

การเปรียบเทียบสมรรถนะของตัวเร่งปฏิกิริยา โคบอลต์อะลูมิเนียมซิติเกิดกับตัวเร่งปฏิกิริยา MFI

แบบมีการแลกเปลี่ยนไอออน โคบอลต์ ในการเลือกเกิดของปฏิกิริยารีดักชัน

ของไนโตรเจนมอนอกไซด์ด้วยมีเทน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาช่วย

ขณะที่มีแก๊สออกซิเจนอยู่มากเกินพอ



นางสาว เพ็ญพร ล้ออัสกรรย์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2541

ISBN 974-639-728-1

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

**PERFORMANCE COMPARISON BETWEEN COBALT ALUMINOSILICATE
AND COBALT ION-EXCHANGED MFI CATALYSTS FOR
SELECTIVE CATALYTIC REDUCTION OF NITROGENMONOXIDE
WITH METHANE IN THE PRESENCE OF EXCESS OXYGEN**

Miss Piengporn Loratsachan

สถาบันวิทยบริการ

**A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Engineering in Chemical Engineering**

Department of Chemical Engineering

Graduate School

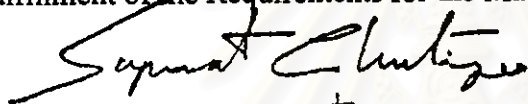
Chulalongkorn University

Academic year 1998

ISBN 974-639-728-1

Thesis Title Performance Comparison between Cobalt Aluminosilicate and
Cobalt Ion-exchanged MFI Catalysts for Selective Catalytic
Reduction of Nitrogenmonoxide with Methane in the Presence
of Excess Oxygen
By Piengporn Loratsachan
Department Chemical Engineering
Thesis advisor Professor Piyasan Prasertdam, Dr. Ing.
Co-advisor Assistant Professor Tharathorn Mongkhonsi, Ph.D.

Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in Partial
Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree



.....Dean of Graduate School
(Professor Supawat Chutivongse, M.D.)

Thesis Committee



.....Chairman
(Professor Wiwut Tanthapanichakoon, Ph.D.)



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



.....Thesis Co-Advisor
(Assistant Professor Tharathorn Mongkhonsi, Ph.D.)



.....Member
(Dr. Suphot Phatanasri, Dr.Eng.)

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสี่เหลี่ยมเพียงแผ่นเดียว

** C817155 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEY WORD: BIMETALLOSILICATE / Co,Al-silicate / NO REDUCTION / EMISSION CONTROL
PIENGPORN LORATSACHAN : PERFORMANCE COMPARISON BETWEEN COBALT
ALUMINOSILICATE AND COBALT ION-EXCHANGED MFI CATALYSTS FOR
SELECTIVE CATALYTIC REDUCTION OF NITROGENMONOXIDE WITH METHANE IN
THE PRESENCE OF EXCESS OXYGEN. THESIS ADVISOR : PROF. PIYASAN
PRASERTHDAM, Dr. Ing. THESIS CO-ADVISOR : ASSIST. PROF. THARATHORN
MONGKHONSI, Ph.D. 164 pp. ISBN 974-639-728-1.

Performance for selective NO reduction by methane in excess oxygen of a series of Co,Al-silicates, new synthesis bimetallosilicates, having MFI structure, was investigated with comparison of Co/ZSM-5. NO conversion of H-Co,Al-silicates increases with cobalt content incorporated into the framework but its Na-form is hardly active in the same condition except at elevated temperature (≥ 500 °C). Comparison to Co/ZSM-5 shows that protonated catalysts of both have almost the same conversion activity for NO but different effective reaction temperature windows. Co/Na-ZSM-5 exhibits superior NO conversion over that of Na-Co,Al-silicate, although the new synthesis catalysts, both in H-form and Na-form show lower activity for methane conversion. Like Co/H-ZSM-5, the kinds and the concentration of hydrocarbon affect the NO and CH₄ conversion of H-Co,Al-silicate. Presence of SO₂ poisons the NO removal activities of H-Co,Al-silicate and Co/H-ZSM-5 at moderate temperature (400 °C) but enhances them at higher temperature (550 °C) while IR-pyridine spectra indicate the different sites for SO₂ adsorption. Data from TPR, CO adsorption and ESR demonstrate the change of cobalt 's environment after SCR reaction. Finally, the effect of Co ion-exchanged in Co,Al-silicate was consider in either H- and Na-form.

สถาบันวิทยบริการ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี.....

ลายมือชื่อนิสิต *Porn Loris*.....

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา *P. Prasertdam*.....

เพียงพร ล้ออัครจรรย์ : การเปรียบเทียบสมรรถนะของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์อะลูมิเนียมซิลิเกตกับตัวเร่งปฏิกิริยา MFI แบบมีการแลกเปลี่ยนไอออนโคบอลต์ ในการเลือกเกิดของปฏิกิริยารีดักชันของไนโตรเจนมอนอกไซด์ด้วยมีเทน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาช่วยขณะที่มีแก๊สออกซิเจนอยู่มากเกินพอ (PERFORMANCE COMPARISON BETWEEN COBALT ALUMINOSILICATE AND COBALT ION-EXCHANGED MFI CATALYSTS FOR SELECTIVE CATALYTIC REDUCTION OF NITROGEN MONOXIDE WITH METHANE IN THE PRESENCE OF EXCESS OXYGEN) อ. ที่ปรึกษา: ศ. ดร. ปิยะสาร ประเสริฐธรรม, อ. ที่ปรึกษาร่วม : ศศ. ดร. ธราธร มงคลศรี, 164 หน้า, ISBN 974-639-728-1.

สมรรถนะในการรีดักชันไนโตรเจนออกไซด์แบบเลือกเกิดด้วยมีเทนในภาวะที่มีออกซิเจนมากเกินพอของตัวเร่งปฏิกิริยาอนุกรมหนึ่งทีเตรียมขึ้นใหม่ คือ โคบอลต์อะลูมิเนียมซิลิเกต ซึ่งมีโครงสร้างแบบ MFI ถูกตรวจสอบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา MFI แบบมีการแลกเปลี่ยนไอออนโคบอลต์ การเปลี่ยนไนโตรเจนออกไซด์ของโคบอลต์อะลูมิเนียมซิลิเกตในรูปไฮโดรเจน จะเพิ่มขึ้นตามปริมาณโคบอลต์ที่เติมเข้าไปในโครงสร้าง แต่ถ้าเป็นในรูปไฮโดรเจนจะเกิดปฏิกิริยาน้อยมาก ยกเว้นที่อุณหภูมิสูง (ตั้งแต่ 500 องศาเซลเซียส ขึ้นไป) เมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา MFI แบบมีการแลกเปลี่ยนไอออนโคบอลต์ จะพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาในรูปไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิดมีความไวในการเกิดปฏิกิริยาการเปลี่ยนไนโตรเจนออกไซด์เกือบจะใกล้เคียงกัน แต่ช่วงอุณหภูมิใช้งานแตกต่างกัน ตัวเร่งปฏิกิริยา MFI แบบมีการแลกเปลี่ยนไอออนโคบอลต์ในรูปไฮโดรเจนก่อให้เกิดการเปลี่ยนไนโตรเจนออกไซด์ที่สูงกว่ารูปไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์อะลูมิเนียมซิลิเกต ถึงแม้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ขึ้นใหม่ทั้งในรูปไฮโดรเจนและรูปไฮโดรเจนจะแสดงให้เห็นว่ามีความไวต่อการเปลี่ยนมีเทนต่ำกว่า ปริมาณและชนิดของสารไฮโดรคาร์บอนมีผลกระทบต่อ การเปลี่ยนไนโตรเจนออกไซด์และมีเทนของโคบอลต์อะลูมิเนียมซิลิเกตในรูปไฮโดรเจน เช่นเดียวกับในตัวเร่งปฏิกิริยา MFI แบบมีการแลกเปลี่ยนไอออนโคบอลต์ในรูปเดียวกัน แก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ที่มีในระบบจะไปเป็นพิษต่อความสามารถในการกำจัดไนโตรเจนออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์อะลูมิเนียมซิลิเกตและตัวเร่งปฏิกิริยา MFI แบบมีการแลกเปลี่ยนไอออนโคบอลต์ในรูปไฮโดรเจนที่อุณหภูมิปานกลาง ประมาณ 400 องศาเซลเซียส แต่กลับช่วยเร่งการเปลี่ยนที่อุณหภูมิสูง (550 องศาเซลเซียส) ขณะที่ข้อมูลจาก อินฟราเรด-ไพรีดิน แสดงให้เห็นว่า ซัลเฟอร์ไดออกไซด์เกิดการดูดซับที่ตำแหน่งในโครงสร้างที่แตกต่างกัน ส่วนข้อมูลจาก TPR, การดูดซับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และ ESR แสดงให้เห็นว่าเกิดการเปลี่ยนแปลงของสิ่งที่มีแรงแม่เหล็กโคบอลต์อยู่หลังจากที่เกิดปฏิกิริยา SCR สุดท้าย ได้ศึกษาผลเนื่องจากการแลกเปลี่ยนไอออนโคบอลต์บนตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์อะลูมิเนียมซิลิเกตทั้งในรูปไฮโดรเจนและรูปไฮโดรเจน

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา.....วิศวกรรมเคมี
สาขาวิชา.....วิศวกรรมเคมี
ปีการศึกษา..... 2541

ลายมือชื่อนิสิต.....
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

ACKNOWLEDGMENTS



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 Assistant Professor Dr. Tharathorn Mongkhonsi, her thesis co-advisor, for his advice and encouragement. Furthermore, she is also grateful to Professor Dr. Wiwut Tanthapanichakoon and Dr. Suphot Phatanasri for serving as chairman and member of the thesis evaluating committee, whose comments have been especially helpful.

She also would like to thank Miss Woraratana Pattaraprakorn and Mr. Choowong Chaisuk for their valuable help and many best friends in the Petrochemical Research Laboratory at Department of Chemical Engineering, who had instantly provided encouragement and cooperation throughout this study.

The author is very grateful to the Electricity Generating Authority of Thailand for scholarship given to her.

Finally, she would like to express her highest gratitude to her parents for their continuous support and encouragement throughout this study.

CONTENTS

	PAGE
ABSTRACT (IN ENGLISH).....	iv
ABSTRACT (IN THAI).....	v
ACKNOWLEDGMENT.....	vi
LIST OF TABLES.....	ix
LIST OF FIGURE.....	x
CHAPTER	
I INTRODUCTION.....	1
II LITERATURE REVIEWS.....	6
III THEORY	
3.1 Reduction of NO _x by hydrocarbon:	
Microscopic Sequential Reaction Mechanism.....	38
IV EXPERIMENTS	
4.1 Preparation of ZSM-5 and Co,Al-silicate.....	41
4.2 Co Loading by Ion-exchange.....	46
4.3 Nitric Oxide Reduction.....	46
4.4 Characterization of the Catalysts.....	49
V RESULTS AND DISCUSSIONS	
5.1 Characterization of the catalysts	55

CHAPTER	PAGE
5.2 The effect of cobalt loading by ion-exchange on ZSM-5 catalysts in selective reduction of NO by methane in the presence of an excess oxygen.....	62
5.3 The effect of cobalt content incorporated into MFI structure of Co,Al-silicate catalysts in selective NO removal with the presence of methane and excess oxygen	71
5.4 Comparison of catalytic property between Co ion-exchanged ZSM-5 and Co incorporated MFI type aluminosilicate catalysts.....	78
5.5 Variable parameters effect in SCR process for the abatement of NO with methane in the presence of oxygen over Co/H-ZSM-5 and H-Co,Al-silicate and characteristics of the catalysts.....	82
5.6 The effect of cobalt content loading by ion-exchange method on Co,Al-silicate catalysts in selective NO reduction with the presence of methane and excess oxygen	124
VI CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS.....	135
REFERENCES.....	137
APPENDIX A.....	143
APPENDIX B.....	147
VITA.....	151

LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
4.1 Reagent required for the preparation of ZSM-5 and Co,Al-silicate.....	43
4.2 Operating condition of gas chromatograph SHIMADZU 8ATP.....	48
4.3 Operating condition of the TCD for TPR.....	52
4.4 Operating condition of the TCD for CO adsorption.....	53
5.1 CO adsorption on active sites of catalysts.....	113



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
3.1	Conceptional illustration of the Microscopic Sequential Reaction mechanism for deNO _x reaction under the oxygen excess condition.....40
4.1	Preparation procedure of ZSM-5 and Co,Al-silicate by rapid crystallization method.....42
5.1	X-ray diffraction pattern of ZSM-556
5.2	X-ray diffraction pattern of prepared ZSM-5.....57
5.3	X-ray diffraction pattern of prepared Co,Al-silicate (0.32 wt.% Co).....57
5.4	X-ray diffraction pattern of prepared Co,Al-silicate (0.98 wt.% Co).....58
5.5	X-ray diffraction pattern of prepared Co,Al-silicate (1.99 wt.% Co).....58
5.6	X-ray diffraction pattern of prepared Co,Al-silicate (3.83 wt.% Co).....59
5.7	SEM photograph of prepared ZSM-5.....60
5.8	SEM photograph of prepared Co,Al-silicate (0.32 wt.% Co).....60
5.9	SEM photograph of prepared Co,Al-silicate (0.98 wt.% Co).....61
5.10	SEM photograph of prepared Co,Al-silicate (1.99 wt.% Co).....61
5.11	SEM photograph of prepared Co,Al-silicate (3.83 wt.% Co).....62
5.12	Nitric oxide conversion as a function of temperature and cobalt content on Co/Na-ZSM-5 catalysts.....64
5.13	Methane conversion as a function of temperature and cobalt content on Co/Na-ZSM-5 catalysts.....66

FIGURE	PAGE
5.14 Nitric oxide conversion as a function of temperature and cobalt content on H-ZSM-5 and Co/H-ZSM-5 catalysts.....	68
5.15 Methane conversion as a function of temperature and cobalt content on H-ZSM-5 and Co/H-ZSM-5 catalysts.....	70
5.16 Nitric oxide conversion as a function of temperature and cobalt content on Na-Co,Al-silicate catalysts.....	72
5.17 Methane conversion as a function of temperature and cobalt content on Na-Co,Al-silicate catalysts.....	73
5.18 Nitric oxide conversion as a function of temperature and cobalt content on H-ZSM-5 and H-Co,Al-silicate catalysts.....	75
5.19 Methane conversion as a function of temperature and cobalt content on H-ZSM-5 and H-Co,Al-silicate catalysts.....	76
5.20 Catalytic comparison of nitric oxide conversion between Co/H-ZSM-5 and H-Co,Al-silicate catalysts.....	79
5.21 Catalytic comparison of methane conversion between Co/H-ZSM-5 and H-Co,Al-silicate catalysts.....	81
5.22 Comparison of NO conversion as a function of temperature and methane inlet concentration on H-Co,Al-silicate.....	84
5.23 Comparison of methane conversion as a function of temperature and methane inlet concentration on H-Co,Al-silicate.....	85
5.24 Comparison of NO conversion as a function of temperature and kinds of hydrocarbon on zeolite catalysts.....	87

FIGURE	PAGE
5.25 Comparison of methane conversion as a function of temperature and kinds of hydrocarbon on zeolite catalysts.....	88
5.26 IR spectra taken during pyridine-TPD in vacuum of fresh Co/H-ZSM-5.....	91
5.27 IR spectra taken during pyridine-TPD in vacuum of fresh H-Co,Al-silicate.....	93
5.28 Interaction of pyridine with Brønsted and Lewis acidic sites.....	95
5.29 Effect of SO ₂ addition on SCR reaction at 400 °C over Co/H-ZSM-5.....	97
5.30 Effect of SO ₂ addition on SCR reaction at 550 °C over Co/H-ZSM-5.....	98
5.31 Effect of SO ₂ addition on SCR reaction at 400 °C over H-Co,Al-silicate.....	102
5.32 Effect of SO ₂ addition on SCR reaction at 550 °C over H-Co,Al-silicate.....	103
5.33 IR spectra taken during pyridine-TPD in vacuum of SO ₂ exposed Co/H-ZSM-5.....	105
5.34 IR spectra taken during pyridine-TPD in vacuum of SO ₂ exposed H-Co,Al-silicate.....	106
5.35 H ₂ -TPR profiles of fresh catalysts.....	109
5.36 H ₂ -TPR profiles of spent catalysts.....	111
5.37 ESR spectrum of fresh Co/H-ZSM-5.....	115
5.38 ESR spectrum of spent Co/H-ZSM-5.....	116
5.39 ESR spectrum of spent Co/H-ZSM-5 with the presence of SO ₂	117
5.40 ESR spectrum of spent Co/H-ZSM-5 with the presence of H ₂ O.....	118

FIGURE	PAGE
5.41 ESR spectrum of fresh H-Co,Al-silicate.....	119
5.42 ESR spectrum of spent H-Co,Al-silicate.....	120
5.43 ESR spectrum of spent H-Co,Al-silicate with the presence of SO ₂	121
5.44 ESR spectrum of spent H-Co,Al-silicate with the presence of H ₂ O.....	122
5.45 Nitric oxide conversion as a function of temperature and cobalt content on Na-Co,Al-silicate and Co/ Na-Co,Al-silicate	125
5.46 Methane conversion as a function of temperature and cobalt content on Na-Co,Al-silicate and Co/ Na-Co,Al-silicate	126
5.47 Nitric oxide conversion as a function of temperature and cobalt content on H-Co,Al-silicate and Co/H-Co,Al-silicate	129
5.48 Methane conversion as a function of temperature and cobalt content on H-Co,Al-silicate and Co/H-Co,Al-silicate	130
5.49 Catalytic comparison of nitric oxide conversion between Co/H-ZSM-5 and H-Co,Al-silicate and Co/ H-Co,Al-silicate	133
5.50 Catalytic comparison of methane conversion between Co/H-ZSM-5 and H-Co,Al-silicate and Co/ H-Co,Al-silicate	134