

Abstract

Project Code : RSA5980074

Project Title : Development of highly active and stable tungstated zirconia catalysts admixed with a CuO-ZnO-ZrO₂ catalyst for direct synthesis of dimethyl ether (DME) from CO₂ hydrogenation

Investigator : Assoc. Prof. Dr. Thongthai Witoon

E-mail Address : fengttwi@ku.ac.th

Project Period : 3 years

1. Abstract

In this work, tungstate (W) loaded on ZrO₂ and Al₂O₃ were prepared and used in a combination with a Cu/ZnO/ZrO₂ catalyst for the direct synthesis of dimethyl ether (DME) from CO₂ hydrogenation. The effect of calcination temperature of ZrO₂ support on the physicochemical properties of WO_x/ZrO₂ catalysts was investigated. The calcination temperature was found to play a crucial role on the physicochemical properties of the WO_x/ZrO₂ catalysts as well as their catalytic performance. Increasing calcination temperature from 600 to 800 °C led to a gradual increase of W surface density (2.82–4.82 W nm⁻²) which was accompanied by an increase of both quantity and strength of acid sites. The WO_x/ZrO₂ catalyst calcined at 900 °C showed W surface density of 9.63 W nm⁻² which was higher than theoretical monolayer surface coverage of W (~8 W nm⁻²), indicating the saturation coverage of WO_x species coexisted with a small portion of nanocrystalline WO₃. At calcination temperature of 1000 °C, the monoclinic ZrO₂, bulk WO₃ particles and ZrW₂O₈ phase were formed because of a drastic reduction in BET surface area (~5 m² g⁻¹). The CuO-ZnO-ZrO₂ catalyst admixed with WO_x/ZrO₂ catalyst calcined at 900 °C exhibited the highest space-time yield of DME of 271.2 g_{DME} kg_{cat}⁻¹ h⁻¹ during a 48-hour test at 260 °C, 30 bars and a space velocity of 4333.33 mL g_{cat}⁻¹ h⁻¹.

In addition to the calcination temperature, we also studied the effect of pore sizes (6.6, 33 and 51 nm) of Al_2O_3 support and W loading contents (5, 10, 15 and 20 wt%) on the physicochemical properties of $\text{WO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts as well as their catalytic performance. Characterization results from XRD, XPS and UV-vis revealed that the structure of WO_x species on the surface of Al_2O_3 was mainly related to W surface density, i.e. W loading content, which can be classified into three regions: a mixture of monotungstate species and polytungstate species at W surface density $< 5.1 \text{ W nm}^{-2}$, a monolayer coverage of WO_x species over the surface of Al_2O_3 at W surface density $\sim 5.1 \text{ W nm}^{-2}$ and a co-existence of polytungstate species and WO_3 nanoparticles at W surface density $> 5.1 \text{ W nm}^{-2}$. The space-time yield (STY) of DME exhibited a volcanic trend as a function of W surface density with the maximum values at nearly monolayer coverage ($\sim 4.7 \text{ W nm}^{-2}$) for large pores (33 and 51 nm), and above monolayer coverage (8.0 W nm^{-2}) for small pore (6.6 nm). The hybrid catalyst with optimum Cu-ZnO-ZrO₂ and $\text{WO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ weight ratio of 1:5 achieved the highest STY of DME of $165.6 \text{ g}_{\text{DME}} \text{ kg}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$. The long-term stability test showed a gradual decrease in activity of the hybrid catalyst which was attributed to a combination of coke deposition, sintering of Cu-based catalyst and $\text{WO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst and strongly adsorbed water molecules. It was also found that the WO_x/ZrO_2 catalysts were more active and stable than the $\text{WO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts.

ในงานวิจัยนี้ ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนดาร์ดรองรับบนเซอร์โคเนียและอะลูมินาถูกเตรียมและช่วยร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์-ซิงค์ออกไซด์-เซอร์โคเนียสำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์โดยตรงจากปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ผลของอุณหภูมิในการแคลไซน์ตัวรองรับเซอร์โคเนียต่อลักษณะทางกายภาพและทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา WO_x/ZrO_2 ถูกตรวจสอบ พบว่าอุณหภูมิแคลไซน์มีผลอย่างมากต่อสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา WO_x/ZrO_2 ตลอดจนประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยา การเพิ่มอุณหภูมิในการแคลไซน์จาก 600 เป็น 800 องศาเซลเซียส นำไปสู่การเพิ่มความหนาแน่นทั้งสแตนบนพื้นผิว จาก 2.82 เป็น 4.82 อะตอมทั้งสแตนต่อตารางนาโนเมตร ซึ่งเกิดพร้อมกับการเพิ่มขึ้นของปริมาณและความแข็งแรงของพื้นที่ว่างที่มีความเป็นกรด เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการแคลไซน์เป็น 900 องศาเซลเซียส ปริมาณความหนาแน่นทั้งสแตนบนพื้นผิวเพิ่มเป็น 9.63 อะตอมทั้งสแตนต่อตารางนาโนเมตร ซึ่งมีค่ามากกว่าค่าการปกคลุมที่ผิวของทั้งสแตนเพียงชั้นเดียวตามทฤษฎี บ่งบอกว่าเกิดการอิมพัชของทั้งสแตนออกไซด์บนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาและมีนาโนทั้งสแตนออกไซด์เกิดขึ้นผสมอยู่ด้วย ที่อุณหภูมิในการแคลไซน์ 1000 องศาเซลเซียสทำให้เกิดเฟสโมโนคลีนิกเซอร์โคเนีย อนุภาคทั้งสแตนออกไซด์ขนาดใหญ่ และ เฟส ZrW_2O_8 เนื่องจากการลดลงของพื้นที่ผิวของเซอร์โคเนียอย่างมาก (5 ตารางเมตรต่อกรัม) ตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-ZnO-ZrO₂ ผสมกับ WO_x/ZrO_2 ที่แคลไซน์ที่ 900 องศาเซลเซียส ให้ค่าผลได้ของไดเมทิล

อีเทอร์สูงสุดเท่ากับ 271.2 กรัมไธเมทิลอีเทอร์ต่อกิโลกรัมตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชั่วโมง สำหรับระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาเท่า 48 ชั่วโมง อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 260 องศาเซลเซียส ความดัน 30 บาร์ และอัตราการไหลของก๊าซเท่ากับ 4333.33 มิลลิลิตรต่อกรัมตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชั่วโมง

นอกจากผลของอุณหภูมิในการแคลไซน์ตัวรองรับเซอร์โคเนียแล้ว งานวิจัยนี้ยังศึกษาผลของขนาดรูพรุน (6.6, 33 และ 51 นาโนเมตร) ของตัวรองรับอะลูมินา และปริมาณทังสเตน (5, 10, 15 และ 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) ต่อสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา WO_x/Al_2O_3 รวมถึงประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD, XPS และ UV-Vis พบว่าโครงสร้างของทังสเตนออกไซด์บนพื้นผิวของอะลูมินามีความสัมพันธ์กับ ความหนาแน่นทังสเตนบนพื้นผิว ซึ่งสามารถจำแนกได้เป็น 3 ขอบเขต ได้แก่ 1) โครงสร้างผสมระหว่างโมโนทังสเตท กับโพลีทังสเตท ที่ความหนาแน่นทังสเตนบนพื้นผิวน้อยกว่า 5.1 อะตอมทังสเตนต่อตารางนาโนเมตร 2) การปกคลุมที่ผิวของทังสเตนเพียงชั้นเดียวที่ความหนาแน่นทังสเตนบนพื้นผิวประมาณ 5.1 อะตอมทังสเตนต่อตารางนาโนเมตร และ 3) การอยู่ร่วมกันของโพลีทังสเตทและอนุภาคทังสเตนออกไซด์ขนาดใหญ่ ค่าผลได้ของไธเมทิลอีเทอร์แสดงแนวโน้มภูเขาไฟขึ้นกับปริมาณความหนาแน่นทังสเตนบนพื้นผิวและมีค่ามากที่สุดใกล้กับการปกคลุมที่ผิวของทังสเตนเพียงชั้นเดียว (4.7 อะตอมทังสเตนต่อตารางนาโนเมตร) สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูพรุน 33 และ 51 นาโนเมตร และมีค่ามากที่สุดเหนือการปกคลุมที่ผิวของทังสเตนเพียงชั้นเดียว (8.0 อะตอมทังสเตนต่อตารางนาโนเมตร) สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูพรุนขนาดเล็กเท่ากับ 6.6 นาโนเมตร ตัวเร่งปฏิกิริยา $CuO-ZnO-ZrO_2$ ผสมกับ WO_x/Al_2O_3 ที่อัตราส่วนน้ำหนัก 1ต่อ5 ให้ค่าผลได้ของไธเมทิลอีเทอร์สูงสุดเท่ากับ 165.6 กรัมไธเมทิลอีเทอร์ต่อกิโลกรัมตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชั่วโมง ผลการทดสอบเสถียรภาพในการเร่งปฏิกิริยาพบการลดลงของความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาผสมซึ่งอธิบายได้จากการเกิดโค้ก การหลอมผลึกของโลหะคอปเปอร์และการดูดซับน้ำอย่างแข็งแรงบนตัวเร่งปฏิกิริยา WO_x/Al_2O_3 และยังพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา WO_x/ZrO_2 catalysts มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการดึงน้ำออกเพื่อผลิตเมทานอลและมีเสถียรภาพดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา WO_x/Al_2O_3