

ห้องสมุดงานวิจัย สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ



E47282

ไฮโดรจีเนชั่นของคาร์บอนไดออกไซด์โดยตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนวัสดุเชิงประกอบ
อะลูมินา-ซิลิกา

นางสาวสมพรพรหม เชนภูวนรัตน์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี
คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2553
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

600254244

ห้องสมุดงานวิจัย สำนักงานคณะกรรมการการวิจัยแห่งชาติ



E47282

ไฮโดรเจนชั้นของคาร์บอนไดออกไซด์โดยตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนวัสดุเชิงประกอบ
อะลูมินาซิลิกา



นางสาว ชมลวรรณ เจษฎานุรักษ์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2553

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



5 2 7 1 4 8 5 0 2 1

CARBON DIOXIDE HYDROGENATION OVER ALUMINA-SILICA
COMPOSITES-SUPPORTED COBALT CATALYST

Miss Thamonwan Jetsadanurak

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Engineering Program in Chemical Engineering
Department of Chemical Engineering
Faculty of Engineering
Chulalongkorn University
Academic Year 2010
Copyright of Chulalongkorn University

Thesis Title	CARBON DIOXIDE HYDROGENATION OVER ALUMINA-SILICA COMPOSITES-SUPPORTED COBALT CATALYST
By	Miss Thamonwan Jetsadanurak
Field of Study	Chemical Engineering
Thesis Advisor	Associate Professor Bunjerd Jongsomjit, Ph.D.

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

..........Dean of the Faculty of Engineering
(Associate Professor Boonsom Lerdhirunwong, Dr.Ing.)

THESIS COMMITTEE

..........Chairman
(Assistant Professor Anongnat Somwangthanaroj, Ph.D.)

..........Thesis Advisor
(Associate Professor Bunjerd Jongsomjit, Ph.D.)

..........Examiner
(Assistant Professor Joongjai Panpranot, Ph.D.)

..........External Examiner
(Assistant Professor Okorn Mekasuwandamrong, Ph.D.)

ธมลวรรณ เจริญราษฎร์ : ไฮโดรเจนชั้นของคาร์บอนไดออกไซด์โดยตัวเร่งปฏิกิริยา
โคบอลต์บนวัสดุเชิงประกอบอะลูมินาซิลิกา (CARBON DIOXIDE HYDRO
GENATION OVER ALUMINA-SILICA COMPOSITES-SUPPORTED
COBALT CATALYST) อ. ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: รศ. ดร. บรรเจิด จงสมจิตร, 88
หน้า

E 47282

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาคุณลักษณะของตัวรองรับวัสดุเชิงประกอบอะลูมินาซิลิกาที่ถูกปรับปรุง
ด้วยการเคลือบฝังของอนุภาคอะลูมินาบนพื้นผิวของซิลิกาทรงกลมโดยใช้ปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสของ
อะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ โดยการเปลี่ยนปริมาณอะลูมินาบนซิลิกา หรือ AISSP รวมทั้งการ
เผาไหม้ในอากาศที่อุณหภูมิ 650 และ 1000 องศาเซลเซียส นอกจากนี้ศึกษาคุณลักษณะของตัวเร่ง
ปฏิกิริยาโคบอลต์บนซิลิกาหรือ CoSSP และวัสดุเชิงประกอบอะลูมินาซิลิกาหรือ CoAISSP รวมทั้ง
ศึกษาความว่องไวและค่าการเลือกเกิดมีเทนของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนซิลิกาหรือ CoSSP และ
วัสดุเชิงประกอบอะลูมินาซิลิกาหรือ CoAISSP สำหรับปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรเจนชั้น
ที่อุณหภูมิของปฏิกิริยา 220 องศาเซลเซียส ตัวอย่างทั้งหมดถูกตรวจสอบคุณลักษณะโดยใช้การดูด
ซับทางกายภาพด้วยไนโตรเจน การกระเจิงรังสีเอกซ์ การวิเคราะห์เชิงความร้อน การส่องผ่านด้วย
กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน การวัดการกระจายตัวของโลหะ การส่องกราดด้วยกล้องจุลทรรศน์
อิเล็กตรอน การวัดกัมมันตภาพรังสีแบบโปรแกรมอุณหภูมิและการดูดซับด้วยคาร์บอนมอนอกไซด์ ผล
การศึกษาพบความเสถียรภาพทางความร้อนดีขึ้นเมื่อเติมอะลูมินาบนซิลิกา อีกทั้งการเพิ่มปริมาณ
อะลูมินามีผลให้ขนาดของโครงสร้างผลึกใหญ่ขึ้นเมื่อเปลี่ยนปริมาณอะลูมินาบนซิลิกา ยิ่งกว่านั้น
การกระจายตัวของอนุภาคอะลูมินาบนพื้นผิวของซิลิกามีลักษณะดี และพบว่าอะลูมินาช่วยขัดขวาง
การเกิดซินเทอร์ริง เมื่อเผาไหม้ในอากาศที่อุณหภูมิสูง นอกจากนั้นความสามารถในการรีดิวซ์ของ
ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ค่อยๆ ลดลงบนตัวรองรับชนิดวัสดุเชิงประกอบอะลูมินาซิลิกา สำหรับผล
การศึกษาปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรเจนชั้น พบว่า ร้อยละการเปลี่ยนแปลงสูงสุดและค่า
การเลือกเกิดมีเทนของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนวัสดุเชิงประกอบอะลูมินาซิลิกา คือ 26.12
เปอร์เซ็นต์ และ 94.02 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ ที่อุณหภูมิของปฏิกิริยา 220 องศาเซลเซียส

ภาควิชา.....วิศวกรรมเคมี.....ลายมือชื่อนิสิต.....ธมลวรรณ เจริญราษฎร์
สาขาวิชา.....วิศวกรรมเคมี.....ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก.....
ปีการศึกษา.....2553.....

##5271485021: MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEYWORDS: ALUMINA SILICA COMPOSITES/ COBALT CATALYST/
CARBON DIOXIDE HYDROGENATION

THAMONWAN JETSADANURAK: CARBON DIOXIDE
HYDROGENATION OVER ALUMINA-SILICA COMPOSITES-
SUPPORTED COBALT CATALYST. THESIS ADVISOR: ASSOC. PROF.
BUNJERD JONGSOMJIT, Ph.D., 88 pp.

E47282

This research focused on investigation of characteristics of the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ composite supports that were prepared by deposition of Al_2O_3 particles on the spherical silica particle (SSP) surface using hydrolysis of aluminium isopropoxide with loading variation of Al_2O_3 onto SiO_2 to obtain AlSSP with calcination temperature at 650 and 1000 °C. Furthermore, the characteristics of the impregnated cobalt on spherical silica particle support (CoSSP) and alumina-silica composite support (CoAlSSP) were investigated. In addition, the catalytic activity and selectivity to methane of CoSSP and all of CoAlSSP samples for carbon dioxide hydrogenation with reaction temperature at 220°C was also investigated. All samples were characterized by BET surface area, XRD, DTA/TG, EDX, SEM, TEM, TPR, and CO chemisorptions methods. It was found that thermal stability of alumina can be enhanced with adding to silica. Besides, at various compositions of alumina-silica, increased amount of alumina exhibited a larger crystalline size of alumina. Moreover, the alumina distribution on the silica surface was good. In addition, at high calcination temperature, it was found that sintering effect was impeded by alumina addition. Furthermore, the reducibilities of cobalt supported on $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ composites catalysts were slightly decreased. Based on the CO_2 hydrogenation reaction results, the CO_2 conversion and selectivity to methane of the cobalt supported on $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ composite are 26.12% and 94.02%, respectively upon the reaction temperature at 220°C.

Department :Chemical Engineering....

Student's Signature...Thamonwan J.

Field of Study : ...Chemical Engineering....

Advisor's Signature...Bunjerd Jongsomjit

Academic Year :2010.....

ACKNOWLEDGEMENTS

The author would like to express her greatest gratitude and appreciation to her advisor, Assoc. Prof. Dr. Bunjerd Jongsomjit for his invaluable guidance, providing value suggestions and his kind supervision throughout this study. In addition, she is also grateful to Assistant Professor Anongnat Somwangthanaroj, as the chairman, Assistant Professor Joongjai Panpranot and Assistant Professor Okorn Mekasuwandamrong as the members of the thesis committee. The author would like to thank the Thailand Research Fund (TRF).

Many thanks for kind suggestions and useful help to Mr. Jakrapan Janlamool, Mr. Benjapol Nitijalornwong, and many friends in the laboratory who always provide the encouragement and co-operate along the thesis study.

Most of all, the author would like to express her highest gratitude to her parents who always pay attention to her all the times for suggestions, support and encouragement.

CONTENTS

	Page
ABSTRACT (IN THAI).....	iv
ABSTRACT (IN ENGLISH).....	v
ACKNOWLEDGEMENTS.....	vi
CONTENTS.....	vii
LIST OF TABLES.....	x
LIST OF FIGURES.....	xi
CHAPTER	
I INTRODUCTION.....	1
II LITERATER REVIEWS.....	5
2.1 The silica supported metals.....	5
2.2 The alumina-silica composites supported metals.....	6
2.3 The supported metal catalysts in CO and CO ₂ hydrogenation system.....	8
III THEORY.....	11
3.1 CO ₂ Hydrogenation Reactions.....	11
3.2 Silicon dioxide	12
3.3 Alumina.....	16
3.4 Cobalt.....	20
3.4.1 General.....	20
3.4.2 Physical properties.....	21
IV EXPERIMENTAL.....	24
4.1 Research Methodology.....	24
4.2 Catalyst preparation.....	26
4.2.1 Chemicals.....	26
4.2.2 Preparation of the spherical silica particle (SSP).....	26
4.2.3 Preparation of the Al ₂ O ₃ -SiO ₂ composites supports.....	26

CHAPTER	Page
4.2.4 Cobalt Loading.....	27
4.2.5 Catalysts Nomenclature.....	27
4.3 Catalyst characterization.....	28
4.3.1 X-ray diffraction (XRD).....	28
4.3.2 N ₂ physisorption	28
4.3.3 Scanning electron microscopy(SEM) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX).....	29
4.3.4 Transmission electron microscope (TEM).....	29
4.3.5 Temperature-programmed reduction (TPR).....	29
4.3.6 Thermogravimetry analysis (TGA).....	29
4.3.7 Carbon monoxide chemisorptions.....	30
4.4 Reaction study in CO ₂ hydrogenation.....	30
4.4.1 Material.....	30
4.4.2 Apparatus.....	30
4.4.3 Procedures.....	34
V RESULTS AND DISCUSSION	35
5.1 Support preparation and characterization.....	35
5.1.1 Preparation of spherical silica particle (SSP).....	35
5.1.2 Preparation and characterization of alumina-spherical silica particles composites supports (AlSSP).....	37
5.2 Preparation and characterization of spherical silica (SSP) and alumina-spherical silica composites (AlSSP) supported cobalt catalyst.....	43
VI CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS.....	64
6.1 Conclusions.....	64
6.2 Recommendations.....	65

	Page
REFERENCES.....	66
APPENDICES.....	69
APPENDIX A: CALCULATION FOR CATALYST PREPARATION.....	70
APPENDIX B: CALCULATION FOR TOTAL CO CHEMISORPTION AND DISPERSION.....	72
APPENDIX C: CALCULATION FOR REDUCIBILITY.....	73
APPENDIX D: CALIBRATION CURVES	75
APPENDIX E: CALCULATION OF CO ₂ CONVERSION, REACTION RATE AND SELECTIVITY.....	80
APPENDIX F: PORE SIZE DISTRIBUTION CURVES.....	81
VITA	88

LIST OF TABLES

Table	Page
3.1 Physical properties of silica.....	13
3.2 Physical of aluminium oxide.....	19
3.3 Physical properties of cobalt.....	22
4.1 Operating condition for gas chromatograph.....	32
5.1 BET surface area, pore volume and pore diameter of spherical silica particles.....	36
5.2 BET Surface areas, pore volume and pore diameter of alumina-spherical silica particle composites.....	40
5.3 BET Surface areas, pore volume and pore diameter of silica and alumina- silica composites-supported cobalt catalysts.....	45
5.4 H ₂ consumption from TRP profiles of silica and alumina-silica composites- supported cobalt catalysts.....	60
5.5 Amount of carbon monoxide adsorbed on silica and alumina-silica composites-supported cobalt catalysts.....	61
5.6 Activity and product selectivity of spherical silica and alumina-silica composites supported cobalt catalysts.....	62
D.1 Conditions use in Shimadzu modal GC-8A and GC-14B.	76

LIST OF FIGURES

Figure	Page
3.1 Reaction mechanisms for CH ₃ OH formation from H ₂ /CO ₂ over Cu-ZnO/SiO ₂ catalyst.....	12
3.2 Desorption of water from alumina surface.....	18
3.3 Lewis acid and Lewis basic sites on alumina.....	18
3.4 Illustration of Al and O atom packing the basal plan.....	20
4.1 Flow diagram of CO ₂ hydrogenation system.....	33
5.1 The SEM images of the spherical silica particles.....	36
5.2 DTA/TG curve of the AlSSP composites.....	38
5.3 XRD patterns of spherical silica and alumina-silica composite supports.....	38
5.4 SEM micrograph and EDX mapping of AlSSP650 (3:1) composites.....	41
5.5 A typical spectrum of the AlSSP650 (3:1) composites from EDX analysis.....	42
5.6 TEM micrographs of the AlSSP650 (1:3) composites.....	43
5.7 XRD patterns of silica and alumina-silica composites supported cobalt catalysts.....	44
5.8 SEM micrograph and EDX mapping of CoSSP550 catalyst.....	46
5.9 A typical spectrum of the CoSSP550 catalyst from EDX analysis.....	47
5.10 SEM micrograph and EDX mapping of AlCoSSP650 (1:3) catalyst	48
5.11 SEM micrograph and EDX mapping of AlCoSSP1000 (1:3) catalyst.....	49
5.12 SEM micrograph and EDX mapping of AlCoSSP650 (1:1) catalyst.....	50
5.13 SEM micrograph and EDX mapping of AlCoSSP1000 (1:1) catalyst.....	51
5.14 SEM micrograph and EDX mapping of AlCoSSP650 (3:1) catalyst.....	52
5.15 SEM micrograph and EDX mapping of AlCoSSP1000 (3:1) catalyst.....	53
5.16 A typical spectrum of the CoAlSSP650 (3:1) catalyst from EDX analysis.....	54
5.17 TEM micrograph for the silica and alumina-silica composites supported cobalt catalysts.....	58

Figure	Page
5.18 TPR patterns of the silica and alumina-silica composites supported cobalt catalysts.....	59
5.19 Reaction rate at 220°C vs. time on stream of silica and alumina-silica composites supported cobalt catalysts.....	63
D.1 The calibration curve of carbon dioxide	76
D.2 The calibration curve of carbon monoxide	77
D.3 The calibration curve of methane.....	77
D.4 The calibration curve of ethane.....	78
D.5 The calibration curve of propane.....	78
D.6 The chromatograms of catalyst sample from thermal conductivity detector, gas chromatography Shimadzu model 8A (Molecular sieve 5A column).....	79
D.7 The chromatograms of catalyst sample from flame ionization detector, gas chromatography Shimadzu model 14B (VZ10 column).....	79
F.1 The pore size distribution of SSP550 and CoSSP550.....	81
F.2 The pore size distribution of AlSSP650 (1:3) and CoAlSSP650 (1:3).....	82
F.3 The pore size distribution of AlSSP1000 (1:3) and CoAlSSP1000 (1:3).....	83
F.4 The pore size distribution of AlSSP650 (1:1) and CoAlSSP650 (1:1).....	84
F.5 The pore size distribution of AlSSP1000 (1:1) and CoAlSSP1000 (1:1).....	85
F.6 The pore size distribution of AlSSP650 (3:1) and CoAlSSP650 (3:1).....	86
F.7 The pore size distribution of AlSSP1000 (3:1) and CoAlSSP1000 (3:1).....	87