การสังเคราะห์อะลูมินาที่ดัดแปลงด้วยซิลิกาแบบรวดเดียว

นาย ไอกร เมฆาสุวรรณดำรง

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2542

ISBN 974-334-214-1

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

12 พ.ย. 2546

I19262929

ONE POT SYNTHESIS OF SILICA MODIFIED ALUMINA

Mr. Okorn Mekasuvandamrong

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Engineering in Chemical Engineering
Department of Chemical Engineering
Faculty of Engineering
Chulalongkorn University
Academic Year 1999

ISBN 974-334-214-1

Thesis Title	One pot synthesis of silica-modified alumina
By	Mr. Okorn Mekasuvandamrong
Department	Chemical Engineering
Thesis Advisor	Professor Piyasan Praserthdam, Dr.Ing.
Thesis Co-advisor	Miss Waraporn Tanakulrungsank, Dr.Eng.

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

.....Dean of Faculty of Engineering
(Professor Somsak Panyakeow, Dr.Eng.)

Thesis Committee

.....Chairman
(Associate Professor Kroekchai Sukanjanajtee, Ph.D.)

.....Thesis Advisor
(Professor Piyasan Praserthdam, Dr.Ing.)

.....Thesis Co-advisor
(Waraporn Tanakulrungsank, Dr.Eng.)

.....Member
(Suphot Phatanasri, Dr.Eng.)

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

นายโอกร เมฆาสุวรรณดำรง : การสังเคราะห์อะลูมินาที่ดัดแปลงด้วยซิลิกาแบบรวดเดียว (ONE POT SYNTHESIS OF SILICA MODIFIED ALUMINA) อ. ที่ปรึกษา : ศ. ดร. ปิยะสาร ประเสริฐธรรม, อ. ที่ปรึกษาร่วม : อ.ดร. วราภรณ์ ธนะกุลรังสรรค์, 80 หน้า. ISBN 974-334-214-1

ในการศึกษานี้ได้ทำการเตรียมอะลูมินาที่ดัดแปลงด้วยซิลิก โดยใช้อะลูมินาไอโซโพรพอกไซด์ (Alumina isopropoxide) และ เททระเอทธิลออโทรซิลิเกต (Tetraethyl orthosilicate) มาทำปฏิกิริยากับตัวทำละลายที่ต้องการศึกษา 1.ใส่โทลูอีนในบีกเกอร์และในช่องว่างระหว่างบีกเกอร์กับหม้ออัดความดัน 2. ใส่ 1-บิวทานอลแทนโทลูอีน 3. ใส่โทลูอีนในบีกเกอร์ และใส่น้ำลงในช่องว่างระหว่างบีกเกอร์ กับหม้ออัดความดัน เมื่อปฏิกิริยาเกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์แล้ว ทำการแยกสารที่ไม่ต้องการออกที่อุณหภูมิเหนือกว่าจุดวิกฤตของตัวทำละลาย ผลิตภัณฑ์ที่ได้นำมาให้ความร้อนในอากาศโดยใช้เตาเผา จะได้อะลูมินาที่ดัดแปลงด้วยซิลิกาที่มีความเสถียรทางความร้อนที่สูงและมีพื้นที่ผิวขนาดใหญ่ ตัวอย่างเช่นผลิตภัณฑ์ที่เตรียมจากอะลูมินาไอโซโพรพอกไซด์ (Alumina isopropoxide) และ เททระเอทธิล ออโทรซิลิเกต (Tetraethyl orthosilicate) ละลายใน 1-บิวทานอล ที่อัตราส่วนโดยมวลเท่ากับ 8 มีพื้นที่ผิว 169 m^2/g หลังจากให้ความร้อนในอากาศที่อุณหภูมิ 1150 ^oC เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ซึ่งความเสถียรทางความร้อนและขนาดของพื้นที่ผิวจะขึ้นอยู่กับปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในแต่ละตัวทำละลายที่ใช้ในการสังเคราะห์

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา.....วิศวกรรมเคมี..... ลายมือชื่อนิสิต.....

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

ปีการศึกษา.....2542..... ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

#4170663821: MAJOR CHEMICAL ENGINEERING
KEY WORD: SILICA-MODIFIED ALUMINA / SOLVOTHERMAL / CRITICAL / HIGH THERMAL STABILITY
OKORN MEKASUVANDUMRONG : ONE POT SYNTHESIS OF SILICA MODIFIED ALUMINA
THESIS ADVISOR: PROF. PIYASAN PRASERTHDAM, Dr.Ing.
THESIS CO-ADVISOR : . WARAPORN TANAKULRUNGSANK, Dr.Eng.
80 pp. ISBN 974-334-214-1

Mixtures of alumina isopropoxide (AIP) and tetraethyl orthosilicate (TEOS) in various organic solvents were set in an autoclave and heated at 300 °C for 2 h. The methods using in the preparation had three types. At the first preparation, toluene was used as the solvent in the beaker and in the gap between the autoclave wall and the beaker. In the second preparation, 1-butanol was used as the solvent instead of toluene. In the third preparation, toluene was used in the beaker and the water was added in the gap between the autoclave wall and the beaker. The fluid phase was removed at the supercritical temperature. The products were calcined in air to yield silica-modified aluminas. These silica-modified aluminas had high thermal stability and maintained large surface area at high temperature. For example, the product prepared from mixture of AIP and TEOS with Al/Si = 8 in 1-butanol had a surface area of 169 m^2/g even after the calcination at 1150 °C. The surface area and thermal stability of products depended on the reaction mechanism operated in each solvent.

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา.....วิศวกรรมเคมี..... ลายมือชื่อนิสิต.....

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

ปีการศึกษา.....2542..... ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

CONTENTS

	PAGE
ABSTRACT (IN THAI)	iv
ABSTRACT (IN ENGLISH)	v
ACKNOWLEDGEMENTS	vi
LIST OF TABLES	ix
LIST OF FIGURES	x
CHAPTER	
I INTRODUCTION	1
II LITERATURE REVIEWS	4
III THEORY	10
3.1 Alumina	10
3.2 Growth of single crystal	15
IV EXPERIMENTAL	26
4.1 Chemicals	26
4.2 Equipment	27
4.3 Synthesis of silica modified alumina	28
4.4 Characterization	30
V RESULTS AND DISCUSSION	34
5.1 RESULTS	34
5.1.1 Catalyst characterization	34
5.2.2 Testing the mechanism of one-pot synthesis	59
5.2 DISCUSSION	65
VI CONCLUSION AND RECOMMENDATIONS	70
6.1 Conclusions	70
6.2 Recommendations for future studies	71
REFERENCES	72

PAGE

APPENDICES 75

Appendix A. CALCULATION OF CATALYST PREPARATION..... 76

Appendix B. CALCULATION OF CATALYST PROPERTIES..... 77

VITA..... 80

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
3.1 Packing order of different hydroxide	11
3.2 Decomposition sequence of aluminum hydroxides	15
3.3 Comparison of crystal growth methods	20
3.4 High pressure polymorphism of some simple solids	25
4.1 Operation conditions of gas chromatograph (GOW-MAC)	31
5.1 Elemental analysis of the products	35
5.2 The BET surface areas of silica-modified alumina at various silicon content and various calcination temperature	50

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
3.1 Structure of gibbsite $Al(OH)_3$	12
3.2 Schematic representation of boehmite ; (a) Al-O-OH chain ; (b) Profile of one chain ; (c) Profile of two antiparallel chains; (d) Schematic representation of c	13
3.3 Structure of boehmite AlO(OH)	13
3.4 Decomposition sequence of aluminum hydroxides	14
3.5 Czochralski method for crystal growth	16
3.6 (a) Stockbarger method: T_m = crystal melting point. (b) Bridgman method: times t_1,t_2 and t_3 are shown. (c) Zone melting method. (d) verneuil method	18
3.7 Pressure-temperature relations for water at constant volume. Dashed curves represent present pressures developed inside a closed vessel; numbers represent the percentage degree of filling of the vessel by water at ordinary P,T. (After Kennedy, 1950)	22
3.8 The P, T phase diagram for carbon. (After Bundy, 1963)	24
4.1 BET instrument	33
5.1a XRD patterns of precursor gels obtained by the reaction of AIP and TEOS in toluene	39
5.1b XRD patterns of precursor gels obtained by the reaction of AIP and TEOS in 1-butanol	40
5.2a XRD patterns of the silica-modified alumina precursor obtained by calcination at 600 °C of the precursor gels prepared in toluene	41
5.2b XRD patterns of the silica-modified alumina precursor obtained by calcination at 600 °C of the precursor gels prepared in 1-butanol	42

5.3a XRD patterns of the silica-modified alumina precursor obtained by calcination at 1000 °C of the precursor gels prepared in toluene..... 43
5.3b XRD patterns of the silica-modified alumina precursor obtained by calcination at 1000 °C of the precursor gels prepared in 1-butanol..... 44
5.4a XRD patterns of the silica-modified alumina precursor obtained by calcination at 1150 °C of the precursor gels prepared in toluen..... 45
5.4b XRD patterns of the silica-modified alumina precursor obtained by calcination at 1150 °C of the precursor gels prepared in 1-butanol..... 46
5.5a IR spectra of precursor gels for silica-modified aluminas obtained by the reaction of AIP and TEOS in toluene with various TEOS contents..... 48
5.5b IR spectra of precursor gels for silica-modified aluminas obtained by the reaction of AIP and TEOS in 1-butanol with various TEOS contents..... 49
5.6a The BET surface areas of silica-modified aluminas prepared in toluene at every calcination temperature..... 52
5.6b The BET surface areas of silica-modified aluminas prepared in 1-butanol at every calcination temperature..... 52
5.7a TEM image of TAS8(600)..... 54
5.7b TEM image of TAS∞(600)..... 54
5.7c TEM image of TAS8(1150)..... 55
5.7d TEM image of TAS∞(1150)..... 55
5.8a TEM image of BAS1(600)..... 56
5.8b TEM image of BAS8(600)..... 56
5.8c TEM image of BAS∞(600)..... 57
5.8d TEM image of BAS1(1150)..... 57
5.8e TEM image of BAS8(1150)..... 58
5.8f TEM image of BAS∞(1150)..... 58

5.9a XRD patterns of precursor gels obtained in 1-butanol and toluene, which the addition of water in the gap 60
5.9b XRD patterns of precursor gels obtained in 1-butanol and toluene, which the addition of water in the gap at calcination temperature of 1000 °C..... 61
5.9c XRD patterns of precursor gels obtained in 1-butanol and toluene, which the addition of water in the gap at calcination temperature of 1150 °C..... 62
5.10 IR spectra of the products obtained in toluene with the addition of water in the gap, between the beaker and autoclave wall..... 63
5.11a TEM image of H3AS8(600)..... 64
5.11b TEM image of H3AS8(1150)..... 64

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย