

การศึกษาการเกิดโค้กบนตัวเร่งปฏิกิริยา MFI ในปฏิกิริยา

การเลือกรีดิวซ์ไนตริกออกไซด์ด้วยโพรพิลีน

นาย พงศ์พรหม เฉลิมวรรณพงศ์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2540

ISBN 974-639-199-2

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

**STUDY OF COKE FORMATION IN SELECTIVE CATALYTIC REDUCTION  
OF NITRIC OXIDE WITH PROPYLENE ON MFI CATALYST**

**Mr. Pongphrom Chalermvanapong**

**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**

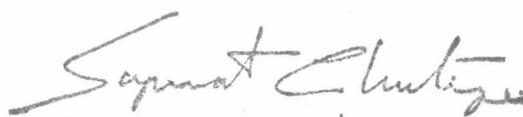
**Academic year 1997**

**ISBN 974-639-199-2**


Thesis Title Study of Coke formation in selective catalytic reduction of nitric oxide with propylene on MFI catalyst  
By Mr. Pongphrom Chalermvanapong  
Department Chemical Engineering  
Thesis Advisor Professor Piyasan Prasertdam, Dr. Ing.

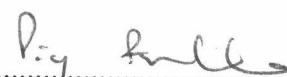
---


Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of the Requirements 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.)

  
.....Member  
(Assistant Professor Tharathon Mongkhonsi, Ph.D.)

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

## C817163. MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEY WORD:

STUDY OF COKE FORMATION IN SELECTIVE REDUCTION OF NITRIC OXIDE WITH PROPYLENE ON MFI CATALYST. THESIS ADVISOR : PROF. PIYASAN PRASERTHDAM, Dr. Ing., 98 pp. ISBN 974-636199-2.

In order to find the mechanism of SCR (Selective Catalytic Reduction) of NO by propylene on the MFI catalyst (ZSM-5), coke was used as a probe molecule by based on the idea that coke deposited on the active sites decreased the activity of the catalyst. The catalysts, both fresh and spent catalysts, were characterized by TPO (Temperature Programmed Oxidation), TPR (Temperature Programmed Reduction), BET surface area and pore size distribution measurement, Cu sites measurement by the N<sub>2</sub>O adsorption technique, and acid site measurement by pyridine adsorption method. It was found that the formation of coke affected only hydrocarbon conversion but did not affect the NO to N<sub>2</sub> conversion. Moreover, coke mainly adsorbed on the acid sites of the catalyst and preferred to adsorbed on the Lewis acid sites. Oxygen adsorbed on the Cu sites of the catalyst may play some important role in the conversion of NO to N<sub>2</sub>. In addition, it was suggested that O<sub>2</sub> could spilled-over from the Cu sites to the acid sites of the zeolite in the Cu/Na-ZSM-5 system. From experiment and literature, the probably mechanism of SCR on Cu/Na-ZSM-5 was proposed, NO reacted with O<sub>2</sub> to form NO<sub>2</sub> on the Cu sites and NO<sub>2</sub> reacted with hydrocarbon on the acid sites of the zeolite to produce nitrogen.

ภาควิชา.....วิศวกรรมเคมี

สาขาวิชา.....วิศวกรรมเคมี

ปีการศึกษา.....2540

ลายมือชื่อนิสิต.....*Piyanan Praserthdam*

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....*Piyanan Praserthdam*

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

พงศ์พรหม เถลิงวรรณพงศ์ : การศึกษาการเกิดโค้กบนตัวเร่งปฏิกิริยา MFI ในปฏิกิริยาการเลือกรีดิวซ์ไนตริกออกไซด์ด้วยโพรพิลีน (STUDY OF COKE FORMATION IN SELECTIVE REDUCTION OF NITRIC OXIDE WITH PROPYLENE ON MFI CATALYST) อ. ที่ปริกษาวิทยานิพนธ์ : ศาสตราจารย์ ดร. ปิยะสาร ประเสริฐธรรม, 98 หน้า, ISBN 974-639-199-2.

ในการที่จะหากลไกของปฏิกิริยาการเลือกรีดักชันของไนตริกออกไซด์โดยโพรพิลีนบนตัวเร่งปฏิกิริยา MFI (หรืออีกชื่อหนึ่งคือ ตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5) โดยใช้โค้กเป็นตัวช่วย มีแนวความคิดสำหรับการทดลองคือการที่โค้กสะสมอยู่บนไซต์ที่ว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำให้ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งก่อนและหลังทำปฏิกิริยาจะถูกตรวจสอบคุณสมบัติ โดยการวัดพื้นผิวรวมและการกระจายตัวของขนาดรูพรุนของตัวเร่ง-ปฏิกิริยา การวัดปริมาณโค้กด้วยวิธีการออกซิเดชันแบบโปรแกรมอุณหภูมิ (Temperature Programmed Oxidation: TPO) และ การวัดปริมาณออกซิเจนบนตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีรีดักชันแบบโปรแกรมอุณหภูมิ (Temperature Programmed Reduction: TPR) รวมทั้งมีการวัดปริมาณคอปเปอร์ไซต์(Cu Site) ด้วยเทคนิคของการดูดซับไนตรัสออกไซด์ (N<sub>2</sub>O) และการวัดปริมาณไซต์ที่เป็นกรดด้วยวิธีการดูดซับไพริดีน (Pyridine) จากการทดลองพบว่า การเกิดขึ้นของโค้ก ทำให้ การเปลี่ยนของไฮโดรคาร์บอน(Hydrocarbon conversion) ลดลง แต่มีผลกระทบต่อ การเปลี่ยนของไนตริกออกไซด์ไปเป็นไนโตรเจน(NO to N<sub>2</sub> Conversion)น้อยมาก โดยโค้กจะปกคลุมอยู่บนไซต์ที่เป็นกรดบนซีโอไลท์เป็นส่วนใหญ่ โดยจะชอบที่จะดูดซับอยู่บนลิวอิส (Lewis acid site) นอกจากนี้ ออกซิเจนจะถูกดูดซับได้ดีบนคอปเปอร์ไซต์ และ อาจจะมีบทบาทสำคัญต่อการเปลี่ยนไนตริกออกไซด์ (NO) ให้กลายเป็นไนโตรเจน เชื่อว่าในระบบของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZSM-5 ออกซิเจนสามารถเคลื่อนย้ายจากคอปเปอร์ไซต์ไปยังไซต์ที่เป็นกรดของซีโอไลท์ได้ กลไกที่ได้คือ ไนตริกออกไซด์ทำปฏิกิริยากับออกซิเจน เพื่อที่จะเกิดเป็นไนโตรเจนไดออกไซด์(NO<sub>2</sub>)บนคอปเปอร์ไซต์ และ ไนโตรเจนไดออกไซด์นี้จะทำปฏิกิริยากับไฮโดรคาร์บอนบนไซต์ที่เป็นกรดของซีโอไลท์เพื่อทำให้เกิดเป็นไนโตรเจน

ภาควิชา .....วิศวกรรมเคมี.....  
สาขาวิชา .....วิศวกรรมเคมี.....  
ปีการศึกษา .....2540.....

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

## ACKNOWLEDGMENTS

The author would like to express his greatest gratitude to Professor Dr. Piyasan Prasertdam, his advisor, for his invaluable guidance, suggestion, and supervision during his study. Furthermore, He is also grateful to Professor Dr. Wiwut Tanthapanichakoon, Dr. Tharathon Mongkhonsi and Dr. Suphot Phatanasri whose comments have been especially helpful.

He also would like to thank Miss Woraratana Pattaraprakorn and Mr. Nakarin Mongkonsiri for their valuable help and 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 very grateful to National Metal and Materials Technology Center for financial support of this work.

Finally, he would like to deeply thank his friends and his 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 .....	viii
CHAPTER	
I. INTRODUCTION .....	1
II. LITERATURE REVIEWS .....	3
III. THEORY .....	14
3.1 Molecular Sieves for Use in Catalysis .....	14
3.2 Classification of Molecular Sieves .....	14
3.2.1. Zeolites .....	15
3.2.2. Non - aluminosilicate Molecular Sieves .....	19
3.3 Acidity of Zeolite .....	19
3.4 General of Acid Centers .....	21
3.5 Shape Selectivity .....	24
IV. EXPERIMENTS .....	30

CHAPTER	PAGE
4.1 Preparation of Na-ZSM-5 and Na-Cu-Silicate	
Catalysts .....	30
4.1.1 Preparation of Gel Precipitation and Decantation Solution .....	30
4.1.2 Crystallization .....	31
4.1.3 Calcination .....	34
4.2 Loading Cu by Ion-exchange Method .....	34
4.3 Nitric Oxide Reduction .....	35
4.3.1 Chemicals and Reagents .....	35
4.3.2 Instruments and Apparatus .....	36
4.3.3 Procedure .....	36
4.4 Characterization of the Catalysts .....	40
4.4.1 BET Surface Area Measurement.....	40
4.4.2 Chemical Analysis.....	41
4.4.3 Temperature Programmed Oxidation(TPO).....	41
4.4.4 Cu-sites Measurement .....	43
4.4.5 FT-IR pyridine adsorption.....	46
4.4.6 Temperature Programmed Reduction(TPR).....	51
V. RESULTS AND DISCUSSIONS .....	53
5.1 Effect of O <sub>2</sub> to SCR of NO by propylene.....	53



CHAPTER	PAGE
5.2 Relationship between coke and time on stream.....	56
5.3 Effect of Coke on Cu/Na-ZSM-5 at 207 °C.....	58
5.4 Effect of Coke on H-ZSM-5 at 207 °C.....	61
5.5 Comparison between the Cu/Na-ZSM-5 and H-ZSM-5.....	64
5.6 Temperature Programmed Reduction (TPR) experiment.....	66
5.7 N <sub>2</sub> O probe molecules adsorption.....	67
5.8 BET surface area and Pore size Distribution.....	68
5.9 Acidity of catalyst .....	69
5.9.1 Comparing among the types of Catalyst.....	69
5.9.2 Comparing between fresh and spent catalyst.....	69
5.10 Mechanism of Selective Catalytic reduction of NO by Hydrocarbon.....	77
VI. CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS .....	78
REFERENCES .....	80
APPENDIX.....	85
A: Sample of Calculations .....	86
B: Infrared Adsorption Spectroscopy.....	89
VITA .....	98

## LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
3.1 Kinetic diameters of various molecules based on the Lenard-Jones relationship .....	28
3.2 Shape of the pore mouth opening of known zeolite structures .....	29
4.1 Reagents used for the preparation of Na-ZSM-5 or Na-Al-silicate (Si/Al = 20- $\infty$ ) .....	33
4.2 Reagents used for the preparation of Na-Cu-silicate (Si/Cu=50) .....	37
4.3 Operating conditions of gas chromatograph .....	40
4.4 Operation condition of gas chromatograph (GC-8AIT) .....	43
4.5 Operating condition of gas chromatograph for Cu-sites measurement.....	44
4.6 Operating condition of gas chromatograph for TPR.....	51
5.1 The amount of Cu sites on the Cu/Na-ZSM-5 surfaces.....	68
5.2 BET surface Area and Pore Size Distribution.....	68

## LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
3.1 Classification of molecular sieve materials indicating the extensive variation in composition. ....	16
3.2 Basic building blocks of zeolites-molecular sieves. ....	16
3.3 Typical zeolite pore geometries. ....	18
3.4 Schematic diagram of silicalite layers, formed by linking of the chains through sharing of oxygen in linked SiO <sub>4</sub> tetrahedra. ....	18
3.5 Three-dimensional structure of silicalite (ZSM-5). ....	20
3.6 Typical zeolites pore sizes compared to the diameter of various molecules. ....	20
3.7 Diagram of the zeolite framework.....	22
3.8 Water molecules coordinated to polyvalent cation are dissociated by heat treatment yielding Bronsted acidity. ....	23
3.9 Lewis acid site developed by dehydroxylation of Bronsted acid site. ....	23
3.10 Steam dealumination process in zeolite. ....	25
3.11 The enhancement of the acid strength of OH groups by their interaction with dislodged aluminum species. ....	25
3.12 Schematic representation of the types of shape selectivity exhibited by zeolites .....	27

FIGURE	PAGE
4.1 Preparation procedure of ZSM-5 and Cu-silicate by rapid crystallization method. ....	32
4.2 A diagram for metal ion-exchanged on catalyst. ....	35
4.3 Flow diagram of the nitric oxide reduction system. ....	39
4.4 Flow diagram of Temperature-Programmed-Oxidation system.....	42
4.5 Flow diagram of the nitrous oxide reaction measurement of copper surface area .....	45
4.6 Flow diagram of FT-IR apparatus.....	47
4.7 The assembly of an in-situ IR Quartz Cell.....	50
4.8 A die for pressed disk.....	50
4.9 Flow diagram of the Temperature-Programmed Reduction system.....	52
5.1 Effect of O <sub>2</sub> contained in feed stream on NO conversion on Cu/Na-ZSM-5.....	55
5.2 Effect of O <sub>2</sub> contained in feed stream to TPO patterns on Cu/Na-ZSM-5.....	55
5.3 NO conversion as function of time on stream of Cu/Na-ZSM-5 at reaction temperature 500 °C.....	57
5.4 TPO patterns of Cu/Na-ZSM-5 in various time on stream.....	57
5.5 Relation between % carbon on catalyst and NO conversion of Cu/Na-ZSM-5 at reaction temperature 500°C .....	58
5.6 NO conversion as a function of time on stream of Cu/Na-ZSM-5 at reaction temperature 207 °C .....	59

FIGURE	PAGE
5.7 C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> conversion as a function of time on stream of Cu/Na-ZSM-5 at reaction temperature 207 °C.....	59
5.8 TPO patterns of Cu/Na-ZSM-5 in various time on stream.....	60
5.9 Relation between % carbon on catalyst and conversions of Cu/Na- ZSM-5 at reaction temperature 207°C .....	60
5.10 NO conversion as a function of time on stream of H-ZSM-5 at reaction temperature 207 °C.....	62
5.11 C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> conversion as a function of time on stream of H-ZSM-5 at reaction temperature 207 °C.....	62
5.12 TPO patterns of H-ZSM-5 in various time .....	63
5.13 Relationship between % carbon on catalyst and conversions of H-ZSM-5 .....	63
5.14 TPR profiles of Cu/Na-ZSM-5, Na-ZSM-5, and H-ZSM-5.....	67
5.15 Pyridine adsorption of fresh Cu/Na-ZSM-5.....	71
5.16 Pyridine adsorption of fresh H-ZSM-5.....	72
5.17 Pyridine adsorption of fresh Na-ZSM-5.....	73
5.18 Pyridine adsorption of spent 2hr Cu/Na-ZSM-5.....	74
5.19 Pyridine adsorption of spent 6hr Cu/Na-ZSM-5.....	75
5.20 Pyridine adsorption of spent 6hr H-ZSM-5.....	76
5.21 The mechanism model of SCR of NO by hydrocarbon on Cu/Na-ZSM-5.....	77