

**VOLATILE ORGANIC COMPOUND REMOVAL  
VIA CATALYTIC COMBUSTION**



Mr. Rungroj Roonprapun

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of Master of Science  
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University  
in Academic Partnership with  
The University of Michigan, The University of Oklahoma,  
and Case Western Reserve University

1999

ISBN 974-331-904-2


I 19584829

26 08 2003

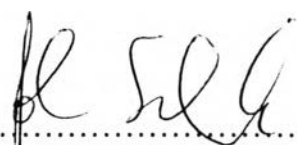
**Thesis Title** : Volatile Organic Compound Removal via  
Catalytic Combustion  
**By** : Mr. Rungrodj Roonprapun  
**Program** : Petrochemical Technology  
**Thesis Advisors** : Professor Johannes Schwank  
Dr. Vissanu Meeyoo  
Dr. Thirasak Rirksomboon

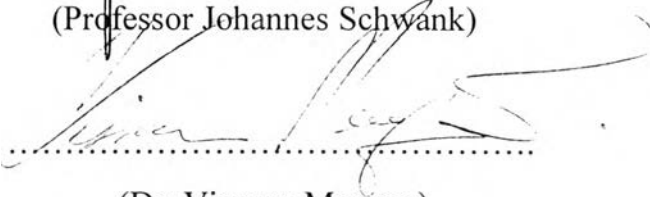
---

Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfillment of the requirements for the Degree of Master of Science.

  
..... College Director  
(Prof. Somchai Osuwan)

**Thesis Committee:**

  
.....  
(Professor Johannes Schwank)

  
.....  
(Dr. Vissanu Meeyoo)

  
.....  
(Dr. Thirasak Rirksomboon)

**ABSTRACT**

## 4071018063 : PETROCHEMICAL TECHNOLOGY PROGRAM

KEY WORDS : Volatile Organic Compound/ Catalytic Combustion/  
Light-off Temperature

Rungroj Roonprapun: Volatile Organic Compound

Removal via Catalytic Combustion. Thesis Advisors:

Prof. Johannes Schwank, Dr. Vissanu Meeyoo, and

Dr. Thirasak Rirksomboon 58 pp ISBN 974-331-904-2

Catalytic combustion of volatile organic compounds (VOCs), present in trace concentrations from effluent streams, is a promising air abatement technology. The oxidation of diethylamine (DEA) has been investigated over three types of commercial catalysts, Pt, Pd, and Rh supported on ceramic-honeycombed monolith. The palladium (Pd) catalyst was found to be the most active catalyst in terms of DEA oxidation. The conversion to CO<sub>2</sub> becomes appreciable in the range of 250 – 280 °C while the percentage of conversion greater than 95 was obtained at about 320 °C. The reaction rate was depended on diethylamine concentration whereas the oxygen concentration did not affect to the reaction rate. By increasing DEA concentration, the reaction rate was increased. The reaction rate was also increased with increasing the reaction temperature. The reaction order with respect to DEA concentration was in the range of 0 to 1 whereas it was found to be close to zero with respect to oxygen concentration. The apparent activation energies of the reaction over the Pd catalyst were determined to be 18.80, 9.85, and 2.14 kcal/mole in the chemical kinetic, pore diffusion, and bulk mass transfer regions, respectively.



## บทคัดย่อ

นายรุ่งโรจน์ รุ่งประพันธ์ : การกำจัดสารประกอบอินทรีย์ที่ระเหยได้โดยผ่านกระบวนการเผาไหม้ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา (Volatile Organic Compound Removal via Catalytic Combustion) อ.ที่ปรึกษา : ศ. โจฮันเนส ชวานค์ (Prof. Johannes Schwank), ดร. วิษณุ มีอยู่ และ ดร. ชिरศักดิ์ ฤกษ์สมบูรณ์ 58 หน้า ISBN 974-331-904-2

กระบวนการเผาไหม้ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นเทคโนโลยีที่ทันสมัยอย่างหนึ่งที่ใช้ในการกำจัดสารประกอบอินทรีย์เคมีที่ระเหยได้จากโรงงานอุตสาหกรรมซึ่งมักถูกปล่อยสู่บรรยากาศ เทคโนโลยีดังกล่าวนิยมใช้กันมากเนื่องจากเป็นเทคโนโลยีที่ประหยัดและให้ประสิทธิภาพสูงเมื่อเทียบกับเทคโนโลยีอื่นๆ ที่มีใช้กันมา ได้ศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารประกอบไดเอทิลเอมีน โดยใช้กระบวนการดังกล่าวบนตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงการค้ำสามชนิดที่มีคุณสมบัติช่วยกระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยา คือ โลหะแพลตตินัม, พาลาเดียม, และ โรเดียม โดยโลหะดังกล่าวเกาะและกระจายอยู่บนตัวรองรับชนิดเซรามิกโครงสร้างรูพรุนสูง จากการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะพาลาเดียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุดในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารประกอบไดเอทิลเอมีน การเปลี่ยนแปลงประกอบจากการเกิดปฏิกิริยาไปเป็นก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เริ่มเกิดขึ้นในช่วงอุณหภูมิ 250 ถึง 280 องศาเซลเซียส และพบว่าการเปลี่ยนมากกว่าร้อยละ 95 เกิดที่อุณหภูมิประมาณ 320 องศาเซลเซียส จากการศึกษาผลกระทบของความเข้มข้นของสารตั้งต้นและอุณหภูมิที่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาพบว่า ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารประกอบไดเอทิลเอมีนเท่านั้นที่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงของอัตราการเกิดปฏิกิริยา ส่วนอุณหภูมิของปฏิกิริยามีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาโดยการเพิ่มของอุณหภูมิส่งผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น สำหรับอันดับของปฏิกิริยาเมื่อเทียบกับความเข้มข้นของสารประกอบไดเอทิลเอมีนมีค่าอยู่ระหว่าง 0 ถึง 1 คือ 0.56 และเป็นศูนย์เมื่อเทียบกับความเข้มข้นของก๊าซออกซิเจนในช่วงความเข้มข้นที่ศึกษา ค่าพลังงานกระตุ้นที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะพาลาเดียมพบว่ามีค่า 18.8, 9.85, 2.14 กิโลแคลอรีต่อโมล ในช่วงที่กลไกของปฏิกิริยาถูกควบคุมด้วยกลไกทางเคมี กลไกการแพร่ผ่านรูพรุนบนตัวเร่งปฏิกิริยา และกลไกการถ่ายเทมวลในวัฏภาคของก๊าซมายังผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ตามลำดับ

## ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to express my deepest gratitude to Dr. Vissanu Meeyoo as well as Dr. Thirasak Rirksomboon who took much care in guiding and assisting me devotedly and enthusiastically from the beginning to the end of my thesis work. I would also like to thank Prof. Johannes Schwank who gave invaluable criticism and suggestions on my research.

I greatly appreciate all professors who guided and taught me through their courses establishing the knowledge base I used in this work. I am also greatly indebted to teachers, researchers, and all staff of the College who contributed to the success of my thesis.

I am most grateful to Dr. Somchai Osuwan who gave me a great opportunity to study at the PPC. I am also obliged to Johnson Matthey Co., Ltd (Australia) for providing the catalysts used in this work.

Finally, I would like to express my special gratitude to my father, mother, and sisters whose love, concern, encouragement, and understanding played the greatest role in my success.

**TABLE OF CONTENTS**

|  | PAGE     |
|--|----------|
| Title Page   | i        |
| Abstract (in English)  | iii      |
| Abstract (in Thai)   | iv       |
| Acknowledgements   | v        |
| Table of Contents  | vi       |
| List of Tables   | ix       |
| List of Figures  | x        |
| List of Appendices   | xii      |
| <br><b>CHAPTER</b>   |          |
| <b>I INTRODUCTION</b>  | <b>1</b> |
| <br><b>II LITERATURE SURVEY</b>  |          |
| 2.1 Background   | 10       |
| 2.2 Catalytic Combustion of Nitrogenated<br>Volatile Organic Compounds | 14       |
| 2.3 Monolith Catalyst  | 18       |
| 2.4 Kinetics of Heterogeneous Catalytic Combustion                     | 21       |
| <br><b>III EXPERIMENTAL</b>  |          |
| 3.1 Materials  | 24       |
| 3.1.1 Catalysts  | 24       |
| 3.1.2 Volatile Organic Compounds                                       | 24       |
| 3.1.3 Gases  | 24       |



| <b>CHAPTER</b> |  | <b>PAGE</b> |
|----------------|--|-------------|
|                | 4.4.2 Reaction Order with respect to<br>Oxygen Concentration | 37          |
|                | 4.4.3 Apparent Activation Energies                           | 37          |
|                | 4.4.4 Kinetic Model  | 38          |
| <b>V</b>       | <b>CONCLUSIONS</b>   | 49          |
|                | <b>REFERENCES</b>  | 51          |
|                | <b>APPENDICES</b>  | 54          |
|                | <b>CURRICULUM VITAE</b>                                      | 59          |



**LIST OF TABLES**

| TABLE |  | PAGE |
|-------|--|------|
| 1.1   | Summary Listing of Organic Compounds for Some Industries.                          | 2    |
| 1.2   | ACGIH Threshold Limit Values.  | 3    |
| 1.3   | Performance of Some VOCs Abatement in Air Pollution Control.                       | 4    |
| 1.4   | Operating Temperatures for Catalytic Abatement of Some VOCs.                       | 6    |
| 1.5   | Flammability Limits for Some Organic Compounds in Air ( 298 K and 101.3 kPa).      | 8    |
| 4.1   | Surface Area Measurement and Cell Density of Three Commercial Monolith Catalysts.  | 33   |
| 4.2   | Activities in terms of Light-Off Temperatures and Temperatures at 95 % Conversion. | 34   |

## LIST OF FIGURES

| FIGURE  | PAGE  |    |
|---------|---|----|
| 2.1     | Conversion as a function of Temperature in Catalytic Combustion.  | 11 |
| 2.2     | Model of Catalytic Sites Dispersed on a Monolith Catalyst.  | 19 |
| 3.1     | Schematic of the Experimental Setup.  | 27 |
| 4.1     | Catalytic Activities in terms of Light-Off Temperatures (2,000 ppm DEA and 21 vol% O <sub>2</sub> with 18,200 GHSV).                                  | 40 |
| 4.2     | Effect of DEA Concentration on the Reaction Rate at 250 °C and 18,200 GHSV with Different O <sub>2</sub> Concentrations.                              | 41 |
| 4.3     | Effect of O <sub>2</sub> Concentration on the Reaction Rate at 250 °C and 18,200 GHSV with Different DEA Concentrations.                              | 42 |
| 4.4     | Effect of Reaction Temperature on the Reaction Rate at Different DEA Concentrations (2,000 vol% and varied 2,000 to 10,000 ppm DEA with 18,200 GHSV). | 43 |
| 4.5     | Plot of the Reaction Rate as a function of DEA Concentration (21 vol% O <sub>2</sub> and varied 1,000 to 10,000 ppm DEA at 18,200 GHSV).              | 44 |
| 4.6     | Plot of the Reaction Rate as a function of O <sub>2</sub> Concentration (2,000 ppm DEA and varied 10-35 vol% O <sub>2</sub> at 18,200 GHSV).          | 45 |
| 4.7 (a) | Arrhenius Plot for Determining Activation Energy in Chemical Kinetic Control Region (2,000 ppm DEA and 21 vol% O <sub>2</sub> at 18,200 GHSV).        | 46 |

| FIGURE   | PAGE |
|--|------|
| 4.7 (b) Arrhenius Plot for Determining Activation Energy in Pore Diffusion Control Region (2,000 ppm DEA and 21 vol% O <sub>2</sub> at 18,200 GHSV).     | 47   |
| 4.7 (c) Arrhenius Plot for Determining Activation Energy in Bulk Mass Transfer Control Region (2,000 ppm DEA and 21 vol% O <sub>2</sub> at 18,200 GHSV). | 48   |

**LIST OF APPENDICES**

| APPENDIX  | PAGE |
|---|------|
| A. Physical Property of Diethylamine (DEA)  | 54   |
| B. Kinetic Data for Determining Reaction Order with respect to Diethylamine Concentrations at 250 °C. | 55   |
| C. Kinetic Data for Determining Reaction Order with respect to Diethylamine Concentrations at 265 °C. | 56   |
| D. Kinetic Data for Determining Reaction Order with respect to Oxygen Concentrations at 250 °C.       | 57   |
| E. Kinetic Data for Determining Reaction Order with respect to Oxygen Concentrations at 265 °C.       | 57   |
| F. Kinetic Data for Determining Apparent Activation Energies.   | 58   |