

**CATALYTIC NO REDUCTION WITH PROPYLENE
IN AN OXIDIZING ATMOSPHERE**

Mr. Paisan Lorpongpaiboon

**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**

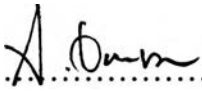
1998

ISBN 974-638-447-3

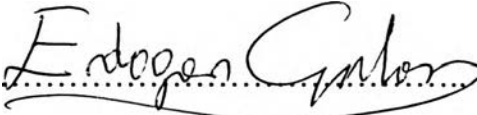
118140154

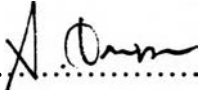
Thesis Title : Catalytic NO Reduction with Propylene in an
Oxidizing Atmosphere
By : Mr. Paisan Lorpongpaiboon
Program : Petrochemical Technology
Thesis Advisors : Prof. Erdogan Gulari
Prof. Somchai Osuwan


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


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

Thesis Committee


.....
(Prof. Erdogan Gulari)


.....
(Prof. Somchai Osuwan)


.....
(Dr. Sumaeth Chavadej)

ABSTRACT

##961014 : PETROCHEMICAL TECHNOLOGY PROGRAM

KEY WORDS : Nitric oxide reduction/Silver catalyst/Gold catalyst

Paisan Lorpongpaiboon : Catalytic NO Reduction with Propylene in an Oxidizing Atmosphere. Thesis Advisors : Prof. Erdogan Gulari and Prof. Somchai Osuwan, 48 pp. ISBN 974-638-447-3

The catalytic reduction of NO by propylene in an oxidizing atmosphere was studied at various Ag and Au loadings on Al₂O₃. The catalysts were prepared by coprecipitation and sol-gel methods. The comparison between these two methods of preparation indicated that catalysts prepared by sol-gel method had higher activity than those prepared by coprecipitation method, especially for 5 % Ag/Al₂O₃ catalyst by sol-gel method showed the highest activity.

From reaction temperature dependence studies (100°C to 550°C), the highest activity catalyst showed the best reaction temperature to be at 450°C. The calcination temperature effect also was studied. It was found that the activity increased with increasing calcination temperature from 300°C to 700°C. The NO conversion to N₂ increased in proportion to the concentration of propylene up to 1,000 ppm and then the conversion remained constant up to almost 100 %.

บทคัดย่อ

ไพศาล หล่อพงษ์ไพบุลย์ : การรีดักชันของก๊าซไนตริกออกไซด์ด้วยก๊าซโพรพิลีนในบรรยากาศของออกซิเจนโดยอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalytic NO reduction with propylene in an oxidizing atmosphere) อ. ที่ปรึกษา : ศ.ดร. เอโดแกน กุลาริ (Prof. Erdogan Gulari) และ ศ.ดร. สมชาย ใสสุวรรณ 48 หน้า ISBN 974-638-447-3

ตัวเร่งปฏิกิริยาเงินและทองที่เปอร์เซ็นต์น้ำหนักต่างๆ บนตัวรองรับอลูมินาเตรียมโดยวิธีตกตะกอนร่วม (coprecipitation) และ โซลเจล (sol-gel) เพื่อใช้ศึกษาปฏิกิริยารีดักชันของก๊าซไนตริกออกไซด์ด้วยก๊าซโพรพิลีนในบรรยากาศของออกซิเจนโดยอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยา จากการศึกษาพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยวิธีโซลเจลมีความว่องไว (activity) มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยวิธีตกตะกอนร่วม โดยเฉพาะอย่างยิ่ง ตัวเร่งปฏิกิริยาเงิน 5% ซึ่งเตรียมโดยวิธีโซลเจล มีความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยามากที่สุด

จากการศึกษาการเปลี่ยนอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา (100 ถึง 550 องศาเซลเซียส) พบว่า อุณหภูมิที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยาที่สุดคือ 450 องศาเซลเซียส ได้ทำการศึกษาถึงผลกระทบของอุณหภูมิในการอบร้อน (calcination) ตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่า การเพิ่มอุณหภูมิในการอบร้อนจาก 300 ถึง 700 องศาเซลเซียส มีผลทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวสูงขึ้น จากการการเพิ่มขึ้นของสารตั้งต้นในการทำปฏิกิริยา คือ ก๊าซโพรพิลีน มีผลทำให้ก๊าซไนโตรเจนมีปริมาณเพิ่มขึ้น เมื่อความเข้มข้นของก๊าซโพรพิลีน เป็น 1000 ส่วนในล้านส่วน (ppm) การเกิดขึ้นของก๊าซไนโตรเจนเริ่มคงที่ โดยค่าการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้นมีค่าคงที่เข้าใกล้ 100%

ACKNOWLEDGMENTS

This thesis could not have been completed without the participation of the following individuals and organizations. I would like to thank all of them for making this thesis a success.

Out of a sense of gratefulness, I would like to express my deepest gratitude to Prof. Erdogan Gulari and Prof. Somchai Osuwan who took much care in guiding and assisting me devotedly and enthusiastically through my graduate work.

I would like to extend my sincere thanks to all of the Professors who guided me through their courses, establishing the knowledge needed in this thesis. I would like to extend my sincere appreciation to Prof. Noriyoshi Kakuta, Prof. Takashi Aida, Prof. Masaaki Haneda, Prof. Hideaki Hamada, and Prof. Haruta Masatake from Japan for giving me very useful papers and helpful suggestions.

I would like to give a special thank to Erol Seker from university of Michigan for giving me invaluable criticism and suggestions to my research. I would be remiss if I did not express my thanks to all of my friends in the college who played invaluable roles in my learning experience and the Petroleum and Petrochemical College staff for their helpful assistance.

I am most obliged to Eternal Petrochemical Company Limited for a scholarship during my graduate studies.

Finally, I would like to express my whole-hearted gratitude to my parents for their forever love, encouragement, and measureless support.

TABLE OF CONTENTS

	PAGE
Title Page	i
Abstract	iii
Acknowledgments	v
List of Table	ix
List of Figures	x
CHAPTER	
I	INTRODUCTION
1.1	Introduction 1
1.2	Research Objectives 3
II	LITERATURE SURVEY
2.1	NO _x Removal 5
2.2	Catalyst Preparation 9
2.2.1	Catalyst Preparation Methods 9
2.2.2	Active Metal (Silver - Gold) 11
III	EXPERIMENTAL SECTION
3.1	Materials 13
3.1.1	Catalyst Preparation Materials 13
3.1.2	Gas Reactants 13
3.2	Catalyst Preparation 14
3.2.1	Coprecipitation Method 14

CHAPTER		PAGE
	3.2.2 Sol-gel Method	14
3.3	Catalyst Characterization	15
	3.3.1 Surface Area Measurement	15
	3.3.2 X-ray Diffraction (XRD)	15
	3.3.3 Thermogravimetric Analysis (TGA)	16
3.4	Apparatus	16
	3.4.1 Gas Blending System	18
	3.4.2 Catalytic Reactor	18
	3.4.3 Gas Chromatography	18
	3.4.4 High Level Chemiluminescence NO- NO ₂ -NO _x Analyzer	19
3.5	Activity Measurement	19
IV	RESULTS AND DISCUSSION	
	4.1 Catalyst Characterization	20
	4.2 Catalyst Activity	25
	4.2.1 Effect of Ag and Au Loading	28
	4.2.2 Comparison of Coprecipitation and Sol-gel Methods	33
	4.2.3 Effect of Calcination Temperature	33
	4.2.4 Effect of Metal Loading	39
	4.2.5 Effect of Propylene Concentration	39
	4.2.6 Effect of Catalyst Amount	41
V	CONCLUSIONS	43

CHAPTER	PAGE
REFERENCES	44
CURRICULUM VITAE	48

LIST OF TABLE

TABLE		PAGE
4.1	Catalyst characterization	21

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 Dependence of hydrogen oxidation activities of metal oxides on their heat of formation	12
3.1 Schematic flow diagram	17
4.1 X-ray diffraction patterns for sol-gel catalysts calcined at 300°C	22
4.2 X-ray diffraction patterns for 2% Ag sol-gel catalysts	23
4.3 X-ray diffraction patterns for 5% Ag sol-gel catalysts calcined at 600°C	24
4.4 Thermograms of fresh 5%Ag sol-gel catalyst	26
4.5 Thermograms of fresh 2%Ag sol-gel catalyst	27
4.6 Conversion of NO at various reaction temperatures of coprecipitation catalysts	29
4.7 NO Conversion to N ₂ at various reaction temperatures of coprecipitation catalysts	30
4.8 Conversion of NO at various reaction temperatures of sol-gel catalysts	31
4.9 NO Conversion to N ₂ at various reaction temperatures of sol-gel catalysts	32
4.10 Comparison of coprecipitation and sol-gel methods over 5%Ag catalysts	34
4.11 Comparison of coprecipitation and sol-gel methods over 2.5%Ag / 2.5%Au catalysts	35

FIGURE	PAGE
4.12 Comparison of coprecipitation and sol-gel methods over 5%Au catalysts	36
4.13 Effect of calcination temperature on the activity of 5%Ag sol-gel catalysts at various reaction temperatures	37
4.14 Effect of metal loading on the activity of sol-gel catalysts at various reaction temperatures	38
4.15 Effect of propylene concentration on the activity of 5%Ag sol-gel catalyst, calcined at 600°C	40
4.16 Effect of amount of catalyst on the activity of 5%Ag sol-gel catalyst, calcined at 600°C	42