

ผลขององค์ประกอบของเฟสระหว่างแกมมาและโคอะลูมินาที่ใช้เป็นตัวรองรับในปฏิกิริยาที่มี
ออกซิเจนอยู่ด้วย



นาย ฉัตรชัย มีโกคา

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรดุษฎีบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี
คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2551

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

EFFECT OF PHASE COMPOSITION BETWEEN GAMMA AND CHI ALUMINA
SUPPORTS ON OXYGENATIVE REACTION

Mr. Chatchai Meephoka

A Dissertation Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Doctor of Engineering Program in Chemical Engineering

Department of Chemical Engineering

Faculty of Engineering

Chulalongkorn University

Academic Year 2008

Copyright of Chulalongkorn University

510985

Thesis Title EFFECT OF PHASE COMPOSITION BETWEEN GAMMA
AND CHI ALUMINA SUPPORTS ON OXYGENATIVE
REACTION


By Mr. Chatchai Meephoka

Field of Study Chemical Engineering

Advisor Professor Piyasan Prasertdam, Dr.Ing.

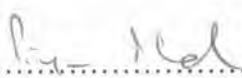
Co-Advisor Assistant Professor Choowong Chaisuk, D.Eng.

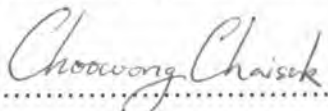
Accepted by the Faculty of Engineering, Chulalongkorn University in Partial
Fulfillment of the Requirements for the Doctoral Degree


.....  Dean of the Faculty of Engineering
(Associate Professor Boonsom Lerdhirungwong, Dr.Ing.)


THESIS COMMITTEE

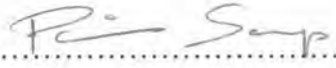
.....  Chairman
(Assistant Professor Montree Wongsri, D.Sc.)

.....  Advisor
(Professor Piyasan Prasertdam, Dr.Ing.)

.....  Co-Advisor
(Assistant Professor Choowong Chaisuk, D.Eng.)

.....  Examiner
(Associate Professor Chairit Satayaprasert, Dr.Ing.)

.....  Examiner
(Assistant Professor Bunjerd Jongsomjit, Ph.D.)

.....  External Examiner
(Assistant Professor Padina Sampranpiboon, D.Eng.)


ฉัตรชัย มีโกคา: ผลของเฟสผสมระหว่างแกมมาและไคอะลูมินาที่ใช้เป็นตัวรองรับในปฏิกิริยาที่มีออกซิเจนอยู่ด้วย (EFFECT OF PHASE COMPOSITION BETWEEN GAMMA AND CHI ALUMINA SUPPORTS ON OXYGENATIVE REACTION) อ. ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: ศ.ดร. ปิยะสาร ประเสริฐธรรม, อ. ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม: ผศ.ดร. ชวงค์ ชัยสุข, 121 หน้า.

ในงานวิจัยนี้ เฟสผสมของแกมมาและไคอะลูมินาถูกเตรียมด้วยวิธีการสลายตัวด้วยความร้อนของสารละลายผสมระหว่างบิวทานอลและโทลูอีน เพื่อใช้เป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมและซิลเวอร์ การศึกษาคุณสมบัติของตัวรองรับแกมมาและไคอะลูมินาพบว่ามีความที่ผิวใกล้เคียงกัน แต่มีความเป็นกรดต่างกัน ตัวเร่งปฏิกิริยาบนเฟสผสมของแกมมาและไคอะลูมินา ได้ถูกนำมาศึกษาความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาที่ต่างกัน กล่าวคือ ปฏิกิริยารีดิวซ์แบบเลือกเกิดของไนโตรเจนออกไซด์ด้วยโพรพีนภายใต้บรรยากาศที่มีออกซิเจนมากเกินไป ปฏิกิริยาการเกิดออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์และปฏิกิริยาการเลือกเกิดออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ภายใต้บรรยากาศที่มีไฮโดรเจนมากเกินไป ผลที่ได้พบว่า ในปฏิกิริยารีดิวซ์แบบเลือกเกิดของไนโตรเจนออกไซด์ด้วยโพรพีนภายใต้บรรยากาศที่มีออกซิเจนมากเกินไป ตัวเร่งปฏิกิริยาซิลเวอร์บนตัวรองรับได้นำมาศึกษา ผลที่ได้พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาซิลเวอร์บนตัวรองรับที่มีเฟสผสมอยู่ 10 เปอร์เซ็นต์ ให้ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาดีที่สุดใน เนื่องจาก ตัวเร่งปฏิกิริยาซิลเวอร์เกิดเป็นโลหะซิลเวอร์มากกว่าที่ตัวรองรับชนิดอื่น ในปฏิกิริยาการเกิดออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนเฟสผสมของแกมมาและไคอะลูมินาได้นำมาศึกษา ผลที่ได้พบว่าตัวรองรับที่มีเฟสผสมของแกมมาและไคอะลูมินามีความว่องไวของการเกิดปฏิกิริยามากกว่าตัวรองรับที่เป็นเฟสแกมมาอะลูมินาหรือไคอะลูมินา ยกเว้นเฟสผสมที่ 10 เปอร์เซ็นต์ไคอะลูมินา ความว่องไวที่สูงกว่าของเฟสผสมสามารถอธิบายได้จากเฟสผสมมีการกระจายตัวของแพลทินัมออกไซด์ดีกว่า ส่วนในปฏิกิริยาการเลือกเกิดออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ภายใต้บรรยากาศที่มีไฮโดรเจนมากเกินไปพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนไคอะลูมินาจะให้ความว่องไวดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนแกมมาอะลูมินา เนื่องจากมีแรงยึดเหนี่ยวของไฮโดรเจนและ คาร์บอนมอนอกไซด์บนตัวรองรับไคอะลูมินาดำกว่าบนแกมมาอะลูมินา

ภาควิชา.....วิศวกรรมเคมี.....

สาขาวิชา.....วิศวกรรมเคมี.....

ปีการศึกษา.....2551.....

ลายมือชื่อนิสิต..... 

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา..... 

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม..... 

#4771809921: MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEYWORDS: PHASE COMPOSITION/ SCR OF NO_x/ CO OXIDATION/ SELECTIVE CO OXIDATION/ γ -Al₂O₃/ χ -Al₂O₃

CHATCHAI MEEPHOKA: EFFECT OF PHASE COMPOSITION BETWEEN GAMMA AND CHI ALUMINA SUPPORTS ON OXYGENATIVE REACTION. ADVISOR: PROF. PIYASAN PRASERTHDAM, Dr.Ing., CO-ADVISOR: ASST. PROF. CHOOWONG CHAISUK, D.Eng., 121 pp.

In this thesis, the mixed-phase alumina supports were prepared by solvothermal method of a mixed solution of toluene and butan-1-ol and used as supports for Pt/Al₂O₃ and Ag/Al₂O₃ catalysts. Characterization results show that the BET surface areas of the gamma and chi alumina are similar but their acidities are different. The effect of phase composition on the catalysts properties was studied in various reactions, i.e., SCR of NO by propene under lean-burn condition, CO oxidation and selective CO oxidation in excess H₂. For SCR of NO by propene under lean-burn condition, Ag/Al₂O₃ catalysts were investigated. The results show that 10% chi alumina catalysts yield the highest activity because of a large amount of Ag metal, which is the major active site for this reaction. For CO oxidation, Pt/Al₂O₃ catalysts were studied. The results show that the mixed-phase catalysts are more active than both pure gamma and chi alumina except for 10% chi alumina. The high activity is obtained due to high dispersion of platinum oxide on the support. Finally, for CO oxidation under excess H₂, the Pt supported on chi alumina is more active than that on gamma alumina because of the weak adsorption of H₂ and CO on chi alumina.

Department:Chemical Engineering	Student's signature: <i>Chatchai Meephoka</i>
Field of Study: .Chemical Engineering....	Advisor's signature: <i>Piyasan Praserttham</i>
Academic Year:2008.....	Co-Advisor's signature: <i>Choonong Chaisuk</i>

ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to express my deeply gratitude to my advisor, Professor Dr. Piyasan Prasertthdam, Dr.Ing., and co-advisor, Assistant Professor Dr. Choowong Chaisuk, D.Eng., to his continuous guidance, enormous number of invaluable discussions, helpful suggestions, warm encouragement and patience to correct my writing. I am grateful to Assistant Professor Dr. Montree Wongsri, D.Sc., Associate Professor Chairit Satayaprasert, Dr.Ing., Assistant Professor Dr. Bunjerd Jongsomjit, Ph.D. and Assistant Professor Dr. Panida Sampranpiboon, D.Eng., for serving as chairman and thesis committees, respectively, whose comments were constructively and especially helpful.

Sincere thanks are given to the graduate school and department of chemical engineering at Chulalongkorn University for the financial support of this work. Many thanks are given to Thailand Research Fund and The Commission of higher Education, Ministry of Education, Thailand.

Finally, I would like to manifest my greatest gratitude to my parent and many friends in Center of Excellence on Catalysis and Catalytic Reaction Engineering for their tremendous support and overwhelming encouragement, which embodied the completion of this work.

CONTENTS

	page
ABSTRACT (THAI).....	iv
ABSTRACT (ENGLISH).....	v
ACKNOWLEDGMENTS.....	vi
CONTENTS.....	vii
LIST OF TABLES.....	ix
LIST OF FIGURES.....	x
CHAPTER	
I INTRODUCTION.....	1
II LITERATURE REVIEWS.....	4
2.1 Alumina supports.....	4
2.2 Selective catalytic reduction.....	5
2.3 Oxidation of carbon monoxide.....	8
III THEORY.....	11
3.1 Alumina (Al ₂ O ₃).....	11
3.1.1 Formation and crystal structure of active alumina.....	12
3.2 Selective catalytic reduction of NO _x under lean-burn condition...	15
3.2.1 Reaction Mechanistic Studied.....	19
3.3 Oxidation of carbon monoxide	23
3.3.1 The platinum (110) surface	24
3.3.2 Carbon monoxide adsorption on Pt(110).....	25
3.3.3 Oxygen on Pt(110).....	26
3.3.4 Surface reconstruction mechanism	28
3.3.5 O ₂ and CO on Pt(110): the reaction	29
IV EXPERIMENTAL.....	32
4.1 Catalyst preparation.....	32
4.2 Catalyst characterization.....	35
4.3 Reaction study.....	41
4.3.1 Selective catalytic reduction.....	41
4.3.2 Carbon monoxide oxidation.....	44
4.3.3 Selective carbon monoxide oxidation.....	45

CHAPTER	Page
V RESULTS AND DISCUSSION.....	47
5.1 The Properties of alumina supports.....	47
5.1.1 X-ray diffraction pattern.....	47
5.1.2 The physical properties.....	50
5.1.3 Scanning electron microscopy (SEM).....	51
5.1.4 Acidity behavior.....	55
5.2 Selective Catalytic Reduction of NO _x by propene.....	57
5.2.1 Physical properties of 2 wt% Ag/Al ₂ O ₃	57
5.2.2 X-ray diffraction pattern.....	58
5.2.3 XPS.....	59
5.2.4 Catalytic activity.....	60
5.3 Carbon monoxide Oxidation.....	62
5.3.1 Physical properties of 0.3 wt% Pt/Al ₂ O ₃	62
5.3.2 X-ray diffraction pattern.....	64
5.3.3 EDX.....	65
5.3.4 Temperature programmed reduction.....	72
5.3.5 Catalytic activity.....	75
5.4 Selective Carbon monoxide Oxidation.....	76
5.4.1 Physical properties of 0.3 wt% and 1 wt% Pt/Al ₂ O ₃	76
5.4.2 X-ray diffraction pattern.....	77
5.4.3 Temperature programmed reduction.....	78
5.4.4 Temperature programmed desorption of CO.....	79
5.4.5 Temperature programmed desorption of H ₂	80
5.4.6 Catalytic activity.....	81
VI CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS.....	84
REFERENCES.....	86
APPENDICES.....	101
VITA.....	121

LIST OF TABLES

Table	page
4.1 Operating condition of a thermal conductivity detector within a gas chromatograph (GOW-MAC) for measurement of the metal active sites...	37
4.2 The details of gases used in the catalytic reduction of NO by propene	41
4.3 Operating conditions of gas chromatographs for the catalytic activity test.....	42
4.4 The details of gases used in the CO oxidation	44
4.5 The details of gases used in the selective CO oxidation	45
5.1 The physical properties of alumina supports.....	50
5.2 Acidity of alumina supports.....	56
5.3 The catalyst properties of 2 wt% Ag/Al ₂ O ₃	57
5.4 Surface compositions by XPS of 2 wt% Ag/Al ₂ O ₃	59
5.5 Catalyst properties of 0.3 wt% Pt/Al ₂ O ₃	63
5.6 The H ₂ volume of the reduction peaks.....	74
5.7 Catalyst properties of the Pt/Al ₂ O ₃	76

LIST OF FIGURES

Figure	page
2.1 Three major families of SCR catalyst	5
3.1 Transformation sequence of aluminum hydroxides.....	12
3.2 Metastable aluminas formed by dehydration of the trihydroxides.....	13
3.3 Phase transformation of metastable aluminas formed from trihydroxides in vacuum	14
3.4 N ₂ yield (●), N ₂ O yield (○), NO ₂ yield (△) and propene conversion (×) during the propene-SCR of NO over Ag /Al ₂ O ₃ as a function of the time of exposure to 100 ppm of SO ₂ . T = 486°C, GHSV= 10 ⁵ h ⁻¹ , 0.1% NO+ 0.1% C ₃ H ₆ +5% O ₂ in helium, total flow = 100 ml min ⁻¹ , 50 mg of catalyst.....	18
3.5 (a) Propene conversion and (b) NO conversion to N ₂ during the C ₃ H ₆ - SCR of NO over 1.2% Ag/Al ₂ O ₃ as a function of temperature and at various GHSV ranging from 25,000 h ⁻¹ to 250,000 h ⁻¹	18
3.6 Simplified reaction scheme of the C ₃ H ₆ -SCR of NO over oxide catalysts giving the nature of the different species likely to be involved. It is proposed that the reduction to N ₂ occurs through the reaction of oxidised and reduced (species in shaded circle) nitrogen compounds.....	22
3.7 The (110) and (111) surfaces of a fcc crystal	24
3.8 The Pt(110) (1×1) and (1×2) surfaces	24
3.9 MO diagram for a CO–metal system	25
3.10 The donation-backdonation mechanism	26
3.11 O/ Pt(110): a) low and b) high coverage	27
3.12 TD data of O ₂ /Pt(110).....	27
3.13 The row pairing mechanism; a: an STM image; b: a schematic model ...	28
3.14 The asymmetric inhibition. a: CO adsorption on a oxygen precovered surface; b: O ₂ adsorption on a CO predosed surface	30
3.15 Schematic of the reaction cycle	30

Figure	page
4.1 Diagram of the reaction equipment for the synthesis of alumina.....	33
4.2 Flow diagram of measurement of N ₂ O decomposition	38
4.3 Schematic diagram of the reaction line for NO and HC conversions analyzed by gas chromatographs equipped with molecular sieve 5A and porapak QS columns	43
5.1 X-ray diffraction pattern of alumina supports	49
5.2 The calibration curve of %chi alumina phase	49
5.3 SEM micrograph of C0G100.....	51
5.4 NH ₃ - temperature program desorption profiles of alumina samples	55
5.5 XRD patterns of 2 wt% Ag on alumina supports	58
5.6 NO conversion to N ₂ profiles of 2 wt% Ag/Al ₂ O ₃ for SCR of NO by propene under lean-burn condition	61
5.7 C ₃ H ₆ conversion profiles of 2 wt%Ag/Al ₂ O ₃ for SCR of NO by propene under lean-burn condition	62
5.8 XRD patterns of 0.3 wt% Pt/Al ₂ O ₃	64
5.9 EDX micrograph of 0.3 wt% Pt/Al ₂ O ₃	66
5.10 Temperature programmed reduction profiles of 0.3 wt% Pt/Al ₂ O ₃	72
5.11 CO ₂ conversion profiles of 0.3 wt% Pt/Al ₂ O ₃ for the CO oxidation.....	75
5.12 XRD patterns of alumina supports and Pt/Al ₂ O ₃ catalysts	77
5.13 Temperature programmed reduction profiles of platinum catalysts	78
5.14 CO-temperature programmed desorption profiles of platinum catalysts .	79
5.15 H ₂ -temperature programmed desorption profiles of platinum catalysts ..	80
5.16 The CO conversion profiles of Pt/Al ₂ O ₃ for selective CO oxidation	82
5.17 The CO selectivity profiles of Pt/Al ₂ O ₃ for selective CO oxidation	83