

การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับอะลูมินา
 สำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์และไฮโดรคาร์บอน



นาย เฉลิมชัย ศรีงาม

วิทยานิพนธ์เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
 ภาควิชาวิศวกรรมเคมี
 บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
 พ.ศ. 2539
 ISBN 974-634-509-5
 ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

**DEVELOPMENT OF ALUMINA-SUPPORTED PLATINUM CATALYST
FOR CARBONMONOXIDE AND HYDROCARBON OXIDATION .**

Mr. Chalermchai Sringangam

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Engineering

Department of Chemical Engineering

Graduate School

Chulalongkorn University

1996

ISBN 974-634-509-5

Copyright of the Graduate School, Chulalongkorn University

Thesis Title Development of alumina-supported platinum catalyst for
 carbonmonoxide and hydrocarbon oxidation

By Mr. Chalermchai Sringangam

Department Chemical Engineering

Thesis Advisor Professor Piyasan Prasertdam, Dr. Ing.

Co-advisor Suphot Phatanasri, Dr. Eng.

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

Santi Thoongsuwan

..... Dean of Graduate School

(Associate Professor Santi Thoongsuwan, Ph.D.)

Thesis Committee

Varun Taepaisitphongse

..... Chairman

(Varun Taepaisitphongse, Ph.D.)

Piyasan Prasertdam

..... Thesis Advisor

(Professor Piyasan Prasertdam, Dr. Ing.)

S. Phatanasri

..... Thesis Co-Advisor

(Suphot Phatanasri, Dr. Eng.)

Tharathorn Mongkhonsi

..... Member

(Tharathorn Mongkhonsi, Ph.D.)

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสี่เหลี่ยมนี้เพียงแผ่นเดียว

เฉลิมชัย ศรีงาม : การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับอะลูมินาสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์และไฮโดรคาร์บอน (DEVELOPMENT OF ALUMINA-SUPPORTED PLATINUM CATALYST FOR CARBONMONOXIDE AND HYDROCARBON OXIDATION) อาจารย์ที่ปรึกษา : ศาสตราจารย์ ดร. ปิยะสาร ประเสริฐธรรม, อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม : ดร. สุพจน์ พัฒนะศรี, 138 หน้า. ISBN 974-634-509-5

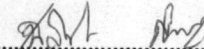
วัตถุประสงค์ของงานวิจัยนี้ เพื่อเพิ่มสมรรถนะการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมที่รองรับบนตัวรองรับแกมมาอะลูมินาโดยใช้วิธีการปรับสภาพก่อนการใช้งานภายใต้บรรยากาศแก๊สเสียแทนวิธีการเผาเกลือได้ทำการทดลองภายในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดเล็ก ที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 0.6 เซนติเมตร ช่วงอุณหภูมิที่ทำการศึกษา 150-700 องศาเซลเซียส องค์ประกอบของแก๊สเสียจำลองประกอบด้วย แก๊สไนตริกออกไซด์ 0.05 เปอร์เซ็นต์, แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ 0.3 เปอร์เซ็นต์, แก๊สโพรเพน 0.215 เปอร์เซ็นต์ และแก๊สออกซิเจน 0.5-5 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร ที่ความเร็วเชิงสเปซ 15.000 ชม.⁻¹

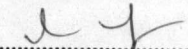
พบว่าอุณหภูมิที่ให้ค่าการเปลี่ยนที่ 50 เปอร์เซ็นต์ของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และแก๊สโพรเพน มีค่าลดลง 15 เปอร์เซ็นต์ และ 20 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ ได้พบอีกว่าภาวะที่เหมาะสมในการปรับสภาพก่อนการใช้งาน คือภายใต้บรรยากาศแก๊สเสียที่มีอัตราส่วนผสมค่อนข้างหนา ($S=0.8$) และในช่วงอุณหภูมิ 300-600 องศาเซลเซียส รวมทั้งพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมที่รองรับอยู่ที่บนตัวรองรับอะลูมินาและบนโมโนลิธ มีค่าการเปลี่ยนไปของแก๊สไนตริกออกไซด์สูงสุด 80 เปอร์เซ็นต์ในช่วงอุณหภูมิ 500-700 องศาเซลเซียส โดยมีค่าอุณหภูมิที่ให้ค่าการเปลี่ยนที่ 50 เปอร์เซ็นต์ของแก๊สไนตริกออกไซด์ลดลง 15 เปอร์เซ็นต์

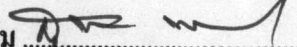
ภาควิชา วิศวกรรมเคมี

สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี

ปีการศึกษา 2538

ลายมือชื่อนิสิต 

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา 

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม 

C716934 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING DEPARTMENT

KEY WORD: ALUMINA-SUPPORTED PLATINUM CATALYST/ EXHAUST GASES/
CARBONMONOXIDE/ HYDROCARBON

CHALERMCHAI SRINGANGAM : DEVELOPMENT OF ALUMINA-SUPPORTED
PLATINUM CATALYST FOR CARBONMONOXIDE AND HYDROCARBON
OXIDATION. THESIS ADVISOR : PROF. PIYASAN PRASERTHDAM, Dr.Ing.

THESIS CO-ADVISOR : SUPHOT PHATANASRI, Dr.Eng. 138 pp. ISBN 974-634-509-5

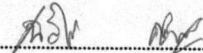
The objective of this study is to enhance the performance of platinum supported on gamma-alumina catalysts for CO and propane abatement by replacing calcination step with catalyst pretreatment in exhaust gas technique. The experiments were carried out in a quartz tube reactor with inside diameter of 0.6 cm in the temperature range of 150-700 °C. The feed gas composition comprised 0.05 vol.% NO, 0.3 vol.% CO, 0.215 vol.% propane and 0.5-5 vol.% oxygen at gas hourly space velocity of 15,000 h⁻¹.

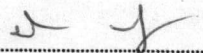
It was found that the temperatures for the 50% conversion (light-off temperature) of CO and propane were reduced by 15% and 20%, respectively. The suitable condition for the pretreatment of catalyst prepared from platinum tetrammine dichloride [Pt(NH₃)₄Cl₂] precursor was the condition under rich condition (S=0.8) in the temperature range of 300-600 °C. It was also found that the platinum supported on alumina and washcoat monolithic catalyst reached the maximum NO conversion of 80% at 500-700 °C. When the pretreated catalyst was adopted, the light-off temperature for 50% NO conversion was reduced by 15%.

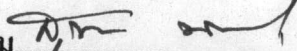
ภาควิชา..... วิศวกรรมเคมี

สาขาวิชา..... วิศวกรรมเคมี

ปีการศึกษา..... 2538

ลายมือชื่อนิสิต..... 

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา..... 

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม..... 

ACKNOWLEDGMENT

The author would like to express his sincere gratitude to his advisor, Professor Dr. Piyasan Prasertdam, and his co-advisor, Dr. Suphot Phatanasrihis, for their continuous encouragement, advice, valuable help, and supervision throughout the study. He is also grateful to Dr. Varun Taepaisitphongse, who serves as the chairman.

Special thanks to Dr. Tharathorn Mongkhonsi, for his advice and helpful suggestions throughout the course of this study and especially his serving as a committee member. He would like to thank Dr. Deacha Chatsirivest for his advice and encouragement. His sincere thanks are due to Miss Pannee Asavapitchyont, Miss Janjira Wongpaitoonpiya, and Mr. Apisit Sripusitto for their valuable help and also his friends in the Department of Chemical Engineering who always provide encouragement and cooperation during this study.

Most of all, The author would like to highest gratitude to his parent and everyone in his family, especially his younger sister, and his elder sister 's friend for their continuous support and encouragement throughout this study.

CONTENTS

	PAGE
ABSTRACT (IN THAI).....	iv
ABSTRACT (IN ENGLISH).....	v
ACKNOWLEDGMENT.....	vi
LIST OF TABLES.....	x
LIST OF FIGURES.....	xii
CHAPTERS	
I INTRODUCTION.....	1
II LITERATURE REVIEW.....	7
III THEORY.....	16
3.1 The exhaust gas composition.....	20
3.2 The catalytic reaction for pollution abatement.....	25
3.3 Making the finished catalyst.....	26
3.3.1 Impregnation.....	26
3.4 Monolithic materials as catalyst substrates.....	29
3.4.1 Ceramic monoliths.....	33
3.4.2 Metal monoliths.....	36
3.5 The concept of three-way catalyst system.....	37
3.5.1 Oxygen sensor.....	38
3.5.2 Air-to-fuel control system.....	39
3.5.3 Operating in the four windows.....	40

	PAGE
IV EXPERIMENTS.....	44
4.1 Preparation of the platinum-based metal catalyst.....	44
4.1.1 Materials.....	44
4.1.2 Preparation of platinum-supported metal catalyst.....	45
4.2 The catalytic activity measurements.....	49
4.2.1 Chemical and Reagents.....	49
4.2.2 Instruments and Apparatus.....	49
4.3 Characterization of the prepared platinum-based metal catalyst.....	53
4.3.1 Material active site measurement.....	53
4.3.2 BET surface area measurement.....	55
V RESULTS AND DISCUSSION.....	56
5.1 Comparison between calcined and pretreated catalyst	56
5.1.1 Effect of decreasing time of calcination.....	57
5.1.2 Effect of temperature on thermal pretreatment.....	61
5.2 Effect of various conditions on thermal pretreatment.....	70
5.2.1 Effect of O ₂ content on thermal pretreatment.....	70
5.2.2 Effect of temperature on thermal pretreatment.....	81

	PAGE
5.2.3 Effect of holding time on iso-thermal pretreatment.....	90
5.3 Catalytic performance of Pt/Al ₂ O ₃ as three-way catalyst..	94
5.3.1 Effect of O ₂ content on thermal pretreatment.....	94
5.3.2 Effect of air/fuel ratio on catalytic performance.....	100
5.4 Catalytic performance of platinum supported on washcoat monolithic catalyst.....	102
5.4.1 Effect of O ₂ content on thermal pretreatment.....	102
5.4.2 Effect of temperature on thermal pretreatment.....	111
5.4.3 Effect of Air/ fuel ratio on catalytic performance....	116
VI CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS.....	121
REFERENCES.....	123
APPENDIX	
A : Samples of calculation.....	128
B : Chemical and physical properties of alumina.....	134
C : Operating condition and Samples of chromatogram.....	135
VITA.....	138

LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
3.1 Exhaust emission concentration and exhaust gas flow rate at each driving mode.....	21
3.2 The composition of exhaust gas emitted on the mixture in the vicinity of stoichiometric air/fuel ratio is burnt.....	22
3.3 Typical exhaust gas composition spark ignition engine 1.8l.....	23
3.4 Physical properties of ceramic monolith.....	35
4.1 Standard condition for the activity measurement.....	50
4.2 The composition of simulated exhaust gas.....	51
5.1 Calcination conditions of catalysts prepared from two precursor salts.....	57
5.2 The light-off temperature of catalysts with decreasing calcination time.....	58
5.3 Catalysts pretreated in the various pretreatment temperature.....	61
5.3 Precursor salts used for prepare catalysts.....	66
5.4 Catalysts pretreated in various O ₂ content and temperature.....	71

TABLE	PAGE
5.5 The light-off temperature of various O ₂ content in pretreatment.....	73
5.6 Catalysts pretreated in various pretreatment temperature....	81
5.7 The light-off temperature of catalysts pretreated in various temperature.....	85
5.8 Effect of pretreatment temperature on the active sites and BET surface area of the pretreated catalyst.....	86
5.9 Catalysts pretreated in various pretreatment time.....	90
5.10 Effect of pretreatment time on the active sites and BET surface area of pretreated catalysts.....	91
5.11 Catalysts pretreated in various O ₂ content.....	94
5.12 The light-off temperature of catalysts pretreated in various O ₂ content.....	99
5.13 Pt on monolithic catalysts pretreated in various O ₂ content.....	105
5.14 The light-off temperature of Pt on monolithic catalysts pretreated in various O ₂ content.....	106
5.15 Pt on monolithic catalysts pretreated in various pretreatment temperature.....	111
5.16 The active sites and BET surface area of Pt supported on alumina and washcoat monolithic catalysts...	119

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
3.1 The engine emissions from a spark ignition gasoline engine as a function of air to fuel ratio.....	17
3.2 Location of a catalyst in the underbody of an automobile.....	26
3.3 The various Monolithic supports.....	30
3.4 The ceramic monolith coated with a catalyzed washcoat.....	32
3.5 Four windows of operation.....	42
3.6 Conversion efficiencies for a typical of three-way catalyst.....	43
4.1 Schematic diagram of the catalyst preparation procedure.....	48
4.2 Flow diagram of the reaction system.....	52
4.3 Flow diagram of the CO adsorption apparatus.....	54
5.1 Effect of calcination time and precursor salts on Pt/Al ₂ O ₃ catalysts for Propane Conversion.....	59
5.2 Effect of calcination time and precursor salts on Pt/Al ₂ O ₃ catalysts for CO Conversion	60
5.3 Effect of pretreatment temperature on Pt/Al ₂ O ₃ catalysts for Propane Conversion.....	63
5.4 Effect of pretreatment temperature on Pt/Al ₂ O ₃ catalysts for CO Conversion.....	64

FIGURE	PAGE
5.4a Effect of precursor salts on pretreated Pt/Al ₂ O ₃ catalysts for propane conversion.....	68
5.4b Effect of precursor salts on Pt/Al ₂ O ₃ catalysts for CO conversion.....	69
5.5 Effect of O ₂ content for thermal pretreatment at 300 °C on Pt/Al ₂ O ₃ catalysts for Propane Conversion	75
5.6 Effect of O ₂ content for thermal pretreatment at 300 °C on Pt/Al ₂ O ₃ catalysts for CO Conversion.....	76
5.7 Effect of O ₂ content for thermal pretreatment at 400 °C on Pt/Al ₂ O ₃ catalysts for Propane Conversion.....	77
5.8 Effect of O ₂ content for thermal pretreatment at 400 °C on Pt/Al ₂ O ₃ catalysts for CO Conversion.....	78
5.9 Effect of O ₂ content for thermal pretreatment at 500 °C on Pt/Al ₂ O ₃ catalysts for Propane Conversion.....	79
5.10 Effect of O ₂ content for thermal pretreatment at 500 °C on Pt/Al ₂ O ₃ catalysts for CO Conversion.....	80
5.11 Effect of pretreatment temperature on Pt/Al ₂ O ₃ catalysts for Propane Conversion.....	83
5.12 Effect of pretreatment temperature on Pt/Al ₂ O ₃ catalysts for CO Conversion.....	84

FIGURE	PAGE
5.13 Effect of pretreatment temperature on the capacity of adsorbed CO by the pretreated catalysts.....	87
5.14 Comparison of the capacity of adsorbed CO ₂ between calcined catalyst (CAT.1) and pretreated catalyst (CAT.19) by CO ₂ adsorption technique.....	89
5.15 Effect of pretreatment time on Pt/Al ₂ O ₃ catalysts for propane conversion.....	92
5.16 Effect of pretreatment time on Pt/Al ₂ O ₃ catalysts for CO conversion.....	93
5.17 Effect of O ₂ content on Pt/Al ₂ O ₃ catalysts for NO conversion.....	96
5.18 Effect of O ₂ content on Pt/Al ₂ O ₃ catalysts for propane conversion.....	97
5.18 Effect of O ₂ content on Pt/Al ₂ O ₃ catalyst for CO conversion.....	98
5.20 Effect of Air/Fuel Ratio on CAT.26 and CAT.27 for NO, CO and Propane Conversion.....	101
5.21 SEM photographs of monolithic honeycomb pore structure.....	103
5.22 Effect of O ₂ content in pretreatment on monolithic catalysts for NO conversion	107
5.23 Effect of O ₂ content in pretreatment on monolithic catalysts for propane conversion	108

FIGURE	PAGE
5.24 Effect of O ₂ content in pretreatment on monolithic catalysts for CO conversion.....	109
5.25 Effect of pretreatment time on monolithic catalysts for NO Conversion	113
5.26 Effect of pretreatment time on monolithic catalysts for propane conversion	114
5.27 Effect of pretreatment time on monolithic catalysts for CO Conversion	115
5.28 Effect of Air/Fuel Ratio on CAT.30 and CAT.31 for NO, CO and Propane Conversion	118
5.29 Turnover Number (TON) of Pt supported on alumina (CAT.27) and on washcoat monolithic (CAT.31) catalyst.....	120