

ปฏิบัติการออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์กับออกซิเจนและไนโตรสออกไซด์โดยใช้
ออกไซด์ของโลหะทรานซิชันเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

นางสาว มนธิดา เร้าอรุณ



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขา ปิโตรเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พ.ศ. 2538

ISBN 974-632-006-8

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

**OXIDATION OF CO WITH O₂ AND N₂O, USING TRANSITION
METAL OXIDES AS CATALYSTS**



Miss Montida Raoarun

**A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science**

Graduate School

Chulalongkorn University

1995

ISBN 974-632-006-8

Copyright the Graduate School, Chulalongkorn University

Thesis Title OXIDATION OF CO WITH O₂ AND N₂O, USING
TRANSITION METAL OXIDES AS CATALYSTS.
By Miss Montida Raoarun
Department Petrochemistry
Thesis Advisor Associate Professor Vithaya Ruangpornvisuti, Dr. rer. nat.

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

Santi Thoongsuwan
.....Dean of Graduate School
(Associate Professor Santi Thoongsuwan, Ph. D.)

Thesis Committee

Pattarapan Prasassarakich
.....Chairman
(Associate Professor Pattarapan Prasassarakich, Ph. D.)

Vithaya Ruangpornvisuti
.....Thesis Advisor
(Associate Professor Vithaya Ruangpornvisuti, Dr. rer. nat.)

Nuanphun Chantarasiri
.....Member
(Nuanphun Chantarasiri, Ph. D.)

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

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสี่เหลี่ยมนี้เพียงแผ่นเดียว

มนริตา เร้าอรุณ : ปฏิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์กับออกซิเจนและไนตรัสออกไซด์ โดยใช้ไทโรโคบอลต์เทอร์ออกไซด์ เฟอร์ริกออกไซด์ ไทโรแมงกานีสเทอร์ออกไซด์ หรือโครมิกออกไซด์ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (OXIDATION OF CO WITH O₂ AND N₂O, USING TRANSITION METAL OXIDES AS CATALYSTS) อ.ที่ปรึกษา : รศ.ดร.วิทยา เรืองพรวิสุทธิ์, 105 หน้า. ISBN 974-632-006-8

การวิจัยนี้เป็นการศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ด้วยออกซิเจนและไนตรัสออกไซด์ โดยใช้ไทโรโคบอลต์เทอร์ออกไซด์ เฟอร์ริกออกไซด์ ไทโรแมงกานีสเทอร์ออกไซด์ หรือโครมิกออกไซด์ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ลำดับความสามารถของการเร่งปฏิกิริยาในช่วงอุณหภูมิ 150-400 องศาเซลเซียส สำหรับปฏิกิริยาระหว่างคาร์บอนมอนอกไซด์กับออกซิเจนคือ ไทโรโคบอลต์เทอร์ออกไซด์ > เฟอร์ริกออกไซด์ > ไทโรแมงกานีสเทอร์ออกไซด์ > โครมิกออกไซด์ และของคาร์บอนมอนอกไซด์กับไนตรัสออกไซด์คือ ไทโรโคบอลต์เทอร์ออกไซด์ > ไทโรแมงกานีสเทอร์ออกไซด์ > เฟอร์ริกออกไซด์ > โครมิกออกไซด์ ความสามารถในการออกซิไดซ์ของออกซิเจนดีกว่า ของไนตรัสออกไซด์อย่างเห็นได้ชัดในช่วงอุณหภูมิที่ทำการศึกษา

ศูนย์วิทยพัชกร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา
สาขาวิชา
ปีการศึกษา

ลายมือชื่อนิสิต
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

C485065 : MAJOR PETROCHEMISTRY
KEY WORD: OXIDATION / CARBON MONOXIDE / OXIDE

MONTIDA RAOARUN : OXIDATION OF CO WITH O₂ AND N₂O, USING TRANSITION METAL
OXIDES AS CATALYSTS : THESIS ADVISOR : ASSO. PROF. WITAYA RUANGPORNVISUTI,
Ph.D. 105 pp. ISBN 974-632-006-8

Oxidation of carbon monoxide by O₂ and N₂O oxidants, using Co₃O₄, Fe₂O₃, Mn₃O₄, and Cr₂O₃ as catalysts was studied. The order of catalytic activity for reaction of CO with N₂O is Co₃O₄ > Fe₂O₃ > Mn₃O₄ > Cr₂O₃ and for reaction of CO with O₂ is Co₃O₄ > Mn₃O₄ > Fe₂O₃ > Cr₂O₃, under the temperature range of 150-400 °C. For oxidation ability, oxygen is obviously better than nitrous oxide under the observed temperature.



ศูนย์วิทยพัชร์พยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา..... ศตวรรษที่ ๖๐๐ โครเคส - โพลีเมอร์.....
สาขาวิชา..... โครเคส.....
ปีการศึกษา..... ๒๕๓๗.....
ลายมือชื่อนิสิต.....
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....



ACKNOWLEDGEMENT

The author would like to express her sincere thank to advisor, Associate Professor Dr. Vithaya Ruangpornvisuti, Dr. Marjan Botman and Dr. Athicha Bavornwattananorn, for their encouraging guidance, supervision and helpful suggestion throughout this research. In addition, she is also grateful to Associate Professor Dr. Pattarapan Prasassarakich, Associate Professor Dr. Kroekchai Sukanjanajtee, and Dr. Nuanphun Chantarasiri, for serving as chairman and members of thesis committee, respectively, whose comments have been especially valuable.

She also thank for the research financial supports from Chulalongkorn University. A scholarship on The Development and Promotion of Talent in Science and Technology Projects (DPST) provided by the Institute for the Promotion of Teaching Science and Technology (IPST) during the MSc's degree studies are greatly acknowledged.

She appreciated the help on equipments and chemicals from The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University.

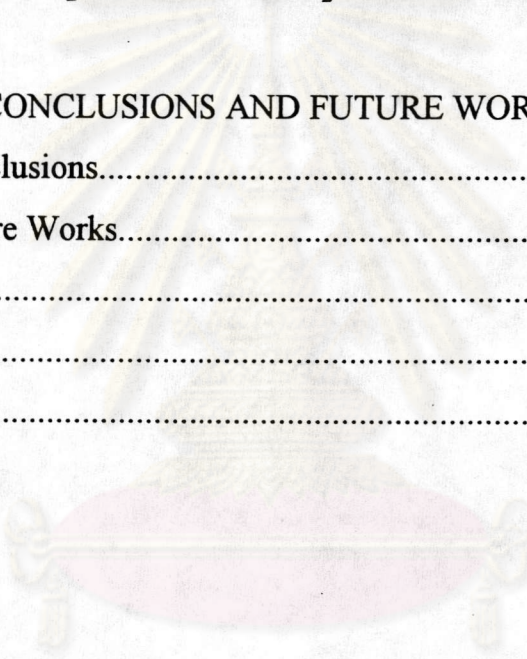
Finally, she owes very deep and thanks to her family for their love, support, and encouragement.

CONTENTS

	PAGE
ABSTRACT (in Thai).....	iv
ABSTRACT (in English).....	v
ACKNOWLEDGEMENT.....	vi
CONTENTS.....	vii
LIST OF TABLES.....	x
LIST OF FIGURES.....	xi
CHAPTER I INTRODUCTION	
Catalytic Converter.....	4
Oxidation Catalyst Converter.....	6
Reduction and Oxidation Catalyst Converter.....	7
Conditions for Effective Use.....	8
Advantages and Disadvantages of PGM.....	9
Objective and Scope of the Research.....	11
1. Objective.....	11
2. Scope of the Research.....	11
CHAPTER II THEORY AND LITERATURE REVIEW	
Theories of Catalytic Reaction.....	14
1. The Geometrical Theories.....	15
2. The Electronic Theories.....	15
3. Other Theories.....	16
Definitions of Catalyst.....	17

	PAGE
Categories of Catalysts.....	19
Industrial Heterogeneous Catalysts.....	19
Classification and Selection of Catalysts.....	21
Catalytic Activity.....	25
Reaction Pathways.....	25
Catalytic Oxidation.....	29
General Mechanism of Catalytic Oxidation.....	33
1. Metal Oxides.....	34
2. Noble Metals.....	43
Absorption of CO on Metals.....	47
 CHAPTER III EXPERIMENT	
Catalysts Preparation and Characterization.....	51
1. Chemicals.....	51
2. Catalysts Characterization.....	51
Experiments in Flow Apparatus.....	53
1. Experimental Conditions.....	55
2. Gas Chromatography.....	55
Data Evaluation.....	56
 CHAPTER IV RESULTS AND DISCUSSION	
Physical Characterization of the Catalysts.....	57
1. Thermal Stability.....	57
2. BET Surface Area.....	63
3. X-ray Powdered Diffraction.....	64
Comparing the Catalytic Activity of Catalytic Oxidation Reaction.....	78

	PAGE
1. Comparing the Catalytic Activity in the Reaction of CO with N ₂ O.....	78
2. Comparing the Catalytic Activity In the Reaction of CO with O ₂	78
Comparison of Catalytic Activity in the reactions of CO with N ₂ O and CO with O ₂	84
 CHAPTER V CONCLUSIONS AND FUTURE WORKS	
5.1 Conclusions.....	86
5.2 Future Works.....	87
REFERENCES.....	88
APPENDIX.....	90
VITA.....	105


 ศูนย์วิทยทรัพยากร
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
3.1 Source of Chemicals.....	52
3.2 GC experimental conditions in the reactions of the CO with O ₂ and CO with N ₂ O.....	56
4.1 BET surface area of the Co ₃ O ₄ , Fe ₂ O ₃ , Mn ₃ O ₄ , and Cr ₂ O ₃ catalysts.....	63
4.2 XRD data of the fresh Co ₃ O ₄	64
4.3 XRD data of the fresh Fe ₂ O ₃	68
4.4 XRD data of the fresh Mn ₃ O ₄	70
4.5 XRD data of the used Mn ₃ O ₄ in the reaction of CO with N ₂ O.....	72
4.6 XRD data of the used Mn ₃ O ₄ in the reaction of CO with O ₂	75
4.7 XRD data of the fresh Cr ₂ O ₃	77

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
1.1 Relation between the amount of CO, HC, and NO _x at different fuel-air equivalence ratios.....	3
1.2 Pellet catalytic converter.....	5
1.3 Monolith catalytic converter.....	5
1.4 Shows the correlation between the conversion efficiency and temperature.....	7
2.1 Energy changes associated with individual steps of a reaction.....	27
2.2 Catalytic activity as a function of adsorption strength.....	35
3.1 Schematic drawing of flow apparatus.....	54
4.1 TG thermogram of Co ₃ O ₄	58
4.2 TG/DTA thermogram of Fe ₂ O ₃	60
4.3 TG/DTA thermogram of Mn ₃ O ₄	61
4.4 TG/DTA thermogram of Cr ₂ O ₃	62
4.5 XRD pattern of the fresh Co ₃ O ₄	65
4.6 XRD pattern of the fresh Fe ₂ O ₃	67
4.7 XRD pattern of the fresh Mn ₃ O ₄	69
4.8 XRD pattern of the used Mn ₃ O ₄ in the reaction of CO with N ₂ O.....	71
4.9 XRD pattern of the used Mn ₃ O ₄ in the reaction of CO with O ₂	74
4.10 XRD pattern of the fresh Cr ₂ O ₃	76
4.11 % CO conversion with temperature in the reaction of CO with N ₂ O by different metal oxide catalysts.....	79

LIST OF FIGURE (CONTINUE)

FIGURE	PAGE
4.12 %CO conversion in the reaction of CO with N ₂ O by different metal oxide catalysts 200 °C.....	80
4.13 Plot between % CO conversion with temperature of CO + O ₂ reaction, by Co ₃ O ₄ , Mn ₃ O ₄ , Fe ₂ O ₃ , and Cr ₂ O ₃ as catalysts.....	82
4.14 Histogram of %CO conversion in the reaction of CO + O ₂ and the catalysts at temperature 200 °C.....	83
4.15 Plot between % CO conversion of the reactions and the catalysts at temperature 200 °C.....	85

ศูนย์วิจัยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย