

การจัดแก้สเสียจากรยนต์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาสามทางแบบดัดแปร

นางสาว จันจิรา วงศ์ไพฑูรย์ปิยะ

วิทยานิพนธ์เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พ.ศ. 2538

ISBN 974-632-839-5

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

**REMOVAL OF AUTOMOTIVE EMISSIONS BY MODIFIED THREE-WAY CATALYSTS**

Miss Janjira Wongpaitoonpiya

**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 974-632-839-5**

**Copyright of the Graduate School, Chulalongkorn University**



# # C616789

: MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEY WORD: EXHAUST GASES / AUTOCATALYSTS / CATALYTIC CONVERTER / TRANSITION METAL  
JANJIRA WONGPAITONPIYA : REMOVAL OF AUTOMOTIVE EMISSIONS BY MODIFIED  
THREE-WAY CATALYSTS. THESIS ADVISOR : PROF. PIYASAN PRASERTHDAM, Dr. Ing.,  
THESIS CO-ADVISOR : DR. SUPHOT PHATANASRI, Dr. Eng. 103 pp., ISBN 974-632-839-5

The objective of this study is to modify the conventional three-way catalysts using base metals. The catalytic performance of the modified catalyst was compared with the conventional three-way catalyst. The composition of the modified catalyst was selected by using atomic mass ratio as criterion. Pd and Co were selected because they have atomic mass ratios near that of Pt/Rh of the conventional three-way catalyst. The result shows that the active site for NO reduction may be the combination between Pd and Co in a suitable ratio. The suitable ratio of palladium to cobalt for preparing the modified three-way catalyst is 1:1. In addition, it was observed that the calcination of the catalyst under a reducing atmosphere and at a high temperature (700°C, for 7 hrs.) or pretreat by simulated exhaust gases (rich condition) could enhance the efficiency of the modified three-way catalyst, especially for carbon monoxide and propane oxidation. However, NO reduction is inversely and simultaneously affected. The reason for this phenomenon may be because the strength of oxygen adsorption of a reduced modified three-way catalyst is higher than that of a conventional three-way catalyst. In addition, the window operation of a modified three-way catalyst is  $1 \pm 0.03$ .

ภาควิชา..... วิศวกรรมเคมี.....

สาขาวิชา..... วิศวกรรมเคมี.....

ปีการศึกษา..... 2538.....

ลายมือชื่อผู้คิด..... *Janjira Wongpaitonpiya*.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา..... *Piyasan Praserttham*.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม..... *Suphot Phatanasri*.....

## พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสี่เหลี่ยมนี้เพียงแผ่นเดียว

จันจิรา วงศ์ไพฑูรย์ปิยะ : การกำจัดแก๊สเสียจากรถยนต์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาสามทางแบบดัดแปร  
(REMOVAL OF AUTOMOTIVE EMISSIONS BY MODIFIED THREE-WAY CATALYSTS)

อ. ที่ปรึกษา : ศาสตราจารย์ ดร. ปิยะสาร ประเสริฐธรรม,

อ. ที่ปรึกษาร่วม : อ. ดร. สุพจน์ พัฒนะศรี, 103 หน้า., ISBN 974-632-839-5

ในงานวิจัยนี้ มุ่งที่จะดัดแปรตัวเร่งปฏิกิริยาสามทางโดยใช้โลหะพื้นฐาน ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาสามทางแบบดัดแปรสำหรับการกำจัดแก๊สไนตริกออกไซด์ โดยปฏิกิริยารีดักชัน และกำจัดแก๊สโพรเพน และแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์โดยปฏิกิริยาออกซิเดชัน เปรียบเทียบสมรรถนะของตัวเร่งปฏิกิริยาสามทางที่ดัดแปรขึ้นกับตัวเร่งปฏิกิริยาสามทางแบบเดิม

จากการศึกษาพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาสามทางแบบดัดแปรที่ประกอบด้วยโลหะโคบอลต์ และโลหะแพลเลเดียม ได้จากการเลือกโดยวิธีการทางวิทยาศาสตร์ โดยใช้เลขมวลอะตอมของโลหะ ส่วนการรวมตัวกันของโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีอิทธิพลต่อแหล่งกัมมันต์ของการรีดักชันแก๊สไนตริกออกไซด์ สำหรับสัดส่วนของโลหะแพลเลเดียมต่อโลหะโคบอลต์ที่เหมาะสมในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา 3 ทางคือ 1:1 และการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยเผาเหลือเถ้าที่อุณหภูมิสูงภายใต้บรรยากาศรีดิวซ์และการปรับสภาพก่อนการใช้งานภายใต้บรรยากาศแก๊สเสียที่ภาวะการทำงานที่มีอัตราส่วนผสมค่อนข้างหนา ( $S = 0.8$ ) จะเพิ่มความว่องไวอย่างมากต่อปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และแก๊สโพรเพน เช่นเดียวกับกับตัวเร่งปฏิกิริยาสามทางแบบเดิม ในขณะที่เดียวกันจะลดความว่องไวต่อรีดักชันของแก๊สไนตริกออกไซด์ ซึ่งเป็นผลจากความแรงในการดูดซับออกซิเจนบนตัวเร่งปฏิกิริยาสามทางแบบดัดแปรที่ถูกรีดิวซ์มากกว่าบนตัวเร่งปฏิกิริยาสามทางแบบเดิม สำหรับช่วงการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาสามทางแบบดัดแปรต่อการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนผสมของแก๊สเสียจะมีช่วงกว้าง คือ  $1 \pm 0.03$

ภาควิชา ..... วิศวกรรมเคมี .....  
สาขาวิชา ..... วิศวกรรมเคมี .....  
ปีการศึกษา ..... 2538 .....

ลายมือชื่อนิสิต ..... *จันจิรา วงศ์ไพฑูรย์ปิยะ* .....  
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา ..... *ปิยะ สาร* .....  
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ..... *สุพจน์ พัฒนะศรี* .....

## ACKNOWLEDGMENT

The author would like to express her sincere gratitude to professor Dr. Piyasan Prasertdam, her advisor, for his continuous encouragement, advice, valuable help, and supervision throughout my study. She wishes to give her sincerest thanks to Dr. Suphot Phatanasri, her co-advisor, for his guidance, his kind help and encouragement. She is also grateful to Associate Professor Chirakarn Muangnapoh and Assistant Professor Vichitra Chongvisal for serving as chairman and members of the thesis evaluating committee, respectively.

She would like to thank Dr. Tharathorn Mongkhonsi and Dr. Deacha Chatsirivest for their encouragement and advice. She also would like to thank Miss Pannee Asavapitchyont, her mother for their encouragement and Mr. Wittaya Engopasanan for their valuable help, Mr. Apisit Sripusitto for his help and the wonderful team of the Catalysis Research Laboratory at Department of Chemical Engineering which always provided encouragement and cooperation throughout this study.

The partial support of this research by the National Science Technology and Development Agency is gratefully acknowledged.

Finally, I also would like to give my greatest thanks to my parent and the other people in my family for their continuous support and encouragement throughout this study.

## CONTENTS

	PAGE
ABSTRACT ( IN ENGLISH ).....	i
ABSTRACT ( IN THAI ).....	ii
ACKNOWLEDGEMENT.....	iii
LIST OF TABLES.....	vii
LIST OF FIGURES.....	viii
CHAPTERS	
I INTRODUCTION.....	1
II LITERATURE REVIEW.....	6
III THEORETICAL.....	12
3.1 Mechanism of pollution formation in the petrol engine.....	12
3.2 The concept of three-way catalyst system.....	21
3.2.1 Oxygen sensor.....	23
3.2.2 Air - to - fuel control system.....	24
3.2.3 Operating in the four window.....	25
3.3 Temperature Programme Reduction ( TPR ).....	27
3.3.1 Thermodynamic of reduction..	27
IV EXPERIMENT.....	29
4.1 The preparation of the catalyst.....	29
4.1.1 Materials.....	29

	PAGE
4.1.2 Preparation of support and stock solution of metal complexes.....	29
4.1.3 Procedure of preparation.....	30
4.2 The redox reaction of simulation exhaust gases.....	31
4.2.1 Chemicals and Reagents.....	31
4.2.2 Apparatus.....	31
4.3 Characterization of the catalyst.....	33
4.3.1 Material active site measurement.....	34
4.3.2 BET surface area measurement.....	36
4.3.3 Temperature programme reduction.....	36
V RESULTS & DISCUSSIONS.....	39
5.1 Effect of screening metal on the catalytic activity.....	39
5.2 Effect of Pd/Co ratio on catalytic performance.....	46
5.3 Effect of calcination in reducing atmosphere.....	55
5.4 Effect of thermal pre-treatment on catalytic activity.....	67
5.4.1 Effect of various period times on iso-thermal pre-treatment.....	67
5.4.2 Effect of various temperatures on themal pre-treatment.....	72
5.5 Effect of Air/ fuel ratio on catalytic performance.....	83
VI CONCLUSION AND RECOMMENDATION.....	86
REFERENCES.....	89



	PAGE
APPENDIX	
A : Sample of calculations.....	92
B : Physical properties of alumina.....	96
Condition calcining of catalyst .....	97
Operation condition and Sample of chromatography.....	98
VITA.....	101

## LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
3.1 Typical composition of exhaust gases emitted when a mixture in the vicinity of stoichiometrical air / fuel ratio is burnt.....	14
4.1 Standard condition for activity measurement.....	32
5.1 The names of base metal supported catalysts. ....	40
5.2 The catalysts of various Pd/Co ratios.....	47
5.3 Active site and BET surface area of catalyst calcining in air atmosphere.....	48
5.4 The modified calcinating conditions.....	55
5.5 Active site and BET surface area of catalyst calcining in reducing atmosphere.....	60
5.6 Catalysts for TPR characteristic.....	62
5.7 Name and iso-thermal pretreatment condition.....	68
5.8 Name and pre-treatment condition.....	72
5.9 Shows various pre-treating conditions.....	77
5.10 The light-off temperature of pre-treated catalysts.....	82
5.11 Shows the active site and BET surface area of catalysts pretreated in feed mixture (rich mixture : $S_1 = 0.8$ ) atmosphere.....	83
B-1 Shows Specifications of Alumina Support ( $Al_2O_3$ ) Type KNH-3.....	96
B-2 Shows the condition calcining of reagent used in preparation of modified catalysts.....	97

## LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
1.1 Shows the US Federal Emission Limits.....	2
1.2 Conversion Efficiencies of Three-way Catalysts and Pollutants Content.....	2
3.1 Petrol engine induction stroke.....	15
3.2 Volume concentration of carbon monoxide in exhaust of spark ignition engine as air-fuel ratio is changed.....	16
3.3 Combustion in spark ignition engine.....	17
3.4 Comparison of exhaust constituents of petrol and diesel engines....	19
3.5 HC, CO and NO <sub>x</sub> conversion efficiencies of three-way catalysts.....	21
3.6 Concept of emission control by three-way catalysts.....	22
3.7 Shows the oxygen sensor.....	24
3.8 Three-way catalyst System.....	25
3.9 Four windows of operation.....	26
3.10 Standard free energy change ( $\Delta G^{\circ}$ ) as a function of temperature for the process: Metal oxide + H <sub>2</sub> -----> Metal + H <sub>2</sub> O.....	28
4.1 Flow diagram of the Reaction system.....	34

FIGURE	PAGE
4.2 Flow diagram of the CO adsorption apparatus.....	35
4.3 Flow diagram of the TPR apparatus.....	38
5.1 Temperature dependence of NO conversion on various metal-loaded alumina. GHSV=15,000 h <sup>-1</sup> feed composition at stoichiometric ( S <sub>2</sub> =1.0).....	42
5.2 The light - off temperature of NO to N <sub>2</sub> conversion(%) versus the atomic mass ratio of oxidizing metal to reducing metal.....	43
5.3 Temperature dependence of CO conversion of various metal-loaded alumina. GHSV=15,000 h <sup>-1</sup> feed composition at stoichiometric ( S <sub>2</sub> =1.0).....	44
5.4 Temperature dependence of propane conversion of various metal-loaded alumina. GHSV=15,000 h <sup>-1</sup> feed composition at stoichiometric ( S <sub>2</sub> =1.0).....	45
5.5 Effect of Pd/Co ratio for NO conversion on modified three-way catalysts. GHSV=15,000 h <sup>-1</sup> feed composition at stoichiometric ( S <sub>2</sub> =1.0).....	49
5.6 Effect of Pd/Co ratio for CO conversion on modified. three-way catalysts.GHSV=15,000 h <sup>-1</sup> feed composition at stoichiometric ( S <sub>2</sub> =1.0).....	50

FIGURE	PAGE
5.7 Effect of Pd/Co ratio for Propane conversion on modified three-way catalysts. GHSV=15,000 h <sup>-1</sup> feed composition at stoichiometric (S <sub>2</sub> =1.0).....	51
5.8 Shows metal site of modified three-way catalyst dependence on % Co loading.....	53
5.9 Shows metal site of conventional three-way catalyst dependence on % Rh loading.....	53
5.10 Show the turnover number of the conventional three-way catalyst and modified three-way catalyst dependence on temperature TON 1 is turn over number of conventional three-way catalyst. TON 2 is turn over number of modified three-way catalyst.....	54
5.11 Effect of various temperatures of calcination in reducing atmosphere on NO conversion in modified three-way catalysts. GHSV=15,000 h <sup>-1</sup> :feed composition at stoichiometric (S <sub>2</sub> =1.0).....	57
5.12 Effect of various temperatures of calcination in reducing atmosphere on CO conversion in modified three-way catalysts. GHSV=15,000 h <sup>-1</sup> : feed composition at stoichiometric (S <sub>2</sub> =1.0).....	58

FIGURE	PAGE
5.13 Effect of various temperatures of calcination in reducing atmosphere on Propane conversion in modified three-way catalysts.GHSV=15,000 h <sup>-1</sup> :feed composition at stoichiometric (S <sub>2</sub> =1.0).....	59
5.14 The temperature program reduction profiles of H <sub>2</sub> consumsion on three-way catalysts and modified three-way catalysts.....	64
5.15 The temperature program reduction profiles of H <sub>2</sub> consumsion on three-way catalysts and modified three-way catalysts.....	65
5.16 Temperature dependence of NO conversion on three-way catalyst (TWC) and modified three-way catalysts (Pd-Co and Fe-Rh).....	66
5.17 Effect of time on iso-thermal pretreatment for NO conversion of modified three-way catalysts. GHSV=15,000 h <sup>-1</sup> feed composition at stoichiometric ( S <sub>2</sub> =1.0).....	69
5.18 Effect of time on iso-thermal pretreatment for CO conversion of modified three-way catalysts.GHSV=15,000 h <sup>-1</sup> feed composition at stoichiometric ( S <sub>2</sub> =1.0).....	70
5.19 Effect of time on iso-thermal pretreatment for Propane conversion of modified three-way catalysts.GHSV=15,000 h <sup>-1</sup> feed composition at stoichiometric ( S <sub>2</sub> =1.0).....	71
5.20 Effect of various temperatures for thermal pretreatment on NO conversion of modified three-way catalysts.GHSV=15,000 h <sup>-1</sup> feed composition at stoichiometric ( S <sub>2</sub> =1.0).....	74

FIGURE	PAGE
5.21 Effect of various temperatures for thermal pretreatment on CO conversion of modified three-way catalysts. GHSV=15,000 h <sup>-1</sup> :feed composition at stoichiometric (S <sub>2</sub> =1.0).....	75
5.22 Effect of various temperatures for thermal pretreatment on Propane conversion of modified three-way catalysts. GHSV=15,000 h <sup>-1</sup> , feed composition at stoichiometric ( S <sub>2</sub> =1.0).....	76
5.23 Effect of the pretreatment condition on modified three-way catalysts for NO conversion. GHSV=15,000 h <sup>-1</sup> feed composition at stoichiometric ( S <sub>2</sub> =1.0).....	79
5.24 Effect of the pretreatment condition on modified three-way catalysts for CO conversion.GHSV=15,000 h <sup>-1</sup> feed composition at stoichiometric ( S <sub>2</sub> =1.0).....	80
5.25 Effect of the pretreatment condition on modified three-way catalysts for propane conversion. GHSV=15,000 h <sup>-1</sup> feed composition at stoichiometric ( S <sub>2</sub> =1.0).....	81
5.26 Effect of the air/fuel ratio on NO, CO and Propane conversion of CAT.1 and CAT.6 at 700° C and GHSV = 15,000 h <sup>-1</sup> .....	85
B-1 Shows the Chromatogram from GC model 8ATP.....	99
B-2 Shows the Chromatogram from GC model 8AIT.....	100