiO ₂ catalyst calcined in a reducing atmosphere at 550°C..... 67
6.11	The temperature programmed reduction profiles of CO consumption on 0.3%Pt/Al ₂ O ₃ calcined in air and in a reducing atmosphere..... 71
6.12	The temperature programmed reduction profiles of CO consumption on 0.3%Pt/TiO ₂ calcined in air and in a reducing atmosphere..... 71

	PAGE
6.13 The temperature programmed desorption profiles of CO ₂ on 0.3%Pt/Al ₂ O ₃ calcined in air and in a reducing atmosphere.....	73
6.14 The temperature programmed desorption profiles of CO ₂ on 0.3%Pt/TiO ₂ calcined in air and in a reducing atmosphere.....	73
6.15 Comparison of CO, C ₃ H ₈ and NO conversion of 0.3%Pt/Al ₂ O ₃ catalyst between oxide form and metal form catalyst under stoichiometric condition.....	77
6.16 Comparison of CO, C ₃ H ₈ and NO conversion of 0.3%Pt/ TiO ₂ catalyst between oxide form and metal form catalyst under stoichiometric condition.....	77
6.17 Comparison of CO, C ₃ H ₈ and NO conversion of 0.3% Pt/Al ₂ O ₃ catalyst between metal form and SMSI form catalyst under stoichiometric condition.....	78
6.18 Comparison of CO, C ₃ H ₈ and NO conversion of 0.3% Pt/TiO ₂ catalyst between metal form and SMSI form catalyst under stoichiometric condition.....	79
6.19 Comparison of 0.3%Pt/Al ₂ O ₃ in oxide form under lean-burn and stoichiometric conditions	81
6.20 Comparison of 0.3%Pt/Al ₂ O ₃ in metal form under lean-burn and stoichiometric conditions.....	81
6.21 Comparison of 0.3%Pt/Al ₂ O ₃ in SMSI form under lean-burn and stoichiometric conditions.....	82
6.22 Comparison of 0.3%Pt/TiO ₂ in oxide form under lean-burn and stoichiometric conditions.....	82
6.23 Comparison of 0.3%Pt/TiO ₂ in metal form under lean-burn and stoichiometric conditions.....	83
6.24 Comparison of 0.3%Pt/TiO ₂ in SMSI form under lean-burn and stoichiometric conditions.....	83

	PAGE
6.25 Comparison of CO, C ₃ H ₈ and NO conversion of 0.3%Pt/Al ₂ O ₃ catalyst in oxide form, metal form and SMSI form, under lean-burn condition.....	85
6.26 Comparison of CO, C ₃ H ₈ and NO conversion of 0.3%Pt/TiO ₂ catalyst in oxide form, metal form and SMSI form, under lean-burn condition	85
6.27 Comparison of the catalyst activity in C ₃ H ₈ combustion reaction on three form catalysts. Feed composition: S=0.8.....	86
6.28 Comparison of CO, C ₃ H ₈ and NO conversions of 0.3%Pt/Al ₂ O ₃ catalyst in three forms, under stoichiometric condition: S=1	88
6.29 NO conversion to N ₂ of three form catalysts at 350°C under stoichiometric condition.....	90
6.30 NO conversion to N ₂ of three form catalysts at 500°C under stoichiometric condition.....	91