



การสังเคราะห์เชื้อเพลิงดีเซลโดยตรงจากปฏิกิริยาฟิชเชอร์โทรป



โดย

บรรเจิด อังกรมจิตร

โครงการวิจัยเลขที่ 73G-CHEM-2548

รวมงบประมาณแผ่นดิน ปี 2548

สถาบันวิจัยสมิธิกิจ
คณะวิศวกรรมศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
กรุงเทพฯ

มกราคม 2549



สถาบันวิจัยและพัฒนาของคณะวิศวกรรมศาสตร์ไม่รับผิดชอบ
ต่อผลเสียใด ๆ อันอาจเกิดจากการนำความคิดเห็นในเอกสาร
ฉบับนี้ไปใช้ ความคิดเห็นที่ปรากฏในเอกสารเป็นความคิดเห็น
ของผู้เขียนซึ่งไม่จำเป็นต้องเป็นความคิดเห็นของสถาบัน ฯ

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

การสังเคราะห์เชื้อเพลิงดีเซลโดยตรงจากปฏิกิริยาฟิชเชอร์โทรป

โดย

บรรเจิด จงสมจิตร Ph.D.(Pittsburgh)

โครงการวิจัยเลขที่ 73G-CHEM-2548

ทุนงบประมาณแผ่นดิน ปี 2548

สถาบันวิทยบริการ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
กรุงเทพฯ

มกราคม 2549

สารบัญ

	หน้า
แบบ วช. 4 ก/พ	2
บทนำ	3-7
วัตถุประสงค์โครงการ	8
สรุปตารางเปรียบเทียบระหว่างแผนงานวิจัยที่เสนอไว้กับงานวิจัยที่ได้ดำเนินการไปแล้ว	9
รายละเอียดของผลงานวิจัยที่ได้ดำเนินการไปแล้ว	10
งานตามโครงการที่จะทำในงวดที่ 3	12
งบประมาณ	13
เอกสารอ้างอิง	14
สรุปผลการดำเนินงาน	16



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

แบบรายงานความก้าวหน้าของการวิจัยที่ได้รับการสนับสนุน
ยุทธศาสตร์การพัฒนาศักยภาพการแข่งขันอุตสาหกรรม กลุ่ม Basic and Strategic Industry

โครงการวิจัยเรื่อง (ภาษาไทย) การสังเคราะห์เชื้อเพลิงดีเซลโดยตรงจากปฏิกิริยาฟิชเชอร์โทรป
(ภาษาอังกฤษ) Direct Synthesis of Diesel Fuel from Fischer-Tropsch Reaction

ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยประจำปีงบประมาณ 2548 จำนวนเงิน 610,600 บาท

รายงานความก้าวหน้าของการวิจัยของการวิจัย 1 ปี เริ่มทำการวิจัยเมื่อ ตุลาคม 2547

รายงานความก้าวหน้าของการวิจัย ครั้งที่ 2 ระหว่าง 1 ตุลาคม 2547 ถึง 30 กันยายน 2548

รายนามคณะผู้วิจัย พร้อมทั้งหน่วยงานที่สังกัดและหมายเลขโทรศัพท์

ลำดับ	ชื่อ-นามสกุล	หน้าที่	หน่วยงานที่สังกัด	โทรศัพท์ (โทรสาร)
1	นายบรรเจิด จงสมจิตร	ผู้วิจัยหลัก	คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย	2186869 (2186877)
2	นางจุใจ ปันประนต	ผู้วิจัยร่วม	คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย	2186869 (2186877)

ลงชื่อ 

(นายบรรเจิด จงสมจิตร)

ผู้วิจัยหลัก

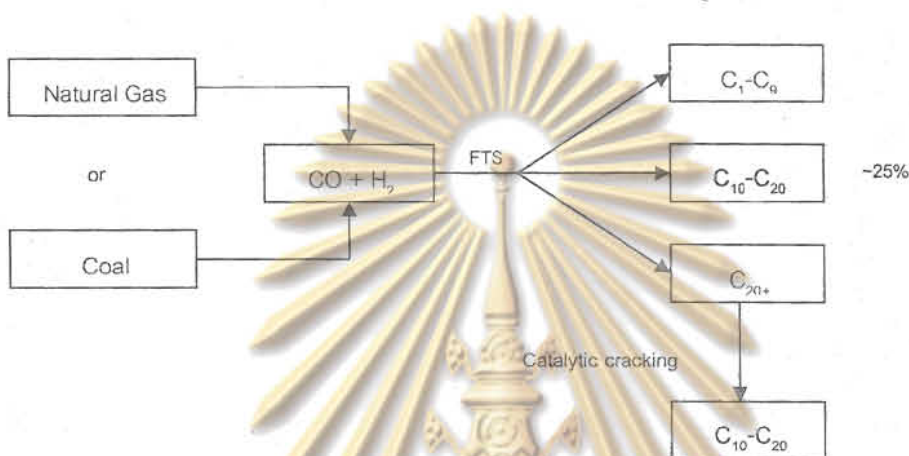
30 กันยายน 2548

หัวข้อรายละเอียดเกี่ยวกับผลงานความก้าวหน้าของการวิจัยที่ส่งมาด้วย

- วัตถุประสงค์ของโครงการ
- สรุปตารางเปรียบเทียบระหว่างแผนงานวิจัยที่เสนอไว้ในโครงการกับงานวิจัยที่ได้ดำเนินการไปแล้ว
- รายละเอียดของผลงานวิจัยที่ได้ดำเนินการไปแล้ว
- สรุปผลงานที่ได้จากโครงการ
- บทความวิจัยที่ได้รับการตีพิมพ์ในวารสารระดับนานาชาติในงานวิจัยนี้จำนวน 1 บทความ
[Reaction Kinetics and Catalysis Letters (IS): Impact factor 0.618]

บทนำ

เชื้อเพลิงดีเซล (C_{10} - C_{20}) เป็นผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการกลั่นน้ำมันดิบในช่วงอุณหภูมิระหว่าง 160-300°C ผลิตภัณฑ์ที่ได้สามารถนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงของเครื่องยนต์ดีเซล นอกจากวิธีดังกล่าวแล้วการสังเคราะห์เชื้อเพลิงดีเซลยังสามารถทำได้โดยใช้ปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรป (Fischer-Tropsch Synthesis หรือ FTS) ซึ่งเป็นปฏิกิริยาโพลีเมอร์ไรเซชันของไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์หรือแก๊สสังเคราะห์ (Syngas) ที่ได้จากปฏิกิริยา Steam reforming ของแก๊สธรรมชาติ หรือการเผาไหม้ของถ่านหิน ซึ่งแสดงได้ในรูปที่ 1 เชื้อเพลิงดีเซลที่ได้จากปฏิกิริยา FTS จะมีความบริสุทธิ์สูง ไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม เนื่องจากไม่มีสารปนเปื้อน เช่น ซัลเฟอร์ ซึ่งพบในเชื้อเพลิงดีเซลที่ได้จากน้ำมันดิบ



รูปที่ 1 แสดงการสังเคราะห์เชื้อเพลิงดีเซล (C_{10} - C_{20}) จากปฏิกิริยา FTS และ catalytic cracking

อย่างไรก็ตามจากการวิจัยในอดีตพบว่าสัดส่วนที่สามารถผลิตได้มากที่สุดของเชื้อเพลิงดีเซลจากปฏิกิริยา FTS มีอัตราส่วนประมาณ 25% ของผลิตภัณฑ์ทั้งหมด ผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่ที่ได้จาก FTS จะอยู่ในรูปของ wax (C_{20+}) ซึ่งต้องนำไปทำปฏิกิริยาในขั้นต่อไป คือ Catalytic Cracking เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีค่าสูงเช่นน้ำมันเบนซิน และน้ำมันดีเซล ต่อไป การเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ (selectivity) ในปฏิกิริยา Fischer-Tropsch synthesis นี้เป็นข้อจำกัดที่ไม่สามารถเปลี่ยนแปลงได้ เนื่องจากการเติบโตของสายโซ่ไฮโดรคาร์บอน (hydrocarbon chain growth) ถูกควบคุมโดยหลักการทางจลนพลศาสตร์ของโพลีเมอร์ไรเซชัน หลักการดังกล่าวมีชื่อเรียกว่า Anderson-Schulz-Flory (ASF) kinetics ตามชื่อของผู้ค้นพบ ตามหลักการดังกล่าว อัตราส่วนสูงสุดที่สามารถควบคุมได้ของผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยา FTS คือ มีเทน 100%, C_2 - C_4 โอลีฟิน 56%, แก๊สโซลีน 48%, เชื้อเพลิงดีเซล 25% และ wax 80% [1] อย่างไรก็ตามได้มีการค้นคว้าวิจัยเพื่อเปลี่ยนแปลงสัดส่วนของผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยา FTS โดยวิธีการต่างๆ ซึ่งสามารถสรุปได้พอสังเขปดังนี้

1. การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีซีโอไลต์เป็นองค์ประกอบ [2-24]

ในช่วงปี 1980-2000 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยา FTS ได้มุ่งเน้นไปทางด้านการเพิ่มผลผลิตเชื้อเพลิงเบนซิน (gasoline) มีการนำเอาซีโอไลต์มาใช้เป็นส่วนประกอบในตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากซีโอไลต์มีความสามารถเป็น molecular sieve ที่ดี งานวิจัยบางส่วนได้รายงานความสำเร็จในการเพิ่ม

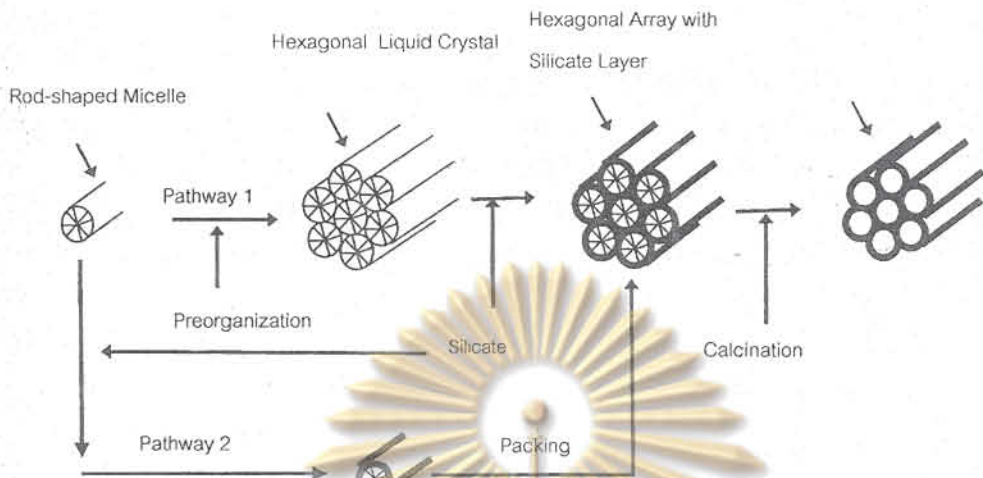
ผลิตภัณฑ์ในช่วง C₅-C₉ นอกเหนือจากความสามารถเป็น molecular sieve แล้ว ยังพบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยา FTS ในขั้นตอนแรกบางส่วนจะถูก เปลี่ยนแปลงโครงสร้าง ณ จุดที่มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาของซีโอไลท์ซึ่งมีสภาพเป็นกรด (zeolite acid sites) ที่มีความสามารถในการเปลี่ยนไฮโดรคาร์บอนแบบสายตรงเป็นไฮโดรคาร์บอนแบบสาขา (branched) และแบบวง (aromatics)

2. การใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบ 2 ชั้น (dual reactor) [25-27]

การใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบ 2 ชั้นได้ถูกนำมาใช้เพื่อเพิ่มผลิตภัณฑ์แก๊สโซลีน โดยผลิตภัณฑ์ wax ที่ได้จากปฏิกิริยา FTS ในขั้นแรกจะถูกส่งต่อไปยังเครื่องปฏิกรณ์ที่สอง (catalytic cracking reactor) ที่มีซีโอไลท์ชนิด HZSM-5 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อย่อยสลายเป็นผลิตภัณฑ์แก๊สโซลีนต่อไป อย่างไรก็ตามระบบดังกล่าวไม่เป็นที่นิยมเนื่องจากต้นทุนการผลิตที่สูงกว่าการกลั่นน้ำมันดิบอยู่มาก

ในปัจจุบัน แนวโน้มของ Fischer-Tropsch synthesis ได้มุ่งเน้นการสังเคราะห์น้ำมันดีเซลคุณภาพสูงจากก๊าซธรรมชาติ เนื่องจากมีการค้นพบแหล่งก๊าซธรรมชาติในพื้นที่ห่างไกลที่ยังไม่ถูกนำมาใช้ประโยชน์หลายแห่งบนโลก ดังนั้นการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถเพิ่มผลผลิตของเชื้อเพลิงดีเซลได้มากกว่า 25% จะเป็นประโยชน์อย่างมากในเชิงพาณิชย์ ทั้งนี้ข้อจำกัดของสารประกอบซีโอไลท์คือ รูพรุนมีขนาดเล็ก จัดอยู่ในกลุ่ม microporous ซึ่งมีรูพรุนขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางเล็กกว่า 2 นาโนเมตร ซึ่งทำให้ขนาดของโมเลกุลที่จะผ่านเข้าไปเกิดปฏิกิริยาในซีโอไลท์ที่อยู่ในช่วงแคบ เมื่อไม่นานมานี้ molecular sieves ชนิดที่มีรูพรุนขนาดกลาง หรือ mesoporous ได้ถูกสังเคราะห์ขึ้นโดย กลุ่มนักวิจัยของ บ.โมบิลออยล์ ประเทศสหรัฐอเมริกา [28-30] ซึ่งได้เรียกกลุ่มสารชนิดนี้ว่า M41S โดยมี MCM-41 ซึ่งเป็นหนึ่งในสารกลุ่มนี้ที่ได้รับความสนใจจากนักวิจัยต่าง ๆ ก่อนข้างสูง MCM-41 มีคุณลักษณะ คือ มีพื้นที่ผิวสูง (โดยเฉลี่ยประมาณ 1,000 ตารางเมตรต่อกรัม) มีรูพรุนที่มีขนาดสม่ำเสมอ ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางสังเคราะห์ได้ในช่วง 2-10 นาโนเมตรขึ้นอยู่กับสภาวะและวิธีการสังเคราะห์ มีความทนทานต่อสภาวะความร้อน (thermal) และความร้อนชื้น (hydrothermal) ที่สูง มีคุณสมบัติการดูดซับสูง รูปที่ 2 แสดงภาพการสังเคราะห์ MCM-41 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการสังเคราะห์และศึกษาคุณลักษณะของ MCM-41 สามารถค้นคว้าได้อย่างกว้างขวาง แต่ในอีกด้านหนึ่งงานวิจัยเชิงปฏิบัติในการนำ MCM-41 มาประยุกต์ใช้กับตัวเร่งปฏิกิริยา Fischer-Tropsch ยังไม่เป็นที่แพร่หลาย ทั้งนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มี MCM-41 เป็นส่วนประกอบมีความเป็นไปได้ที่จะยับยั้งการเติบโตของสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนที่ขนาดของไฮโดรคาร์บอนที่ใหญ่กว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการใช้ซีโอไลท์ ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่อยู่ในช่วงของเชื้อเพลิงดีเซลที่มากขึ้น

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 2 แสดงภาพการสังเคราะห์ MCM-41

3. งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับตัวเร่งปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปที่มี MCM-41 เป็นองค์ประกอบ

ในปี 2002 Panpranot และคณะ [31-32] ได้รายงานการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับแบบ MCM-41 โดยมีรูเทเนียมเป็นตัวเสริม (promoter) พบว่ามีอัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแบบดั้งเดิมที่มี ซิลิกาเจลเป็นตัวรองรับ อย่างไรก็ตามงานวิจัยดังกล่าวพบว่าการกระจายตัวของโลหะโคบอลต์ไม่สม่ำเสมอบนตัวรองรับ MCM-41 เมื่อใช้สารประกอบโคบอลต์ในเตรทเป็นสารตั้งต้นในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาจึงควรมีการขยายขอบเขตการศึกษาเพื่อสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับแบบ MCM-41 ที่มีการกระจายตัวของโคบอลต์สูงและมีประสิทธิภาพสูงต่อไป

4. งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับผลกระทบของตัวรองรับต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรป

โดยทั่วไปสมบัติทางเคมี (chemical property) ลักษณะของพื้นผิว (texture) และ ความเป็นกรดของพื้นผิว (surface acidity) ของตัวรองรับแต่ละชนิดจะมีผลต่อการกระจายตัวของโลหะ คุณสมบัติในการรีดิวซ์และปฏิกิริยาระหว่างโลหะและตัวรองรับ (metal-support interaction) Ruel และ Bartholomew [33] รายงานว่าความไวของตัวเร่งปฏิกิริยา 10% Co เพิ่มขึ้นตามลำดับดังนี้ $Co/MgO < Co/C < Co/SiO_2 < Co/Al_2O_3 < Co/TiO_2$ นอกจากนี้ในงานวิจัยของ Vanhove [34] พบว่าค่าการเติบโตของสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนมีความสัมพันธ์กับขนาดของรูพรุนของตัวรองรับ ในงานวิจัยของ Iglesia [35-37] รายงานว่าค่าการเลือกเกิดของ C_5 ที่แตกต่างกันเนื่องมาจากผลของสมบัติทางกายภาพและเคมีของตัวรองรับที่แตกต่างกันโดยทำให้เกิดการดูดซับของสารมัธยันต์ (intermediates) บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน อย่างไรก็ตามตัวรองรับที่มีขนาดของรูพรุนอยู่ในช่วงกว้าง (wide pore size distribution) อาทิเช่น อะลูมินา ซิลิกา ไททาเนีย และเซอร์โคเนีย มักทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอน

ที่หลากหลาย การใช้สารที่มีขนาดของรูพรุนแคบ (narrow pore size distribution) มีผลต่อค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ต่างๆ ในปฏิกิริยาฟิชเชอร์โทรป

ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

การเพิ่มผลผลิตของเชื้อเพลิงดีเซลที่ได้โดยตรงจากปฏิกิริยา FTS เป็นการลดต้นทุนการผลิตเนื่องจากการเป็นการลดขั้นตอนในปฏิกิริยาการแยกสลายของ wax เพื่อให้ได้เชื้อเพลิงดีเซลซึ่งเป็นปฏิกิริยาต่อเนื่องจากปฏิกิริยา FTS อีกทางหนึ่ง เชื้อเพลิงดีเซลที่ได้จะมีความบริสุทธิ์สูงไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม เนื่องจากไม่มีสารตกค้างเจือปนเหมือนกับเชื้อเพลิงดีเซลที่ได้จากการกลั่นน้ำมันดิบงานวิจัยดังกล่าวสามารถก่อให้เกิดการพัฒนาของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบใหม่ (Robust Catalysts) ที่สามารถจำกัดการเติบโตของสายโซ่ไฮโดรคาร์บอน (Limitation of Hydrocarbon Chain Growth) อีกด้วย ซึ่งแนวทางดังกล่าวอาจนำไปประยุกต์ใช้ได้กับปฏิกิริยาอื่น ๆ ที่ต้องการจำกัดการเกิดปฏิกิริยาเฉพาะผลิตภัณฑ์ตัวใดตัวหนึ่งที่ต้องการ (Desired Product) โดยไม่เกิดปฏิกิริยาต่อเนื่องไปเป็นผลิตภัณฑ์ที่ไม่ต้องการ (Undesired Product) ตัวอย่างของปฏิกิริยาดังกล่าวได้แก่ ปฏิกิริยาออกซิเดชันเพียงบางส่วน (Partial Oxidation of Methane) ของมีเทนเพื่อจำกัดปฏิกิริยาไว้เพียงเมทานอลหรือฟอร์มัลดีไฮด์โดยไม่เกิดปฏิกิริยาต่อเนื่องไปเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ เป็นต้น

ทฤษฎี สมมติฐานหรือกรอบแนวความคิด (Conceptual Framework) ของโครงการวิจัย

โลหะโคบอลต์บนตัวรองรับ (Supported Cobalt Catalysts) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพอย่างสูงในการทำปฏิกิริยาสังเคราะห์แบบฟิชเชอร์โทรป เนื่องจากมีความว่องไว (Activity) สูง และให้อัตราส่วนของผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนที่มีสายโซ่ยาวสูงซึ่งอยู่ในรูปของ Wax (C_{20+}) ซึ่ง wax ที่ได้จะถูกนำไปทำการย่อยสลายได้ผลิตภัณฑ์ที่มีขนาดโมเลกุลเล็กลง ได้แก่ แก๊สโซลีนและเชื้อเพลิงดีเซลต่อไป อย่างไรก็ตามจากกระบวนการผลิตในปัจจุบันจะเห็นว่าการผลิตเชื้อเพลิงดีเซลให้เพียงพอไม่สามารถทำได้โดยใช้กระบวนการสังเคราะห์แบบฟิชเชอร์โทรปเพียงอย่างเดียว จำเป็นที่จะต้องนำ Wax ไปย่อยสลายอีกขั้นหนึ่งทำให้เสียค่าใช้จ่ายในส่วนดังกล่าว จากเหตุผลนี้เองทำให้เกิดแนวความคิดที่ว่าหาอย่างใดจึงจะสามารถเพิ่มผลผลิตของเชื้อเพลิงดีเซลในขั้นตอนการสังเคราะห์แบบฟิชเชอร์โทรปได้ ซึ่งปัจจุบันจะทำได้เพียง 25% ของผลิตภัณฑ์ทั้งหมดที่เกิดขึ้นเท่านั้น ที่เหลือก็จะได้ Wax เป็นส่วนใหญ่

จากการที่การสังเคราะห์แบบฟิชเชอร์โทรปจะมีพื้นฐานมาจากการปฏิกิริยาโพลีเมอไรเซชันของหมู่เมทิลีน (CH_2) ซึ่งเป็นผลของปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนเข้าที่คาร์บอนมอนอกไซด์ (CO Hydrogenation) ทำให้เกิดเป็นสายโซ่ที่มีความยาวของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีความยาวเพิ่มขึ้นตามดีกรีของปฏิกิริยาโพลีเมอไรเซชันที่เพิ่มขึ้น ผลิตภัณฑ์ที่ได้ขึ้นอยู่กับปัจจัยหลายประการเช่นองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ การกระตุ้นตัวเร่งก่อนทำปฏิกิริยา และสถานะของปฏิกิริยา เป็นต้น จากปัญหาที่พบคือ การเกิดเชื้อเพลิงดีเซลที่มีจำนวนคาร์บอนตั้งแต่ 10 - 20 อะตอม นั้น มีอัตราส่วนที่ต่ำ เนื่องจากการดำเนินไปของปฏิกิริยาโพลีเมอไรเซชันยังคงมีอยู่ทำให้ได้สายโซ่ไฮโดรคาร์บอนที่มีความยาวมากขึ้น ทำอย่างไรจึงหยุดปฏิกิริยาไว้เพียงการเกิดเชื้อเพลิงดีเซลเท่านั้น ซึ่งทำให้เกิดแนวความคิดที่เรียกว่า การจำกัดการเติบโตของสายโซ่ไฮโดรคาร์บอน (Limitation of Hydrocarbon Chain Growth)

โครงการวิจัยที่นำเสนอเป็นการหาแนวทางหรือกลยุทธ์ (Strategy) ในการจำกัดการเติบโตของสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนไว้เพียงเชื้อเพลิงดีเซลเท่านั้นซึ่งอาจสามารถทำได้โดยการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีองค์ประกอบที่เหมาะสม โดยเฉพาะการใช้ตัวรองรับที่เหมาะสมอาจทำให้การจำกัดการเติบโตของสายโซ่เป็นไปได้ง่ายขึ้น จากการที่ในปัจจุบันได้มีการสังเคราะห์ตัวรองรับต่าง ๆ ที่มีรูพรุนขนาดปานกลาง

(Mesoporous Materials) ซึ่งมีขนาดของรูพรุนอยู่ระหว่าง 1.5 –10 นาโนเมตร ซึ่งขนาดความกว้างของรูพรุนนี้เองอาจเป็นตัวแปรสำคัญในการกลั่นกรองขนาดของโมเลกุล (Molecular Sieve) ที่ต้องการซึ่งจะเป็นการจำกัดขนาดของโมเลกุลที่ถูกดูดซับและคายออกมาเป็นผลิตภัณฑ์ที่ต้องการต่อไป นอกจากองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาแล้ว สภาวะของปฏิกิริยา เช่น อุณหภูมิ ความดัน และเวลา ก็มีความสำคัญต่อการอัตราส่วนของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นอีกด้วย อย่างไรก็ตามงานวิจัยนี้มุ่งเน้นการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยาดังกล่าวเป็นหลัก



สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รายละเอียดเกี่ยวกับผลงานความก้าวหน้าของการวิจัย

(1) วัตถุประสงค์ของโครงการ

เป็นการศึกษาวิจัยพื้นฐานในการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาและกระบวนการสำหรับการผลิตน้ำมันดีเซล
ที่มีกำมะถันต่ำจากปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปป์ให้มีประสิทธิภาพสูงขึ้น



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รายละเอียดเกี่ยวกับผลงานความก้าวหน้าของการวิจัย

(2) สรุปตารางเปรียบเทียบระหว่างแผนงานวิจัยที่เสนอไว้ในโครงการกับงานวิจัยที่ได้ดำเนินการไปแล้ว ทั้งในส่วนของปีงบประมาณ 2547 (ไตรมาสที่ 1-4) และปีงบประมาณ 2548 (ไตรมาสที่ 5-8)

(2.1) ในช่วงไตรมาสที่ 1-2 ของปี2547

กิจกรรม/ขั้นตอนการดำเนินงาน	ไตรมาส 1	ไตรมาส 2	ไตรมาส 3	ไตรมาส 4	ไตรมาส 5	ไตรมาส 6	ไตรมาส 7	ไตรมาส 8
ศึกษาค้นคว้าเอกสารเพิ่มเติม								
เตรียมอุปกรณ์และสารเคมี								
สังเคราะห์ MCM-41								
สังเคราะห์ Co/MCM-41								
สังเคราะห์ Co/SiO ₂ , Co/Al ₂ O ₃								
สังเคราะห์ Co/TiO ₂								

 แผนงานวิจัยที่เสนอไว้ในโครงการ

 งานวิจัยที่ทำได้จริง



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

(2.2) ในช่วงไตรมาสที่ 3-4 ของปี 2547 และช่วงไตรมาสที่ 5-8 ของปี 2548

กิจกรรม/ขั้นตอนการดำเนินงาน	ไตรมาส 1	ไตรมาส 2	ไตรมาส 3	ไตรมาส 4	ไตรมาส 5	ไตรมาส 6	ไตรมาส 7	ไตรมาส 8
ตรวจสอบลักษณะของตัวเร่ง								
สร้าง FTS Reaction System								
ตรวจวัด Activity/selectivity								
สรุปผลและทำรายงาน								
เพิ่มประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา								
สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา Co with promoters								
ตรวจสอบลักษณะของตัวเร่ง								
ตรวจวัด Activity/selectivity								
ศึกษาผลของการเติมรูไทล์เฟสลงใน Co/TiO ₂								
ตรวจสอบลักษณะของตัวเร่ง								
ตรวจวัด Activity/selectivity								
สรุปผลและจัดทำรายงาน								



แผนงานวิจัยที่เสนอไว้ในโครงการ



งานวิจัยที่ทำได้จริง

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รายละเอียดเกี่ยวกับผลงานความก้าวหน้าที่ได้ดำเนินการไปแล้ว

(3) รายละเอียดของผลงานวิจัยที่ได้ดำเนินการไปแล้ว

(3.1) ในช่วงปีแรก (งบประมาณแผ่นดินปี 2547) ผลงานวิจัยที่ได้ดำเนินการไปแล้ว มีดังนี้

1. ค้นคว้าหาข้อมูลในการวิจัยเพื่อเตรียมตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยาจากวารสารต่างประเทศ
2. เตรียมอุปกรณ์และสั่งซื้อสารเคมีเพื่อใช้เตรียมตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยา
3. เตรียมตัวรองรับ MCM-41
4. สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับ ได้แก่ Co/MCM-41, Co/SiO₂, และ Co/TiO₂ โดยวิธี incipient impregnation method [13]
5. ตรวจสอบลักษณะ (Characterization) ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้
6. สร้าง FTS Reaction System เพื่อใช้ในการทดสอบความ Activity/selectivity ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้
7. ตรวจวัด Activity/selectivity ของตัวเร่งปฏิกิริยา
8. ตีพิมพ์บทความในวารสารต่างประเทศ (ตามเอกสารแนบ)
9. สรุปผลและจัดทำรายงานความก้าวหน้ารอบ 1 ปี

(3.2) ในช่วงปีที่สอง (งบประมาณแผ่นดินปี 2548) ผลงานวิจัยที่ได้ดำเนินการไปแล้ว มีดังนี้

1. ค้นคว้าหาข้อมูลในการวิจัยเพื่อเตรียมตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยาจากวารสารต่างประเทศ
2. เตรียมอุปกรณ์และสั่งซื้อสารเคมีเพื่อใช้เตรียมตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยา
3. สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบมีตัวรองรับและที่ได้รับการปรับปรุงโดยใช้ตัวสนับสนุน Ru
4. ตรวจสอบลักษณะ (Characterization) ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้
5. ตรวจวัด Activity/selectivity ของตัวเร่งปฏิกิริยา
6. ตีพิมพ์บทความในวารสารต่างประเทศ (ตามเอกสารแนบ)
7. สรุปผลและจัดทำรายงานความก้าวหน้ารอบ 1 ปี

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

(4) ผลงานที่ได้จากโครงการวิจัยนี้

โดยหลัก ๆ แล้วงานวิจัยดังกล่าวได้ก่อให้เกิดผลงานวิจัยที่ได้รับการตีพิมพ์ในวารสารระดับนานาชาติจำนวน 3 เรื่อง ซึ่งอยู่ในฐานข้อมูลของ ISI ซึ่งมี impact factor รวมกันเท่ากับ 2.349 รายละเอียดของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา การวิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา และผลการศึกษาความว่องไวและค่าการเลือกเกิดของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นไปตามบทความวิจัยที่ได้แนบมาในรายงานฉบับนี้ โดยทั่วไปพบว่า การเพิ่มประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถทำได้โดย การใช้ตัวรองรับไทเทเนียมที่มีเฟสผสม และใช้ตัวสนับสนุน (promoter) ที่เป็นรูเทเนียม การใช้ตัวรองรับ MCM-41 จะต้องทำในสภาวะที่ทำให้เกิดสารประกอบของโคบอลต์และตัวรองรับให้น้อยที่สุด

บทความวิจัยที่ได้รับการตีพิมพ์ในวารสารระดับนานาชาติ จำนวน 3 เรื่อง

[1] "Dependence of crystalline phases in titania on catalytic properties during CO hydrogenation of Co/TiO₂ catalysts", *Materials Chemistry and Physics* 89 (2005) 395-401, [Bunjerd Jongsomjit, Chittlada Sakdamnusun, and Piyasan Praserttham]. Impact Factor (ISI) = 1.113

[2] "Metal-support interaction in mesoporous silica supported cobalt Fischer-Tropsch catalysts", *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* 85 (2005) 299-304, [Joongjai Panpranot, Sujaree Kaewgun, and Piyasan Praserttham]. Impact Factor (ISI) = 0.618

[3] "Roles of ruthenium on reduction behaviors of ruthenium-promoted cobalt/titania Fischer-Tropsch catalyst", *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, in press, [Bunjerd Jongsomjit, Chittlada Sakdamnusun, Joongjai Panpranot, and Piyasan Praserttham]. Impact Factor (ISI) = 0.618



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ประจำปีงบประมาณ 2548

โครงการวิจัยเรื่อง "การสังเคราะห์เชื้อเพลิงดีเซลโดยตรงจากปฏิกิริยาฟิชเชอร์โทรป"

รายละเอียดงบประมาณการวิจัย จำแนกตามหมวดเงินประเภทต่าง ๆ

รายการ	งบประมาณ			
	งวดที่ 1 (บาท)	งวดที่ 2 (บาท)	งวดที่ 3 (บาท)	รวมทั้งสิ้น (บาท)
1) งบดำเนินการ หมวดค่าตอบแทน ค่าตอบแทนนักวิจัย	-	-	61,060	61,060
หมวดค่าจ้างชั่วคราว ค่าจ้างผู้ช่วยนักวิจัย 2 คน (อัตราเงินเดือนคนละ 6,360 บาท/เดือน)	76,320	76,320	-	152,640
หมวดค่าใช้สอย ค่าจ้างพิมพ์และจัดทำรายงาน	5,000	5,000	-	10,000
ค่าไปรษณีย์ต่างประเทศ	10,000	10,000	-	20,000
ค่าวิเคราะห์ตัวอย่าง	88,450	88,450	-	176,900
หมวดค่าวัสดุ ค่าสารเคมีสำหรับเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา	50,000	50,000	-	100,000
ค่าแก๊สในการทำปฏิกิริยา	25,000	25,000	-	50,000
ค่าวัสดุสิ้นเปลือง ค่าซ่อมแซม	20,000	20,000	-	40,000
2) งบลงทุน หมวดครุภัณฑ์ ไม่มี	-	-	-	-
รวมทั้งสิ้นเป็นเงิน (บาท)	274,770	274,770	61,060	610,600

สถาบันวิจัยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

เอกสารอ้างอิง (References)

1. Anderson, J.R., Structure of Metallic Catalysts, Academic Press, New York, (1975).
2. Bessell, S., U.S. Patent, 5,16,377 (1992).
3. Bessell, S., Appl. Catal., 96, 253 (1993).
4. Bessell, S., Stud. Surf. Sci. Catal. 81, 461 (1994).
5. Bessell, S., Appl. Catal., 126, 235 (1995).
6. Caesar, P.D., Brennan, J.A., Garwood, W.E., and Ciric, J., J. Catal., 56, 274 (1979).
7. Calleja, G., Lucas, A.D., and Grieken, R.V., Appl. Catal., 11, 68 (1991).
8. Chang, C.D., Lang, W.H., and Silvestri, A.J., J. Catal., 56, 258 (1979).
9. Dry, M.E., Ander, J.R., and Boudart, M., In Catalysis-Science and Technology, Springer-Verlag, New York (1981).
10. Gormley, R.J., Rao, U.V.S., Anderson, R.R., Schehl, R.R., and Chi, R.D.H., J. Catal., 113, 195 (1988).
11. Hagg, W.O., and Huang, T.J., U.S. Patent, 4,279,830 (1981).
12. Koh, D.J., Chung, J.S., Kim, Y.G., Ind. Eng. Chem. Res., 34, 1969 (1995).
13. Iglesia, E., J. Catal., 153,188 (1995).
14. Stencel, J.M., Rao, V.U.S., Diehl, J.R., Rhee, K.H., Dhere, A.G., and DeAngelis, R.J., J. Catal., 84, 109 (1983).
15. Verma, R.L., and Jothimugesan, K., Can. J. Chem. Eng., 4, 141 (1986).
16. Chen, Y.W., Wang, H.T., and Goodwin, J.G., Jr., J. Catal., 83, 415 (1983).
17. Chen, Y.W., Wang, H.T., Goodwin, J.G., Jr., and Shiflett, W.K., Appl. Catal., 8, 303 (1983).
18. Chen, Y.W., Wang, H.T., and Goodwin, J.G., Jr., J. Catal., 85, 409 (1984).
19. Wang, H.T., Chen, Y.W., and Goodwin, J.G., Jr., Zeolites, 4, 56 (1984).
20. Oukaci, R., and Goodwin, J.G., Jr., Preprints of Fuel Chemistry Division (ACS), Anaheim, CA, Sep. 7-12 (1986).
21. Oukaci, R., Sayari, A., and Goodwin, J.G., Jr., J. Catal., 102, 126 (1986).
22. Oukaci, R., Sayari, A., and Goodwin, J.G., Jr., J. Catal., 106, 318 (1987).
23. Oukaci, R., Wu, J.C.S., and Goodwin, J.G., Jr., J. Catal., 107, 471 (1987).
24. Oukaci, R., Wu, J.C.S., and Goodwin, J.G., Jr., J. Catal., 110, 47 (1988).
25. Ohtsuka, K., Chem. Mater., 9, 2039 (1997).

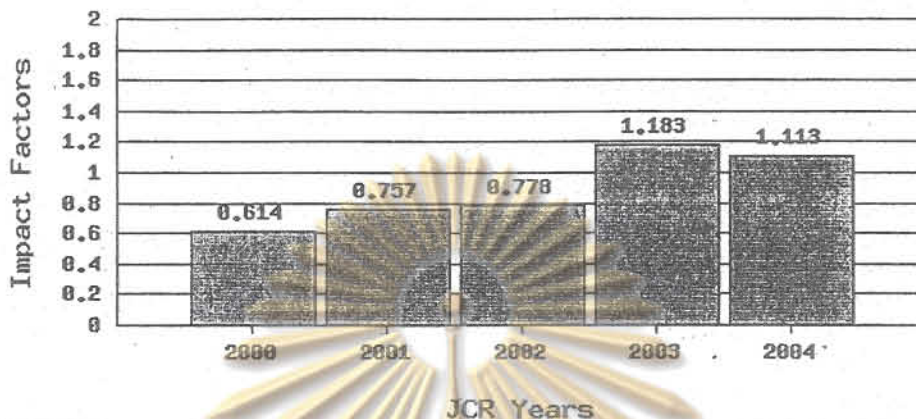
26. Hagg, W.O., and Huang, T.J., U.S. Patent, 4,279,830 (1981).
27. Kuo, J.C.W., Final Report, DOE Contract DE-AC22-83PC60019 (1985).
28. Beck, J.C., Chu, C., Johnson, Z.D., Kresge, C.T., Leonowicz, M.E., Roth, W.J., and Vartuli, J.C., World Patent W091/11390 (1991).
29. Beck, J.S., Vartuli, J.C., Roth, W.J., Leonowicz, M.E., Kresge, C.T., Schmitt, K.D., Chu, C.T.W., Olson, D.H., Sheppard, E.W., McCullen, S.B., Higgins, J.B., and Schlenker, J.L., J. Am. Chem. Soc., 114 10834 (1992).
30. Kresge, C.T., Leonowicz, M.E., Roth, W.J., Vartuli, J.C., and Beck, J.S., Nature, 359, 710 (1992).
31. Panpranot J., Goodwin, J. G., Jr., and Sayari A. Catal. Today 77, 269 (2002).
32. Panpranot J., Goodwin, J. G., Jr., and Sayari A. J. Catal. 211, 530 (2002).
33. Reuel R. C., Bartholomew C. H., J. Catal. 85, 78 (1984).
34. Vanhove D., Zhang Z., Makambo L., Blanchard M., App. Catal. 9, 327 (1984).
35. Iglesia E., App. Catal. A 161, 50 (1997)
36. Iglesia E., Soled S. L., Fiato R. A., J. Catal. 137, 212 (1992)
37. Iglesia E., Soled S. L., Fiato R. A., J. Catal. 143, 345 (1993)



สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Impact Factor Trend Graph: MATERIALS CHEMISTRY AND PHYSICS
 Click on the "Return to Journal" button to view the full journal information.

MATERIALS CHEMISTRY AND PHYSICS



The journal impact factor is a measure of the frequency with which the "average article" in a journal has been cited in a particular year. The impact factor will help you evaluate a journal's relative importance, especially when you compare it to others in the same field. For more bibliometric data and information on this and other journal titles click on the "Return to Journal" button.

NOTE: Title changes and coverage changes may result in no impact factor for one or more years in the above graph.

2004 Impact Factor

Cites in 2004 to articles published in: 2003 = 498 Number of articles published in: 2003 = 735
 2002 = 609 2002 = 260
 Sum: 1107 Sum: 995
 Calculation: $\frac{\text{Cites to recent articles}}{\text{Number of recent articles}} = \frac{1107}{995} = 1.113$

2003 Impact Factor

Cites in 2003 to articles published in: 2002 = 306 Number of articles published in: 2002 = 260
 2001 = 379 2001 = 319
 Sum: 685 Sum: 579
 Calculation: $\frac{\text{Cites to recent articles}}{\text{Number of recent articles}} = \frac{685}{579} = 1.183$

2002 Impact Factor

Cites in 2002 to articles published in: 2001 = 189 Number of articles published in: 2001 = 319
 2000 = 232 2000 = 222
 Sum: 421 Sum: 541
 Calculation: $\frac{\text{Cites to recent articles}}{\text{Number of recent articles}} = \frac{421}{541} = 0.778$

2001 Impact Factor

Cites in 2001 to articles published in: 2000 = 154 Number of articles published in: 2000 = 222
 1999 = 157 1999 = 189
 Sum: 311 Sum: 411
 Calculation: $\frac{\text{Cites to recent articles}}{\text{Number of recent articles}} = \frac{311}{411} = 0.757$

2000 Impact Factor

Cites in 2000 to articles published in: 1999 = 70 Number of articles published in: 1999 = 189
 1998 = 211 1998 = 269
 Sum: 281 Sum: 458
 Calculation: $\frac{\text{Cites to recent articles}}{\text{Number of recent articles}} = \frac{281}{458} = 0.614$

สถาบันวิจัยปริวรร
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



Dependence of crystalline phases in titania on catalytic properties during CO hydrogenation of Co/TiO₂ catalysts

Bunjerd Jongsomjit*, Chitlada Sakdamnusun, Piyasan Praserttham

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Center of Excellence on Catalysis and Catalytic Reaction Engineering, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand

Received 20 July 2004; received in revised form 7 September 2004; accepted 20 September 2004

Abstract

The present research showed dependence of crystalline phases in titania on the catalytic properties of Co/TiO₂ catalysts during CO hydrogenation. A comparative study of anatase TiO₂- and rutile-anatase coupled TiO₂-supported Co catalysts was conducted. It was found that the presence of rutile phase (19 mol%) in titania resulted in a significant increase in the catalytic activity during CO hydrogenation. It was proposed that the role of rutile phase was to increase the stability of the support. The impact of water vapor produced during reduction on the formation of cobalt species strongly interacted with the support was probably inhibited by the presence of rutile phase in titania leading to a decrease in the reducibility loss during reduction.

© 2004 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Supported catalyst; Cobalt catalyst; CO hydrogenation; Titania; Reducibility

1. Introduction

In Fischer–Tropsch (FT) catalysis, supported cobalt (Co) catalysts are preferred because of their high activities during FT synthesis based on natural gas [1], high selectivity to linear long chain hydrocarbons and also low activities for the competitive water–gas shift (WGS) reaction [2,3]. Many inorganic supports such as SiO₂ [4–8], Al₂O₃ [9–14], TiO₂ [15–17] and Zeolites [18] have been extensively studied for supported Co catalysts for years. It is known that in general, the catalytic properties depend on reaction conditions, catalyst compositions, metal dispersion, and types of inorganic supports used. Thus, changes the catalyst compositions and/or even though the compositions of supports used may lead to significantly enhance the catalytic properties as well.

During the past decade, titania-supported Co catalysts have been widely investigated by many authors, especially for the application of FT synthesis in a continuously stirred tank reactor (CSTR) [15–17]. However, it should be noted that titania itself has different crystalline phases such as anatase

and rutile phases. The different crystalline phase compositions of titania could play an important role on the catalytic performance of titania-supported Co catalysts during CO hydrogenation as well. Thus, the main objective of this research was to investigate influences of different crystalline phases of titania supports on the catalytic properties during CO hydrogenation of Co/TiO₂ catalysts. In the present study, the Co/TiO₂ catalysts were prepared using different crystalline phase compositions of titania supports. The catalysts were pretreated, characterized and tested in order to evaluate the catalytic properties during CO hydrogenation.

2. Experimental

2.1. Catalyst preparation

A 20 wt.% of Co/TiO₂ was prepared by the incipient wetness impregnation. A designed amount of cobalt nitrate [Co(NO₃)₂·6H₂O] was dissolved in deionized water and then impregnated onto TiO₂ (contained 100 mol% of anatase phase calcined at 500 °C, obtained from Ishihara Sangyo, Japan) and onto TiO₂ (contained 81 mol% of anatase phase

* Corresponding author. Tel.: +66 2 2186869; fax: +66 2 2186877.

E-mail address: bunjerd.j@chula.ac.th (B. Jongsomjit).

and 19 mol% of rutile phase, also obtained from Ishihara Sangyo, Japan). The catalyst precursor was dried at 110 °C for 12 h and calcined in air at 500 °C for 4 h.

2.2. Catalyst pretreatments

2.2.1. Standard reduction

Standard reduction of the calcined catalyst was conducted in a fixed-bed flow reactor under differential conditions at 1 atm using a temperature ramp from ambient to 350 °C at 1 °C min⁻¹ and holding at 350 °C for 10 h in a gas flow having a space velocity of 16,000 h⁻¹ and consisting of H₂. The high space velocity of the H₂ flow was applied to insure that the partial pressure of water vapor in the catalyst bed produced by cobalt oxide reduction would be essentially zero. The reduced catalyst was then passivated at room temperature with air for 30 min prior to taking it out.

2.2.2. Hydrothermal treatment

In order to evaluate the stability of catalysts and impacts of water vapor during reduction, hydrothermal treatment was also conducted during standard reduction above. In addition, besides using pure H₂, mixtures of H₂ and water vapor (5–10 vol.%) were also applied separately at the same reduction condition as mentioned in Section 2.2.1.

2.3. Catalyst nomenclature

The nomenclature used for the catalyst samples in this study is as follows:

- Co/T1: titania (100 mol% of anatase phase)-supported Co catalyst;
- Co/T2: titania (81 mol% of anatase phase and 19 mol% of rutile phase)-supported Co catalyst;
- (C): calcined catalyst sample;
- (RW0), (RW5) and (RW10): reduced catalyst samples with no water vapor, 5 vol.% of water vapor, and 10 vol.% of water vapor, added during standard reduction, respectively.

2.4. Catalyst characterization

2.4.1. BET surface area

BET surface area of the samples after various pretreatments was performed to determine if the total surface area changes upon the various pretreatment conditions. It was determined using N₂ adsorption at 77 K in a Micromeritics ASAP 2010.

2.4.2. X-ray diffraction

XRD was performed to determine the bulk crystalline phases of catalyst following different pretreatment conditions. It was conducted using a SIEMENS D-5000 X-ray diffractometer with Cu K α ($\lambda = 1.54439 \text{ \AA}$). The spectra were scanned at a rate of 2.4° min⁻¹ in the range $2\theta = 20\text{--}80^\circ$.

2.4.3. Scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray spectroscopy

SEM and EDX were used to determine the catalyst morphologies and elemental distribution throughout the catalyst granules, respectively. The SEM of JEOL mode JSM-5800LV was applied. EDX was performed using Link Isis series 300 program.

2.4.4. Raman spectroscopy

The Raman spectra of the samples were collected by projecting a continuous wave laser of argon ion (Ar⁺) green (514.532 nm) through the samples exposed to air at room temperature. A scanning range of 100 to 1000 cm⁻¹ with a resolution of 2 cm⁻¹ was applied. The data were analyzed using the Renishaw WIRE (Windows-based Raman Environment) software, which allows Raman spectra to be captured, calibrated, and analyzed using system 2000 functionality via Galactic GRAMS interface with global imaging capacity.

2.4.5. Temperature-programmed reduction

TPR was used to determine the reduction behaviors and reducibilities of the samples. It was carried out using 50 mg of a sample and a temperature ramp from 35 to 800 °C at 5 °C min⁻¹. The carrier gas was 5% H₂ in Ar. A cold trap was placed before the detector to remove water produced during the reaction. A thermal conductivity detector (TCD) was used to determine the amount of H₂ consumed during TPR. The H₂ consumption was calibrated using TPR of Ag₂O at the same conditions. The reduced samples were recalculated at the original calcination conditions prior to performing TPR. The calculation of reducibilities was described in elsewhere [9,19–22].

2.5. Reaction

CO hydrogenation (H₂/CO = 10/1) was performed to determine the overall activity of the catalyst samples reduced at various conditions. Hydrogenation of CO was carried out at 220 °C and 1 atm. A flow rate of H₂/CO/He = 20/2/8 cc min⁻¹ in a fixed-bed flow reactor under differential conditions was used. A relatively high H₂/CO ratio was used to minimize deactivation due to carbon deposition during reaction. Typically, 20 mg of a catalyst sample was re-reduced in situ in flowing H₂ (30 cc min⁻¹) at 350 °C for 10 h prior to the reaction. Reactor effluent samples were taken at 1 h intervals and analyzed by GC. In all cases, steady-state was reached within 5 h.

3. Results and discussion

The present study was conducted in order to investigate the dependence of crystalline phases in titania on the catalytic properties during CO hydrogenation of Co/TiO₂ catalysts. As mentioned, in general titania used contains mainly two phases; anatase and rutile phases. Phase transfor-

mation of titania depends on the preparation of titania such as sol-gel or solvothermal methods and also calcination temperatures. However, it was proposed that the different phase compositions in titania could play an important role on the catalytic properties during CO hydrogenation of Co/TiO₂ catalysts. Section 3 is divided into two parts as follows:

3.1. Catalyst stability during reduction under hydrothermal treatments

It is known that Co metal rather than its oxide or carbide is the active form of supported Co catalysts during CO hydrogenation. Thus, reduction of Co oxide precursor is required in order to reduce it into Co metal form. Water vapor is a byproduct of reduction of metal oxide. It is also known that water vapor also has impacts on the reduction of alumina-supported Co oxide probably in two ways: (i) facilitation of the migration of Co ions into tetrahedral sites of alumina to form a non-reducible (at temperatures <900 °C) spinel; and (ii) inhibition of well-dispersed CoO interacting with the alumina support, possibly by increasing the cobalt-alumina interaction [22]. Moreover, Co-Support compound formation (Co-SCF) can be formed during reduction, especially, when alumina [19] and silica [21] are used as the supports for Co catalysts. Thus, in order to evaluate the impacts of water vapor on the stability of Co/TiO₂ catalysts, hydrothermal treatments during reduction of the catalysts was also performed. After various pretreatments, the catalysts were characterized using different techniques. XRD patterns of samples are shown in Fig. 1. It can be observed that the T1 support contained pure anatase TiO₂, whereas the T2 support is composed of rutile (19 mol%) and anatase (81 mol%) forms. XRD patterns of T1 showed strong diffraction peaks at 26, 37, 48, 55, 62, 69, 71 and 75° indicating the TiO₂ in its anatase form. The additional diffraction peaks at 27, 36, 42 and 57° can be seen in XRD patterns of the T2 support indicating the presence of rutile phase in titania. The cobalt species on both supports exhibited the similar XRD patterns regardless of the pretreatment conditions. As expected, Co₃O₄ were detected at 36, 46 and 65° after calcination of samples. However, after reduction and passivation, only diffraction peaks at 37 and 63° corresponding to CoO were observed. Basically, after reduction of the calcined samples, Co₃O₄ species was reduced to Co⁰ metal. However, after passivation with air, thin layer of CoO species was formed at the catalyst surface to prevent rapid oxidation by Co⁰ metal when exposed to air as also reported [19,20]. As mentioned above, Co⁰ metal was formed after reduction. However, Co⁰ was present in a highly dispersed form, thus, invisible by XRD. The similar results were also reported [19,20]. Reduction process is conducted in order to transform Co-oxide species into the active Co⁰ metal for catalyzing CO hydrogenation. Raman spectra of all pretreated samples are shown in Fig. 2. The similar trend in Raman spectroscopy was also observed as seen for XRD results. It was found that T1 support exhibited Raman bands

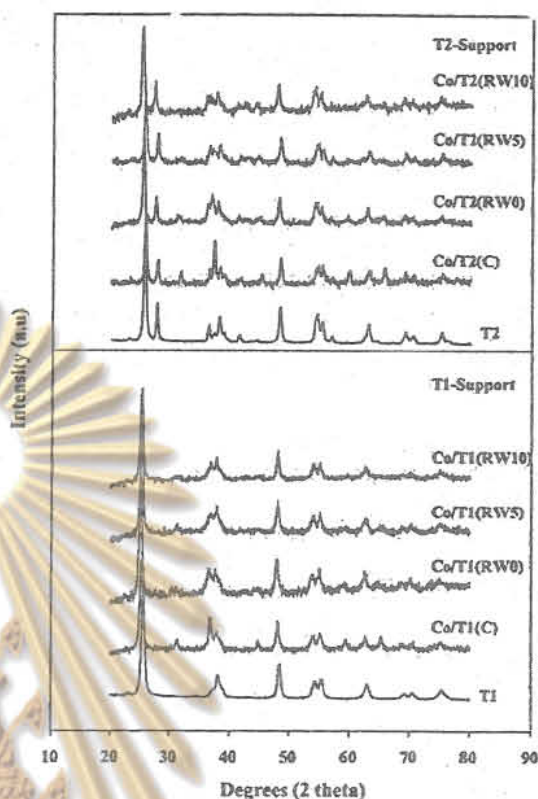


Fig. 1. XRD patterns of T1 and T2 supports, and catalyst samples pretreated under various conditions.

at 640, 514 and 397 cm⁻¹ for TiO₂ in its anatase form. Besides the identical Raman bands as shown for the T1 support, the T2 support additionally exhibited a shoulder band around 445 cm⁻¹ indicating TiO₂ in its rutile form. The Raman spectra for calcined samples in both T1 and T2 supports exhibited similar Raman bands at 640, 514 and 397 cm⁻¹ as seen in those for T1 and T2 supports solely including two shoulders at 690 and 480 cm⁻¹, assigned to Co₃O₄ [9,19,20]. Raman spectra of all reduced samples showed the Raman bands of titania (T1 or T2) and the shoulders at 690 and 480 cm⁻¹. These can be assigned to Co₃O₄ present on catalyst surface rather than CoO (detected in the bulk by XRD) since Raman spectroscopy is more of surface technique [20]. SEM and EDX were also performed in order to study the morphologies and elemental distributions of catalyst after various pretreatments. However, no significant changes in morphologies and elemental distributions (not shown) were observed upon various pretreatment conditions used in this study. In summary, it should be noted that upon the various pretreatments even with or without hydrothermal treatments, the cobalt species on both T1 and T2 supports, essentially, exhibited the similar characteristics detected by XRD, Raman spectroscopy, and SEM/EDX. No surface compound species between Co and titania, if present, can be detected using those above techniques.

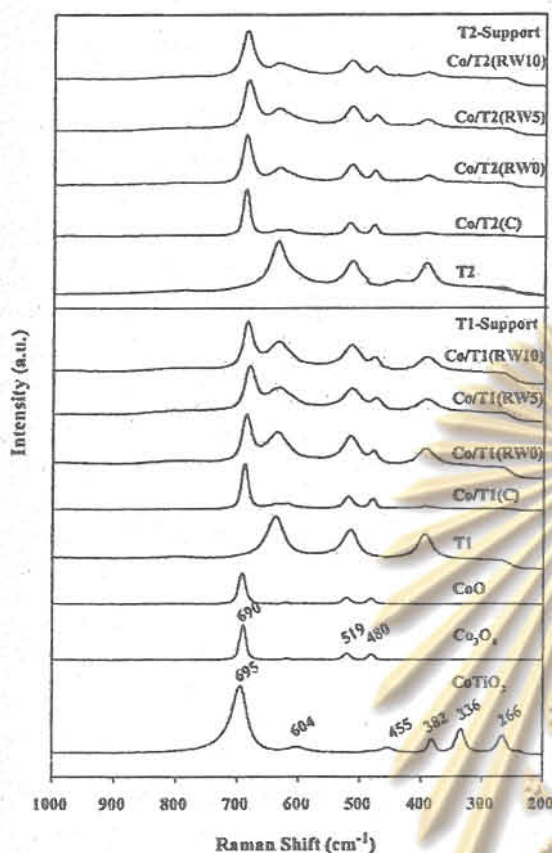


Fig. 2. Raman spectra of T1 and T2 supports, CoO, Co_3O_4 , CoTiO_3 , and catalyst samples pretreated under various conditions.

TPR was performed to study reduction behaviors and to measure reducibility of catalysts. TPR profiles of all samples and Co_3O_4 are shown in Fig. 3. It was found that TPR profile of titania supports (not shown) for both T1 and T2 supports exhibited no reduction peak at this TPR condition. Only one strong reduction peak (max. at 430 °C) can be observed for bulk Co_3O_4 assigned to the overlap of two-step reduction of Co_3O_4 to CoO and then to Co^0 [22–24]. Upon the TPR conditions, the two-step reduction may or may not be observed. For T1 support, only one reduction peak located at ca. 370–620 °C (max. at 520 °C) can be observed for the calcined sample (Co/T1-C) indicated that no residual cobalt nitrates remain on the calcined samples upon calcination condition used in this study. TPR profiles for all reduced samples with T1 support were also similar exhibiting only one reduction peak located at ca. 400–620 °C. The maximum temperature at ca. 520 °C for Co/T1-RW0 was shifted about 10 and 20 °C when hydrothermal treatment was performed during reduction as seen for Co/T1-RW5 and Co/T1-RW10 samples, respectively. The shift of a reduction peak to a higher temperature (ca. 10–20 °C) indicates stronger interaction between cobalt and titania support. It is known that the amounts of Co species strongly interacted with the support

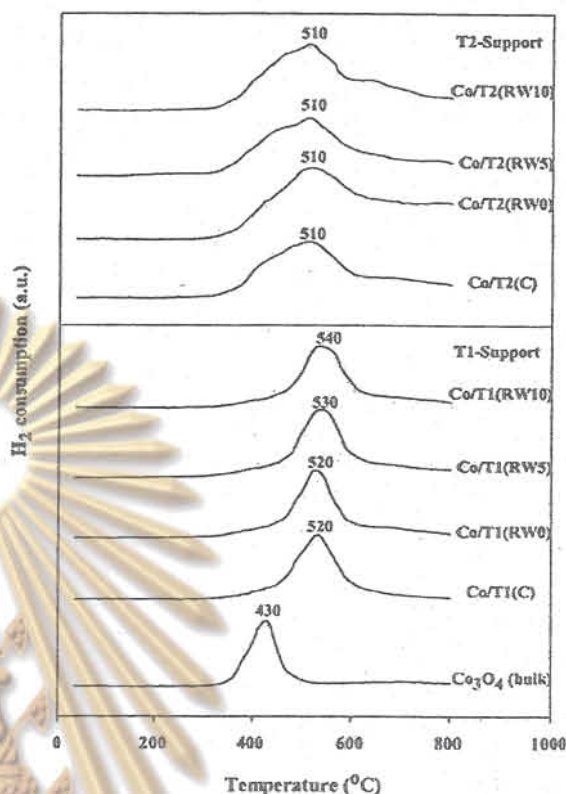


Fig. 3. TPR profiles of catalyst samples pretreated under various conditions.

are also proportional to the partial pressure of water vapor present during reduction [9,19–22]. For the T2 support, all pretreated samples also exhibited only one reduction peak (max. at 510 °C). However, it should be mentioned that there was no significant shift of the reduction temperatures upon the hydrothermal treatment during reduction indicating a lesser degree of cobalt-support interaction compared to what we have seen for the cobalt species on the T1 support. It was suggested that the presence of rutile phase (19 mol%) in T2 should result in an increase in stability of the titania support even though hydrothermal treatment was applied during reduction. An increase in stability of T2 support could be the cause for a difficulty of cobalt to interact with it.

Besides reduction behaviors obtained from TPR results, reducibilities of samples can be measured based on the peak areas below TPR curve (calibrated using Ag_2O), which are related to the amounts of hydrogen consumed during TPR [9,19–22]. The calculated reducibilities along with the BET surface areas of samples are shown in Table 1. There was no significant change in surface areas upon the pretreatment conditions used in this study. It was observed that for both T1 and T2 supports, the reducibilities decreased when the calcined samples were reduced and performed TPR indicating a loss in reducibility of cobalt oxide species after reduction [25]. The loss in reducibilities can be probably attributed to a non-reducible (at temperatures <800 °C) “Co-titanate” species

Table 1
Surface areas, reducibilities and reducibility loss after reduction of samples after various pretreatments

Samples	Surface area (m ² g ⁻¹)	Reducibility during TPR at 35–800 °C (%) ^{a,b}	Reducibility loss after reduction (%) ^c
T1	70	0	–
T2	49	0	–
Co/T1 (C)	52	92	n/a
Co/T2 (C)	37	78	n/a
Co/T1 (RW0)	49	70	24
Co/T2 (RW0)	37	74	5
Co/T1 (RW5)	46	68	26
Co/T2 (RW5)	37	72	8
Co/T1 (RW10)	46	64	30
Co/T2 (RW10)	36	68	13

^a The reduced samples were recalculated at the original calcination conditions prior to performing TPR. The reducibility was calculated based on the area below TPR curve, which was related to the amounts of H₂ consumed during TPR (calibrated using Ag₂O).

^b Measurement error is ±5%.

^c Reducibility loss (%) after reduction was calculated from [(reducibility of calcined sample – reducibility of reduced sample) × 100]/reducibility of calcined sample.

formed during standard reduction [25]. However, when considering the reducibility loss of the reduced samples without hydrothermal treatment (RW0 samples), it was found that the reducibility loss after reduction for Co/T2-RW0 sample was only 5%, whereas the 24% reducibility loss after reduction was observed for Co/T1-RW0 sample. A degree of reducibility loss also increased with the amounts of water vapor added during reduction for both T1 and T2 supports. In order to illustrate the reducibility loss upon the hydrothermal treatment during standard reduction for both T1 and T2 supports, Fig. 4 is also present. This is to provide a better idea how the presence of rutile phase leads to an increase in stability of the catalysts upon reduction and hydrothermal treatments in term of the reducibility loss after reduction under various conditions.

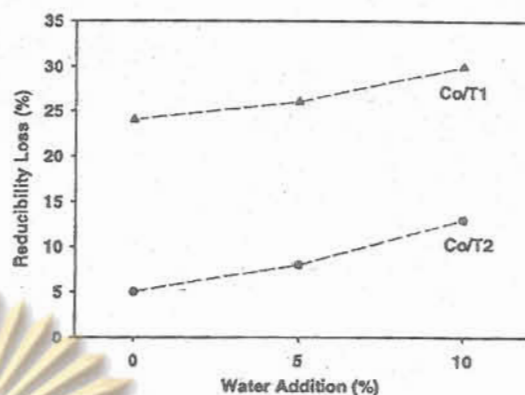


Fig. 4. A comparison of reducibility loss (%) during reduction with hydrothermal treatment for Co/T1 and Co/T2 catalyst samples.

3.2. Catalytic properties

In order to determine the effect of crystalline phases of titania on the catalytic properties of Co/TiO₂, CO hydrogenation was also conducted in a fixed-bed flow reactor under differential conditions. Results obtained from the reaction study are shown in Table 2. It was found that both initial and steady-state rates increased significantly upon the presence of rutile phase in titania as seen for catalysts on the T2 support. However, the increased activities for catalysts on the T1 support strongly depended on the pretreatment conditions used. For catalysts on the T1 support, it was shown that decreases in both initial and steady-state activities were proportional to the amounts of water vapors added during standard reduction. It should be also noted that decreases in activities were also related to the loss in reducibilities after standard reduction as well. Considering both initial and steady-state rates for catalysts on the T2 support, the phenomenon was essentially different from those for the T1 support. It was found that activities for catalysts on the T2 support exhibited much higher activities than those on the T1 support, especially, at the same hydrothermal treatment conditions. Moreover, the

Table 2
Reaction study during CO hydrogenation of catalyst samples pretreated under various conditions

Samples	CO conversion (%) ^a		Rate (× 10 ² gCH ₂ g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹) ^b		CH ₄ selectivity (%)	
	Initial ^c	SS ^d	Initial	SS	Initial	SS
Co/T1 (C)	3.7	2.1	1.4	0.8	71	68
Co/T2 (C)	67.4	54.9	25	21	94	96
Co/T1 (RW0)	1.5	0.7	0.6	0.3	68	65
Co/T2 (RW0)	60.8	53.1	23	20	94	94
Co/T1 (RW5)	0.8	0.5	0.3	0.2	71	70
Co/T2 (RW5)	60.6	52.8	23	20	98	98
Co/T1 (RW10)	0.3	0.1	0.1	0.03	73	69
Co/T2 (RW10)	60.2	52.6	23	19	95	96

^a CO hydrogenation was carried out at 220 °C, 1 atm and H₂/CO/He = 20/2/8 cc min⁻¹.

^b Error ±5%. Rate of -CH₂- formed as same as moles of CO converted represented the repeating unit of all hydrocarbon chains in product stream.

^c After 5 min of reaction.

^d After 5 h of reaction.

Table 3
Influence of surface area of TiO₂ on catalytic properties of supported cobalt catalysts during CO hydrogenation

Samples	Surface area (m ² g ⁻¹)	CO conversion (%) ^a		Rate (10 ² gCH ₂ g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹) ^b	
		Initial ^c	SS ^d	Initial	SS
Co/T1 (C)	70	3.7	2.1	1.4	0.8
Co/T3 (C) ^e	145	42.7	9.4	16	4
Co/T4 (C) ^f	170	59.6	12.2	22	4
Co/T2 (C)	49	67.4	54.9	25	21

^a CO hydrogenation was carried out at 220 °C, 1 atm and H₂/CO/He = 20/2/8 cc min⁻¹.

^b Error ±5%.

^c After 5 min of reaction.

^d After 5 h of reaction.

^e T3 is TiO₂ (pure anatase) which has surface area of 145 m² g⁻¹.

^f T4 is TiO₂ (pure anatase) which has surface area of 170 m² g⁻¹.

initial activities of catalysts on the T2 support exhibited a lesser degree of decreased rates until they reached the steady-state rates compared to those on the T1 support. In addition, for catalysts on the T2 support, both initial and steady-state rates showed consistency in rates regardless of the pretreatment conditions used indicating high stability of catalysts. This is suggested that the hydrothermal treatment conditions used have no effect on the catalytic activities during CO hydrogenation of catalysts on the T2 support. This can be explained by the increased stability of T2 support due to the presence of rutile phase in titania resulting in an inhibition of Co-support compound formation (Co-SCF) [19,20] in the titania support [25].

Since the surface areas of the T1 (70 m² g⁻¹) and T2 (49 m² g⁻¹) supports were slightly different, one might think that a change in surface areas of the supports probably has the effect on rates as well. In order to elucidate this doubt, reaction study was also conducted using titania supports (anatase form only) with various surface areas. Results obtained from the reaction study are shown in Table 3. It was found that basically, both initial and steady-state activities increased with increasing surface areas from 70 to 170 m² g⁻¹ for catalysts on pure anatase titania. This should be due to higher Co dispersion in larger surface areas of supports leading to an increase in the number of reduced surface Co metal atoms available for catalyzing the reaction. Thus, if one considered the dependence of rates based on the surface areas solely, catalysts on the T2 support, which had smaller surface areas would result in lower activities due to a decreased surface area. However, it is not true for what we have found in this present study. Essentially, even though the surface area of the T2 support was only 49 m² g⁻¹, which was smaller than that for the pure anatase titania, activities of catalysts on the T2 support were still exceptional high with the presence of rutile phase in titania. This indicated that the presence of rutile phase in titania can result in an enhancement of catalytic activities of Co/TiO₂ catalyst during CO hydrogenation. Increases in activities were probably due to: (i) high stability to the hydrothermal treatment of the support used; and (ii) the presence of a higher number of reduced Co metal atoms resulted from the lesser amounts of Co-SCF.

Considering the selectivity of products during methanation, which is also shown in Table 2. It was found that catalysts on the T2 support exhibited higher selectivity to methane compared to those on the T1 support. This was suggested that catalysts on the T1 support produced more long chain hydrocarbons than those on the T2 support. This indicated that the presence of rutile phase on titania probably resulted in a lesser amounts of long chain hydrocarbons. In general, it has been known that catalytic activities of supported Co catalyst depend only on the number of surface reduced cobalt atoms available for catalyzing the reaction. Mostly, changes in catalytic activities do not alter the selectivity of products since only the number of active sites change, but the nature of active sites would be the same. However, in this case, we found a slight change in product selectivity. This indicated that the presence of rutile phase in titania affected not only on activities of Co/TiO₂ catalysts, but perhaps also on the selectivity of products as well. In order to give the best answer for how the presence of rutile phase affects the selectivity of products during CO hydrogenation, a rigorous study should be further investigated in more details. It is recommended that techniques such as steady-state isotropic transient kinetic analysis (SSITKA) or other surface analysis techniques must be applied in order to provide more details on the surface intermediates. Thus, this is not the main focus of our present study at this time. Besides, influences of rutile phase in titania on product distributions, an investigation of how the mole ratios of rutile per anatase phase affect the catalytic properties will be our main focus in the near future.

4. Conclusions

The present study has shown the dependence of crystalline phases in titania on the catalytic properties during CO hydrogenation of Co/TiO₂ catalysts. The presence of rutile phase (19 mol%) in titania resulted in significant increases in the catalytic activities during CO hydrogenation. This is mostly due to an increase in stability of the titania support with the presence of rutile phase. It was found that the presence of rutile phase enhanced the stability of the titania support and

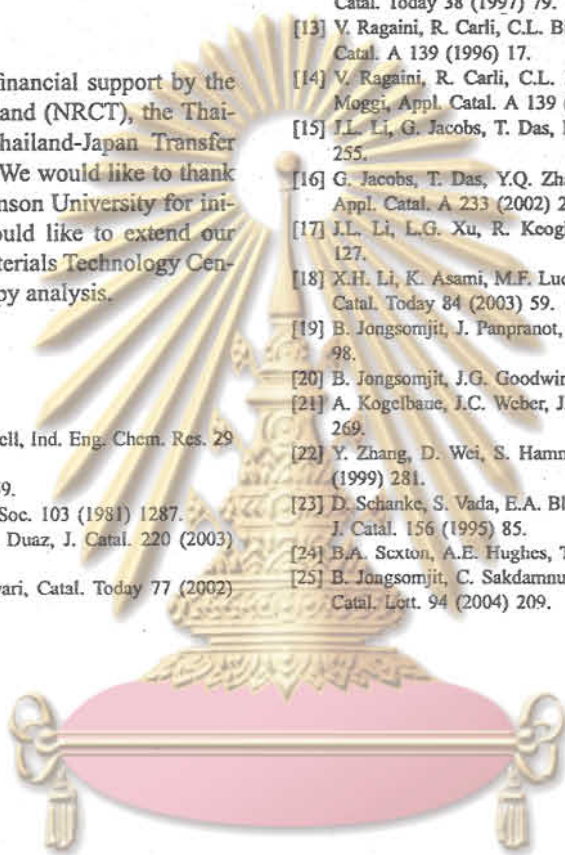
also catalysts themselves leading to lesser degrees of a loss in reducibility after hydrothermal treatments during reduction of catalysts. It was proposed that the presence of rutile phase in titania stabilized the catalysts probably due to two reasons: (i) block the formation of Co species strongly interacted with the titania support or Co-SCF; and (ii) inhibition of the impact of water vapor produced during reduction.

Acknowledgements

We gratefully acknowledge the financial support by the National Research Council of Thailand (NRCT), the Thailand Research Fund (TRF) and Thailand-Japan Transfer Technology Project (TJTTP-JBIC). We would like to thank Prof. James G. Goodwin, Jr. at Clemson University for initiating this kind of project. We would like to extend our thanks to the National Metal and Materials Technology Center (MTECH) for Raman spectroscopy analysis.

References

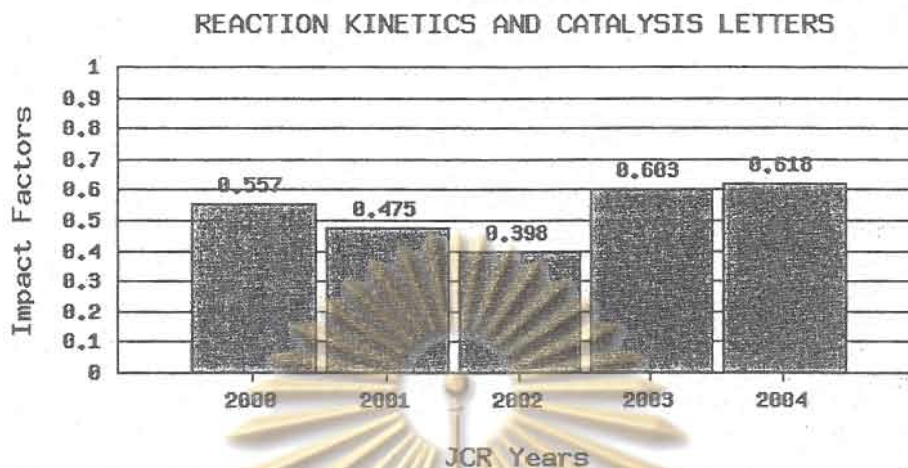
- [1] H.P. Wither Jr., K.F. Eliezer, J.W. Mechell, *Ind. Eng. Chem. Res.* 29 (1990) 1807.
- [2] E. Iglesia, *Appl. Catal. A* 161 (1997) 59.
- [3] R.C. Brady, R.J. Pettic, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 1287.
- [4] A. Martinez, C. Lopez, F. Marquez, I. Duaz, *J. Catal.* 220 (2003) 486.
- [5] J. Panpranot, J.G. Goodwin Jr., A. Sayari, *Catal. Today* 77 (2002) 269.
- [6] J. Panpranot, J.G. Goodwin Jr., A. Sayari, *J. Catal.* 211 (2002) 530.
- [7] S.L. Sun, I. Isubaki, K. Fujimoto, *Appl. Catal. A* 202 (2000) 121.
- [8] S. Ali, B. Chen, J.G. Goodwin Jr., *J. Catal.* 157 (1995) 35.
- [9] B. Jongsomjit, J. Panpranot, J.G. Goodwin Jr., *J. Catal.* 215 (2003) 66.
- [10] T. Das, G. Jacobs, P.M. Patterson, W.A. Conner, J.L. Li, B.H. Davis, *Fuel* 82 (2003) 805.
- [11] G. Jacobs, P.M. Patterson, Y.Q. Zhang, T. Das, J.L. Li, B.H. Davis, *Appl. Catal. A* 233 (2002) 215.
- [12] M. Rothaemel, K.F. Hanssen, E.A. Blekkan, D. Schanke, A. Holmen, *Catal. Today* 38 (1997) 79.
- [13] V. Ragaini, R. Carli, C.L. Bianchi, D. Lorenzetti, G. Vergani, *Appl. Catal. A* 139 (1996) 17.
- [14] V. Ragaini, R. Carli, C.L. Bianchi, D. Lorenzetti, G. Predieri, P. Moggi, *Appl. Catal. A* 139 (1996) 31.
- [15] J.L. Li, G. Jacobs, T. Das, B.H. Davis, *Appl. Catal. A* 233 (2002) 255.
- [16] G. Jacobs, T. Das, Y.Q. Zhang, J.L. Li, G. Racoillet, B.H. Davis, *Appl. Catal. A* 233 (2002) 263.
- [17] J.L. Li, L.G. Xu, R. Keogh, B.H. Davis, *Catal. Lett.* 70 (2000) 127.
- [18] X.H. Li, K. Asami, M.F. Luo, K. Michiki, N. Tsubaki, K. Fujimoto, *Catal. Today* 84 (2003) 59.
- [19] B. Jongsomjit, J. Panpranot, J.G. Goodwin Jr., *J. Catal.* 204 (2001) 98.
- [20] B. Jongsomjit, J.G. Goodwin Jr., *Catal. Today* 77 (2002) 191.
- [21] A. Kogelbauer, J.C. Weber, J.G. Goodwin Jr., *Catal. Lett.* 34 (1995) 269.
- [22] Y. Zhang, D. Wei, S. Hammache, J.G. Goodwin Jr., *J. Catal.* 188 (1999) 281.
- [23] D. Schanke, S. Vada, E.A. Blekkan, A. Hilmen, A. Hoff, A. Holmen, *J. Catal.* 156 (1995) 85.
- [24] B.A. Scxton, A.E. Hughes, T.W. Turney, *J. Catal.* 97 (1986) 390.
- [25] B. Jongsomjit, C. Sakdamnison, J.G. Goodwin Jr., P. Praserttham, *Catal. Lett.* 94 (2004) 209.



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Impact Factor Trend Graph: REACTION KINETICS AND CATALYSIS LETTERS

Click on the "Return to Journal" button to view the full journal information.



The journal impact factor is a measure of the frequency with which the "average article" in a journal has been cited in a particular year. The impact factor will help you evaluate a journal's relative importance, especially when you compare it to others in the same field. For more bibliometric data and information on this and other journal titles click on the "Return to Journal" button.

NOTE: Title changes and coverage changes may result in no impact factor for one or more years in the above graph.

2004 Impact Factor

Cites in 2004 to articles published in:2003 = 68	Number of articles published in:2003 = 145
2002 = 110	2002 = 143
Sum: 178	Sum: 288
Calculation: Cites to recent articles 178 = 0.618	Number of recent articles 288

2003 Impact Factor

Cites in 2003 to articles published in:2002 = 83	Number of articles published in:2002 = 143
2001 = 90	2001 = 144
Sum: 173	Sum: 287
Calculation: Cites to recent articles 173 = 0.603	Number of recent articles 287

2002 Impact Factor

Cites in 2002 to articles published in:2001 = 45	Number of articles published in:2001 = 144
2000 = 76	2000 = 160
Sum: 121	Sum: 304
Calculation: Cites to recent articles 121 = 0.398	Number of recent articles 304

2001 Impact Factor

Cites in 2001 to articles published in:2000 = 62	Number of articles published in:2000 = 160
1999 = 92	1999 = 164
Sum: 154	Sum: 324
Calculation: Cites to recent articles 154 = 0.475	Number of recent articles 324

2000 Impact Factor

Cites in 2000 to articles published in:1999 = 80	Number of articles published in:1999 = 164
1998 = 105	1998 = 168
Sum: 185	Sum: 332
Calculation: Cites to recent articles 185 = 0.557	

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

RKCL4652

METAL-SUPPORT INTERACTION IN MESOPOROUS SILICA SUPPORTED COBALT FISCHER-TROPSCH CATALYSTS

Joongjai Panpranot*, Sujaree Kaewgun and Piyasan Praserttham
Center of Excellence on Catalysis and Catalytic Reaction Engineering,
Department of Chemical Engineering, Chulalongkorn University, Bangkok, Thailand

Received September 14, 2004
In revised form December 14, 2004
Accepted December 16, 2004

Abstract

The pore structure of silica supports (SiO_2 or MCM-41) has little influence on the metal-support interaction in silica supported cobalt catalysts. Cobalt dispersion, reduction behavior, and catalytic properties for the Fischer-Tropsch synthesis were primarily affected by the metal particle size.

Keywords: Cobalt catalyst, metal-support interaction, mesoporous silica, CO hydrogenation

INTRODUCTION

Cobalt-based catalysts are widely used in CO hydrogenation or Fischer-Tropsch synthesis (FTS) especially when high molecular weight paraffins are preferred [1-2]. To increase their activity, cobalt is usually deposited on a high surface area oxide support to obtain a high metal dispersion. Recently, the use of high surface area ordered mesoporous materials such as MCM-41 and SBA-15 for preparing Co-based Fischer-Tropsch catalysts has been explored [3-7]. Compared to amorphous silica-supported catalysts with similar Co loading, Co supported on these mesoporous materials have shown higher FTS activity due to a better dispersion of cobalt in mesoporous structure [8]. However, stronger interaction of cobalt species and the support in these catalysts were often found, resulted in catalysts with lower reducibilities. In this study, the effects of pore structure (SiO_2 and MCM-41) and the metal particle size on the metal-support interaction in supported Co F-T catalysts were investigated.

*Corresponding author. Tel: (66)-2-218-6859; Fax: (66)-2-218-6877
E-mail: joongjai.p@eng.chula.ac.th

EXPERIMENTAL

Catalyst preparation

Pure silica MCM-41 was prepared in the same manner as that of Kruk *et al.* [9] using the following gel composition: (1.0 SiO₂): (0.317 TMAOH): (0.45 CTMABr): (66.7 H₂O), where TMAOH denotes tetramethylammonium hydroxide and CTMABr denotes cetyltrimethyl ammonium bromide. High surface area SiO₂ with similar pore size to MCM-41 were obtained from Grace Davison Company. The series of supported Co catalysts (MCM-41 and SiO₂-supported) were prepared by the incipient wetness impregnation of the supports with an aqueous solution containing the desired amount of different cobalt precursors such as cobalt nitrate (Aldrich), cobalt acetate (APS), cobalt acetylacetonate (Aldrich), and cobalt chloride (Fluka). The catalysts were dried overnight in an oven at 110°C and then were calcined at 500°C in an air flow for 2 h. Elemental analysis was carried out for all the catalysts after calcination. The cobalt loading was determined to be approximately 7-8 wt.%.

Catalyst characterization

The BET surface area, pore volume, average pore diameter, and pore size distribution of the catalysts were determined by N₂ physisorption using a Micromeritics ASAP 2000 automated system. Each sample was degassed in the Micromeritics ASAP 2000 at 150°C for 4 h prior to N₂ physisorption. The XRD spectra of the catalysts were measured using a SIEMENS D5000 X-ray diffractometer, using Cu K α radiation with a Ni filter in the 2-8° or 10-80°2 θ angular regions. Temperature programmed reduction was performed using an in-house system and a temperature ramp of 5°C/min from 30 to 300°C in a flow of 5% H₂ in argon. Approximately 0.20 g of a calcined catalyst was placed in a quartz tube in a temperature-controlled oven and connected to a thermal conductivity detector. The H₂ consumption was measured by analyzing the effluent gas with a TCD.

Reaction study

CO hydrogenation was carried out at 220°C and 1 atm total pressure in a fixed-bed stainless steel reactor under differential conversion conditions. A flow rate of H₂/CO/Ar = 20/2/8 cm³/min was used. Typically, 0.2 g of the catalyst samples was reduced *in situ* in flowing H₂ (50 cc/min) at 350°C for 10 h prior to reaction. The product samples were taken at 1-h intervals and

analyzed by gas chromatography. Steady state was reached after 6 h time-on-stream in all cases.

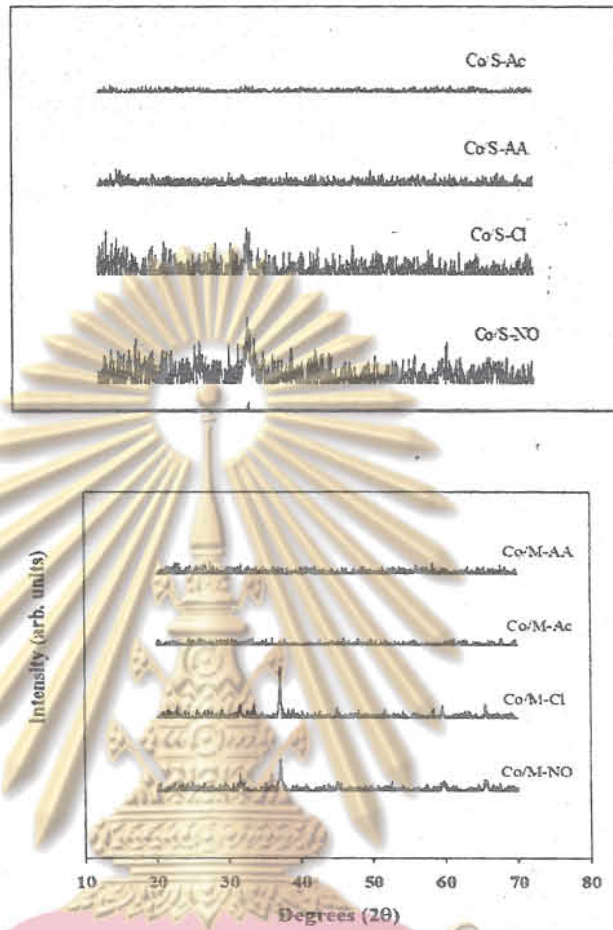


Fig. 1. XRD patterns of different SiO_2 and MCM-41-supported Co catalysts

RESULTS AND DISCUSSION

Two types of silica supported Co catalysts (Co/SiO_2 and Co/MCM-41) have been prepared using the incipient wetness impregnation method in order to study the effect of pore size and pore structure of the supports on cobalt dispersion, reduction behavior, and catalytic properties for the Fischer-Tropsch synthesis (FTS). The BET surface areas, pore volumes, and average pore

diameters of the original supports and the catalysts are given in Table 1. The significant decrease in surface area of the original support material suggests that cobalt was deposited in some of the pores of the supports. The XRD patterns of SiO₂ and MCM-41 supported Co catalysts after calcination in air at

Table 1
Characteristics of SiO₂ and MCM-41 supported Co catalysts

Catalyst	Co (wt%) ^a	BET S.A. ^b (m ² /g)	d _p ^c Co ₃ O ₄ (nm)
SiO ₂	-	717	-
Co/S-Ac	7.9	562	n/a
Co/S-AA	7.7	595	n/a
Co/S-Cl	7.1	517	17.6
Co/S-NO	8.4	571	16.4
MCM-41	-	1234	-
Co/M-Ac	8.3	756	n/a
Co/M-AA	7.8	675	n/a
Co/M-Cl	7.1	646	15.0
Co/M-NO	8.1	747	6.3

^a Based on atomic absorption spectroscopy of the calcined catalysts.

^b Based on the calcined catalysts. Error of measurement = ± 10%.

^c Based on XRD line broadening of the calcined catalysts

500°C for 2 h are shown in Fig. 1. The catalysts prepared from cobalt nitrate and cobalt chloride exhibited the diffraction peaks of at 2θ of *ca.* 31.3°, 36.8°, 45.1°, 59.4°, and 65.4°, indicating the presence of Co₃O₄. The catalysts prepared from organic precursors (cobalt acetate and cobalt acetyl acetonate did not exhibit any distinct XRD patterns. This suggests that the crystallite sizes of Co₃O₄ prepared from organic precursors were much smaller than those prepared from inorganic ones [10].

Temperature-programmed reduction (TPR) profiles of SiO₂- and MCM-41-supported Co catalysts are shown in Fig. 2. In general, the reduction of Co₃O₄ composes of the two-step reduction of Co₃O₄ to CoO and then to Co⁰ [11,12]. TPR profiles for supported Co catalysts, however, are more complex than for bulk Co₃O₄ due to various causes such as variation in metal particle size, metal-support interaction, and support porous structure resulting in differently reducible cobalt species on the support [13-14]. The TPR profiles of silica supported Co catalysts used in this study were found to be dependent on the type of cobalt precursors. Using organic cobalt precursors such as cobalt

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

acetate and cobalt acetylacetonate which could result in very small cobalt particles and stronger metal-support interaction showed a large portion of Co species that was reduced at higher reduction temperature. Any Co not reducible during the H₂ reduction up to 800°C is identified as “non-reducible” Co silicate [15,16]. However, for a given Co precursor, Co/SiO₂ and Co/MCM-41 exhibited similar TPR profiles. The results suggest that pore structure of the supports (SiO₂ or MCM-41) has little influence on the metal-support interaction on silica supported Co catalysts.

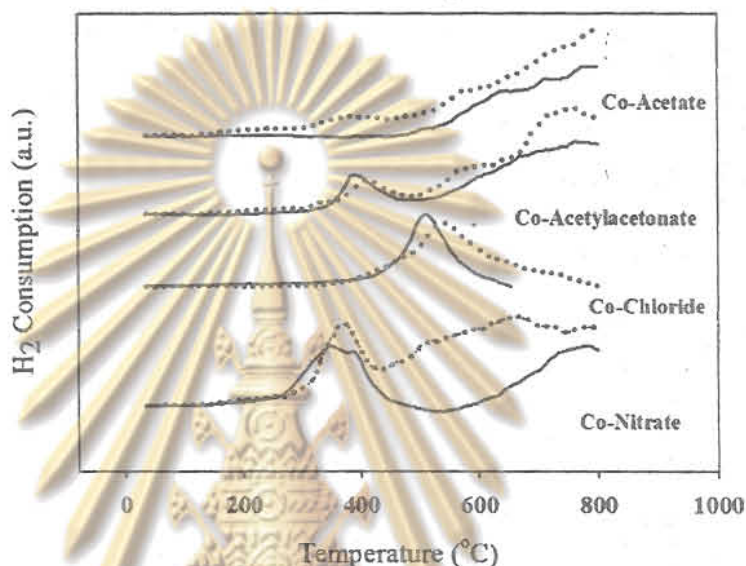


Fig. 2. Temperature program reduction (TPR) profiles of Co/MCM-41 (.....) and Co/SiO₂ (—).

The results of CO hydrogenation reaction test are reported in Table 2. It was found that Co-/M-NO exhibited the highest CO hydrogenation rate than all other catalysts in this study. The higher activity of such catalyst reflects the relatively high dispersion of cobalt on the catalysts. The catalysts prepared from cobalt chloride showed very low activities due to their low Co dispersion and maybe residual Cl blocking Co active sites [10]. The low activities of the ones prepared from cobalt acetate and cobalt acetyl acetonate were due probably to the unstable small Co particles forming Co silicates during reduction in H₂ and reaction.

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Table 2
Results for CO hydrogenation^a

Catalyst	Rate (gCH ₂ /gcat./h)		CO Conversion (%)		Selectivity (%)		
	Initial	Steady-state	Initial	Steady-state	CH ₄	C ₂	C ₃
Co/S-Ac	0.012	0.010	2.1	1.4	95	4.5	0.5
Co/S-AA	0.013	0.012	1.7	1.6	96	3.5	0.5
Co/S-Cl	0.007	0.006	0.9	0.8	84	13.0	3.0
Co/S-NO	0.176	0.167	23.4	22.7	95	5.0	-
Co/M-Ac	0.025	0.018	3.2	2.4	91	7.0	2.0
Co/M-AA	0.013	0.013	1.8	1.7	96	3.4	0.6
Co/M-Cl	0.024	0.018	3.3	2.4	97	2.5	0.5
Co/M-NO	0.449	0.323	59.8	47.6	82	6.0	2.0

^a Reaction conditions are 220°C, 1 atm, and H₂/CO = 10

Acknowledgements. The financial supports from the Thailand Japan Technology Transfer Project (TJTTP-JBIC) and the Thailand Research Fund (TRF) are gratefully acknowledged.

REFERENCES

1. R.B. Anderson: *The Fischer-Tropsch Synthesis*, Academic Press, San Diego 1984.
2. J.G. Goodwin, Jr.: *Prep. ACS Div. Petr. Chem.*, **36**, 156 (1991).
3. D. Yin, W. Li, W. Yang, H. Xiang, Y. Sun, B. Zhong, S. Peng: *Micropor. Mesopor. Mater.*, **47**, 15 (2001).
4. J. Panpranot, J.G. Goodwin, Jr., A. Sayari: *Catal. Today*, **77**, 269 (2002).
5. Y. Wang, M. Noguchi, Y. Takahashi, Y. Ohtsuka: *Catal. Today*, **68**, 3 (2001).
6. A.Y. Khodakov, A. Griboval-Constant, R. Bechara, V.L. Zholobenko: *J. Catal.*, **206**, 230 (2002).
7. A. Martinez, C. Lopez, F. Marquez, I. Diaz: *J. Catal.*, **220**, 486 (2003).
8. J. Panpranot, J.G. Goodwin, Jr., A. Sayari: *J. Catal.*, **211**, 530 (2002).
9. M. Kruk, M. Jaronice, A. Sayari: *Micropor. Mesopor. Mater.*, **35-36**, 545 (2000).
10. J. Panpranot, S. Kaewgun, P. Prasertdam, J.G. Goodwin, Jr.: *Catal. Lett.*, **91**, 95 (2003).
11. A.M. Hilmen, D. Schanke, A. Holmen: *Catal. Lett.*, **38**, 143 (1996).
12. Y. Zhang, D. Wei, S. Hammache, J.G. Goodwin, Jr.: *J. Catal.*, **188**, 281 (1999).
13. R.C. Reuel, C.H. Bartholomew: *J. Catal.*, **85**, 63 (1984).
14. B. Ernst, S. Libs, P. Chaumette, A. Kiennemann: *Appl. Catal. A*, **186**, 145 (1999).
15. A. Kogelbauer, J.C. Weber, J.G. Goodwin, Jr.: *Catal. Lett.*, **34**, 259 (1995).
16. J.M. Jablonski, M. Wolcyrz, L. Krajczyk: *J. Catal.*, **173**, 530 (1998).

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



jbunjerd, you are currently using **15.73% (4,718KB)** of your **30,000KB INBOX**

INBOX: Accepted (RKCL4741) (3 of 65)

Move | Copy | This message to ▾

Delete | Reply | Reply to All | Forward | Redirect | Blacklist | Message Source | Save as | Print

Back to INBOX ◀▶

Date: Thu, 1 Sep 2005 12:14:53 +0200

From: javascript:open_compose_win ('popup=1&to=egresi@chemres.hu&cc=&bcc=&msg=&subject=&thismailbox=INBOX');

To: javascript:open_compose_win ('popup=1&to=bunjerd.j@chula.ac.th&cc=&bcc=&msg=&subject=&thismailbox=INBOX');

Subject: Accepted (RKCL4741)

Part(s): 3 R4741-Jongsomjit-Publ. Agreement.rtf application/rtf 7.76 KB

This message was written in a character set other than your own. If it is not displayed correctly, click here to open it in a new window.

Dear Dr. Jongsomjit,

It is my pleasure to inform you that your manuscript entitled

Roles of ruthenium on reduction behaviors.....

has been accepted for publication. Enclosed please find (as an attachment) the Publishing Agreement. Please sign and return it to us by air mail.

Sincerely yours,

Mary Egresi
Editorial Secretary

Mary Egresi, Editorial Secretary
for Prof. L.I. Simundi, Editor-in-Chief
React. Kinet. Catal. Lett.
Chemical Research Center
H-1525 Budapest, P.O. Box 17
For express mail: H-1025 Budapest, Puztaszeri ut 59/67, Hungary
e-mail: <egresi@chemres.hu>
Fax:(36-1) 325-7554, Phone: (36-1) 325-9177

Contents and Abstracts of React. Kinet. Catal. Lett. can be found at
<<http://www.springeronline.com/journal/11144>>

Other Springer websites are <{ <http://springeronline.com/> }<http://springeronline.com/>> and
<<http://springerlink.com/>>

2 Attachment information. text/plain 0.50 KB

The following section of this message contains a file attachment prepared for transmission using the Internet MIME message format.



สำนักงานวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ROLES OF RUTHENIUM ON REDUCTION BEHAVIORS OF RUTHENIUM-PROMOTED COBALT/TITANIA FISCHER-TROPSCH CATALYST

Bunjerd Jongsomjit*, Chitlada Sakdamnusun, **Joongjai Panpranot**, and Piyasan Prasertthdam

Center of Excellence on Catalysis and Catalytic Reaction Engineering,
Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Chulalongkorn
University, Bangkok 10330 Thailand

* To whom correspondence should be addressed

E-mail: bunjerd.j@chula.ac.th

ABSTRACT

Roles of ruthenium on reduction behaviors of Ru-promoted Co/TiO₂ catalyst were investigated. It revealed that Ru could only facilitate the reduction, but had no effect on water produced during reduction.

Keywords: reduction; cobalt catalyst; titania; Fischer-Tropsch

1. INTRODUCTION

Due to their high activities [1], high selectivity to linear hydrocarbons and low activities for the competitive water-gas shift (WGS) reaction [2,3], supported cobalt (Co) catalyst is considered to be one of the most important catalysts for Fischer-Tropsch synthesis (FTS) as well as carbon monoxide (CO) hydrogenation. During the past decades, titania-supported Co catalysts have been widely investigated by many authors, especially for the application of FTS in a continuously stirred tank reactor (CSTR) [4-6]. In general, to

increase the catalytic activity of the Co catalysts, many promoters such as ruthenium (Ru), zirconium (Zr), lanthanum (La), rhodium (Rh), boron (B), and platinum (Pt) have been investigated. It has been reported that a variety of these promoters can increase the reducibility of Co, preserve the activity by preventing the formation of coke, exhibit cluster and ligand effects, act as a source of hydrogen spillover and enhance the dispersion. It should be mentioned that the active form of Co catalysts is the reduced Co metal surface atom. Although Ru promotion appears to enhance the rate of FTS, no studies have specifically addressed how Ru promotes the reaction. Understanding how Ru can modify the catalyst properties could lead to the design of more robust and active Co catalysts.

This investigation focused on giving a better understanding of the roles of Ru on reduction behaviors of the Ru-promoted Co/TiO₂ catalyst. The impact of Ru promotion on the reducibility of Co in the absence and presence of water vapor was also investigated.

2. EXPERIMENTAL

2.1 Catalyst preparation

The unpromoted-Co/TiO₂ and Ru-promoted (CoRu/TiO₂) catalysts were prepared by the incipient wetness impregnation using cobalt nitrate [Co(NO₃)₆•6H₂O] and ruthenium (III) nitrosyl nitrate [Ru(NO)(NO₃)₃] as precursors. The TiO₂ used contained 81 mole% of anatase phase and 19 mole% of rutile phase (Ishihara Sangyo, Japan). The catalyst samples were dried at 110°C for 12 h and calcined in air at 500°C for 4 h.

2.2 Catalyst pretreatments

2.2.1 Standard reduction

Standard reduction of the calcined catalyst was conducted in a fixed-bed flow reactor under a differential condition (no gradient in the catalyst bed) at 1 atm using a temperature ramp from ambient to 350°C at 1°C/min and holding at 350°C for 10 h in a gas flow having a space velocity of 16,000 h⁻¹ and consisting of H₂. The high space velocity of the H₂ flow was applied to insure that the partial pressure of water vapor in the catalyst bed produced by cobalt oxide reduction would be essentially zero.

2.2.2 Hydrothermal treatment

In order to evaluate the stability of catalysts and impacts of water vapor during reduction, hydrothermal treatment was also conducted during standard reduction above. In addition, besides using pure H₂, mixtures of H₂ and water vapor (5-10 vol%) were also applied separately at the same reduction condition as mentioned in 2.2.1.

2.3 Catalyst nomenclature

The nomenclature used for the catalyst samples in this study is following:

Co/Ti : Unpromoted cobalt catalyst on the titania support

CoRu/Ti : Ru-promoted cobalt catalyst on the titania support

(C) : Calcined catalyst sample

(RW0), (RW5) and (RW10): Reduced catalyst samples with no water vapor, 5 vol% of water vapor, and 10 vol% of water vapor added during standard reduction, respectively.

2.4 Catalyst characterization

2.4.1 BET surface area: It was determined using N₂ adsorption at 77 K in a Micromeritics ASAP 2010.

2.4.2 *X-ray diffraction*: XRD was conducted using a SIEMENS D-5000 X-ray diffractometer with $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.54439 \text{ \AA}$).

2.4.3 *Raman spectroscopy*: The Raman spectra of the samples were collected by projecting a continuous wave laser of argon ion (Ar^+) green (514.532 nm) through the samples exposed to air at room temperature.

2.4.4 *Temperature-programmed reduction*: TPR of calcined samples was carried out using 50 mg of a sample and a temperature ramp from 35 to 800°C at 5°C/min. The carrier gas was 5% H_2 in Ar.

2.5 Reaction

CO hydrogenation ($\text{H}_2/\text{CO} = 10/1$) was performed to determine the overall activity of the catalyst samples. Hydrogenation of CO was carried out at 220°C and 1 atm. A flow rate of $\text{H}_2/\text{CO}/\text{He} = 20/2/8 \text{ cc/min}$ in a fixed-bed flow reactor under differential conditions was used.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The present study was conducted in order to investigate roles of Ru on reduction behaviors of CoRu/TiO_2 catalyst. The characteristics and catalytic properties during CO hydrogenation are summarized in Table 1. It was observed that upon Co loading and Ru promotion, there was no significant change in the BET surface areas suggesting no pore blocking or phase changes in the TiO_2 support. The XRD peaks (not shown) of all calcined samples at 26, 37, 48, 55, 62, 69, 71, 75° (TiO_2 in anatase form) and 27, 36, 42, 57° (TiO_2 in rutile form) were observed. As expected, XRD peaks of Co_3O_4 species were also detected at 36, 46, and 65° after calcination of samples. However, after reduction with or without water vapor added, only diffraction peaks at 37 and 63° corresponding to CoO were observed. Thus, XRD revealed that Ru was well dispersed in the catalyst samples. The

similar trend in Raman spectroscopy was also observed as seen for XRD results. It was found that the TiO_2 support exhibited the Raman bands at 640, 514, and 397 cm^{-1} (anatase form) and 445 cm^{-1} (rutile form). The calcined samples showed Raman bands of the TiO_2 support along with two shoulders at 690 and 480 cm^{-1} , assigned to Co_3O_4 species. Raman spectra for all reduced samples exhibited the similar Raman bands as seen for the calcined ones indicating Co_3O_4 on surface. In order to determine the number of reduced Co metal surface atoms, H_2 chemisorption was performed as seen in **Table 1**. It indicated that water vapor during reduction apparently resulted in both lesser number of reduced Co metal surface atoms and reducibility due to Co-support compound formation (Co-SCF) as reported in our previous works [7, 8]. It should be noted that Ru promotion can result in enhance activities during CO hydrogenation without changing selectivity of products due to increased number of reduced Co metal surface atoms. Roles of the Ru promotion can be discussed further based on the TPR profiles as shown in **Figures 1** (for the unpromoted catalysts) and **2** (for the Ru-promoted catalysts).

It can be observed that Ru can only facilitate the reduction of cobalt oxide species due to the hydrogen spillover effect resulting in lower reduction temperatures. It is known that water vapor as a byproduct of a reduction process can enhance the Co-SCF [7, 8]. Thus, water vapor was also introduced during reduction in order to investigate the roles of Ru promotion as well. As seen from **Figures 1 and 2**, increased amounts of water vapor during reduction had no effect on the reduction behaviors for both unpromoted catalysts and Ru-promoted catalysts indicating no shift of reduction temperatures. In summary, Ru promotion can only facilitate the

reduction of cobalt oxide species, but had no effect on water vapor produced during reduction.

Acknowledgements

We gratefully acknowledge the financial support by the National Research Council of Thailand (NRCT), the Thailand Research Fund (TRF) and Thailand-Japan Technology Transfer Project (TJTTP-JBIC). We would like to thank Prof. James G. Goodwin, Jr. at Clemson University, USA for his advice.

References

1. H.P. Wither, Jr., K.F. Eliezer, J.W. Mechell, *Ind. Eng. Chem. Res.* **29**, 1807 (1990).
2. E. Iglesia, *Appl. Catal. A.* **161**, 59 (1997).
3. R.C. Brady, R.J. Pettie, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 1287 (1981).
4. J.L. Li, G. Jacobs, T. Das, B.H. Davis, *Appl. Catal. A.* **233**, 255 (2002).
5. G. Jacobs, T. Das, Y.Q. Zhang, J.L. Li, G. Racoillet, B.H. Davis, *Appl. Catal. A.* **233**, 263 (2002).
6. J.L. Li, L.G. Xu, R. Keogh, B.H. Davis, *Catal. Lett.* **70**, 127 (2000).
7. B. Jongsomjit, J. Panpranot, J.G. Goodwin, Jr., *J. Catal.* **204**, 98 (2001).
8. B. Jongsomjit, C. Sakdamnusun, J.G. Goodwin, Jr., *Catal. Lett.* **94**, 209 (2004).

Table 1 Characteristics and catalytic properties of samples

List of Figures

Figure 1 TPR profiles of the unpromoted cobalt catalysts

Figure 2 TPR profiles of the Ru-promoted cobalt catalysts

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Table 1: Characteristics and catalytic properties of samples

Samples	BET Surface Area (m ² /g) ^a	Reducibility (%) ^b	Total H ₂ Chemisorption (μmole/g cat.) ^c	Reaction Rate (x10 ² gCH ₂ g cat. h ⁻¹) ^d		CH ₄ Selectivity (%)	
				Initial ^e	Steady-state ^f	Initial	Steady-state
TiO ₂	49	-	-	-	-	-	-
Co/Ti-C	34	78	4.8	25	21	94	96
Co/Ti-RW0	32	74	3.3	23	20	94	94
Co/Ti-RW5	32	72	3.2	23	20	98	98
Co/Ti-RW10	30	68	3.0	23	19	95	96
CoRu/Ti-C	37	87	7.5	37	36	99	98
CoRu/Ti-RW0	37	83	6.7	36	36	98	98
CoRu/Ti-RW5	37	77	5.9	36	35	97	97
CoRu/Ti-RW10	36	75	5.2	36	34	99	99

^a Measurement error is ± 5%

^b Reducibility was measured during TPR at 30-800°C. The reduced samples were recalcined at the original calcination conditions prior to perform TPR.

^c H₂ chemisorption was performed to determine the number of reduced Co surface atoms.

^d CO hydrogenation was carried out at 220°C, 1 atm and H₂/CO/Ar = 20/2/8 cc/min.

^e After 5 min of reaction

^f After 5 h of reaction

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

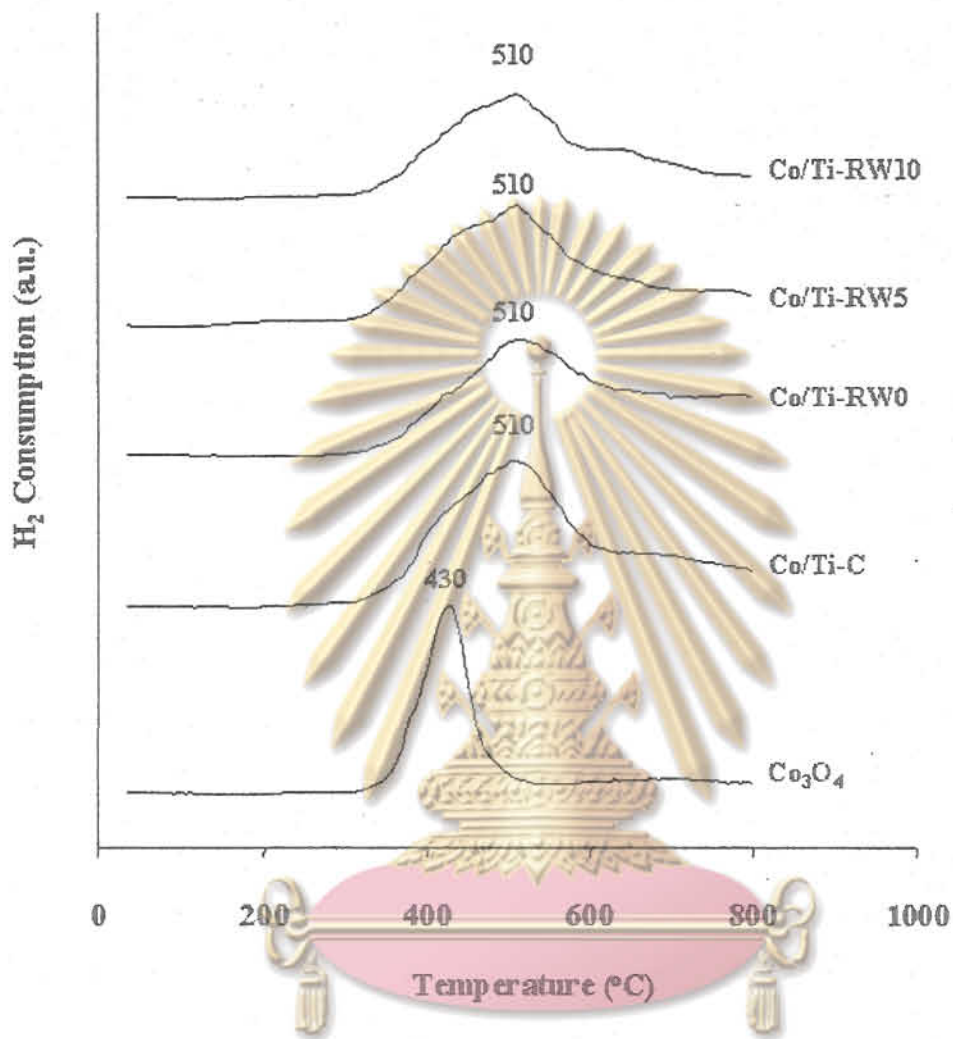


Figure 1 สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

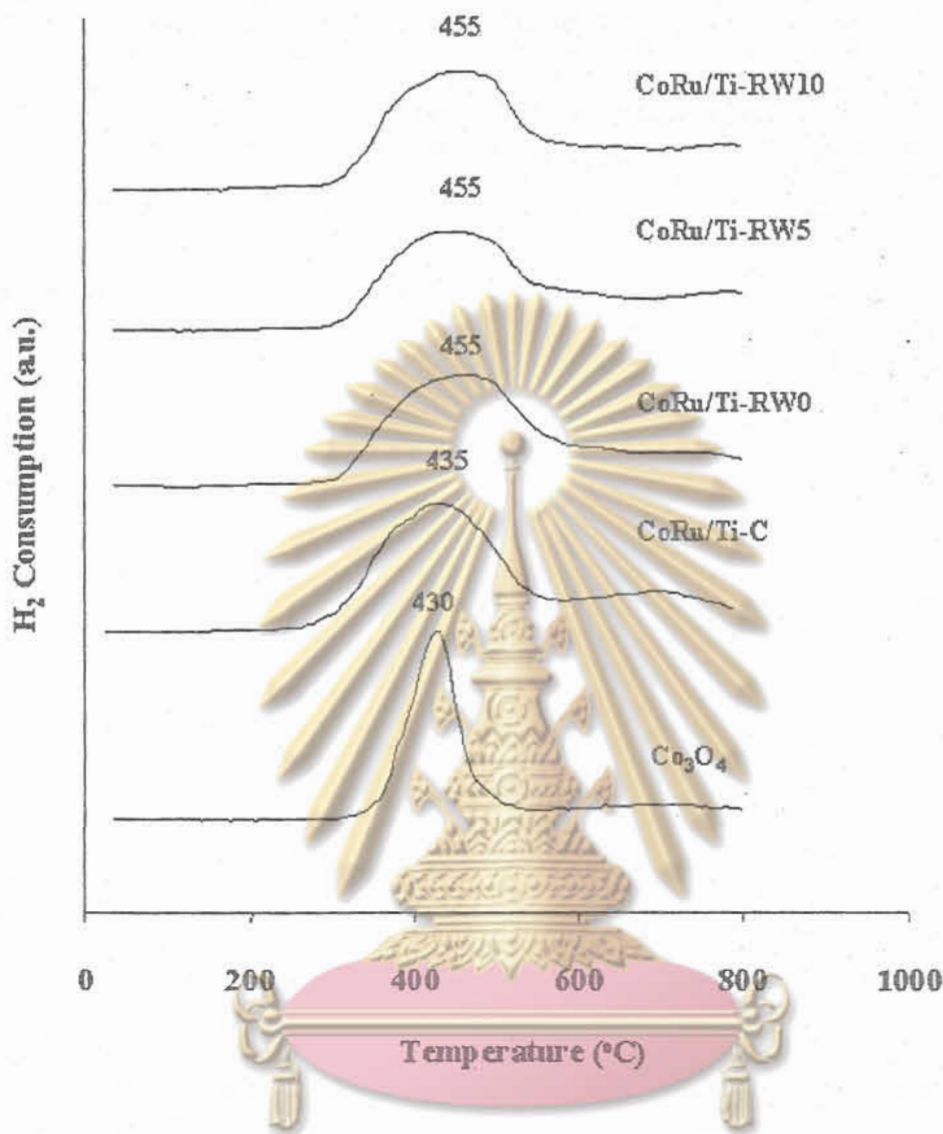


Figure 2

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

แบบประเมินผลรายงานความก้าวหน้า

ชื่อโครงการ..... การสังเคราะห์เชื้อเพลิงดีเซลโดยตรงจากปฏิกิริยาฟิชเชอร์ไทรป

หมายเลขโครงการ..... 73G-CHEM-2548

ชื่อผู้วิจัย..... อ.ดร.บรรเจิด..... จงสมจิตร

วันที่ได้รับ..... 5 ตุลาคม 2548

ความเห็นของผู้อ่าน

ความก้าวหน้าของงานวิจัยจัดอยู่ในขั้น

ก. ดี ข. พอใช้ ค. ควรแก้ไข

สมควรรับรองรายงานความก้าวหน้าหรือไม่

ก. รับรอง ข. ไม่รับรอง

ข้อเสนอแนะต่อผู้วิจัย (ถ้ามี)

ควรจะทำวิจัยต่อในเชิงธุรกิจ โดยมุมมองต้องครอบคลุมถึงความเป็นไปได้ในเชิงองค์รวม

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

แบบประเมินผลรายงานความก้าวหน้า

ชื่อโครงการ.....การสังเคราะห์เชื้อเพลิงดีเซลโดยตรงจากปฏิกิริยาซิซเซอร์ไทยป

หมายเลขโครงการ.....73G-CHEM-2548

ชื่อผู้วิจัย.....อ.ดร.บรรเจิด จงสมจิตร

วันที่ได้รับ.....5 ตุลาคม 2548

ความเห็นของผู้อ่าน

ความก้าวหน้าของงานวิจัยจัดอยู่ในชั้น

ก. ดี ข. พอใช้ ค. ควรแก้ไข

สมควรรับรองรายงานความก้าวหน้าหรือไม่

ก. รับรอง ข. ไม่รับรอง

ข้อเสนอแนะต่อผู้วิจัย (ถ้ามี)

งานวิจัยบรรลุวัตถุประสงค์ และสามารถตีพิมพ์ในวารสารนานาชาติ ได้ถึง 3 เรื่อง

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สำนักบริหารวิสาหกิจ
พ.ศ. 2548
กค. 1/53 1/993

เรียน รองอธิการบดี (ศาสตราจารย์ นายแพทย์สุทิวร จิตต์นิคมภัก) ผ่าน⁽¹⁾ กค. 1/53

- สิ่งที่มาด้วย 1. รายงานฉบับสมบูรณ์ / (ร่าง) รายงานฉบับสมบูรณ์ จำนวน 1 ชุด
- 2. แบบขออนุมัติเบิกเงินอุดหนุนการวิจัยจากเงินงบประมาณแผ่นดิน งวดที่ 3

ตามที่ข้าพเจ้า อาจารย์ ดร.บรรเจิด จงสมจิตร ภาควิชา วิศวกรรมเคมี คณะ วิศวกรรมศาสตร์ ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากเงินงบประมาณแผ่นดิน ประจำปี 2548 เป็นจำนวนเงิน 610,600 บาท (หกแสนหนึ่งหมื่นหกร้อยบาทถ้วน) เพื่อดำเนินโครงการวิจัยเรื่อง "การสังเคราะห์เชื้อเพลิงดีเซลโดยตรงจากปฏิกิริยาฟิชเชอร์โทรป" นั้น

ในการนี้ ผู้วิจัยขอส่งรายงานผลการดำเนินงานทั้งรายงานฉบับสมบูรณ์ / (ร่าง) รายงานฉบับสมบูรณ์ ที่แนบมา (สิ่งที่ส่งมาด้วย 1) ให้คณะ/สภ.คณบดี ศึกษารายรับของผลการดำเนินงาน พร้อมขออนุมัติเบิกเงินงวดที่ 3 เป็นจำนวนเงิน 61,060 บาท (หกหมื่นหนึ่งพันหกสิบบาทถ้วน) (สิ่งที่ส่งมาด้วย 2)

จึงเรียนมาเพื่อโปรดพิจารณาดำเนินการต่อไปด้วย ชักขอบคุงตั้ง

(Signature)

(อาจารย์ ดร.บรรเจิด จงสมจิตร)

16 / ธันวาคม / 2548

(Signature)

รศ.ดร.สุวิทย์ ศรีไพรมงคล

หัวหน้าโครงการวิจัย

รองคณบดีฝ่ายวิจัย

ความเห็นของคณบดี/รองคณบดี/ผู้อำนวยการ/รองผู้อำนวยการ/สถาบัน/วิทยาลัย

ได้พิจารณาผลการดำเนินงานแล้ว เห็นสมควร

- [/] รับรองและขอเบิกเงินงวดที่ 3 เป็นจำนวนเงิน 61,060 บาท (หกหมื่นหนึ่งพันหกสิบบาทถ้วน)
- [/] อยู่ระหว่างดำเนินการรับรองพร้อมขอเบิกเงินงวดที่ 3 เป็นจำนวนเงิน 61,060 บาท (หกหมื่นหนึ่งพันหกสิบบาทถ้วน) โดยจะส่งผลการประเมินภายในวันที่.....
- [] ไม่รับรอง

เหตุผล

สถาบันวิทยบริการ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

เรียน อ.ดร.บรรเจิด จงสมจิตร
รองคณบดีฝ่ายวิจัย
คณบดีคณะวิศวกรรมศาสตร์
คณบดีวิทยาลัย 1/53
เพื่อรับทราบการเบิกเงินงวดที่ 3 นี้

(Signature)
รศ. ชัยยศ เชมะโยธิน
รองคณบดีฝ่ายบริหาร
รักษาการคณบดี
22 / ธันวาคม / 2548

รศ.ดร.สุวิทย์
16/12/48

หมายเหตุ: (1) เสนอเรื่องผ่านหน่วยงานต้นสังกัดระดับคณะ/สถาบัน

แบบขอส่งรายงานผลการดำเนินงานและขอเบิกเงินงวด

(Signature)
2548



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย