ณัฐวุฒิ โอสระคู : อิทธิพลของตัวรองรับและตัวเสริมการรีดักชันบนกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์สำหรับการสังเคราะห์แบบฟิชเชอร์-โทรปช์ (INFLUENCE OF SUPPORT AND REDUCTION PROMOTER ON ACTIVITY OF COBALT CATALYSTS FOR FISCHER-TROPSCH SYNTHESIS) อาจารย์ที่ปรึกษา : รองศาสตราจารย์ ดร.จตุพร วิทยาคุณ, 180 หน้า

วิทยานิพนธ์นี้ศึกษาเกี่ยวกับการดัดแปรโลหะพาลเลเดียม-โคบอลต์รองรับบนซิลิกาและเอสบีเอ-15 ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์แบบฟิชเชอร์-โทรปช์เพื่อปรับปรุงความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาและเพิ่มการเลือกเกิดสารผลิตภัณฑ์ที่อยู่ในช่วงแก๊สโซลีน (C_5–C_9) งานนี้เริ่มต้นด้วยการเปรียบเทียบสมบัติทางกายภาพและเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับบนซิลิกา (ด้วยปริมาณ 10% โดยน้ำหนัก) ซึ่งเตรียมโดยการทำให้เอิบชุ่ม (10Co-IP) และการตกตะกอนโดยการก่อไมเซลล์แบบผันกลับ (10Co-RM) หลังจากนั้นเติมพาลเลเดียมบนตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ที่เตรียมไว้ทั้งสองแบบเพื่อเป็นตัวเสริม (ด้วยปริมาณพาลเลเดียม 0.2% และ 1% โดยน้ำหนัก) เพื่อที่จะศึกษาอิทธิพลที่เกิดขึ้นต่อตัวเร่งปฏิกิริยา 10Co-IP และ 10Co-RM จากนั้นนำไปทดสอบการเร่งปฏิกิริยาการสังเคราะห์แบบฟิชเชอร์-โทรปช์ที่อุณหภูมิ 230 องศาเซลเซียส และความดัน 5 บาร์ ด้วยอัตราส่วนของไฮโดรเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์เป็นสองต่อหนึ่ง

ขนาดผลึกของโคบอลต์ออกไซด์ (Co_3O_4) ที่เตรียมจากการทำให้เอิบชุ่มมีขนาดใหญ่กว่าขนาดผลึกจากการเตรียมแบบการตกตะกอนแบบการก่อไมเซลล์แบบผันกลับ ซึ่งส่งผลให้การเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ที่ต้องการที่สูงกว่าและเกิดมีเทนและพาราฟิน (C_2–C_4) ต่ำกว่า ยิ่งไปกว่านั้นการเติมพาลเลเดียมในปริมาณ 0.2% โดยน้ำหนักบน 10Co-IP และ 10Co-RM เสริมความสามารถในการเกิดรีดักชันของโคบอลต์ออกไซด์ และการเร่งปฏิกิริยาการสังเคราะห์แบบฟิชเชอร์-โทรปช์และเสริมการเลือกเกิดของพาราฟิน ในทางกลับกันการเติมพาลเลเดียมด้วยปริมาณ 1% โดยน้ำหนักส่งผลให้เพิ่มการเกิดมีเทนแต่ลดการแปลงผันของคาร์บอนมอนอกไซด์ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมคือ 0.2Pd-10Co-IP ซึ่งให้การแปลงผันของคาร์บอนมอนอกไซด์ที่สูงและให้เศษส่วนโมลของสารพาราฟินที่สูงในช่วงแก๊สโซลีน (C_5–C_9)

เพื่อที่จะปรับปรุงความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาการสังเคราะห์แบบฟิชเชอร์-โทรปช์และการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ในช่วงแก๊สโซลีน ส่วนต่อมาคือการศึกษาอิทธิพลของรูปร่างตัวรองรับและการเสริมด้วยพาลเลเดียม (ด้วยปริมาณ 0.2% โดยน้ำหนัก) ที่เตรียมด้วยการทำให้เอิบชุ่มร่วมต่อสมบัติทางกายภาพและเคมีของโคบอลต์รองรับบนเอสบีเอ-15 และเอสบีเอ-15 (M) โดยเอสบีเอ-15 (M) ที่ได้จากการสังเคราะห์แบบไฮโดรเทอร์มัลที่มีการเติมเดคเคนมีขนาดอนุภาคที่เล็กกว่าเอส

บีเอ-15 มีขนาดรูพรุนใหญ่กว่า และมีความยาวของท่อสั้นกว่า ทำให้เพิ่มการกระจายตัวของโคบอลต์ออกไซด์ สะดวกต่อการแพร่ของสารตั้งต้นและช่วยให้ปฏิกิริยาการสังเคราะห์แบบฟิชเชอร์-โทรปช์เกิดได้ดีขึ้นบน 10Co/SBA-15(M) ให้ค่าการแปลงผันของคาร์บอนมอนอกไซด์และไฮโดรเจนสูงสุด และให้ผลผลิตของแก๊สโซลีน (C_5–C_9) ที่สูงกว่า การเติมของพาลเลเดียมเพิ่มการรีดักชันของโคบอลต์ออกไซด์แต่ทำให้เกิดการผลิตมีเทนและพาราฟิน (C_2–C_4) มากกว่า

เพื่อที่จะเพิ่มผลผลิตและการเลือกเกิดสารในช่วงแก๊สโซลีนให้มากขึ้นอีก ได้ศึกษาผลการของการเร่งปฏิกิริยาร่วมของพาลเลเดียมและโคบอลต์บนตัวรองรับบนเอสบีเอ-15 ซึ่งเตรียมโดยการทำให้เอิบชุ่มร่วม (0.2Pd-10Co-CIP) และการทำให้เอิบชุ่มตามลำดับ (0.2Pd-10Co-SIP) ขนาดผลึกของโคบอลต์ออกไซด์ใน 0.2Pd-10Co-SIP มีขนาดเล็กกว่า ทำให้การลดลงของขนาดรูพรุนและพื้นที่ผิวของเอสบีเอ-15 น้อยกว่าและมีอุณหภูมิของการรีดักชันที่สูงกว่า 0.2Pd-10Co-CIP ในการทดสอบปฏิกิริยาการสังเคราะห์แบบฟิชเชอร์-โทรปช์ 0.2Pd-10Co-SIP มีค่าการแปลงผันของคาร์บอนมอนอกไซด์และไฮโดรเจนที่สูงกว่า มากไปกว่านั้นผลผลิตและการเลือกเกิดสารผลิตภัณฑ์ (C_5–C_9)มากที่สุด ได้จากกลยุทธ์การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2Pd-10Co-SIP

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

สาขาวิชาเคมี ลายมือชื่อนักศึกษา_____

ปีการศึกษา 2557 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา_____

NATTAWUT OSAKOO : INFLUENCE OF SUPPORT AND REDUCTION PROMOTER ON ACTIVITY OF COBALT CATALYSTS FOR FISCHER-TROPSCH SYNTHESIS. THESIS ADVISOR : ASSOC. PROF. JATUPORN WITTAYAKUN, Ph.D. 180 PP.

SUPPORT/PROMOTER/PALLADIUM/COBALT/FISCHER-TROPSCH

This thesis involves modification of Pd-Co supported on silica and SBA-15 as catalysts for Fischer-Tropsch synthesis to improve catalytic activity and selectivity in the gasoline range (C_5–C_9). This work began with a comparison of the physicochemical properties of silica-supported cobalt catalysts (with 10 wt% Co) prepared by impregnation (10Co-IP) and precipitation using a reverse micelle technique (10Co-RM). Then, Pd was added as a promoter (0.2 wt% and 1.0 wt%) to influence the properties of 10Co-IP and 10Co-RM. The reactivity during Fischer-Tropsch synthesis (FTS) was studied at 230 °C, 5 bar with $H_2/CO = 2$.

The crystal size of Co_3O_4 in 10Co-IP was larger than that in 10Co-RM. The 10Co-IP in Co metallic form was mainly hcp phase but the 10Co-RM was mixed hcp and fcc phase. The presence of mainly hcp phase in Co could contribute to lower selectivity to methane and C_2–C_4 paraffin products and higher selectivity to C_5–C_9 in 10Co-IP. The addition of 0.2 wt% Pd to 10Co-IP and 10Co-RM enhanced the cobalt reducibility, FTS activity and paraffin selectivity. On the other hand, the addition of 1.0 wt% Pd resulted in increased methane formation but lower CO conversion. The most suitable catalyst was 0.2Pd-10Co-IP, which gave high CO conversions and mole fraction of paraffins in the gasoline range (C_5–C_9).

To further improve the FT activity and gasoline selectivity, the influence of support morphology and Pd promoter prepared by co-impregnation on the physicochemical properties and catalytic performance of Co/SBA-15 and SBA-15(M) were investigated. The SBA-15(M) from a hydrothermal synthesis with decane addition had smaller particle size, larger pore size and shorter cavity length, which enhanced the dispersion of cobalt oxides, eased diffusion of reactants and improved the FTS performance. 10Co/SBA-15(M) provided the highest and most steady conversions of CO and H_2 with the higher yield of C_5–C_9 products. The addition of Pd enhanced the reduction of cobalt oxides but produced more methane and light paraffins.

To enhance yield and selectivity in gasoline, catalytic performance of bimetallic Pd-Co/SBA-15 prepared by co-impregnation (0.2Pd-10Co-CIP) and sequential impregnation (0.2Pd-10Co-SIP) was studied. The cobalt oxides in 0.2Pd-10Co-SIP had smaller crystal size, leading to less decrease in pore size and surface area of SBA-15 as well as higher reduction temperature, than those in 0.2Pd-10Co-CIP. In FTS testing, 0.2Pd-10Co-SIP had higher CO and H_2 conversions. In addition, the highest yield and selectivity of C_5-C_9 products was obtained by the preparation strategy with 0.2Pd-10Co-SIP.

School of Chemistry Student's Signature_____

Academic Year 2014 Advisor's Signature_____