



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ

ตัวเร่งปฏิกิริยาฟิชเชอร์ทรอปซ์ฐานโคบอลต์ที่มีค่าการกระตุ้นสูงซึ่งเตรียมจาก  
ตัวทำละลายที่แตกต่างกัน

โดย

นาย ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ และคณะ

ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สิงหาคม 2555

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ

ตัวเร่งปฏิกิริยาฟิชเชอร์ทรอปซ์ฐานโคบอลต์ที่มีค่าการกระตุ้นสูงซึ่งเตรียมจาก  
ตัวทำละลายที่แตกต่างกัน

ผู้วิจัย

สังกัด

นาย ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ

ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สนับสนุนโดยสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย  
และจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกอ. และ สกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

## บทคัดย่อ

รหัสโครงการ: MRG 5380 158

ชื่อโครงการ: ตัวเร่งปฏิกิริยาฟิชเชอร์ทรอปซ์ฐานโคบอลต์ที่มีค่าการกระตุ้นสูงซึ่งเตรียมจากตัวทำละลายที่แตกต่างกัน

ชื่อนักวิจัย นายประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ

สถาบัน ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

อีเมล: Prasert.r@chula.ac.th

ระยะเวลาโครงการ: 2 ปี

### บทคัดย่อ:

งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาฟิชเชอร์ทรอปซ์ฐานโคบอลต์ที่มีค่าการกระตุ้นสูงที่เตรียมจากตัวทำละลายที่แตกต่างกัน เช่น แอลกอฮอล์ กรด แอมโมเนีย กลีเซอริน สารละลายแอมโมเนียมไนเตรต และน้ำ เป็นต้น โดยมีภาวะมาตรฐานในการศึกษา คือ อัตราการไหลของแก๊ส 20 มิลลิลิตรต่อนาที อุณหภูมิ 240 องศาเซลเซียส ความดัน 1 เมกะปาสคาล ตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม เฮกซะเดเคน 20 มิลลิลิตร จากการศึกษาพบว่า ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาฟิชเชอร์ทรอปซ์ฐานโคบอลต์ขึ้นกับชนิดของตัวทำละลายที่ใช้ในขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้น้ำซึ่งเป็นตัวทำละลายมาตรฐานในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยามีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาที่ต่ำ เนื่องจากขนาดอนุภาคโลหะโคบอลต์มีขนาดเล็กเกิดการยึดเกาะแบบแรงกับตัวรองรับซิลิกาซึ่งยากต่อการรีดิวซ์ และตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาสูงสูง คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาฟิชเชอร์ทรอปซ์ฐานโคบอลต์ที่เตรียมจากสารละลายแอมโมเนียมไนเตรตที่มีความเข้มข้นของสารละลายแอมโมเนียมไนเตรต 4 โมลต่อลิตร โดยให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ร้อยละ 79.4 โดยมีขนาดอนุภาคโลหะโคบอลต์ ประมาณ 7 นาโนเมตรและค่ารีดักชันดีกรีสูง ร้อยละ 96 ซึ่งแสดงถึงว่าตัวเร่งปฏิกิริยาถูกรีดิวซ์ได้ง่ายและมีการดูดซับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่สูง

คำหลัก : ตัวเร่งปฏิกิริยาฟิชเชอร์ทรอปซ์ฐานโคบอลต์ ตัวทำละลาย แอมโมเนียมไนเตรต

## Abstract

---

**Project Code : MRG 5380 158**

**Project Title : Highly active cobalt-based Fischer-Tropsch catalysts prepared from different solvents**

**Investigator : Mr. Prasert Reubroycharoen**

**Department of Chemical Technology, Faculty of Science,  
Chulalongkorn University**

**E-mail Address : Prasert.r@chula.ac.th**

**Project Period : 2 years**

### **Abstract:**

The research is to study the preparation of highly active cobalt-based Fischer-Tropsch catalysts prepared from different solvents such as alcohols, acids, ammonia, glycerin, ammonium nitrate solution, and water etc. The standard condition for Fischer-Tropsch synthesis is at temperature of 240°C, pressure of 1 MPa, catalyst weight of 1 g., syngas flow rate of 20 mL.min<sup>-1</sup>, and hexadecane of 20 mL. The results show that activity of the cobalt-based Fischer-Tropsch catalysts depended on the types of solvent or solution used during catalyst preparation step. Co-H<sub>2</sub>O catalyst, prepared by water as solvent, exhibited low catalytic activity, due to a strong metal support interaction by small Co metal particle. The strong metal support interaction is hard to reduce resulted in the low activity of catalyst. Among all cobalt-based Fischer-Tropsch catalysts, Co-NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> (4 mol/L) exhibited the highest catalytic activity with CO conv. of 79.4, a metallic cobalt particle of 7 nm, and reduction degree of 96%, implied that the catalyst was easily to be reduced with high carbonmonoxide adsorption.

**Keywords : Fischer-Tropsch synthesis, solvent, ammonium nitrate**

## Executive summary

### 1. ความเป็นมาและที่มาของปัญหา

ภาวะการณ์การขาดแคลนพลังงานประกอบกับราคาน้ำมันที่ผันผวนซึ่งมีแนวโน้มที่จะเพิ่มสูงขึ้นทำให้นานาประเทศให้ความสนใจต่อการพัฒนาพลังงานทดแทนต่างๆ อาทิเช่น พลังงานลม พลังงานแสงอาทิตย์ เซลล์เชื้อเพลิง เชื้อเพลิงทางเลือก เป็นต้น เชื้อเพลิงทางเลือก หรือเชื้อเพลิงสังเคราะห์เป็นเชื้อเพลิงที่สามารถนำมาใช้ทดแทนเชื้อเพลิงที่ได้จากปิโตรเลียมชนิดต่างๆ ในชีวิตประจำวันของเราได้ เชื้อเพลิงสังเคราะห์ที่มีใช้ในปัจจุบันมีอยู่มากมายหลายชนิด เช่น เมทานอล ไดมethylอีเทอร์ น้ำมันเบนซินสังเคราะห์ น้ำมันดีเซลสังเคราะห์ เป็นต้น เชื้อเพลิงสังเคราะห์เป็นเชื้อเพลิงที่ผลิตได้จากการนำแก๊สสังเคราะห์ (แก๊สผสมระหว่างแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และแก๊สไฮโดรเจน) มาผ่านกระบวนการฟิชเชอร์-โทรปช์ (Fischer-Tropsch process) ซึ่งเป็นกระบวนการที่มีความซับซ้อน ทำให้นักวิจัยทั่วโลกให้ความสนใจตั้งแต่อดีตถึงปัจจุบัน โดยเฉพาะการวิจัยในด้านการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในกระบวนการนี้ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในกระบวนการนี้มีมากมาย เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ ตัวเร่งปฏิกิริยารูเทเนียม เป็นต้น ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้รับการยอมรับว่ามีประสิทธิภาพสูงสำหรับการเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้ยังสามารถผลิตสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีสายโซ่ยาว ซึ่งเหมาะสำหรับการนำไปเป็นวัตถุดิบเริ่มต้นในการผลิตน้ำมันสังเคราะห์ชนิดต่างๆ ทำให้มีการวิจัยอย่างกว้างขวางในขณะนี้ แม้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์จะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดี แต่ยังคงต้องการการพัฒนาต่างๆ อีกมาก ทั้งในด้านประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยา และด้านเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ในการพัฒนาประสิทธิภาพและเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยานั้น สิ่งสำคัญคือการเพิ่มจำนวนของตำแหน่งที่ว่องไว และการกระจายตัวของโลหะโคบอลต์บนตัวรองรับ ซึ่งสามารถทำได้โดยการลดขนาดของโลหะโคบอลต์ให้มีขนาดที่เล็กลง อย่างไรก็ตาม การลดขนาดของโลหะโคบอลต์ให้มีขนาดเล็กลงส่งผลให้โลหะโคบอลต์เกิดปฏิกิริยาที่รุนแรงระหว่างกันของโลหะกับตัวรองรับ (strong metal support interaction) ทำให้ความสามารถในการเกิดรีดักชันลดลงและต้องใช้อุณหภูมิที่สูงขึ้นในการรีดิวซ์อีกด้วย ส่งผลให้มีประสิทธิภาพต่ำสำหรับการเร่งปฏิกิริยา โดยอาจมีหลายสาเหตุที่ทำให้เกิดเหตุการณ์เช่นนี้ เช่น ธรรมชาติของสารประกอบโคบอลต์ กล่าวคือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากสารประกอบโคบอลต์อะซิเตทจะให้โลหะโคบอลต์ขนาดเล็ก การกระจายตัวสูง แต่เกิดปฏิกิริยาที่รุนแรงระหว่างกันของโลหะกับตัวรองรับ ทำให้ความสามารถในการเกิดรีดักชันต่ำและส่งผลให้ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาต่ำ ในขณะที่การนำสารประกอบโคบอลต์ในเตรทมาใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้มีขนาดโลหะโคบอลต์ขนาดใหญ่ มีความสามารถในการเกิดรีดักชันสูง แต่มีการกระจายตัวโลหะที่ต่ำ อย่างไรก็ตาม ตัวเร่งปฏิกิริยานี้มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาที่สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากโคบอลต์อะซิเตท นอกจากธรรมชาติของสารประกอบโคบอลต์แล้ว ตัวทำละลายที่ใช้ในการทำละลายสารประกอบโคบอลต์ก็เป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา จากการสืบค้นพบว่า มีการนำตัวทำละลายอินทรีย์ มาใช้เป็นตัวทำละลายสำหรับสารประกอบโคบอลต์ในเตรท เพื่อช่วยเพิ่มการกระจายตัวของโลหะ

โคบอลต์บนพื้นผิวของตัวรองรับ และเพิ่มประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยา ดังเช่น การนำเอทานอลปราศจากน้ำมาใช้เป็นตัวทำละลาย ส่งผลให้โลหะโคบอลต์บนตัวรองรับมีการกระจายตัวของโลหะโคบอลต์เป็นสองขนาด คือ ขนาดเล็กและขนาดใหญ่ สาเหตุเนื่องจากเอทานอลที่มีหมู่เอทิลที่ไม่มีขั้วนั้น ช่วยให้สารประกอบโคบอลต์ในเตรทไม่รวมตัวกันในขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา จึงส่งผลให้โลหะโคบอลต์บางส่วนมีขนาดที่เล็กลงและมีการกระจายตัวที่สูงขึ้น ซึ่งทำให้ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาดีขึ้นอย่างไรก็ตาม งานวิจัยส่วนใหญ่มีการศึกษาเฉพาะในส่วนของสารประกอบโคบอลต์ในเตรทเท่านั้น แต่ในส่วนของสารประกอบโคบอลต์อะซิเตทนั้นยังมีการศึกษาน้อยมาก แม้ว่าสารประกอบโคบอลต์อะซิเตทจะเป็นสารประกอบที่ได้รับความนิยมนำมาใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นอันดับที่สองรองจากสารประกอบโคบอลต์ในเตรทก็ตาม

ในงานวิจัยนี้มีจุดมุ่งหมายที่จะศึกษาถึงผลของตัวทำละลายที่มีต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากสารประกอบโคบอลต์อะซิเตท รวมถึงการอธิบายถึงความสัมพันธ์ระหว่างประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยากับลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยการใช้เทคนิคต่างๆ มาช่วยในการวิเคราะห์และอธิบาย ผลการศึกษาที่ได้จะช่วยให้เข้าใจถึงผลกระทบของตัวทำละลายที่มีในขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งจะเป็นข้อมูลพื้นฐานที่สำคัญในการพัฒนาวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีประสิทธิภาพสูงที่สามารถนำมาขยายผลในภาคอุตสาหกรรมการผลิตเชื้อเพลิงสังเคราะห์ของประเทศและโลกได้

## 2. วัตถุประสงค์ของการวิจัย

- เพื่อพัฒนาวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาการสังเคราะห์ฟิซเซอร์ทอปซ์ที่มีประสิทธิภาพสูง
- เพื่อศึกษาผลของตัวทำละลายชนิดต่างๆ ที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อการเร่งปฏิกิริยา
- เพื่อหาความสัมพันธ์ระหว่างลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากตัวทำละลายที่แตกต่างกัน

## 3. ระเบียบวิธีวิจัย

การวิจัยสามารถแบ่งได้เป็น 2 ส่วนดังต่อไปนี้ ส่วนที่ 1 การศึกษาถึงผลของตัวทำละลายชนิดต่างๆ เช่น แอลกอฮอล์ กรด สารละลายแอมโมเนียมไนเตรด แอมโมเนีย กลีเซอริน และน้ำ เป็นต้น ที่มีต่อการดำเนินไปของปฏิกิริยาการสังเคราะห์ฟิซเซอร์ทอปซ์ พร้อมการศึกษาลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อหาความสัมพันธ์ระหว่างความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาและลักษณะเฉพาะของตัวเร่ง

ปฏิกิริยา สำหรับส่วนที่ 2 จะทำการศึกษาเชิงลึกของตัวทำละลายที่ให้ผลดีในการศึกษาส่วนที่ 1 โดยศึกษาปริมาณและความเข้มข้นของตัวทำละลายที่เหมาะสม พร้อมศึกษาลักษณะเฉพาะเพื่อให้ทราบถึงความสัมพันธ์ต่อการเร่งปฏิกิริยา

#### การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาการสังเคราะห์ฟิซเซอร์ทรอปซ์ถูกเตรียมด้วยวิธีการฝังเคลือบแบบเปียกให้เอิบชุ่ม (incipient wetness impregnation) โดยการนำซิลิกามาใช้เป็นตัวรองรับและใช้โคบอลต์แอซิเตทเป็นสารเคมีหลัก โดยนำมาละลายในตัวทำละลายชนิดต่างๆ เช่น แอลกอฮอล์ กรด สารละลายแอมโมเนียมไนเตรต แอมโมเนีย กลีเซอริน เป็นต้น พร้อมเปรียบเทียบกับ น้ำ ซึ่งเป็นตัวทำละลายมาตรฐานสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา จากนั้นทำการอบแห้งที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง และการแคลไซต์ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นนำไปกระตุ้นด้วยแก๊สไฮโดรเจนบริสุทธิ์ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง และทำการออกซิไดซ์ด้วยแก๊สออกซิเจนอีก 12 ชั่วโมงเพื่อเตรียมความพร้อมในการนำไปทดสอบการเร่งปฏิกิริยา

#### การทดสอบการเร่งปฏิกิริยาการสังเคราะห์ฟิซเซอร์ทรอปซ์

การศึกษาการเร่งปฏิกิริยาการสังเคราะห์ฟิซเซอร์ทรอปซ์ จะทำการศึกษาด้วยเครื่องปฏิกิริยาแก๊สแบบต่อเนื่องที่มีปริมาตร 80 มิลลิลิตร และมีชุดควบคุมความเร็วในการกวนพร้อมชุดควบคุมอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา ในการทดสอบจะใช้เฮกซะเดเคนเป็นสารแขวนลอยตัวเร่งปฏิกิริยา โดยมีภาวะมาตรฐานในการทำปฏิกิริยาที่ความดัน 10 บรรยากาศ อุณหภูมิ 240 องศาเซลเซียส อัตราการไหลของแก๊สสังเคราะห์ 20 มิลลิลิตร (แก๊สสังเคราะห์ประกอบด้วยแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในอัตราส่วนโดยโมล เท่ากับ 2) ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม ใช้เวลาในการทดสอบ 6 ชั่วโมง แก๊สสารตั้งต้นและแก๊สผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น จำถูกนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีที่มีดีเทคเตอร์แบบ TCD และ FID ที่เชื่อมต่อในระบบออนไลน์ สำหรับผลิตภัณฑ์เหลวที่เกิดขึ้นจะถูกวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีที่มีดีเทคเตอร์แบบ FID ที่เชื่อมต่อในระบบออฟไลน์

#### 4. แผนการดำเนินงานวิจัยตลอดโครงการในแต่ละช่วง 6 เดือน

| กิจกรรม   | ปีที่ 1 |     |     |       | ปีที่ 2 |     |     |       |
|---|---------|-----|-----|-------|---------|-----|-----|-------|
|   | 1-3     | 4-6 | 7-9 | 10-12 | 1-3     | 4-6 | 7-9 | 10-12 |
| 1. เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยตัวทำละลายชนิดต่างๆ  | ←→      |     |     |       |         |     |     |       |
| 2. ทดสอบสมรรถนะการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้  | ←→      |     |     |       |         |     |     |       |
| 3. ศึกษาลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา  |         | ←→  |     |       |         |     |     |       |
| 4. ศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างสมรรถนะการเร่งปฏิกิริยาและลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา   |         | ←→  |     |       |         |     |     |       |
| 5. เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาจากตัวทำละลายที่มีสมรรถนะสูง ที่ความเข้มข้นที่แตกต่างกัน   |         |     |     | ←→    |         |     |     |       |
| 6. ทดสอบสมรรถนะการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากตัวทำละลายที่ความเข้มข้นแตกต่างกัน                                  |         |     |     | ←→    |         |     |     |       |
| 7. ศึกษาลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากตัวทำละลายที่ความเข้มข้นแตกต่างกัน  |         |     |     |       | ←→      |     |     |       |
| 8. ศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างสมรรถนะการเร่งปฏิกิริยาและลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากตัวทำละลายที่ความเข้มข้นแตกต่างกัน |         |     |     |       |         | ←→  |     |       |
| 9. สรุปผลการวิจัย และจัดทำรายงานฉบับสมบูรณ์   |         |     |     |       |         |     | ←→  | ←→    |

#### 5. ผลงาน/หัวข้อเรื่องที่สำคัญที่คาดว่าจะตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติในแต่ละปี

ฉบับที่ 1: ชื่อเรื่องที่สำคัญที่คาดว่าจะตีพิมพ์: Fischer-Tropsch synthesis over Co/SiO<sub>2</sub> catalyst prepared from different solvents

ชื่อวารสารที่สำคัญที่คาดว่าจะตีพิมพ์: Catalysis Communication, Elsevier Science (IF = 2.791)

ฉบับที่ 2: ชื่อเรื่องที่สำคัญที่คาดว่าจะตีพิมพ์: Highly active cobalt-based Fischer-Tropsch catalysts prepared from different organic and inorganic solvent

ชื่อวารสารที่สำคัญที่คาดว่าจะตีพิมพ์: Fuel, Elsevier Science (IF = 2.536)



## 1. บทนำ

ภาวะการณ์การขาดแคลนพลังงานประกอบกับราคาน้ำมันที่ผันผวนซึ่งมีแนวโน้มที่จะเพิ่มสูงขึ้น ทำให้นานาประเทศให้ความสนใจต่อการพัฒนาพลังงานทดแทนต่างๆ อาทิเช่น พลังงานลม พลังงานแสงอาทิตย์ เซลล์เชื้อเพลิง เชื้อเพลิงทางเลือก เป็นต้น เชื้อเพลิงทางเลือก หรือเชื้อเพลิงสังเคราะห์เป็นเชื้อเพลิงที่สามารถนำมาใช้ทดแทนเชื้อเพลิงที่ได้จากปิโตรเลียมชนิดต่างๆ ในชีวิตประจำวันของเราได้ เชื้อเพลิงสังเคราะห์ที่มีใช้ในปัจจุบันมีอยู่มากมายหลายชนิด เช่น เมทานอล ไดมethylอีเทอร์ น้ำมันเบนซินสังเคราะห์ น้ำมันดีเซลสังเคราะห์ เป็นต้น เชื้อเพลิงสังเคราะห์เป็นเชื้อเพลิงที่ผลิตได้จากการนำแก๊สสังเคราะห์ (แก๊สผสมระหว่างแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และแก๊สไฮโดรเจน) มาผ่านกระบวนการฟิชเชอร์-โทรปช์ (Fischer-Tropsch process) ซึ่งเป็นกระบวนการที่มีความซับซ้อน ทำให้นักวิจัยทั่วโลกให้ความสนใจตั้งแต่อดีตถึงปัจจุบัน โดยเฉพาะการวิจัยในด้านการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในกระบวนการนี้ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในกระบวนการนี้มีมากมาย เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ ตัวเร่งปฏิกิริยา Ruthenium เป็นต้น ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้รับการยอมรับว่ามีประสิทธิภาพสูงสำหรับการเร่งปฏิกิริยา นอกจากนั้นยังสามารถผลิตสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีสายโซ่ยาว ซึ่งเหมาะสำหรับการนำไปเป็นวัตถุดิบเริ่มต้นในการผลิตน้ำมันสังเคราะห์ชนิดต่างๆ ทำให้มีการวิจัยอย่างกว้างขวางในขณะนี้ แม้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์จะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดี แต่ยังคงต้องการการพัฒนาต่างๆ อีกมาก ทั้งในด้านประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยา และด้านเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ในการพัฒนาประสิทธิภาพและเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยานั้น สิ่งสำคัญคือการเพิ่มจำนวนของตำแหน่งที่ว่องไว และการกระจายตัวของโลหะโคบอลต์บนตัวรองรับ ซึ่งสามารถทำได้โดยการลดขนาดของโลหะโคบอลต์ให้มีขนาดที่เล็กลง อย่างไรก็ตาม การลดขนาดของโลหะโคบอลต์ให้มีขนาดเล็กลงส่งผลให้โลหะโคบอลต์เกิดปฏิกิริยาที่รุนแรงระหว่างกันของโลหะกับตัวรองรับ (strong metal support interaction) ทำให้ความสามารถในการเกิดรีดักชันลดลงและต้องใช้อุณหภูมิที่สูงขึ้นในการรีดิวซ์อีกด้วย ส่งผลให้มีประสิทธิภาพต่ำสำหรับการเร่งปฏิกิริยา โดยอาจมีหลายสาเหตุที่ทำให้เกิดเหตุการณ์เช่นนี้ เช่น ธรรมชาติของสารประกอบโคบอลต์ กล่าวคือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากสารประกอบโคบอลต์อะซิเตทจะให้โลหะโคบอลต์ขนาดเล็ก การกระจายตัวสูง แต่เกิดปฏิกิริยาที่รุนแรงระหว่างกันของโลหะกับตัวรองรับ ทำให้ความสามารถในการเกิดรีดักชันต่ำและส่งผลให้ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาต่ำ ในขณะที่การนำสารประกอบโคบอลต์ในเตรทมาใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้มีขนาดโลหะโคบอลต์ขนาดใหญ่ มีความสามารถในการเกิดรีดักชันสูง แต่มีการกระจายตัวโลหะที่ต่ำ อย่างไรก็ตาม ตัวเร่งปฏิกิริยานี้มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาที่สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากโคบอลต์อะซิเตท นอกจากธรรมชาติของสารประกอบโคบอลต์แล้ว ตัวทำละลายที่ใช้ในการทำละลายสารประกอบโคบอลต์ก็เป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา จากการสืบค้นพบว่า มีการนำตัวทำละลายอินทรีย์ มาใช้เป็นตัวทำละลายสำหรับสารประกอบโคบอลต์ในเตรท เพื่อช่วยเพิ่มการกระจายตัวของโลหะโคบอลต์บนพื้นผิวของตัวรองรับ และเพิ่มประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยา ดังเช่น การนำเอทานอล

ปราศจากน้ำมาใช้เป็นตัวทำละลาย ส่งผลให้โลหะโคบอลต์บนตัวรองรับมีการกระจายตัวของโลหะโคบอลต์เป็นสองขนาด คือ ขนาดเล็กและขนาดใหญ่ สาเหตุเนื่องจากเอทานอลที่มีหมู่เอทิลที่ไม่มีขั้วนั้น ช่วยให้สารประกอบโคบอลต์ในเตรทไม่รวมตัวกันในขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา จึงส่งผลให้โลหะโคบอลต์บางส่วนมีขนาดที่เล็กลงและมีการกระจายตัวที่สูงขึ้น ซึ่งทำให้ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาดีขึ้น อย่างไรก็ตาม งานวิจัยส่วนใหญ่มีการศึกษาเฉพาะในส่วนของสารประกอบโคบอลต์ในเตรทเท่านั้น แต่ในส่วนของสารประกอบโคบอลต์อะซิเตทนั้นยังมีการศึกษาน้อยมาก แม้ว่าสารประกอบโคบอลต์อะซิเตทจะเป็นสารประกอบที่ได้รับความนิยมนำมาใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นอันดับที่สองรองจากสารประกอบโคบอลต์ในเตรทก็ตาม

ในงานวิจัยนี้มีจุดมุ่งหมายที่จะศึกษาถึงผลของตัวทำละลายที่มีต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากสารประกอบโคบอลต์อะซิเตท รวมถึงการอธิบายถึงความสัมพันธ์ระหว่างประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยากับลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยการใช้เทคนิคต่างๆ มาช่วยในการวิเคราะห์และอธิบาย ผลการศึกษาที่ได้จะช่วยให้เข้าใจถึงผลกระทบของตัวทำละลายที่มีในขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งจะเป็นข้อมูลพื้นฐานที่สำคัญในการพัฒนาวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีประสิทธิภาพสูงที่สามารถนำมาขยายผลในภาคอุตสาหกรรมการผลิตเชื้อเพลิงสังเคราะห์ของประเทศและโลกได้

## 2. วัตถุประสงค์ของการวิจัย

- เพื่อพัฒนาวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาการสังเคราะห์ฟิชเชอร์ทรอปซ์ที่มีประสิทธิภาพสูง
- เพื่อศึกษาผลของตัวทำละลายชนิดต่างๆ ที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อการเร่งปฏิกิริยา
- เพื่อหาความสัมพันธ์ระหว่างลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากตัวทำละลายที่แตกต่างกัน

### 3. วิธีการทดลอง

การวิจัยสามารถแบ่งได้เป็น 2 ส่วนดังต่อไปนี้ ส่วนที่ 1 การศึกษาถึงผลของตัวทำละลายชนิดต่างๆ เช่น แอลกอฮอล์ กรด สารละลายแอมโมเนียมไนเตรต แอมโมเนีย กลีเซอริน และน้ำ เป็นต้น ที่มีต่อการดำเนินไปของปฏิกิริยาการสังเคราะห์ฟิซเซอร์ทโรปซ์ พร้อมการศึกษาลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อหาความสัมพันธ์ระหว่างความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาและลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา สำหรับส่วนที่ 2 จะทำการศึกษาเชิงลึกของตัวทำละลายที่ให้ผลดีในการศึกษาส่วนที่ 1 โดยศึกษาปริมาณและความเข้มข้นของตัวทำละลายที่เหมาะสม พร้อมศึกษาลักษณะเฉพาะเพื่อให้ทราบถึงความสัมพันธ์ต่อการเร่งปฏิกิริยา

#### การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาและการวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาการสังเคราะห์ฟิซเซอร์ทโรปซ์ถูกเตรียมด้วยวิธีการฝังเคลือบแบบเปียกให้เอิบชุ่ม (incipient wetness impregnation) โดยการนำซิลิกา (ID gel, Fuji Davison, specific surface area  $270 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , pore volume  $1.22 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ , average pore diameter 8.7 nm) มาใช้เป็นตัวรองรับและใช้โคบอลต์แอซิติทเป็นสารเคมีหลัก โดยทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาครั้งละ 5 กรัม ให้มีร้อยละของโคบอลต์บนตัวรองรับที่ร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก โดยนำเกลือของโคบอลต์มาละลายในตัวทำละลายชนิดต่างๆ เช่น แอลกอฮอล์ กรด สารละลายแอมโมเนียมไนเตรต แอมโมเนีย กลีเซอริน เป็นต้น (ดังแสดงในตารางที่ 1) และใช้น้ำเป็นตัวทำละลายเปรียบเทียบกับ ซึ่งน้ำเป็นตัวทำละลายมาตรฐานสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์สำหรับการสังเคราะห์ฟิซเซอร์ทโรปซ์

ตารางที่ 1 ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลท์บนซิลิกาที่เตรียมจากตัวทำละลายที่แตกต่างกันและสัญลักษณ์ย่อ

| ตัวเร่งปฏิกิริยา                    | ตัวทำละลาย          |
|-------------------------------------|---------------------|
| Co-H <sub>2</sub> O                 | Water               |
| Co-C <sub>2</sub> OH                | Ethanol             |
| Co-C <sub>4</sub> OH                | Butanol             |
| Co-C <sub>5</sub> OH                | Amyl alcohol        |
| Co-EG                               | Ethylene glycol     |
| Co-GR                               | Glycerin            |
| Co-Form                             | Formaldehyde        |
| Co-Acetic                           | Acetic acid         |
| Co-Formic                           | Formic acid         |
| Co-7.8HNO <sub>3</sub>              | 7.8M Nitric acid    |
| Co-3.8HNO <sub>3</sub>              | 3.8M Nitric acid    |
| Co-0.7HNO <sub>3</sub>              | 0.7M Nitric acid    |
| Co-0.3HNO <sub>3</sub>              | 0.3M Nitric acid    |
| Co-6NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> | 6M Ammonium nitrate |
| Co-4NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> | 4M Ammonium nitrate |
| Co-2NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> | 2M Ammonium nitrate |
| Co-1NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> | 1M Ammonium nitrate |

นำซิลิกาเจลที่เอิบชุ่มไปด้วยสารละลายเกลือของโคบอลท์ที่เตรียมได้มาทำการอบแห้งที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศปกติและทำการแคลไซต์ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นนำไปทำการรีดิวซ์ด้วยแก๊สไฮโดรเจนบริสุทธิ์ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง และทำการออกซิไดซ์ (passivation) ด้วยแก๊สออกซิเจนเจือจากไนโตรเจน (ร้อยละ 1) อีกเป็นระยะเวลา 12 ชั่วโมง ซึ่งจะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่พร้อมจะนำไปทำปฏิกิริยาการสังเคราะห์ฟิซเซอร์ทรอปซ์

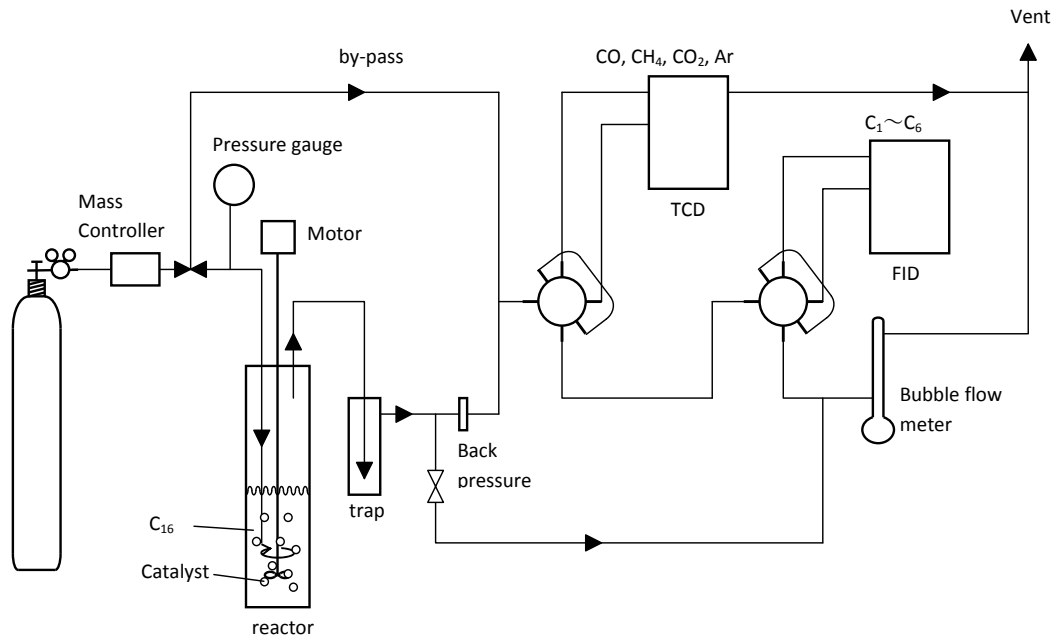
ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการออกซิไดซ์จะนำมาศึกษาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction, XRD) โดยใช้ Cu K radiation ที่อัตราการสแกน of 2.0° ต่อนาที เพื่อให้ทราบถึงขนาดผลึกของโคบอลท์

การทดสอบด้วยเทคนิคทีพีอาร์ (Temperature programmed reduction, TPR) ดำเนินการโดยการนำตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 0.2 กรัม มาทำการรีดิวซ์ในช่วงของอุณหภูมิระหว่าง 50 – 800 °C โดยแก๊สไฮโดรเจนเจือจางในแก๊สฮีเลียม (ร้อยละ 5) ที่อัตราการไหลของแก๊ส 50 มิลลิลิตรต่อนาที และมีอัตราการให้ความร้อนที่ 10°C ต่อนาที และทำการวิเคราะห์ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ใช้ในการรีดิวซ์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีที่มีดีเทคเตอร์ชนิด TCD ที่บรรจุด้วยคอลัมน์ชนิดถ่านกัมมันต์

การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FT-IR จะทำการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Nicolet Nexus 470 FTIR spectrometer ติดตั้งด้วย MCT detector โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 15 มิลลิกรัม ที่บดละเอียดวางบน Zinc Selenide (ZnSe) windows ที่อัตราการสแกน 32 scans at 2 cm<sup>-1</sup> เพื่อให้ทราบถึงการดูดซับโมเลกุลของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

#### การทดสอบการเร่งปฏิกิริยาการสังเคราะห์ฟิซเซอร์ทโรปซ์

การศึกษาการเร่งปฏิกิริยาการสังเคราะห์ฟิซเซอร์ทโรปซ์ จะทำการศึกษาด้วยเครื่องปฏิกิริยาที่แบบต่อเนื่องที่มีปริมาตร 80 มิลลิลิตร และมีชุดควบคุมความเร็วในการกวนพร้อมชุดควบคุมอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา ในการทดสอบจะใช้เฮกซะเดเคนเป็นสารแขวนลอยตัวเร่งปฏิกิริยา โดยมีภาวะมาตรฐานในการทำปฏิกิริยาที่ความดัน 10 บรรยากาศ อุณหภูมิ 240 องศาเซลเซียส อัตราการไหลของแก๊สสังเคราะห์ 20 มิลลิลิตร (แก๊สสังเคราะห์ประกอบด้วยแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในอัตราส่วนโดยโมล เท่ากับ 2) W/F (CO + H<sub>2</sub>) ที่ 10 กรัม-ชั่วโมงต่อโมล ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม ใช้เวลาในการทดสอบ 6 ชั่วโมง แก๊สสารตั้งต้น และแก๊สผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น (CO, CO<sub>2</sub>, and CH<sub>4</sub>) จะถูกนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีที่มีดีเทคเตอร์แบบ TCD ที่เชื่อมต่อในระบบออนไลน์ ที่ติดตั้งคอลัมน์ถ่านกัมมันต์ โดยมีแก๊สอาร์กอนเป็น internal standard ที่มีปริมาณร้อยละ 3 ในแก๊สสารตั้งต้นแก๊สผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอน จะถูกนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีที่มีดีเทคเตอร์แบบ FID ที่เชื่อมต่อในระบบออนไลน์ ที่ติดตั้งคอลัมน์ Porapak-Q และผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลว (สารประกอบไฮโดรคาร์บอน) จะถูกนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีที่มีดีเทคเตอร์แบบ FID ที่ติดตั้งคอลัมน์ SE-30



รูปที่ 1 ระบบการทดสอบการเร่งปฏิกิริยาการสังเคราะห์ฟิซเซอร์ทรอปซ์

การคำนวณค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จะใช้สมการที่ 1 ซึ่งได้มีการนำ Ar มาใช้เป็น internal standard เพื่อปรับเทียบค่าให้ถูกต้อง

$$CO \text{ conversion} = \left[ \frac{\frac{CO}{Ar} \text{ in feed} - \frac{CO}{Ar} \text{ in effluent}}{\frac{CO}{Ar} \text{ in feed}} \right] \times 100 \quad (1)$$

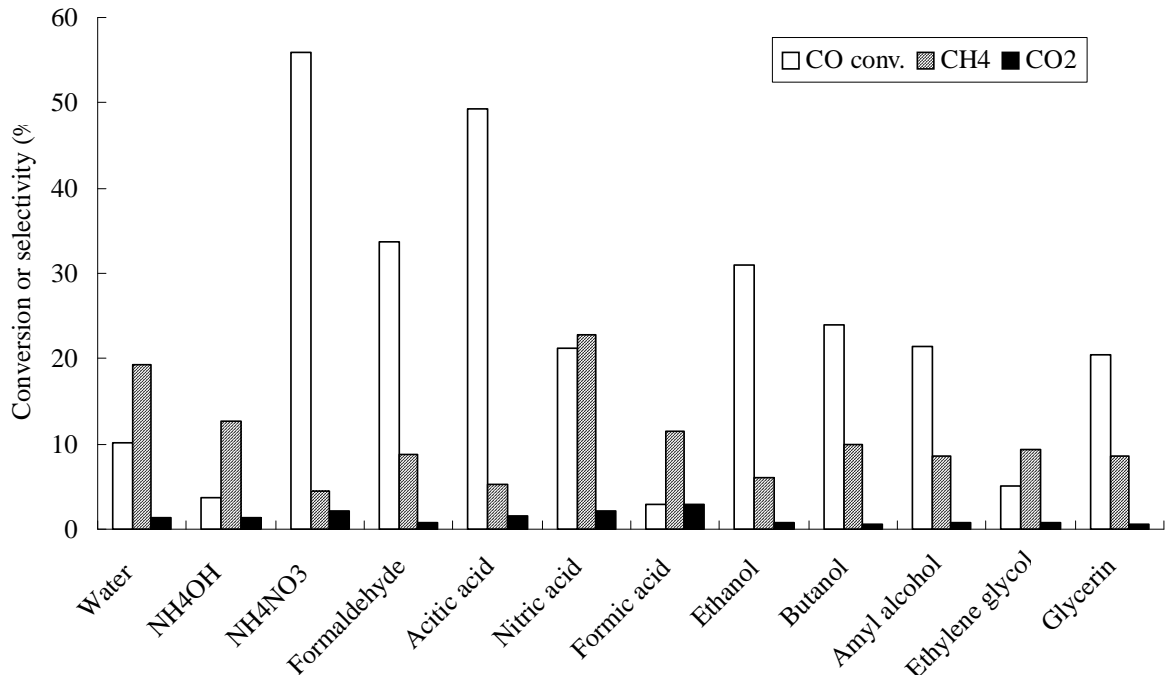
การคำนวณค่าการเลือกเกิดของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนจะคำนวณดังสมการที่ 2 โดยคำนวณในฐานคาร์บอนโมลอะตอม

$$Selectivity (C - mmol) = \frac{100 \times C_n (C - mmol)}{\sum C_i (C - mmol)} \quad (2)$$

#### 4. ผลการทดลอง

##### ผลการทดสอบค่าการกระตุ้น

รูปที่ 2 แสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอไซด์และค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ข้างเคียงของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยตัวทำละลายที่แตกต่างกัน โดยผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าการใช้น้ำเป็นตัวทำละลาย (ตัวเร่งปฏิกิริยา Co-H<sub>2</sub>O) จะให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอไซด์ (CO conv.) ที่ร้อยละ 10 และมีค่าการเลือกเกิดเป็นแก๊สมีเทน (CH<sub>4</sub> sel.) ร้อยละ 19 และค่าการเลือกเกิดเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO<sub>2</sub> sel.) ที่ร้อยละ 2 โดยน้ำถือเป็นตัวทำละลายมาตรฐานสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นจะนำค่าที่ได้มาใช้เป็นเกณฑ์ในการพิจารณาเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากตัวทำละลายชนิดอื่นๆ แม้ว่าน้ำจะเป็นตัวทำละลายมาตรฐาน แต่ก็จะได้ชัดเจนว่าค่าร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอไซด์นั้นอยู่ในระดับที่ต่ำ โดยตัวทำละลาย หรือสารเคมีที่นำมาใช้ร่วมในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอไซด์สูงสุด คือ แอมโมเนียมไนเตรท โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยสารละลายแอมโมเนียมไนเตรท (ตัวเร่งปฏิกิริยา Co-NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>) ให้ค่า CO conv. สูงถึง ร้อยละ 55 และมี CH<sub>4</sub> sel. และ CO<sub>2</sub> sel. ที่ต่ำประมาณร้อยละ 5 และ 3 ตามลำดับ สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากตัวทำละลายหรือหรือสารเคมีที่นำมาใช้ร่วมในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ให้ค่า CO conv. สูงกว่าน้ำ มีดังนี้ ตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Form ตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Acetic ตัวเร่งปฏิกิริยา Co-HNO<sub>3</sub> ตัวเร่งปฏิกิริยา Co-C<sub>2</sub>OH ตัวเร่งปฏิกิริยา Co-C<sub>4</sub>OH ตัวเร่งปฏิกิริยา Co-C<sub>5</sub>OH และ ตัวเร่งปฏิกิริยา Co-GR



รูปที่ 2 ผลการทดสอบค่าการกระตุ้นของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากตัวทำละลายชนิดต่างๆ สำหรับปฏิกิริยาการสังเคราะห์ฟิชเชอร์โทรปซ์ ที่อัตราการไหลของแก๊ส 20 มิลลิลิตรต่อนาที อุณหภูมิ 240°C ความดัน 1 MPa ตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม เฮกซะเดเคน 20 มิลลิลิตร

อย่างไรก็ตามมีตัวทำละลาย 2 ชนิดที่ให้ค่า CO conv. ต่ำกว่ากรณีที่ใช้ น้ำ คือ ตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Formic ตัวเร่งปฏิกิริยา Co-EG และ ตัวเร่งปฏิกิริยา Co-NH<sub>4</sub>OH โดยอาจมีสาเหตุจากหลายปัจจัย สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา Co-EG อาจมีสาเหตุจากความหนืดที่สูงของเอทิลีนไกลคอลอาจเป็นสาเหตุหนึ่งที่ทำให้การกระจายตัวของโคบอลต์ในรูปพูนของตัวรองรับซิลิกาเกิดขึ้นได้ยาก และสำหรับกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยา Co-NH<sub>4</sub>OH นั้นอาจมีสาเหตุจาก แอมโมเนียจะทำให้รูปแบบของโคบอลท์อะซิเตทเปลี่ยนเป็นโคบอลท์แอมโมเนีย ซึ่งอาจส่งผลให้ขนาดของอนุภาคโคบอลท์ที่เตรียมได้มีขนาดเล็กลงและยากต่อการรีดิวซ์ ส่งผลให้ค่า CO conv. ต่ำ แต่ในกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Formic นั้นยังไม่อาจคาดเดาสาเหตุได้

จะเห็นได้ชัดเจนนว่า ชนิดของตัวทำละลายหรือสารเคมีที่นำมาใช้ร่วมในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยามีผลอย่างมากต่อ CO conv. CH<sub>4</sub> และ CO<sub>2</sub> sel. ดังจะเห็นได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Co-NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุด และในทางตรงกันข้ามกับตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Formic เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่แย่มากที่สุดในชุดการทดลอง

ดังนั้นในการทดลองถัดไปจะทำการศึกษาโดยแยกตัวทำละลายแต่ละชนิดออกจากกัน เพื่อศึกษาเชิงลึกในตัวทำละลายแต่ละชนิด ที่มีหมู่ฟังก์ชันกลุ่มเดียวกัน เช่น กลุ่มตัวทำละลายไฮดรอกซิล กลุ่มตัวทำละลายกรด และกลุ่มตัวทำละลายที่มีหลายความเข้มข้น โดยคาดว่าแต่ละกลุ่มและความเข้มข้นจะมีผลที่แตกต่างกันออกไป

ผลของตัวทำละลายที่มีหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิล

ตารางที่ 2 แสดงค่า CO conv. CH<sub>4</sub> และ CO<sub>2</sub> sel. ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากตัวทำละลายที่มีหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลที่แตกต่างกัน (แอลกอฮอล์ที่มีจำนวนคาร์บอน หรือจำนวนหมู่ฟังก์ชันที่ไม่เท่ากัน) จากผลการศึกษา พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Co-C<sub>2</sub>OH เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ให้การกระตุ้นสูงสุด โดยมี CO conv. สูงร้อยละ 30.9 และมีค่า CH<sub>4</sub> และ CO<sub>2</sub> sel. ที่ต่ำ แต่สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา Co-EG จะให้การกระตุ้นต่ำสุด

เมื่อพิจารณา ผลของจำนวนคาร์บอนอะตอมที่มีต่อค่าการกระตุ้นของตัวเร่งปฏิกิริยา จะเห็นได้ชัดเจนว่า จำนวนคาร์บอนอะตอมของตัวทำละลายมีผลต่อค่าการกระตุ้น โดยการเพิ่มจำนวนคาร์บอนอะตอมส่งผลให้ค่าการกระตุ้นของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง ตามลำดับดังนี้ Co-C<sub>5</sub>OH < Co-C<sub>4</sub>OH < Co-C<sub>2</sub>OH โดยอาจมีผลจากการที่จำนวนคาร์บอนอะตอมที่มากขึ้น ซึ่งแสดงสมบัติการไม่ชอบน้ำ และความหนืดที่สูงขึ้น ทำให้เมื่อทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแล้วสารละลายโคบอลท์อะซิเตทในแอลกอฮอล์ไม่สามารถเข้าไปในรูพรุนของตัวรองรับได้ เนื่องจากซิลิกาเป็นตัวรองรับที่มีสมบัติชอบน้ำ อย่างไรก็ตามทำการวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยามาประกอบเพิ่มเติม

เมื่อพิจารณา ผลของจำนวนหมู่ไฮดรอกซิลที่มีต่อค่าการกระตุ้นของตัวเร่งปฏิกิริยา (เปรียบเทียบตัวทำละลาย 3 ชนิด ประกอบด้วย เอทานอล เอทิลีนไกลคอลและกลีเซอรอล) พบว่า จำนวนหมู่ไฮดรอกซิลอาจไม่ส่งผลต่อค่าการกระตุ้นของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยตรง โดยตัวเร่งปฏิกิริยา Co-EG ให้ค่าการกระตุ้นที่ต่ำสุดที่ร้อยละ 5.1

ตารางที่ 2 ผลการทดสอบค่าการกระตุ้นของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากตัวทำละลายที่มีหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลสำหรับปฏิกิริยาการสังเคราะห์พีชเซอร์โทโรปรีซ์

| Solvent                    | CO conversion (%) |      | Selectivity (%) |                 | $\alpha$ |
|----------------------------|-------------------|------|-----------------|-----------------|----------|
|                            | Max.              | Min. | CH <sub>4</sub> | CO <sub>2</sub> |          |
| Co-C <sub>2</sub> OH       | 30.9              | 27.4 | 6.0             | 0.8             | 0.83     |
| Co-C <sub>4</sub> OH       | 24.0              | 21.1 | 10.0            | 0.7             | 0.87     |
| Co-C <sub>5</sub> OH       | 21.5              | 20.0 | 8.6             | 0.7             | 0.84     |
| Co-EG<br>(Ethylene glycol) | 5.1               | 4.2  | 9.3             | 0.9             | -        |
| Co-GR<br>(Glycerin)        | 20.5              | 18.3 | 8.6             | 0.6             | 0.79     |

ภาวะในการทดลอง อัตราการไหลของแก๊ส 20 มิลลิลิตรต่อนาที อุณหภูมิ 240 °C ความดัน 1 MPa ตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม เฮกซะเดเคน 20 มิลลิลิตร

ผลของตัวทำละลายที่เป็นกรด

ตารางที่ 3 แสดงค่า CO conv. CH<sub>4</sub> sel. และ CO<sub>2</sub> sel. ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากกรดจำนวน 3 ชนิด ประกอบด้วย กรดอะซิติก กรดฟอร์มิก และกรดไนตริก พบว่าค่า CO conv. เป็นไปตามลำดับดังนี้ Co-Acetic > Co-Nitric\* > Co-Formic โดยตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Acetic ให้ค่า CO conv. สูงสุดที่ร้อยละ 49.3 และมีค่า CH<sub>4</sub> sel. และ CO<sub>2</sub> sel. ที่ร้อยละ 5.3 และ 1.6 ตามลำดับ สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Nitric แม้จะให้ค่า CO conv. (ร้อยละ 21.3) ที่สูงแต่ CH<sub>4</sub> sel. ก็สูงด้วยเช่นกัน ที่ร้อยละ 22.8 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวไม่เหมาะสมต่อการเร่งปฏิกิริยาฟิชเชอร์ทรอปซ์ และมีแนวโน้มที่จะมีอนุภาคของโคบอลต์ขนาดเล็ก ตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Formic ให้ค่า CO conv. ต่ำสุด ค่าการกระตุ้นของตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกันอาจมีสาเหตุจากค่าความเป็นกรด โดยกรดไนตริกเป็นกรดแก่ที่อาจจะมีค่าความเป็นกรดที่แรกเกินไปทำให้ค่าการกระตุ้นของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ำ ในขณะที่กรดฟอร์มิกเป็นกรดอ่อนและมีค่าความเป็นกรดต่ำ จึงสามารถสรุปได้ว่าค่าความเป็นกรดมีผลต่อการค่าการกระตุ้นของตัวเร่งปฏิกิริยา อย่างไรก็ตาม ยังต้องมีการศึกษาปัจจัยอื่นๆ เพื่อยืนยันผลการศึกษาต่อไป

ตารางที่ 3 ผลการทดสอบค่าการกระตุ้นของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากตัวทำละลายที่เป็นกรดสำหรับปฏิกิริยาการสังเคราะห์ฟิชเชอร์ทรอปซ์

| Solvent    | CO conversion (%) |      | Selectivity (%) |                 | $\alpha$ |
|------------|-------------------|------|-----------------|-----------------|----------|
|            | Max.              | Min. | CH <sub>4</sub> | CO <sub>2</sub> |          |
| Co-Acetic  | 49.3              | 46.2 | 5.3             | 1.6             | 0.85     |
| Co-Formic  | 3.0               | 2.7  | 11.4            | 3.0             | -        |
| Co-Nitric* | 21.3              | 20.3 | 22.8            | 2.1             | 0.73     |

ภาวะในการทดลอง อัตราการไหลของแก๊ส 20 มิลลิลิตรต่อนาที อุณหภูมิ 240°C ความดัน 1 MPa ตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม เฮกซะเดเคน 20 มิลลิลิตร

\*ความเข้มข้นร้อยละ 35

### ผลของความเข้มข้นของสารละลายกรดไนตริก

จากผลการทดลองในเรื่องผลของตัวทำละลายชนิดกรด ทำให้ทราบว่า ค่าความเป็นกรดอาจมีผลต่อค่าการกระตุ้น หรือความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยสำหรับกรดไนตริกนั้นค่าความเป็นกรดของสารละลายขึ้นกับปริมาณเนื้อกรด หรือความเข้มข้นของกรดไนตริกในสารละลาย ดังนั้นการศึกษาความเข้มข้นของกรดไนตริกที่เหมาะสมในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา จึงเป็นสิ่งที่น่าสนใจ โดยในการทดลองนี้ทำการศึกษาผลของความเข้มข้นของกรดไนตริก ในช่วงของความเข้มข้นระหว่าง 0 – 7.78 mol/L ดังแสดงผลในตารางที่ 4 โดยพบว่า ความเข้มข้นของกรดไนตริกส่งผลโดยตรงต่อค่า CO conv. CH<sub>4</sub> sel. และ CO<sub>2</sub> sel. โดยมีผลในเชิงบวกทุกความเข้มข้นของกรดไนตริก เมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้น้ำเป็นตัวทำละลาย อย่างไรก็ตาม ผลเชิงบวกไม่แสดงผลเชิงเส้นตรง แต่แสดงผลเป็นระฆังคว่ำ ดังแสดงในรูปที่ 3 โดยมีค่า CO conv. สูงสุดที่ร้อยละ 36.9 เมื่อใช้กรดไนตริกที่มีความเข้มข้น 3.76 mol/L และการใช้กรดที่มีความเข้มข้นที่สูงและต่ำเกินไปจะทำให้ค่า CO conv. ต่ำที่ประมาณร้อยละ 21-22 เท่านั้น แต่ยังคงมีค่าที่สูงกว่าในกรณีที่ใช้น้ำเป็นตัวทำละลาย การใช้กรดไนตริกช่วยกระตุ้นให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวสูงขึ้น โดยกรดไนตริกอาจช่วยให้ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถรีดิวซ์ได้ง่ายขึ้น

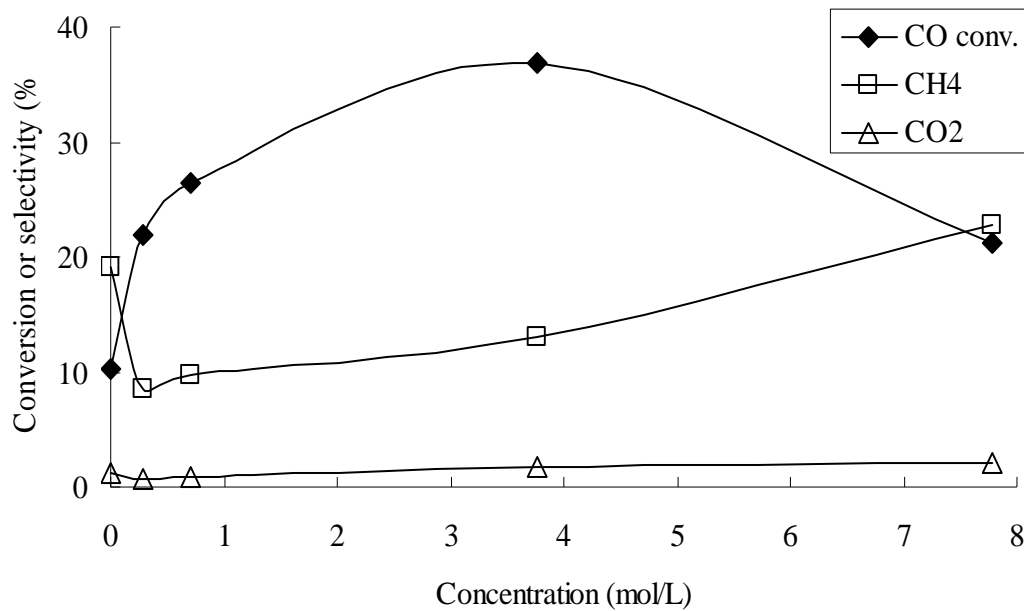
ตารางที่ 4 ผลการทดสอบค่าการกระตุ้นของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากกรดไนตริกที่มีความเข้มข้นต่าง ๆ สำหรับปฏิกิริยาการสังเคราะห์ฟิซเซอร์โทรปซ์

| Conc.<br>(mol/L) | CO conversion (%) |      | Selectivity (%) |                 | $\alpha$ |
|------------------|-------------------|------|-----------------|-----------------|----------|
|                  | Max.              | Min. | CH <sub>4</sub> | CO <sub>2</sub> |          |
| 7.78             | 21.3              | 20.3 | 22.8            | 2.1             | 0.73     |
| 3.76             | 36.9              | 34.7 | 13.0            | 1.7             | 0.79     |
| 0.71             | 26.5              | 24.7 | 9.7             | 0.8             | 0.83     |
| 0.29             | 22.0              | 20.6 | 8.5             | 0.7             | 0.84     |
| 0 (water)        | 10.2              | 8.4  | 19.2            | 1.3             | 0.75     |

ภาวะในการทดลอง อัตราการไหลของแก๊ส 20 มิลลิลิตรต่อนาที อุณหภูมิ 240°C ความดัน 1 MPa ตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม เฮกซะเดเคน 20 มิลลิลิตร

โดยเป็นที่ทราบกันดีว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ที่เตรียมจากสารละลายโคบอลต์อะซิเตท จะถูกรีดิวซ์ได้ยาก เนื่องจากอนุภาคของโคบอลต์มีขนาดเล็ก ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวต่ำ แต่เมื่อใช้กรดไนตริกเป็นตัวทำละลาย กรดไนตริกที่มีความเป็นกรดที่แรงกว่าหมู่อะซิเตทของโคบอลต์อะซิเตท และอาจเกิดปฏิกิริยาการเปลี่ยนของโคบอลต์อะซิเตทบางส่วนไปเป็นโคบอลต์ไนเตรทได้ ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากโคบอลต์ไนเตรทจะถูกรีดิวซ์ได้ง่าย และส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวสูงขึ้น ประกอบกับได้มีรายงานผลการวิจัยที่เกี่ยวข้องระบุว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากสารละลายผสมของโคบอลต์ไนเตรท

รทและโคบอลท์อะซีเตทจะมีค่าการกระตุ้นสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากสารละลายโคบอลท์ไนเตรทหรือสารละลายโคบอลท์อะซีเตทอย่างเดียว ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากสารละลายกรดไนตริกของโคบอลท์อะซีเตทอาจประพฤติตัวเช่นเดียวกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากสารละลายผสมของเกลือโคบอลท์ทั้ง 2 ชนิด โดยความเข้มข้นของกรดไนตริกที่สูงเกินไปอาจทำให้โคบอลท์อะซีเตทส่วนใหญ่เปลี่ยนเป็นโคบอลท์ไนเตรท และที่ความเข้มข้นของกรดไนตริกที่ต่ำเกินไปจะทำให้มีการเปลี่ยนแปลงของโคบอลท์อะซีเตทเป็นโคบอลท์ไนตริกได้น้อย จึงทำให้ค่าการกระตุ้นของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ำ



รูปที่ 3 ผลการทดสอบค่าการกระตุ้นของตัวเร่งปฏิกิริยาเตรียมจากกรดไนตริกที่ความเข้มข้นต่างๆ สำหรับปฏิกิริยาการสังเคราะห์ฟิซเซอร์โทรปซ์ ที่อัตราการไหลของแก๊ส 20 มิลลิลิตรต่อนาที อุณหภูมิ 240°C ความดัน 1 MPa ตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม เฮกซะเดเคน 20 มิลลิลิตร

ผลของความเข้มข้นของสารละลายแอมโมเนียมไนเตรท

ผลการทดสอบค่าการกระตุ้นของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากสารละลายแอมโมเนียมไนเตรทที่ความเข้มข้นต่างๆ สำหรับปฏิกิริยาการสังเคราะห์ฟิซเซอร์โทรปซ์ ดังตารางที่ 5 แสดงให้เห็นว่าสารละลายแอมโมเนียมไนเตรทสามารถปรับปรุงความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ โดยมีค่า CO conv. สูงสุดที่ร้อยละ 79.4 และมีค่าต่ำสุดที่ร้อยละ 48.2 เมื่อสารละลายแอมโมเนียมไนเตรทมีความเข้มข้นเท่ากับ 4 mol/L และ 1 mol/L ตามลำดับ และมีค่าสูงกว่าการใช้น้ำเป็นตัวทำละลาย การใช้น้ำเป็นตัวทำละลายส่งผลให้โลหะโคบอลต์บนตัวรองรับมีขนาดอนุภาคโลหะเล็กที่ยากต่อการรีดิวซ์ เนื่องจากอนุภาคโลหะขนาดเล็กจะสร้างพันธะที่แข็งแรงกับตัวรองรับ และส่งผลให้ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาดำ ดังจะเห็นได้ว่าเทคนิค XRD ไม่สามารถวิเคราะห์ขนาดอนุภาคโลหะได้

เมื่อพิจารณาผลของความเข้มข้นของสารละลายแอมโมเนียมไนเตรทที่มีต่อขนาดอนุภาคโลหะจะเห็นได้ชัดว่า ความเข้มข้นมีผลต่อขนาดอนุภาคโลหะ โดยขนาดอนุภาคโลหะจะมีขนาดใหญ่ขึ้นจาก 7 – 16 nm (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) หรือ 2 – 11 nm (CoO) เมื่อมีการเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายในช่วงความเข้มข้น 6 – 1 mol/L และแสดงให้เห็นถึงช่วงความเข้มข้นที่เหมาะสม ซึ่งให้ค่า CO conv. ร้อยละ 79.4 ที่ความเข้มข้น 4 mol/L และมีอนุภาคโลหะ Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ขนาดอนุภาค 4 nm และ CoO ขนาดอนุภาค 9 nm

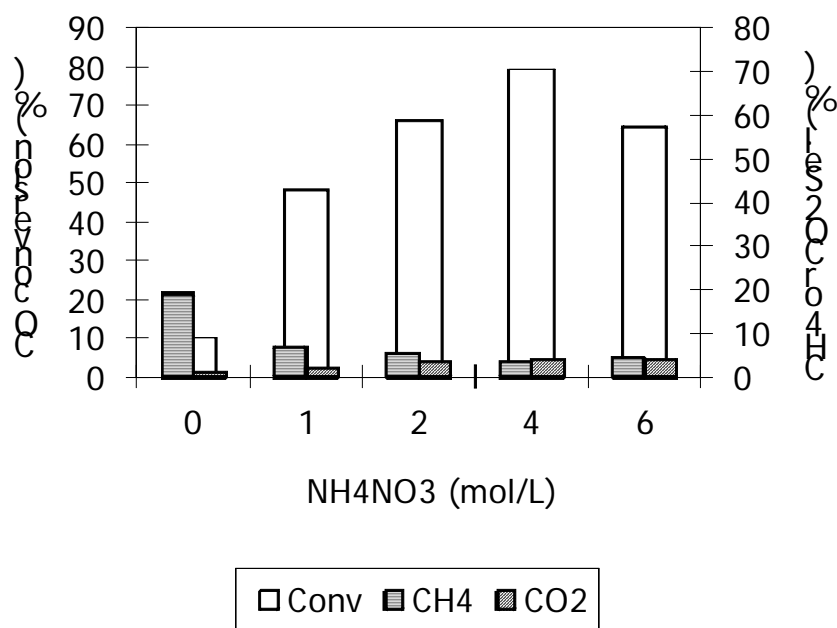
เมื่อพิจารณาค่ารีดักชันดีกรีจะเห็นว่าค่าในช่วงร้อยละ 98 – 47 โดยค่าความเข้มข้นที่สูงขึ้นส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถถูกรีดิวซ์ได้ดีขึ้น ซึ่งค่ารีดักชันดีกรีจะเพิ่มขึ้นอย่างมากในช่วงความเข้มข้น 1 – 4 mol/L และมีเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยเมื่อเพิ่มความเข้มข้นเป็น 6 mol/L แสดงให้เห็นถึงความสอดคล้องกับผลการทดสอบค่าการกระตุ้นของตัวเร่งปฏิกิริยา ที่ความเข้มข้น 4 mol/L ตัวเร่งปฏิกิริยารีดักชันดีกรีสูง และมีขนาดอนุภาคโลหะเล็ก ทำให้มีพื้นผิวที่ใช้ในการทำปฏิกิริยามาก ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเร่งปฏิกิริยาได้ดี

ตารางที่ 5 ผลการทดสอบค่าการกระตุ้นของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากสารละลายแอมโมเนียมไนเตรทที่ความเข้มข้นต่างๆ สำหรับปฏิกิริยาการสังเคราะห์ฟิซเซอร์โทรปซ์

| NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub><br>Conc.<br>(mol/L) | CO conversion<br>(%) |      | Selectivity<br>(%) |                 | $\alpha$ | Metallic particle<br>(nm)*     |    | Reduction<br>degree**<br>(%) |
|---|----------------------|------|--------------------|-----------------|----------|--------------------------------|----|------------------------------|
|   | Max.                 | Min. | CH <sub>4</sub>    | CO <sub>2</sub> |          | Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | Co |                              |
| 6   | 64.6                 | 63.6 | 4.5                | 4.1             | 0.88     | 16                             | 11 | 98                           |
| 4   | 79.4                 | 77.9 | 3.5                | 4.0             | 0.85     | 11                             | 7  | 96                           |
| 2   | 66.1                 | 65.7 | 5.4                | 3.5             | 0.85     | 9                              | 4  | 64                           |
| 1   | 48.2                 | 47.2 | 7.0                | 2.2             | 0.84     | 7                              | 2  | 47                           |
| 0 (Water)   | 8.9                  | 8.4  | 14.1               | 0.9             | 0.75     | -                              | -  | 17                           |

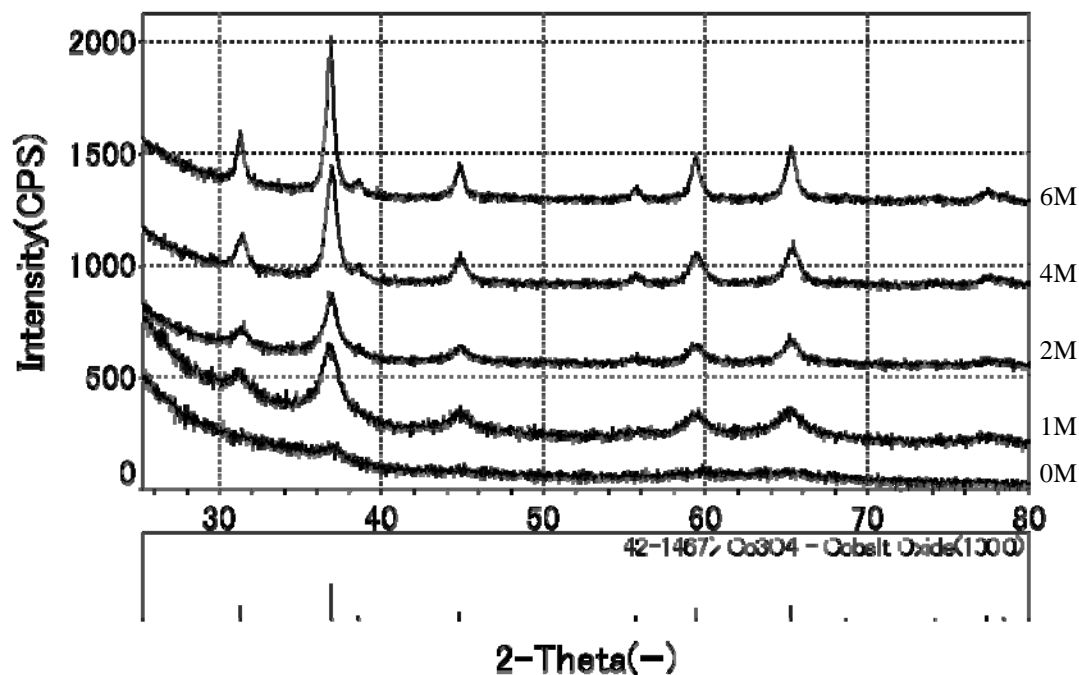
อัตราการไหลของแก๊ส 20 มิลลิลิตรต่อนาที อุณหภูมิ 240°C ความดัน 1 MPa ตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม  
เฮกซะเดเคน 20 มิลลิลิตร

\*XDR \*\*TPR



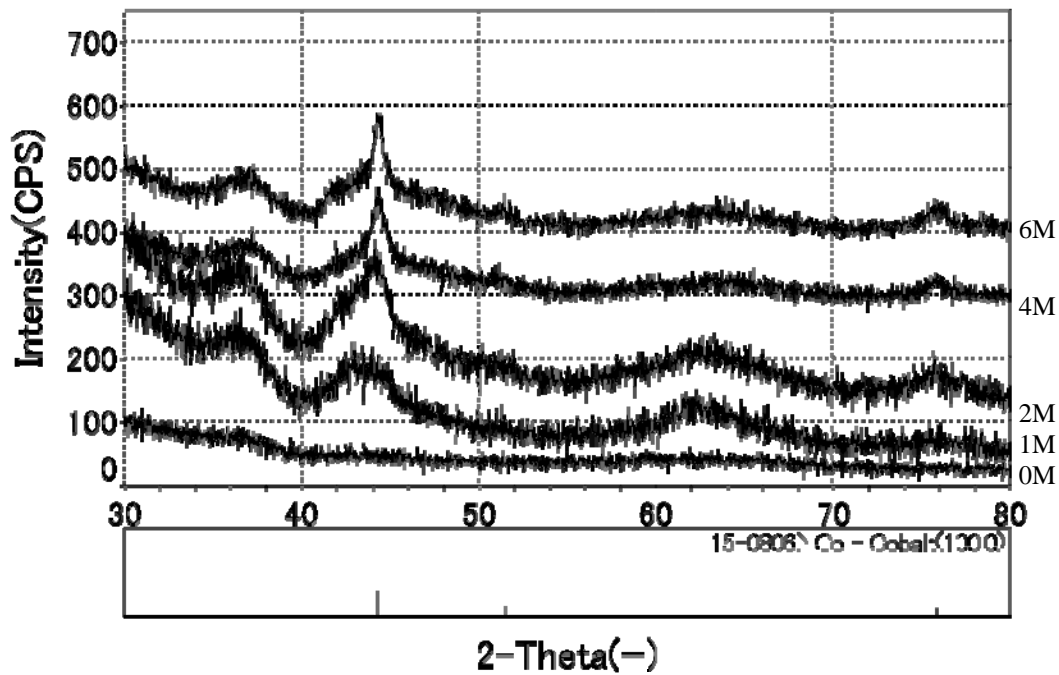
รูปที่ 4 ผลการทดสอบค่าการกระตุ้นของตัวเร่งปฏิกิริยาเตรียมจากสารละลายแอมโมเนียมไนเตรทที่ความเข้มข้นต่างๆ สำหรับปฏิกิริยาการสังเคราะห์ฟิซเซอร์โทโรปซ์ ที่อัตราการไหลของแก๊ส 20 มิลลิลิตรต่อนาที อุณหภูมิ 240°C ความดัน 1 MPa ตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม เฮกซะเดเคน 20 มิลลิลิตร

รูปที่ 4 แสดงให้เห็นถึงแนวโน้มในผลของความเข้มข้นสารละลายแอมโมเนียมไนเตรทที่มีต่อค่า CO con.v และ  $\text{CH}_4$  &  $\text{CO}_2$  sel. เมื่อพิจารณาถึงค่า  $\text{CH}_4$  sel. จะเห็นได้ว่ามีค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเมื่อสารละลายมีความเข้มข้นสูงขึ้น และเมื่อพิจารณาถึงค่า  $\text{CO}_2$  sel. จะเห็นได้ชัดเจนว่าที่ความเข้มข้น 0 mol/L จะมีค่า  $\text{CO}_2$  sel. สูงที่สุด และมีค่าลดลงอย่างมากเมื่อสารละลายมีความเข้มข้นตั้งแต่ 1 mol/L และมีแนวโน้มลดลงเล็กน้อยเมื่อความเข้มข้นสารละลายมีค่าสูงขึ้น



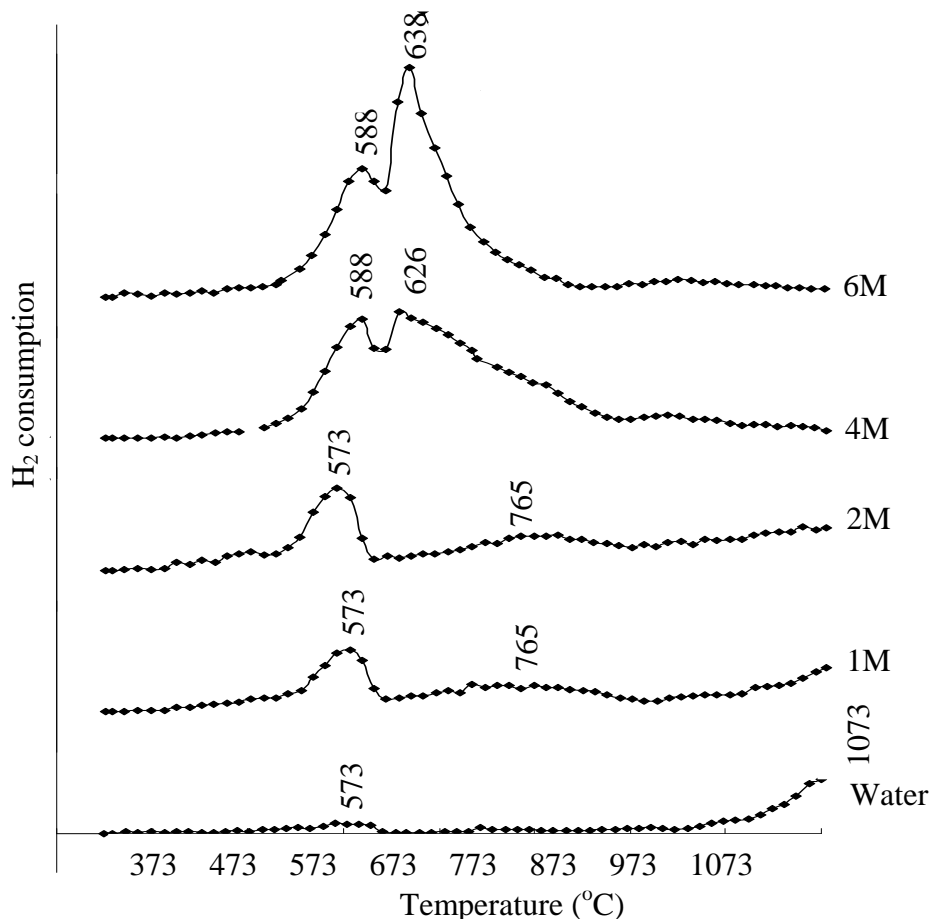
รูปที่ 5 XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนซิลิกาที่อยู่ในรูปออกไซด์ของโลหะ

รูปที่ 5 แสดง XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนซิลิกาที่อยู่ในรูปออกไซด์ของโลหะที่เตรียมจากสารละลายแอมโมเนียมไนเตรทที่ความเข้มข้นต่างๆ โดยพีคที่ปรากฏแสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนซิลิกาอยู่ในรูปออกไซด์ของ  $\text{Co}_3\text{O}_4$  และไม่ปรากฏพีคของ  $\text{CoO}$  และเมื่อพิจารณาผลของความเข้มข้นจะเห็นว่าความเข้มข้นที่เพิ่มสูงขึ้นจะทำให้พีคมีความแหลมคม ซึ่งแสดงถึงขนาดอนุภาคโลหะที่ใหญ่ขึ้น และเมื่อใช้น้ำเป็นตัวทำละลาย (0 mol/L) จะพบว่าพีคของ  $\text{Co}_3\text{O}_4$  มีขนาดเล็กมากซึ่งแสดงให้เห็นว่าขนาดอนุภาคโลหะมีขนาดเล็ก



รูปที่ 6 XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนซิลิกาที่อยู่ในรูปโลหะ

รูปที่ 6 แสดง XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนซิลิกาที่อยู่ในรูปโลหะที่เตรียมจากสารละลายแอมโมเนียมไนเตรทที่ความเข้มข้นต่างๆ พีกที่ปรากฏทำให้ทราบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับอยู่ในรูปของโลหะ และความแหลมคมของพีกเพิ่มขึ้นตามความเข้มข้นของสารละลาย ซึ่งแสดงถึงขนาดของอนุภาคโคบอลต์จะมีขนาดใหญ่ขึ้นตามความเข้มข้นของสารละลาย อย่างไรก็ตามที่ความเข้มข้น 0 mol/L ไม่พบพีกของโลหะโคบอลต์ ซึ่งแสดงว่าอนุภาคโลหะมีขนาดเล็กมาก

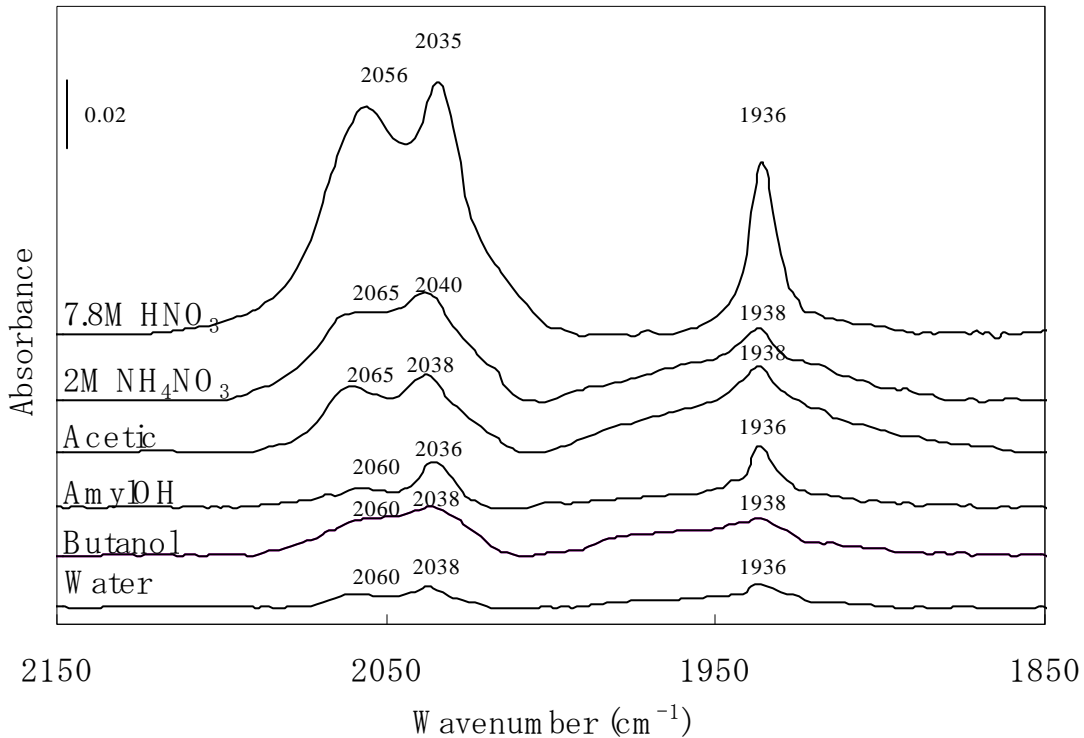


รูปที่ 6 TPR profile ของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนซิลิกาที่เตรียมจากสารละลายแอมโมเนียมไนเตรทที่ความเข้มข้นต่างๆ

จากรูปที่ 6 จะเห็นว่าเมื่อใช้น้ำเป็นตัวทำละลาย (0 mol/L) จะปรากฏพีคของการรีดักชันที่ 2 ตำแหน่ง คือ ที่อุณหภูมิ 573 K และ 1073 K ซึ่งแสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยายากต่อการรีดิวซ์ โดยต้องใช้ทำการรีดิวซ์ที่อุณหภูมิสูง (1073 K) ทั้งยังมีพื้นที่ใต้กราฟน้อย ซึ่งพื้นที่ใต้กราฟแสดงถึงปริมาณไฮโดรเจนที่ใช้ หรือความสามารถในการรีดิวซ์ แต่เมื่อนำสารละลายแอมโมเนียมไนเตรทมาใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมที่ความเข้มข้นทั้ง 4 ความเข้มข้น แสดงพีคของรีดักชัน 2 ตำแหน่งเช่นเดียวกัน โดยตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 4 มีพีคในตำแหน่งแรกที่อุณหภูมิต่ำในช่วง 573 – 588 K และพีคที่ 2 ที่อุณหภูมิต่ำในช่วง 765 – 626 K ซึ่งแสดงให้เห็นว่าแอมโมเนียมอะซิเตรทช่วงลด

อุณหภูมิในการรีดิวซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ นอกจากนั้นจะเห็นได้ว่าพื้นที่ใต้กราฟมีมากขึ้นและเป็นการเพิ่มรีดักชันดีกรี

ผลการศึกษา FT-IR spectra ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากตัวทำละลายชนิดต่างๆ



รูปที่ 7 FT-IR spectra ของแก๊สคาร์บอนมอนอไซด์ที่ถูกดูดซับบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการรีดิวซ์

จากรูปที่ 7 จะเห็นว่า การดูดซับแก๊สคาร์บอนมอนอไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาจะขึ้นอยู่กับชนิดของตัวทำละลาย พีคที่อยู่เหนือ 2000 cm<sup>-1</sup> แสดงถึงการดูดซับแบบลิเนียร์ของแก๊สคาร์บอนมอนอไซด์ ในขณะที่พีคที่ปรากฏในตำแหน่งที่ต่ำกว่า 2000 cm<sup>-1</sup> แสดงถึงการดูดซับแบบบริดจ์ ของแก๊สคาร์บอนมอนอไซด์บนโลหะโคบอลต์

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา Co-H<sub>2</sub>O ปรากฏพีคของการดูดซับ 3 พีค ที่ 2060 2038 และ 1936 cm<sup>-1</sup> โดยพีคที่ 2038 cm<sup>-1</sup> แสดงการดูดซับแบบลิเนียร์ และพีคที่ 2060 cm<sup>-1</sup> แสดงถึงการดูดซับแบบของแก๊สคาร์บอนมอนอไซด์บนโลหะโคบอลต์แบบหมู่คาร์บอนิล หรือ Co(CO)<sub>x</sub> : X>1 และพีคที่ 1936 cm<sup>-1</sup> แสดงถึงการดูดซับแบบบริดจ์ ซึ่งโดยทั่วไปการดูดซับแบบบริดจ์ จะมีความว่างไวในการเกิดปฏิกิริยามากกว่าการดูดซับแบบอื่น ๆ อย่างไรก็ตามแอมชอปแบนซ์ หรือ พื้นที่ใต้กราฟของพีคทั้ง 3 มีพื้นที่น้อย จึงส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่างไวต่ำ

ตัวเร่งปฏิกิริยา Co-7.8M HNO<sub>3</sub> ปรากฏพีคของการดูดซับ 3 พีค ที่ 2056 2035 และ 1936 cm<sup>-1</sup> แสดงการดูดซับแบบคาร์บอนิล แบบลิเนียร์ และแบบบริดจ์ ตามลำดับ เช่นเดียวกัน ตัวเร่งปฏิกิริยา Co-H<sub>2</sub>O แต่มีค่าแอมซอบแบนซ์ หรือ พื้นที่ใต้กราฟสูงกว่ามาก จึงเป็นผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยา Co-7.8M HNO<sub>3</sub> มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาที่ดีกว่า เมื่อนำมาพิจารณาร่วมกับผลของการทำปฏิกิริยาและ XRD พบว่า มีผลที่เป็นไปในแนวทางเดียวกัน คือ ตัวเร่งปฏิกิริยา Co-7.8M HNO<sub>3</sub> มีค่า CO conv. สูงกว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา Co-H<sub>2</sub>O ดังแสดงในตารางที่ 6

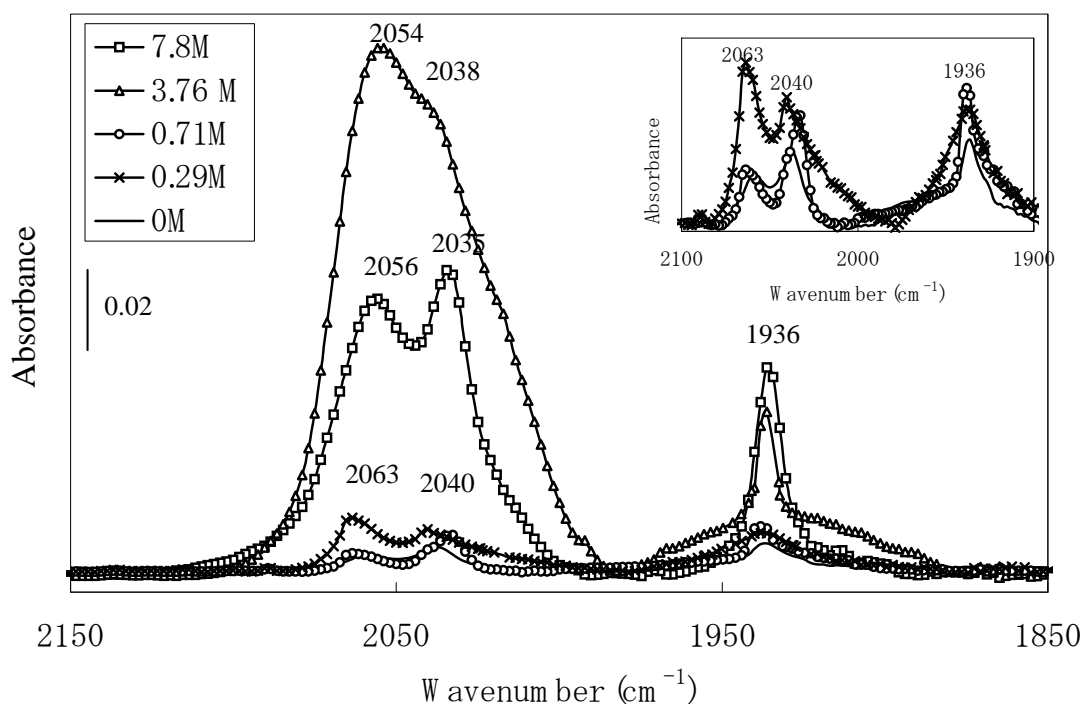
ตารางที่ 6 ผลการทดสอบค่าการกระตุ้นของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากสารละลายชนิดต่างๆ สำหรับปฏิกิริยาการสังเคราะห์ฟิซเซอร์โทรปซ์

| Solvent                             | CO conv. (%) | Selectivity (%) |                 | $\alpha$ | XRD Average $d_v^*$ of Co <sup>0</sup> (nm) | Reduction degree (%) |
|-------------------------------------|--------------|-----------------|-----------------|----------|---|----------------------|
|                                     |              | CH <sub>4</sub> | CO <sub>2</sub> |          |   |                      |
| Co-H <sub>2</sub> O                 | 10.2         | 19.2            | 1.3             | 0.75     | -   | 17                   |
| Co-C <sub>4</sub> OH                | 24.0         | 10.0            | 0.7             | 0.86     | 9.8   | 38                   |
| Co-C <sub>5</sub> OH                | 21.5         | 8.6             | 0.7             | 0.84     | 9.0   | 56                   |
| Co-Acetic                           | 49.3         | 5.3             | 1.6             | 0.85     | 6.8   | 28                   |
| Co-7.8HNO <sub>3</sub>              | 21.3         | 22.8            | 2.1             | 0.73     | 6.8   | 98                   |
| Co-2NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> | 66.1         | 5.4             | 3.5             | 0.85     | 6.0   | 64                   |

อัตราการไหลของแก๊ส 20 มิลลิลิตรต่อนาที อุณหภูมิ 240°C ความดัน 1 MPa ตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม เฮกซะเดเคน 20 มิลลิลิตร

$$* d_v(Co^0) = 0.75d(Co_3O_4)$$

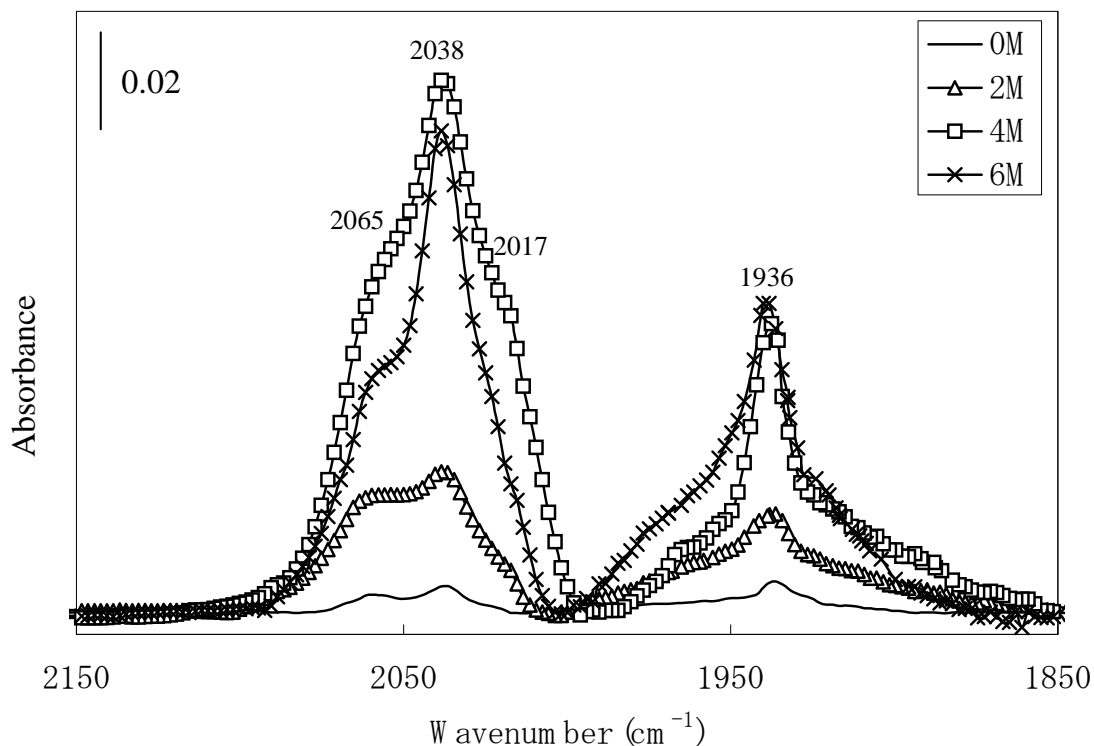
ผลการศึกษา FT-IR spectra ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากสารละลายกรดไนตริกที่ความเข้มข้นต่าง ๆ



รูปที่ 8 FT-IR spectra ของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ถูกดูดซับบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากสารละลายกรดไนตริกที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ที่ผ่านการรีดิวซ์

รูปที่ 8 แสดง FT-IR spectra ของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ถูกดูดซับบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากสารละลายกรดไนตริกที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ที่ผ่านการรีดิวซ์ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาทุกตัวแสดงพีคการดูดซับ 3 พีค สำหรับ  $\text{Co-7.8HNO}_3$  ปรากฏพีค 3 ตำแหน่งที่  $2056$   $2038$  และ  $1936 \text{ cm}^{-1}$  แสดงถึงการดูดซับแบบคาร์บอนิล แบบลิเนียร์และแบบบริดจ์ พบว่าความสูงของพีคเพิ่มขึ้นตามความเข้มข้นของกรดไนตริกที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา โดยที่ความเข้มข้นเท่ากับ  $3.76 \text{ mol/L}$  จะให้พีคทั้ง 3 ของการดูดซับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สูงที่สุด ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวสูงสุดด้วย อย่างไรก็ตามที่ความเข้มข้น  $7.8 \text{ mol/L}$  จะมีพีคการดูดซับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์แบบบริดจ์สูงสุด ซึ่งโดยปกติเป็นการดูดซับแบบบริดจ์จะมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาสูงกว่าการดูดซับแบบอื่น แต่ก็สูงกว่าที่ความ

เข้มข้น 3.76 mol/L ไม่มากนัก ประกอบกับมีพีคการดูดซับแบบคาร์บอนิลและแบบลิเนียร์ต่ำกว่าที่ความเข้มข้น 3.76 mol/L อยู่มาก จึงสามารถสรุปได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมที่ความเข้มข้น 3.76 mol/L เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความว่องไวที่สุด สอดคล้องกับผลการทดสอบการเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 9 FT-IR spectra ของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ถูกดูดซับบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากสารละลายแอมโมเนียมไนเตรทที่ความเข้มข้นต่างๆ ที่ผ่านการรีดิวซ์

รูปที่ 9 แสดง FT-IR spectra ของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ถูกดูดซับบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากสารละลายแอมโมเนียมไนเตรทที่ความเข้มข้นต่างๆ ที่ผ่านการรีดิวซ์ จากผลการศึกษาจะเห็นได้ชัดเจนว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ในทุกความเข้มข้นแสดงพีคการดูดซับ 3 พีค คือ การดูดซับแบบคาร์บอนิล แบบลิเนียร์และแบบบริดจ์ และเป็นที่น่าสนใจว่า ที่ความเข้มข้นสูง เช่น 4 และ 6 mol/L ตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงพีคของการดูดซับอีกหนึ่งพีคที่ 2017  $\text{cm}^{-1}$  ซึ่งอาจเป็นรูปแบบของการดูดซับแบบลิเนียร์ในอีกรูปแบบหนึ่ง เมื่อเปรียบเทียบ FT-IR spectra ที่ความเข้มข้นต่างๆ พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมที่ความเข้มข้น 4 mol/L ปรากฏพีคการดูดซับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์แบบคาร์บอนิล และแบบลิเนียร์สูงสุด แต่มีพีคการดูดซับแบบบริดจ์ต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมที่ความเข้มข้น 6 mol/L เพียงเล็กน้อย ซึ่งทำให้สามารถสรุปได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมที่ความเข้มข้น 4 mol/L เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความว่องไวที่สุด โดยมีผลการทดสอบการเร่งปฏิกิริยาที่สอดคล้องกัน

## 5. สรุปและวิจารณ์ผลการทดลอง

จากการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาฟิชเชอร์ทรอปซ์ฐานโคบอลต์ที่มีค่าการกระตุ้นสูงซึ่งเตรียมจากตัวทำละลายที่แตกต่างกันสามารถสรุปได้ว่าความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาในการทำปฏิกิริยาฟิชเชอร์ทรอปซ์ขึ้นกับชนิดของตัวทำละลายที่ใช้ในขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้น้ำซึ่งเป็นตัวทำละลายมาตรฐานในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยามีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาที่ต่ำ ให้ค่า CO conv. ร้อยละ 8.9 โดยไม่สามารถตรวจวัดขนาดอนุภาคโลหะโคบอลต์ได้เนื่องจากมีขนาดเล็กมาก และมีรีดักชันดีกรีต่ำ เพียง ร้อยละ 17 ขนาดอนุภาคโลหะโคบอลต์ที่มีขนาดเล็กจะเกิดการยึดเกาะแบบแรงกับตัวรองรับซิลิกา ทำให้ยากต่อการรีดิวซ์ จึงเป็นสาเหตุให้ตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวเร่งปฏิกิริยาได้ไม่ดี ในบรรดาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากตัวทำละลายหรือสารละลายชนิดต่างๆ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากสารละลายแอมโมเนียมไนเตรทเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาสูงสูง โดยสามารถอธิบายได้จากผลการวิเคราะห์ที่แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดอนุภาคโลหะโคบอลต์ที่เหมาะสมซึ่งสามารถถูกรีดิวซ์ได้ง่ายและสามารถดูดซับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ดี โดยความเข้มข้นของสารละลายแอมโมเนียมไนเตรทที่เหมาะสม คือ 4 mol/L ให้ค่า CO conv. ร้อยละ 79.4 และขนาดอนุภาคโลหะโคบอลต์ 7 nm ค่ารีดักชันดีกรี ร้อยละ 96

## 6. ข้อเสนอแนะสำหรับงานวิจัยในอนาคต

การศึกษาเชิงลึกกลไกการเกิดปฏิกิริยาระหว่างตัวทำละลาย หรือสารละลายกับโคบอลต์อะซิเตทซึ่งส่งผลต่อความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาเป็นสิ่งที่น่าสนใจในการศึกษาต่อไปในอนาคต รวมถึงการศึกษาถึงผลของตัวทำละลายอื่นๆ ที่ยังมีได้ทำการศึกษาในงานวิจัยนี้

## 7. Output จากโครงการวิจัยที่ได้รับทุนจาก สกว.

- อยู่ระหว่างการดำเนินงาน

## 8. กิจกรรมอื่นๆ ที่เกี่ยวข้อง ได้แก่

ทำการศึกษาเบื้องต้นในการการผลิตเส้นใยซิลิกาสำหรับนำมาใช้เป็นตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยาฟิชเชอร์ทรอปซ์ฐานโคบอลต์ที่มีค่าการกระตุ้นสูง

การเตรียมเส้นใยซิลิกาสำหรับนำมาใช้เป็นตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยา

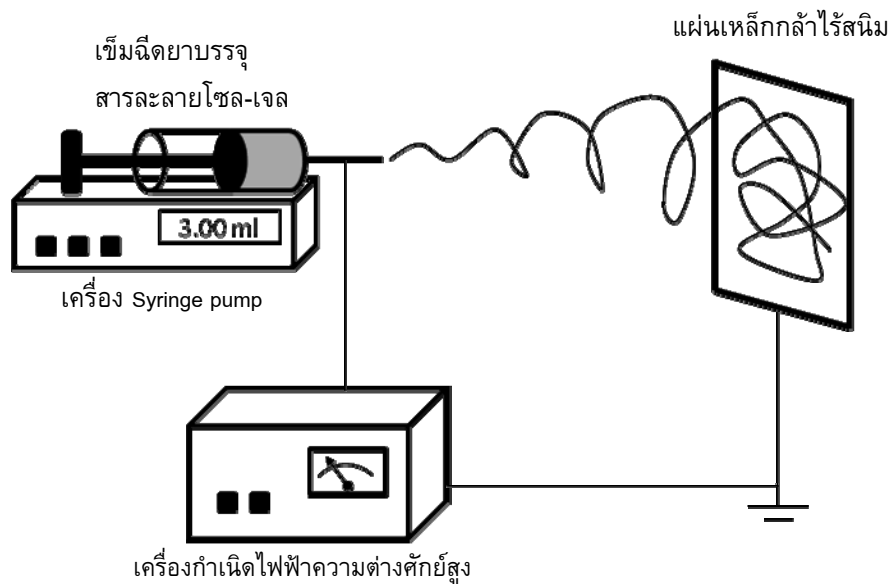
-การเตรียมสารละลายโซล-เจล

1. นำ TEOS 28.5 มิลลิลิตรผสมกับน้ำกลั่น 4.5 มิลลิลิตร แล้วกวนด้วยเครื่องกวนแม่เหล็กเป็นเวลา 5 นาที

2. เติมกรดไฮโดรคลอริก 0.01 มิลลิลิตร แล้วกวนเป็นเวลา 5 นาที
3. เติมเอทานอล 14.6 มิลลิลิตร จากนั้นนำไปกวนต่อเป็นเวลา 5 นาที
4. นำสารละลายที่ได้กวนในอ่างควบคุมอุณหภูมิ โดยควบคุมอุณหภูมิให้อยู่ระหว่าง 50 ถึง 55 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 45 นาที
5. เมื่อครบเวลาแล้ว นำสารละลายไปตั้งที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 20 นาที แล้วเก็บสารละลายที่ได้อัดลงในหลอดชนิด

-การขึ้นรูปเส้นใยด้วยเทคนิคอิเล็กโตรสปินนิง

1. ติดตั้งเครื่องมือดังรูปที่ 3 ซึ่งประกอบด้วยเครื่องมือหลัก 4 ส่วน คือ
  1. เครื่อง Syringe pump
  2. เครื่องกำเนิดไฟฟ้าความต่างศักย์สูง
  3. แผ่นเหล็กกล้าไร้สนิม
  4. เข็มฉีดยาบรรจุสารละลายโซล-เจล



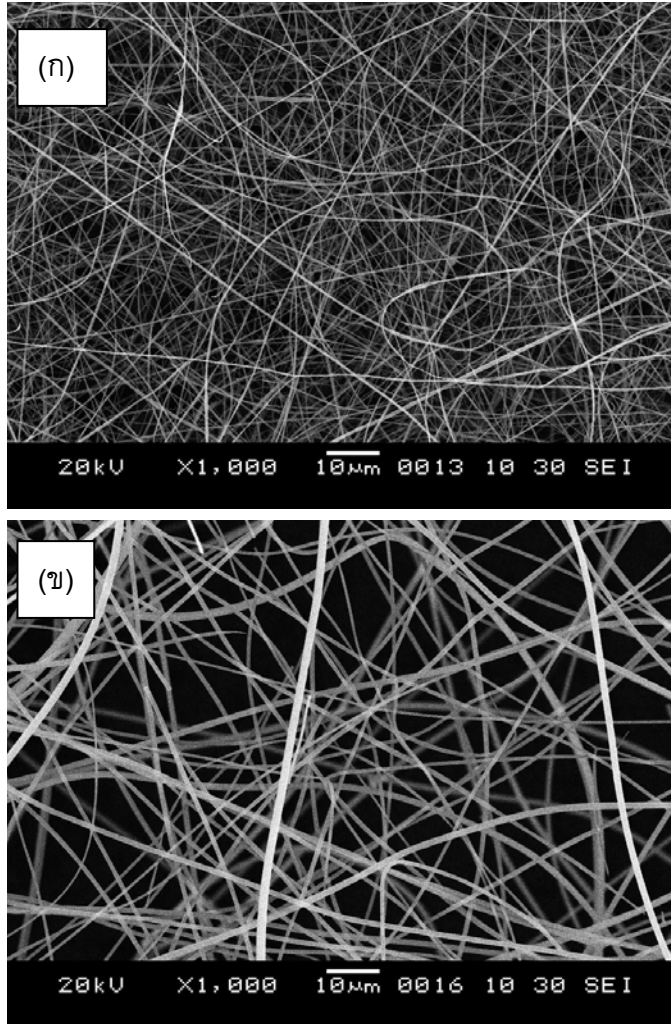
รูปที่ 10 การติดตั้งเครื่องมือในกระบวนการอิเล็กโตรสปินนิง

2. ปรับภาวะ โดยเปลี่ยนตัวแปร 3 ตัวแปรดังนี้
  - ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายในหัวเข็ม 0.10 และ 0.25 มิลลิเมตร
  - ระยะทางระหว่างปลายเข็มกับฉากรับ (TCD) เท่ากับ 10 15 และ 20 เซนติเมตร
  - ความต่างศักย์สูง เท่ากับ 10 15 และ 20 กิโลโวลต์

3. เก็บเส้นใยที่ได้ไว้บนอะลูมิเนียมฟอยล์ แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 12 ชั่วโมง

#### ผลของขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายในเข็ม

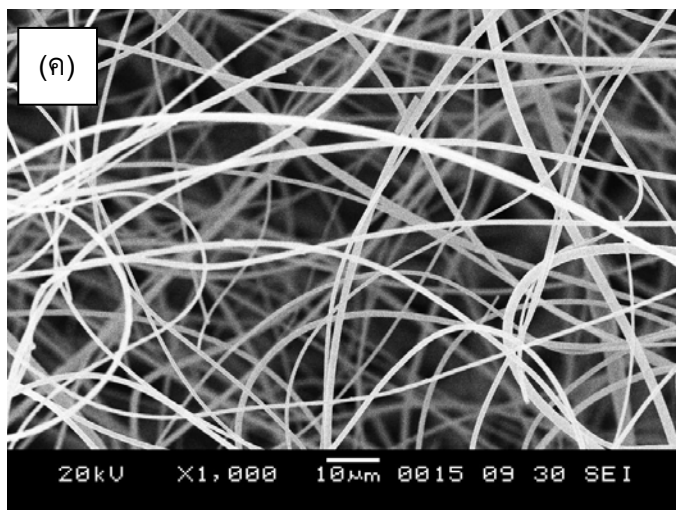
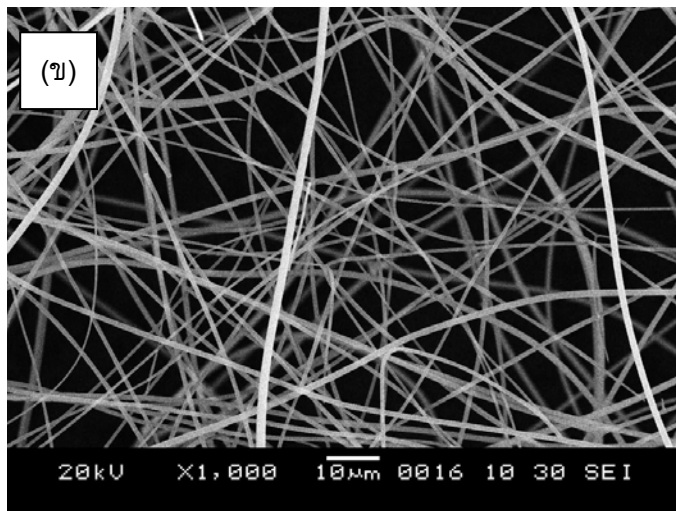
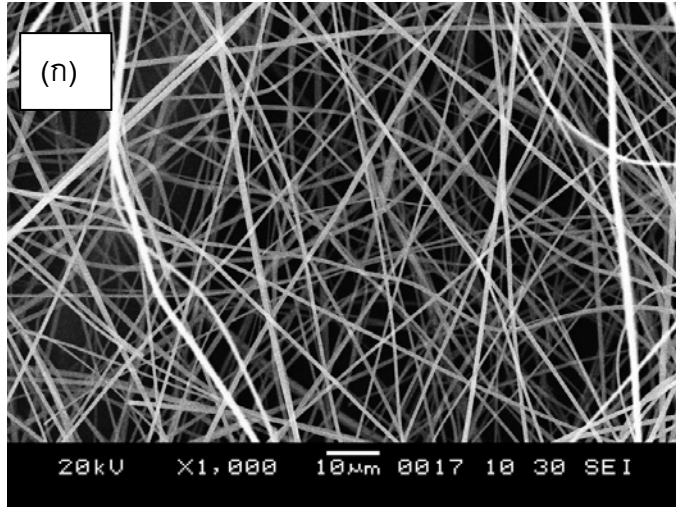
จากรูปที่ 11 แสดงภาพ SEM ของเส้นใยที่ได้จากขนาดเข็ม 0.25 และ 0.10 มิลลิเมตร โดยกำหนดให้ระยะทางจากปลายเข็มถึงฉากรับ (Tip-to-collector distance, TCD) และค่าความต่างศักย์คงที่เท่ากับ 15 เซนติเมตร และ 15 กิโลโวลต์ ตามลำดับ จากการตรวจสอบลักษณะเส้นใยพบว่าเส้นใยมีลักษณะเรียบ มีความสม่ำเสมอ แต่มีความแตกต่างที่ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของเส้นใย ซึ่งขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของเส้นใยทั้งหมดได้แสดงดังตารางที่ 4.1 เมื่อลดขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายในเข็มลดลงจาก 0.25 เป็น 0.10 มิลลิเมตร ทำให้ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของเส้นใยลดลงจาก 828 นาโนเมตรเป็น 329 นาโนเมตร จากการทดลองจะเห็นได้ว่าเมื่อลดขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายในเข็มมีผลให้ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของเส้นใยลดลง เพราะว่าการลดขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายในของเข็มจะทำให้ขนาดหยด (droplet) ของสารละลายที่ปลายเข็มมีขนาดลดลง ฉะนั้นแรงดึงดูดผิวของหยดสารละลายจะเพิ่มขึ้นในขณะที่ค่าความต่างศักย์เท่าเดิม จึงส่งผลให้เกิดแรงคูลอมบ์ (columbic force) ที่ดีในการยึดล้าของเหลว นั้นหมายความว่าความแรงของล้าของเหลวลดลง ทำให้เวลาในการยึดล้าของเหลวเพิ่มมากขึ้นก่อนที่เส้นใยจะตกลงบนฉากรับ สำหรับในกรณีที่ใช้ขนาดเข็ม 0.10 มิลลิเมตร จะมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของเส้นใยเล็กที่สุด แต่ปริมาณเส้นใยที่ได้รับน้อยกว่าการใช้ขนาดเข็ม 0.25 มิลลิเมตร เนื่องจากว่าขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายในเข็มเล็กเกินไปทำให้หยดของสารละลายไม่สามารถไหลออกที่ปลายเข็มได้สะดวก ส่งผลให้เกิดการอุดตันภายในเข็มง่าย นอกจากนี้ระยะเวลาในการเกิดเป็นโซล-เจลจะเกิดขึ้นในช่วงที่ความหนืดเหมาะสม จึงทำให้สารละลายโซล-เจลแข็งตัวไม่สามารถขึ้นรูปเป็นเส้นใยได้ ปริมาณเส้นใยจึงน้อย ดังนั้นขนาดเข็มที่เหมาะสมสำหรับการศึกษาผลของตัวแปรในกระบวนการอิเล็กโทรสปินนิงคือ 0.25 มิลลิเมตร หากเส้นผ่านศูนย์กลางภายในเข็มเล็กเกินไปอาจจะทำให้หยดของสารละลายไม่สามารถไหลออกมาแม้กระทั่งที่ปลายเข็มได้



รูปที่ 11 ภาพ SEM ลักษณะเส้นใยซิลิกาโดยใช้ขนาดเข็มที่แตกต่างกัน (ก) 0.10 มิลลิเมตร และ (ข) 0.25 มิลลิเมตร เมื่อค่าความต่างศักย์เท่ากับ 15 กิโลโวลต์ และ TCD เท่ากับ 15 เซนติเมตร

*ผลของระยะทางจากปลายเข็มถึงฉากรับ*

รูปที่ 12 แสดงลักษณะเส้นใยจากเครื่อง SEM โดยใช้ระยะทางจากปลายเข็มถึงฉากรับแตกต่างกัน คือ 10 15 และ 20 เซนติเมตรโดยกำหนดให้ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายในเข็ม และค่าความต่างศักย์คงที่เท่ากับ 0.25 มิลลิเมตร และ 15 กิโลโวลต์ ตามลำดับ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของเส้นใยทั้งหมดได้แสดงดังตารางที่ 4.1 เมื่อลดระยะทางจากปลายเข็มถึงฉากรับจาก 15 เป็น 10 เซนติเมตร ทำให้ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยเส้นใยมีขนาดเล็กลงจาก 828 นาโนเมตรเป็น 661 นาโนเมตร เนื่องจากการลดระยะทางส่งผลให้เกิดแรงคูลอมบ์ (coulombic force) ที่ดีในการยึดล้าของเหลว ทำให้สารละลายมีแรงในการยึดล้าของเหลวเพิ่มขึ้น



รูปที่ 12 ภาพ SEM ลักษณะเส้นใยซิลิกาโดยใช้ระยะทางจากปลายเข็มถึงฉากรับแตกต่างกัน (ก) 10 เซนติเมตร (ข) 15 เซนติเมตร และ (ค) 20 เซนติเมตร เมื่อขนาดเข็ม เท่ากับ 0.25 มิลลิเมตร และความต่างศักย์ เท่ากับ 15 กิโลโวลต์

แต่เมื่อเพิ่มระยะจากปลายเข็มถึงฉากรับจาก 15 เป็น 20 เซนติเมตร เส้นใยกลับมีขนาดใหญ่ขึ้น จาก 828 นาโนเมตรเป็น 1,155 นาโนเมตร และขนาดเส้นใยที่ได้ไม่มีความสม่ำเสมอ ซึ่งมีทั้งขนาดเล็ก และขนาดใหญ่ เมื่อเปรียบเทียบกับที่ระยะทาง 10 และ 15 เซนติเมตร จะมีความสม่ำเสมอมากกว่า ในกรณีนี้เกิดจากระยะทางจากปลายเข็มถึงฉากรับมีระยะมากเกินไป ในขณะที่แรงส่งทางไฟฟ้าหรือความต่างศักย์มีค่าเท่าเดิมแต่ระยะทางกลับเพิ่มขึ้น ทำให้ความเร่งที่จะส่งให้สารละลายยึดตัวออกมีน้อย จึงส่งผลให้สารละลายไม่สามารถยึดล้าของเหลวได้เต็มที่ หรือล้าของเหลวที่ยึดออกไม่สามารถตกลงบนฉากรับ จะเห็นได้ว่าระยะทางจากปลายเข็มถึงฉากรับและความต่างศักย์เป็นปัจจัยที่มีผลต่อขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของเส้นใย และมีความสอดคล้องกัน ดังนั้นเมื่อเพิ่มระยะทางจากปลายเข็มถึงฉากรับ ควรเพิ่มความต่างศักย์ เพื่อทำให้เกิดภาวะที่เหมาะสมในกระบวนการอิเล็กโทรสปินนิง

### *ผลของความต่างศักย์*

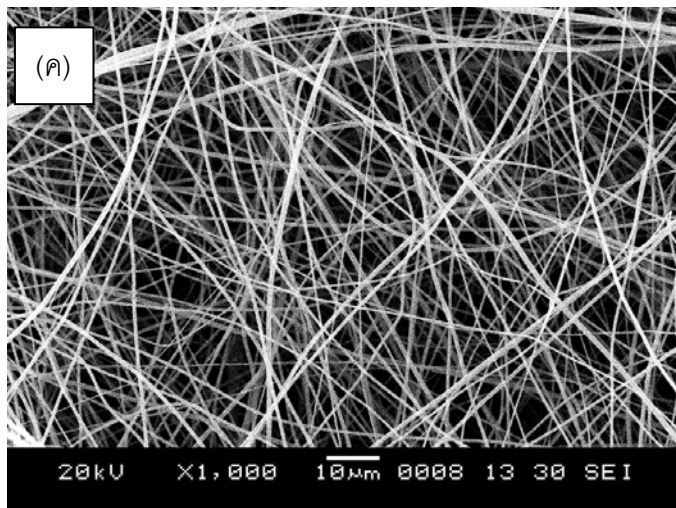
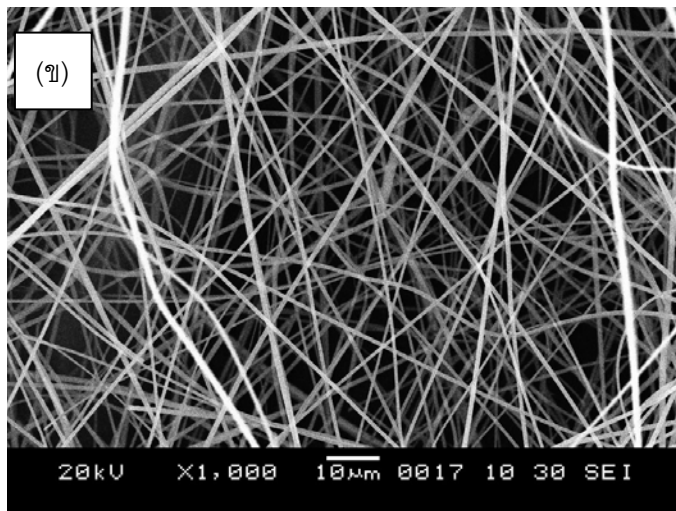
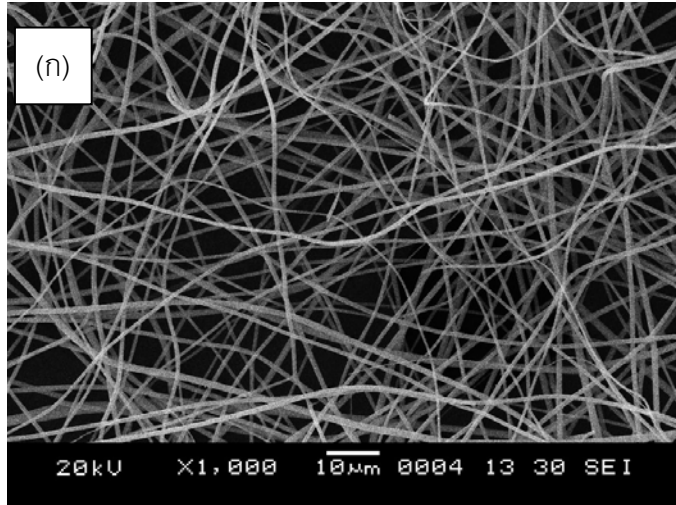
รูปที่ 13 แสดงลักษณะเส้นใยจาก SEM โดยใช้ความต่างศักย์แตกต่างกัน คือ 10 15 และ 20 กิโลโวลต์ โดยกำหนดให้ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายในเข็ม และระยะทางจากปลายเข็มถึงฉากรับคงที่เท่ากับ 0.25 มิลลิเมตร และ 10 เซนติเมตร ตามลำดับ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของเส้นใยแสดงดังตารางที่ 4 ทดสอบผลของความต่างศักย์ โดยลดความต่างศักย์จาก 10 เป็น 15 และ 20 กิโลโวลต์ พบว่าขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของเส้นใยลดลงจาก 730 เป็น 661 และ 491 นาโนเมตร ตามลำดับ และพบว่าเส้นใยยังคงมีความเรียบ แต่ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของเส้นใยเล็กลง เนื่องจากการเพิ่มความต่างศักย์จะไปเพิ่มประจุใน หยดสารละลาย เป็นสาเหตุให้ล้าของเหลวมีความหนาแน่นประจุมากขึ้นจึงทำให้มีความเร่งมากขึ้น และปริมาตรของสารละลายจะถูกดึงจากปลายเข็มมีมากขึ้น ส่งผลให้เส้นใยมีขนาดเล็กลง และมีความเสถียร

สำหรับการทดสอบหาภาวะที่เหมาะสมในกระบวนการอิเล็กโทรสปินนิง เพื่อสังเคราะห์เส้นใยซิลิกาที่มีขนาดเล็กนี้ จากตารางที่ 7 จะเห็นว่าภาวะที่ได้เส้นใยซิลิกาขนาดเล็กที่สุดในกระบวนการอิเล็กโทรสปินนิงคือ ขนาดเข็ม 0.10 มิลลิเมตร ระยะห่างจากปลายเข็มถึงฉากรับ 15 เซนติเมตร และความต่างศักย์ 15 กิโลโวลต์ ซึ่งได้เส้นใยขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ย 329 นาโนเมตร เส้นใยซิลิกาที่เตรียมได้นี้จะถูกนำไปใช้เป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์และนำไปใช้ทดสอบประสิทธิภาพในกระบวนการฟิชเชอร์ทรอปซ์ต่อไป

ตารางที่ 7 ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของเส้นใยโดยเปลี่ยนตัวแปรในการทดลอง 3 ตัวแปร คือขนาดเข็ม ระยะทางจากปลายเข็มถึงฉากรับ และความต่างศักย์

| ตัวแปร        | ขนาดเข็ม<br>(มิลลิเมตร) | TCD<br>(เซนติเมตร) | ความต่างศักย์<br>(กิโลโวลต์) | ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ย<br>(นาโนเมตร) |
|---------------|-------------------------|--------------------|------------------------------|---|
| ขนาดเข็ม      | 0.10                    | 15                 | 15                           | 329                                       |
|               | 0.25                    | 15                 | 15                           | 828                                       |
| TCD*          | 0.25                    | 10                 | 15                           | 661                                       |
|               | 0.25                    | 15                 | 15                           | 828                                       |
|               | 0.25                    | 20                 | 15                           | 1,155                                     |
| ความต่างศักย์ | 0.25                    | 10                 | 10                           | 730                                       |
|               | 0.25                    | 10                 | 15                           | 661                                       |
|               | 0.25                    | 10                 | 20                           | 491                                       |

\* TCD คือ ระยะจากปลายเข็มถึงฉากรับ



รูปที่ 13 ภาพ SEM ลักษณะเส้นใยซิลิกาโดยใช้ความต่างศักย์ที่แตกต่างกัน (ก) 10 กิโลโวลต์ (ข) 15 กิโลโวลต์และ (ค) 20 กิโลโวลต์ เมื่อขนาดเข็ม เท่ากับ 0.25 มิลลิเมตร และ TCD เท่ากับ 10 เซนติเมตร

## HIGHLY ACTIVE COBALT-BASED FISCHER-TROPSCH CATALYSTS PREPARED FROM DIFFERENT PRECURSOR SOLUTIONS

### Abstract

The highly active catalysts for the Fischer-Tropsch synthesis were prepared from cobalt acetate by using different precursor solutions. The activity of the catalysts was performed in semi-batch reactor at temperature of 513 K, pressure of 10 bar, 1 g of catalyst,  $W/F = 10$  g of catalyst h mol<sup>-1</sup>, CO/H<sub>2</sub> = 1/2. The catalysts were characterized by using XRD, TPR (Temperature-Programmed Reduction), FT-IR. The activity of the catalysts was significantly improved by using NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> solution as a precursor solution. NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> solution gave the highest catalytic activity on the Fischer-Tropsch synthesis at mild reaction condition. Whereas, water as a solution exhibited the lowest activity with high methane selectivity.

### 1. Introduction

The Fischer-Tropsch synthesis (FT synthesis) is a promising method to produce clean fuels for substituting the petroleum fuel, and waxy hydrocarbons from syngas. Various catalysts were applied to this synthesis. Cobalt-based catalysts are the most promising one for producing long chain alkanes which are importantly used for the clean fuel production [1-5]. However, the improvement of the activity of such catalysts still need. The activity of Co catalysts depends on the number of active site on the surface of support after the reduction. The initial formation of small CoO and Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> crystallites is required for highly dispersion of Co catalysts, however, such small oxide clusters result in the strong interaction on the support surface leading to lower the reduction degree of such precursors and higher the reduction temperature [6]. There are many cobalt compounds used to prepare cobalt catalysts such as cobalt nitrate, cobalt acetate. Cobalt nitrate gives the intermediate size of CoO<sub>x</sub> particles which is easily to be reduced but low dispersion. In contrast, cobalt acetate exhibits the very small size of CoO<sub>x</sub> particles leading to a very high dispersion, but in turn these small particles can be reduced completely only at very high temperature (above 800 K) resulting in very low activity of Co catalysts [7]. Beside the effect of cobalt sources, the solvent used to dissolve the cobalt compounds also has an effect on the catalytic activity. The catalyst reduction behaviors depend on the solution used during the catalyst preparation step. It was reported that using ethanol as a solution of cobalt nitrate improved the catalytic activity [8]. Also the use of various organic solvents improved the dispersion [9]. Moreover, the highly active catalyst was prepared by using dehydrated ethanol as a cobalt nitrate precursor solution. Such catalyst exhibited two different cobalt particle sizes, small and large particles where the large particle showed low bulk density with cluster-like structure [10]. Based on the literatures, the solutions used to prepare catalysts play an important role on the dispersion, reduction behavior, and activity of the catalysts. However, there is less information of the solution effects on the

catalyst prepared from cobalt acetate. The solution used as a cobalt solution is expected to improve the reduction behaviors and activity of the catalysts.

In the present study, the solution effects on the reduction behavior and activity of cobalt-silica supported catalysts prepared from cobalt acetate were investigated.

## 2. Experimental

### 2.1 Catalyst preparation

The catalysts were prepared by the incipient-wetness impregnation (IWI) a solution cobalt (II) acetate precursor dissolved in various solutions on a commercial available silica gel (ID gel, Fuji Davision, surface area  $270 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  and average pore diameter 8.7 nm). After the impregnation, the catalysts were dried at 393 K for 12 h and calcined at 673 K for 2 h in air. Then, the calcined catalysts were activated by  $\text{H}_2$  at 673 K for 10 h. After the activation, the catalysts were passivated by 1%  $\text{O}_2$  diluted in  $\text{N}_2$ . The catalyst nomenclatures were shown in Table 1. For the example, Co- $\text{H}_2\text{O}$  mean the catalyst prepared by using water as a cobalt precursor solution.

Table 1 Nomenclature of catalysts.

| Catalyst                      | Solution            |
|-------------------------------|---------------------|
| Co- $\text{H}_2\text{O}$      | Water               |
| Co- $\text{C}_4\text{OH}$     | Butanol             |
| Co- $\text{C}_5\text{OH}$     | Amyl alcohol        |
| Co-Acetic                     | Acetic acid         |
| Co-7.8 $\text{HNO}_3$         | 7.8M Nitric acid    |
| Co-2 $\text{NH}_4\text{NO}_3$ | 2M Ammonium nitrate |

### 2.2 Catalyst characterization

Temperature-programmed reduction (TPR): a flow-type quartz reactor was used for TPR experiments. 5%  $\text{H}_2$  diluted in  $\text{N}_2$  was selected as reducing gas. The produced water in the effluent during the reduction gas was removed by a 3A molecular sieve trap located at the exit of reactor. The effluent gas was analyzed by a gas chromatography with TCD, where  $\text{N}_2$  was used as a reference. Calcined catalyst samples, 0.2 g, were initially flushed with He at 323 K for 30 min, then the reducing gas was introduced into the reactor at flow rate of  $50 \text{ ml min}^{-1}$  and the temperature was raised at a rate of  $7 \text{ K min}^{-1}$  until 1073 K.

X-ray Diffraction, XRD: a Rigaku RINT 2400 equipped with  $\text{CuK}_\alpha$  irradiation (40 KV, 200 mA) and a scan rate of  $2.0^\circ\text{min}^{-1}$  was used. The XDR of the passivated catalyst samples are measured and the metallic Co crystallite diameter was calculated by the Scherrer's equation.

$$L = K\lambda / (2\theta) \cos \theta_0 \quad (1)$$

Where  $L$  is the crystallite size,  $K$  is a constant ( $K = 0.9 \sim 1.1$ ),  $\lambda$  is the wavelength of X-ray ( $\text{CuK}\alpha = 0.154\text{nm}$ ), and  $\Delta(2\theta)$  is the width of the peak at half high.

In case of the oxide catalyst samples, the average  $\text{Co}_3\text{O}_4$  particle sizes were calculated using the half-width at half-height of the most intense peak ( $\text{Co}_3\text{O}_4$  311) of the diffraction pattern by the Scherrer's equation. The metallic Co crystallite diameter could be estimated from the  $\text{Co}_3\text{O}_4$  particle size by the equation below [11].

$$d_v(\text{Co}^0) = 0.75d(\text{Co}_3\text{O}_4) \quad (2)$$

FT-IR measurement, the FT-IR spectra were recorded on a Nicolet Nexus 470 FTIR spectrometer with a diffuse reflectance attachment and a MCT detector. The catalysts sample of 15 mg was grounded and placed in an infrared cell with Zinc Selenide (ZnSe) windows. The catalysts were pre-treatment by reduced at 673 K and 5 bar using  $\text{H}_2$  at  $50 \text{ ml min}^{-1}$  for 1 h. After pre-treatment, the CO adsorption was performed at room temperature by flowing a CO/He (a ratio of 1/1) at  $20 \text{ ml min}^{-1}$  for 1 h. Then, CO gas and physically adsorbed CO on the catalysts were removed by flowing He at  $20 \text{ ml min}^{-1}$  for 2 h. After 2 h, the IR spectra of CO adsorbed on the catalysts were recorded by collecting 32 scans at  $2 \text{ cm}^{-1}$  resolutions.

### 2.3 Catalytic activity test

The activity of the catalysts on FT synthesis was measured in a flow-type semi-batch reactor with an inner volume of 80 ml. A cooling trap was set between the reactor exit and the pressure regulator to collect the water and liquid hydrocarbons. The passivated catalyst (1 g, 20-40 mesh) was grounded in 20 ml of liquid medium, *n*-hexadecane, and loaded in the reactor. The passivated catalyst was activated by syngas at 513 K for 1 h before reaction and then the temperature was cooled down to 473 K and kept for 20 min. After that, the syngas was pressurized to 10 bar and the temperature was increased to reaction temperature. The effluent gas from the reactor was cooled at a cooling trap, and then was introduced and analyzed by two online gas chromatography equipped with TCD using an activated charcoal column for CO,  $\text{CO}_2$ , and  $\text{CH}_4$  and FID using a Porapak Q column for light hydrocarbon. The liquid hydrocarbon products collected in the liquid medium and the cooling trap were combined and analyzed by gas chromatography equipped with FID using a SE-30 column. Argon was used as an internal standard with a concentration of 3% in the feed gas. The CO conversion and product yields were calculated as follows:

$$\text{CO conversion} = \left[ \frac{\frac{\text{CO}}{\text{Ar}} \text{ in feed} - \frac{\text{CO}}{\text{Ar}} \text{ in effluent}}{\frac{\text{CO}}{\text{Ar}} \text{ in feed}} \right] \times 100 \quad (3)$$

$$\text{Selectivity (C - mmol)} = \frac{100 \times C_n(\text{C - mmol})}{\sum C_i(\text{C - mmol})} \quad (4)$$

The chain growth probability was calculated by the method of Anderson [1]. The standard reaction conditions were  $P$  (total) = 10 bar,  $T = 513$  K,  $\text{CO}/\text{H}_2 = 1/2$ ,  $\text{W}/\text{F} (\text{CO} + \text{H}_2) = 10 \text{ g h mol}^{-1}$ , weight of catalyst = 1 g, metal percentage = 10 %wt, reaction time of 4 h.

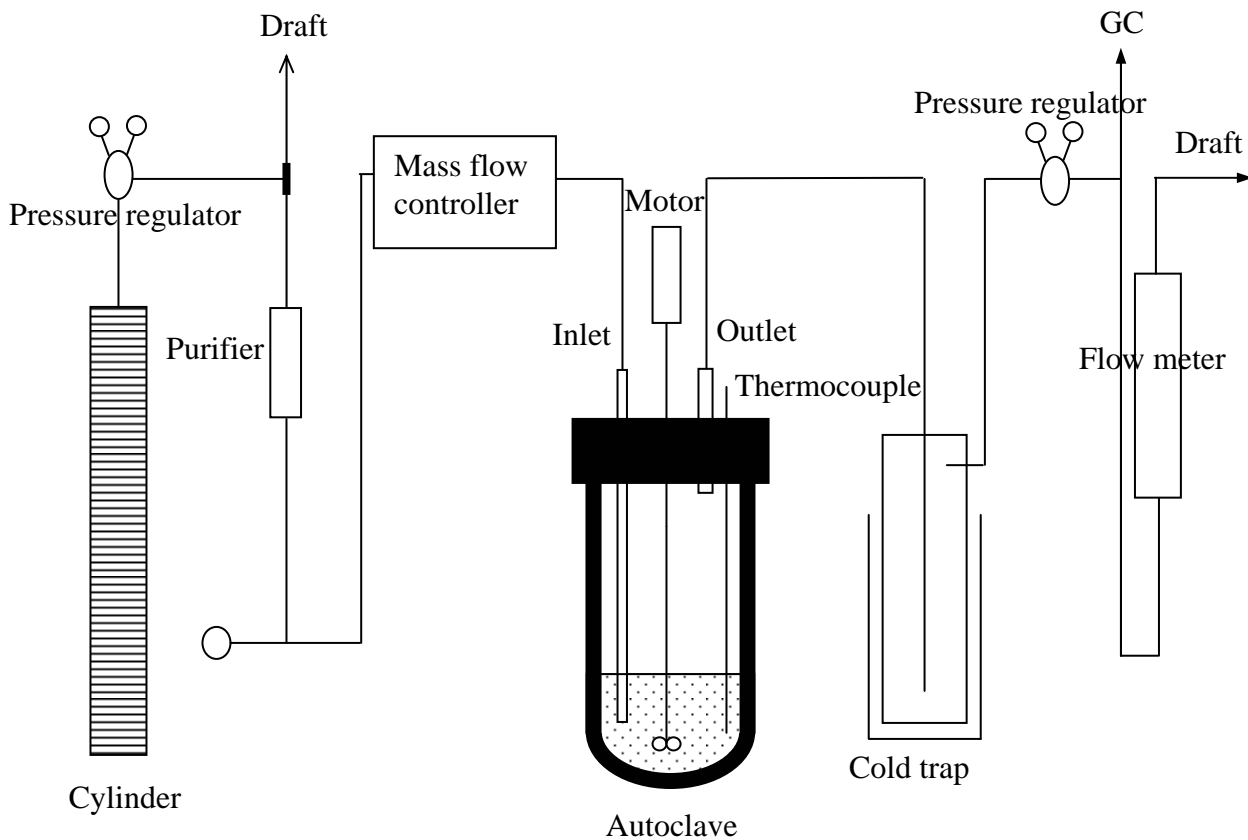


Figure 1. Reaction apparatus for Fischer-Tropsch synthesis.

### 3. Results and discussion

The FT performance of various catalysts prepared from different solutions was shown in Table 2. The catalyst prepared from water solution (Co-H<sub>2</sub>O) gave the lowest conversion and high methane selectivity. This could be explained by the formation of small oxide clusters and difficulty to be reduced when using cobalt acetate as a cobalt source. Cobalt acetate had a strong interaction with the silica support when water was used as a solution [12]. Such strong interaction led to small oxide clusters and high dispersion but suppressed the reduction process resulting in the low catalytic activity [7]. The catalysts prepared from other solutions exhibited higher conversion than that prepared from water solution, especially Co-2NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>. Co-2NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> showed the highest conversion with low methane selectivity as the high reduction degree and small particle size.

Table 2 FT performance of various Co/SiO<sub>2</sub> catalysts prepared from different solutions.

| Solvent                             | CO conv. (%) | Selectivity (%) |                 | $\alpha$ | XRD Average Co <sup>0</sup> (nm)* | Reduction degree (%) |
|-------------------------------------|--------------|-----------------|-----------------|----------|-----------------------------------|----------------------|
|                                     |              | CH <sub>4</sub> | CO <sub>2</sub> |          |                                   |                      |
| Co-H <sub>2</sub> O                 | 10.2         | 19.2            | 1.3             | 0.75     | -                                 | 17                   |
| Co-C <sub>4</sub> OH                | 24.0         | 10.0            | 0.7             | 0.86     | 9.8                               | 38                   |
| Co-C <sub>5</sub> OH                | 21.5         | 8.6             | 0.7             | 0.84     | 9.0                               | 56                   |
| Co-Acetic                           | 49.3         | 5.3             | 1.6             | 0.85     | 6.8                               | 28                   |
| Co-7.8HNO <sub>3</sub>              | 21.3         | 22.8            | 2.1             | 0.73     | 6.8                               | 98                   |
| Co-2NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> | 66.1         | 5.4             | 3.5             | 0.85     | 6.0                               | 64                   |

Reaction condition: T = 513 K, P = 10 bar, W/F = 10 g h mol<sup>-1</sup>, W = 1 g, CO/H<sub>2</sub> = 1/2, t = 4 h.

\*calculated by  $d(\text{Co}^0) = 0.75d(\text{Co}_3\text{O}_4)$  [11]

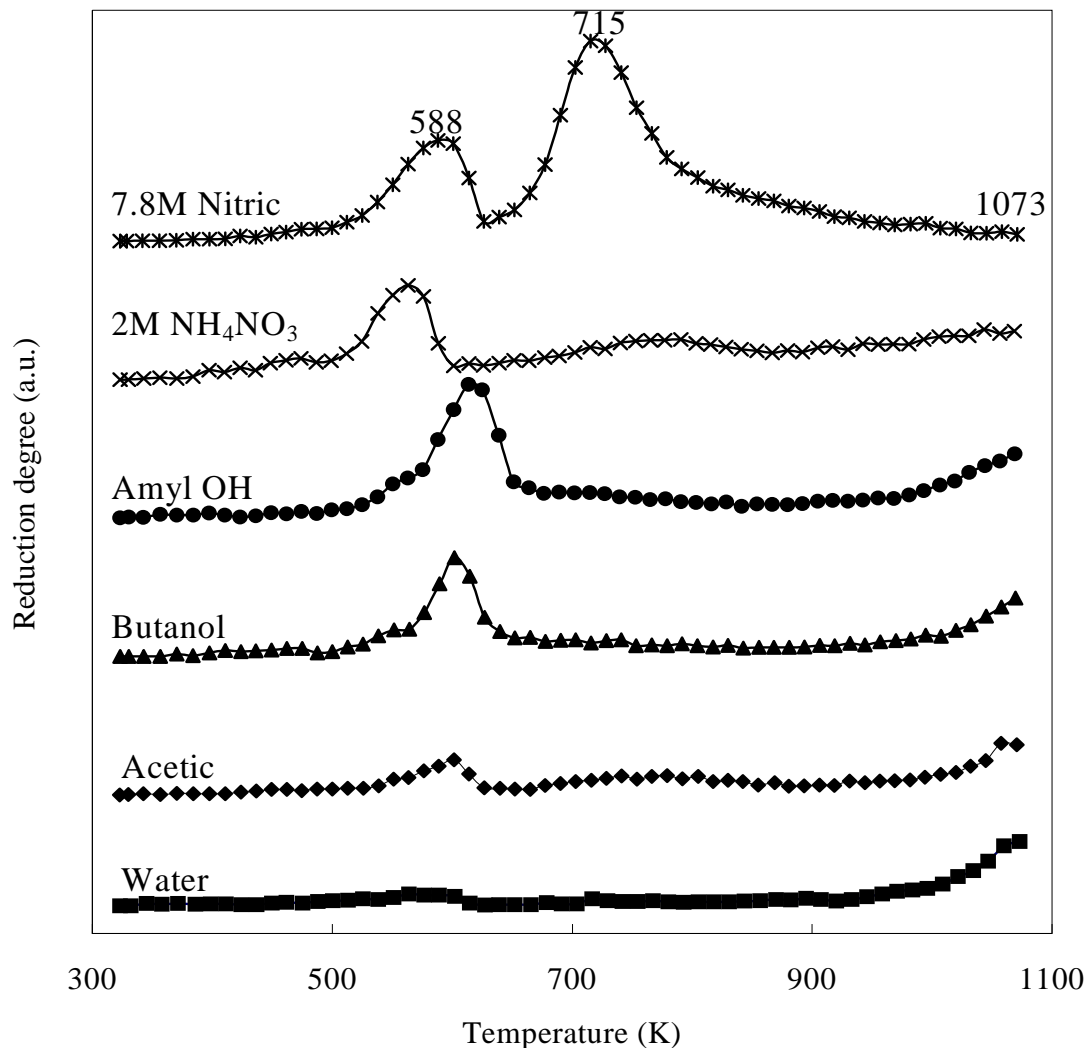
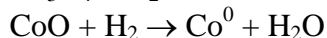
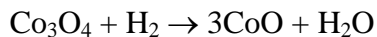


Figure 2 TPR profiles of Co based catalysts prepared from different solutions.

The TPR profiles of the catalysts prepared from different solution were shown in Fig. 2. The Co-H<sub>2</sub>O exhibited two small peaks at 588 K and 1073 K. The low intensity of the first peak, also the high intensity of the second peak indicated that this catalyst was difficult to be reduced. The high temperature of the second peak at 1073 K was due to a strong interaction of metallic cobalt on silica surface which could not be reduced at 673 K (reduction temperature) and lead to the low catalytic activity [7].

The Co-7.8M HNO<sub>3</sub> also exhibited 2 peaks but the intensity was much higher. The high intensity of the first peak was also observed at 588 K. The high intensity of the second peak was appeared at much lower temperature, 715 K indicating that the catalyst was easily to be reduced. These two peaks were the conversion of Co<sup>3+</sup> to Co<sup>2+</sup> followed by Co<sup>2+</sup> to Co, which have been identified as the two-reduction steps of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [12].



The reduction processes of the other catalysts also were improved as the higher intensity of the first peak.

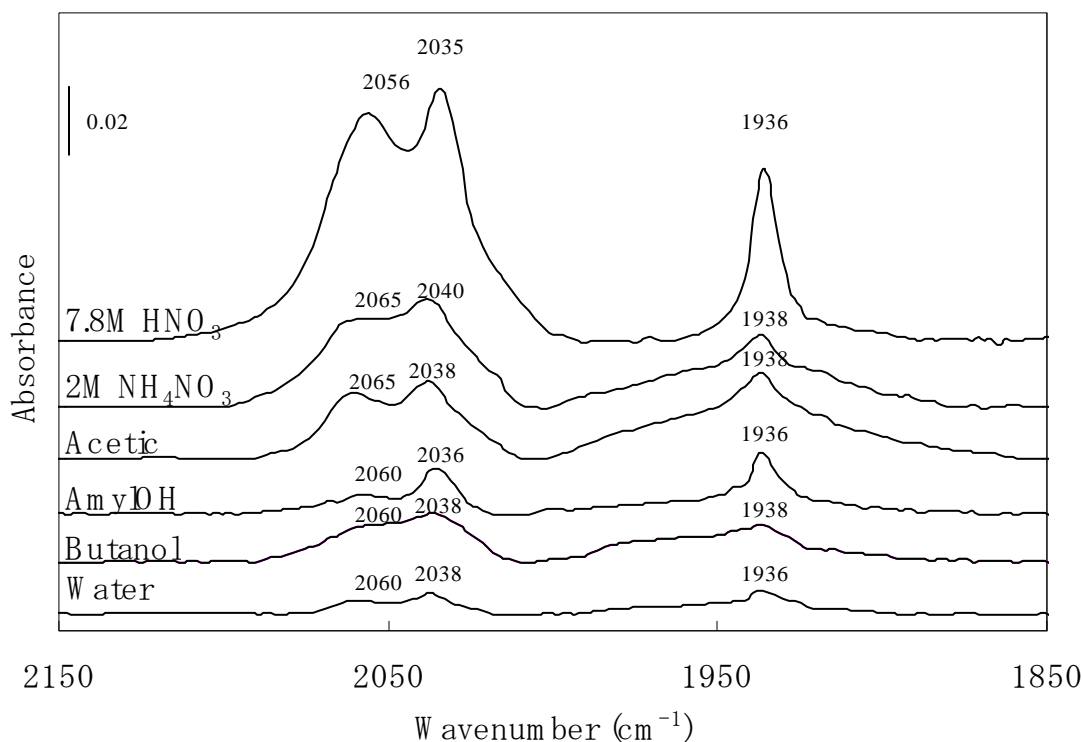


Figure 3 IR spectra of CO adsorbed on the reduced catalyst after 2 h of purging.

The IR spectra of the adsorbed CO on the catalysts prepared from different solutions are shown in Fig. 3. It is clear that the CO absorption on the Co metal of the catalysts depended on the type of solutions. The bands above  $2000\text{ cm}^{-1}$  were assigned to the linear CO geometry, and that below  $2000\text{ cm}^{-1}$  was assigned to the bridged CO geometry adsorbed on the Co metal [13-17].

For Co-H<sub>2</sub>O, The three peaks at  $2060$ ,  $2038$ , and  $1936\text{ cm}^{-1}$  were mainly observed. The peak at  $2038\text{ cm}^{-1}$  was assigned to the CO adsorbed on the Co metal in linear geometry. The peak at  $2060\text{ cm}^{-1}$  was assigned to the surface carbonyl species,  $\text{Co}(\text{CO})_x : X > 1$ , where CO adsorbed on the corner sites of the Co metal. The peak at  $1936\text{ cm}^{-1}$  was assigned to the bridged CO on the Co metal. The absorbance of these peaks was very low, indicating that the low CO adsorbed, as the reducibility was very low.

For Co-7.8 HNO<sub>3</sub>, the main three peaks at  $2056$ ,  $2035$ , and  $1936\text{ cm}^{-1}$  were assigned to the surface carbonyl species, linear geometry, and bridged type of CO on the Co metal, respectively. Comparing to Co-H<sub>2</sub>O, the intensity of all these peaks was much higher, implying that the more CO adsorbed on the Co metal. This should be attributed to the larger metal particle size and higher reducibility of the catalysts which were in accordance with the results of XRD and reduction degree.

Moreover, the peak intensity of other solutions was higher than that of water. This showed the improvement on the activity of the catalysts when using other solutions, here, instead of water.

Table 3 FT performance of Co catalyst prepared from different nitric acid concentration.

| HNO <sub>3</sub> conc.<br>(mol/L) | CO conv. (%) | Selectivity (%) |                 | $\alpha$ | XRD Average<br>Co <sup>0</sup> (nm) |                | Reduction<br>degree (%) |
|-----------------------------------|--------------|-----------------|-----------------|----------|-------------------------------------|----------------|-------------------------|
|                                   |              | CH <sub>4</sub> | CO <sub>2</sub> |          | d <sup>a</sup>                      | d <sup>b</sup> |                         |
| 7.78                              | 21.3         | 22.8            | 2.1             | 0.73     | 7.5                                 | 5              | 98                      |
| 3.76                              | 36.9         | 13.0            | 1.7             | 0.79     | 6.8                                 | 4              | 81                      |
| 0.71                              | 26.5         | 9.7             | 0.8             | 0.83     | 1.5                                 | -              | 29                      |
| 0.29                              | 22.0         | 8.5             | 0.7             | 0.84     | -                                   | -              | 18                      |
| 0 (water)                         | 10.2         | 19.2            | 1.3             | 0.75     | -                                   | -              | 17                      |

Reaction condition: T = 513 K, P = 10 bar, W/F = 10 g h mol<sup>-1</sup>, W = 1 g, CO/H<sub>2</sub> = 1/2, t = 4 h.

<sup>a</sup>calculated by  $d(\text{Co}^0) = 0.75d(\text{Co}_3\text{O}_4)$  [11]

<sup>b</sup>calculated by Scherrer's Equation

The conversion and selectivity of catalysts prepared from different acid solvents were shown in Table 3 and Fig. 4. Conversion significantly improved by using HNO<sub>3</sub> as a solution. The concentration of 3.76 mol/L exhibited the highest activity, here. Too high or low concentration was not favorable the catalytic activity. Few amount of nitric acid (at low concentration) decreased methane selectivity but the methane selectivity gradually increased with the high loading of nitric acid. The particle size also depended on the concentration of HNO<sub>3</sub>. At low concentration, the particle size could not be detected by XRD indicating the particle size is very small. The particle size increased with the increasing concentration of HNO<sub>3</sub>. The reduction degree increased from 17% to 98% when the HNO<sub>3</sub> concentration increased from 0M to 7.78M, indicating that the reduction degree could be improved by increasing the concentration of HNO<sub>3</sub>.

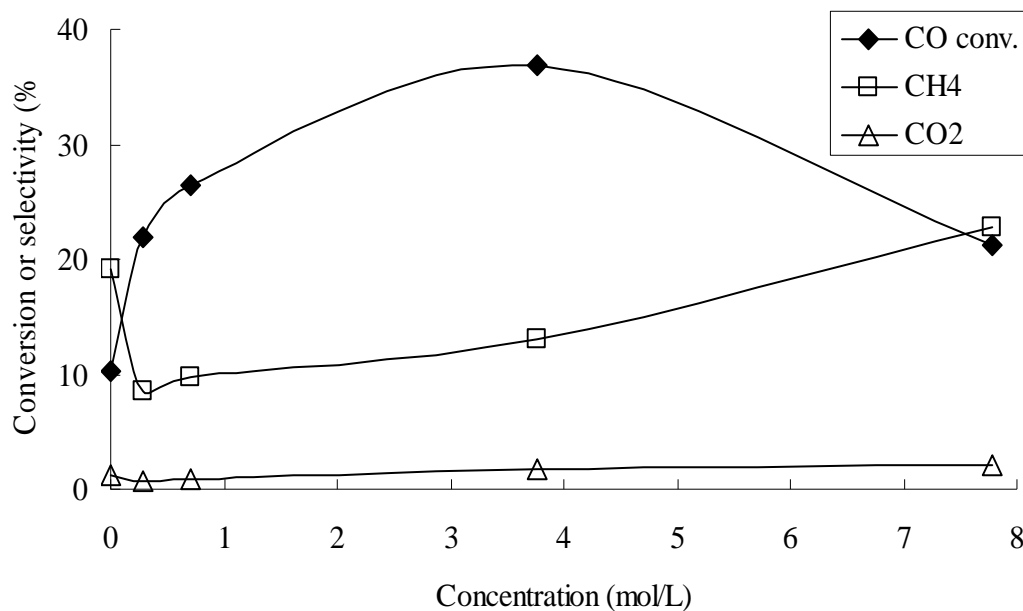


Figure 4. FT performance of Co catalyst prepared from nitric acid at various concentration.

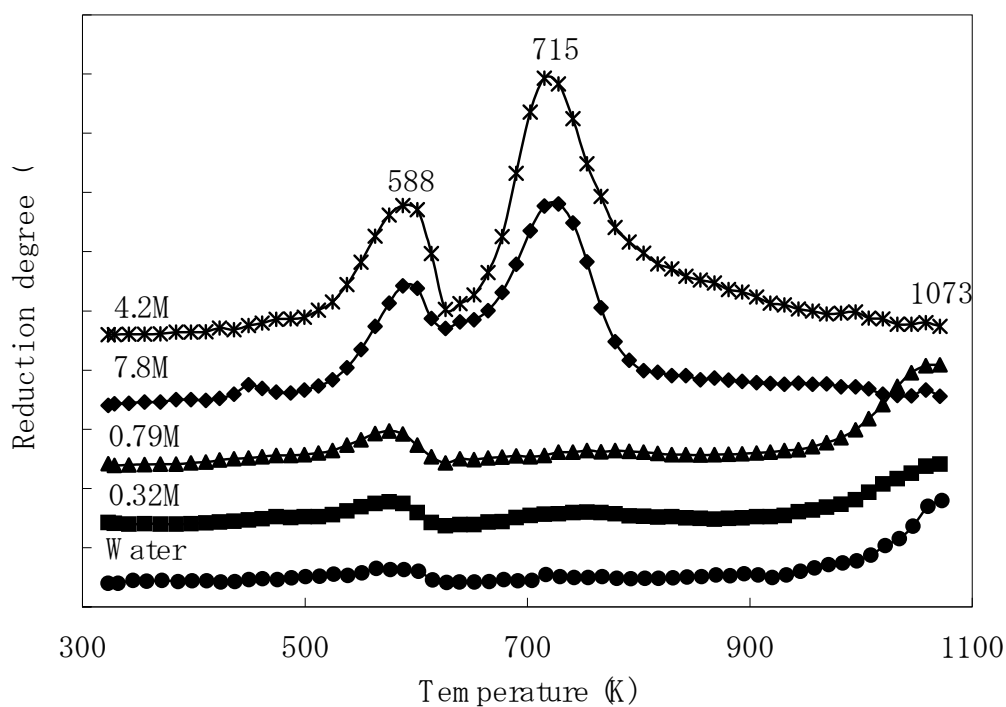


Figure 5. TPR profiles of Co based catalysts prepared from different HNO<sub>3</sub> concentration.

The TPR profiles of the catalysts prepared from different nitric acid concentration were shown in Fig. 5. It is clear that the reduction process depended on the concentration of HNO<sub>3</sub>. The intensity of the first peak, conversion of Co<sup>3+</sup> to Co<sup>2+</sup>, increased with the increasing HNO<sub>3</sub> concentration. Furthermore, the temperature of the second peak shifted to lower temperature implying that the easier the reduction process was.

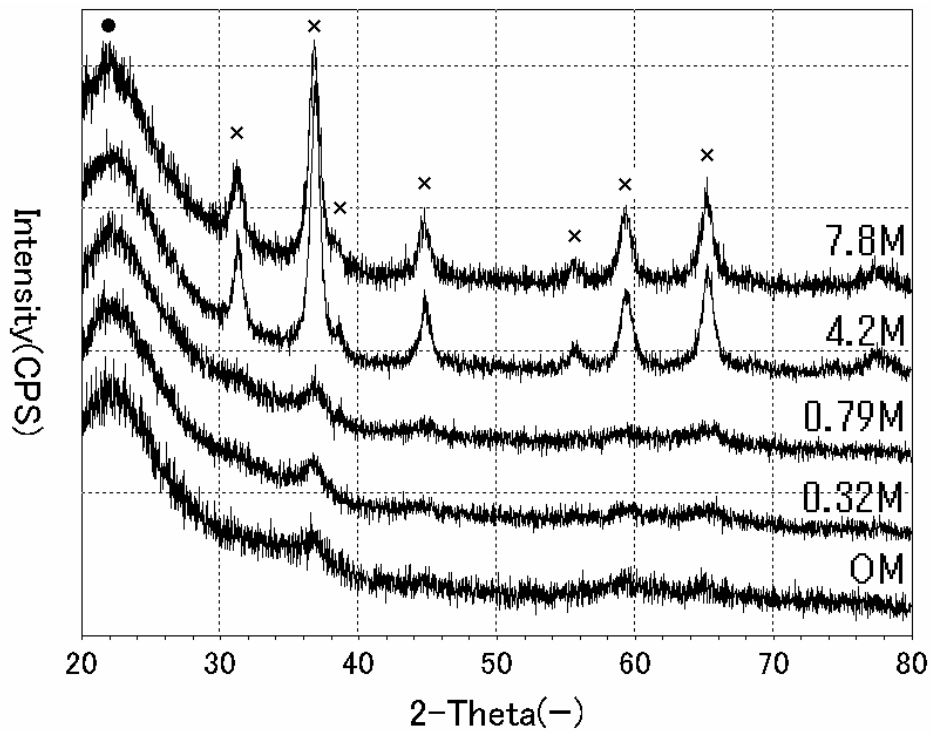


Figure 6. X-ray diffraction spectra of oxide state of catalysts prepared from different HNO<sub>3</sub> concentration. ●: SiO<sub>2</sub>, ×: Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

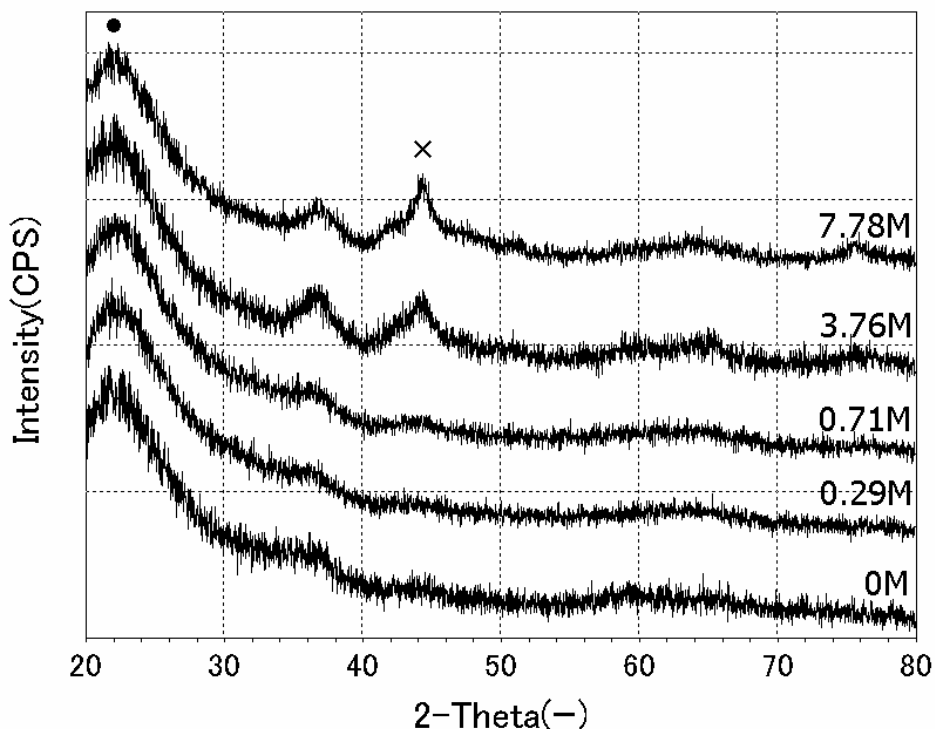


Figure 7. X-ray diffraction spectra of passivated state of catalysts prepared from different  $\text{HNO}_3$  concentration. ●:  $\text{SiO}_2$ , ×: Co

Figure 6 and 7 showed the XRD patterns of oxide and passivated state of catalysts prepared from different  $\text{HNO}_3$  concentration, respectively. The XDR results showed the particle size of cobalt increased with the increasing concentration of  $\text{HNO}_3$ . In case of Co-water, no peak of both cobalt oxide and metal cobalt were observed, indicating the fine particle size.

Table 4 FT performance of Co catalyst prepared from different concentration of  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

| $\text{NH}_4\text{NO}_3$<br>conc. (mol/L) | CO conv. (%) | Selectivity (%) |               | $\alpha$ | XRD Average<br>$\text{Co}^0$ (nm) |       | Reduction<br>degree (%) |
|---|--------------|-----------------|---------------|----------|-----------------------------------|-------|-------------------------|
|   |              | $\text{CH}_4$   | $\text{CO}_2$ |          | $d^a$                             | $d^b$ |                         |
| 6   | 64.6         | 4.5             | 4.1           | 0.88     | 12.8                              | 11    | 98                      |
| 4   | 79.4         | 3.5             | 4.0           | 0.85     | 8.3                               | 7     | 96                      |
| 2   | 66.1         | 5.4             | 3.5           | 0.85     | 6.0                               | 5     | 64                      |
| 1   | 48.2         | 7.0             | 2.2           | 0.84     | 4.5                               | -     | 47                      |
| 0 (Water)                                 | 8.9          | 14.1            | 0.9           | 0.75     | -                                 | -     | 17                      |

Reaction condition:  $T = 513 \text{ K}$ ,  $P = 10 \text{ bar}$ ,  $W/F = 10 \text{ g h mol}^{-1}$ ,  $W = 1 \text{ g}$ ,  $\text{CO}/\text{H}_2 = 1/2$ ,  $t = 4 \text{ h}$ .

<sup>a</sup>calculated by  $d(\text{Co}^0) = 0.75d(\text{Co}_3\text{O}_4)$  [11]

<sup>b</sup>calculated by Scherrer's Equation

The conversion gradually increased when the concentration of  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  increased and reached the maximum at 79.4% conversion where  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  concentration was 4 M. Then it slightly decreased when the  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  concentration was 6M, as shown in Table 4 and Fig. 9. This could be explained by the results of XRD and reduction degree. The metallic particle sizes increased with the increased  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , and also the reduction degree. In fact, the larger the metallic particle size lowered the active surface of catalyst. The reduction degree was not changed much when the concentration increased from 4 M to 6 M, but the metallic particle size increased from 7 nm to 11 nm. The smaller particle size with the high reduction degree might exhibit the higher catalytic activity than the larger particle size at the similar reduction degree.

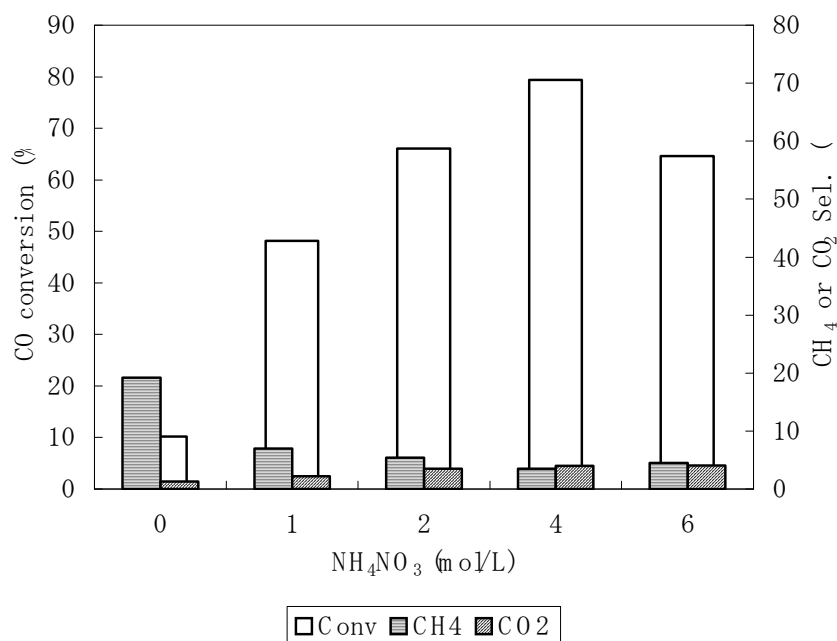


Figure 9. Effect of  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  concentration on the FT performances of Co catalysts.

The TPR profiles of the catalyst prepared from different  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  concentration were shown in Fig. 10. The Co-6M- $\text{NH}_4\text{NO}_3$  exhibited 2 peaks at 573 K and 638 K. The first peak has been identified as a conversion of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  to  $\text{CoO}$ . The second peak has been identified as a following step conversion of  $\text{CoO}$  to  $\text{Co}$ . The intensity of the former gradually increased, and the later tended to shift lower temperature when increasing the concentration, making the catalysts easier to be reduced. These could be concluded that using  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  as a solution improved the reducibility of catalysts.

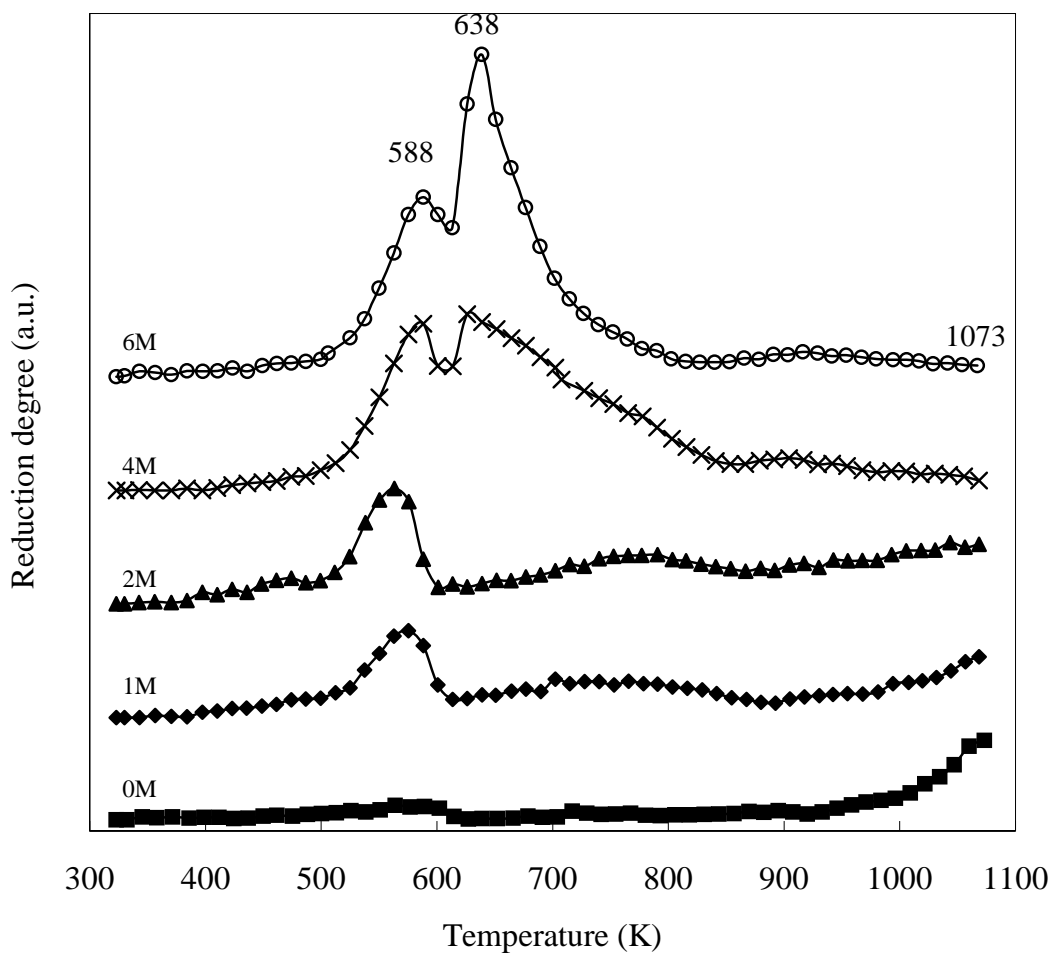


Figure 10. TPR profiles of Co based catalysts prepared from different  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  concentration.

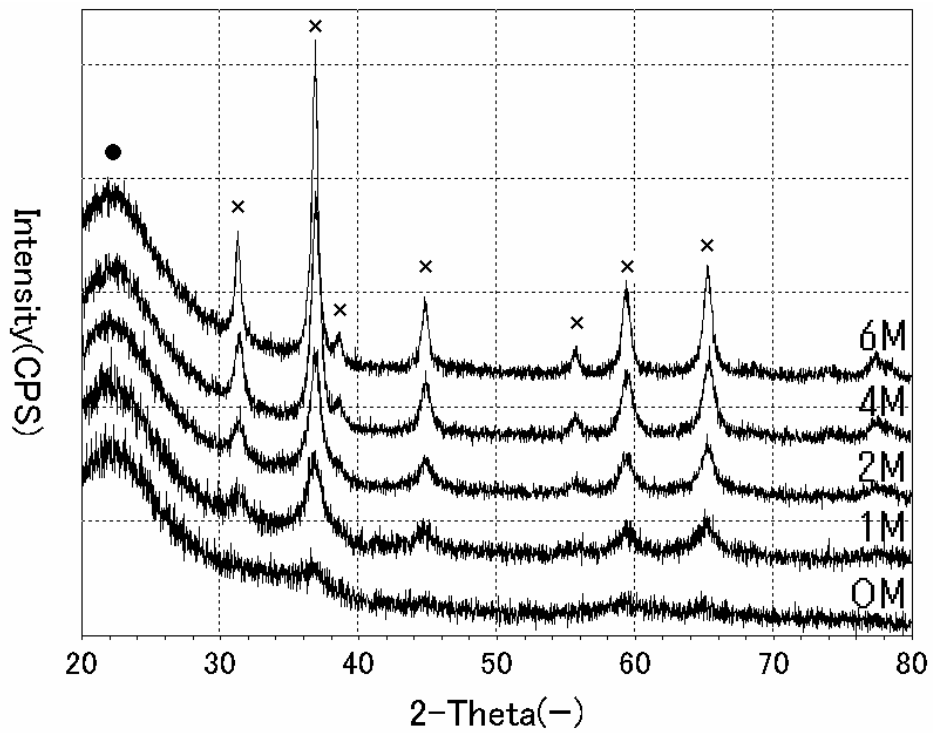


Figure 11. X-ray diffraction spectra of oxide state of catalysts prepared from different  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  concentration. ●:  $\text{SiO}_2$ , ×:  $\text{Co}_3\text{O}_4$

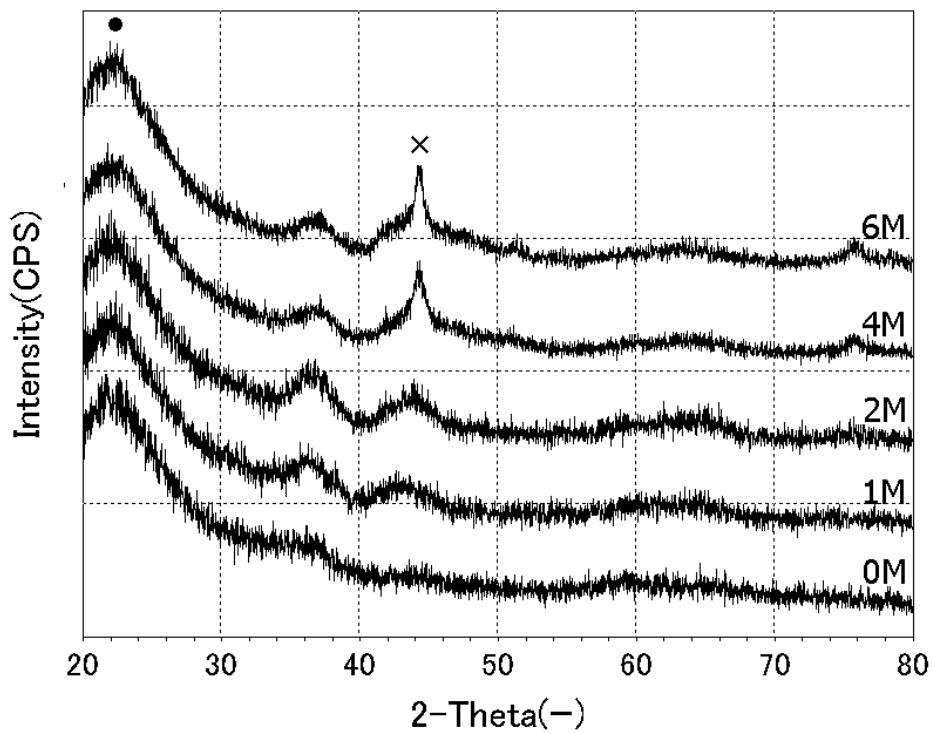


Figure 12. X-ray diffraction spectra of passivated state of catalysts prepared from different  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  concentration. ●:  $\text{SiO}_2$ , ×: Co

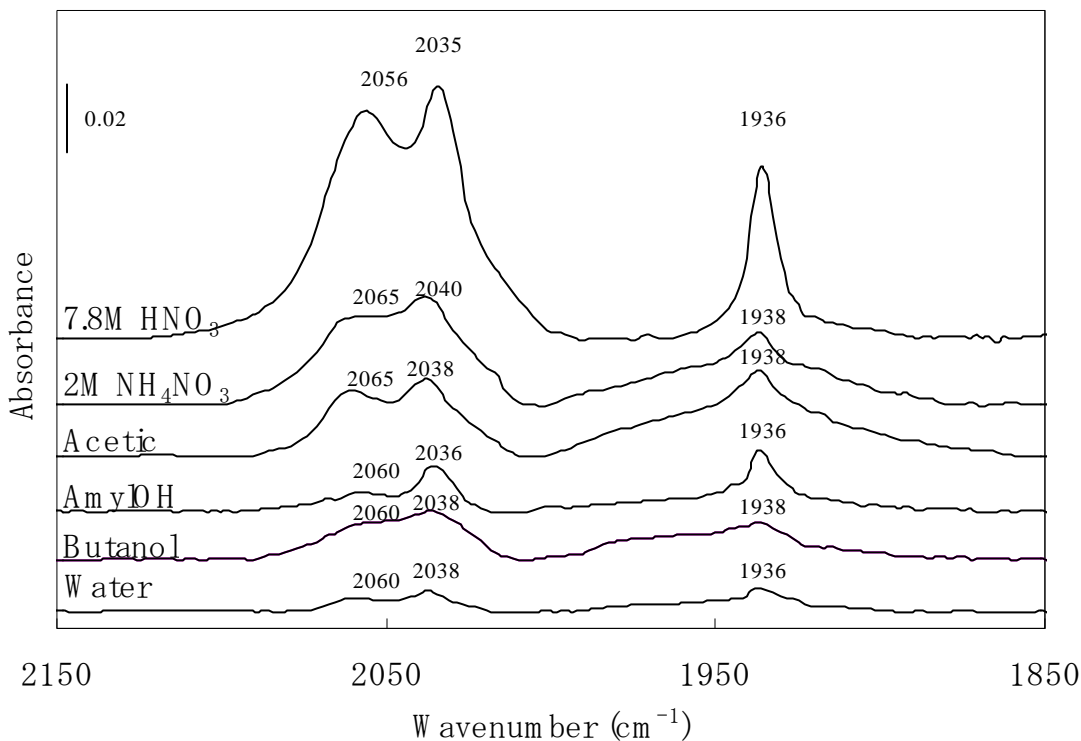


Figure 1 IR spectra of CO adsorbed on the reduced catalyst after 2 h of purging.

The transmission IR spectra of the adsorbed CO on the catalysts prepared from different solutions are shown in Fig. 1. It is clear that the CO absorption on the Co metal of the catalysts depended on the type of solutions. The bands above  $2000\text{ cm}^{-1}$  were assigned to the linear CO geometry, and that below  $2000\text{ cm}^{-1}$  was assigned to the bridged CO geometry adsorbed on the Co metal.

For Co- $\text{H}_2\text{O}$ , The three peaks at  $2060$ ,  $2038$ , and  $1936\text{ cm}^{-1}$  were mainly observed. The peak at  $2038\text{ cm}^{-1}$  was assigned to the CO adsorbed on the Co metal in linear geometry. The peak at  $2060\text{ cm}^{-1}$  was assigned to the surface carbonyl species,  $\text{Co}(\text{CO})_x$  :  $X > 1$ , where CO adsorbed on the corner sites of the Co metal. The peak at  $1936\text{ cm}^{-1}$  was assigned to the bridged CO on the Co metal. The absorbance of these peaks was very low, indicating that the low CO adsorbed, as the reducibility was very low.

For Co- $7.8\text{M HNO}_3$ , the main three peaks at  $2056$ ,  $2035$ , and  $1936\text{ cm}^{-1}$  were assigned to the surface carbonyl species, linear geometry, and bridged type of CO on the Co metal, respectively. Comparing to Co- $\text{H}_2\text{O}$ , the intensity of all these peaks was much higher, implying that the more CO adsorbed on the Co metal. This should be attributed to the larger metal particle size and higher reducibility of the catalysts which were in accordance with the results of XRD and reduction degree as shown in Table 1.

Moreover, the peak intensity of other solutions was higher than that of water. This showed the improvement on the activity of the catalysts when using other solutions, here, instead of water.

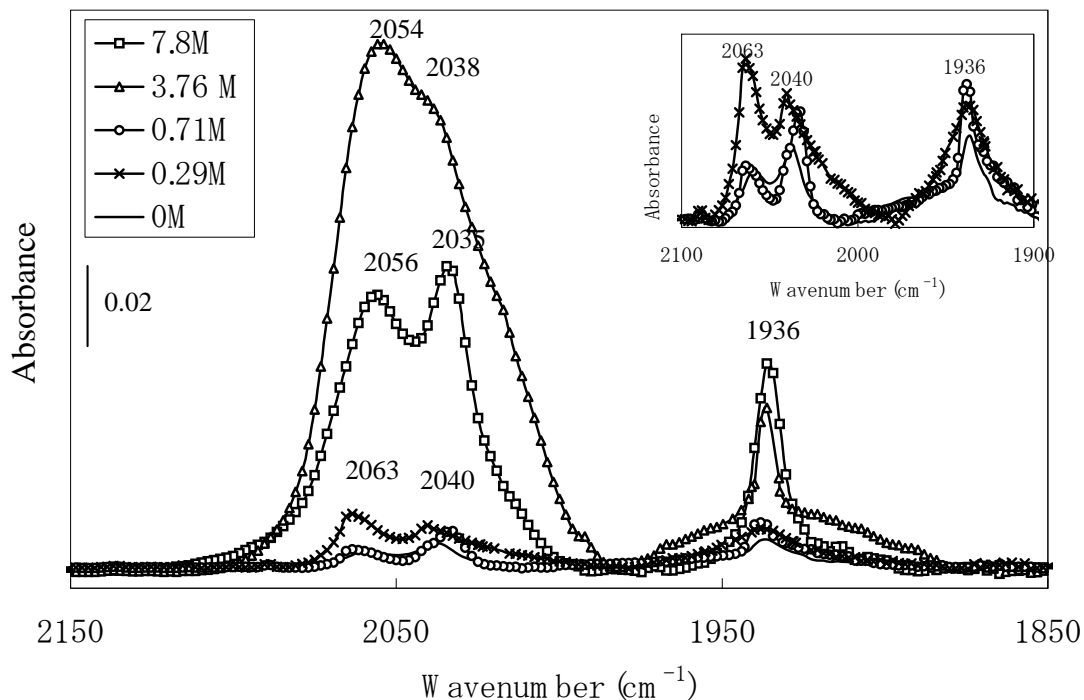


Figure 2. IR spectra of CO adsorbed on the reduced catalyst with different  $\text{HNO}_3$  concentrations after 2 h of purging.

Figure 2 shows the transmission IR spectra of the adsorbed CO on the catalysts prepared from different  $\text{HNO}_3$  concentration. The three main peaks of catalyst prepared from 7.8M  $\text{HNO}_3$  solution were observed at 2056, 2038, and 1936  $\text{cm}^{-1}$ , according to the surface carbonyl species, linear geometry, and bridged type of CO on the Co metal, respectively. It is clear that the intensity of these peaks gradually increased with the increasing  $\text{HNO}_3$  concentration. The catalyst prepared from 3.76M showed the highest intensity of surface carbonyl species and linear geometry, and high intensity of bridged-type CO, resulting in the highest catalytic activity. Although, the catalysts prepared from 7.8M showed somewhat higher intensity of the bridged type, as it was considered to be more active than linear geometry. This is in an agreement on the results of reactivity test, where  $\text{HNO}_3$  at concentration of 3.76M exhibited the highest conversion.

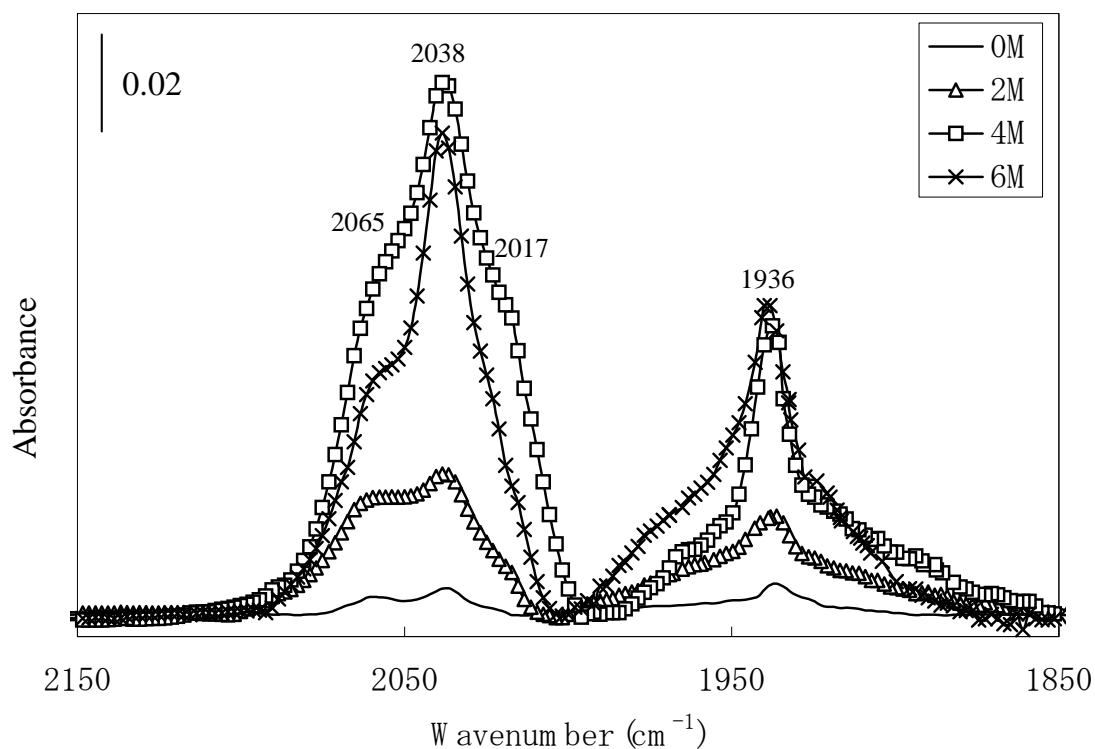


Figure 3. IR spectra of CO adsorbed on the reduced catalyst prepared from different  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  concentration after 2 h of purging.

The transmission IR spectra of the adsorbed CO on the catalysts prepared from different solutions are shown in Fig. 3. The main three peaks at 2065, 2038, and 1936  $\text{cm}^{-1}$  were assigned to the surface carbonyl species, linear geometry, and bridged type of CO on the Co metal, respectively. The new peak was observed at 2017  $\text{cm}^{-1}$  might be assigned to the somewhat different linear geometry of CO absorbed on the Co metal. The intensity of the CO absorbed on the Co metal increased with the increasing  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  concentration. The catalyst prepared from 4M exhibited high intensity, resulting in high activity of catalyst as point out before that 4M was the best concentration to obtain high conversion.

#### 4. Conclusion

The catalytic activity on FT synthesis depended on the types of solution. Water, as a solution, exhibited the small particle size which was difficult to be reduced and inactive in FT synthesis. Beside water, the other solutions exhibited the improvement on the catalytic activity and reduction process. Among all solutions,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  gave the highest catalytic activity as the small particle size and high reduction degree. Moreover, using  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  at different concentration affected the catalytic activity and reduction process. The optimum conversion was obtained by using  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  of 4 mol/L as a precursor solution, whereas too high or too low concentration was not favorable. The activity of the catalysts was significantly improved by using different solution during the catalyst preparation. The absorption of CO on the Co metal depended on the type of precursor solutions. The surface carbonyl species, linear geometry, and bridged type of CO on the Co metal were the main absorption of CO on the Co metal. The

low intensity of absorbed CO on the catalyst prepared from water solution resulted in the low activity. Whereas, the high activity of catalysts prepared from  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  solution could be explained by the high intensity of absorbed CO on the catalysts. The intensity of absorbed CO significantly increased with the increasing  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  concentration.

## References

- [1] R. B. Anderson, *The Fischer-Tropsch Synthesis*, Academic Press, Orlando, 1984.
- [2] E. Iglesia, *Appl. Catal.*, 161 (1997) 59.
- [3] H. Schulz, *Appl. Catal.*, 186 (1999) 3.
- [4] I. Wender, *Fuel Proc. Tech.*, 48 (1996) 189.
- [5] M. E. Dry, *Catal. Today*, 71 (2002) 227.
- [6] S. L. Soled, J. E. Baumgartner, S. C. Reyes, and E. Iglesia, *Proc. Mater. Res. Soc. Symp.*, 368 (1995) 113.
- [7] S. Sun, N. Tsubaki, and K. Fujimoto, *Appl. Catal. A.*, 202 (2000) 121.
- [8] E. van Steen, G. S. Sewell, R. A. Makhothe, C. Micklethwaite, H. Manstein, M. de lange, and C. T. O'Connor, *J. Catal.*, 162 (1996) 220.
- [9] H. Beuther, C. L. Kibby, T. P. Kobylinski, R. B. Pannell, U.S. Patent 4605680 (1986).
- [10] S. Sun, K. Fujimoto, Y. Zhang, and N. Tsubaki, *Catal. Comm.*, 4 (2003) 361.
- [11] D. Schanke, S. Vada, E. A. Blekkan, A. M. Hilmen, A. Hoff, and A. Holmen, *J. Catal.*, 156 (1995) 85.
- [12] M. P. Rosynek, and C. A. Polansky, *Appl. Catal.*, 77 (1991) 97.
- [13] K. Sato, Y. Inoue, I. Kojima, E. Miyajaki, I. Yasumori, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1 (80) (1984) 841.
- [14] K. R. Mohana, G. Spoto, A. Zecchina, *J. Catal.*, 113 (1988) 466.
- [15] M. J. Dees, T. Schidi, Y. Iwazawa, V. Ponc, *J. Catal.*, 124 (1990) 530.
- [16] A. Lapidus, A. Krylova, V. Kazanskii, V. Borovkov, A. Zaitsev, J. Rathousky, A. Zikal, M. Jancalkova, *Appl. Catal.*, 73 (1991) 65.
- [17] M. J. Heal, E.C. Leisegang, R. G. Torrington, *J. Catal.*, 51 (1978) 314.