

สมบัติทางกายภาพและเคมีของโพลีเมอร์ที่กระจายตัวอยู่บนตัวรองรับออกไซด์ผสมของนาโนซิลิกา



นางสาวสุจิตตรา กิตติเรืองระยับ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2548

ISBN 974-17-3959-1

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF COBALT DISPERSED ON MIXED NANO-SILICA-BASED
SUPPORTS

Miss Sujitra Kittiruangrayub

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

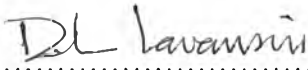
Academic Year 2005

ISBN 974-17-3959-1

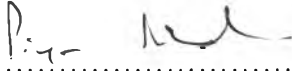
481829

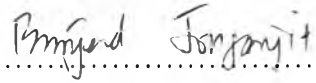
Thesis Title PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF COBALT DISPERSED ON
MIXED NANO-SILICA-BASED SUPPORTS
By Miss Sujitra Kittiruangrayub
Field of Study Chemical Engineering
Thesis Advisor Assistant Professor Bunjerd Jongsomjit, Ph.D


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

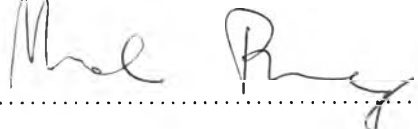

..... Dean of the Faculty of Engineering
(Professor Direk Lavansiri, Ph.D.)

THESIS COMMITTEE


..... Chairman
(Professor Piyasan Praserttham, Dr.Ing.)


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


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


..... Member
(Assistant Professor Muenduen Phisalaphong, Ph.D.)

สุจิตตรา กิตติเรืองระยับ: สมบัติทางกายภาพและเคมีของโคบอลต์ที่กระจายตัวอยู่บนตัวรองรับออกไซด์ผสมของนาโนซิลิกา (PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF COBALT DISPERSED ON MIXED NANO-SILICA-BASED SUPPORTS)

อ. ที่ปรึกษา : ผศ. ดร. บรรเจิด จงสมจิตร, 102 หน้า. ISBN 974-17-3959-1

วิทยานิพนธ์นี้ศึกษาถึงคุณลักษณะและความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรเจนชั้นของคาร์บอนมอนอกไซด์ที่แตกต่างกันระหว่าง ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ที่กระจายตัวอยู่บนตัวรองรับผสมของซิลิกาและเซอร์โคเนียที่มีขนาดไมโครเมตรและนาโนเมตร อัตราส่วนระหว่างซิลิกาต่อเซอร์โคเนียถูกเตรียมขึ้นที่อัตราส่วนต่างๆกันโดยการผสมกันทางกายภาพในสารละลายโทลูอิน หลังจากนั้นนำไปฝังเคลือบด้วยโคบอลต์ หลังจากการเผาในอากาศตัวอย่างต่างๆจะถูกนำไปตรวจสอบคุณลักษณะโดยใช้การกระเจิงรังสีเอ็กซ์ การส่องผ่านด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน/ การวัดการกระจายตัวของโลหะ การส่องกราดด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน การรีดักชันแบบโปรแกรมอุณหภูมิและการดูดซับด้วยไฮโดรเจน ปฏิกิริยาไฮโดรเจนชั้นของคาร์บอนมอนอกไซด์ (มีอัตราส่วนของไฮโดรเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ = 10/1) ถูกใช้เพื่อทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาและการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ ผลการศึกษาแสดงให้เห็นว่าขนาดของโคบอลต์ออกไซด์ขึ้นอยู่กับขนาดของตัวรองรับที่ใช้ ทั้งนี้ตัวแปรที่มีผลกระทบต่อกลไกของการรีดักชัน ได้แก่ ขนาดอนุภาค, อันตรกิริยาของตัวรองรับและชนิดของตัวรองรับ โดยพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่กระจายตัวอยู่บนตัวรองรับซิลิกานาโนเมตรจะมีความว่องไวมากกว่าเนื่องจากอันตรกิริยาที่แข็งแรง ในทางตรงข้ามตัวเร่งปฏิกิริยาที่กระจายตัวอยู่บนตัวรองรับเซอร์โคเนียขนาดนาโนเมตรจะมีความว่องไวมากกว่าเนื่องจากอันตรกิริยาที่อ่อนแอ ส่วนในกรณีของตัวรองรับผสมระหว่างซิลิกาและเซอร์โคเนีย พบว่าสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาจะคล้ายกับตัวรองรับซิลิกาเท่านั้นที่เป็นเช่นนี้เนื่องมาจากอันตรกิริยาที่แข็งแรงของตัวรองรับซิลิกาแสดงสมบัติที่เด่นกว่า

ภาควิชา.....วิศวกรรมเคมี..... ลายมือชื่อนิสิต.....สุจิตตรา กิตติเรืองระยับ.....
 สาขาวิชา.....วิศวกรรมเคมี..... ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....*Dr. J. Jom*.....
 ปีการศึกษา.....2548.....

##4770676521: MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEY WORD: SILICA/ ZIRCONIA/ COBALT CATLYST/ NANOMATERIALS/
CO HYDROGENATION

SUJITTRA KITTIRUANGRAYUB: PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES
OF COBALT DISPERSED ON MIXED NANO-SILICA-BASED
SUPPORTS. THESIS ADVISOR: BUNJERD JONGSOMJIT, Ph.D., 102 pp.
ISBN: 974-17-3959-1

In the present study, differences in characteristics and catalytic activity toward CO hydrogenation of Co catalysts dispersed on various micron- and nanoscale mixed SiO₂-ZrO₂ supports were investigated. The various weight ratios of SiO₂/ZrO₂ were prepared by a physical mixing in toluene solution, then consequently impregnated with the cobalt precursor. After calcination, the various samples were characterized using XRD, SEM/EDX, TEM, TPR and H₂ chemisorption. CO hydrogenation (H₂/CO = 10/1) was also performed to determine the overall activity and selectivity. It revealed that the size of Co oxide species depends on the size of support used. A wide range of variables including particle size, support interaction, and the type of supports can affect the kinetics of reduction. It was found that for the SiO₂ support, the catalyst dispersed on the micronscale was more active due to the strong interaction. In contrast, the catalyst dispersed on the nanoscale ZrO₂ was more active due to the weak interaction. It was mentioned that for the mixed SiO₂-ZrO₂, the properties of catalyst were similar with those of the sole SiO₂ support. It was suggested that the strong interaction for SiO₂ was more pronounced.

Department.....Chemical Engineering... Student's signature... *Sujittra Kittiruangrayub*
Field of study...Chemical Engineering... Advisor's signature... *Bunjerd Jongsomjit*
Academic year.....2005.....

ACKNOWLEDGEMENTS

The author would like to express her greatest gratitude and appreciation to her advisor, Dr, Bunjerd Jongsomjit for his invaluable guidance, providing value suggestions and his kind supervision throughout this study. In addition, she is also grateful to Professor Dr. Piyasan Prasertdam, as the chairman, Dr. Muenduen Phisalaphong and Dr. Joongjai Panpranot, as the members of the thesis committee. The financial supports from the National Research Council (NRC), the Thailand Reserch Fund (TRF) and TJTTP-JBIC are also gratefully acknowledged.

Many thanks for kind suggestions and useful help to Miss Tipnapa Wongsalee, Mr. Watcharapong Khaodee, Mr. Tanuchnun Burakorn, Mr. Adisorn Chockaumnui, Miss Paweenar Duenchay and many friends in the petrochemical laboratory who always provide the encouragement and co-operate along the thesis study.

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

CONTENTS

	page
ABSTRACT (IN THAI).....	iv
ABSTRACT (IN ENGLISH).....	v
ACKNOWLEDGMENTS.....	vi
CONTENTS.....	vii
LIST OF TABLES.....	x
LIST OF FIGURES.....	xi
CHAPTER	
I INTRODUCTION.....	1
II LITERATER REVIEWS.....	3
2.1 Silica supported cobalt catalysts.....	3
2.2 Zirconia support and zirconia modified other supports for cobalt catalysts.....	10
III THEORY.....	15
3.1 Fischer-Tropsch synthesis (FTS)	15
3.2 Cobalt.....	17
3.2.1 General.....	17
3.2.2 Physical properties.....	17
3.2.3 Cobalt oxides.....	20
3.3 Cobalt-based catalysts.....	20
3.4 Cobalt-support compound formation (Co-SCF).....	21
3.4.1 Co-Silicate Formation.....	21
3.4.2 Co- Aluminate Formation.....	21
3.5 Silicon dioxide	22
3.6 Zirconia	25
3.7 Nanotechnology	27
IV EXPERIMENTS.....	32
4.1 Catalyst preparation.....	32
4.1.1 Chemicals.....	32
4.1.2 Preparation of micron- and nano-SiO ₂ -ZrO ₂ supports.....	33
4.1.3 Preparation of the supported Co samples.....	33

	page
4.1.4 Catalyst Nomenclature	33
4.2 Catalyst characterization.....	33
4.2.1 N ₂ physisorption.....	34
4.2.2 X-ray diffraction (XRD).....	34
4.2.3 Temperature programmed reduction (TPR).....	35
4.2.4 Electron microscopy.....	35
4.2.5 Transmission Electron Microscopy (TEM).....	35
4.2.6 Hydrogen chemisorption	35
4.3 Reaction study in CO hydrogenation.....	36
4.3.1 Materials.....	36
4.3.2 Apparatus.....	36
4.3.3 Procedures.....	38
RESEARCH METHODOLOGY.....	40
V RESULTS AND DISCUSSION	41
5.1 Various nanoscale mixed SiO ₂ /ZrO ₂ supports.....	41
5.2 various micron- and nanoscale mixed SiO ₂ -ZrO ₂ supports.....	57
VI CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS.....	83
6.1 Conclusions.....	83
6.2 Recommendations.....	84
REFERENCES.....	85
APPENDICES.....	89
APPENDIX A: CALCULATION FOR CATALYST PREPARATION.....	90
APPENDIX B: CALCULATION FOR TOTAL H ₂ CHEMISORPTION AND DISPERSION.....	91
APPENDIX C: CALIBRATION CURVES.....	93
APPENDIX D: CALCULATION OF CO CONVERSION, REACTION RATE AND SELECTIVITY.....	96
APPENDIX E: LIST OF PUBLICATIONS.....	97
VITAE	102

LIST OF TABLES

Figure	page
3.1 Physical properties of cobalt	18
3.2 Physical properties of silica	22
3.3 Crystal system of zirconia.....	26
3.4 Examples of nanomaterials.....	30
3.5 Methods of synthesis and investigation of nanomaterials.....	31
4.1 Chemicals used in the preparation of catalysts.....	32
4.2 Operating condition for gas chromatograph.....	37
5.1 BET surface area measurement of samples in nano scale.....	41
5.2 Initial, final and maximum temperature from TPR profiles for the mixed SiO ₂ -ZrO ₂ -supported Cobalt catalyst.....	54
5.3 Results of H ₂ chemisorption and selectivity to products.....	57
5.4 BET surface area measurement of samples in micron and nano scale.....	57
5.5 Initial and final temperature from TPR profiles for the mixed micron-SiO ₂ - supported Cobalt catalyst	79
5.6 Reaction rate and product selectivity during CO hydrogenation at steady- State.....	81
B.1 H ₂ chemisorption results for various percent SiO ₂ with ZrO ₂ supported Co catalysts sample.....	92
C.1 Conditions use in Shimadzu modal GC-8A and GC-14B.....	93

LIST OF FIGURES

Figure	page
3.1 The unit cells of the crystal systems.....	26
3.2 Crystal structure of cubic, tetragonal and monoclinic zirconia.....	27
4.1 Flow diagram of CO hydrogenation system.....	39
5.1 XRD patterns of the mixed nano-SiO ₂ /ZrO ₂ supports before impregnation with the cobalt precursor.....	42
5.2 XRD patterns of the mixed nano- SiO ₂ /ZrO ₂ -supported Co catalyst.....	43
5.3 SEM micrograph and EDX mapping for Si-80-Zr-20 catalyst granule.....	44
5.4 SEM micrograph and EDX mapping for Si-60-Zr-40 catalyst granule.....	45
5.5 SEM micrograph and EDX mapping for Si-40-Zr-60 catalyst granule.....	45
5.6 SEM micrograph and EDX mapping for Si-20-Zr-80 catalyst granule.....	46
5.7 SEM micrograph and EDX mapping for Co/SiO ₂ catalyst granule.....	46
5.8 SEM micrograph and EDX mapping for Co/Si-80-Zr-20 catalyst granule.....	47
5.9 SEM micrograph and EDX mapping for Co/Si-60-Zr-40 catalyst granule.....	48
5.10 SEM micrograph and EDX mapping for Co/Si-40-Zr-60 catalyst granule...	49
5.11 SEM micrograph and EDX mapping for Co/Si-20-Zr-80 catalyst granule...	50
5.12 SEM micrograph and EDX mapping for Co/ZrO ₂ catalyst granule.....	51
5.13 TEM micrographs of the nano-SiO ₂ , the nano-ZrO ₂ and the mixed nano- SiO ₂ /ZrO ₂ supports.....	52
5.14 TEM micrographs for all cobalt dispersed on the various supports	53
5.15 TPR profiles for the mixed nano- SiO ₂ /ZrO ₂ -supported Co catalyst.....	55
5.16 XRD patterns of the mixed micron-SiO ₂ /ZrO ₂ supports before impregnation with the cobalt precursor.....	59
5.17 XRD patterns of the mixed micron -SiO ₂ /ZrO ₂ -supported Co catalyst.....	60
5.18 SEM micrograph and EDX mapping for Si-80-Zr-20 catalyst granule.....	62
5.19 SEM micrograph and EDX mapping for Si-60-Zr-40 catalyst granule.....	63
5.20 SEM micrograph and EDX mapping for Si-40-Zr-60 catalyst granule.....	64
5.21 SEM micrograph and EDX mapping for Si-20-Zr-80 catalyst granule.....	65
5.22 SEM micrograph and EDX mapping for Co/SiO ₂ catalyst granule.....	66
5.23 SEM micrograph and EDX mapping for Co/Si-80-Zr-20 catalyst granule...	67

LIST OF FIGURES

Figure	page
5.24 SEM micrograph and EDX mapping for Co/Si-60-Zr-40 catalyst granule...	68
5.25 SEM micrograph and EDX mapping for Co/Si-40-Zr-60 catalyst granule...	69
5.26 SEM micrograph and EDX mapping for Co/Si-20-Zr-80 catalyst granule...	70
5.27 SEM micrograph and EDX mapping for Co/ZrO ₂ catalyst granule.....	71
5.28 TEM micrographs of the micron-SiO ₂ , the micron-ZrO ₂ and the mixed micron-SiO ₂ /ZrO ₂ supports.....	73
5.29 TEM micrographs of the nano-SiO ₂ , the nano-ZrO ₂ and the mixed nano- SiO ₂ /ZrO ₂ supports.....	73
5.30 TEM micrographs for all cobalt dispersed on the various supports(micron)..	74
5.31 TEM micrographs for all cobalt dispersed on the various supports (nano)...	75
5.32 TPR profiles for the mixed micron- SiO ₂ /ZrO ₂ -supported Co catalyst.....	77
5.33 TPR profiles for the mixed nano- SiO ₂ /ZrO ₂ -supported Co catalyst.....	78
5.34 Schematic of reduction behaviors of Co oxide species on different micron- and nanoscale supports.....	79
5.35 Schematic of the effects of particle size and support interaction.....	82
C.1 The calibration curve of methane.....	94
C.2 The calibration curve of ethylene.....	94
C.3 The chromatograms of catalyst sample from thermal conductivity detector, gas chromatography Shimadzu model 8A (Molecular sieve 5A column).....	95
C.4 The chromatograms of catalyst sample from flame ionization detector, gas chromatography Shimadzu model 14B (VZ10 column).....	95