

ผลของการดัดแปลงตัวรองรับอะลูมินาต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลท์
และเหล็กในปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรป



นางสาวกมลชนก ปานสง่า

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรดุษฎีบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2549

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

EFFECT OF ALUMINA SUPPORT MODIFICATION ON
PERFORMANCE OF COBALT AND IRON CATALYSTS
IN FISCHER-TROPSCH REACTION

Miss Kamonchanok Pansanga

A Dissertation Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Doctor of Engineering Program in Chemical Engineering

Department of Chemical Engineering

Faculty of Engineering

Chulalongkorn University

Academic Year 2006

491811

Thesis Title EFFECT OF ALUMINA SUPPORT MODIFICATION ON
PERFORMANCE OF COBALT AND IRON CATALYSTS
IN FISCHER-TROPSCH REACTION


By Miss Kamonchanok Pansanga

Field of Study Chemical Engineering

Thesis Advisor Professor Piyasan Prasertdam, Ph.D.

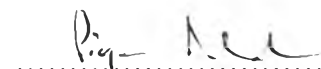
Thesis Co-advisor Professor James G. Goodwin, Jr., Ph.D.


Accepted by the Faculty of Engineering, Chulalongkorn University in Partial
Fulfillment of the Requirements for the Doctoral Degree

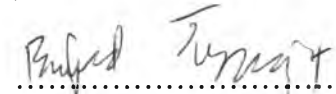
 Dean of the Faculty of Engineering
(Professor Direk Lavansiri, Ph.D.)

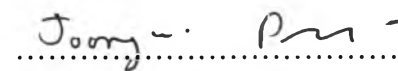
THESIS COMMITTEE


 Chairman
(Associate Professor Chairit Satayaprasert, Ph.D.)

 Thesis Advisor
(Professor Piyasan Prasertdam, Ph.D.)

 Thesis Co-advisor
(Professor James G. Goodwin, Jr., Ph.D.)

 Member
(Assistant Professor Bunjerd Jongsomjit, Ph.D.)

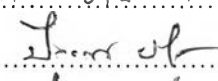
 Member
(Assistant Professor Joongjai Panpranot, Ph.D.)

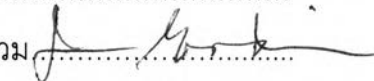
 Member
(Soipatta Soisuwan, D.Eng.)

กมลชนก ปานสง่า: ผลของการดัดแปลงตัวรองรับอะลูมินาต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลท์และเหล็กในปฏิกิริยาฟิสเชอร์-โทรป (EFFECT OF ALUMINA SUPPORT MODIFICATION ON PERFORMANCE OF COBALT AND IRON CATALYSTS IN FISCHER-TROPSCH REACTION) อ. ที่ปรึกษา : ศ.ดร.ปิยะสาร ประเสริฐธรรม, 126 หน้า.

วิทยานิพนธ์นี้ทำการศึกษา ผลของการดัดแปลงตัวรองรับอะลูมินาสำหรับการประยุกต์ใช้เป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลท์และเหล็กในปฏิกิริยาฟิสเชอร์-โทรป โดยตัวรองรับอะลูมินาที่มีอัตราส่วนระหว่างเฟสแกมมาต่อเฟสไคไนท์ที่แตกต่างกันถูกเตรียมขึ้นด้วยวิธีโซลโวลเทอรัมอล ในการพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาทำการศึกษาโดยใช้ การวัดพื้นที่ผิว การกระเจิงรังสีเอกซ์ การส่องผ่านด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน/การวัดการกระจายตัวของโลหะ การส่องกราดด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน การวิเคราะห์ด้วยเอพที-ไออาร์สเปกโตรสโคปี การรีดักชันแบบโปรแกรมอุณหภูมิ และการดูดซับด้วยไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์ ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ (มีอัตราส่วนของไฮโดรเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับ 10/1) ถูกใช้เพื่อทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาและการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ ของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลท์บนอะลูมินาที่มีอัตราส่วนระหว่างเฟสแกมมาและไคไนท์ต่างๆ ผลการศึกษาพบว่าทั้งความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา และการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์เพิ่มขึ้นเมื่อมีการเพิ่มปริมาณของเฟสไคไนท์ต่อเฟสแกมมาบนตัวรองรับอะลูมินา เนื่องจากอะลูมินาเฟสไคไนท์มีโครงสร้างแบบทรงกลมซึ่งจะช่วยปรับปรุงความเสถียรและการกระจายตัวของโคบอลท์บนตัวรองรับอะลูมินา นอกจากนี้ทำการศึกษาการดัดแปลงตัวรองรับอะลูมินาด้วยการเติมตัวปรับปรุงคอปเปอร์ สำหรับนำมาประยุกต์ใช้เป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กในปฏิกิริยาฟิสเชอร์-โทรป (มีอัตราส่วนของไฮโดรเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับ 2/1) พบว่าค่าความสามารถในการรีดิวซ์และความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นสำหรับตัวรองรับอะลูมินาที่มีตัวปรับปรุงคอปเปอร์ อย่างไรก็ตาม การเติมตัวปรับปรุงคอปเปอร์บนอะลูมินา ไม่มีผลต่อการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์

ภาควิชา.....วิศวกรรมเคมี..... ลายมือชื่อนิสิต..... กมลชนก ปานสง่า.....

สาขาวิชา.....วิศวกรรมเคมี..... ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา..... 

ปีการศึกษา.....2549..... ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม..... 

##4671802321: MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEY WORD: ALUMINA SUPPORT/ SOLVOTHERMAL METHOD/ COBALT CATALYST/ IRON CATALYST/ CO HYDROGENATION/ FISCHER-TROPSCH SYNTHESIS/ ALUMINA PHASE/ COPPER MODIFICATION

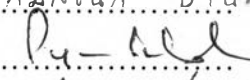
KAMONCHANOK PANSANGA: EFFECT OF ALUMINA SUPPORT MODIFICATION ON PERFORMANCE OF COBALT AND IRON CATALYSTS IN FISCHER-TROPSCH REACTION. THESIS ADVISOR: PROF. PIYASAN PRASERTHDAM, Ph.D., 126 pp.

Effect of alumina support modification for applications as cobalt and iron catalyst supports in Fischer-Tropsch reaction were studied. Alumina supports consisting of various gamma to chi ratios were prepared using solvothermal method and employed as supports for cobalt catalysts. In order to identify the characteristics, all the catalysts were characterized using surface area analysis, X-ray diffraction (XRD), Scanning electron microscopy/Energy dispersive X-ray (SEM/EDX), Transmission electron microscopy (TEM), Fourier transform Infrared Spectroscopy (FT-IR), Temperature programmed reduction (TPR), and hydrogen and carbon monoxide chemisorption. CO hydrogenation ($H_2/CO = 10/1$) was also performed to determine the overall activity and selectivity of the Co/Al_2O_3 catalysts containing various gamma to chi ratios. It was found that both activity and selectivity were increased with increasing the chi to gamma ratios of the alumina supports. It is suggested that the spherical-shape like morphology of the χ -phase Al_2O_3 provide better stability and dispersion of the Co particles. In addition, the effect of Cu-modification of alumina support for applications as iron catalyst supports in Fischer-Tropsch reaction ($H_2/CO = 2/1$) was also investigated. It was found that the use of copper-modified alumina supports enhanced both reducibilities and the overall activities of Fe/Al_2O_3 catalysts. However, Cu-modification of alumina support appeared to have no effect on selectivity of the F-T products.

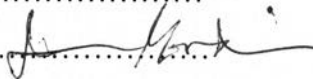
Department.....Chemical Engineering....

Student's signature.....

Field of study....Chemical Engineering....

Advisor's signature.....

Academic year.....2006.....

Co-advisor's signature.....

ACKNOWLEDGEMENTS

The author would like to express her greatest gratitude and appreciation to her advisor, Professor Piyasan Prasertdam, for his invaluable guidance, providing value suggestions and his kind supervision throughout this study. Without the constructive guidance and comments from her co-advisor, Professor James G. Goodwin, Jr. from Clemson University, USA, this work would never have been achieved. She would also like to acknowledge Research Assistant Professor Edgar Lotero from Clemson University, USA, for his invaluable suggestions. In addition, she is also grateful to Associate Professor Chairit Satayaprasert, as the chairman, Assistant Professor Bunjerd Jongsomjit and Dr. Soipatta Soisuwan as the member. Special thanks and appreciation to Assistant Professor Joongjai Panpranot for her kind supervision this thesis and as the member of the thesis committee.

The financial supports from the Thailand Research Fund (TRF) are gratefully acknowledged. She also would like to thank US government NASEO-STAC for the funding during the research conducted in USA. Furthermore, the author would like to extend her thanks to the National Metal and Materials Technology Center (MTECH) for Transmission Electron Microscope (TEM).

Many thanks for kind suggestions and useful help to Assistant Professor Okorn Mekasuwandamrong, Miss Wilasinee Kongsuebchart, Miss Juntana Wiwattanapongpan, Miss Tipnapa Wongsalee, Miss Sujaree Kaewgun, Miss Kaewta Suwannakarn, Miss Nattaporn Lohitharn, Mr. Piyawat Supphasrirongjaroen, Miss Patchanee Chammingkwan, Mr. Watcharapong Khaodee, 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.....	xi
LIST OF FIGURES.....	xii
CHAPTER	
I INTRODUCTION.....	1
II LITERATURE REVIEWS.....	5
2.1 Alumina synthesis by the solvothermal method.....	5
2.2 Effect of support for cobalt catalysts in FTS.....	6
2.3 Effect of Cu for iron catalysts in FTS.....	8
III THEORY.....	11
3.1 Fischer-Tropsch synthesis (FTS).....	11
3.2 Alumina (Al ₂ O ₃).....	15
3.2.1 The structure of alumina.....	15
3.2.2 Phase transformation.....	22
3.3 Solvothermal method.....	23
3.4 Cobalt.....	23
3.4.1 General.....	23
3.4.2 Physical Properties.....	24
3.4.3 Cobalt Oxides.....	27
3.5 Cobalt catalysts.....	27
3.6 Iron.....	28
3.6.1 General.....	28
3.6.2 Physical Properties.....	28
3.7 Fe catalysts.....	30
3.8 Copper promoter in FTS.....	31
IV EXPERIMENTAL.....	32
4.1 Catalyst preparation.....	32
4.1.1 Chemicals.....	32

CHAPTER	Page
4.1.2 Preparation of nanocrystalline Al ₂ O ₃	33
4.1.3 Preparation of Al ₂ O ₃ -supported Co catalysts using solvothermal- synthesized alumina support.....	35
4.1.4 Preparation of Al ₂ O ₃ -supported Fe catalysts and Cu- modified Al ₂ O ₃ supported Fe catalysts using commercial γ-Al ₂ O ₃ support.....	35
4.2 Catalyst characterization.....	38
4.2.1 Nanocrystalline Al ₂ O ₃ by solvothermal method.....	38
4.2.2 Al ₂ O ₃ -supported Co catalysts.....	40
4.2.3 Al ₂ O ₃ -supported Fe catalysts.....	42
4.3 Reaction study.....	43
4.3.1 CO hydrogenation.....	43
4.3.1.1 Material.....	43
4.3.1.2 Apparatus.....	44
4.3.1.3 Procedures.....	44
4.3.2 FTS reaction.....	44
4.3.2.1 Material.....	44
4.3.2.2 Apparatus.....	44
4.3.2.3 Procedures.....	45
V RESULTS AND DISCUSSION.....	47
5.1 The influence of concentration of aluminum isopropoxide in 1-butanol used in the preparation of nanocrystalline alumina by solvothermal method on the properties of alumina powders and alumina supported-cobalt catalysts during CO hydrogenation reaction.....	47
5.1.1 Effect of AIP concentration on the properties of Al ₂ O ₃	47
5.1.1.1 X-ray diffraction (XRD).....	47
5.1.1.2 Transmission Electron Microscopy (TEM).....	49
5.1.1.3 Bulk density and BET surface area.....	51
5.1.2 Characteristics of 10% Co/Al ₂ O ₃ catalysts.....	53

CHAPTER	Page
5.1.2.1 X-ray diffraction (XRD).....	53
5.1.2.2 Electron microscopy.....	54
5.1.2.3 H ₂ pulse chemisorption.....	56
5.1.3 Reduction and catalytic behaviors of 10% Co/Al ₂ O ₃ catalysts.....	57
5.1.3.1 Temperature programmed reduction (TPR).....	57
5.1.3.2 Reaction study in CO hydrogenation.....	59
5.2 The effect of mixed γ and χ crystalline phases in Al ₂ O ₃ on the characteristics and catalytic activities of alumina-supported cobalt catalysts during CO hydrogenation reaction.....	60
5.2.1 Characteristics of Al ₂ O ₃ support.....	60
5.2.1.1 X-ray diffraction (XRD).....	60
5.2.1.2 Bulk density and BET surface area.....	61
5.2.1.3 Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)...	63
5.2.2 Characteristics of Co/Al ₂ O ₃ catalysts.....	64
5.2.2.1 X-ray diffraction (XRD).....	64
5.2.2.2 Transmission Electron Microscopy (TEM).....	64
5.2.2.3 H ₂ pulse chemisorption.....	66
5.2.3 Catalytic behaviors of Co/Al ₂ O ₃ catalysts.....	69
5.2.3.1 Reaction study in CO hydrogenation.....	69
5.3 The effect of Cu as an Al ₂ O ₃ -modifier on the characteristics and catalytic activities of alumina-supported iron catalysts during FTS reaction.....	71
5.3.1 Catalytic behaviors of Cu-modified Fe/Al ₂ O ₃ catalysts.....	71
5.3.1.1 Reaction study in FTS reaction.....	71
5.3.2 Characteristics of Al ₂ O ₃ support and Al ₂ O ₃ supported Fe Catalysts.....	73
5.3.2.1 BET surface area.....	73
5.3.2.2 X-ray diffraction (XRD).....	75
5.3.2.3 Electron microscopy.....	77
5.3.2.4 Temperature programmed reduction (TPR).....	80

	Page
CHAPTER	
5.3.2.5 CO pulse chemisorption.....	82
VI CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS.....	85
6.1 Conclusions.....	85
6.1.1 The influence of concentration of aluminum isopropoxide in 1-butanol used in the preparation of nanocrystalline alumina by solvothermal method on the properties of alumina powders and alumina supported- cobalt catalysts during CO hydrogenation reaction.....	85
6.1.2 The effect of mixed γ and χ crystalline phases in Al_2O_3 on the characteristics and catalytic activities of alumina- supported cobalt catalysts during CO hydrogenation reaction.....	86
6.1.3 The effect of Cu as an Al_2O_3 -modifier on the characteristics and catalytic activities of alumina- supported iron catalysts during FTS reaction.....	86
6.2 Recommendations.....	86
REFERENCES.....	87
APPENDICES.....	95
APPENDIX A: CALCULATION FOR CATALYST PREPARATION.....	96
APPENDIX B: CALCULATION OF BET SURFACE AREA BY THE SINGLE POINT METHOD.....	102
APPENDIX C: CALCULATION FOR TOTAL H_2 CHEMISORPTION AND DISPERSION.....	105
APPENDIX D: CALCULATION FOR TOTAL CO CHEMISORPTION.....	106
APPENDIX E: CALIBRATION CURVES.....	107
APPENDIX F: CALCULATION OF CO CONVERSION, REACTION RATE, TOF, AND SELECTIVITY.....	123
APPENDIX G: LIST OF PUBLICATIONS.....	125
VITAE.....	126

LIST OF TABLES

TABLE		Page
3.1	Metastable Al ₂ O ₃ structures based on fcc packing oxygen anions...	19
3.2	Physical properties of cobalt.....	25
4.1	Catalyst nomenclatures and the preparation conditions.....	37
4.2	Operating condition of the thermal conductivity detector for TPR..	42
5.1	The physical and chemical properties of Al ₂ O ₃ supports.....	51
5.2	The characteristics and H ₂ chemisorption of cobalt catalyst.....	56
5.3	Reaction rate and selectivity for CO hydrogenation on catalyst samples.....	59
5.4	Properties of the various nanocrystalline Al ₂ O ₃ samples prepared by the reaction of AIP in 1-butanol at 300°C for 2 h.....	62
5.5	H ₂ chemisorption results and Σo Co dispersion.....	67
5.6	Reaction rate for CO hydrogenation on Co/Al ₂ O ₃ catalysts.....	70
5.7	FTS reaction rate and selectivity.....	72
5.8	Some properties of the catalysts.....	74

LIST OF FIGURES

FIGURE		Page
3.1	Three dimensional view of the spinel structure: White balls represent oxygen ions located at 32 <i>e</i> Wyckoff positions. Large dark balls represent oxygen ions located at 16 <i>d</i> , the smaller one represent 8 <i>a</i>	16
3.2	Decomposition sequence of aluminum hydroxides.....	22
4.1	Autoclave reactor.....	33
4.2	Diagram of the reaction equipment for the synthesis of alumina....	34
4.3	Flow diagram of CO hydrogenation system.....	46
5.1	XRD patterns of various nanocrystalline alumina prepared by the reaction of AIP in 1-butanol at 300°C for 2 h (after calcinations at 600°C for 1 h).....	48
5.2	TEM images of alumina obtained by the reaction of AIP in 1-butanol at 300°C for 2 h with different amounts of AIP (a) Al-10 (b) Al-15 (c) Al-25 (d) Al-35.....	50
5.3	XRD patterns of 10% Co/Al ₂ O ₃ catalysts with different amounts of AIP.....	53
5.4	SEM micrographs of (a) 10Co/Al-10, (b) 10Co/Al-15, (c) 10Co/Al-25, and (d) 10Co/Al-35.....	54
5.5	SEM micrograph and EDX mapping of cross-sectioned 10Co/Al-35 catalyst granule.....	55
5.6	TPR profiles of the catalyst samples.....	58
5.7	IR spectra of various alumina supports.....	63
5.8	TEM micrographs of the various 20 wt% Co/Al ₂ O ₃ catalysts (a) 20Co/Al-10 (b) 20Co/Al-15 (c) 20Co/Al-25 (d) 20Co/Al-35....	65
5.9	The amount of H ₂ chemisorption/specific surface area of the Co/Al ₂ O ₃ catalysts as a function of cobalt loading.....	68

FIGURE		Page
5.10	XRD patterns of Al ₂ O ₃ supported Fe catalyst and Cu-modified Al ₂ O ₃ supported Fe catalyst. ○- γ Al ₂ O ₃ ; □ - CuO; Δ - Nitrate species.....	76
5.11	SEM micrographs of (a) γ-Al ₂ O ₃ , (b) Cu-modified Al ₂ O ₃	77
5.12	SEM micrographs of the catalysts (a) 1-0-*CC, (b) 1-10-CCC, (c) 1-10-DDC, (d) 1-10-DDD and (e) 0-10-CC*.....	78
5.13	SEM micrograph and EDX mapping of cross-sectioned 1-10-CCC catalyst granule.....	79
5.14	TPR profiles of the catalyst samples.....	81
5.15	Effect of number of calcinations on CO chemisorption.....	83
5.16	Effect of number of calcinations on steady state of total hydrocarbon rate.....	83
5.17	Effect of number of calcinations on steady state formation rate of CO ₂	84
5.18	Steady state of total hydrocarbon rate vs. CO chemisorption.....	84