PRODUCTION OF SINGLE-WALLED CARBON NANOTUBES BY DECOMPOSITION OF CARBON-CONTAINING GASES OVER HETEROGENEOUS CATALYSTS AND THEIR PURIFICATION BY USING FROTH FLOTATION

Mr. Pisan Chungchamroenkit

A Dissertation Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements
for the Degree of Doctor of Philosophy
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University
in Academic Partnership with
The University of Michigan, The University of Oklahoma,
and Case Western Reserve University
2007

Thesis Title:	Production of Single-Walled Carbon Nanotubes by Decomposition of Carbon-Containing Gases over Heterogeneous Catalysts and Their Purification by Using Froth Flotation
By:	Mr. Pisan Chungchamroenkit
Program:	Petrochemical Technology
Thesis Advisors:	Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej
	Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan
	Prof. Daniel E. Resasco

Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Doctor of Philosophy.

Nantaya Yanumet ..... College Director
(Assoc. Prof. Nantaya Yanumet)

Thesis Committee:

.....	Sumaeth Chavadej .....
(Prof. Somchai Osuwan)	(Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej)
Daniel Resasco	Boonyarach Kitiyanan .....
(Prof. Daniel E. Resasco)	(Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan)
Pramoch R.	.....
(Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit)	(Prof. Damrong Khummongkol)

ABSTRACT

4391005063: PETROCHEMICAL TECHNOLOGY PROGRAM
Pisan Chungchamroenkit: Production of Single-Walled Carbon Nanotubes by Decomposition of Carbon-Containing Gases over Heterogeneous Catalysts and Their Purification by Using Froth Flotation
Thesis Advisors: Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej, Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan, and Prof. Daniel E. Resasco, 142 pp.
Keywords: Single-Walled Carbon Nanotubes / Heterogeneous Catalyst / Froth Flotation

In this study, the effects of catalyst formulation, carbon-containing gases, type of catalyst metals, and type of catalyst supports on the synthesis of single-walled carbon nanotube (SWNT) were investigated. It was found that disproportionation of carbon monoxide (CO) over Co-Mo(1:2)/SiO_2 provides a maximum selectivity towards SWNTs. However, when using the Co-Re/SiO_2 catalysts with CO gas, the maximum of both yield and selectivity toward SWNTs were obtained on a Co:Re ratio of 1:4, a pre-reduction temperature of 800°C, and a reaction temperature of 850°C. Furthermore, the catalyst characterization suggests different growth mechanisms of SWNTs on the Co-Re/SiO_2 catalyst from the Co-Mo/SiO_2 catalyst.

To study the purification of the as-prepared SWNTs, carbon black was first used as a representative of SWNTs and tested for separation from SiO_2 by using froth flotation. The maximum carbon black recovery of 70% with an enrichment ratio of 3.5 was achieved with an initial surfactant concentration of 75% of the critical micelle concentration (CMC), a feed solid concentration of 0.02 %w/v, an air flow rate of 200 mL/min, an initial foam height of 50 cm, and no use of an electrolyte. Subsequently, the as-prepared SWNTs were experimentally purified by the NaOH leaching and then froth flotation. From the results, the maximum carbon content of 78%, with a 71% selectivity of SWNTs, was achieved at a surfactant concentration of 75% of the CMC, a solid loading of 1.0 mg/mL, an air flow rate of

100 mL/min, and a foam height of 22 cm. Furthermore, based on pre- and post-treatment characterization, the physical structures of SWNTs were retained after these purification steps.

บทคัดย่อ

พิศาล จึงจำเริญกิจ : การสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวบ์แบบผนังเดี่ยวโดยวิธีการสลายตัวของแก๊สที่มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบบนตัวเร่งปฏิกิริยา และการทำให้บริสุทธิ์โดยใช้กระบวนการทำให้ลอย (Production of Single-Walled Carbon Nanotubes by Decomposition of Carbon-Containing Gases over Heterogeneous Catalysts and Their Purification by Using Froth Flotation) อ. ที่ปรึกษา: รศ. ดร. สุเมธ ชวเดช ผศ. ดร. บุนยรัชต์ กิติยานันท์ และ ศ. ดร. แดเนียล รีซาสโก 142 หน้า

งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาผลของชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา ชนิดของก๊าซที่มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบ ชนิดของโลหะในตัวเร่งปฏิกิริยา และชนิดของวัสดุที่ใช้เป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา ต่อการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวบ์แบบผนังเดี่ยวพบว่า กระบวนการสลายตัวของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์-โมลิบดินัม ที่มีอัตราส่วนโดยโมล 1 ต่อ 2 บนตัวรองรับซิลิกา ($Co\text{-}Mo(1{:}2)/SiO_2$) ให้ผลิตภัณฑ์ที่มีสัดส่วนของคาร์บอนนาโนทิวบ์แบบผนังเดี่ยวสูงสุด อย่างไรก็ตามเมื่อทดลองใช้การสลายตัวของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์-รีเนียมบนตัวรองรับซิลิกา ($Co\text{-}Re/SiO_2$) พบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้มีปริมาณคาร์บอนและสัดส่วนของคาร์บอนนาโนทิวบ์แบบผนังเดี่ยวสูงสุด เมื่อใช้อัตราส่วนโดยโมลของโคบอลต์ต่อรีเนียมเป็น 1 ต่อ 4 อุณหภูมิในการรีดิวซ์ที่ 800 องศาเซลเซียส อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่ 850 องศาเซลเซียส นอกจากนี้ จากการวิเคราะห์คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา บ่งชี้ว่ากระบวนการเกิดของคาร์บอนนาโนทิวบ์แบบผนังเดี่ยวจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์-รีเนียมบนตัวรองรับซิลิกานั้น ต่างจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์-โมลิบดินัมบนตัวรองรับซิลิกา

สำหรับการศึกษาการทำให้ผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์มีความบริสุทธิ์สูงขึ้น โดยใช้กระบวนการทำให้ลอย (Froth flotation) นั้น ได้เริ่มต้นโดยทำการแยกอนุภาคคาร์บอนแบล็คที่ผสมกับอนุภาคซิลิกา กระบวนการนี้สามารถนำอนุภาคคาร์บอนแบล็คกลับคืนมาได้ถึงร้อยละ 70 รวมถึงสัดส่วนคาร์บอนแบล็คต่อซิลิกาที่ได้เท่ากับ 3.5 เท่าของสัดส่วนคาร์บอนแบล็คต่อซิลิกาเริ่มต้น เมื่อใช้ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารลดแรงตึงผิวร้อยละ 75 ของความเข้มข้นวิกฤต (CMC) ปริมาณของแข็งในสารละลายเริ่มต้นร้อยละ 0.02 โดยมวลต่อปริมาตร อัตราการไหลของอากาศ 200 มิลลิลิตรต่อนาที ความสูงเริ่มต้นของชั้นฟอง 50 เซนติเมตร และไม่เติมอิเล็กโทรไลต์ จากนั้นได้ทำการทดลองการทำให้คาร์บอนนาโนทิวบ์แบบผนังเดี่ยวที่สังเคราะห์ได้มีความบริสุทธิ์สูงขึ้นโดยใช้การชะด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ร่วมกับกระบวนการทำให้ลอย จากผลการทดลองพบว่าปริมาณคาร์บอนในผลิตภัณฑ์ที่ทำให้บริสุทธิ์สูงถึงร้อยละ 78 และสัดส่วนของคาร์บอนนาโนทิวบ์

แบบผนังเดี่ยวร้อยละ 71 ได้จากการใช้ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารลดแรงตึงผิวร้อยละ 75 ของความเข้มข้นวิกฤต ปริมาณของอนุภาค 1.0 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร อัตราการไหลของอากาศ 100 มิลลิลิตรต่อนาที ความสูงเริ่มต้นของชั้นฟอง 22 เซนติเมตร จากการวิเคราะห์สมบัติทั้งก่อนและหลังจากกระบวนการทำให้บริสุทธิ์ พบว่ากระบวนการนี้ไม่ทำให้โครงสร้างของคาร์บอนนาโนทิวบ์แบบผนังเดี่ยวได้รับความเสียหาย

ACKNOWLEDGEMENTS

This work cannot be successful without the participation of the following individuals and organizations.

I would like to express my deepest appreciation to my thesis advisors, Associate Professor Sumaeth Chavadej, Assistant Professor Boonyarach Kitiyanan, and Professor Daniel E. Resasco, for all of their assistance, encouragement, and valuable guidance while I was doing my research. Associate Professor Sumaeth Chavadej has taught me a lot about the way to be an effective and reliable person and how to write professional manuscripts, with patient and full of kindness. Assistant Professor Boonyarach Kitiyanan always gives his valuable advice on solving the problems that occurred during the experiment. Besides the research, he also gives many excellent advices. I would like to thank Professor Daniel E. Resasco, who is an outstanding advisor. He always teaches me not only the theoretical knowledge but also the way to think. My thinking process improves a lot with his guidance.

A great thankfulness is forward to Professor John F. Scamehorn for his guidance and comments on the concepts and operation of froth flotation. Moreover, I would like to acknowledge Dr. Jose E. Herrera for his valuable discussion on the synthesis of carbon nanotubes.

I would like to give special thanks to Professor Somchai Osuwan for his kindness being as a chairman of thesis committee. I also would like to thank Associate Professor Pramoch Rangsunvigit and Professor Damrong Khummongkol for being as my thesis committees and giving me the valuable comments and suggestions.

I would like to thank Mr. Robert J. Wright for his valuable suggestion to improve my English writing.

I would like to acknowledge the Thailand Research Fund for supporting this research work and awarding me a Royal Golden Jubilee (RGJ) Ph.D. scholarship.

I would like to give my deep thankfulness to Dr. Ummarawadee Yanatatsaneejit for her discussion, very great ideas, and willpower.

Special thanks are forwarded to my friends, Ms. Supapak Xuto, Mr. Teerakun Boonphayoong, Ms. Kavalin Kiatsoongchart, Ms. Sunisa Chuaybumrung, Mr. Nattapong Lertrojanachusit, Ms. Anuradee Wittayapanyanon, Dr. Chantra Tongcumpou, Dr. Raweewan Klaewkla, Dr. Korada Supat, and other PPC and OU friends, for being my good friends and giving me a very great time during doing my research.

I would like to express my deepest appreciation to my family. Without their love and support, I would not be able to succeed my Ph.D.

Finally, special thanks are expressed to the faculty members and staff of the Petroleum and Petrochemical College at Chulalongkorn University, the National Excellence Center for Petroleum, Petrochemicals and Advanced Materials under the Ministry of Education, and the School of Chemical, Biological, and Materials Engineering at the University of Oklahoma for providing all facilities needed for this research work.

TABLE OF CONTENTS

LIST OF TABLES

TABLE **PAGE**

CHAPTER VII

LIST OF FIGURES

FIGURE **PAGE**

CHAPTER IV

FIGURE **PAGE**

FIGURE **PAGE**