

ผลของไฮโดรคาร์บอนที่มีต่อสมรรถนะของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/Na-MFI

สำหรับการกำจัด NO_x

นางสาว จันทวันต์ ปิ่นเจริญถาวร

วิทยานิพนธ์เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พ.ศ. 2538

ISBN 974-632-858-1

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

**EFFEECTS OF HYDROCARBONS ON THE PERFORMANCE OF Cu/Na-MFI
CATALYST FOR NO_x REMOVAL**

Miss Janthawan Pincharoenthaworn

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Engineering

Department of Chemical Engineering

Graduate School

Chulalongkorn University

1995

ISBN 974-632-858-1

Copyright of the Graduate School, Chulalongkorn University

C616797 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEY WORD: EXHAUST GASES / NITROGEN MONOXIDE / SELECTIVE REDUCTION / ZEOLITE / Cu/MFI
JANTHAWAN PINCHAROENTHAWORN : EFFECTS OF HYDROCARBONS ON THE
PERFORMANCE OF Cu/Na-MFI CATALYST FOR NO_x REMOVAL.

THESIS ADVISOR : PROF. PIYASAN PRASERTHDAM, Dr. Ing.,

THESIS CO-ADVISOR : DR. SUPHOT PHATANASRI, Dr. Eng. 128 pp., ISBN 974-632-858-1

The selective catalytic reduction of NO with hydrocarbons in the presence of excess oxygen was investigated on metal ion-exchange zeolite and metallosilicate catalysts over a wide range of reaction temperature. Experimental results revealed that butane was the most active reductant followed by propane, ethane, and methane, respectively. Comparisons between saturated and unsaturated hydrocarbons showed that ethylene was a more active reductant than ethane whereas propylene showed low effectiveness compared with propane. The low activity of propylene was owing to the deactivation of the catalyst by carbonaceous deposits on the surface that caused the increment of pore size distribution. The catalytic activity of zeolite catalysts was also affected by the silicon to aluminum ratio and the amount of copper content. Furthermore, an increase in copper content of Cu-exchanged and Cu-incorporated H-form aluminosilicate catalysts expanded the range of temperature window of maximum NO conversion. The catalyst with copper ion-exchange and incorporate, Cu/Na-Cu-Al-silicate, also showed both high catalytic activity and temperature window. The difference of various catalysts were investigated by temperature programmed desorption of carbon dioxide (CO₂ TPD). It was observed that only copper-exchanged zeolite with highly copper content showed the desorption peak of CO₂. This result suggests that copper ion site can adsorb CO₂. In addition, the relationship between cumulative CO₂ desorption and the content of copper ion-exchange (wt.%) can be considered as non-linear correlation

ภาควิชา วิศวกรรมเคมี

สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี

ปีการศึกษา 2538

ลายมือชื่อนิสิต จันทานนท์ ปิ่นเจริญถาวร

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา เสนอ ประสงค์

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม สุพจน์ ทรัพย์

พิมพ์ต้นฉบับบทความวิจัยวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสี่เหลี่ยมนี้เพียงแผ่นเดียว



จันทน์ ปันเจริญถาวร : ผลของไฮโดรคาร์บอนที่มีต่อสมรรถนะของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/Na-MFI สำหรับการกำจัด NO_x (EFFECTS OF HYDROCARBONS ON THE PERFORMANCE OF Cu/Na-MFI CATALYST FOR NO_x REMOVAL)

อ. ที่ปรึกษา : ศาสตราจารย์ ดร. ปิยะสาร ประเสริฐธรรม,

อ. ที่ปรึกษาร่วม : อ. ดร. สุพจน์ พัฒนะศรี, 128 หน้า., ISBN 974-632-858-1

งานวิจัยนี้ต้องการศึกษาปฏิกิริยารีดักชันแบบเลือกเกิดของแก๊สไนตริกออกไซด์ด้วยไฮโดรคาร์บอนในสถานะที่มีแก๊สออกซิเจนมากเกินไป บนตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์แบบแลกเปลี่ยนไอออนโลหะ (metal ion-exchanged zeolite) และโลหะซิลิเกต (metallo-silicate) ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่า บิวเทนเป็นตัวรีดิวซ์ที่ว่องไวที่สุดสำหรับปฏิกิริยารีดักชันของแก๊สไนตริกออกไซด์ด้วยไฮโดรคาร์บอนอิ่มตัว ตามด้วยโพรเพน อีเทน และมีเทน การเปรียบเทียบระหว่างไฮโดรคาร์บอนอิ่มตัวและไม่อิ่มตัว แสดงว่าเอทิลีนเป็นตัวรีดิวซ์ที่ว่องไวมากกว่าอีเทน ในขณะที่โพรพิลีนแสดงประสิทธิภาพที่ต่ำกว่าเมื่อเทียบกับโพรเพน เนื่องจากมีสารประกอบประเภทคาร์บอนเกาะติดอยู่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งเป็นสาเหตุที่ทำให้การกระจายตัวของขนาดของรูพรุนเพิ่มขึ้น เนื่องจากโคกมีโครงสร้างเป็นรูพรุนเหมือนกับตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้ ความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ยังขึ้นอยู่กับสัดส่วนของซิลิโคนต่ออลูมินัม และปริมาณของทองแดง โดยที่การเพิ่มปริมาณของทองแดงในตัวเร่งปฏิกิริยาอลูมิโนซิลิเกตไฮโดรเจนฟอรัม แบบแลกเปลี่ยนไอออนทองแดง และแบบมีทองแดงอยู่ในโครงสร้าง ยังช่วยขยายช่วงอุณหภูมิของการเปลี่ยนแปลงของแก๊สไนตริกออกไซด์สูงสุด (temperature window) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีทองแดงทั้งแบบแลกเปลี่ยนไอออน และอยู่ในโครงสร้าง (Cu/Na-Cu*Al-silicate) จะแสดงทั้งความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาที่สูง และยังเพิ่มช่วงของอุณหภูมิของการเปลี่ยนแปลงของแก๊สไนตริกออกไซด์สูงสุด ความแตกต่างของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ถูกศึกษาโดยการวัดการคายแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์โดยใช้โปรแกรมอุณหภูมิ (temperature programmed desorption of CO₂; CO₂ TPD) พบว่าเฉพาะตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์แบบแลกเปลี่ยนไอออนทองแดงเท่านั้นที่แสดงผลของการคายแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ แสดงว่าตำแหน่งของไอออนทองแดงสามารถดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ได้ นอกจากนี้ ยังพบว่าการสะสมของการคายแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และปริมาณทองแดงที่แลกเปลี่ยนไอออนไม่มีความสัมพันธ์เชิงเส้นกัน

ภาควิชา วิศวกรรมเคมี
สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี
ปีการศึกษา 2538

ลายมือชื่อนิสิต จันทน์ ปันเจริญถาวร
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา 
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม 

ACKNOWLEDGEMENTS

The author would like to express her greatest gratitude to Professor Dr. Piyasan Prasertdam, her advisor, for his invaluable guidance, suggestions, and supervision during her study. She wishes to give her sincere gratitude to Dr. Suphot Phatanasri, her thesis co-advisor, for his initiative guidance and encouragement. Furthermore, she is also grateful to Associate Professor Chirakarn Muangnapoh and Dr. Tharathorn Mongkhonsri for serving as chairman and member of the thesis evaluating committee, respectively, whose comments have been especially helpful.

Her sincere thank is made to Dr. Deacha Chatsiriwech, for his kind help and advice. She also would like to thank Mr. Wittaya Engopasanan, Mr. Apisit Sripusitto, Miss Wararatana Pattaraprakron for their valuable help and the wonderful team of the Catalysis Research Laboratory at Department of Chemical Engineering, who had instantly provided encouragement and cooperation throughout this study.

The author is grateful to National Science and Technology Development Agency (NSTDA) for financial support of this work. Finally, she would like to deeply thank her friends and her parents for their continuous support and encouragement throughout this study.

CONTENTS

	PAGE
ABSTRACT (IN ENGLISH)	i
ABSTRACT (IN THAI)	ii
ACKNOWLEDGMENTS	iii
LIST OF TABLES	vii
LIST OF FIGURES	ix
CHAPTER	
I. INTRODUCTION	1
1.1 The Objective of This Study	3
1.2 The Scope of This Study	3
II. LITERATURE REVIEWS	5
III. THEORETICAL CONSIDERATIONS	12
3.1 Molecular Sieves for Use in Catalysis	12
3.2 Classification of Molecular Sieves	13
1. Zeolites	13
2. Non - aluminosilicate Molecular Sieves	18
3.3 Acidity of Zeolite	20
3.4 General of Acid Centers	21
3.5 Shape Selectivity	25
3.6 Ion-exchangd Reaction in Zeolites	29
3.7 X-ray Powder Diffraction.....	30
3.8 Structural Features from Infrared Spectroscopy	33

CHAPTER	PAGE
IV. EXPERIMENTS	36
4.1 Preparation of Na-ZSM-5 and Na-Cu-Silicate Catalysts	36
4.1.1 Preparation of Gel Precipitation and Decantation Solution	36
4.1.2 Crystallization	37
4.1.3 Calcination	42
4.2 Loading Cu by Ion-exchange Method	42
4.3 Nitric Oxide Reduction	43
4.3.1 Chemicals and Reagents	43
4.3.2 Instruments and Apparatus	43
4.3.3 Procedure	44
4.4 Characterization of the Catalysts	47
4.4.1 X-ray Diffraction Patterns	47
4.4.2 Specific Surface Area and Pore Size Distribution Measurement	47
4.4.3 Morphology	48
4.4.4 Infrared Spectroscopy	48
4.4.5 Chemical Analysis	48
4.4.6 Temperature-Programmed Desorption (TPD) of Carbon Dioxide	49
4.4.7 Temperature-Programmed Oxidation (TPO)	52
V. RESULTS AND DISCUSSIONS	55
5.1 Effect of Hydrocarbons on the Selective Reduction of NO over Cu/Na-ZSM-5 zeolite in Oxidizing Atmosphere	55

CHAPTER	PAGE
5.2 Effect of Catalyst Form on the Selective Reduction of NO by Propane in the Presence of Excess Oxygen	66
5.3 Effect of Silicon to Aluminum Ratio in H-ZSM-5 on Selective Reduction of NO by Propane in Oxidizing Atmosphere	70
5.4 Effect of Copper Content on the Selective Reduction of NO under the Reaction Condition of Excess Oxygen with a Small Amount of Propane	73
5.5 Characterization of the Catalysts	84
5.5.1 X-ray Diffraction Patterns	84
5.5.2 Specific Surface Area and Pore Size Distribution ...	84
5.5.3 Morphology	98
5.5.4 Infrared Spectroscopy	103
5.5.5 Temperature-Programmed Desorption (TPD) of Carbon Dioxide	103
VI CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	108
REFERENCES	111
APPENDIX	118
A : Sample of Calculations	119
B : Physical Properties of Nitric Oxide	123
C : Ambient Air Quality Standard of Thailand (1981)	124
D : Sample of Chromatogram	125
VITA	128

LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
3.1 Kinetic diameters of various molecules based on the Lenard-Jones relationship	27
3.2 Shape of the pore mouth opening of known zeolite structures	28
3.3 Zeolite infrared assignments	34
3.4 IR data between 1500 and 400 cm ⁻¹ of zeolites containing 5-member rings	35
4.1 Reagents used for the preparation of Na-ZSM-5 or Na-Al-silicate (Si/Al = 20- ∞)	39
4.2 Reagents used for the preparation of Na-Cu-silicate (Si/Cu=50)	40
4.3 Operating conditions of gas chromatograph	45
4.4 Operation condition of gas chromatograph (GC-8AIT)	52
5.1 Concentration of hydrocarbons used as the reductants for NO reduction	56
5.2 The light-off temperature for NO reduction by various hydrocarbons on Cu/Na-ZSM-5 catalyst	61
5.3 The copper contents of various catalysts which were measured by AAS method	67
5.4 The light-off temperature of the prepared catalysts	67
5.5 The observed Si/Al ratio in H-ZSM-5 by AAS method	70
5.6 The light-off temperature of H-ZSM-5 with various Si/Al ratio	73
5.7 The description of various catalysts	74

TABLE	PAGE
5.8 The light-off temperature of various catalysts	77
5.9 BET surface area and total pore volume of fresh and spent 35%Cu/Na-ZSM-5	91
5.10 BET surface area and total pore volume of fresh and spent 0.2%Cu/Na-ZSM-5	92
5.11 BET surface area and total pore volume of fresh and spent Na-Cu-silicate	93
5.12 BET surface area and total pore volume of fresh and thermal decomposed 35%Cu/Na-ZSM-5	93

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
3.1 Classification of molecular sieve materials indicating the extensive variation in composition.	14
3.2 Basic building blocks of zeolites-molecular sieves.	15
3.3 Typical zeolite pore geometries.	16
3.4 Schematic diagram of silicalite layers, formed by linking of the chains through sharing of oxygen in linked SiO_4 tetrahedra. ..	17
3.5 Three-dimensional structure of silicalite (ZSM-5).	18
3.6 Diagram of the surface of a zeolite framework.	22
3.7 Water molecules coordinated to polyvalent cation are dissociated by heat treatment yielding Bronsted acidity.	22
3.8 Lewis acid site developed by dehydroxylation of Bronsted acid site.	23
3.9 Steam dealumination process in zeolite.	24
3.10 The enhancement of the acid strength of OH groups by their interaction with dislodged aluminum species.	24
3.11 Diagram depiction the three type of shape selectivity exhibited by zeolites.	25
3.12 Correlation between pore size(s) of various zeolites and kinetic diameter of some molecles.	26
3.13 X-ray powder diffraction used to identify phases in synthesis of zeolites.	32

FIGURE	PAGE
3.14 Types of 5-member ring blocks.	35
4.1 Preparation procedure of ZSM-5 and Cu-silicate by rapid crystallization method.	38
4.2 A set of apparatus used for preparation of supernatant solution and gel precipitation as providing for the rapid crystallization.	41
4.3 A powder miller (Yamato-Notto, UT-22).	41
4.4 A diagram for metal ion-exchanged on catalyst.	43
4.5 Flow diagram of the nitric oxide reduction system.	46
4.6 Flow diagram of adsorption unit of temperature-programmed desorption system.	50
4.7 Flow diagram of desorption unit of temperature-programmed desorption system.	51
4.8 Flow diagram of temperature-programmed oxidation system.	54
5.1 Effect of carbon number of saturated hydrocarbon in NO conversion on Cu/Na-ZSM-5 catalyst.	57
5.2 Effect of hydrocarbon saturation of C ₂ compounds in NO conversion on Cu/Na-ZSM-5 catalyst.	58
5.3 Effect of hydrocarbon saturation of C ₃ compounds in NO conversion on Cu/Na-ZSM-5 catalyst.	59
5.4 Temperature dependence of hydrocarbon conversion on Cu/Na-ZSM-5 catalyst.	60
5.5 TPO curves of Cu/Na-ZSM-5 after the reaction with propane and propylene.	63
5.6 Comparison of cumulative CO ₂ production between Cu/Na-ZSM-5 after the reaction with propane and propylene.	64

FIGURE	PAGE
5.7 Comparison of pore size distribution between fresh and spent Cu/Na-ZSM-5 after the reaction with propane and propylene.	65
5.8 Temperature dependence of NO conversion on various Cu containing catalysts (Cu=0.2 wt.%).	68
5.9 Temperature dependence of C ₃ H ₈ conversion on various Cu containing catalysts (Cu=0.2 wt.%).	69
5.10 Effect of Si/Al ratio in NO conversion on various H-ZSM-5 catalysts.	71
5.11 Temperature dependence of C ₃ H ₈ conversion on various H-ZSM-5 catalysts.	72
5.12 Effect of copper content in NO conversion on various Cu-exchanged catalysts.	78
5.13 Temperature dependence of C ₃ H ₈ conversion on various Cu/Na-ZSM-5 catalysts.	79
5.14 Effect of copper content in NO conversion on various Cu/Na-ZSM-5 catalysts.	80
5.15 Effect of copper content in NO conversion on various Cu-exchanged catalysts.	81
5.16 Effect of copper content in NO conversion on various Cu-exchanged catalysts.	82
5.17 Comparison of NO conversion between Cu-MFI-105, Na- and H-Cu-Al-silicate, and Cu/Na-Cu-Al-silicate.	83
5.18 X-ray Diffraction Patterns for	
a) H-ZSM-5 of Mobil Oil Corporation.	85
b) metal loaded and non-loaded ZSM-5 and Cu-silicate.	85

FIGURE	PAGE
5.19 BET surface areas of the catalysts.	88
5.20 Pore size distribution of metal loaded and non-loaded ZSM-5 and Cu-silicate.	89
5.21 Comparison of pore size distribution between fresh and spent 35%Cu/Na-ZSM-5.	94
5.22 Comparison of pore size distribution between fresh and spent 0.2%Cu/Na-ZSM-5.	95
5.23 Comparison of pore size distribution between fresh and spent Na-Cu-silicate.	96
5.24 Comparison of pore size distribution between fresh and spent 35%Cu/Na-ZSM-5 after thermal decomposition reaction.	97
5.25 SEM photographs of metal loaded and non-loaded ZSM-5 and Cu-silicate.	98
5.26 IR spectra of the catalysts.	104
5.27 CO ₂ TPD curves for various Cu/Na-ZSM-5 catalysts.	106
5.28 Copper content dependence of cumulative CO ₂ desorption.	107