



E46981



**DEVELOPMENT OF CERIA-ZIRCONIA-YTTRIA AND ZIRCONIA CATALYST
SUPPORTS FOR THREE-WAY CATALYTIC CONVERTER**

MR. PATTAPON THONGYINGSAKUL

**A SPECIAL RESEARCH PROJECT SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT
OF THE REQUIREMENTS FOR
THE DEGREE OF MASTER OF ENGINEERING (CHEMICAL ENGINEERING)
FACULTY OF ENGINEERING
KING MONKUT'S UNIVERSITY OF TECHNOLOGY THONBURI**

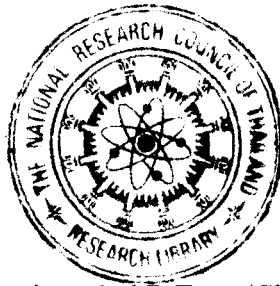
2010

600246649



E46981

Development of Ceria-Zirconia-Yttria and Zirconia Catalyst Supports for Three-way
Catalytic Converter



Mr. Pattapon Thongyingsakul B.Eng. (Chemical Engineering)

A Special Research Project Submitted in Partial Fulfillment
of the Requirements for
the Degree of Master of Engineering (Chemical Engineering)
Faculty of Engineering
King Mongkut's University of Technology Thonburi
2010

Special Research Project Committee

(Asst. Prof. Panchan Sricharoon, Ph.D.)

Chairman of Special
Research Project Committee

(Asst. Prof. Amornmart Chantrasa, Ph.D.)

Member and Special
Research Project Advisor

(Asst. Prof. Kandis Sudsakorn, Ph.D.)

Member

Special Research Project Title	Development of Ceria-Zirconia-Yttria and Zirconia Catalyst Supports for Three-way Catalytic Converter
Special Research Project Credits	6
Candidate	Mr. Pattapon Thongyingsakul
Special Research Project Advisor	Asst. Prof. Dr. Amornmart Chantrasa
Program	Master of Engineering
Field of Study	Chemical Engineering
Department	Chemical Engineering
Faculty	Engineering
B.E.	2553

E46981

Abstract

Because of the problem of catalyst sintering in catalytic converter, the development of mesoporous metal oxides, which is used as catalyst supports in catalytic converter, becomes one of the most interesting issues at this moment. However, it is very difficult to synthesize the mesoporous metal oxide with the ordered structure. Therefore, the effect of parameters in the preparation steps on the synthesis of the ordered mesoporous metal oxide was focused in this study. The mesoporous metal oxides synthesized in this study are ceria-zirconia-yttria (CZY) and zirconia. Both catalyst supports were synthesized by the evaporation-induced self-assembly (EISA) method, using metal salts as precursors and using Pluronic P123 and Pluronic F127 as templates. Unfortunately, the ordered mesoporous CZY could not be synthesized in this study. However, the obtained results reveal that solvent evaporation is the most important step because it has a direct effect on the mesostructure of the zirconia. If the evaporation rate is too fast, the mesostructure of the zirconia becomes disordered. If the evaporation rate is too slow, the mesostructure of the zirconia also becomes disordered. Therefore, the evaporation rate must be very carefully controlled to synthesize the ordered mesoporous metal oxide.

Keywords: Mesoporous Materials/ EISA Method/ Ceria-Zirconia-Yttria/ Zirconia/ Three-way Catalytic Converter

หัวข้อโครงการศึกษาวิจัย	การพัฒนาสารประกอบซีเรีย-เซอร์โคเนีย-อิตเทรียและสารประกอบเซอร์โคเนียสำหรับเครื่องฟอกไอเสียเชิงเร่งปฏิกิริยาแบบสามทาง
หน่วยกิต	6
ผู้เขียน	นายพัทธพล ทองยิ่งสกุล
อาจารย์ที่ปรึกษา	ผศ.ดร.อมรมาศ จันทรสา
หลักสูตร	วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชา	วิศวกรรมเคมี
ภาควิชา	วิศวกรรมเคมี
คณะ	วิศวกรรมศาสตร์
พ.ศ.	2553

E46981

บทคัดย่อ

ในปัจจุบันการพัฒนาสารประกอบออกไซด์ของโลหะที่มีรูพรุนเป็นสิ่งที่ศึกษากันอย่างกว้างขวางเพื่อนำมาแก้ไขปัญหามลพิษของตัวเร่งปฏิกิริยาภายในเครื่องฟอกไอเสียเชิงเร่งปฏิกิริยาแบบสามทาง แต่อย่างไรก็ตามการสังเคราะห์สารประกอบออกไซด์ของโลหะที่มีรูพรุนที่เรียงเป็นระเบียบทำได้ค่อนข้างยาก วัตถุประสงค์ของงานวิจัยนี้คือศึกษาวิธีการสังเคราะห์ให้ได้มาซึ่งสารประกอบออกไซด์ของโลหะที่มีรูพรุนเรียงเป็นระเบียบ โดยสารประกอบออกไซด์ของโลหะที่ศึกษาในงานวิจัยนี้คือ สารประกอบซีเรีย-เซอร์โคเนีย-อิตเทรียและสารประกอบเซอร์โคเนีย การสังเคราะห์อาศัยวิธีการระเหยเพื่อให้โมเลกุลจัดเรียงตัวเอง โดยใช้เกลือของสารประกอบเหล่านั้นเป็นตัวตั้งต้นและใช้สารพลูโรนิค พี123 และสารพลูโรนิค เอฟ127 เป็นแผ่นแบบ ถึงแม้ว่าจากการทดลองไม่สามารถสังเคราะห์สารประกอบซีเรีย-เซอร์โคเนีย-อิตเทรียที่มีรูพรุนที่เรียงเป็นระเบียบได้ จากผลการทดลองพบว่าขั้นตอนการระเหยตัวทำละลายเป็นขั้นตอนที่สำคัญที่สุดเนื่องจากส่งผลกระทบต่อโครงสร้างของรูพรุนโดยตรง ถ้าอัตราการระเหยของตัวทำละลายเร็วเกินไปจะทำให้โครงสร้างของรูพรุนเรียงตัวไม่เป็นระเบียบ ถ้าอัตราการระเหยของตัวทำละลายช้าเกินไปจะทำให้โครงสร้างของรูพรุนเรียงตัวไม่เป็นระเบียบเช่นกัน ดังนั้นต้องควบคุมอัตราการระเหยของตัวทำละลายให้ดีเพื่อให้ได้มาซึ่งสารประกอบออกไซด์ของโลหะที่มีรูพรุนเรียงเป็นระเบียบ

คำสำคัญ: สารที่มีรูพรุน/ วิธีการระเหยเพื่อให้โมเลกุลจัดเรียงตัวเอง/ สารประกอบซีเรีย-เซอร์โคเนีย-อิตเทรีย/ สารประกอบเซอร์โคเนีย/ เครื่องฟอกไอเสียเชิงเร่งปฏิกิริยาแบบสามทาง

ACKNOWLEDGEMENTS

First, I would like to acknowledge Dr. Hong-ming Ku for believing in me and encouraging me to complete this study; Asst. Prof. Dr. Amornmart Chantrasa, for her guidance and her help to complete the writing of this study; and all colleagues, faculty, and staff at the Chemical Engineering Practice School (ChEPS), Department of Chemical Engineering, King Mongkut's University of Technology Thonburi, Bangkok, Thailand, for their continuous support in my master's degree program. To members of my committee, Asst. Prof. Dr. Panchan Sricharoon and Asst. Prof. Dr. Kandis Sudsakorn, thank you for their support and guidance.

To my oversea advisor, Prof. Dr. David A. Bruce, I would like to say a big thank you for giving me this wonderful opportunity to work on this study. He was always there to listen and to give the advices. He taught me how to ask questions and express my ideas. He showed me different ways to approach a research problem and the need to be persistent to accomplish any goal. I also thank my colleagues, faculty, and staff at the Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Clemson University, Clemson, South Carolina, for all their help and support.

Finally, I would like to say thank you to Alma I. Cordova for all her useful suggestions and comments during the experimental stage of work; and also to Toyota Motor Engineering & Manufacturing North America, Inc. for providing the funds for this study.

CONTENTS

	PAGE
ENGLISH ABSTRACT	ii
THAI ABSTRACT	iii
ACKNOWLEDGEMENTS	iv
CONTENTS	v
LIST OF TABLES	vii
LIST OF FIGURES	viii
CHAPTER	
1. INTRODUCTION	1
1.1 Background	1
1.2 Objective	2
1.3 Scope of work	2
1.4 Expected result	2
2. THEORY AND LITERATURE REVIEW	3
2.1 Theory	3
2.1.1 Exhaust gases from ignition engine	3
2.1.2 Catalytic converter	3
2.1.3 EISA method for mesoporous metal oxide synthesis	6
2.1.4 Catalyst characterization techniques	7
2.2 Literature review	11
2.2.1 Synthesis of mesoporous metal oxide by EISA method	11
2.2.2 Synthesis of mesoporous metal oxide by precipitation method	13
3. EXPERIMENTAL	19
3.1 Materials	19
3.2 The synthesis of catalyst supports	19
3.2.1 CZY catalyst support	19
3.2.2 Zirconia catalyst support	20
3.3 The characterization of catalyst supports	20
3.3.1 Powder X-ray diffraction	21
3.3.2 N ₂ adsorption and desorption technique	21
3.3.3 Transmission electron microscope	21
4. RESULTS AND DISCUSSIONS	22
4.1 The synthesis of CZY catalyst support	22
4.1.1 Effect of ethanol concentration	22
4.1.2 Effect of evaporation time	23
4.1.3 Effect of covered area of evaporation dish	27
4.1.4 Effect of templates	30
4.1.5 Effect of type of oven	35
4.2 Comparison with the synthesis of zirconia catalyst support	36
4.2.1 Effect of drying oven	38
4.3 Effect of sample container	40

5. CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	46
5.1 Conclusions	46
5.2 Recommendations	46
REFERENCES	48
APPENDIX	51
A A calculation of d-spacing	51
CURRICULUM VITAE	53

LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
2.1 Summary of the literature works on the synthesis of mesoporous metal oxides	16
3.1 A proportion of precursors and solvent used in a typical synthesis of CZY catalyst support	20

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 Main compositions of catalytic converter	4
2.2 An input-output structure of two-way catalytic converter	5
2.3 An input-output structure of three-way catalytic converter	5
2.4 A formation mechanism of mesoporous CZY catalyst support	6
2.5 Bragg's law reflection	7
2.6 Bragg's law for reflection orders 1, 2, and 3	8
2.7 A BET plot	9
2.8 Compositions of transmission electron microscope	10
3.1 A synthesis procedure of CZY catalyst support using EISA method	20
4.1 An XRD pattern of the CZY catalyst support with ethanol concentration of 95.5% wt.	22
4.2 An XRD pattern of the CZY catalyst support with ethanol concentration of 99.5% wt.	23
4.3 An XRD pattern of the CZY catalyst support with 24 hours of evaporation	24
4.4 An XRD pattern of the CZY catalyst support with 36 hours of evaporation	24
4.5 An XRD pattern of the CZY catalyst support with 48 hours of evaporation	24
4.6 A TEM image of the CZY catalyst support with 24 hours of evaporation	25
4.7 A TEM image of the CZY catalyst support with 36 hours of evaporation	26
4.8 A TEM image of the CZY catalyst support with 48 hours of evaporation	26
4.9 An XRD pattern of the CZY catalyst support with 0% covered area	27
4.10 An XRD pattern of the CZY catalyst support with 25% covered area	27
4.11 An XRD pattern of the CZY catalyst support with 50% covered area	28
4.12 An XRD pattern of the CZY catalyst support with 75% covered area	28
4.13 An XRD pattern of the CZY catalyst support with 99% covered area	29
4.14 A TEM image of the CZY catalyst support with 0% covered area	30
4.15 A TEM image of the CZY catalyst support with 99% covered area	30
4.16 An XRD pattern of the CZY catalyst support using Pluronic P123 as template	31
4.17 An XRD pattern of the CZY catalyst support using Pluronic F127 as template	31
4.18 A BJH pore size distribution of the CZY catalyst support using Pluronic P123 as template	32
4.19 A BJH pore size distribution of the CZY catalyst support using Pluronic F127 as template	32
4.20 A TEM image of the CZY catalyst support using Pluronic P123 as template	33
4.21 A TEM image of the CZY catalyst support using Pluronic F127 as template	33
4.22 Three possible synthesis mechanisms of the CZY catalyst support	34
4.23 An XRD pattern of the CZY catalyst support using Pluronic P123 as template and dried in a vacuum dryer	35

4.24	An XRD pattern of the CZY catalyst support using Pluronic F127 as template and dried in a vacuum dryer	36
4.25	An XRD pattern of the zirconia catalyst support	37
4.26	A BJH pore size distribution of the zirconia catalyst support	37
4.27	A TEM image of zirconia the catalyst support	38
4.28	An XRD pattern of the zirconia catalyst support dried in a mechanical oven	39
4.29	An XRD pattern of the zirconia catalyst support dried in a vacuum dryer	39
4.30	A CZY catalyst support after 48 hours of evaporation	40
4.31	A vial used as a container during evaporation step	41
4.32	An XRD pattern of the CZY catalyst support using vial as a container	41
4.33	An XRD pattern of the zirconia catalyst support using vial as a container	41
4.34	CZY and zirconia catalyst supports after 48 hours of evaporation	42
4.35	A BJH pore size distribution of the CZY catalyst support using vial as a container	43
4.36	A BJH pore size distribution of the zirconia catalyst support using vial as a container	43
4.37	A TEM image of the CZY catalyst support using vial as a container	44
4.38	A TEM image of the zirconia catalyst support using vial as a container	44
4.39	An XRD pattern of the ordered mesoporous YSZ from Hung et al.	45