

**SELECTIVE REDUCTION OF NITRIC OXIDE WITH PROPENE
OVER SOL-GEL SILVER SUPPORTED ON ALUMINA CATALYSTS**



Ms. Tipparat Wamanon

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 974-331-911-5

✓ I19584933

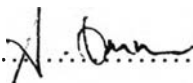
Thesis Title : Selective Reduction of Nitric Oxide with Propene
over Sol-Gel Silver Supported on Alumina Catalysts

By : Ms. Tipparat Wamanon


Program : Petrochemical Technology

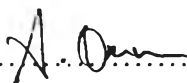
Thesis Advisors : Prof. Erdogan Gulari
Prof. Somchai Osuwan


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


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

Thesis Committee:


.....
(Prof. Erdogan Gulari)


.....
(Prof. Somchai Osuwan)


.....
(Dr. Thirasak Rirksomboon)

ABSTRACT

971025 : PETROCHEMICAL TECHNOLOGY PROGRAM

KEY WORDS : Nitric oxide reduction/sol-gel method/
silver catalyst/manganese oxide catalyst

Tipparat Wamanon : Selective Reduction of Nitric Oxide with Propene over Sol-Gel Silver Supported on Alumina Catalysts. Thesis Advisors: Prof. Erdogan Gulari and Prof. Somchai Osuwan 51 pp ISBN 974-331-911-5

The selective catalytic reduction of NO with propene in the presence of oxygen was studied over silver supported on alumina catalysts. The catalysts were prepared by sol-gel method. In this study the silver loading was varied in the range of 0, 1.0, 2.0, 4.0, 5.0, 6.0, and 10.0% in order to clarify the effect of metal loading. From the results, the 5% Ag/Al₂O₃ is much more effective at lean NO reduction than other silver loading catalysts and the best reaction temperature is 450 °C.

For the study of the promoting effect of oxygen on the rate of the NO reduction, it was found that the conversion of NO to N₂ over Ag/Al₂O₃ catalyst increased as the concentration of oxygen increased from 5 to 20 vol%. The study of the two different function (reduction and oxidation) catalysts was also performed by mixing Ag/Al₂O₃ and Mn₂O₃ physically. The oxidation catalyst, manganese oxide (Mn₂O₃), was obtained by thermal decomposition of manganese precipitate prepared from precipitation method. It was found that Mn₂O₃ catalyst exhibited the negative effect on the conversion of NO to N₂.

บทคัดย่อ

ทิพย์รัตน์ วามานนท์ : การรีดักชันของก๊าซไนตริกออกไซด์ด้วยก๊าซโพรพีนโดยอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยาเงินบนตัวรองรับอลูมินาเตรียมโดยวิธีโซลเจล (Selective Reduction of Nitric Oxide with Propene over Sol-Gel Silver Supported on Alumina Catalysts) อ. ที่ปรึกษา : ศ. เออโดแกน กุลาริ (Prof. Erdogan Gulari) และ ศ. สมชาย ไอสวรรณ 51 หน้า ISBN 974-331-911-5

ได้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเงินที่ร้อยละโดยน้ำหนักต่างๆ บนตัวรองรับอลูมินาโดยวิธีโซลเจล (sol-gel) เพื่อใช้ศึกษาปฏิกิริยารีดักชันของก๊าซไนตริกออกไซด์ด้วยก๊าซโพรพีนในบรรยากาศของออกซิเจน จากการศึกษาพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาเงินร้อยละ 5 มีความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยามากที่สุด และอุณหภูมิที่ดีที่สุดในการเกิดปฏิกิริยาคือ 450 องศาเซลเซียส

จากการศึกษาการเพิ่มความเข้มข้นของก๊าซออกซิเจน ที่มีมากเกินไปในการทำปฏิกิริยาจากร้อยละ 5 ถึง 20 โดยปริมาตร พบว่ามีการเปลี่ยนแปลงของก๊าซไนตริกออกไซด์เป็นก๊าซไนโตรเจนเพิ่มขึ้น เมื่อความเข้มข้นของก๊าซออกซิเจนเพิ่มขึ้น และยังพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเงินร้อยละ 5 นี้สามารถทำงานได้ ภายใต้สภาวะที่มีออกซิเจนมากเกินไป โดยไม่สูญเสียความว่องไวในการทำปฏิกิริยา ได้ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีหน้าที่ต่างกันสำหรับการรีดักชัน และการออกซิเดชันของก๊าซไนตริกออกไซด์ โดยผสมตัวเร่งปฏิกิริยาเงินร้อยละ 5 เข้ากับตัวเร่งปฏิกิริยาแมงกานีสออกไซด์ (Mn_2O_3) ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาแมงกานีสออกไซด์ เตรียมได้จากการย่อยสลายตะกอนของแมงกานีสที่ได้จากวิธีการตกตะกอน (Precipitation) ด้วยความร้อน พบว่าการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาแมงกานีสออกไซด์ ให้ผลในด้านลบต่อการเปลี่ยนแปลงของก๊าซไนตริกออกไซด์เป็นก๊าซไนโตรเจน

ACKNOWLEDGEMENTS

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 work success.

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 from the beginning to the end of this work.

I sincerely exhibit my appreciation to all Professors who guided me through their courses establishing the knowledge needed for this thesis. I would like to extend my sincere thank to Prof. Hideaki Hamada from Japan for giving me very useful literature and helpful suggestions.

I am most obliged to the Petroleum Authority of Thailand for a scholarship provided for my graduate studies.

I would like to give a special thank to Mr. Paisan Lorpongpaiboon for his generosity, useful suggestions on experimental techniques. I would be remiss if I did not express my thank to all of my friends at the College for their friendly help, creative suggestions and encouragement. I also reveal my appreciation to the Petroleum and Petrochemical College staff for their helpful assistance.

Finally, I would like to express my whole-hearted gratitude to my parents for their eternal love, endless encouragement, and understanding that play 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
CHAPTER	
I INTRODUCTION	
1.1 Introduction	1
1.2 Research Objectives	5
II LITERATURE SURVEY	
2.1 Catalytic Approach to NO _x De-Pollution	6
2.2.1 The Catalytic Decomposition of NO	6
2.2.2 The Selective Catalytic Reduction of NO with Ammonia	7
2.2.3 The Catalytic Reduction of NO in the Presence of CO and/or H ₂	7
2.2.4 The Selective Catalytic Reduction of NO with Hydrocarbons	8
2.2. Sol-Gel Technology Applied in NO _x Removal	13
2.2.1 The Advantages of Sol-Gel Method	13

CHAPTER	PAGE
2.2.2 The Preparation of Supported Metal Sol-Gel Catalyst	14
2.2.3 Sol-Gel Research Work Applied in NO _x Removal	15
 III EXPERIMENTAL SECTION	
3.1 Materials	18
3.1.1 Catalyst Preparation Materials	18
3.1.2 Reactant Gases	18
3.2 Catalyst Preparation	19
3.2.1 Sol-Gel Method	19
3.2.2 Precipitation Method	20
3.3 Catalyst Characterization	20
3.3.1 Surface Area Measurement	20
3.3.2 X-ray Diffraction (XRD)	21
3.4 Apparatus	21
3.4.1 Gas Blending System	21
3.4.2 Catalytic Reactor	22
3.4.3 Analytical Instrumentation	22
3.4.3.1 Gas Chromatograph (GC)	22
3.4.3.2 High Level Chemiluminescence NO-NO ₂ -NO _x Analyzer	22
3.5 Catalytic Activity Measurements	24
3.5.1 The Dependence Study of Metal Loading	24
3.5.2 The Combination Study of Ag/Al ₂ O ₃ and Mn ₂ O ₃	24

CHAPTER		PAGE
	3.5.3 The Dependence Study of Oxygen Concentrations	25
	3.6 Calculations for Various Conversions	25
IV	RESULTS AND DISCUSSION	
	4.1 Catalyst Characterization	26
	4.2 Catalyst Activity	29
	4.2.1 Effect of Silver Loading	29
	4.2.2 Combination Study of Two Different Function Catalysts	34
	4.2.3 Promoting Effect of Oxygen	40
V	CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	45
	REFERENCES	46
	CURRICULUM VITAE	51

LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
4.1 Catalyst Characterization	27

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
3.1 Schematic Flow Diagram	23
4.1 The XRD Pattern for Manganese Oxide Catalyst	28
4.2 NO Conversion at Various Reaction Temperatures over Ag/Al ₂ O ₃ Catalysts with Different Silver Loadings	31
4.3 NO Conversion to N ₂ at Various Reaction Temperatures over Ag/Al ₂ O ₃ Catalysts with Different Silver Loadings	32
4.4 NO _x Conversion at Various Reaction Temperatures over Ag/Al ₂ O ₃ Catalysts with Different Silver Loadings	33
4.5 NO Conversion at Various Reaction Temperatures over the Combination of 5 %Ag/Al ₂ O ₃ and Mn ₂ O ₃ Catalysts	35
4.6 NO Conversion to N ₂ at Various Reaction Temperatures over the Combination of 5 %Ag/Al ₂ O ₃ and Mn ₂ O ₃ Catalysts	36
4.7 NO _x Conversion at Various Reaction Temperatures over the Combination of 5 %Ag/Al ₂ O ₃ and Mn ₂ O ₃ Catalysts	37
4.8 Comparison of Addition of Mn ₂ O ₃ Catalyst to Ag/Al ₂ O ₃ and to Au/Al ₂ O ₃	39
4.9 NO Conversion at Various Reaction Temperatures over 5 % Ag/Al ₂ O ₃ Catalysts with Different O ₂ Concentrations	42
4.10 NO Conversion to N ₂ at Various Reaction Temperatures over 5 % Ag/Al ₂ O ₃ Catalysts with Different O ₂ Concentrations	43
4.11 NO _x Conversion at Various Reaction Temperatures over 5 % Ag/Al ₂ O ₃ Catalysts with Different O ₂ Concentrations	44