# DEVELOPMENT OF BI-METALLIC CATALYST THROUGH AN ULTRASONIC-ASSISTED PRECIPITATION FOR METHANOL SYNTHESIS FROM $CO_2$

**SUPPHAROEK LIKHITTAPHON**

**A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT**
**OF THE REQUIREMENTS FOR THE DEGREE OF MASTER OF ENGINEERING (CHEMICAL ENGINEERING)**
**FACULTY OF GRADUATE STUDIES**
**MAHIDOL UNIVERSITY**
**2017**

Copyright by Mahidol University

**COPYRIGHT OF MAHIDOL UNIVERSITY**

DEVELOPMENT OF BI-METALLIC CATALYST THROUGH AN ULTRASONIC-ASSISTED PRECIPITATION FOR METHANOL SYNTHESIS FROM $CO_2$

SUPPHAROEK LIKHITTAPHON 5837431 EGCH/M

M.Eng. (CHEMICAL ENGINEERING)

THESIS ADVISORY COMMITTEE: PATTARAPORN KIM, Ph.D., WORANART JONGLERTJUNYA, Ph.D., SIRA SRINIVES, Ph.D.

ABSTRACT

CuO/ZnO catalysts are synthesized using co-precipitation method with different precipitation temperatures (25-80°C), pH value (5-9) and method (conventional precipitation and ultrasonic assisted precipitation with varied ultrasonic intensity from 50 to 100 W $cm^{-2}$). Bi-metallic catalyst (Pd/CuO/ZnO) was then synthesized using the suitable conditions of CuO/ZnO. The effect of the catalyst properties and activity toward methanol synthesis reaction was investigated. Methanol was directly synthesized from $CO_2$ and $H_2$ (1:3 mol ratio) through an alcohol-assisted methanol synthesis reaction, using three different alcohols (Ethanol, Propanol and Butanol) as a medium. The reaction was carried out at 150°C, 50 bar and 1000 rpm of vigorous stirring for 24 h. The results showed that the precipitation temperature and pH value significantly affected the catalyst properties and the activity during methanol synthesis. The highest percentage yield of methanol was obtained from the catalyst precipitated at 60°C and pH 8 (31% and 33% respectively). The ultrasonic-assisted precipitation method provided a larger catalyst surface area, compared to conventional methods. The different type of alcohol strongly affected methanol yield, the use of larger alcohol molecules resulted into lower yield and the impregnation of Pd (1-5 wt.%) to CuO/ZnO helped increase methanol yield.

KEY WORDS: ALCOHOL-ASSISTED METHANOL SYNTHESIS / ULTRASONIC-ASSISTED PRECIPITATION / $CO_2$ UTILIZATION / COPPER ZINC OXIDE

65 pages

Copyright by Mahidol University

การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะคู่ด้วยการตกตะกอนร่วมกับคลื่นอัลตราโซนิกเพื่อใช้ในการสังเคราะห์เมทานอลจากคาร์บอนไดออกไซด์

DEVELOPMENT OF BI-METALLIC CATALYST THROUGH AN ULTRASONIC-ASSISTED PRECIPITATION FOR METHANOL SYNTHESIS FROM $CO_2$

ศุภฤกษ์ ลิขิตาภรณ์ 5837431 EGCH/M

วศ.ม. (วิศวกรรมเคมี)

คณะกรรมการที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์: ภัทรพร คิม, Ph.D., วรนารถ จงเลิศจรรยา, Ph.D., ศิระ ศรีนิเวศน์, Ph.D.

บทคัดย่อ

ตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO ถูกสังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม โดยศึกษาผลกระทบของอุณหภูมิ (25-80ºC) และ ค่า pH (5-9) ขณะตกตะกอนที่แตกต่างกัน และศึกษาผลของการตกตะกอนร่วมกับการใช้คลื่นอัลตราโซนิคที่ความเข้มต่างๆ (0-100 วัตต์ต่อตารางเซนติเมตร) ซึ่งมีต่อต่อคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา และความสามารถในการสังเคราะห์เมทานอล จากนั้นศึกษาคุณสมบัติและความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะคู่ Pd/CuO/ZnO โดยเลือกสภาวะในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม เมทานอลถูกสังเคราะห์จาก $CO_2$ และ $H_2$ โดยมีอัตราส่วน 1 ต่อ 3 ด้วยปฏิกิริยา Alcohol-assisted methanol synthesis ซึ่งใช้แอลกอฮอล์เป็นสื่อกลาง โดยศึกษาเปรียบเทียบชนิดของแอลกอฮอล์ที่ใช้ เอทานอล โพรพานอล และบิวทานอล (Ethanol Propanol และ Butanol) ทำปฏิกิริยาที่ 150 องศาเซลเซียส 50 บาร์ และความเร็วใบพัดเท่ากับ 1000 รอบต่อนาที เป็นระยะเวลา 24 ชั่วโมง จากผลการทดลองพบว่าอุณหภูมิ และค่า pH ที่ใช้ขณะตกตะกอนส่งผลอย่างมีนัยสำคัญต่อคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา และความสามารถในการสังเคราะห์เมทานอล เปอร์เซ็นต์ผลได้ในการสังเคราะห์เมทานอลมีค่าสูงสุดเมื่อสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส และ ค่า pH เท่ากับ 8 (31% และ 33% ตามลำดับ) การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมกับการใช้คลื่นอัลตราโซนิคพบว่า คลื่นอัลตราโซนิกที่ความเข้มที่เหมาะสมส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีพื้นที่ผิวเพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับการตกตะกอนพื้นฐาน จากการศึกษาชนิดแอลกอฮอล์ที่ใช้เป็นสื่อกลางพบว่า ยิ่งใช้แอลกอฮอล์ที่มีมวลโมเลกุลมากขึ้นจะส่งผลให้เปอร์เซ็นต์ผลได้ของเมทานอลมีค่าลดลง และการเคลือบ Pd (1-5 % โดยน้ำหนัก) ลงบน CuO/ZnO ช่วยเพิ่มเปอร์เซ็นต์ผลได้ในการสังเคราะห์เมทานอลหากเคลือบ Pd ในปริมาณที่พอเหมาะ

Copyright by Mahidol University