

ผลของโลหะทั้งตะกั่วและโพแทสเซียมบนตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 ที่ใช้ในปฏิกิริยาการเลือก

กำจัดแก๊สไนตริกออกไซด์ด้วยแอมโมเนีย

นาย นิพนธ์ คนองชัยยศ



สถาบันวิทยบริการ

วิทยานิพนธ์เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2541

ISBN 974-331-626-4

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

**EFFECT OF TUNGSTEN AND POTASSIUM ON THE V_2O_5/TiO_2 CATALYST
FOR SELECTIVE CATALYTIC REDUCTION OF NO WITH NH_3**



Mr. Nipon Kanongchaiyot

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

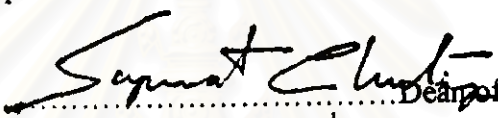
Graduate School
Chulalongkorn University

Academic Year 1998

ISBN 974-331-626-4


Thesis Title Effect of tungsten and potassium on the V_2O_5/TiO_2 catalyst
 for selective catalytic reduction of NO with NH_3
By Mr. Nipon Kanongchaiyot
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
(Prasert Pavasant, Ph.D.)

นิพนธ์ คนองชัยยศ: ผลของโลหะทั้งสแตนและโพแทสเซียมบนตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 ที่ใช้ในปฏิกิริยาการเลือกกำจัดแก๊สไนตริกออกไซด์ด้วยแอมโมเนีย (Effect of tungsten and potassium on the V_2O_5/TiO_2 catalyst for selective catalytic reduction of NO with NH_3) อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ผศ.ดร.ชราธร มงคลศรี อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม ศ.ดร.ปิยะสาร ประเสริฐธรรม 131 หน้า ISBN 974-331-626-4

งานวิจัยนี้ทำการศึกษาผลของปริมาณโลหะทั้งสแตนและโพแทสเซียมที่เติมบนตัวเร่งปฏิกิริยาแวนเดียมออกไซด์บนตัวรองรับไทเทเนียมออกไซด์, ผลของลำดับการเติมโลหะแวนเดียมกับทั้งสแตนและโลหะแวนเดียมกับโพแทสเซียม, พฤติกรรมทางความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยารวมทั้งผลของการเติมแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์และไอน้ำที่มีต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา จากการทดลองพบว่า การเติมโลหะทั้งสแตนลงไปร้อยละ 5 จะให้ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาสูงที่สุด สำหรับลำดับการเติมนั้นจะมีผลต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยการเติมแบบพร้อมกันเป็นวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุดเพราะสามารถให้ค่าความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาสูงกว่าแบบสลับการเติม ถัดมาได้ทำการศึกษาพฤติกรรมของความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา พบว่า แก๊สไนตริกออกไซด์สามารถสลายตัวได้บนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เติมโลหะทั้งสแตนและ/หรือโลหะโพแทสเซียมในสถานะที่มีแก๊สออกซิเจนมากเกินไป แต่เมื่อเติมแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ลงไปปรากฏว่าความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาจะสูงขึ้นในช่วงอุณหภูมิต่ำและจะลดลงในช่วงอุณหภูมิสูง ทั้งนี้เพราะแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ไปเพิ่มความเป็นกรดให้กับตัวเร่งปฏิกิริยาบริเวณกรณิของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เติมโลหะทั้งสแตนซึ่งแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ไม่ได้ไปเพิ่มความเป็นกรดให้กับตัวเร่งปฏิกิริยา ส่วนไอน้ำนั้นจะมีผลต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยไอน้ำจะไปแย่งการดูดซับของแอมโมเนียบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา ทั้งสแตนยังมีบทบาทโดยไปช่วยเพิ่มความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาในช่วงอุณหภูมิต่ำจะสูงขึ้น และความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาในช่วงอุณหภูมิสูงจะลดต่ำลง ในขณะที่โพแทสเซียมจะไปลดความเป็นกรดบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาในช่วงอุณหภูมิต่ำลดลงส่วนในช่วงอุณหภูมิสูงความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาจะสูงกว่าในกรณีไม่เติมโลหะโพแทสเซียม ดังนั้น จึงสามารถสรุปได้ว่าโพแทสเซียมสามารถไปยับยั้งปฏิกิริยาแอมโมเนียออกซิเดชันในช่วงอุณหภูมิสูงได้

ภาควิชา วิศวกรรมเคมี
สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี
ปีการศึกษา 2541

ลายมือชื่อนิสิต นิพนธ์ คนองชัยยศ
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา ผศ.ดร.ชราธร
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาพร้อม ศ.ดร.ปิยะสาร

4070314721 MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEY WORD: VANADIUM SUPPORTED TITANIUM OXIDE CATALYST / SCR / NITRIC OXIDE
REMOVAL / TUNGSTEN / POTASSIUM

NIPON KANONGCHAIYOT: EFFECT OF TUNGSTEN AND POTASSIUM ON THE
 V_2O_5/TiO_2 CATALYST FOR SELECTIVE CATALYTIC REDUCTION OF NO WITH
 NH_3 .

THESIS ADVISOR: ASSIT. PROF. THARATHON MONGKHONSI, Ph.D.

THESIS CO-ADVISOR: PROF. PIYASAN PRASERTHDAM, Dr.Eng. 131pp.

ISBN 974-331-626-4

This research investigated the effect of tungsten and potassium on the V_2O_5/TiO_2 catalyst with high vanadium loading for selective catalytic reduction (SCR) of NO_x with NH_3 reaction. The main objective of this research is to explore the loading effect, loading sequence of tungsten and potassium, the catalytic behavior of the catalysts also effect of SO_2 and water. From the results, 5 wt.% WO_3 is the optimum loading on based catalyst due to highest activity. Moreover, the loading sequence of both W and K introduced on V_2O_5/TiO_2 catalysts also has some effect on the catalytic activity of the catalysts. Co-loading method shows the highest activity compared with other methods. SO_2 increases the acid property on catalyst surface, while water causes competitive adsorption on active sites. On the other hand, tungsten increases the acid strength on catalyst surface. Consequently, enhances the activity in SCR reaction at lower temperature including accelerates the ammonia oxidation reaction at higher temperature too. In contrast, potassium decreases the acid strength on catalyst surface. Therefore, the activity of the catalyst with potassium is lower at lower temperature. However, potassium can inhibit the oxidation of ammonia at higher temperature. This is an advantage of potassium which is contained in the catalyst.

ภาควิชา วิศวกรรมเคมี วิทยาลัยเทคโนโลยี วิทยาลัยเทคโนโลยี
สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี วิทยาลัยเทคโนโลยี วิทยาลัยเทคโนโลยี
ปีการศึกษา 2543 วิทยาลัยเทคโนโลยี วิทยาลัยเทคโนโลยี



ACKNOWLEDGEMENTS

The author would like to express his highest gratitude to Assistant Professor Tharathon Mongkhonsi and Professor Piyasan Praserttham for his inspiration advice, guidance and supervision during this research study. He is also grateful to Associate Professor Kroekchai Sukanjanajtee and Dr. Prasert Pavasant for serving as chairman and member of this thesis evaluating committee, consequently.

Thank you for the financial supports from Graduate school, Chulalongkorn University and Thai Research Fund.

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

His sincere thanks are due to Mr. Viboon Kerdpookasub, Mr. Manop T. and Mr. Maetee Wanadara at Scientific and Technological Research Equipment Centre, Department of Chemical Engineering, Chulalongkorn University.

Finally, thanks to Miss Pawinee Sintarako, Miss Rapeepun Leklerdsunthorn, Miss Wanida Youngwanichsate and all of the friends in Chemical Engineering Department and Sri-Suthi table 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 Reviews paper.....	4
2.2 The comments on previous papers.....	16
III THEORY.....	17
3.1 The SCR of NO _x by NH ₃ reaction and the by-reaction	17
3.2 Molecular structure of titanium oxide supported vanadium oxide catalysts.....	19
3.3 Adsorption and desorption studies on V ₂ O ₅ -based catalysts.....	21
3.3.1 NH ₃ adsorption and desorption.....	21
3.3.2 NO adsorption and desorption.....	23
3.3.3 NO + NH ₃ co-adsorption and surface reaction studies on V ₂ O ₅ -based catalyst.....	24
3.4 Proposed intermediate species, reaction schemes and reaction mechanism for the SCR of NO _x by NH ₃	25
IV EXPERIMENTAL.....	34
4.1 Preparation of catalysts.....	35
4.2 The system of the catalytic activity test.....	36
4.3 Experimentation.....	38
4.4 Characterization of the catalysts.....	39

	PAGE
V RESULTS AND DISCUSSION.....	41
5.1 Compositions and surface areas of catalysts.....	41
5.2 XRD and FT-IR analysis.....	43
5.3 Surface acidity of catalysts.....	57
5.4 Effect of tungsten and potassium added on V ₂ O ₅ /TiO ₂ catalysts.....	68
5.5 Effect of loading sequence of tungsten and potassium added on V ₂ O ₅ /TiO ₂ catalysts.....	71
5.6 Role of tungsten and potassium on the catalysts.....	74
5.7 The catalytic behavior of the catalysts	
5.7.1 Base catalyst (25V).....	80
5.7.2 co-25V5W catalyst.....	84
5.7.3 co-25V3K catalyst.....	87
5.7.4 25V5W3K catalyst.....	90
VI CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS.....	92
REFERENCES.....	94
APPENDIX	
A. SAMPLE OF CALCULATION.....	102
B. CHEMICAL COMPONENT OF TiO ₂ SUPPORT.....	106
C. THE OPERATING CONDITIONS OF NO _x ANALYZER.....	107
D. THE CONDITIONS OF CALCINATION THE CATALYSTS.....	108
E. DATA OF EXPERIMENTS.....	109
F. PUBLISHED PAPERS.....	115
VITA.....	131

LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
3.1 Proposed reactant species, intermediates and active sites in different mechanism and/or kinetic schemes for SCR on vanadia-based catalysts from many researchers.....	26
5.1 The compositions and BET surface areas of the catalysts.....	42



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
3.1	Possible structure of VO _x species.....19
3.2	Schemes of the generation of the Brønsted acid sites from surface vanadyl centers.....22
3.3	Proposed structure for ammonia adsorbed on V ₂ O ₅ /TiO ₂22
3.4	Mechanism of the NO-NH ₃ reaction on vanadium oxide catalysts proposed by Inomata <i>et al.</i> in the presence of oxygen.....27
3.5	Mechanism of the NO-NH ₃ reaction on supported vanadium oxide catalysts proposed by Janssen <i>et al.</i> in the presence of oxygen.....29
3.6	Mechanism of the NO-NH ₃ reaction on vanadium oxide catalysts proposed by Ozkan <i>et al.</i> in the presence of oxygen.....30
3.7	Mechanism of the NO-NH ₃ reaction on supported vanadium oxide catalysts proposed by Ramis <i>et al.</i> in the presence of oxygen.....31
3.8	Scheme illustrating the catalytic cycle of the SCR reaction over vanadia/titania catalyst in the presence of oxygen proposed by Topsøe <i>et al.</i>33
4.1	Flow diagram of the reactor system for NO reduction.....37
5.1	XRD pattern of pure TiO ₂45
5.2	XRD pattern of pure V ₂ O ₅45
5.3	XRD pattern of pure WO _x46
5.4	XRD pattern of pure KO _x46
5.5	XRD pattern of 25V catalyst.....47
5.6	XRD pattern of 25V2W catalyst.....47
5.7	XRD pattern of co-25V5W catalyst.....48

FIGURE	PAGE
5.8 XRD pattern of 25V5W catalyst.....	48
5.9 XRD pattern of 5W25V catalyst.....	49
5.10 XRD pattern of 25V10W catalyst.....	49
5.11 XRD pattern of 25V1K catalyst.....	50
5.12 XRD pattern of co-25V3K catalyst.....	50
5.13 XRD pattern of 25V3K catalyst.....	51
5.14 XRD pattern of 3K25V catalyst.....	51
5.15 XRD pattern of 25V5K catalyst.....	52
5.16 XRD pattern of 25V5W3K catalyst.....	52
5.17 IR spectra of pure TiO ₂	53
5.18 IR spectra of pure V ₂ O ₅	53
5.19 IR spectra of pure WO _x	53
5.20 IR spectra of pure KO _x	53
5.21 IR spectra of 25V catalyst.....	54
5.22 IR spectra of 25V2W catalyst.....	54
5.23 IR spectra of co-25V5W catalyst.....	54
5.24 IR spectra of 25V5W catalyst.....	54
5.25 IR spectra of 5W25V catalyst.....	55
5.26 IR spectra of 25V10W catalyst.....	55
5.27 IR spectra of 25V1K catalyst.....	55
5.28 IR spectra of co-25V3K catalyst.....	55
5.29 IR spectra of 25V3K catalyst.....	56
5.30 IR spectra of 3K25V catalyst.....	56
5.31 IR spectra of 25V5K catalyst.....	56
5.32 IR spectra of 25V5W3K catalyst.....	56
5.33 Pyridine adsorption of 25V catalyst.....	59
5.34 Pyridine adsorption of 25V2W catalyst.....	60
5.35 Pyridine adsorption of co-25V5W catalyst.....	61
5.36 Pyridine adsorption of 25V5W catalyst.....	62
5.37 Pyridine adsorption of 5W25V catalyst.....	63

FIGURE	PAGE
5.38 Pyridine adsorption of 25V10W catalyst.....	64
5.39 Pyridine adsorption of 25V1K catalyst.....	65
5.40 Pyridine adsorption of co-25V3K catalyst.....	66
5.41 Pyridine adsorption of 25V5K catalyst.....	67
5.42 SCR activity versus WO_3 loading on based catalyst.....	70
5.43 SCR activity versus K_2O loading on based catalyst.....	70
5.44 SCR activity versus loading sequence of W.....	73
5.45 SCR activity versus loading sequence of K.....	73
5.46 SCR activity of catalysts under $NO+NH_3$ atmosphere.....	76
5.47 SCR activity of catalysts under $NO+NH_3+O_2$ atmosphere.....	76
5.48 SCR activity of catalysts under $NO+NH_3+O_2+SO_2$ atmosphere.....	77
5.49 SCR activity of catalysts under $NO+NH_3+O_2+H_2O$ atmosphere.....	77
5.50 SCR activity of catalysts under $NO+NH_3+O_2+SO_2+H_2O$ atmosphere.....	78
5.51 SCR activity of catalysts under NH_3+O_2 atmosphere.....	78
5.52 SCR activity of catalysts under $NH_3+O_2+SO_2+H_2O$ atmosphere.....	79
5.53 SCR activity of 25V catalyst under several operating atmospheres.....	83
5.54 Ammonia oxidation reactions of 25V catalyst.....	83
5.55 SCR activity of co-25V5W catalyst under several operating atmospheres.....	86
5.56 Ammonia oxidation reactions of co-25V5W catalyst.....	86
5.57 SCR activity of co-25V3K catalyst under several operating atmospheres.....	89
5.58 Ammonia oxidation reactions of co-25V3K catalyst.....	89
5.59 The NO conversion in $NO + SO_2$ condition.....	90

FIGURE	PAGE
5.60 SCR activity of 25V5W3K catalyst under several operating atmospheres.....	91
5.61 Ammonia oxidation reactions of 25V5W3K catalyst.....	91



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย