

② 990

**GAS-CARBON REACTIONS:
STUDIES OF NO AND N₂O ON MICRO 850 GRAPHITE**

Mr. Sutee Wongtanakitcharoen

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

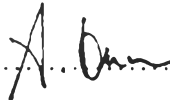
1999

ISBN 974-331-908-5

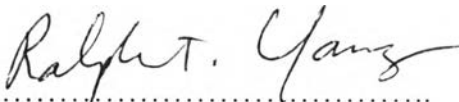
119554801

Thesis Title : Gas-Carbon Reactions:
Studies of NO and N₂O on Micro 850 Graphite
By : Mr. Sutee Wongtanakitcharoen
Program : Petrochemical Technology
Thesis Advisors : Prof. Ralph T. Yang
Dr. Thirasak Rirksomboon

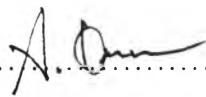
Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfillment of the requirements for the Degree of Master of Science.


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

Thesis Committee


.....
(Prof. Ralph T. Yang)


.....
(Dr. Thirasak Rirksomboon)


.....
(Prof. Somchai Osuwan)

ABSTRACT

##971022 : PETROCHEMICAL TECHNOLOGY PROGRAM

KEY WORDS : Nitric oxide/Nitrous oxide/Graphite/Carbon
gasification/Turnover frequency/TGA

Sutee Wongtanakitcharoen: Gas-Carbon Reactions:
Studies of NO and N₂O on Micro 850 Graphite. Thesis Advisors : Prof. Ralph
T. Yang and Dr. Thirasak Rirksomboon 63 pp ISBN 974-331-908-5

The kinetics of carbon gasification in NO and N₂O were studied in a thermogravimetric system by isothermal techniques. The carbon sample employed was Micro 850 graphite which has well defined crystal dimensions. Since the edge sites of the graphite were confirmed to be the active sites, the rate based on per active site or turnover frequency (TOF) was determined in this work. The reactions were studied in a temperature range of 500-750 °C and a reactant concentration of 6-40%. For the NO reaction, both the temperature and NO concentration had affected on the TOF. The results of 6% NO concentration showed that there was a significant increase in the activation energy with increasing temperature. The transition temperature was observed in an Arrhenius plot at about 644 °C. However, the transition temperature could not be observed on the plots of other NO concentrations. The reduction of NO by graphite was a first-order reaction with respect to NO partial pressure. For the N₂O reaction, the results indicated that the transition temperature on an Arrhenius plot could not be found in the temperature range of 500-750 °C. The reaction between graphite and nitrous oxide has the reaction order with respect to N₂O partial pressure near unity. At above 675 °C the rates of carbon gasification in N₂O were higher than those in NO when the results of N₂O-carbon reaction were compared to those of NO-carbon reaction.

บทคัดย่อ

สุธี วงศ์ธนาภิเจริญ: ปฏิกริยาระหว่างก๊าซและคาร์บอน: การศึกษาก๊าซไนตริกออกไซด์และก๊าซไนตรัสออกไซด์กับกราฟไฟท์ไมโคร 850 (Gas-Carbon Reactions: Studies of NO and N₂O on Micro 850 Graphite) อ. ที่ปรึกษา: ศ. ราฟ ที หยาง และ ดร. ชีรศักดิ์ ฤกษ์สมบูรณ์ 63 หน้า ISBN 974-331-908-5

การทดลองนี้เป็นการศึกษาด้านจลนพลศาสตร์ของปฏิกริยาระหว่างคาร์บอนกับก๊าซไนตริกออกไซด์และคาร์บอนกับก๊าซไนตรัสออกไซด์ โดยใช้เครื่องวิเคราะห์เทอร์โมกราวิเมตริก (Thermogravimetric Analyzer, TGA) เป็นเครื่องปฏิกรณ์ อาศัยเทคนิคอุณหภูมิของปฏิกริยาคงที่ ตัวอย่างที่ใช้ในการศึกษานี้คือกราฟไฟท์ไมโคร 850 ที่มีโครงสร้างผลึกที่แน่นอน เนื่องจากอะตอมด้านข้าง (edge sites) ของกราฟไฟท์เป็นตำแหน่งที่เกิดปฏิกริยาเทียบกับพื้นที่ที่ทำปฏิกริยา ได้ทำการศึกษาในช่วงอุณหภูมิ 500-750 องศาเซลเซียส และความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่ใช้ในช่วงร้อยละ 6 ถึง 40 สำหรับปฏิกริยาระหว่างคาร์บอนกับก๊าซไนตริกออกไซด์ จากการทดลองพบว่าอุณหภูมิและความเข้มข้นของก๊าซไนตริกออกไซด์ มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกริยาเทียบกับพื้นที่ที่ทำปฏิกริยา ผลการทดลองที่ความเข้มข้นไนตริกออกไซด์ร้อยละ 6 พบว่ามีการเปลี่ยนความชันของกราฟอาร์เรเนียส (Arrhenius plot) โดยค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกริยาเพิ่มขึ้นที่อุณหภูมิประมาณ 644 องศาเซลเซียส แต่ไม่พบการเปลี่ยนแปลงของค่าพลังงานกระตุ้นในการทดลองที่ความเข้มข้นของก๊าซไนตริกออกไซด์ร้อยละ 20 และ 40 นอกจากนี้ยังพบว่า ปฏิกริยาดังกล่าวเป็นปฏิกริยาอันดับหนึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับความเข้มข้นของไนตริกออกไซด์ สำหรับปฏิกริยาระหว่างคาร์บอนกับก๊าซไนตรัสออกไซด์ จากผลการทดลองชี้ให้เห็นว่าไม่พบการเปลี่ยนแปลงของค่าพลังงานกระตุ้น ในช่วงอุณหภูมিরะหว่าง 500-750 องศาเซลเซียส นอกจากนี้ยังพบว่าปฏิกริยาระหว่างคาร์บอนและก๊าซไนตรัสออกไซด์มีอันดับของปฏิกริยาเมื่อเทียบกับความเข้มข้นของก๊าซไนตรัสออกไซด์เข้าใกล้หนึ่ง จากผลการทดลองยังแสดงให้เห็นอีกว่าที่อุณหภูมิประมาณ 675 องศาเซลเซียส อัตราการเกิดปฏิกริยาเทียบกับพื้นที่ที่ทำปฏิกริยาระหว่างคาร์บอนกับก๊าซไนตริกออกไซด์เร็วกว่าปฏิกริยาระหว่างคาร์บอนและก๊าซไนตริกออกไซด์เมื่อเปรียบเทียบกับอัตราการเกิดปฏิกริยาเทียบกับพื้นที่ที่ทำปฏิกริยาระหว่างไนตริกออกไซด์และไนตรัสออกไซด์

ACKNOWLEDGMENTS

This research work could not have been appeared if the assistance of the individuals and organizations had not occurred.

First, I would like to thank so much Prof. Ralph T. Yang of University of Michigan. Ann Arbor, for his invaluable suggestions. Also, I would like to express my great gratitude to Dr. Thirasak Rirksomboon of the Petroleum and Petrochemical College (PPC), Bangkok, for his helpful advice. I deeply appreciate Ms. Thanyarat Tatikiatisakun who provided me useful information and taught me the special techniques employed in this work. In addition, I would like to sincerely thank the PPC staff for their assistance. Acknowledgements are also extended to all my friends who give me their kindness. Finally, this work would not have been possible if the lack of encouragement from my parents would have been appeared. Thank you very much.

TABLE OF CONTENTS

	PAGE
Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	iv
Acknowledgments	v
Table of Contents	vi
List of Tables	x
List of Figures	xii
CHAPTER	
I INTRODUCTION	1
II LITERATURE SURVEY	3
2.1 Oxides of Nitrogen	3
2.2 NO, N ₂ O and the Environment	3
2.3 Sources of Atmospheric NO and N ₂ O	5
2.3.1 Natural Sources	5
2.3.2 Anthropogenic Sources	5
2.4 The Formation and Reduction of NO and N ₂ O during Combustion of Coal	7
2.5 NO and N ₂ O Abatement Strategies	9
2.5.1 Minimisation of Pollutant Emissions through Improvements in Operating Conditions and Process Control of Boilers	9

CHAPTER	PAGE
2.5.2 Innovative Combustion Design to Produce Low-Emission Systems	10
2.5.3 Sacrificing Emissions of One Pollutant for the Sake of Low Emissions of the Others, Combined with Adopting Special Measures to Reduce Excessive Levels of the Selected Pollutant	10
2.6 Carbon Gasification	11
2.6.1 C-O ₂ Reaction	11
2.6.2 C-H ₂ O Reaction	12
2.6.3 C-NO and C-N ₂ O Reaction	12
2.7 Carbon	13
2.7.1 Diamond	13
2.7.2 Graphite	13
2.8 Overall Reaction Schemes	15
2.8.1 Carbon-Nitric Oxide Reaction	15
2.8.2 Carbon-Nitrous Oxide Reaction	16
2.9 Thermogravimetric Analysis	17
2.10 Kinetic Studies	17
2.10.1 Turnover Frequency	17
2.10.2 Reaction Order	17
2.10.2.1 Carbon-Nitric Oxide Reaction	17
2.10.2.2 Carbon-Nitrous Oxide Reaction	18
2.10.3 Activation Energy	18
2.10.3.1 Carbon-Nitric Oxide Reaction	18

CHAPTER	PAGE
2.10.3.2 Carbon-Nitrous Oxide Reaction	19
III EXPERIMENTAL SECTION	21
3.1 Materials	21
3.2 Experimental Apparatus	22
3.2.1 Gas Mixing Section	22
3.2.2 Oxygen Removal Unit	22
3.2.3 TGA Reactor	24
3.2.4 Gas Analysis Section	24
3.3 Experimental Procedure	25
3.4 Intrinsic Kinetic Parameter	26
3.4.1 TOF as a Function of Reaction Temperature	26
3.4.2 TOF as a Function of NO or N ₂ O Concentration	27
IV RESULTS AND DISCUSSION	29
4.1 Carbon-Nitric Oxide Reaction	29
4.1.1 Determination of TOF	29
4.1.2 Effect of Temperature and NO Concentration on TOF	30
4.1.3 Kinetic Studies	31
4.1.3.1 Activation Energy	31

ต้นฉบับ หน้าขาดหาย

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
2.1	Estimated anthropogenic NO _x emissions in the United States in 1976, expressed as NO ₂ .	6
2.2	Estimated amounts of N ₂ O emitted by various human activities.	7
3.1	Physical properties of Micro 850 graphite sample used.	21
3.2	The experimental conditions for studying the graphite gasification in nitric oxide.	27
3.3	The experimental conditions for studying the graphite gasification in nitrous oxide.	28
4.1	The activation energy for the carbon-NO reaction in the temperature range of 500-750 °C by using Micro 850 graphite.	35
4.2	Comparison of kinetic parameters of the carbon-NO reaction using Micro 850 graphite with other studies.	39
4.3	The activation energy for the carbon-N ₂ O reaction in the temperature range of 500-750 °C by using Micro 850 graphite.	44
4.4	Comparison of kinetic parameters of the N ₂ O-carbon reaction (using Micro 850 graphite) with other studies.	46
B-1	TOF for carbon-NO reaction at various temperatures (6%, NO concentration, Micro 850 graphite).	56
B-2	TOF for carbon-NO reaction at various temperatures (20%, NO concentration, Micro 850 graphite).	57

TABLE		PAGE
B-3	TOF for carbon-NO reaction at various temperatures (40%, NO concentration, Micro 850 graphite).	58
B-4	Comparison of TOF for Micro 850 graphite with SP-1 and Micro 450 graphites at various temperatures in carbon-NO (6% NO concentration).	59
B-5	TOF for carbon-N ₂ O reaction at various temperatures (6%, NO concentration, Micro 850 graphite).	60
B-6	TOF for carbon-N ₂ O reaction at various temperatures (12%, NO concentration, Micro 850 graphite).	61
B-7	TOF for carbon-N ₂ O reaction at various temperatures (20%, NO concentration, Micro 850 graphite).	62

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
2.1	The role played by NO and N ₂ O in the greenhouse effect and in ozone layer depletion.	4
2.2	Formation and reduction of NO and N ₂ O during combustion of coal.	8
2.3	Crystal structure of diamond.	13
2.4	Hexagonal form of graphite.	14
3.1	Schematic diagram of the experimental apparatus used.	23
3.2	The parts of the TGA 2950 Module.	24
4.1	Typical TGA result of NO reduction on Micro 850 graphite.	29
4.2	Effect of gasification temperature and NO concentration on TOF for Micro 850 graphite.	30
4.3	Arrhenius plot of Micro 850 graphite at 6 % NO concentration.	32
4.4	Arrhenius plot of Micro 850 graphite at 20% NO concentration.	35
4.5	Arrhenius plot of Micro 850 graphite at 40 % NO concentration.	35
4.6	Correlations between NO partial pressure and TOF for NO reduction on Micro 850 graphite in the temperature range of 500-750 °C.	37

FIGURE		PAGE
4.7	Comparison of break temperatures in SP-1. Micro 450. and Micro 850 graphites at 6% NO concentration.	40
4.8	Typical TGA result of N ₂ O reduction on Micro 850 graphite.	41
4.9	Effect of reaction temperature and N ₂ O concentration on TOF for N ₂ O reduction on Micro 850 graphite.	42
4.10	Arrhenius plot of Micro 850 graphite at 6%, 12%, and 20% N ₂ O concentration.	43
4.11	Correlations between N ₂ O partial pressure and TOF for N ₂ O reduction on Micro 850 graphite in the range temperature of 500-750 °C.	45
4.12	Arrhenius plots of Micro 850 graphite for carbon-NO reaction and carbon-N ₂ O reaction at a reactant concentration of 6%.	47
4.13	Arrhenius plots of Micro 850 graphite for carbon-NO reaction and carbon-N ₂ O reaction at a reactant concentration of 20%.	47