



## รายงานการวิจัย

การผลิตมีเทนจาก CO<sub>2</sub>

Production of methane from CO<sub>2</sub>

โดย

ศาสตราจารย์ ดร. ปิยะสาร ประเสริฐธรรม

หัวหน้าโครงการ

ศาสตราจารย์ ดร. จุใจ ปั่นประณต

นักวิจัย

สัญญาเลขที่ GB-B\_61\_079\_21\_11

ทุนงบประมาณแผ่นดิน ปี 2561

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

กรุงเทพฯ

มีนาคม 2562

กิตติกรรมประกาศ

"โครงการวิจัยนี้ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย"

(This Research is funded by Chulalongkorn University)



## บทคัดย่อ

ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับซิลิกาทรงกลมที่มีปริมาณนิกเกิล 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ถูกเตรียมด้วยวิธีโซลเจลโดยใช้ cetyltrimethyl ammonium bromide เป็น structure directing agent ที่มีลำดับในการโหลดนิกเกิลลงบนตัวรองรับซิลิกาที่แตกต่างกัน คือ โหลดซิลิกา ก่อนนิกเกิล (Si1\_Ni2) โหลดนิกเกิล ก่อนซิลิกา (Ni1\_Si2) และโหลดนิกเกิลและซิลิกาพร้อมกัน (Ni\_Alt\_Si) ในระหว่างการเตรียมตัวรองรับซิลิกา และนำมาเปรียบเทียบกับ การเตรียมนิกเกิลลงบนตัวรองรับซิลิกาทรงกลมด้วยวิธีการเคลือบฝู ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดที่เตรียมได้แสดงลักษณะเป็นทรงกลมที่มีพื้นที่ผิวสูงอยู่ในช่วง 357-868 m<sup>2</sup>/g จากผลของ X-ray diffraction และ H<sub>2</sub>-temperature programmed reduction พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีเฟสของนิกเกิลซิลิเกต ทำให้ปฏิสัมพันธ์ระหว่างโลหะนิกเกิลและตัวรองรับซิลิกามีความแข็งแรงมากกว่าการเตรียมด้วยวิธีการเคลือบฝู ซึ่งแสดงเฟสของนิกเกิลออกไซด์ สำหรับอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่ 350 องศาเซลเซียส พบว่า CO<sub>2</sub> conversion มีปริมาณมากไปน้อยเรียงตามลำดับคือ Ni\_Alt\_Si (51%) > Ni1\_Si2 (49%) > Si1\_Ni2 (28%) > Ni/SSP (Imp) (10%) โดยมีค่าการเลือกเกิดไปเป็นมีเทนอยู่ในช่วง 80-95% ประสิทธิภาพที่ดีของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni\_Alt\_Si สัมพันธ์กับการมีความหนาแน่นของอิเล็กตรอนของนิกเกิลบนพื้นผิวที่สูงกว่าและมีความสามารถในการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ที่สูงกว่าจากการวิเคราะห์ผลคุณลักษณะด้วยเครื่องมือ X-ray photoelectron spectroscopy และ CO<sub>2</sub>-temperature program desorption

## Abstract

Nickel-doped spherical silica (SSP) catalysts with ca. 10 wt% Ni were prepared via a sol-gel method using cetyltrimethyl ammonium bromide as the structure directing agent with different loading sequences of Ni and Si sources (Si1\_Ni2, Ni1\_Si2, and Ni\_Alt\_Si). For comparison purposes, the SSP supported Ni catalysts were also prepared by an impregnation method (Ni/SSP (Imp)). All the prepared catalysts showed a spherical shape with high specific surface area (357-868 m<sup>2</sup>/g). The X-ray diffraction and H<sub>2</sub>-temperature programmed reduction results revealed a stronger interaction between Ni and SiO<sub>2</sub> in the form of nickel silicate for all the Ni-doped SSP catalysts except Ni/SSP (imp), in which only NiO species were detected. For the reaction temperature 350 °C, the CO<sub>2</sub> conversion was in the order: Ni\_Alt\_Si (51%) > Ni1\_Si2 (49%) > Si1\_Ni2 (28%) > Ni/SSP (Imp) (10%) with methane selectivity 80-95%. The superior performances of the Ni\_Alt\_Si catalyst were correlated well to the higher electron density of Ni on the surface and higher CO<sub>2</sub> adsorption ability as revealed by the X-ray photoelectron spectroscopy and CO<sub>2</sub>-temperature program desorption results.

## สารบัญเรื่อง

	หน้า
บทนำ	1
วิธีดำเนินการวิจัย	
-การเตรียมตัวรองรับซิติกาทรงกลม	3
-การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SiO <sub>2</sub> ด้วยวิธีโซลเจลแบบมีการดัดแปลงและวิธีการเคลือบฝัง	3
-การทดสอบคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา	3
-การทดสอบปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์เมเทนเนส	4
ผลการวิจัยและการอภิปราย/วิจารณ์ผลการทดลอง	
-การวิเคราะห์ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา	5
-ผลจากการทดสอบในปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์เมเทนเนส	12
สรุปผลการวิจัย	14
เอกสารอ้างอิง	15-
18	

## สารบัญตาราง

หน้า

**Table 1** Physical properties of the Ni/SiO<sub>2</sub> catalysts

6

## สารบัญภาพ

	หน้า
<b>Figure 1.</b> XRD patterns of Ni/SiO <sub>2</sub> catalysts after calcined at 550°C for 6 h.	6
<b>Figure 2.</b> N <sub>2</sub> adsorption isotherms of Ni/SiO <sub>2</sub> catalysts.	7
<b>Figure 3.</b> H <sub>2</sub> -TPR profiles of the Ni/SiO <sub>2</sub> catalysts.	8
<b>Figure 4.</b> SEM images of Ni/SiO <sub>2</sub> catalysts after calcination.	9
<b>Figure 5.</b> TEM images of Ni/SiO <sub>2</sub> catalysts after calcination.	9
<b>Figure 6.</b> XPS spectra of Ni/SiO <sub>2</sub> catalysts after calcination.	10
<b>Figure 7.</b> XPS spectra of Ni/SiO <sub>2</sub> catalysts after reduction.	11
<b>Figure 8.</b> CO <sub>2</sub> conversion and CH <sub>4</sub> selectivity of Ni/SiO <sub>2</sub> catalysts: reduced under H <sub>2</sub> at 500°C 3 h, Catalyst = 0.05 g, WHSV = 36000 cm <sup>3</sup> /g <sub>cat</sub> h	13

## บทนำ

การลดภาวะก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ซึ่งเป็นหนึ่งในก๊าซที่ทำให้เกิดภาวะโลกร้อนเป็นหัวข้อที่ทั่วโลกให้ความสนใจ โดยการลดภาวะนี้ทำได้หลายวิธี เช่น การลดการใช้เชื้อเพลิงฟอสซิล การกักเก็บคาร์บอน การแยกและการเก็บ และการเปลี่ยนก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ไปเป็นสารเคมีที่มีมูลค่าหรือเป็นเชื้อเพลิง ปฏิบัติการคาร์บอนไดออกไซด์เมเทนเนสเป็นวิธีที่ง่ายและทำกันอย่างแพร่หลายในการผลิตเชื้อเพลิงธรรมชาติทดแทน การผลิตเชื้อเพลิงมีเทนธรรมชาติจากก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ถูกพิจารณาเป็นกระบวนการที่สำคัญที่เพิ่มมูลค่าของก๊าซธรรมชาติและก๊าซชีวภาพจากการหมักชีวมวล ปฏิบัติการคาร์บอนไดออกไซด์เมเทนเนสเป็นปฏิบัติการคายความร้อนและถูกจำกัดด้วยจลนพลศาสตร์ ดังนั้นการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยานี้จึงสำคัญและมีการศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆมากมายเช่น Ru, Rh, Pd, Ni, Co, Fe บนตัวรองรับ  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  และ  $\text{ZrO}_2$

ตัวเร่งปฏิกิริยายกเลิกถูกศึกษากันอย่างแพร่หลายเนื่องจากประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาที่สูงและราคาที่ย่อมเยา แต่มักจะเกิดการเสื่อมสภาพบ่อยครั้งเนื่องจากการรวมตัวของอนุภาคนิกเกิลและคาร์บอนที่สะสม จึงมีความพยายามที่จะปรับปรุงประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลเพื่อพัฒนาประสิทธิภาพให้สูงขึ้นและมีความต้านทานต่อการสะสมของคาร์บอน นอกจากนี้ยังพบว่าเกิดการเกิดนิกเกิลซิลิเกตมีประโยชน์ในการแสดงผลของความสอดคล้องกันระหว่างโลหะกับตัวรองรับ การกระจายตัวของโลหะนิกเกิลที่สูงหลังจากทำการรีดักชัน การมีพื้นที่ผิวของตัวรองรับที่สูง ความว่องไวในการทำปฏิกิริยาและการมีเสถียรภาพในปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชัน ช่วยป้องกันการรวมตัวกันของอนุภาคและส่งผลให้เกิดอันตรกิริยาที่แข็งแรงระหว่างโลหะกับตัวรองรับ เมื่อเปรียบเทียบกับนิกเกิลออกไซด์ ซึ่งเป็นตัวแปรหลักในปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์เมเทนเนส นิกเกิลซิลิเกตถูกนำไปใช้ในหลายปฏิกิริยาเช่น deoxygenation of methyl palmitate to alkanes, carbon dioxide reforming of methane, partial oxidation of methane to syngas, hydrogenolysis of 5-hydroxymethyl-2-furylaldehyde to yield furanic fuels และ waste plastics-derived syngas catalytic reaction

นอกจากนั้น Le และคณะ ได้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนซิลิกาด้วยวิธี deposition-precipitation และศึกษาในปฏิกิริยา คาร์บอนมอนนอกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์เมเทนเนส ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้แสดงอันตรกิริยาระหว่างโลหะและตัวรองรับที่แข็งแรงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีการเคลือบฝังแบบเปียก และยังมีกระจายตัวของโลหะนิกเกิลที่สูง เนื่องจากการมีอยู่ของนิกเกิลซิลิเกต ส่งผลให้เกิดประสิทธิภาพในการเร่ง

ปฏิกิริยาที่สูงในทั้งสองปฏิกิริยา นอกจากนี้ Lu และคณะ ได้สังเคราะห์ Ni-grafted SBA-15 ที่มีนิกเกิลไฟโรซิลิกเกตบนพื้นผิวของ SBA-15 ส่งผลให้ CO<sub>2</sub> conversion และการเลือกเกิดไปเป็นมีเทนมีค่าสูงกว่าในนิกเกิลออกไซด์ และมีเสถียรภาพเชิงความร้อนที่สูงในปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์เมเทนเนชัน อันตรกิริยาระหว่างโลหะและตัวรองรับส่งผลถึงประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาและคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้ยังพบว่าซิลิกาทรงกลมสามารถเตรียมได้หลายเทคนิค โดยวิธีโซลเจลถูกนำมาใช้เตรียมซิลิกาทรงกลมที่มีพื้นที่ผิวสูงและสามารถควบคุมขนาดของรูพรุนได้และมีการกระจายตัวของรูพรุนในช่วงแคบ

ในงานนี้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับซิลิกาทรงกลมถูกสังเคราะห์ขึ้นด้วยวิธีโซลเจลแบบมีการดัดแปลง โดยใช้ CTAB เป็นสารโครงสร้าง และลำดับในการไหลของนิกเกิลและซิลิกาที่แตกต่างกัน คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาถูกทดสอบโดยเทคนิคต่างๆ เช่น X-ray diffraction (XRD), N<sub>2</sub> physisorption, atomic absorption spectrophotometer (AAS), H<sub>2</sub>-temperature-programmed reduction (H<sub>2</sub>-TPR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), temperature-programmed desorption of CO<sub>2</sub> (CO<sub>2</sub>-TPD), transmission electron microscopy (TEM) และความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์เมเทนเนชันถูกทดสอบ

### **ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ**

ต้องการความรู้ใหม่เกี่ยวกับการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการไฮโดรจีเนชัน CO<sub>2</sub> ที่มีความเสถียรสูง

## วิธีดำเนินการวิจัย

### การเตรียมตัวรองรับซิลิกาทรงกลม

SSP ถูกเตรียมตามวิธีที่มีการเผยแพร่ในงานวิจัย โดย Tetraethoxysilane (TEOS) ถูกใช้เป็นแหล่งกำเนิดซิลิกาและ CTAB เป็นสารควบคุมโครงสร้าง ตัวรองรับซิลิกาถูกสังเคราะห์ด้วยวิธีโซลเจลด้วยอัตราส่วนโดยโมล ดังนี้: 1TEOS: 0.3CTAB: 11NH<sub>3</sub>: 58ethanol: 114H<sub>2</sub>O เริ่มจากเอทานอลและแอมโมเนียที่เป็นน้ำจะถูกเติมลงในน้ำกลั่น (DI) และทำการปั่นกววนอย่างต่อเนื่องที่อุณหภูมิห้อง จากนั้น CTAB ถูกนำมาละลายลงในสารละลายนี้แล้วทำการปั่นกววนสารละลายเป็นเวลา 15 นาที ตามด้วยการเติม TEOS ชั่งลงไปช้าๆ และปั่นกววนสารละลายต่ออีก 2 ชั่วโมง หลังจากนั้นตะกอนสีขาวจะถูกแยกด้วยการกรองและล้างด้วยน้ำกลั่น ขั้นตอนสุดท้ายคือผงสีขาวถูกนำไปอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลาข้ามคืน และแคลไซต์ในอากาศ (air) ที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมงด้วยอัตราการให้ความร้อน 2 องศาเซลเซียสต่อนาที

### การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SiO<sub>2</sub> ด้วยวิธีโซลเจลแบบมีการตัดแปลงและวิธีการเคลือบฝัง

ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับซิลิกาทรงกลมที่มีปริมาณนิกเกิล 10wt% โดยมวล ถูกเตรียมโดยใช้วิธีโซลเจลแบบมีการตัดแปลงที่มีลำดับการไหลตุนิกเกิลที่แตกต่างกันสามลำดับในระหว่างการสังเคราะห์ซิลิกาทรงกลม ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับซิลิกาทรงกลมถูกสังเคราะห์โดยใช้ขั้นตอนเหมือนกับการเตรียมซิลิกาทรงกลม ยกเว้นการไหลตุนิกเกิลไนเตรตเฮกซะไฮเดรตที่ใช้เป็นแหล่งกำเนิดนิกเกิล ถูกใส่เพิ่มเข้าไปในสารละลายที่มีลำดับดังนี้: โหลด Ni ก่อน TEOS, โหลด Ni และ TEOS พร้อมกัน และโหลด TEOS ก่อนหน้า Ni โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จะถูกเรียกตามลำดับดังนี้ Ni<sub>1</sub>\_Si<sub>2</sub>, Ni\_Alt\_Si และ Si<sub>1</sub>\_Ni<sub>2</sub> สำหรับ Ni/SSP (Imp) ถูกเตรียมด้วยวิธีการแบบเคลือบฝังสำหรับการเปรียบเทียบ โดยตัวรองรับซิลิกาทรงกลมถูกเคลือบฝังด้วยสารละลายนิกเกิลไนเตรต หลังจากนั้นทำการอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียสข้ามคืน และแคลไซต์ที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 6 ชั่วโมงในอากาศ

### การทดสอบคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาถูกทดสอบด้วยหลายเทคนิคดังนี้

- X-ray diffraction (XRD) (Broker D8 advance with CuK $\alpha$  Radiation in the 2 $\theta$  scanning range of 10-90 $^{\circ}$ )
- Atomic absorption spectrophotometer (AAS).



- N<sub>2</sub> adsorption-desorption measurements (Micrometrics ASAP 2020 instrument)
- H<sub>2</sub>-temperature program reduction (H<sub>2</sub>-TPR)
- Transmission electron microscopy (TEM) (JEOL (JEM-2010) at 200 kV)
- X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)
- Temperature-programmed desorption of CO<sub>2</sub> (CO<sub>2</sub>-TPD)
- Scanning electron microscope (SEM)

### การทดสอบปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์เมเทนเซน

ปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์เมเทนเซนถูกทำเครื่องปฏิกรณ์ควอตซ์ภายใต้ความดันบรรยากาศ ก่อนการทดสอบ ตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาถูกรีดด้วยแก๊สไฮโดรเจน ด้วยอัตราการไหล 30 cm<sup>3</sup>ต่อนาที ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จากนั้นสารตั้งต้นถูกนำเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ที่อัตราส่วน H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ที่ 10/1 ด้วยความเร็วของพื้นที่ต่อชั่วโมง น้ำหนัก (WHSV) ที่ 36000 cm<sup>3</sup>/(g cat.h) และไนโตรเจนถูกใช้เป็น internal standard ปฏิกิริยาถูกทำที่ช่วงอุณหภูมิ 350-500 องศาเซลเซียส โดยเพิ่มอุณหภูมิทีละ 50 องศาเซลเซียส และคงที่ที่แต่ละอุณหภูมิเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ทำการวิเคราะห์แก๊สที่เกิดขึ้นโดยใช้แก๊สโครมาโตกราฟีด้วย thermal conductivity detector เพื่อแยก คาร์บอนมอนอกไซด์ คาร์บอนไดออกไซด์ และมีเทน

ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาถูกนำเสนอเป็น CO<sub>2</sub> conversion และการเลือกเกิดเป็นมีเทน ซึ่งมีการคำนวณ

ดังต่อไปนี้:

$$X_{CO_2} (\%) = \frac{CO_{2,in} - CO_{2,out}}{CO_{2,in}} \times 100,$$

$$S_{CH_4} (\%) = \frac{CH_4}{CH_4 + CO} \times 100,$$

where XCO<sub>2</sub> and SCH<sub>4</sub> were CO<sub>2</sub> conversion and CH<sub>4</sub> selectivity, respectively.

## ผลการวิจัยและการอภิปราย/วิจารณ์ผลการทดลอง

### การวิเคราะห์ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา

ผลจากการวิเคราะห์คุณลักษณะจากเครื่องมือ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับซิลิกาทรงกลมที่เตรียมด้วยวิธีโซลเจลแบบมีการเปลี่ยนแปลง (modified sol-gel) และวิธีการแบบเคลือบฝังถูกแสดงในรูปที่หนึ่ง ตัวรองรับซิลิกาแสดงรูปแบบของพีคที่เกิดขึ้นมีลักษณะกว้างเพียงพีคเดียว ซึ่งถูกอธิบายเป็นพีคของซิลิกาแบบอสัณฐาน (amorphous silica) พีคที่ตำแหน่ง  $2\theta = 33.8-36.1^{\circ}$ ,  $60.8^{\circ}$  อธิบายถึงนิกเกิลซิลิเกต ถูกพบในทุกๆ รูปแบบของ XRD สำหรับทุกตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับซิลิกาทรงกลม แต่อย่างไรก็ตาม พีคที่มียอดแหลมที่ตำแหน่ง  $37.2^{\circ}$ ,  $43.3^{\circ}$ ,  $62.9^{\circ}$ ,  $75.4^{\circ}$  และ  $79.4^{\circ}$  อธิบายถึงนิกเกิลออกไซด์ ซึ่งพบในตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีการเคลือบฝัง บ่งบอกว่าวิธีการเตรียมที่แตกต่างกันจะส่งผลต่อการเกิดของสายพันธุ์นิกเกิล (nickel species) การเกิดของนิกเกิลซิลิเกตที่มีความเป็นผลึกต่ำถูกพบในตัวเร่งปฏิกิริยา Ni\_Alt\_Si, Ni1\_Si2, และ Si1\_Ni2 บ่งบอกว่าอนุภาคนิกเกิลที่ไหลตกลงไปโดยตรงในระหว่างการเตรียมตัวรองรับซิลิกาทรงกลมด้วยวิธี modified sol-gel เพื่อไปเกิดเป็นเฟสของนิกเกิลซิลิเกต สำหรับการดูดซับและการคายซับด้วยแก๊สไนโตรเจนของทุกตัวเร่งปฏิกิริยาถูกแสดงในรูปที่สอง ทุกๆตัวเร่งปฏิกิริยาแสดง isotherms ชนิดที่สี่ ในการจัดประเภท IUPAC ที่มี hysteresis loop ชนิด H1 และ H4 โดยชนิด H1 อธิบายถึงโครงสร้างของรูพรุนเป็นรูปทรงกระบอก บ่งบอกว่าการรวมกลุ่มกันหรืออนุภาคทรงกลมมีการจัดเรียงตัวกันที่ค่อนข้างสม่ำเสมอ และชนิด H4 แสดงการมีอยู่ของรูพรุนที่มีลักษณะเป็นแผ่น บ่งบอกว่าเป็นทรงกลมที่มีผนังประกอบด้วยชั้นของ mesoporous silica ต่อมาพื้นที่ผิว เส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนและปริมาตรของรูพรุนของตัวรองรับซิลิกาและตัวเร่งปฏิกิริยา Ni / SiO<sub>2</sub> ถูกแสดงอยู่ในตารางที่หนึ่ง ขนาดของพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเรียงตามลำดับคือ: SSP (1214 m<sup>2</sup> / g) > Si1\_Ni2 (868 m<sup>2</sup> / g) > Ni / SSP (Imp) (801 m<sup>2</sup> / g) > Ni1\_Si2 (417 m<sup>2</sup> / g) > Ni\_Alt\_Si (357 m<sup>2</sup> / g) สามารถสังเกตได้ว่าการไหลโลหะ Ni บนตัวรองรับซิลิกา ทำให้พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาและปริมาตรของรูพรุนมีค่าลดลง ในขณะที่เส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนไม่เปลี่ยนแปลง แสดงว่ารูพรุนของซิลิกาถูกบดบังบางส่วนโดยสปีชีส์นิกเกิล นอกจากนี้ Si1\_Ni2 และ Ni / SSP (Imp) แสดงพื้นที่ผิวที่มีขนาดมากกว่า Ni1\_Si2 และ Ni\_Alt\_Si ผลลัพธ์นี้จะแสดงให้เห็นว่าอนุภาคของนิกเกิลส่วนใหญ่เกิดขึ้นภายในรูพรุนสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา Ni1\_Si2 และ Ni\_Alt\_Si ซึ่งทำให้รูพรุนถูกบดบังและปริมาตรของรูพรุนและค่าพื้นที่ผิวลดลง

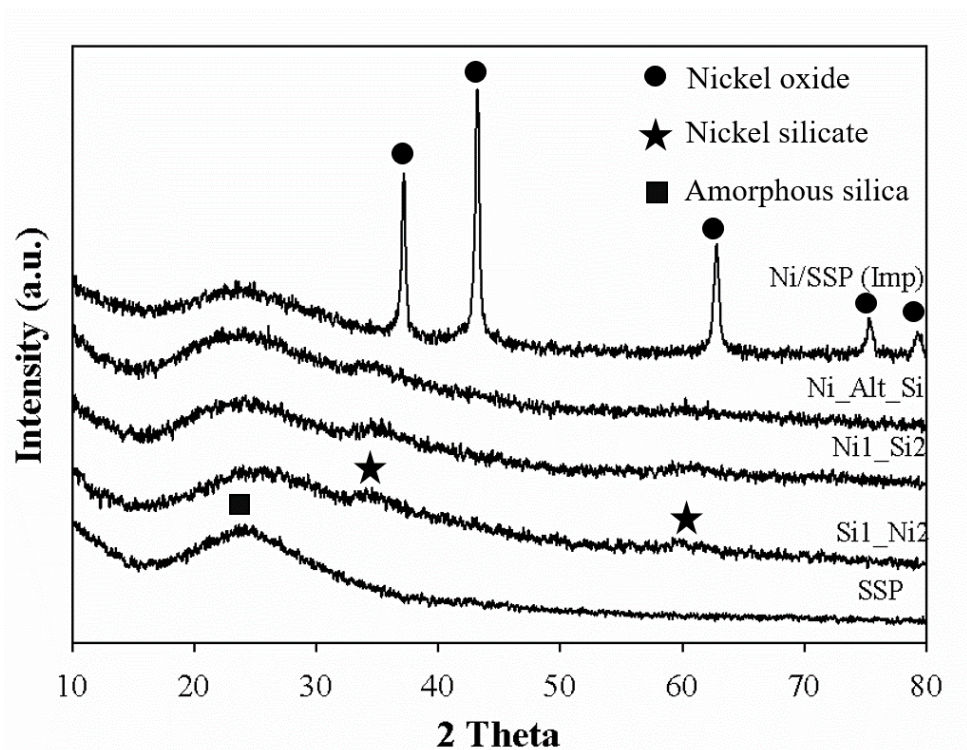


Figure 1. XRD patterns of Ni/SiO<sub>2</sub> catalysts after calcined at 550°C for 6 h.

Table 1 Physical properties of the Ni/SiO<sub>2</sub> catalysts

catalysts	BET surface area (m <sup>2</sup> /g)	Pore volume (cm <sup>3</sup> /g)	Pore diameter (nm)
SSP	1214	1.08	2.01
Ni1_Si2	417	0.33	3.38
Si1_Ni2	868	1.08	3.02
Ni_Alt_Si	357	0.35	3.55
Ni/SSP (Imp)	802	0.64	2.23

\*Pore volume and pore diameter determined from the Barret-Joyner-Halenda (BJH) desorption method.

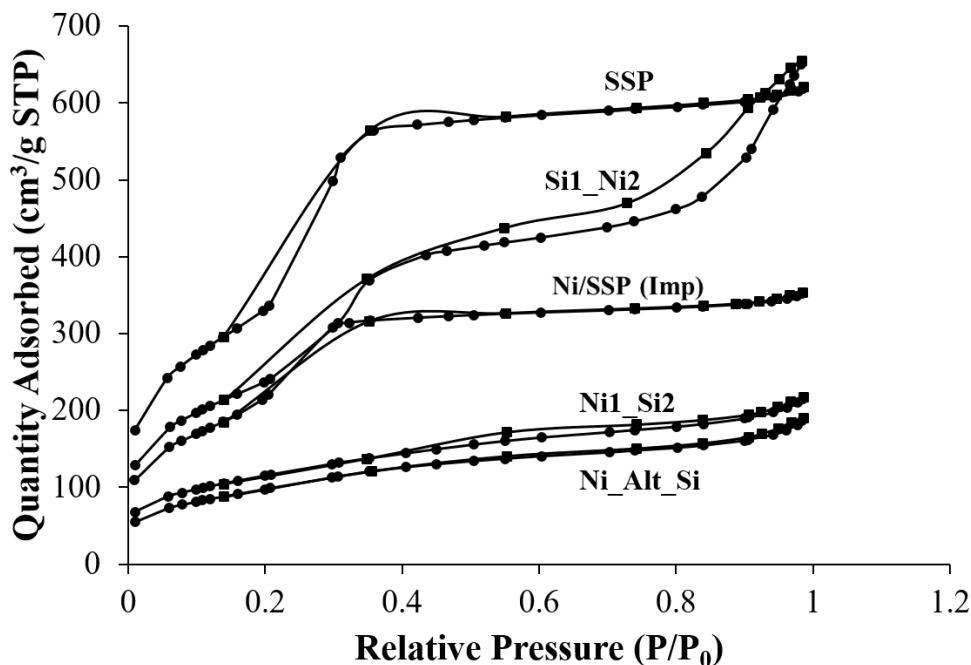


Figure 2.  $N_2$  adsorption isotherms of Ni/SiO<sub>2</sub> catalysts.

$H_2$ -TPR ถูกทดสอบเพื่อสำรวจ reducibility ของตัวเร่งปฏิกิริยาและปฏิกิริยาระหว่างโลหะและตัวรองรับ รูปที่สามแสดงโปรไฟล์ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนซิลิกาทรงกลมที่เตรียมโดยมีลำดับการโหลดนิกเกิลที่ต่างกันและวิธีการแบบเคลือบฝัง โดยพีคที่ต่ำกว่า 500 องศาเซลเซียส อธิบายถึงการ reduction ของนิกเกิลออกไซด์บนตัวรองรับซิลิกา ในขณะที่ช่วงอุณหภูมิสูงประมาณ 500-800 องศาเซลเซียส คือการ reduction ของ  $Ni^{2+}$  ที่อยู่ในนิกเกิลซิลิเกต สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา Ni / SSP (Imp) จะพบสองพีคในโปรไฟล์ของ TPR ซึ่งพีคแรกเกิดที่อุณหภูมิต่ำ (380 องศาเซลเซียส) อธิบายถึงการ reduction ของนิกเกิลออกไซด์และพีคที่สองที่อุณหภูมิที่สูงขึ้นแสดงพีคขนาดเล็ก ๆ ประมาณ 580 องศาเซลเซียส ในทางกลับกันตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีโซลเจลที่ผ่านการดัดแปลง จะพบพีคในช่วง 350-800 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นการ reduction ของนิกเกิลซิลิเกต สามารถสังเกตได้ว่าสปีชีส์นิกเกิลส่วนใหญ่ใน Ni1\_Si2, Si1\_Ni2 และ Ni\_Alt\_Si อยู่ในรูปของนิกเกิลซิลิเกตซึ่งสอดคล้องกับผลจากการทดสอบด้วยเทคนิค XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกเผา (calcination) นอกจากนี้พีคของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีโซลเจลที่มีการดัดแปลงจะมีการเลื่อนไปที่อุณหภูมิสูงขึ้นเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีการเคลือบฝัง จากผลนี้แสดงให้เห็นว่าการทำงานร่วมกันระหว่างอนุภาคนิกเกิลและตัวรองรับซิลิกา มีความแข็งแรงมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีการเคลือบฝัง

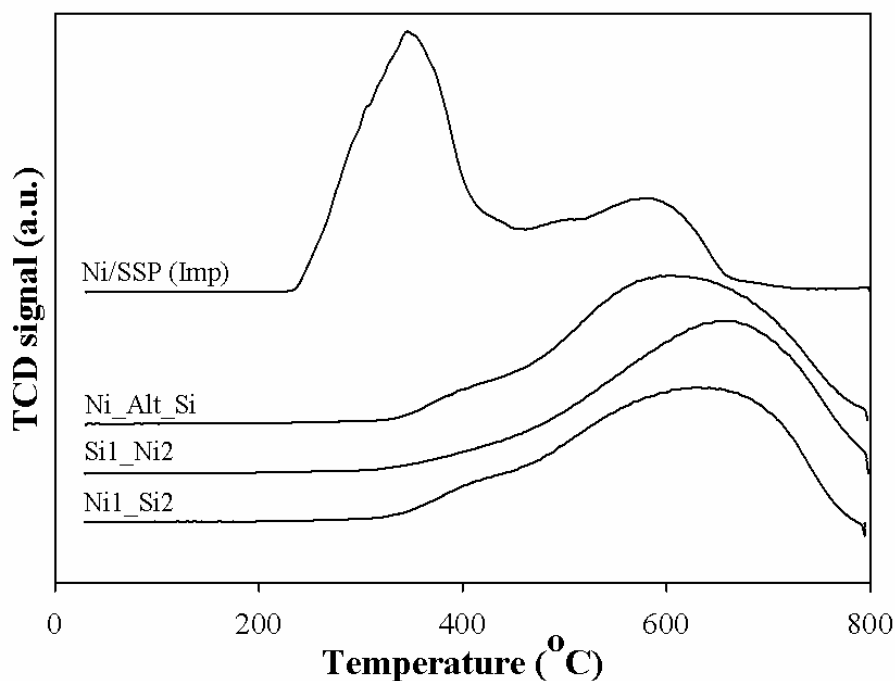


Figure 3. H<sub>2</sub>-TPR profiles of the Ni/SiO<sub>2</sub> catalysts.

การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM และ TEM บนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับซิลิกาทรงกลมถูกแสดงในรูปที่สี่ และทำตามลำดับ ภาพ SEM แสดงให้เห็นว่าตัวรองรับซิลิกา และตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับซิลิกาแสดงรูปร่างเป็นทรงกลมที่มีขนาด 350-600 นาโนเมตร พื้นผิวของอนุภาคซิลิกาทรงกลมนั้นค่อนข้างราบเรียบและมีความขรุขระหลังจากทำการโหลดนิกเกิล จากนั้นใช้การวิเคราะห์ TEM เพื่อยืนยันผลที่ได้จากภาพ SEM ว่าอนุภาคมีรูปร่างเป็นทรงกลม และเมื่อทำการโหลดนิกเกิลจะพบว่าตัวรองรับซิลิกาถูกปกคลุมด้วยชั้นของนิกเกิลซิลิเกตโดยแสดงสัญญาณวิทยาเป็นแบบเส้นใย และจากผลของ BET พบว่า Si1\_Ni2 มีอนุภาคนิกเกิลส่วนใหญ่อยู่บนพื้นผิวดังนั้นจึงพบชั้นของนิกเกิลซิลิเกตที่ชัดเจน เมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา Ni1\_Si2 และ Ni\_Alt\_Si ในกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยาการที่เตรียมด้วยวิธีการเคลือบฝ้งพบว่าการรวมตัวกันของอนุภาคนิกเกิลขนาดใหญ่บนพื้นผิวด้านนอกของตัวรองรับซิลิกา ทำให้รูพรุนบางส่วนถูกบดบังส่งผลให้ทำให้ปริมาตรของรูพรุนมีขนาดต่ำกว่าตัวรองรับซิลิกา นอกจากนี้ Si1\_Ni2 แสดงพื้นที่ผิวและปริมาตรของรูพรุนที่สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีแบบเคลือบฝ้ง เนื่องจากการมีอยู่ของโครงสร้างที่เป็นชั้นของนิกเกิลซิลิเกต

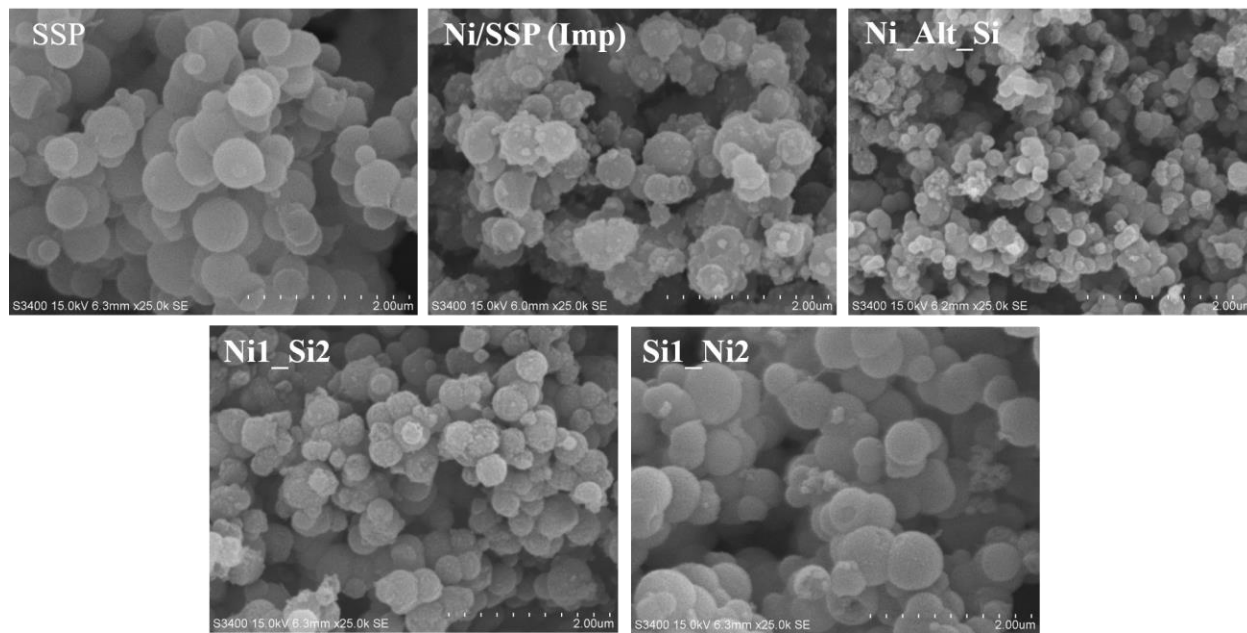


Figure 4. SEM images of Ni/SiO<sub>2</sub> catalysts after calcination.

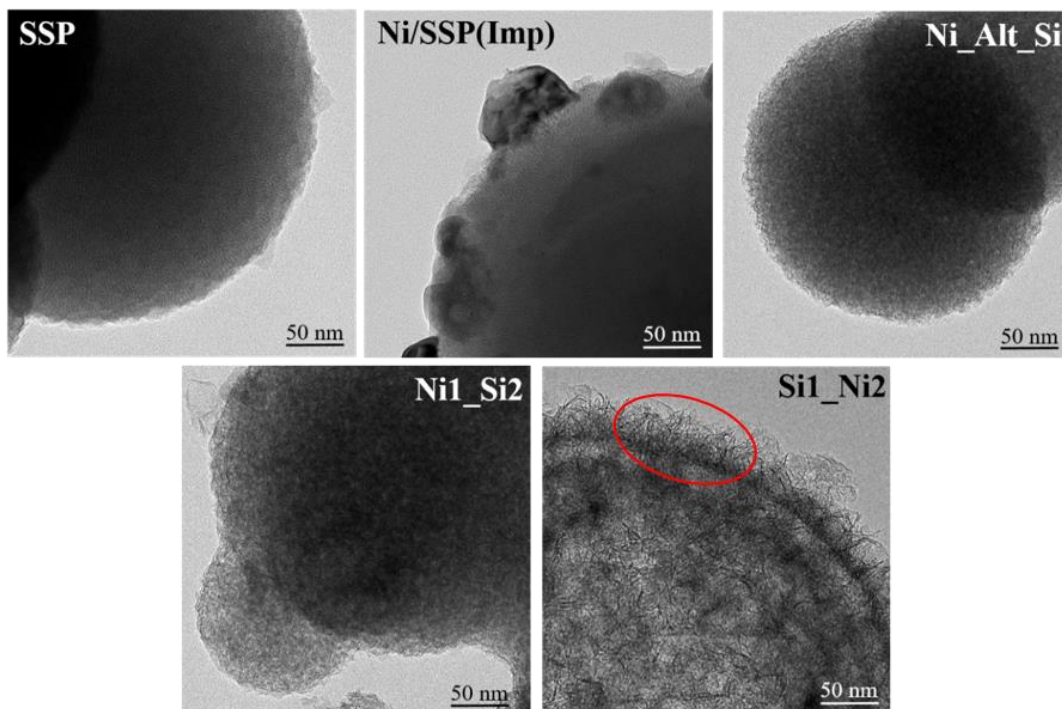


Figure 5. TEM images of Ni/SiO<sub>2</sub> catalysts after calcination.

การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XPS ถูกทดสอบเพื่อสำรวจสถานะทางเคมีและองค์ประกอบบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา รูปที่หกแสดง XPS spectra ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับซิลิกาทรานกลมหลังจากการแคลไซด์ สำหรับ XPS spectra ของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SSP (Imp) พบว่ามีพลังงานยึดเหนี่ยว (binding energy) ของ  $Ni2p_{3/2}$  อยู่ที่ประมาณ 857 eV ซึ่งอธิบายถึงนิกเกิลออกไซด์ ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni1\_Si2, Ni\_Alt\_Si และ Si1\_Ni2 แสดง  $Ni2p_{3/2}$  ที่ 858.7 eV ซึ่งคือ  $Ni^{2+}$  ในนิกเกิลซิลิเกต สอดคล้องกับผลการทดสอบด้วย XRD ที่ไม่พบนิกเกิลออกไซด์ในตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีโซลเจลแบบมีการดัดแปลงหลังจากทำการแคลไซด์ นอกจากนี้ยังทำการวิเคราะห์ XPS บนตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SiO<sub>2</sub> ที่ทำการรีดักชันที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีโซลเจลแบบมีการดัดแปลงจะพบพีคที่มีลักษณะกว้างของ  $Ni2p_{3/2}$  ที่ประมาณ 852-859 eV ถูกอธิบายเป็นโลหะนิกเกิล ที่เกิดคู่กับนิกเกิลซิลิเกต จากผลของ TPR ที่พบว่าปฏิสัมพันธ์ระหว่างนิกเกิลและตัวรองรับซิลิกาที่มีความแข็งแรงในรูปของนิกเกิลซิลิเกตส่งผลให้มีการรีดักชันของนิกเกิลซิลิเกตไปเป็นโลหะนิกเกิลได้บางส่วนเมื่อทำการรีดักชันที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส อย่างไรก็ตามผลของ XPS แสดงให้เห็นว่าพีคที่แสดงถึง Ni2p สำหรับ Ni1\_Si2 และ Ni\_Alt\_Si มีการเลื่อนไปที่พลังงานยึดเหนี่ยวที่ต่ำกว่าของตัวเร่งปฏิกิริยา Si1\_Ni2 ซึ่งบ่งบอกถึงความหนาแน่นของอิเล็กตรอนของนิกเกิลใน Ni1\_Si2 และ Ni\_Alt\_Si มีค่ามากกว่า

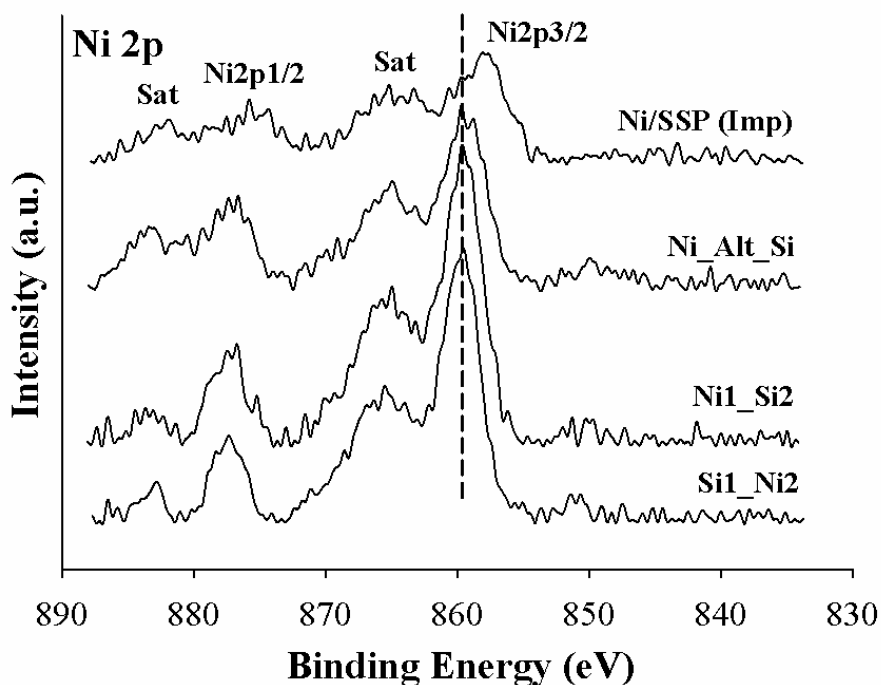


Figure 6. XPS spectra of Ni/SiO<sub>2</sub> catalysts after calcination.

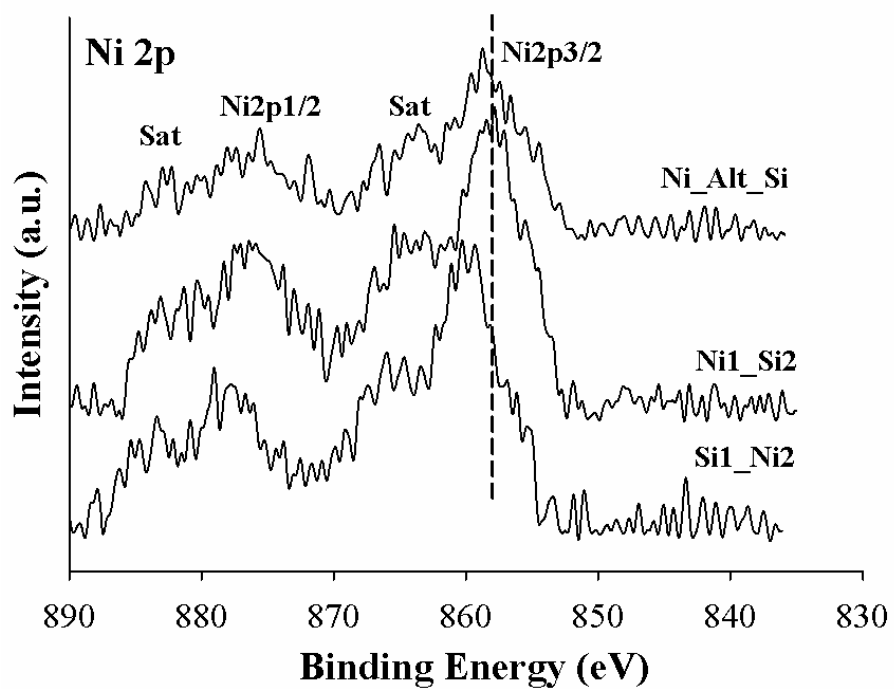


Figure 7. XPS spectra of Ni/SiO<sub>2</sub> catalysts after reduction.



## ผลจากการทดสอบในปฏิริยาคาร์บอนไดออกไซด์เมเทนเนชัน

การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิริยาที่เตรียมถูกทดสอบในปฏิริยาคาร์บอนไดออกไซด์เมเทนเนชัน รูปที่ 1 แสดง  $\text{CO}_2$  conversion และการเลือกเกิดไปเป็นมีเทนบนตัวเร่งปฏิริยานิกเกิลบนตัวรองรับซิลิกาทรงกลมที่มี WHSV อยู่ที่  $36000 \text{ cm}^3/\text{g}\cdot\text{h}$  ในช่วงอุณหภูมิ 350-500 องศาเซลเซียส เป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิในการทำปฏิริยา ตัวเร่งปฏิริยาถูกรีดักชันด้วยแก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลาสามชั่วโมงก่อนที่จะเริ่มปฏิริยา  $\text{CO}_2$  conversion ของตัวเร่งปฏิริยาทั้งหมดมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิของการทำปฏิริยาเพิ่มขึ้น และมีค่าคงที่เมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิริยาอยู่ที่ประมาณ 500 องศาเซลเซียส และที่อุณหภูมิในการทำปฏิริยา 350 องศาเซลเซียส พบว่าค่า  $\text{CO}_2$  conversion เพิ่มขึ้นตามลำดับ: Ni\_Alt\_Si ( $\sim 51\%$ ) > Ni1\_Si2 ( $\sim 49\%$ ) > Si1\_Ni2 ( $\sim 30\%$ ) > Ni / SSP (Imp) ( $\sim 10\%$ ) โดยมีค่าการเลือกเกิดไปเป็นมีเทน 80- 95% แม้จะมีพื้นที่ผิวที่ต่ำกว่าตัวเร่งปฏิริยาที่มีการเตรียมด้วยวิธีแบบเคลือบฝัง แต่ตัวเร่งปฏิริยานิกเกิลซิลิเกตทั้งหมดก็แสดงให้เห็นถึงประสิทธิภาพที่เหนือกว่าในปฏิริยาคาร์บอนไดออกไซด์เมเทนเนชัน ก่อนที่จะเริ่มปฏิริยา ตัวเร่งปฏิริยาจะถูกรีดักชันที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสด้วยแก๊สไฮโดรเจนซึ่งทำให้นิกเกิลซิลิเกตถูกรีดักชันไปเป็นโลหะนิกเกิลได้บางส่วน สอดคล้องกับผลจาก TPR และ XPS นอกจากนี้การมีอยู่ของโลหะนิกเกิลและนิกเกิลซิลิเกตบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิริยาจะส่งผลต่อประสิทธิภาพในการเร่งปฏิริยาของตัวเร่งปฏิริยา ในขณะเดียวกัน นิกเกิลซิลิเกตอาจผลิตโลหะนิกเกิลที่มีการกระจายตัวของนิกเกิลที่สูงหลังจากทำการรีดักชันและปรับปรุงเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิริยา ในท่ามกลางตัวเร่งปฏิริยานิกเกิลซิลิเกต พบว่า Ni1\_Si2 และ Ni\_Alt\_Si แสดงค่า  $\text{CO}_2$  conversion ที่สูงในทุกๆอุณหภูมิในการทำปฏิริยา ที่มีการเลือกเกิดไปเป็นมีเทนที่สูง (90-95%) และประสิทธิภาพในการทำปฏิริยาที่ดีที่สุดถูกบนตัวเร่งปฏิริยา Ni\_Alt\_Si ซึ่งถูกอธิบายว่าความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่สูงของนิกเกิลบนพื้นผิวรวมทั้งความสามารถในการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่สูงบนตัวเร่งปฏิริยา Ni1\_Si2 และ Ni\_Alt\_Si เป็นสิ่งสำคัญสำหรับการเร่งปฏิริยาในปฏิริยาคาร์บอนไดออกไซด์เมเทนเนชัน ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าตัวเร่งปฏิริยาที่เตรียมด้วยวิธีโซลเจลแบบมีการดัดแปลงโดยมีการโหลดนิกเกิลลงไปพร้อมกับการเติมซิลิกาเข้าไปในระหว่างการเตรียมซิลิกาทรงกลมเป็นวิธีการเตรียมที่มีประโยชน์สำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิริยานิกเกิลบนตัวรองรับซิลิกาที่มีความว่องไวและมีเสถียรภาพสำหรับปฏิริยาคาร์บอนไดออกไซด์เมเทนเนชัน

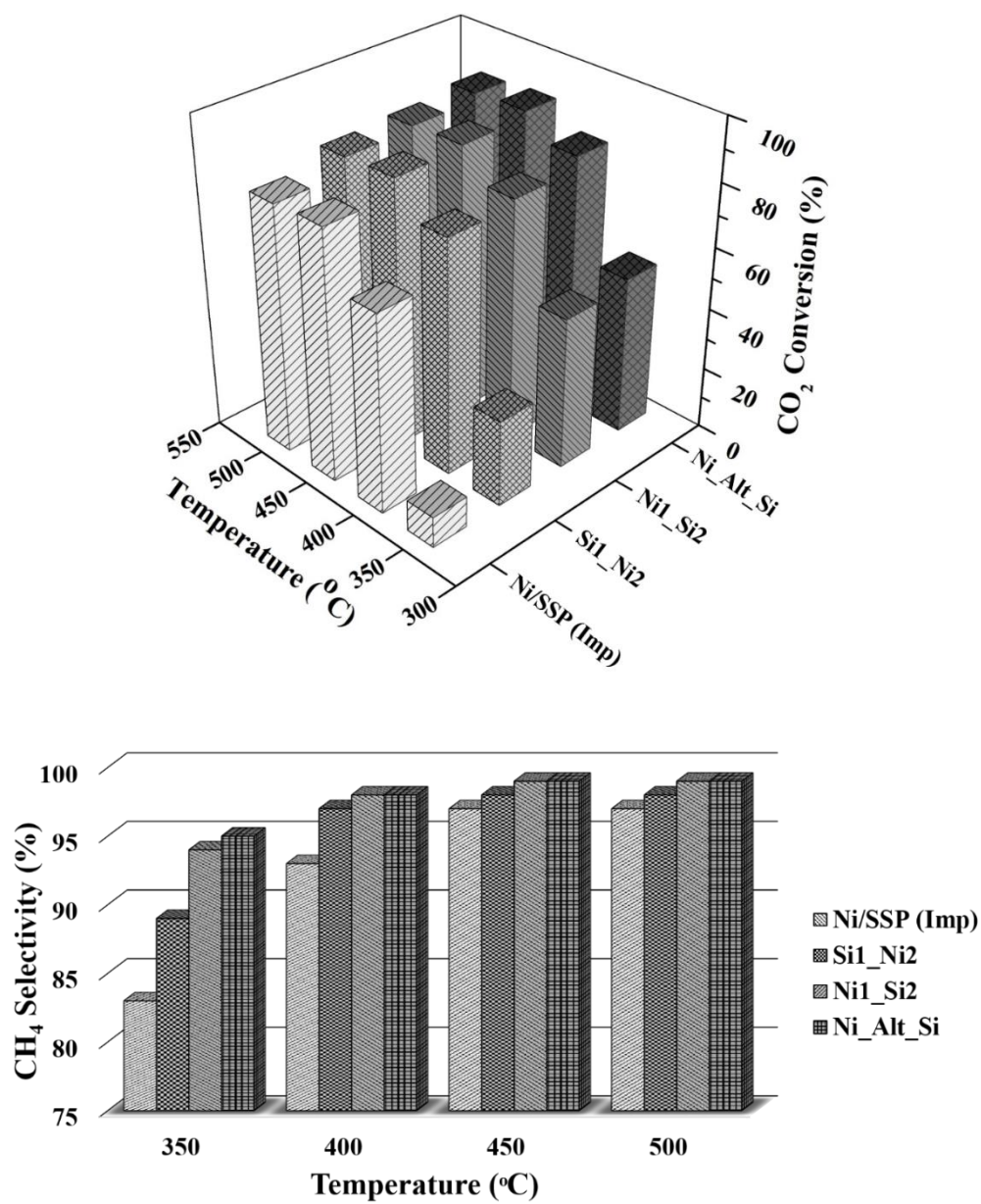


Figure 9. CO<sub>2</sub> conversion and CH<sub>4</sub> selectivity of Ni/SiO<sub>2</sub> catalysts: reduced under H<sub>2</sub> at 500°C 3 h,

Catalyst = 0.05 g, WHSV = 36000 cm<sup>3</sup>/g<sub>cat</sub>h

## สรุปผลการวิจัย

ปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์เมเทนเช่นได้ถูกศึกษาโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับซิลิกาทรงกลมที่มีลำดับในการไหลดนิกเกิลที่แตกต่างกัน ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกเตรียมแสดงคุณสมบัติที่โดดเด่นด้วยรูปทรงทรงกลมและมีพื้นที่ผิวที่สูง ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่ถูกเตรียมด้วยวิธีโซลเจลที่มีการดัดแปลงคือการไหลดนิกเกิลลงไปโดยตรงในระหว่างการเตรียมตัวรองรับซิลิกา ส่งผลให้เกิดอันตรกิริยาที่แข็งแรงระหว่างนิกเกิลและซิลิกาในรูปแบบของนิกเกิลซิลิเกต นำไปสู่ประสิทธิภาพที่ดีกว่านิกเกิลออกไซด์บนตัวรองรับซิลิกาที่ถูกเตรียมด้วยวิธีแบบเคลือบฝัง ในปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์เมเทนเช่น การไหลดนิกเกิลและซิลิกาลงไปพร้อมกันในระหว่างการเตรียมซิลิกาทรงกลมส่งผลให้เกิดความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์เมเทนเช่น และมีการเลือกเกิดไปเป็นมีเทนสูงที่สุด เนื่องจากความหนาแน่นของอิเล็กตรอนของนิกเกิลบนพื้นผิวและความสามารถในการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่สูง

### เอกสารอ้างอิง

- [1] W. Zhen, B. Li, G. Lu, J. Ma, Enhancing catalytic activity and stability for CO<sub>2</sub> methanation on Ni–Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> via modulating impregnation sequence and controlling surface active species, RSC Adv., 4 (2014) 16472-16479.
- [2] J. Díez-Ramírez, P. Sánchez, V. Kyriakou, S. Zafeiratos, G.E. Marnellos, M. Konsolakis, F. Dorado, Effect of support nature on the cobalt-catalyzed CO<sub>2</sub> hydrogenation, Journal of CO<sub>2</sub> Utilization, 21 (2017) 562-571.
- [3] H. Liu, X. Zou, X. Wang, X. Lu, W. Ding, Effect of CeO<sub>2</sub> addition on Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for methanation of carbon dioxide with hydrogen, Journal of Natural Gas Chemistry, 21 (2012) 703-707.
- [4] T.A. Le, J.K. Kang, E.D. Park, CO and CO<sub>2</sub> Methanation Over Ni/SiC and Ni/SiO<sub>2</sub> Catalysts, Top. Catal., 61 (2018) 1537-1544.
- [5] C. Swalus, M. Jacquemin, C. Poleunis, P. Bertrand, P. Ruiz, CO<sub>2</sub> methanation on Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst at low temperature: “In situ” supply of hydrogen by Ni/activated carbon catalyst, Appl. Catal., B, 125 (2012) 41-50.
- [6] M. Mihet, M.D. Lazar, Methanation of CO<sub>2</sub> on Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Influence of Pt, Pd or Rh promotion, Catal. Today, 306 (2018) 294-299.
- [7] D. Pandey, G. Deo, Promotional effects in alumina and silica supported bimetallic Ni–Fe catalysts during CO<sub>2</sub> hydrogenation, J. Mol. Catal. A: Chem, 382 (2014) 23-30.

- [8] X. Guo, A. Traitangwong, M. Hu, C. Zuo, V. Meeyoo, Z. Peng, C. Li, Carbon Dioxide Methanation over Nickel-Based Catalysts Supported on Various Mesoporous Material, *Energy Fuels*, 32 (2018) 3681-3689.
- [9] T.A. Le, M.S. Kim, S.H. Lee, T.W. Kim, E.D. Park, CO and CO<sub>2</sub> methanation over supported Ni catalysts, *Catal. Today*, 293-294 (2017) 89-96.
- [10] J. Ashok, M.L. Ang, S. Kawi, Enhanced activity of CO<sub>2</sub> methanation over Ni/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalysts: Influence of preparation methods, *Catal. Today*, 281 (2017) 304-311.
- [11] U.P.M. Ashik, W. Daud, Nanonickel catalyst reinforced with silicate for methane decomposition to produce hydrogen and nanocarbon: Synthesis by co-precipitation cum modified Stöber method, *RSC Adv.*, 5 (2015).
- [12] M. Yang, H. Wu, H. Wu, C. Huang, W. Weng, M. Chen, H. Wan, Preparation and characterization of a highly dispersed and stable Ni catalyst with a microporous nanosilica support, *RSC Adv.*, 6 (2016) 81237-81244.
- [13] L. Yan, X. Liu, J. Deng, Y. Fu, Molybdenum modified nickel phyllosilicates as a high performance bifunctional catalyst for deoxygenation of methyl palmitate to alkanes under mild conditions, *Green Chem.*, 19 (2017) 4600-4609.
- [14] U. Oemar, Y. Kathiraser, L. Mo, X.K. Ho, S. Kawi, CO<sub>2</sub> reforming of methane over highly active La-promoted Ni supported on SBA-15 catalysts: mechanism and kinetic modelling, *Catalysis Science & Technology*, 6 (2016) 1173-1186.

- [15] X. Kong, Y. Zhu, H. Zheng, X. Li, Y. Zhu, Y.-W. Li, Ni Nanoparticles Inlaid Nickel Phyllosilicate as a Metal–Acid Bifunctional Catalyst for Low-Temperature Hydrogenolysis Reactions, *ACS Catal.*, 5 (2015) 5914-5920.
- [16] R.-X. Yang, L.-R. Xu, S.-L. Wu, K.-H. Chuang, M.-Y. Wey, Ni/SiO<sub>2</sub> core–shell catalysts for catalytic hydrogen production from waste plastics-derived syngas, *Int. J. Hydrogen Energy*, 42 (2017) 11239-11251.
- [17] B. Lu, Y. Ju, T. Abe, K. Kawamoto, Grafting Ni particles onto SBA-15, and their enhanced performance for CO<sub>2</sub> methanation, *RSC Adv.*, 5 (2015) 56444-56454.
- [18] S. Liu, P. Cool, O. Collart, P. Van Der Voort, E.F. Vansant, O.I. Lebedev, G. Van Tendeloo, M. Jiang, The Influence of the Alcohol Concentration on the Structural Ordering of Mesoporous Silica: Cosurfactant versus Cosolvent, *The Journal of Physical Chemistry B*, 107 (2003) 10405-10411.
- [19] X. Lv, L. Zhang, F. Xing, H. Lin, Controlled synthesis of monodispersed mesoporous silica nanoparticles: Particle size tuning and formation mechanism investigation, *Microporous Mesoporous Mater.*, 225 (2016) 238-244.
- [20] B.-H. Chen, W. Liu, A. Li, Y.-J. Liu, Z.-S. Chao, A simple and convenient approach for preparing core–shell-like silica@nickel species nanoparticles: highly efficient and stable catalyst for the dehydrogenation of 1,2-cyclohexanediol to catechol, *Dalton Trans.*, 44 (2015) 1023-1038.

- [21] K.S.W. Sing, Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984), *Pure Appl. Chem.*, 1985, pp. 603.
- [22] P. Zhang, *Adsorption and Desorption Isotherms* (2016).
- [23] A.J. Majewski, J. Wood, W. Bujalski, Nickel–silica core@shell catalyst for methane reforming, *Int. J. Hydrogen Energy*, 38 (2013) 14531-14541.
- [24] C. Zhang, H. Yue, Z. Huang, S. Li, G. Wu, X. Ma, J. Gong, Hydrogen Production via Steam Reforming of Ethanol on Phyllosilicate-Derived Ni/SiO<sub>2</sub>: Enhanced Metal–Support Interaction and Catalytic Stability, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 1 (2013) 161-173.
- [25] H. Ando, Effect of Metal Additives on the Hydrogenation of Carbon Dioxide over Nickel Catalyst Prepared by Sol-gel Method, *Energy Procedia*, 34 (2013) 517-523.
- [26] Y. Wu, G. Chang, Y. Zhao, Y. Zhang, Preparation of hollow nickel silicate nanospheres for separation of His-tagged proteins, *Dalton Trans.*, 43 (2014) 779-783.
- [27] X. Zhang, W.-j. Sun, W. Chu, Effect of glow discharge plasma treatment on the performance of Ni/SiO<sub>2</sub> catalyst in CO<sub>2</sub> methanation, *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 41 (2013) 96-101.

### 3. ประวัตินักวิจัยและคณะ พร้อมหน่วยงานสังกัด

#### 3.1 หัวหน้าโครงการ

- ชื่อ - นามสกุล (ภาษาไทย) นายปิยะสาร ประเสริฐธรรม ยศ ศาสตราจารย์ ดร.  
ชื่อ - นามสกุล (ภาษาอังกฤษ) Mr. Piyasan Praserttham
- เลขหมายบัตรประจำตัวประชาชน 3101800378401
- ตำแหน่งปัจจุบัน ศาสตราจารย์
- หน่วยงานและสถานที่ติดต่อได้สะดวก ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย โทรศัพท์: 02-2186861 โทรศัพท์เคลื่อนที่ : 081-7725802 โทรสาร: 02-2186769 e-mail: Piyasan.p@chula.ac.th
- ประวัติการศึกษาต้องระบุสถาบันการศึกษา สาขาวิชาและปีที่จบการศึกษา

คุณวุฒิ	สาขา	ปี	สถาบันและประเทศ
ปริญญาเอก*	เคมีอุตสาหกรรม	2522	Institute National Science Applied France (I.N.S.A.) ตูลูส, ฝรั่งเศส
ปริญญาโท	วิศวกรรมเคมี	2519	Polytechnic Institute of New York (P.I.N.Y.) นิวยอร์ก, สหรัฐอเมริกา
ปริญญาตรี	วิศวกรรมเคมี	2517	คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

- สาขาวิชาการที่มีความชำนาญพิเศษ (แตกต่างจากวุฒิการศึกษา) ระบุสาขาวิชาการ ศาสตราจารย์ที่เกี่ยวข้องกับตัวเร่งปฏิกิริยา
- ประสบการณ์ที่เกี่ยวข้องกับการบริหารงานวิจัยทั้งภายในและภายนอกประเทศ (โดยระบุสถานภาพในการทำการวิจัยว่าเป็นผู้อำนวยการแผนงานวิจัย หัวหน้าโครงการวิจัย หรือ ผู้ร่วมวิจัยในแต่ละข้อเสนอการวิจัย)

- งบของรัฐ (จุฬาฯ)



- งบประมาณ (SCG)
- งบทุน The EU Commission ภายใต้โครงการ Seventh Framework Programme (มาเลเซีย)

## 8. งานวิจัย

- 8.1. การพัฒนาความรู้พื้นฐานด้านตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อใช้ในการออกแบบตัวเร่งปฏิกิริยา ที่ใช้ในอุตสาหกรรมปิโตรเคมี โดยโครงการวิจัยได้รับเงินสนับสนุนจากแหล่งทุน กองทุนรัชดาภิเษกสมโภช จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ระยะเวลาโครงการวิจัย 1 ปี เริ่มตั้งแต่ พฤศจิกายน 2558 – ตุลาคม 2559
- 8.2. วัสดุคอมพอสิตขนาดนาโนเมตร สำหรับการย่อยสลายมลพิษด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้แสงช่วย โดยโครงการวิจัยได้รับเงินสนับสนุนจาก The EU Commission ภายใต้โครงการ Seventh Framework Programme ระยะเวลาโครงการวิจัย 4 ปี เริ่มตั้งแต่ ธันวาคม 2555 - พฤศจิกายน 2558
- 8.3. การกำจัด H<sub>2</sub>S ออกจากไบโอแก๊สโดยตัวเร่งปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดเล็กเพื่อใช้กับเครื่องยนต์สันดาปภายใน โดยโครงการวิจัยได้รับเงินสนับสนุนจากแหล่งทุน กองทุนรัชดาภิเษกสมโภช จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ระยะเวลาโครงการวิจัย 1 ปี เริ่มตั้งแต่ มิถุนายน 2559 – พฤษภาคม 2560
- 8.4. ชื่อโครงการวิจัย การประยุกต์ใช้แผ่นฟิล์ม นาโนไททาเนียม ในการบำบัดน้ำเสีย อากาศเสีย และฆ่าเชื้อโรค โดยโครงการวิจัยได้รับเงินสนับสนุนจากแหล่งทุน กองทุนรัชดาภิเษกสมโภช จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ระยะเวลาโครงการวิจัย 1 ปี เริ่มตั้งแต่ กันยายน 2559 – สิงหาคม 2560 สถานภาพในการทำวิจัย หัวหน้าโครงการ
- 8.5. ชื่อโครงการวิจัย การเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ให้เป็นแก๊สเชื้อเพลิงโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมที่เคลือบบนแผ่นฟิล์มพลาสติก โดยอาศัยแสงช่วย โดยโครงการวิจัยได้รับเงินสนับสนุนจากแหล่งทุน จากกองทุนวิจัยมหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ภายใต้โครงการเครือข่ายพันธมิตรมหาวิทยาลัยเพื่อการวิจัย ระยะเวลาโครงการวิจัย 1 ปี เริ่มตั้งแต่ กรกฎาคม 2560 – มิถุนายน 2561 สถานภาพในการทำวิจัย หัวหน้าโครงการ
- 8.6. ชื่อโครงการวิจัย ศึกษาและสร้างนวัตกรรมเทคโนโลยีฐานด้านตัวเร่งปฏิกิริยาและวิศวกรรมปฏิกิริยาเคมีสำหรับอุตสาหกรรมไบโอดีเซล อุตสาหกรรมเอทานอล และอุตสาหกรรมที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อการ

พัฒนาอุตสาหกรรมอย่างยั่งยืน (CAT-REAC Industrial Project) โดยโครงการวิจัยได้รับเงินสนับสนุนจากแหล่งทุน สำนักงานสนับสนุนการวิจัย (สกว.) ระยะเวลาโครงการวิจัย 3 ปี เริ่มตั้งแต่ 2560-2563 สถานภาพในการทำวิจัย หัวหน้าโครงการ

8.7 ชื่อโครงการเทคโนโลยีตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปิโตรเคมี โดยโครงการวิจัยได้รับเงินสนับสนุนจากแหล่งทุน บริษัทเอสซีจี เคมิคอลส์ จำกัด ระยะเวลาโครงการวิจัย เริ่มตั้งแต่ 6 ปี 2558-2563 สถานภาพในการทำวิจัย หัวหน้าโครงการ

#### 8. สิทธิบัตร

1. สิทธิบัตรสหรัฐอเมริกา เลขที่ 5,849,662 December 15, 1998 เรื่อง “Catalyst comprising of element from group 1B and V111B activated by oxygen and/or oxygen containing compound”.
2. ยื่นขอสิทธิบัตรประเทศไทย เรื่อง กรรมวิธีการฟื้นฟูสภาพแคตาไลติกคอนเวอร์เตอร์ที่ใช้งานแล้ว
9. ผลงานวิจัยที่ตีพิมพ์ในวารสารต่างประเทศ 367 บทความ

### 3.1 นักวิจัย

- ชื่อ-นามสกุล (ภาษาไทย) น.ส. จุงใจ ปั้นประณต  
(ภาษาอังกฤษ) Ms. Joongjai Panpranot  
ตำแหน่งปัจจุบัน ศาสตราจารย์  
สถานที่ทำงาน ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
กรุงเทพ 10330  
โทรศัพท์ : 02-2186859 โทรสาร : 02-2186877 E-mail : [Joongjai.P@eng.chula.ac.th](mailto:Joongjai.P@eng.chula.ac.th)
- ประวัติการศึกษา

คุณวุฒิ	สาขา	ปี	สถาบันและประเทศ
ปริญญาเอก*(Ph.D.)	วิศวกรรมเคมี	2545	Clemson University, USA
ปริญญาโท*(M.S.)	วิศวกรรมเคมี	2541	West Virginia University, USA
ปริญญาตรี(วท.บ.)	วิศวกรรมเคมี	2538	จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

### 3. สาขาวิชาการที่เกี่ยวข้อง

ปฏิกิริยาตัวเร่งแบบวิวิธพันธ์ (Heterogeneous Catalysis), จลนพลศาสตร์ในปฏิกิริยาตัวเร่ง (Catalytic Reaction Kinetics)

- ผลงานวิจัยที่ตีพิมพ์ในระดับนานาชาติ 105 บทความ

### 3.2 นักวิจัย

1. ชื่อ-นามสกุล (ภาษาไทย) นางสาวศศิธร คูหาอุดมลาภ

(ภาษาอังกฤษ) Miss Sasithorn Kuhaudomlap

ตำแหน่งปัจจุบัน นักศึกษาปริญญาเอก

สถานศึกษา จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

โทรศัพท์: 087-1679349

E-mail: [sasithorn\\_puma123@hotmail.com](mailto:sasithorn_puma123@hotmail.com)

2. ประวัติการศึกษา

คุณวุฒิ	สาขา	สถาบันและประเทศ
ปริญญาตรี	วิศวกรรมเคมี	จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปริญญาโท	วิศวกรรมเคมี	จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## Highly active and stable Ni-incorporated spherical silica catalysts for CO<sub>2</sub> methanation

*Sasithorn Kuhaudomlap<sup>1</sup>, Piyasan Prasertdam<sup>1</sup>, Masayuki Shirai<sup>2</sup>, and Joongjai Panpranot<sup>1,\*</sup>*

<sup>1</sup>Center of Excellence on Catalysis and Catalytic Reaction, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Chulalongkorn University, Bangkok, 10330 Thailand

<sup>2</sup>Department of Chemistry and Biological Sciences, Faculty of Science and Engineering, Iwate University, Morioka, Iwate, 020-8551 Japan

**Date:** February 18, 2019

**Submitted to:** Catalysis Today (special issue: Proceedings of CCE-2019)

---

\* To whom correspondence should be addressed.

Tel. 66-22186869 Fax. 66-2218-6877 E-mail: [joongjai.p@chula.ac.th](mailto:joongjai.p@chula.ac.th) (J. Panpranot)

## Abstract

Nickel-doped spherical silica (SSP) catalysts with ca. 10 wt% Ni were prepared via a sol-gel method using cetyltrimethyl ammonium bromide as the structure directing agent with different loading sequences of Ni and Si sources (Si1\_Ni2, Ni1\_Si2, and Ni\_Alt\_Si). For comparison purposes, the SSP supported Ni catalysts were also prepared by an impregnation method (Ni/SSP (Imp)). All the prepared catalysts showed a spherical shape with high specific surface area (357-868 m<sup>2</sup>/g). The X-ray diffraction and H<sub>2</sub>-temperature programmed reduction results revealed a stronger interaction between Ni and SiO<sub>2</sub> in the form of nickel silicate for all the Ni-doped SSP catalysts except Ni/SSP (imp), in which only NiO species were detected. For the reaction temperature 350 °C, the CO<sub>2</sub> conversion was in the order: Ni\_Alt\_Si (51%) > Ni1\_Si2 (49%) > Si1\_Ni2 (28%) > Ni/SSP (Imp) (10%) with methane selectivity 80-95%. The superior performances of the Ni\_Alt\_Si catalyst were correlated well to the higher electron density of Ni on the surface and higher CO<sub>2</sub> adsorption ability as revealed by the X-ray photoelectron spectroscopy and CO<sub>2</sub>-temperature program desorption results.

**Keywords:** CO<sub>2</sub> methanation; Ni/SiO<sub>2</sub> catalysts; Spherical silica; Nickel silicate.

## 1. Introduction

Reduction of carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) emission, one of the main greenhouse gases to global warming, is the globally concerned topic [1]. This has been done by many routes including reduction of the consumption of fossil fuels, carbon capture, separation and storage, and transformation of CO<sub>2</sub> to value added chemicals or fuel [2, 3]. CO<sub>2</sub> methanation is a simple reaction widely used to produce the substitute natural gas. Production of biomethane from carbon dioxide is considered a significant process to increase the value of natural gas (natural gas upgrade) and biogas derived from biomass fermentation. The CO<sub>2</sub> methanation is highly exothermic reaction and there are kinetic limitations [3, 4]. Therefore, the development of catalysts for this reaction is important and the performance of several catalysts, such as Ru [1], Rh [5], Pd [6], Ni [1, 7], Co [8], and Fe [7] supported on oxide supports TiO<sub>2</sub> [9], Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [1, 7], SiO<sub>2</sub> [4, 7], CeO<sub>2</sub> [8-10], and ZrO<sub>2</sub> [8, 10], has been studied. Nickel-based catalysts were the most widely studied because of their high catalytic activity and relatively low price but it is usually suffered from deactivation because of the sintering of nickel particles and carbon deposition [3]. Many attempts have been conducted to improve the catalytic performance of Ni-based catalysts, in order to possess both high activity and resistance to coke deposition.

In addition, it was found that the formation of nickel silicate species have an advantage of exhibiting a synergistic effect of both metal and support [11], high dispersion of nickel metal after reduction, high surface area of catalyst, excellent reactivity and stability for hydrogenation reaction, prevents particle agglomeration and stronger metal support interaction compared to NiO [12], which are key parameters for the CO<sub>2</sub> methanation. Nickel silicate has been used as catalysts in various reactions such as deoxygenation of methyl palmitate to alkanes [13], carbon dioxide reforming of methane [14], partial oxidation of methane to syngas [12], hydrogenolysis of 5-

hydroxymethyl-2-furylaldehyde to yield furanic fuels [15] and waste plastics-derived syngas catalytic reaction [16]. Moreover, Le et al. [4] prepared Ni/SiO<sub>2</sub> catalysts by deposition-precipitation methods and studied in CO and CO<sub>2</sub> methanation. The catalyst exhibited stronger interaction between the nickel species and support than those prepared by a wet impregnation and showed high Ni dispersion due to the availability of nickel silicate species, which resulted in high catalytic activity for both reactions. Lu et al. [17] synthesized a Ni-grafted SBA-15 catalyst with Ni phyllosilicate existed on the SBA-15 surface, which resulting in higher CO<sub>2</sub> conversion and CH<sub>4</sub> selectivity than NiO and had high thermal stability for CO<sub>2</sub> methanation. The interaction between metal and supports influence the catalytic performance and catalytic properties. SSP can be prepared by a number of different techniques. The sol gel method was employed to prepare high surface area spherical silica with tunable pore size and a narrow pore size distribution [18, 19].

In the present work, nickel-doped spherical silica catalysts were synthesized by modified-sol gel method with cetyltrimethyl ammonium bromide (CTAB) as the structural-directing agent and different loading sequences of Ni and Si source. The properties of Ni/SiO<sub>2</sub> catalysts were investigated by X-ray diffraction (XRD), N<sub>2</sub> physisorption, atomic absorption spectrophotometer (AAS), H<sub>2</sub>-temperature-programed reduction (H<sub>2</sub>-TPR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), temperature-programmed desorption of CO<sub>2</sub> (CO<sub>2</sub>-TPD), transmission electron microscopy (TEM), and their catalytic activities were evaluated in CO<sub>2</sub> methanation.



## **2. Materials and Methods**

### **2.1 Preparation of SiO<sub>2</sub> support**

SSP were prepared according to the reference procedure [18]. Tetraethoxysilane (TEOS) was used as silica source and CTAB as the structure-directing agent. The SiO<sub>2</sub> support was prepared by gel synthesis with the following molar ratio: 1TEOS: 0.3CTAB: 11NH<sub>3</sub>: 58ethanol: 114H<sub>2</sub>O. At first, ethanol and aqueous ammonia were added to distilled water (DI) with continuous stirring at room temperature and CTAB was dissolved in this solution. A mixture solution was then stirred for 15 min followed by slow addition of TEOS and the solution was further stirred for 2 h. After that, the white precipitate was separated by filtration, washed with distilled water, dried at 110°C overnight and calcined in air at 550°C for 6 h with a heating rate of 2°C/min.

### **2.2 Preparation of Ni/SiO<sub>2</sub> catalysts by modified sol gel and impregnation method.**

Incorporation of 10wt% Ni in SSP were prepared using the modified sol gel method with three different loading sequences during SSP synthesis. The Ni-doped spherical silica were synthesized using the previous procedure except that nickel nitrate hexahydrate as Ni precursor was added into the solution with sequences as following: adding Ni previous to TEOS, adding Ni and TEOS altogether, and adding TEOS previous to Ni. The obtained catalysts are referred to Ni<sub>1</sub>\_Si<sub>2</sub>, Ni\_Alt\_Si and Si<sub>1</sub>\_Ni<sub>2</sub>, respectively. Ni/SSP (Imp) was also prepared by a incipient wetness impregnation for comparison as follows, the SSP support was impregnated with an aqueous solution of nickel nitrate, following to drying at 110°C overnight and calcination at 550°C for 6 h in air.

### 2.3 Catalysts characterization

The properties of all catalysts were examined by several techniques. The X-ray diffraction (XRD) was tested by using a Broker D8 advance with  $\text{CuK}\alpha$  Radiation in the  $2\theta$  scanning range of  $10\text{-}90^\circ$ . Ni loading was determined by atomic absorption spectrophotometer (AAS). The specific surface area, pore volume and pore diameter were determined by  $\text{N}_2$  adsorption-desorption measurements with a Micrometrics ASAP 2020 instrument.  $\text{H}_2$ -temperature program reduction ( $\text{H}_2$ -TPR) was used to measure the reduction temperature and reducibility of prepared catalysts. The catalyst samples (0.1g) were pretreated with  $30\text{ cm}^3/\text{min}$  of  $\text{N}_2$  flow at  $300^\circ\text{C}$  for 1.5 h and then cooled to room temperature. Subsequently, gas mixture of  $10\%\text{H}_2/\text{Ar}$  ( $30\text{ cm}^3/\text{min}$ ) was introduced to the catalyst while the sample was heated from  $30^\circ\text{C}$  to  $800^\circ\text{C}$ . After that, TPR profiles were recorded as a function of temperatures. Transmission electron microscopy (TEM) images were obtained with JEOL (JEM-2010) at 200 kV to observe the morphology of the catalysts. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis was employed to investigate the binding energy and surface properties of catalysts with using an AMICUS photoelectron spectrum spectrometer equipped with an  $\text{MgK}\alpha$  X-ray as primary excitation and KRATOS VISION2 software. Temperature-programmed desorption of  $\text{CO}_2$  ( $\text{CO}_2$ -TPD) was carried out in a quartz u-tube. 50 mg of the catalysts were reduced at  $500^\circ\text{C}$  under  $\text{H}_2$  flow for 3 h and then purged with He for 10 min. After that, the catalysts were cooled down to  $40^\circ\text{C}$  with He flow. The  $\text{CO}_2$  was introduced to the catalyst samples for 1 h at  $40^\circ\text{C}$  to achieve saturation. The samples was then heated from  $40^\circ\text{C}$  to  $800^\circ\text{C}$  at heating rate of  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  with He flow. Finally, the  $\text{CO}_2$ -TPD profiles were recorded during increase of temperature. The morphological properties of the support and the prepared catalysts were observed using scanning electron microscope (SEM).

## 2.4 Catalytic activity

The CO<sub>2</sub> methanation reaction was carried out in fixed-bed quartz reactor under atmospheric pressure. Prior to the catalytic test, the catalysts were reduced under H<sub>2</sub> flow with flow rate 30 cm<sup>3</sup>/min at 500°C for 3 h. The reactant feed were introduced into reactor at H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio of 10/1 with weight hourly space velocity (WHSV) of 36000 cm<sup>3</sup>/(g<sub>cat</sub>h) and N<sub>2</sub> was added as an internal standard. The reaction was performed at the temperature range of 350-500°C in steps of 50°C and then kept constant for 1 h at each temperature. The effluent gases were analyzed by a gas chromatograph with a thermal conductivity detector to separate CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and CO.

The catalytic performance was presented as CO<sub>2</sub> conversion and CH<sub>4</sub> selectivity, which were defined as following:

$$X_{\text{CO}_2} (\%) = \frac{\text{CO}_{2,\text{in}} - \text{CO}_{2,\text{out}}}{\text{CO}_{2,\text{in}}} \times 100,$$

$$S_{\text{CH}_4} (\%) = \frac{\text{CH}_4}{\text{CH}_4 + \text{CO}} \times 100,$$

where  $X_{\text{CO}_2}$  and  $S_{\text{CH}_4}$  were CO<sub>2</sub> conversion and CH<sub>4</sub> selectivity, respectively.

### 3. Results and Discussion

#### 3.1 Characteristics of the Ni/SiO<sub>2</sub> catalysts

The XRD patterns of Ni/SiO<sub>2</sub> catalysts prepared by the modified sol-gel and impregnation methods are shown in **Fig. 1**. The SSP support has only a broad peak, which correspond to amorphous silica, in the XRD pattern. The diffraction peaks at  $2\theta = 33.8-36.1^\circ$ ,  $60.8^\circ$ , which were assigned to nickel phyllosilicate [13], were shown in all XRD patterns for all the Ni incorporated SSP catalysts. On the other hand, the sharp peaks at  $37.2^\circ$ ,  $43.3^\circ$ ,  $62.9^\circ$ ,  $75.4^\circ$  and  $79.4^\circ$ , which indicated the characteristic peaks of nickel oxide [3], were found for the patterns of the Ni/SSP (Imp) catalyst indicating that the different preparation methods had significant influence on the formation of nickel species. The formation of the nickel phyllosilicate with low crystallinity were observed on Ni1\_Si2, Ni\_Alt\_Si and Si1\_Ni2 catalysts, suggesting that the nickel particles were directly incorporated during SSP synthesis to form the nickel phyllosilicate for catalysts prepared by the modified sol gel method. The N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms of all catalysts are shown in **Fig. 2**. All the samples exhibited the characteristic type IV isotherms in the IUPAC classification with H1 and H4 type hysteresis loop. The H1 type hysteresis loop describes a cylindrical-shape pore structure [20-22], indicating that the agglomerates or spherical particles arranged in a fairly uniform way. The H4 type loops shows the existence of slit-like pores, indicating that hollow spheres with walls composed of ordered mesoporous silica [21, 22]. The BET surface area, pore diameter and pore volume of bare SSP support and Ni/SiO<sub>2</sub> catalysts are presented in Table 1. The order of specific surface area values of the catalysts was: SSP (1214 m<sup>2</sup>/g) > Si1\_Ni2 (868 m<sup>2</sup>/g) > Ni/SSP (Imp) (801 m<sup>2</sup>/g) > Ni1\_Si2 (417 m<sup>2</sup>/g) > Ni\_Alt\_Si (357 m<sup>2</sup>/g). It can be noted that the deposition of Ni metal on the SSP support caused a decrease in the surface area and pore volume values of the catalysts while pore diameter was not obviously changed, indicating that silica pores

were partially blocked by nickel species. In addition, Si1\_Ni2 and Ni/SSP (Imp) showed larger surface area than Ni1\_Si2 and Ni\_Alt\_Si. This result would show that most of the Ni particles were formed inside the pores in Ni1\_Si2 and Ni\_Alt\_Si sample, which made the pore blockage and pore volume and surface area values decreased.

H<sub>2</sub>-TPR was carried out to investigate the reducibility of the catalysts and the interaction between metal and the support. **Fig. 3** shows TPR profiles of the nickel-doped spherical silica catalysts prepared by different loading sequence of Ni addition and impregnation methods. The peak below 500°C was assigned to the reduction of NiO on a silica support [12], while the high temperature peak (500-800°C) was due to the reduction of Ni<sup>2+</sup> located in nickel phyllosilicates [12, 15, 23, 24]. For the Ni/SSP (Imp) catalyst, two reduction peaks were observed in the TPR profile. The first peak appears at low temperature (380°C), which can be attributed to the reduction of nickel oxide and the second peak at higher temperature exhibited a small peak around 580°C. On the other hand, the modified sol gel catalysts showed a board reduction peak in a range of 350-800°C, which is corresponding to the reduction of nickel phyllosilicates. It can be observed that most of the nickel species on Ni1\_Si2, Si1\_Ni2 and Ni\_Alt\_Si were in the form of nickel phyllosilicates, which are in good agreement with the XRD results of calcined catalysts. In addition, the reduction peak of the modified sol-gel catalysts were shifted to higher temperatures compared to impregnation catalyst. This indicated that the interaction between the Ni particles and the SiO<sub>2</sub> support were stronger than that of the impregnation catalyst.

The SEM and TEM analysis of the Ni-doped SSP catalysts are shown in **Fig. 4** and **5**, respectively. The SEM images show that the SSP support and the Ni-doped SSP catalysts exhibited spherical shape with 350-600 nm. The surface of the spherical silica particles was relatively smooth and roughly spherical after nickel loading. Then, TEM analysis was employed to confirm

results obtained by SEM images, the particles had a spherical shape. After Ni loading, the TEM micrograph showed that the SSP supports were covered by nickel phyllosilicate layer, as shown by fibrous morphology [15]. According to the BET results, Si1\_Ni2 showed most of Ni forming on the surface thus the layer of nickel silicate was more apparent, compared to the Ni1\_Si2 and Ni\_Alt\_Si catalysts. In case of the impregnation catalyst, larger nickel particle agglomerated on outer surface of SiO<sub>2</sub> support and partially cover the pore as lower pore volume than SSP. In addition, Si1\_Ni2 exhibited higher surface area and pore volume than the impregnation catalysts because of the presence of layered structure of nickel phyllosilicate [15, 24].

XPS analysis was conducted to investigate the chemical state and surface composition on the catalysts. **Fig. 6** shows XPS spectra for Ni-doped spherical silica catalysts after calcination. For the XPS spectra of the Ni/SSP (Imp) catalyst, the binding energy of Ni2p<sub>3/2</sub> was centered at about 857 eV, which can be attributed to nickel oxide [12, 25]. While for Ni1\_Si2, Ni\_Alt\_Si, and Si1\_Ni2 catalysts, the Ni2p<sub>3/2</sub> peak was shown at 858.7 eV, which was assigned to Ni<sup>2+</sup> species in nickel phyllosilicate [13, 26]. According to the XRD results, no NiO species was formed in the modified sol-gel catalysts after calcination. In addition, XPS analysis on the Ni/SiO<sub>2</sub> catalysts which were reduced using H<sub>2</sub> at 500°C was also carried out. For all the modified sol-gel catalysts, a broad main peak of the Ni2p<sub>3/2</sub> at around 852-859 eV assigned to nickel metal was observed along with nickel phyllosilicate. According to the TPR results, strong interaction between Ni and SSP in form of nickel silicate resulted in partial reduction of nickel phyllosilicate to nickel metal at the reduction temperature of 500°C. However, the XPS results showed that the peak corresponding to the binding energy of Ni 2p for Ni1\_Si2 and Ni\_Alt\_Si shifted to lower binding energy than Si1\_Ni2 catalysts, indicating the electron density of nickel species in Ni1\_Si2 and Ni\_Alt\_Si were higher than Si1\_Ni2 catalysts.

Temperature-programmed desorption of CO<sub>2</sub> was carried out to obtain CO<sub>2</sub> adsorption ability over the catalysts and the results are shown in **Fig. 8**. All the prepared catalysts showed only a desorption peak at low temperature in range of 90 to 200°C. The amount of CO<sub>2</sub> adsorbed on the modified sol gel catalysts was larger than on the impregnation catalyst. This indicated a larger number of active centers on the surface of modified sol gel catalysts, which facilitated the CO<sub>2</sub> dissociation and this would improve the CO<sub>2</sub> conversion. In addition, oxygenated species may be created by the dissociation of CO<sub>2</sub>, which resulted in the elimination of coke deposited and improved stability of the catalyst [4, 27].

### 3.2 Reaction results

The catalytic performances of the prepared catalysts were tested in the CO<sub>2</sub> methanation. **Fig. 9** presents the CO<sub>2</sub> conversion and CH<sub>4</sub> selectivity over the Ni-doped spherical silica catalysts at a WHSV of 36000 cm<sup>3</sup>/g.h at the temperature range of 350-500°C as a function of reaction temperature. The catalysts were reduced in the H<sub>2</sub> flowing at 500°C for 3 h prior to the reaction. The CO<sub>2</sub> conversion over all the catalysts increased with increasing reaction temperature and reached a plateau at the reaction temperature at around 500°C. At 350°C, the CO<sub>2</sub> conversion increased in the order: Ni\_Alt\_Si (~51 %) > Ni1\_Si2 (~ 49%) > Si1\_Ni2 (~30 %) > Ni/SSP (Imp) (~ 10%) with methane selectivity of 80-95%. Despite their lower surface area than the impregnation-catalysts, all the nickel silicate catalysts exhibited superior performances in CO<sub>2</sub> methanation. Prior to the reaction, the catalysts were reduced at 500°C with H<sub>2</sub> flow, which led to partly reduction of nickel phyllosilicate to nickel metal as confirmed by the TPR and XPS results. The existence of both nickel metal and nickel silicate on the catalyst surface appeared to be responsible for the high catalytic performance. Meanwhile, the nickel silicate catalysts may

produce metallic nickel with high dispersion after reduction and improved the catalyst stability [12, 24]. Among the silicate catalysts, Ni<sub>1</sub>\_Si<sub>2</sub> and Ni\_Alt\_Si showed high CO<sub>2</sub> conversion at all reaction temperatures with high methane selectivity (90-95%) and the best CO<sub>2</sub> methanation performance was obtained on the Ni\_Alt\_Si catalyst. It is suggested that the higher electron density of Ni on the surface as well as higher CO<sub>2</sub> adsorption ability over Ni<sub>1</sub>\_Si<sub>2</sub> and Ni\_Alt\_Si catalysts were essential for catalytic activity in CO<sub>2</sub> methanation. In addition, energy of CO<sub>2</sub> desorption from differential scanning calorimetry (DSC) on Ni/SSP (Imp) (1.229 J/g<sub>cat</sub>) was larger than both of Si<sub>1</sub>\_Ni<sub>2</sub> (0.586 J/g<sub>cat</sub>) and Ni\_Alt\_Si (0.983 J/g<sub>cat</sub>), suggesting that too strong interactions between the CO<sub>2</sub> and the catalysts surface resulted to low CH<sub>4</sub> production. Consequently, it can be concluded that the modified sol gel method by Ni and Si source added alternately during SSP synthesis is a useful method for preparing a highly active and stable Ni-incorporated SSP catalysts for CO<sub>2</sub> methanation.

#### **4. Conclusions**

The hydrogenation of CO<sub>2</sub> was studied over Ni-containing spherical silica catalysts prepared with different Ni loading sequences. The prepared catalysts exhibited outstanding textural properties with a spherical shape and high specific surface area. Nickel catalysts prepared by the direct incorporation of Ni during SSP synthesis exhibited a stronger interaction between Ni and SiO<sub>2</sub> in the form of nickel silicate, which led to better performances in CO<sub>2</sub> methanation than the SSP supported NiO prepared by conventional impregnation. Alternate loading between Ni and Si (Ni\_Alt\_Si) resulted in the highest CO<sub>2</sub> methanation activity and methane selectivity due to high electron density of Ni on the surface and high CO<sub>2</sub> adsorption ability.



## **Acknowledgements**

The authors would like to thank the Thailand Research Fund for the RGJ-Ph.D. scholarship for S.K., Chulalongkorn University, and the CAT-REAC Industrial project (RDG6150012) and the Malaysia-Thailand Joint Authority (MTJA) for the financial supports.

**Table 1** Physical properties of the Ni/SiO<sub>2</sub> catalysts

<b>catalysts</b>	<b>BET surface area (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Pore volume (cm<sup>3</sup>/g)</b>	<b>Pore diameter (nm)</b>
SSP	1214	1.08	2.01
Ni1_Si2	417	0.33	3.38
Si1_Ni2	868	1.08	3.02
Ni_Alt_Si	357	0.35	3.55
Ni/SSP (Imp)	802	0.64	2.23

\*Pore volume and pore diameter determined from the Barret-Joyner-Halenda (BJH) desorption method.

## Figure captions

**Figure 1.** XRD patterns of Ni/SiO<sub>2</sub> catalysts after calcined at 550 °C for 6 h.

**Figure 2.** N<sub>2</sub> adsorption isotherms of Ni/SiO<sub>2</sub> catalysts.

**Figure 3.** H<sub>2</sub>-TPR profiles of the Ni/SiO<sub>2</sub> catalysts.

**Figure 4.** SEM images of Ni/SiO<sub>2</sub> catalysts after calcination.

**Figure 5.** TEM images of Ni/SiO<sub>2</sub> catalysts after calcination.

**Figure 6.** XPS spectra of Ni/SiO<sub>2</sub> catalysts after calcination.

**Figure 7.** XPS spectra of Ni/SiO<sub>2</sub> catalysts after reduction.

**Figure 8.** CO<sub>2</sub>-TPD of Ni/SiO<sub>2</sub> catalysts.

**Figure 9.** CO<sub>2</sub> conversion and CH<sub>4</sub> selectivity of Ni/SiO<sub>2</sub> catalysts: reduced under H<sub>2</sub> at 500 °C 3 h, Catalyst = 0.05 g, WHSV = 36000 cm<sup>3</sup>/g<sub>cat</sub>h

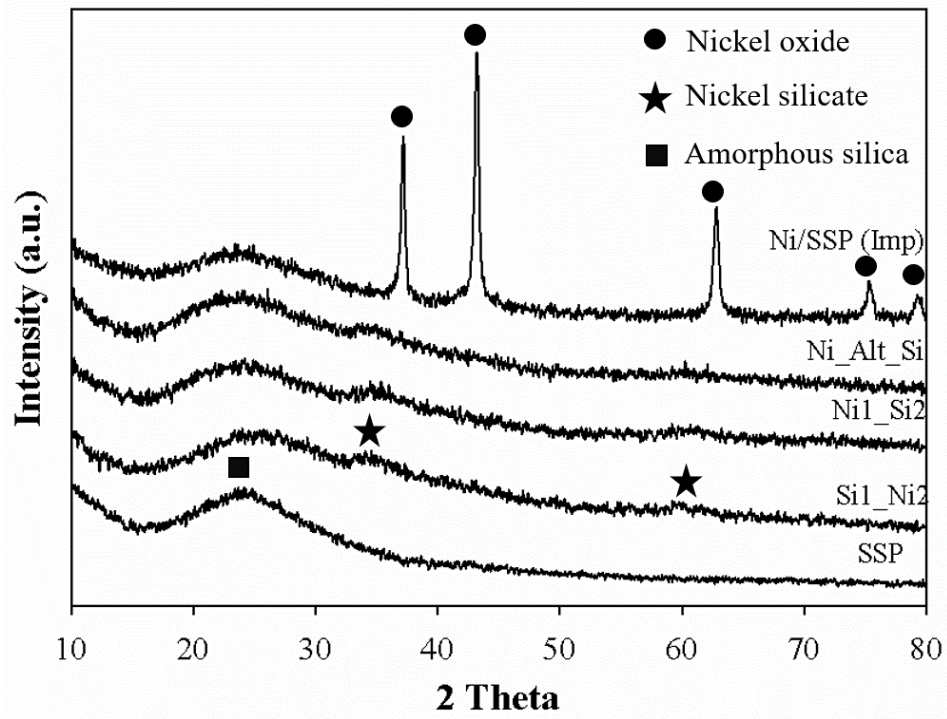


Figure 1.

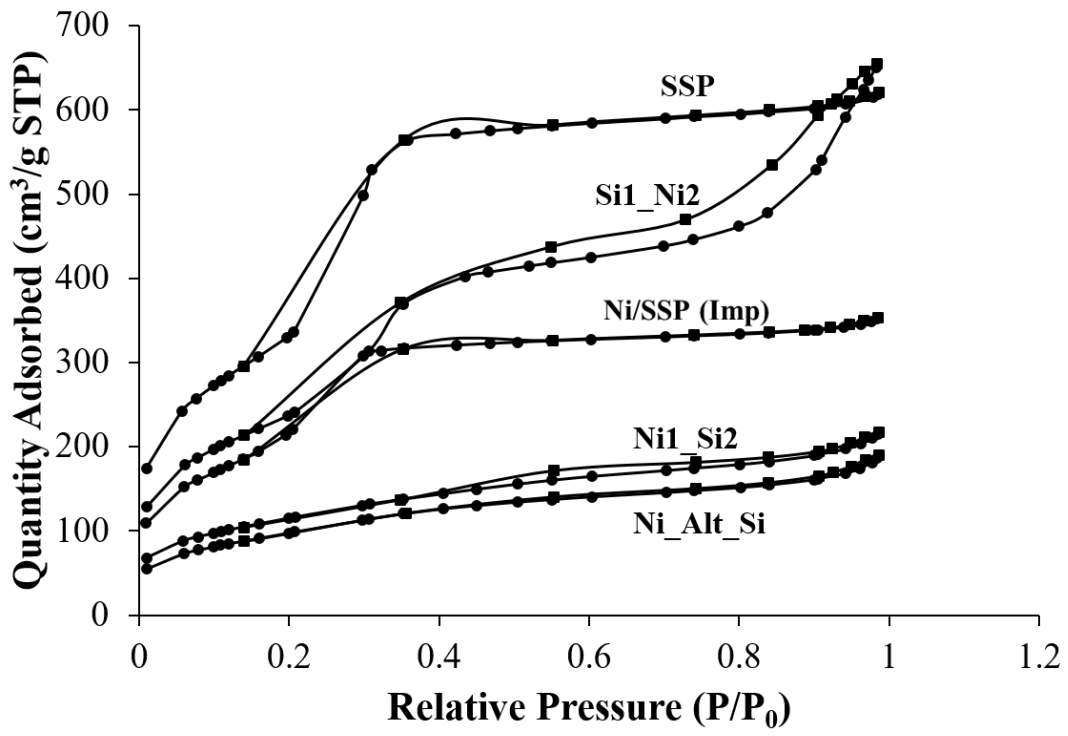
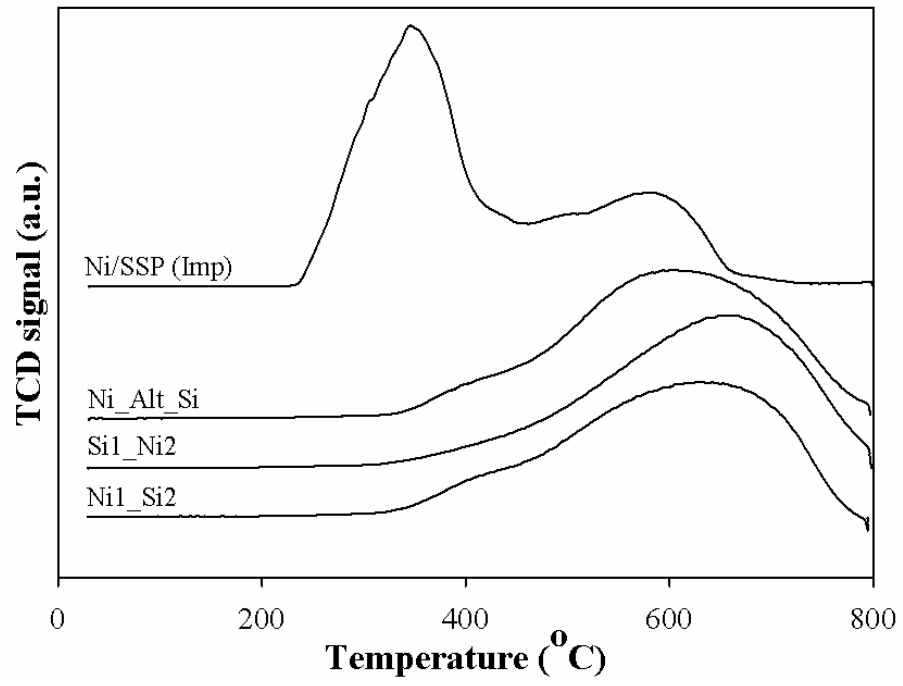
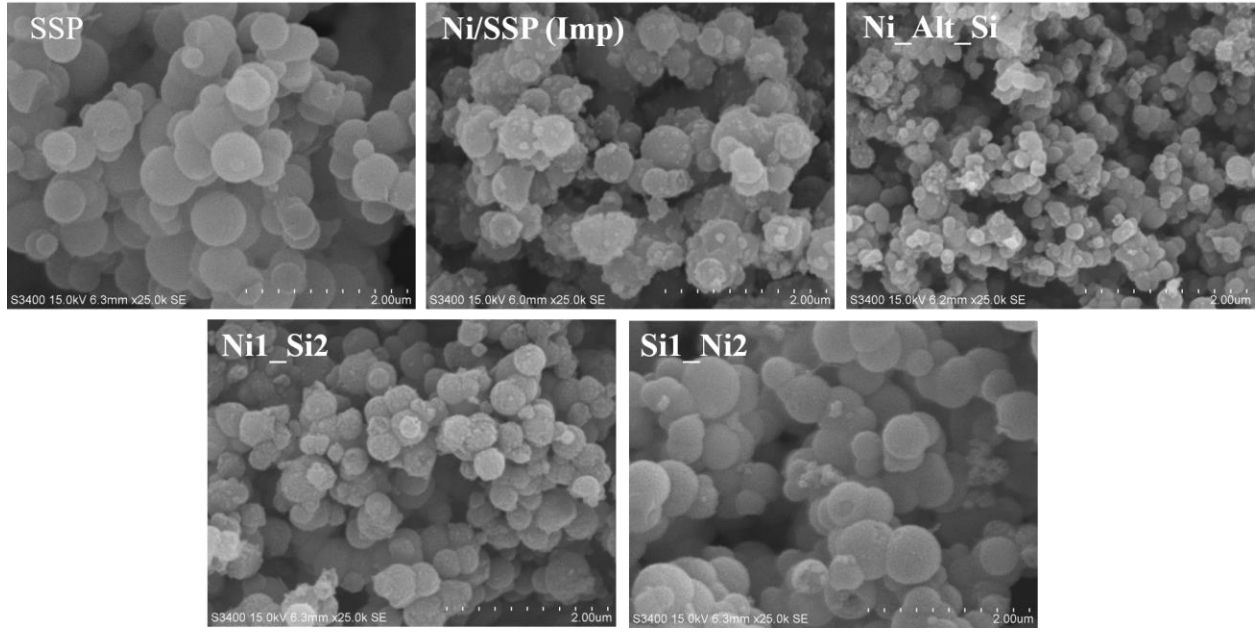


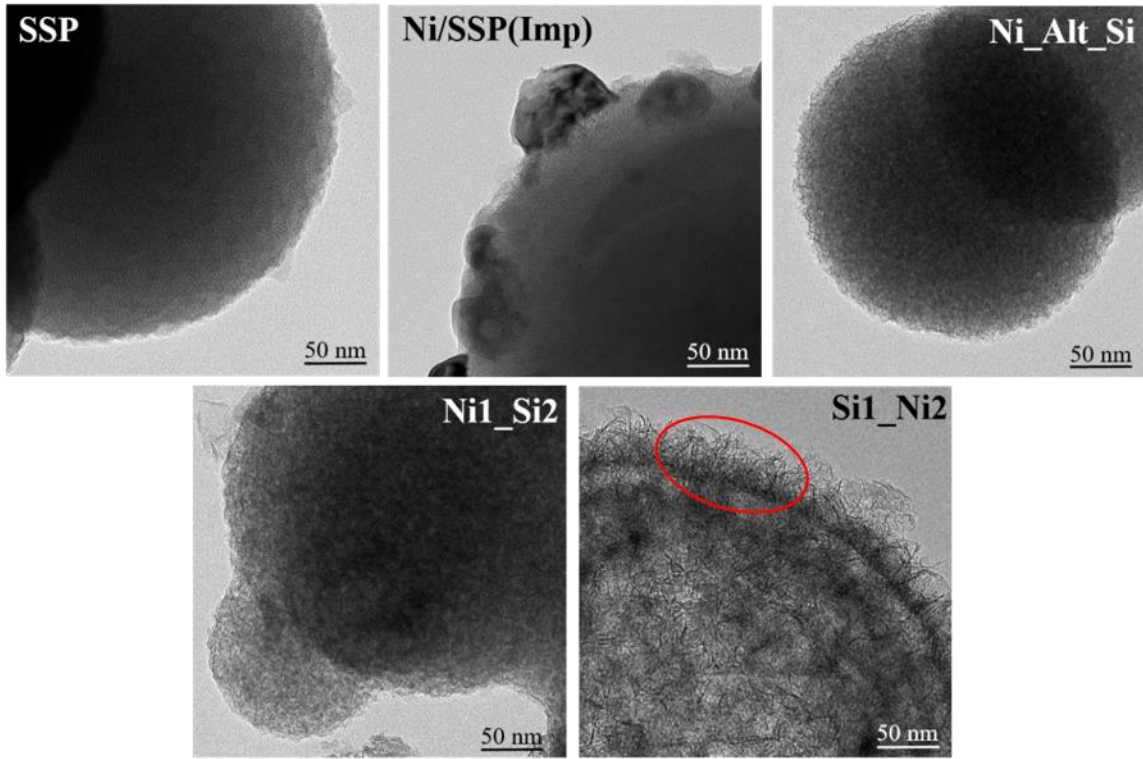
Figure 2.



**Figure 3.**



**Figure 4.**



**Figure 5.**



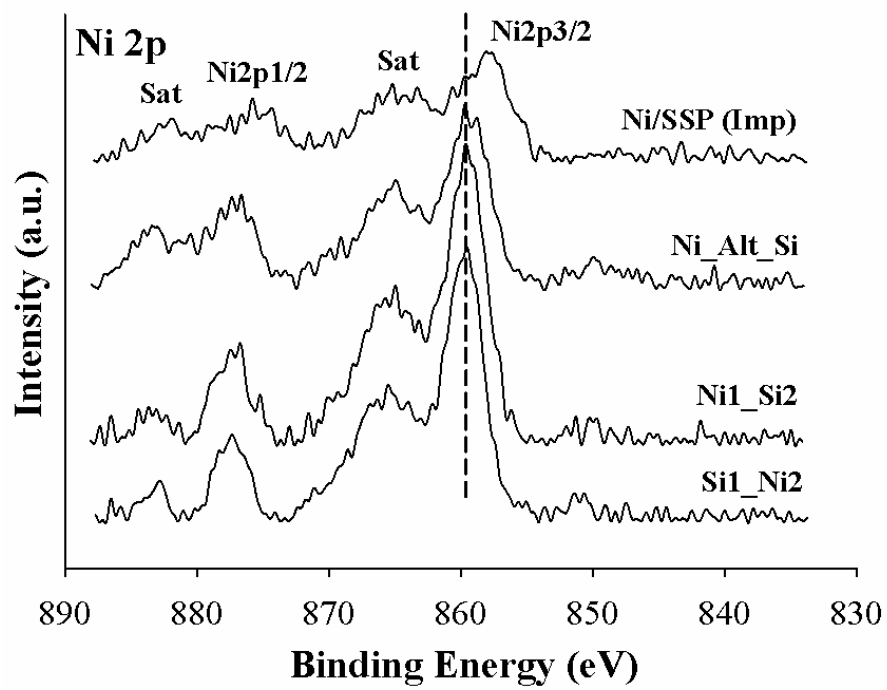


Figure 6.

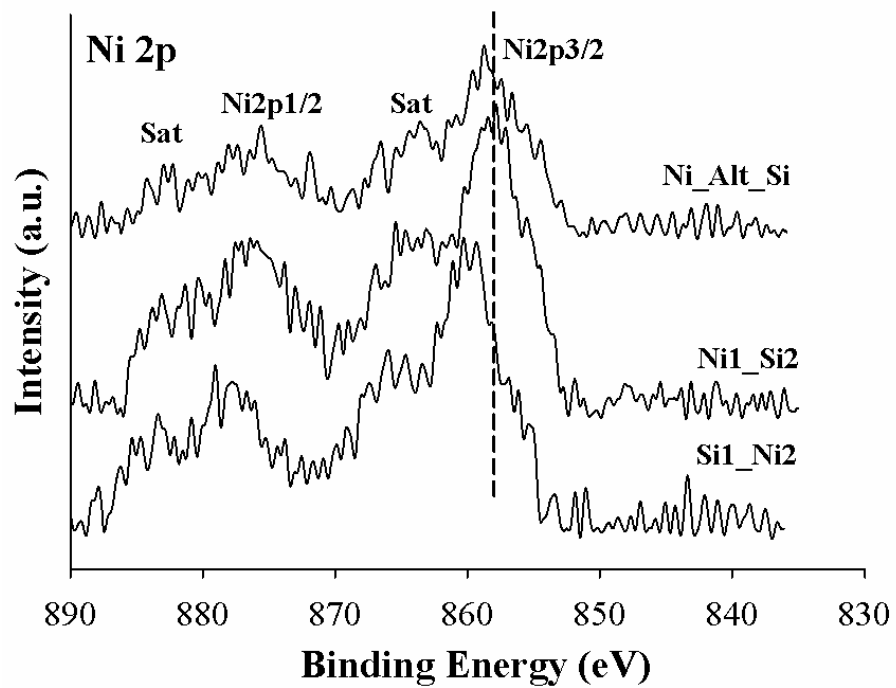
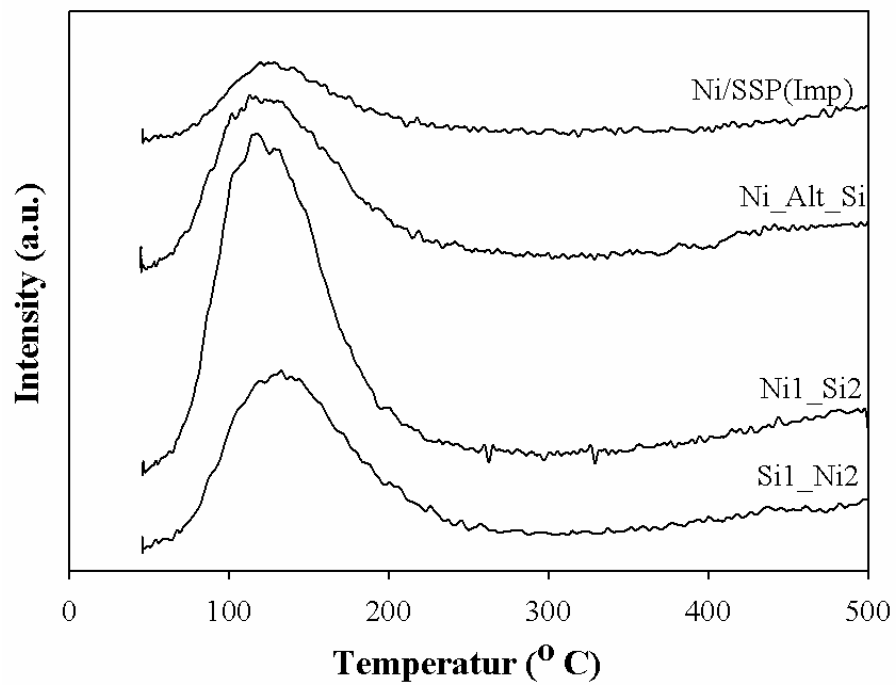


Figure 7.



**Figure 8.**

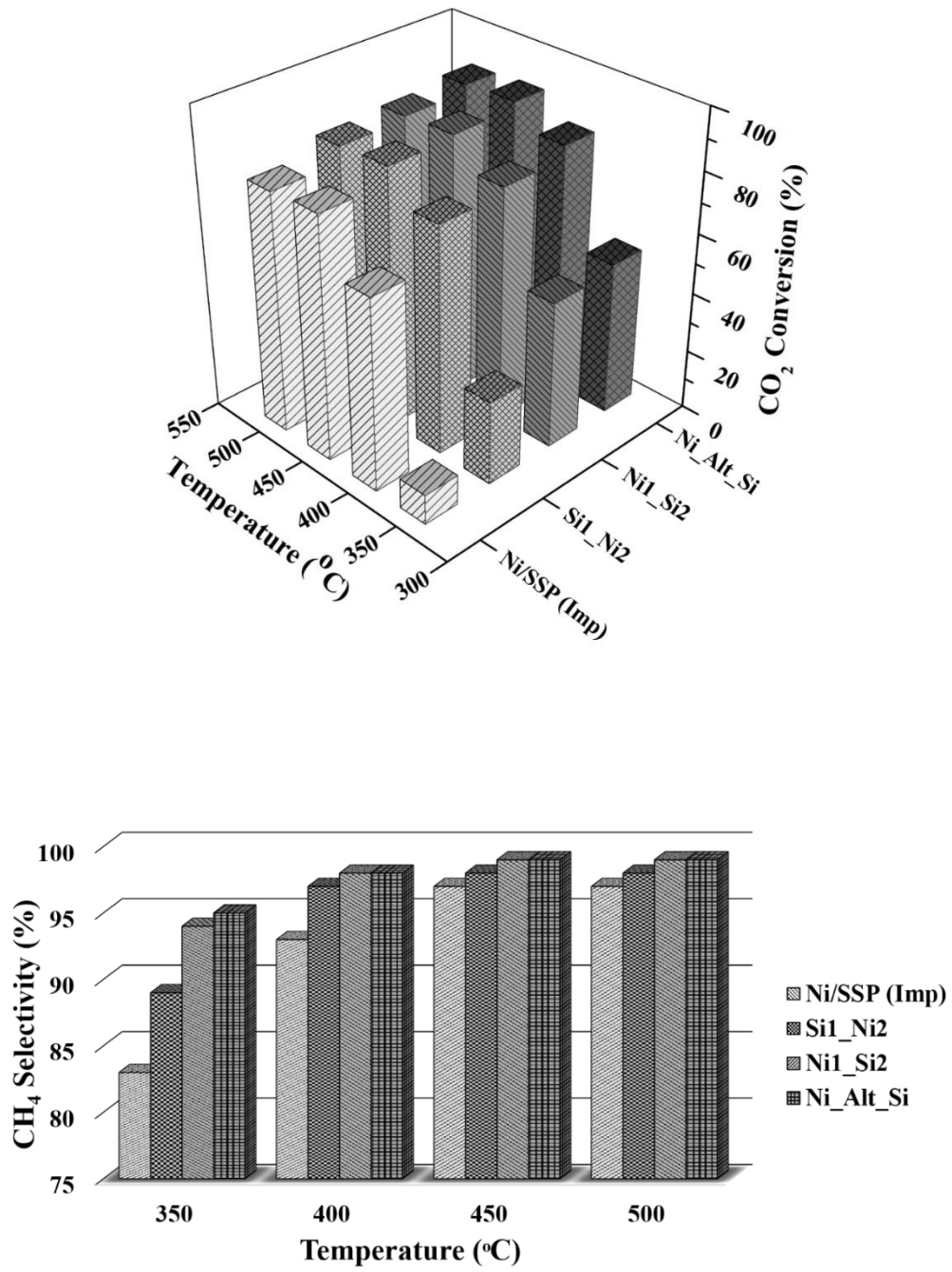


Figure 9.

## References

- [1] W. Zhen, B. Li, G. Lu, J. Ma, Enhancing catalytic activity and stability for CO<sub>2</sub> methanation on Ni–Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> via modulating impregnation sequence and controlling surface active species, *RSC Adv.*, 4 (2014) 16472-16479.
- [2] J. Díez-Ramírez, P. Sánchez, V. Kyriakou, S. Zafeiratos, G.E. Marnellos, M. Konsolakis, F. Dorado, Effect of support nature on the cobalt-catalyzed CO<sub>2</sub> hydrogenation, *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 21 (2017) 562-571.
- [3] H. Liu, X. Zou, X. Wang, X. Lu, W. Ding, Effect of CeO<sub>2</sub> addition on Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for methanation of carbon dioxide with hydrogen, *Journal of Natural Gas Chemistry*, 21 (2012) 703-707.
- [4] T.A. Le, J.K. Kang, E.D. Park, CO and CO<sub>2</sub> Methanation Over Ni/SiC and Ni/SiO<sub>2</sub> Catalysts, *Top. Catal.*, 61 (2018) 1537-1544.
- [5] C. Swalus, M. Jacquemin, C. Poleunis, P. Bertrand, P. Ruiz, CO<sub>2</sub> methanation on Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst at low temperature: “In situ” supply of hydrogen by Ni/activated carbon catalyst, *Appl. Catal., B*, 125 (2012) 41-50.
- [6] M. Mihet, M.D. Lazar, Methanation of CO<sub>2</sub> on Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Influence of Pt, Pd or Rh promotion, *Catal. Today*, 306 (2018) 294-299.
- [7] D. Pandey, G. Deo, Promotional effects in alumina and silica supported bimetallic Ni–Fe catalysts during CO<sub>2</sub> hydrogenation, *J. Mol. Catal. A: Chem*, 382 (2014) 23-30.
- [8] X. Guo, A. Traitangwong, M. Hu, C. Zuo, V. Meeyoo, Z. Peng, C. Li, Carbon Dioxide Methanation over Nickel-Based Catalysts Supported on Various Mesoporous Material, *Energy Fuels*, 32 (2018) 3681-3689.
- [9] T.A. Le, M.S. Kim, S.H. Lee, T.W. Kim, E.D. Park, CO and CO<sub>2</sub> methanation over supported Ni catalysts, *Catal. Today*, 293-294 (2017) 89-96.
- [10] J. Ashok, M.L. Ang, S. Kawi, Enhanced activity of CO<sub>2</sub> methanation over Ni/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalysts: Influence of preparation methods, *Catal. Today*, 281 (2017) 304-311.
- [11] U.P.M. Ashik, W. Daud, Nanonickel catalyst reinforced with silicate for methane decomposition to produce hydrogen and nanocarbon: Synthesis by co-precipitation cum modified Stöber method, *RSC Adv.*, 5 (2015).

- [12] M. Yang, H. Wu, H. Wu, C. Huang, W. Weng, M. Chen, H. Wan, Preparation and characterization of a highly dispersed and stable Ni catalyst with a microporous nanosilica support, *RSC Adv.*, 6 (2016) 81237-81244.
- [13] L. Yan, X. Liu, J. Deng, Y. Fu, Molybdenum modified nickel phyllosilicates as a high performance bifunctional catalyst for deoxygenation of methyl palmitate to alkanes under mild conditions, *Green Chem.*, 19 (2017) 4600-4609.
- [14] U. Oemar, Y. Kathiraser, L. Mo, X.K. Ho, S. Kawi, CO<sub>2</sub> reforming of methane over highly active La-promoted Ni supported on SBA-15 catalysts: mechanism and kinetic modelling, *Catalysis Science & Technology*, 6 (2016) 1173-1186.
- [15] X. Kong, Y. Zhu, H. Zheng, X. Li, Y. Zhu, Y.-W. Li, Ni Nanoparticles Inlaid Nickel Phyllosilicate as a Metal–Acid Bifunctional Catalyst for Low-Temperature Hydrogenolysis Reactions, *ACS Catal.*, 5 (2015) 5914-5920.
- [16] R.-X. Yang, L.-R. Xu, S.-L. Wu, K.-H. Chuang, M.-Y. Wey, Ni/SiO<sub>2</sub> core–shell catalysts for catalytic hydrogen production from waste plastics-derived syngas, *Int. J. Hydrogen Energy*, 42 (2017) 11239-11251.
- [17] B. Lu, Y. Ju, T. Abe, K. Kawamoto, Grafting Ni particles onto SBA-15, and their enhanced performance for CO<sub>2</sub> methanation, *RSC Adv.*, 5 (2015) 56444-56454.
- [18] S. Liu, P. Cool, O. Collart, P. Van Der Voort, E.F. Vansant, O.I. Lebedev, G. Van Tendeloo, M. Jiang, The Influence of the Alcohol Concentration on the Structural Ordering of Mesoporous Silica: Cosurfactant versus Cosolvent, *The Journal of Physical Chemistry B*, 107 (2003) 10405-10411.
- [19] X. Lv, L. Zhang, F. Xing, H. Lin, Controlled synthesis of monodispersed mesoporous silica nanoparticles: Particle size tuning and formation mechanism investigation, *Microporous Mesoporous Mater.*, 225 (2016) 238-244.
- [20] B.-H. Chen, W. Liu, A. Li, Y.-J. Liu, Z.-S. Chao, A simple and convenient approach for preparing core–shell-like silica@nickel species nanoparticles: highly efficient and stable catalyst for the dehydrogenation of 1,2-cyclohexanediol to catechol, *Dalton Trans.*, 44 (2015) 1023-1038.
- [21] K.S.W. Sing, Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984), *Pure Appl. Chem.*, 1985, pp. 603.
- [22] P. Zhang, *Adsorption and Desorption Isotherms* (2016).

- [23] A.J. Majewski, J. Wood, W. Bujalski, Nickel–silica core@shell catalyst for methane reforming, *Int. J. Hydrogen Energy*, 38 (2013) 14531-14541.
- [24] C. Zhang, H. Yue, Z. Huang, S. Li, G. Wu, X. Ma, J. Gong, Hydrogen Production via Steam Reforming of Ethanol on Phyllosilicate-Derived Ni/SiO<sub>2</sub>: Enhanced Metal–Support Interaction and Catalytic Stability, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 1 (2013) 161-173.
- [25] H. Ando, Effect of Metal Additives on the Hydrogenation of Carbon Dioxide over Nickel Catalyst Prepared by Sol-gel Method, *Energy Procedia*, 34 (2013) 517-523.
- [26] Y. Wu, G. Chang, Y. Zhao, Y. Zhang, Preparation of hollow nickel silicate nanospheres for separation of His-tagged proteins, *Dalton Trans.*, 43 (2014) 779-783.
- [27] X. Zhang, W.-j. Sun, W. Chu, Effect of glow discharge plasma treatment on the performance of Ni/SiO<sub>2</sub> catalyst in CO<sub>2</sub> methanation, *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 41 (2013) 96-101.