



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการการศึกษาผลของตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมของแลนทาเนียและเซอร์โคเนียต่อลักษณะและความว่องไวในเชิงปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์สำหรับปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์

โดย

อาจารย์สร้อยพัทธา สร้อยสุวรรณ

๓๑ สิงหาคม ๒๕๕๓

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการการศึกษาผลของตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมของแลน
ทาเนียและเซอร์โคเนียต่อลักษณะและความว่องไวในเชิงปฏิกิริยาของตัวเร่ง
ปฏิกิริยาโคบอลต์สำหรับปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์

อาจารย์สร้อยพัทธา สร้อยสุวรรณ
คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา

สนับสนุนโดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกว.ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

Abstract

Project Code : MGR4980191

Project Title : Effect of $\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ Mixed Oxide Supports on Characteristics and Catalytic Activity of Cobalt Catalyst for CO Hydrogenation

Investigator : Dr. Soipatta Soisuwan

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Burapha University

E-mail Address : soipatta@buu.ac.th

Project Period : 1 July 2006 – 1 July 2008

The effect of lanthana-modified zirconia support (10 mol% La), prepared by three different methods i.e. co-precipitation, impregnation and mechanically mixing, on cobalt catalyst characteristics and catalytic activity for CO hydrogenation (CO:H_2 at 1:9) was investigated at atmospheric pressure. Although the lanthana-modified zirconia supported cobalt catalysts possessed surface areas on the narrow range of 40-50 m^2/g , the CO adsorption results revealed the highest active metal dispersion over lanthana-modified zirconia supported cobalt catalyst derived from mechanically mixing method (26.47×10^{18} molecules/ g catalyst) compared to the cobalt particles/clusters on La-modified supports derived from other ways. This could be ascribed by the lowest reduction temperature (maximum at 330°C) and highest reducibility (45%) arising from significant interaction of the support and cobalt lanthanum compound particles/clusters. The catalytic activities of all catalysts were correspondence to the CO chemisorption results. However, the most active catalyst was deactivated within 6-h CO hydrogenation testing.

Keywords: ZrO_2 , La_2O_3 , mixed oxide support, cobalt catalyst, CO hydrogenation

กิตติกรรมประกาศ

ผู้จัดทำโครงการขอขอบพระคุณผู้ซึ่งให้ความอนุเคราะห์แหล่งเงินทุนสำหรับการทำงานวิจัยในครั้งนี้ คือ สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย ตามสัญญาเลขที่ MRG4980191 เรื่อง โครงการการศึกษาผลของตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมของแลนทาเนียแลเซอร์โคเนีย ต่อลักษณะและความว่องไวในเชิงปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์สำหรับปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ และขอกราบขอบพระคุณคณาจารย์ผู้ประสิทธิ์วิชาให้วิชาความรู้ด้านตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ศาสตราจารย์ ดร. ปิยะสาร ประเสริฐธรรม, รศ. ดร. ธารธร มงคลศรี, ผศ. ดร. จุงใจ บั๊น ประณต และ รศ.ดร. บรรเจิด จงสมจิตร และหัวหน้างานผู้ให้การสนับสนุนการทำวิจัยในด้านต่างๆ ได้แก่ ผศ. ดร. วิโรจน์ เรืองประเทืองสุข คณบดีคณะวิศวกรรมศาสตร์ และลูกศิษย์ ที่มีความขยันขันแข็งในการทำงานวิจัย ซึ่งมีจำนวนรวมทั้งสิ้น 3 รุ่น ที่ได้ร่วมมือกับอาจารย์ทำงานนี้จนสำเร็จ

สารบัญ

1.	บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ก
2.	กิตติกรรมประกาศ	ข
3.	บทนำ	1
4.	วัตถุประสงค์	3
5.	วิธีการทดลอง	4
6.	ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง	7
7.	สรุปผลการทดลอง	36
8.	Output จากโครงการวิจัยที่ได้รับทุนจาก สกว.	37
9.	บรรณานุกรม	38
10.	ผลงานที่ส่งไปตีพิมพ์ Catalysis Letter	40

บทนำ

พลังงานคือปัจจัยสำคัญในการพัฒนาประเทศ แหล่งพลังงานตามธรรมชาติ อันได้แก่น้ำมันดิบและก๊าซธรรมชาติเป็นทรัพยากรแบบไม่ยั่งยืน เมื่อใช้หมดไม่สามารถผลิตทดแทนทันที เนื่องจากน้ำมันดิบและก๊าซธรรมชาติเกิดจากการทับถมและเปลี่ยนแปลงของอินทรีย์สารที่ความดันและอุณหภูมิใต้ผิวโลก โดยใช้ระยะเวลาหลายล้านปี ในปัจจุบันอัตราการใช้พลังงานสูงขึ้นอย่างรวดเร็วและมีแนวโน้มใช้ทรัพยากรให้หมดไปในอนาคต การวิจัยและศึกษาพลังงานทดแทน อาทิเช่น การผลิตไฮโดรเจนจากเซลล์เชื้อเพลิง สามารถพัฒนาเป็นแหล่งผลิตพลังงานสำคัญ แต่ทั้งนี้ กรรมวิธีการขนส่งและการประยุกต์ใช้งานยังต้องมีการพัฒนา เนื่องจากก๊าซไฮโดรเจนมีความหนาแน่นต่ำและว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาการเผาไหม้สูง การผลิตน้ำมันเชื้อเพลิงโดยวิธีการสังเคราะห์แบบฟิชเชอร์และโทรปส์ (Fischer-Tropsch synthesis) คือกระบวนการผลิตไฮโดรคาร์บอนสายตรง และสารประกอบออกซิเจนเนตที่เริ่มจากคาร์บอนมอนอกไซด์และไฮโดรเจนซึ่งสามารถผลิตได้จากก๊าซธรรมชาติและถ่านหิน [1-2] เนื่องจากสารตั้งต้นดังกล่าวผลิตภัณฑ์จากกระบวนการนี้จึงเป็นเชื้อเพลิงที่สะอาด (Clean Fuel) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้สำหรับปฏิกิริยานี้ ได้แก่ เหล็ก (Fe) , โคบอลต์ (Co), นิกเกิล (Ni), และรูเทเนียม (Ru) โดยเฉพาะโคบอลต์มีความว่องไวในเชิงปฏิกิริยาสูง ผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่เลือกเกิดไฮโดรคาร์บอนหนัก(C₅+) เกิดปฏิกิริยา water gas shift น้อย เปรียบเทียบกับเหล็ก เมื่อใช้สารตั้งต้นที่มีอัตราส่วนของไฮโดรเจนสูง และโคบอลต์มีราคาถูกกว่าโลหะมีตระกูล เช่น รูเทเนียม [1-3] นอกจากนี้ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ส่งผลต่อความว่องไวในเชิงปฏิกิริยา (Catalytic activity) ตัว

รองรับตัวเร่งปฏิกิริยามีความสำคัญต่อความว่องไวในเชิงปฏิกิริยาเช่นกัน ตัวรองรับที่นิยมใช้ ได้แก่ อะลูมินา (Al_2O_3) และซิลิกา (SiO_2) อะลูมินาเป็นตัวรองรับที่ได้รับความนิยม เนื่องจาก คุณสมบัติเชิงกล แต่การใช้ตัวรองรับอะลูมินามีข้อจำกัดในการรีดิวซ์ เนื่องจาก การเกิด ปฏิกิริยาระหว่างแรงกระทำอย่างรุนแรงระหว่างตัวรองรับและโคบอลต์ออกไซด์ (Strong interaction between support and cobalt oxide) โคบอลต์ที่เกิดปฏิกิริยาเช่นนี้ ไม่สามารถใช้เป็นตัวเร่ง ปฏิกิริยา (Inactive) [4-6] ตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาซิลิกาเป็นที่นิยม เนื่องจากแรงกระทำระหว่าง โคบอลต์ออกไซด์และซิลิกาไม่ปรากฏชัดเจน ส่งผลดีต่อการรีดิวซ์ของโคบอลต์ออกไซด์เป็นโลหะ โคบอลต์ แต่ทั้งนี้การรีดิวซ์ที่อุณหภูมิสูง ส่งผลให้เกิดการรวมตัวของโลหะโคบอลต์ (Sintering) และลดจำนวนของตัวเร่งปฏิกิริยา (Active sites) [7] ในปัจจุบันไททาเนีย (TiO_2) และเซอร์โคเนีย (ZrO_2) เริ่มมีบทบาทใช้เป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา การใช้ไททาเนียเป็นตัวรองรับตัวเร่ง ปฏิกิริยา ส่งผลให้เกิดสารประกอบโคบอลต์ไททาเนต (Cobalt Titanate) [8] และลดจำนวนของ ตัวเร่งปฏิกิริยา เซอร์โคเนียหรือเซอร์โคเนียออกไซด์นั้น นิยมใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับ ปฏิกิริยาการผลิตไฮโดรเจนจากคาร์บอนมอนอกไซด์และไฮโดรเจน [9-11] เซอร์โคเนียถูก นำมาใช้เป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาไม่นานมานี้ เนื่องจากเซอร์โคเนียมีความเสถียรทางเคมีสูง ที่ผิวมีคุณสมบัติกรดและเบสอ่อน สามารถเป็นได้ทั้งตัวรีดิวซ์และตัวออกซิไดซ์ มีความทนทาน ในสภาวะที่รุนแรง [12] ผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่เลือกเกิดไฮโดรคาร์บอนสายยาว (C_{5+}) และเพิ่ม ความสามารถในการรีดิวซ์ของโคบอลต์ออกไซด์เมื่อใช้เป็นตัวโปรโมต [13-18] เนื่องจาก เซอร์โคเนียมีหลายสถานะ ได้แก่ Amorphous, Monoclinic, Tetragonal, และ Cubic โครงสร้าง

ของแต่ละสถานะแตกต่างกันและให้พื้นที่ผิวแตกต่างกัน Amorphous และ Tetragonal ที่สังเคราะห์จากวิธีการโซลโวเทอร์มอล (Solvothermal Method) ให้พื้นที่ผิวสูงถึง (200-300 cm^2/g) [19] แต่ทั้งนี้จากการรายงานพบว่า เซอร์โคเนียเกิดสารประกอบกับโคบอลต์ออกไซด์ และลดความสามารถในการถุกิริตวซ์ [13-14] อย่างไรก็ตามการปรับปรุงผิวของเซอร์โคเนียโดยการเติมโลหะตัวที่สอง เช่น ซิลิกา (Si), ยิเทียม (Y) และ อลูมินา (Al) ให้ผลในเชิงบวก [20] โดยสัมพันธ์กับชนิดของธาตุตัวที่สอง การเติมอลูมินาลงในเซอร์โคเนียปริมาณ 2% โดยโมล ช่วยปรับปรุงความสามารถในการถุกิริตวซ์เป็นโลหะโคบอลต์ และเพิ่มการกระจายตัวของโลหะโคบอลต์ งานวิจัยที่จะทำต่อไปนี้มุ่งเน้นเพื่อการพัฒนาตัวรองรับเซอร์โคเนียโดยการเติมโลหะตัวที่สองในปริมาณที่เหมาะสม ซึ่งในงานวิจัยนี้จะใช้ ธาตุแลนทานัม เนื่องจากมีรายงานผลเชิงบวกของการใช้ธาตุแลนทานัม [21-26] ซึ่งใช้ปฏิกิริยาทดสอบ (Probe Reaction) คือ ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ เพื่อศึกษาความว่องไวในเชิงปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา และใช้เป็นข้อมูลในการประยุกต์ใช้สำหรับปฏิกิริยาฟิชเชอร์และโทรปส์ (Fischer-Tropsch Reaction)

วัตถุประสงค์

1. เพื่อศึกษาคุณลักษณะและคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับออกไซด์ผสมแลนทานียมออกไซด์และเซอร์โคเนียออกไซด์
2. เพื่อศึกษาความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับออกไซด์ผสมแลนทานียมออกไซด์และเซอร์โคเนียออกไซด์

วิธีทำการทดลอง

1. สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา Co/ZrO_2 เปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Co/La-modified ZrO}_2$ ที่ตัวรองรับ เตรียมโดยวิธีการ 1) วิธีการตกตะกอนร่วม 2) วิธีการเคลือบฝัง และ 3) วิธีการผสมเชิงกล ดังตารางข้อมูลต่อไปนี้

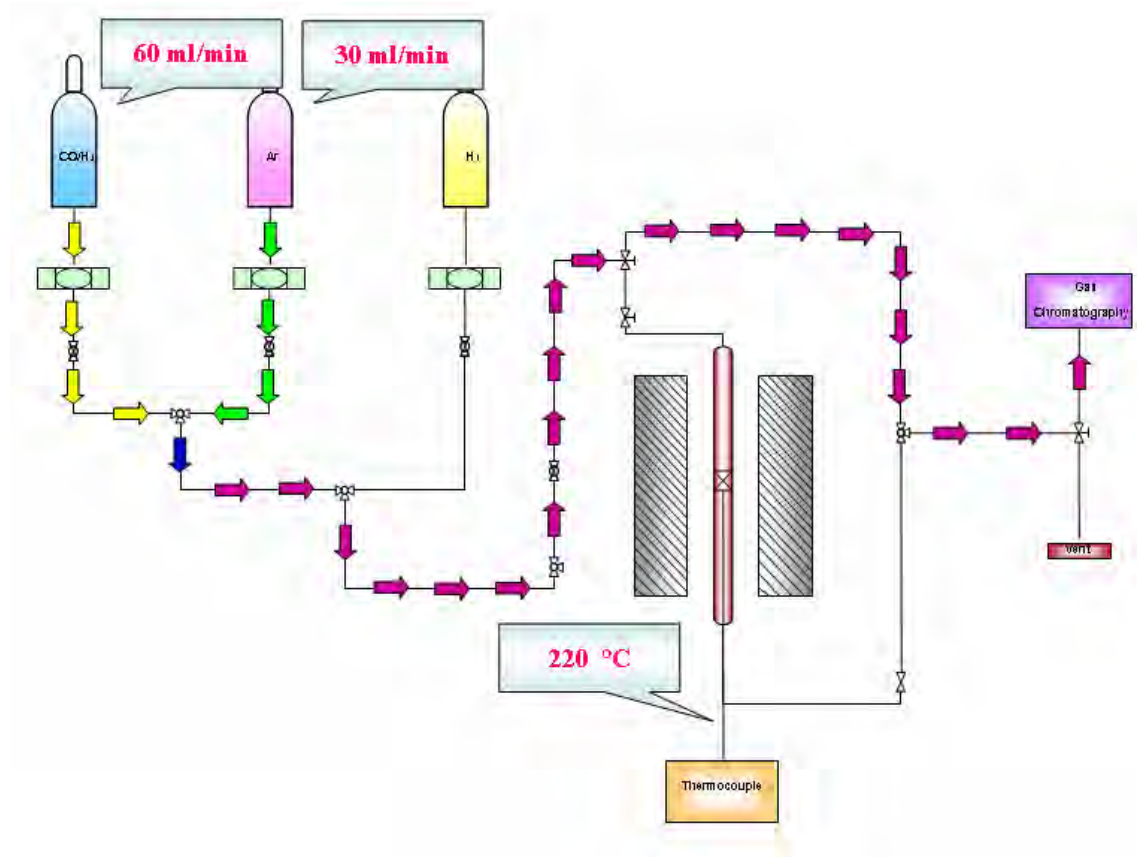
ตารางที่ 1 การเรียกชื่อตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Co/La-modified ZrO}_2$ ที่อัตราส่วนของ La 10, 25, 50 และ 75 โดยโมล ด้วยวิธีการต่างกัน

ตัวรองรับจาก วิธีการตกตะกอน	ตัวรองรับจาก วิธีการเคลือบฝัง	ตัวรองรับจาก วิธีการผสมทางกล
10Co/P10La ₂ O ₃ -ZrO ₂	10Co/I10La ₂ O ₃ -ZrO ₂	10Co/M10La ₂ O ₃ -ZrO ₂
10Co/P25La ₂ O ₃ -ZrO ₂	10Co/I25La ₂ O ₃ -ZrO ₂	10Co/M25La ₂ O ₃ -ZrO ₂
10Co/P50La ₂ O ₃ -ZrO ₂	10Co/I50La ₂ O ₃ -ZrO ₂	10Co/M50La ₂ O ₃ -ZrO ₂
10Co/P75La ₂ O ₃ -ZrO ₂	-	-

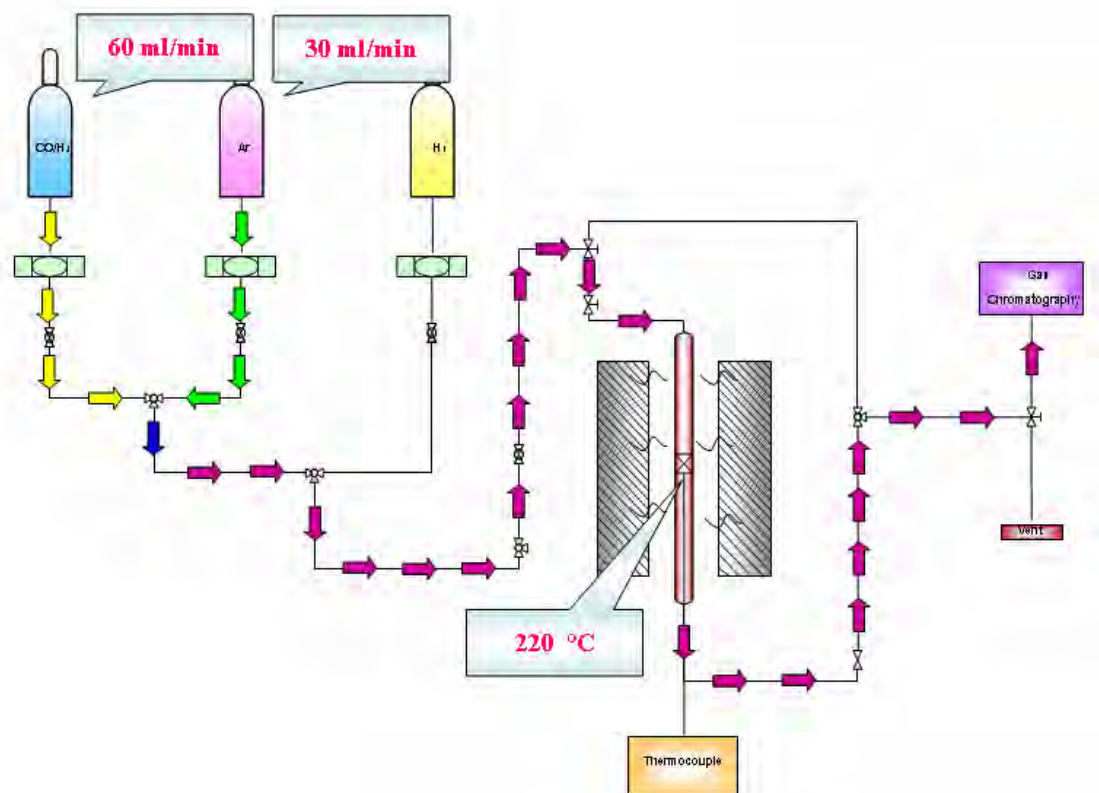
ทั้งนี้มีการเตรียม $\text{Co/La}_2\text{O}_3$ เพื่อใช้เปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Co/La-modified ZrO}_2$

2. ทดสอบคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา
 - 2.1 การหาพื้นที่ผิวโดยดูดซับทางกายภาพด้วยแก๊สไนโตรเจน และคำนวณโดยวิธีการของ BET (Brunauer Emmitt and Teller)
 - 2.2 การหาโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction)
 - 2.3 การศึกษาพฤติกรรมการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแก๊สไฮโดรเจน
 - 2.4 การหาตำแหน่งการเกิดปฏิกิริยาด้วยวิธีการดูดซับทางเคมีของแก๊สไฮโดรเจน
 - 2.5 การศึกษาขนาดของอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยเครื่อง Scanning Electron Microscopy (SEM) และเครื่อง Transmission Electron Microscopy (TEM)

3. การศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่อัตราส่วนของ $\text{CO}:\text{H}_2 = 1:9$ ที่อัตราการไหลของ $\text{CO}/\text{H}_2/\text{Ar}$ เท่ากับ $4/36/20 \text{ cm}^3/\text{min}$ ก่อนการทดสอบปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 220°C ความดัน 1 บรรยากาศ ตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกรีดิวซ์ที่อุณหภูมิ 350°C



รูปที่ ว.1 การทดสอบปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ไฮโดรจิเนชัน วิธีการวัดปริมาณ CO input



รูปที่ ว.2 การทดสอบปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ไฮโดรจิเนชัน วิธีการวัดปริมาณ CO output

CO Hydrogenation Testing



CO hydrogenation Line

TCD & FID Gas Chromatography



รูปที่ ว.3 เครื่องมือที่ใช้ในการทดสอบปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ไฮโดรจิเนชัน

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

การทดสอบการหาพื้นที่ผิวตามทฤษฎีของบีอีที

การทดสอบการหาพื้นที่ผิวตามทฤษฎีของบีอีที เป็นการศึกษาลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาทางกายภาพ โดยแสดงทั้งปริมาณพื้นที่ผิวของตัวรองรับและพื้นที่ผิวของโลหะที่อยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนออกไซด์ผสมเซอร์โคเนียมออกไซด์และแลนทาเนียมออกไซด์ แสดงดังตารางที่ 2

ตารางที่ 2 แสดงการทดสอบการหาพื้นที่ผิวตามทฤษฎีของบีอีที

ตัวอย่าง	โครงสร้างของผลึก		พื้นที่ผิว (m^2/g)
	ZrO ₂	La ₂ O ₃	
10Co/ZrO ₂	T,M	A	40
10Co/ La ₂ O ₃	-	A	5
10Co/P10La ₂ O ₃ -ZrO ₂	T,M	A	48
10Co/P25La ₂ O ₃ -ZrO ₂	A	A	28
10Co/P50La ₂ O ₃ -ZrO ₂	A	A	6
10Co/P75La ₂ O ₃ -ZrO ₂	A	A	6
10Co/I10 La ₂ O ₃ -ZrO ₂	T	A	51
10Co/I25 La ₂ O ₃ -ZrO ₂	T	A	29
10Co/I50 La ₂ O ₃ -ZrO ₂	T	A	23
10Co/M10 La ₂ O ₃ -ZrO ₂	T,M	A	46
10Co/M25 La ₂ O ₃ -ZrO ₂	T,M	A	38
10Co/M50 La ₂ O ₃ -ZrO ₂	T,M	A	14

T: Tetragonal, M: Monoclinic, A: Amorphous

จากตารางที่ 2 แสดงพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนออกไซด์ผสมเซอร์โคเนียมออกไซด์และแลนทาเนียมออกไซด์ เมื่อพิจารณาตามวิธีการเตรียมตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งแบ่งออกเป็น 3 วิธี ดังต่อไปนี้ การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม ความเข้มข้นของแลนทาเนียมไอออน (La^{3+}) ที่ปริมาณ 10%, 25%, 50% และ 75 % โดยโมล พบว่าความเข้มข้นของ La^{3+} ที่ปริมาณ 10% โดยโมล มีค่าพื้นที่ผิว (Surface Area) เท่ากับ $48 \text{ (m}^2/\text{g)}$ ซึ่งเป็นค่าพื้นที่ผิวมากที่สุด สำหรับการเตรียมด้วยวิธีนี้ เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ La^{3+} ลงในตัวเร่งปฏิกิริยา สังเกตเห็นว่า ค่าพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าลดลง แสดงดังตารางที่ 2

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการเคลือบฝัง ที่ความเข้มข้นของแลนทาเนียมไอออน (La^{3+}) ปริมาณ 10%, 25% และ 50 % โดยโมล พบว่า ความเข้มข้นของ La^{3+} ที่ปริมาณ 10 % โดยโมล มีค่าพื้นที่ผิว เท่ากับ $51 \text{ (m}^2/\text{g)}$ ซึ่งเป็นค่าพื้นที่ผิวมากที่สุด สำหรับการเตรียมด้วยวิธีอิมเพอร์เนชัน และเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ La^{3+} สังเกตเห็นว่า ค่าพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าลดลง แสดงดังตารางที่ 2 ซึ่งสอดคล้องกับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม ที่กล่าวมาข้างต้น

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการผสมเชิงกล ความเข้มข้นของแลนทาเนียมไอออน (La^{3+}) ที่ปริมาณ 10%, 25% และ 50 % โดยโมล พบว่า ความเข้มข้นของ La^{3+} ที่ปริมาณ 10 % โดยโมล มีค่าพื้นที่ผิว เท่ากับ $46 \text{ (m}^2/\text{g)}$ ซึ่งเป็นค่าพื้นที่ผิวมากที่สุด สำหรับการเตรียมด้วยวิธีผสมเชิงกล และเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ La^{3+} สังเกตเห็นว่า ค่าพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าลดลง แสดงดังตารางที่ 2 ซึ่งสอดคล้องกับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 2 วิธี ที่กล่าวมาข้างต้น

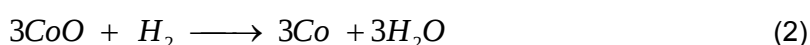
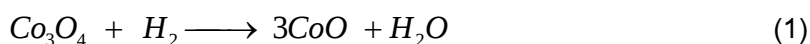
ค่าพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนออกไซด์ผสมเซอร์โคเนียมออกไซด์และแลนทาเนียมออกไซด์ เมื่อพิจารณาตามวิธีการเตรียมตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา ทั้ง 3 วิธี พบว่าค่าพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามีความสอดคล้องกัน พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ที่ความเข้มข้นของ La^{3+} 10 % โดยโมล มีค่าพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามากกว่าพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีเซอร์โคเนียมออกไซด์เป็นตัวรองรับ ในทางตรงกันข้าม เมื่อความเข้มข้นของ La^{3+} มีปริมาณ

มากกว่า 10 % โดยโมล ค่าพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง แสดงว่า การเติมแลนทาเนียมในปริมาณน้อยกว่า 10% โดยโมล สามารถปรับปรุงโครงสร้างของตัวรองรับ แต่การเตรียมที่แลนทาเนียม มีปริมาณมากกว่า 10% โดยโมล พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าลดลง เนื่องจากมีปริมาณแลนทาเนียมไฮดรอกไซด์เพิ่มขึ้น สอดคล้องกับพื้นที่ผิวของ $\text{Co/La}_2\text{O}_3$

เมื่อพิจารณาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 ชนิด พบว่า การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีอิมเพรคเนชัน และการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการผสมเชิงกลมีค่าพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาสูงใกล้เคียงกัน ส่วนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมจะให้ค่าพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาน้อยกว่าการเตรียมด้วยวิธีที่กล่าวมาแล้วข้างต้นอย่างเห็นได้ชัดเจน

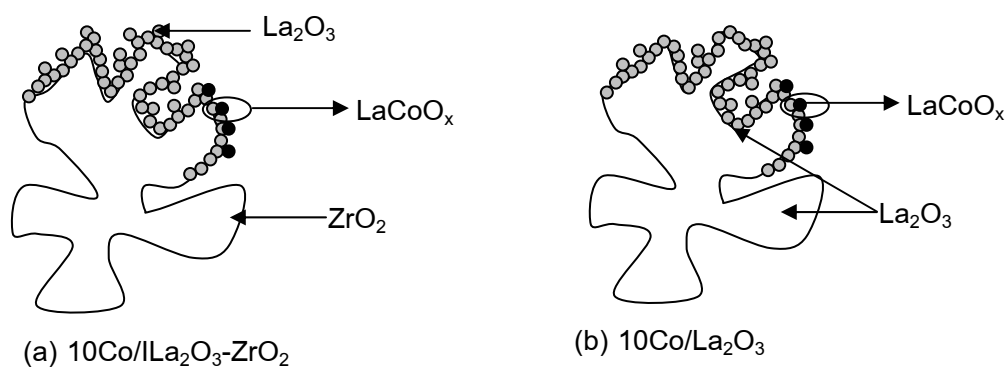
การหาตำแหน่งการเกิดปฏิกิริยาด้วยการดูดซับทางเคมีของแก๊สไฮโดรเจน

การทดสอบหาปริมาณโลหะโดยวิธีการดูดซับด้วยแก๊สไฮโดรเจน (H_2 Chemisorption) เป็นการทดสอบหาปริมาณโลหะ ซึ่งการเปลี่ยนรูปของโคบอลต์ออกไซด์ให้อยู่ในรูปของโลหะโคบอลต์ สามารถสังเกตได้จากปฏิกิริยา (1) และ (2)



จากตารางที่ 3 แสดงค่าการดูดซับด้วยแก๊สไฮโดรเจน พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีเซอร์โคเนียออกไซด์เป็นตัวรองรับ มีค่าการดูดซับไฮโดรเจนมากที่สุด เท่ากับ $3437 \times 10^{15} \text{ molecules/g}_{\text{cat}}$ ในทางตรงกันข้ามตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีแลนทาเนียมออกไซด์เป็นตัวรองรับ มีการดูดซับไฮโดรเจนน้อยมากหรือไม่เกิดการดูดซับไฮโดรเจน เมื่อพิจารณาค่าการดูดซับไฮโดรเจน ตามวิธีการเตรียมตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งแบ่งออกเป็น 3 วิธี คือ วิธีการตกตะกอนร่วม, วิธีการเคลือบผงและวิธีการผสมเชิงกล ค่าการดูดซับไฮโดรเจนมีค่าลดลง เมื่อความเข้มข้นของแลนทาเนียม

(La^{3+}) เพิ่มมากขึ้น โดยการเตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมจะมีค่าการดูดซับไฮโดรเจนสูงสุด รองลงมาคือ การเตรียมด้วยการผสมเชิงกลและการเตรียมด้วยวิธีการเคลือบผง ตามลำดับ นอกจากนี้ การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการเคลือบผงที่ ความเข้มข้นของแลนทาเนียมไฮดรอกไซด์ (La^{3+}) แตกต่างกัน แต่ค่าการดูดซับไฮโดรเจนมีค่าใกล้เคียงกัน สันนิษฐานว่าแลนทาเนียมไฮดรอกไซด์บนผิวของตัวรองรับที่เตรียมโดยกรรมวิธีนี้ สามารถเกิดสารประกอบกับโลหะโคบอลต์ เป็นสารประกอบแลนทานัมโคบอลต์ออกไซด์ (LaCoO_x) [27] แสดงดังรูปจำลองที่ 1 เมื่อผ่านกระบวนการรีดักชันจึงไม่เกิดโลหะโคบอลต์อิสระ จากการทดลองพบว่าปริมาณแลนทาเนียมไฮดรอกไซด์ในการเตรียมตัวรองรับเพิ่มขึ้น ค่าการดูดซับไฮโดรเจนมีค่าลดลง



รูปที่ 1 แสดงภาพจำลองของตัวเร่งปฏิกิริยา (a) 10Co/1La₂O₃-ZrO₂ และ (b) 10Co/La₂O₃

เมื่อทราบค่าการดูดซับด้วยก๊าซไฮโดรเจนแล้ว สามารถนำมาคำนวณหาเปอร์เซ็นต์การกระจายตัวของโลหะ(%Co Dispersion) ซึ่งแสดงดังตารางที่ 3 จากการคำนวณ พบว่า 10Co/ZrO₂ มีค่าเปอร์เซ็นต์การกระจายตัวของโลหะมากที่สุดคือ 9.2 % เมื่อพิจารณาจากวิธีการเตรียมตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาจะพบว่า ที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมตัวรองรับด้วยวิธีตกตะกอนร่วมโดยที่ความเข้มข้นของแลนทาเนียมไฮดรอกไซด์เท่ากับ 10% โดยโมล มีค่าเปอร์เซ็นต์การกระจายตัวของโลหะดีที่สุด คือ 7.9% ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาตัวอื่นๆ ค่าเปอร์เซ็นต์การกระจายตัวของโลหะมีค่าต่ำและมีค่าใกล้เคียงกัน

ตารางที่ 3 แสดงการหาตำแหน่งการเกิดปฏิกิริยาด้วยวิธีการดูดซับทางเคมีด้วยแก๊สไฮโดรเจน

Sample	Identification phase		H ₂ Chemisorption (molecules/g _{cat}) × 10 ¹⁵	%Dispersion
	ZrO ₂	La ₂ O ₃		
10Co/ZrO ₂	T,M	A	3437	9.2
10Co/ La ₂ O ₃	-	A	0	0
10Co/P10La ₂ O ₃ -ZrO ₂	T,M	A	1895	7.9
10Co/P25La ₂ O ₃ -ZrO ₂	A	A	180	0.5
10Co/P50La ₂ O ₃ -ZrO ₂	A	A	596	1.5
10Co/P75La ₂ O ₃ -ZrO ₂	A	A	2.2	0
10Co/I10 La ₂ O ₃ -ZrO ₂	T	A	219	0.6
10Co/I25 La ₂ O ₃ -ZrO ₂	T	A	119	0.3
10Co/I50 La ₂ O ₃ -ZrO ₂	T	A	205	0.6
10Co/M10 La ₂ O ₃ -ZrO ₂	T,M	A	452	0.5
10Co/M25 La ₂ O ₃ -ZrO ₂	T,M	A	238	1.0
10Co/M50 La ₂ O ₃ -ZrO ₂	T,M	A	50	0.1

(T: Tetragonal, M: Monoclinic, A: Amorphous)

การส่องกราดอิเล็กตรอนและ การวิเคราะห์การกระจายตัวของธาตุด้วยรังสีเอ็กซ์

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด เป็นกล้องจุลทรรศน์ที่มีกำลังขยายขยายสูงกว่ากล้องปกติ ดังนั้น เราจึงใช้เครื่องมือนี้ ในการถ่ายพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อศึกษาการกระจายตัวของธาตุองค์ประกอบในตัวเร่งปฏิกิริยา โดยทั่วไป การส่องกราดอิเล็กตรอนสามารถใช้ควบคู่กับเครื่องวิเคราะห์การกระจายตัวของธาตุ ซึ่งสามารถวิเคราะห์ปริมาณธาตุในตัวเร่งปฏิกิริยา

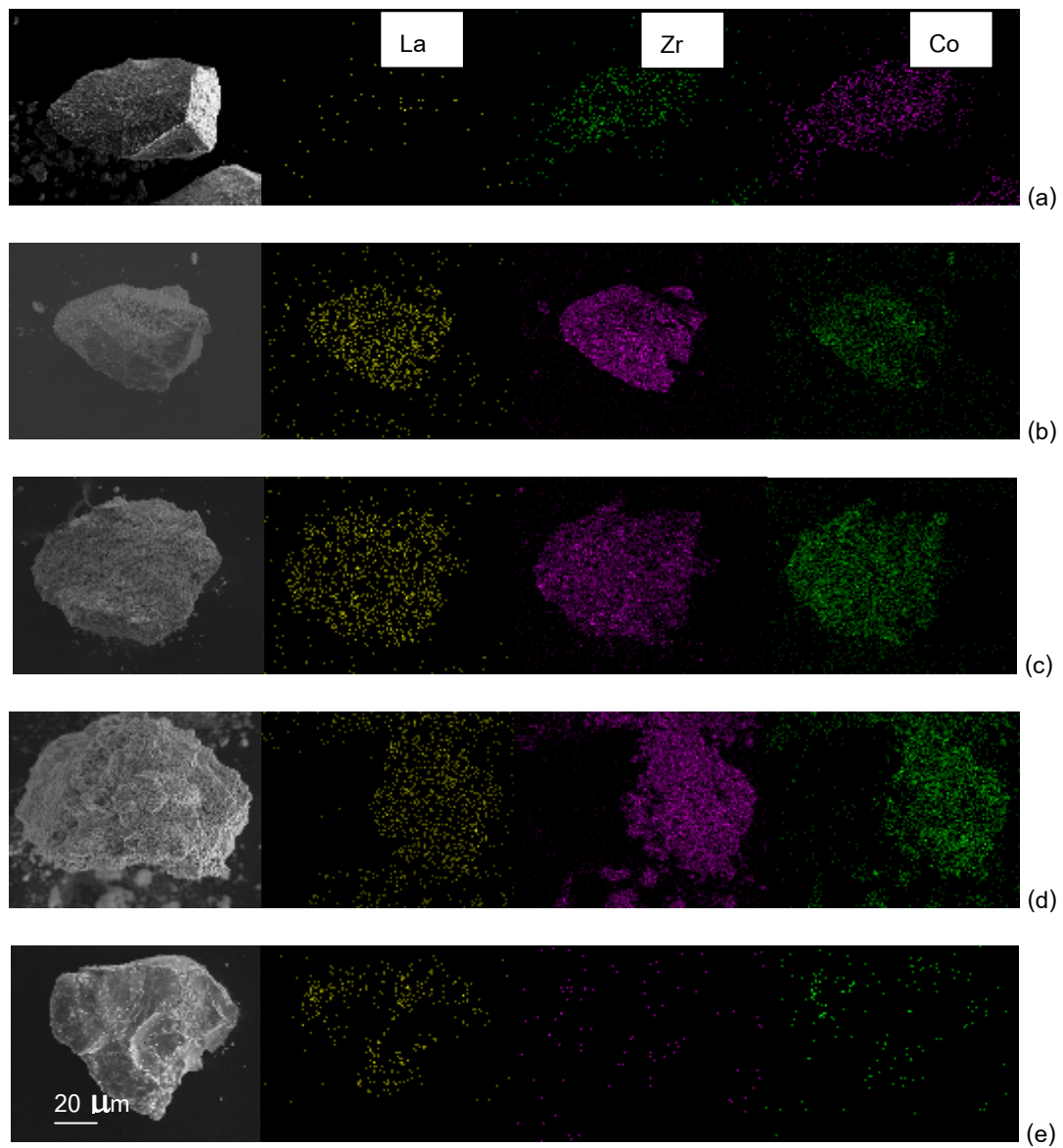
จากการทดสอบการส่องกราดอิเล็กตรอน ลักษณะภาพถ่ายที่แสดงในภาคผนวก จ สังเกตเห็นว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยการตกตะกอนร่วม, การอิมเพรคเนชัน และการผสมเชิงกล ที่ปริมาณความเข้มข้นแลนทาเนียมไอออนที่แตกต่างกัน ผลการทดลองแสดงปริมาณของธาตุที่ประกอบอยู่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ประกอบด้วยธาตุ Zr, La, Co, และ O และแสดง

การกระจายตัวของธาตุ Zr, La และ Co ตามลำดับ จากรูปพบว่า การเตรียมตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยาและความเข้มข้นแลนทาเนียมไอออนที่แตกต่างกัน ส่งผลต่อปริมาณธาตุ Zr, La และ Co ที่อยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยา ยกเว้นธาตุ O ซึ่งมีค่าเฉลี่ยประมาณ 25 % โดยน้ำหนัก แสดงในภาคผนวก จ นอกจากนี้เมื่อพิจารณาเฉพาะตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับเซอร์โคเนียมออกไซด์ พบส่วนประกอบของธาตุแลนทาเนียมเจือปนบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา 5 % โดยโมล เมื่อคำนวณหาปริมาณโมลของแลนทาเนียมไอออนที่ผสมในออกไซด์ผสมบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา แสดงดังตารางที่ 3

เมื่อคำนวณเทียบปริมาณตัวรองรับ พบว่า การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยามีความคลาดเคลื่อนเมื่อพิจารณาจากตารางที่ 3 การเตรียมตัวรองรับโดยวิธีการตกตะกอนที่ความเข้มข้นของสารละลายเริ่มต้น 10%, 25% และ 75% โดยโมลของ La^{3+} ผสมอยู่กับสารละลายเริ่มต้นของ Zr^{4+} พบว่า %โดยโมลของ La^{3+} ในออกไซด์ผสมจากตาราง มีค่าสูงกว่าเปอร์เซ็นต์ โดยโมลของ La^{3+} ในสารละลายเริ่มต้น ทั้งนี้แสดงว่าการตกตะกอนของ La^{3+} มีโอกาสเกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์ ในขณะที่การตกตะกอนของ Zr^{4+} จากสารละลายเริ่มต้น เกิดขึ้นไม่สมบูรณ์ หรือไม่สามารถตกตะกอนจากสารละลายเริ่มต้นจนหมด จึงทำให้ เปอร์เซ็นต์โดยโมลของ La^{3+} ในออกไซด์ผสม มีค่าสูงกว่าเปอร์เซ็นต์ โดยโมลของ La^{3+} ในสารละลายเริ่มต้น จากการเตรียมตัวรองรับโดยวิธีการตกตะกอนร่วม เมื่อเปอร์เซ็นต์โดยโมลของ La^{3+} ของสารละลายเริ่มต้นเพิ่มขึ้น พบว่า เปอร์เซ็นต์โดยโมลของ La^{3+} ในออกไซด์ผสมเพิ่มขึ้น ออกไซด์ผสมจึงแสดงคุณสมบัติของแลนทานัมออกไซด์ สังเกตได้จากพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงอย่างชัดเจน รูปที่ 2 แสดงภาพถ่าย SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยาบางชนิด และการกระจายตัวของธาตุ

ตารางที่ 3 แสดงปริมาณตัวรองรับแลนทาเนียมที่ผสมในเซอร์โคเนีย

Sample	% โมลของ La^{3+} เทียบกับ โมลของ La^{3+} และ Zr^{4+} จากผลการ ทดลองของ SEM/EDX
10Co/ZrO ₂	5
10Co/ La ₂ O ₃	100
10Co/P10La ₂ O ₃ -ZrO ₂	16
10Co/P25La ₂ O ₃ -ZrO ₂	36
10Co/P50La ₂ O ₃ -ZrO ₂	49
10Co/P75La ₂ O ₃ -ZrO ₂	89
10Co/I10 La ₂ O ₃ -ZrO ₂	15
10Co/I25 La ₂ O ₃ -ZrO ₂	28
10Co/I50 La ₂ O ₃ -ZrO ₂	41
10Co/M10 La ₂ O ₃ -ZrO ₂	9
10Co/M25 La ₂ O ₃ -ZrO ₂	25
10Co/M50 La ₂ O ₃ -ZrO ₂	83

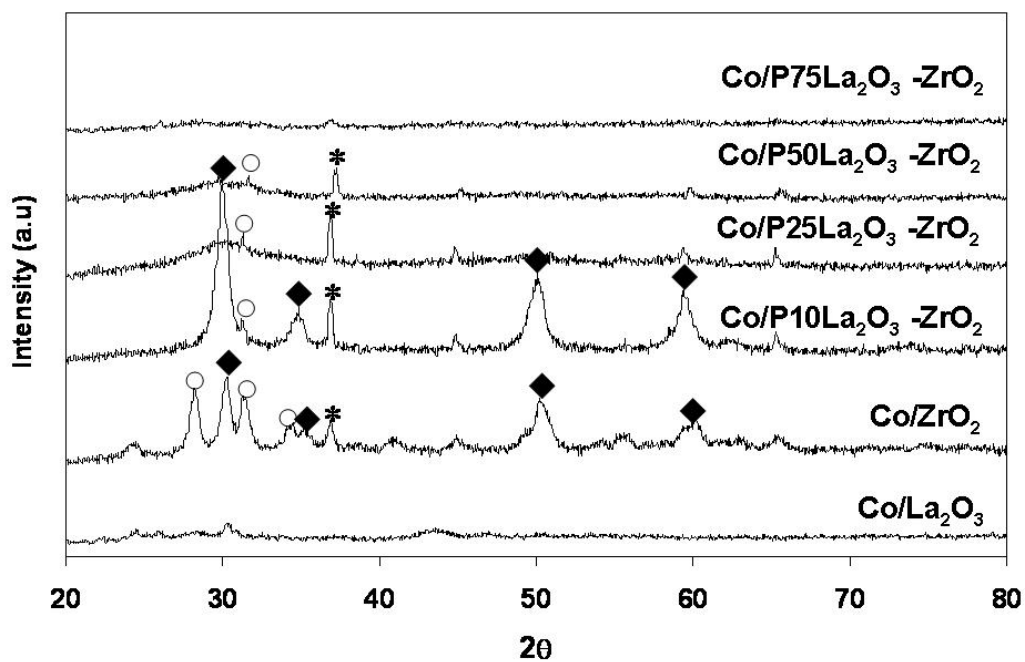


รูปที่ 2 ตัวอย่างภาพถ่ายจาก Scanning Electron Microscopy(SEM) (a) Co/ZrO₂, Co/P10La₂O₃-ZrO₂, Co/l10La₂O₃-ZrO₂, Co/M10La₂O₃-ZrO₂ and Co/La₂O₃.

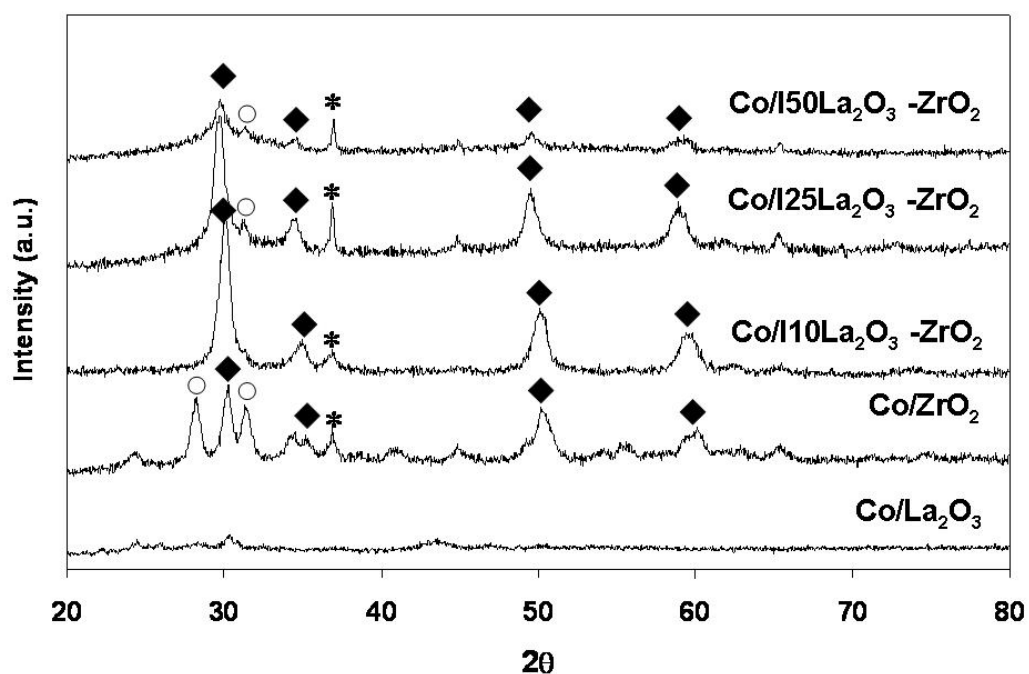
ผลการทดสอบวัฏภาคเชิงผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับเซอร์โคเนียและ แลนทาเนียด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

ผลกระทบของแลนทาเนียมออกไซด์ต่อเซอร์โคเนียออกไซด์

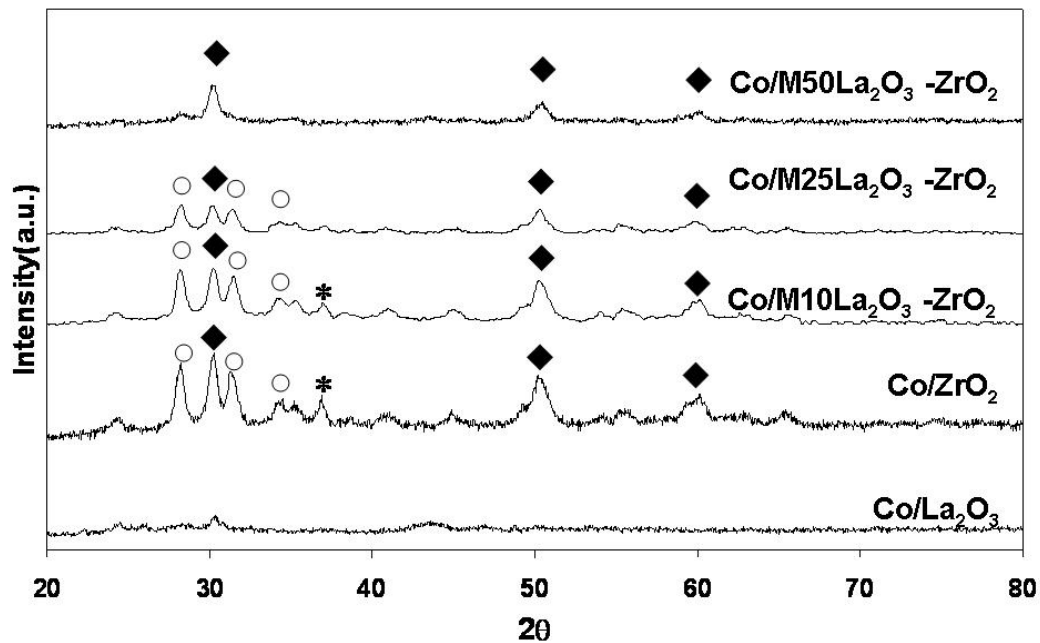
ผลการทดสอบวัฏภาคเชิงผลึกของเซอร์โคเนียออกไซด์ แลนทาเนียมออกไซด์ และโคบอลต์ออกไซด์ จะแสดงดังรูปที่ 3 และ 4 ซึ่งจะพบว่าวัฏภาคเชิงผลึกของเซอร์โคเนียออกไซด์เปลี่ยนแปลงจากโมโนคลินิก (Monoclinic Phase) เป็นเตตระโกนอล (Tetragonal Phase) เมื่อเติมแลนทาเนียมออกไซด์ 10 และ 25% ในวิธีการเคลือบผง และ 10% ในวิธีการตกตะกอนร่วม เนื่องจากเมื่อเติมแลนทาเนียมออกไซด์ในปริมาณที่น้อย (~10%) จะทำให้ไอออนของ La^{3+} เหนียงทำให้เกิดการจัดเรียงตัวของโครงสร้างของเตตระโกนอล และเพิ่มเสถียรภาพสูงของเตตระโกนอล [28] แต่เมื่อปริมาณของแลนทาเนียมออกไซด์เพิ่มขึ้น พบว่าวัฏภาคเชิงผลึกของเซอร์โคเนียออกไซด์ไม่ชัดเจน เนื่องจากมีแลนทาเนียมออกไซด์กระจายตัวเพิ่มขึ้น ดังตารางที่ 4 เนื่องจากเมื่อพิจารณาวัฏภาคเชิงผลึกของแลนทาเนียมออกไซด์บริสุทธิ์จะไม่ตรวจพบสัญญาณการเกิดวัฏภาค จึงทำให้เมื่อปริมาณแลนทาเนียมออกไซด์เพิ่มขึ้น คุณสมบัติของแลนทาเนียมออกไซด์จึงเพิ่มขึ้นตามลำดับ รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยวิธีการต่าง ๆ แสดงดังรูปที่ 3, 4 และ 5



รูปที่ 3 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับแลนทาเนียม ออกไซด์และเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วม



รูปที่ 4 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับแลนทาเนียม ออกไซด์และเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่เตรียมโดยวิธีการเคลือบฝัง



รูปที่ 5 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับแลนทาเนียม ออกไซด์และเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่เตรียมโดยวิธีการผสมเชิงกล

ตารางที่ 4 ภูมิภาคเชิงผลึกของออกไซด์ผสมเซอร์โคเนียมออกไซด์และแลนทาเนียมออกไซด์

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ภูมิภาคเชิงผลึกของโลหะออกไซด์	
	เซอร์โคเนียมออกไซด์	แลนทาเนียมออกไซด์
10Co/ZrO ₂	T,M	A
10Co/ La ₂ O ₃	-	A
10Co/10La ₂ O ₃ -ZrO ₂	T	A
10Co/25La ₂ O ₃ -ZrO ₂	T	A
10Co/50La ₂ O ₃ -ZrO ₂	A	A
10Co/75La ₂ O ₃ -ZrO ₂	A	A
10Co/10La ₂ O ₃ /ZrO ₂	T	A
10Co/25La ₂ O ₃ /ZrO ₂	T	A
10Co/50La ₂ O ₃ /ZrO ₂	T	A
10Co/M50La ₂ O ₃ -ZrO ₂	T,M	A

ผลกระทบของแลนทาเนียมออกไซด์ที่มีต่อโครงสร้างผลึกของโคบอลต์ออกไซด์

จากรูปที่ 3, 4 และ 5 จะพบว่าสัญญาณการเกิดวัฏภาคเชิงผลึกของโคบอลต์ออกไซด์ที่อยู่ในรูป Co_3O_4 และช่วงที่สามารถตรวจพบความเป็นผลึกของโคบอลต์ออกไซด์จะอยู่ในช่วง 10-50% ของแลนทาเนียมออกไซด์ ในตัวรองรับ แต่เมื่อปริมาณของแลนทาเนียมออกไซด์เพิ่มขึ้น จะไม่สามารถตรวจพบวัฏภาคเชิงผลึกของโคบอลต์ออกไซด์ อาจจะมีสาเหตุดังต่อไปนี้ 1) เนื่องจากแลนทาเนียมออกไซด์สามารถเกิดสารประกอบกับโคบอลต์ออกไซด์ ซึ่งมีโครงสร้างแบบอสัณฐาน จึงไม่สามารถตรวจพบโดยการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ หรือ 2) แลนทาเนียมออกไซด์ส่งผลให้โคบอลต์ออกไซด์กระจายตัวได้ดี โครงสร้างผลึกมีขนาดเล็ก หรือ มีโครงสร้างแบบอสัณฐาน จนไม่สามารถตรวจสอบได้โดยการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

ผลการทดสอบพฤติกรรมการรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับ เซอร์โคเนียและแลนทาเนียด้วยวิธีการรีดักชันตามแบบอุณหภูมิที่โปรแกรม (Temperature

Programmed Reduction)

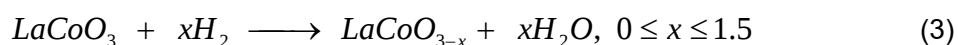
วิธีการรีดักชันตามแบบโปรแกรมที่อุณหภูมิ (Temperature-programmed reduction - TPR) เป็นวิธีการที่ใช้ศึกษาพฤติกรรมการรีดักชันของโลหะออกไซด์ได้เป็นอย่างดี และการหาค่าเปอร์เซ็นต์การถูกรีดิวซ์ (%Reducibility) สามารถหาได้จากการคำนวณพื้นที่ใต้กราฟของกราฟสัญญาณที่ได้มาจากเครื่องมือ ซึ่งค่าดังกล่าวสามารถบ่งบอกถึงปริมาณโลหะโคบอลต์ที่นำไปใช้สำหรับเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์

รูปที่ 6, 7 และ 8 แสดงถึงข้อมูลที่ได้จากเครื่องที่ใช้วัดค่าการรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับเซอร์โคเนียและแลนทาเนียด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม, วิธีการเคลือบฝัง และวิธีการผสมเชิงกล จากงานวิจัยที่ผ่านมาจะพบว่าขั้นตอนการรีดักชันของโคบอลต์ออกไซด์ดังสมการที่ (1) และ (2) ความสามารถในการถูกรีดิวซ์ของโคบอลต์ออกไซด์บนตัวรองรับแต่ละชนิดจะมีความแตกต่างกันด้วยปัจจัยหลายอย่าง อาทิเช่น ขนาดอนุภาคของโลหะ การเกิดแรง

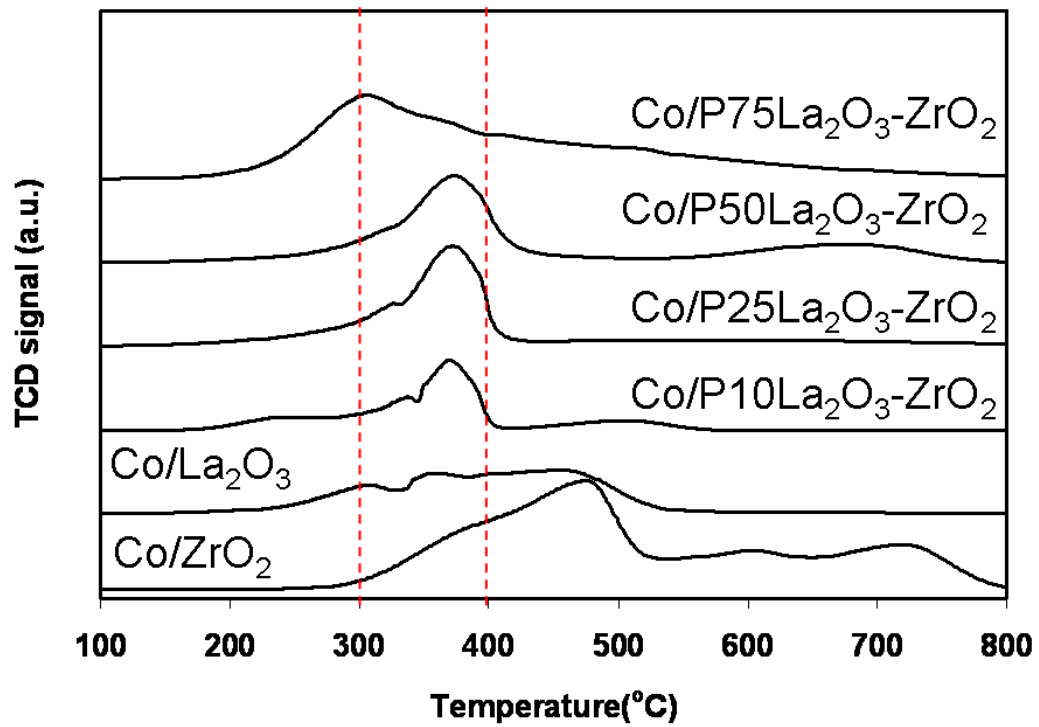
กระทำการระหว่างโลหะโคบอลต์และตัวรองรับ (Metal-Support Interaction) ความพรุนของตัวรองรับ เป็นต้น ผลของการรีดักชันออกเป็น 2 ส่วน คือส่วนที่ 1 จะกล่าวถึงผลกระทบของปริมาณแลนทาเนียมออกไซด์ที่มีต่อเปอร์เซ็นต์การถูกรีดิวซ์ของโคบอลต์ออกไซด์ และส่วนที่ 2 จะกล่าวถึงผลกระทบของปริมาณแลนทาเนียมออกไซด์ที่มีต่ออุณหภูมิในการรีดักชันของโคบอลต์ออกไซด์ ผลกระทบของแลนทาเนียมออกไซด์ที่มีต่อเปอร์เซ็นต์การถูกรีดิวซ์ (%Reducibility) ของโคบอลต์ออกไซด์ ซึ่งค่าเปอร์เซ็นต์การถูกรีดิวซ์สามารถคำนวณได้ ดังต่อไปนี้

$$\%reducibility = \frac{\text{Amount of } H_2 \text{ used for reduction of catalyst } 0.1 \text{ gram}}{\text{Amount of theoretical } H_2 \text{ used for reduction of } Co_3O_4 \text{ } 0.1 \text{ g to } Co^0} \times 100$$

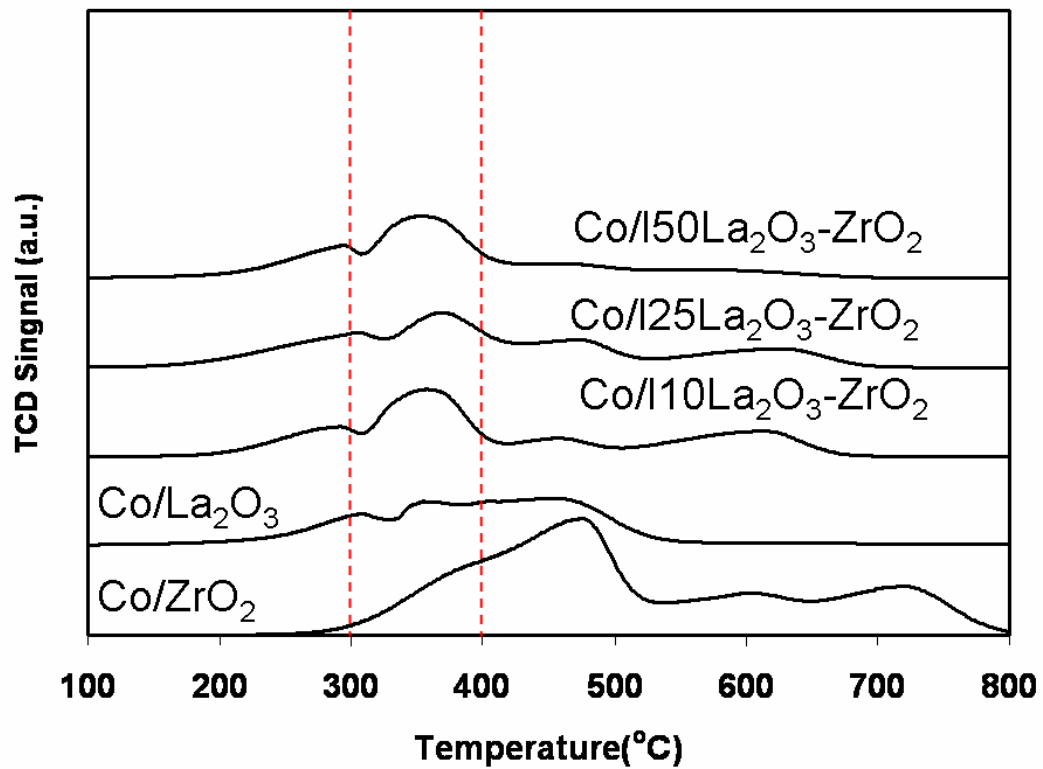
การหาค่าเปอร์เซ็นต์การถูกรีดิวซ์ (%Reducibility) จะสามารถบอกถึงปริมาณของแก๊สไฮโดรเจนที่ใช้ในการรีดิวซ์โคบอลต์ออกไซด์ ซึ่งจากรูปที่ 6, 7 และ 8 เมื่อนำมาคำนวณค่า % Reducibility พบว่าเปอร์เซ็นต์การถูกรีดิวซ์ของโคบอลต์ออกไซด์มีแนวโน้มสูงขึ้นเมื่อปริมาณของแลนทาเนียมออกไซด์เพิ่มขึ้น ดังรูปที่ 9 ทั้งนี้เนื่องจาก โคบอลต์ออกไซด์อาจจะเกิดสารประกอบกับแลนทาเนียมออกไซด์ ซึ่งอยู่ในรูปของ โคบอลต์แลนทาเนียมออกไซด์ ($CoLaO_3$) หรือแลนทาเนียมออกไซด์ ($LaCoO_3$) ซึ่งโคบอลต์จะอยู่ในรูปของ Co^{3+} สารประกอบดังกล่าว 3 โมล และมี Co^{3+} จำนวน 3 โมล และใช้ไฮโดรเจนในการเกิดปฏิกิริยารีดักชัน มากกว่า Co_3O_4 1 โมล ซึ่งประกอบด้วย Co^{3+} 2 โมล และ Co^{2+} 1 โมล ดังสมการการเกิดปฏิกิริยารีดักชันที่ 3 เปรียบเทียบกับสมการที่ 1 และ 2 [29]



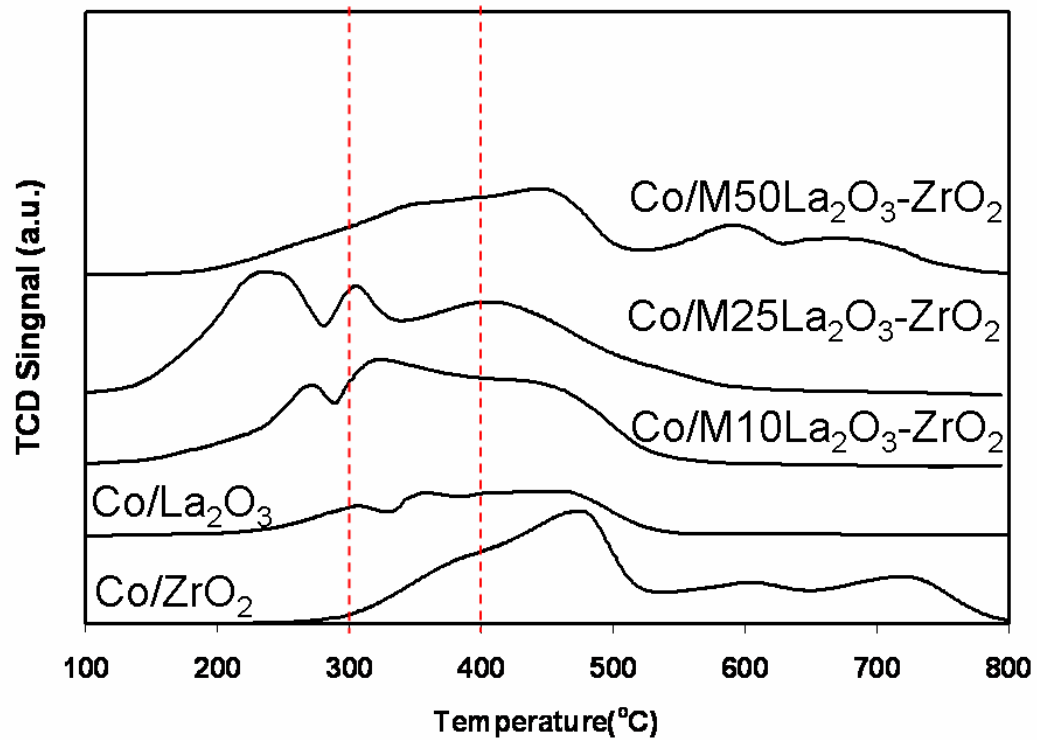
$$x = 1.5 \equiv 3 \text{ electrons (e)/molecule}$$



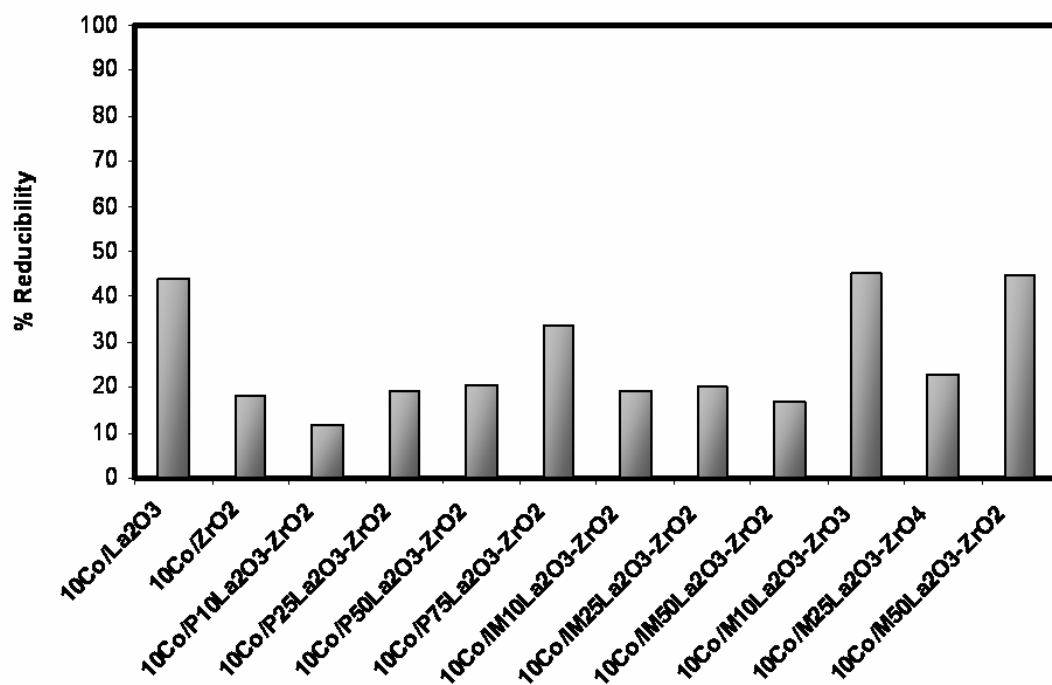
รูปที่ 6 กราฟสัญญาณ TPR ของตัวเร่งโคบอลต์บนตัวรองรับที่เตรียมโดยการวิธีตกตะกอนร่วม



รูปที่ 7 กราฟสัญญาณ TPR ของตัวเร่งโคบอลต์บนตัวรองรับที่เตรียมโดยการวิธีเคลือบฝัง



รูปที่ 8 กราฟสัญญาณ TPR ของตัวเร่งโคบอลต์บนตัวรองรับที่เตรียมโดยการวิธีผสมเชิงกล



รูปที่ 9 การเปรียบเทียบ % Reducibility ของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ออกไซด์บนตัวรองรับ

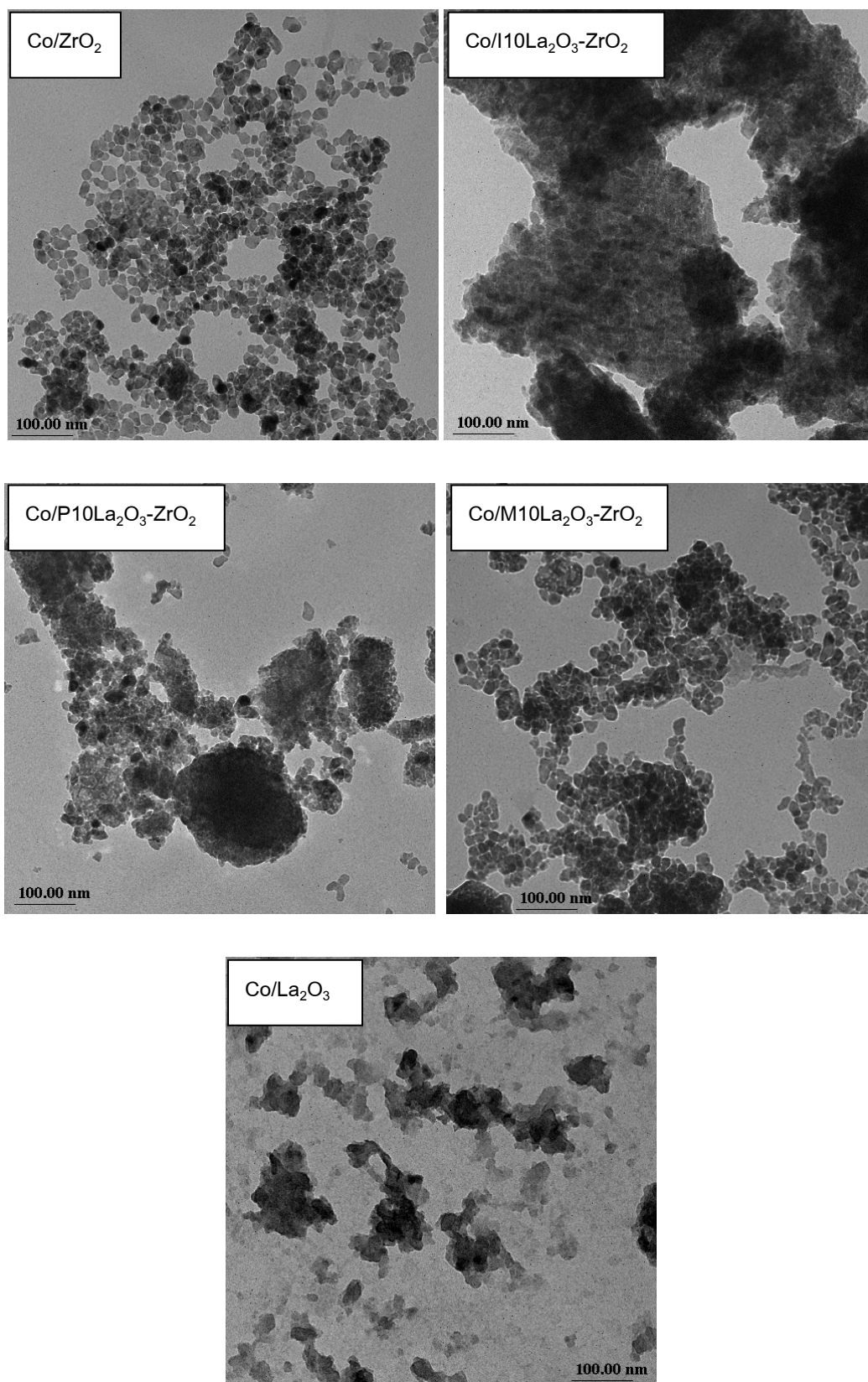
ผลกระทบของแลนทาเนียมออกไซด์ที่มีต่ออุณหภูมิในการรีดักชันของโคบอลต์ ออกไซด์

จากรูปที่ 6, 7 และ 8 แสดงให้เห็นว่าเส้นประสีแดงจะบ่งบอกถึง อุณหภูมิมาตรฐานในการรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับออกไซด์ผสมเซอร์โคเนียมและแลนทาเนียมออกไซด์ (400 °C) และตารางที่ 5 ซึ่งบอกถึงเปอร์เซ็นต์การถูกรีดิวซ์ในแต่ละช่วงอุณหภูมิของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งปริมาณไฮโดรเจนที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันในช่วงอุณหภูมิต่างๆ นั้นสามารถคำนวณได้จากวิธีการ Deconvolution ของกราฟแสดงปริมาณไฮโดรเจนที่ใช้ในปฏิกิริยารีดักชัน ตามอุณหภูมิที่โปรแกรม ในรูปที่ 6, 7 และ 8 โดยใช้โปรแกรม Fityk จำลองลักษณะของการเกิดปฏิกิริยารีดักชันที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นไปตามสมการทางคณิตศาสตร์แบบ Gaussian พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตัวรองรับเป็นเซอร์โคเนียมออกไซด์จะมีช่วงอุณหภูมิในการรีดักชันกว้างมาก (320-500°C) แต่ถ้าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ตัวรองรับเป็นแลนทาเนียมออกไซด์ อุณหภูมิที่ใช้ในการรีดักชันจะสูง (500°C) เมื่อดูสัญญาณกราฟของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับแลนทาเนียมจะพบว่าช่วงอุณหภูมิในการรีดักชันจะสูงกว่าอุณหภูมิในการรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับเซอร์โคเนียม ซึ่งอาจเกิดจากการทำปฏิกิริยากันระหว่างโคบอลต์ออกไซด์และแลนทาเนียมออกไซด์ (Metal-Support Interaction) เกิดเป็นแลนทานัมโคบอลออกไซด์ (LaCoO_3) ที่อุณหภูมิสูง ทำให้เกิดการรีดักชันได้ยากในช่วงอุณหภูมิต่ำ ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับออกไซด์ผสมเซอร์โคเนียมและแลนทาเนียมจะมีการรีดักชันมากที่สุดในช่วงอุณหภูมิน้อยกว่า 400 °C

ตารางที่ 5 % Reducibility ของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ในแต่ละช่วงอุณหภูมิ

สารตัวอย่าง	เปอร์เซ็นต์การถูกรีดิวซ์ (%Reducibility)			
	$T \leq 400\text{ }^{\circ}\text{C}$	$400 \leq T \leq 600$	$T > 600\text{ }^{\circ}\text{C}$	Total
10Co/ZrO ₂	13	5	0	18
10Co/ La ₂ O ₃	0	37	7	44
10Co/P10La ₂ O ₃ -ZrO ₂	10	2	0	12
10Co/P25La ₂ O ₃ -ZrO ₂	15	4	0	19
10Co/P50La ₂ O ₃ -ZrO ₂	14	0	6	20
10Co/P75La ₂ O ₃ -ZrO ₂	17	17	0	34
10Co/I10La ₂ O ₃ -ZrO ₂	12	2	3	17
10Co/I25La ₂ O ₃ -ZrO ₂	12	5	3	20
10Co/I50La ₂ O ₃ -ZrO ₂	14	2	0	16
10Co/M10La ₂ O ₃ -ZrO ₂	38	7	0	45
10Co/M25La ₂ O ₃ -ZrO ₂	23	0	0	23
10Co/M50La ₂ O ₃ -ZrO ₂	28	10	7	45

ผลการศึกษาลักษณะอนุภาคของโคบอลต์ออกไซด์และตัวรองรับโดยใช้กล้องจุลทรรศน์ TEM



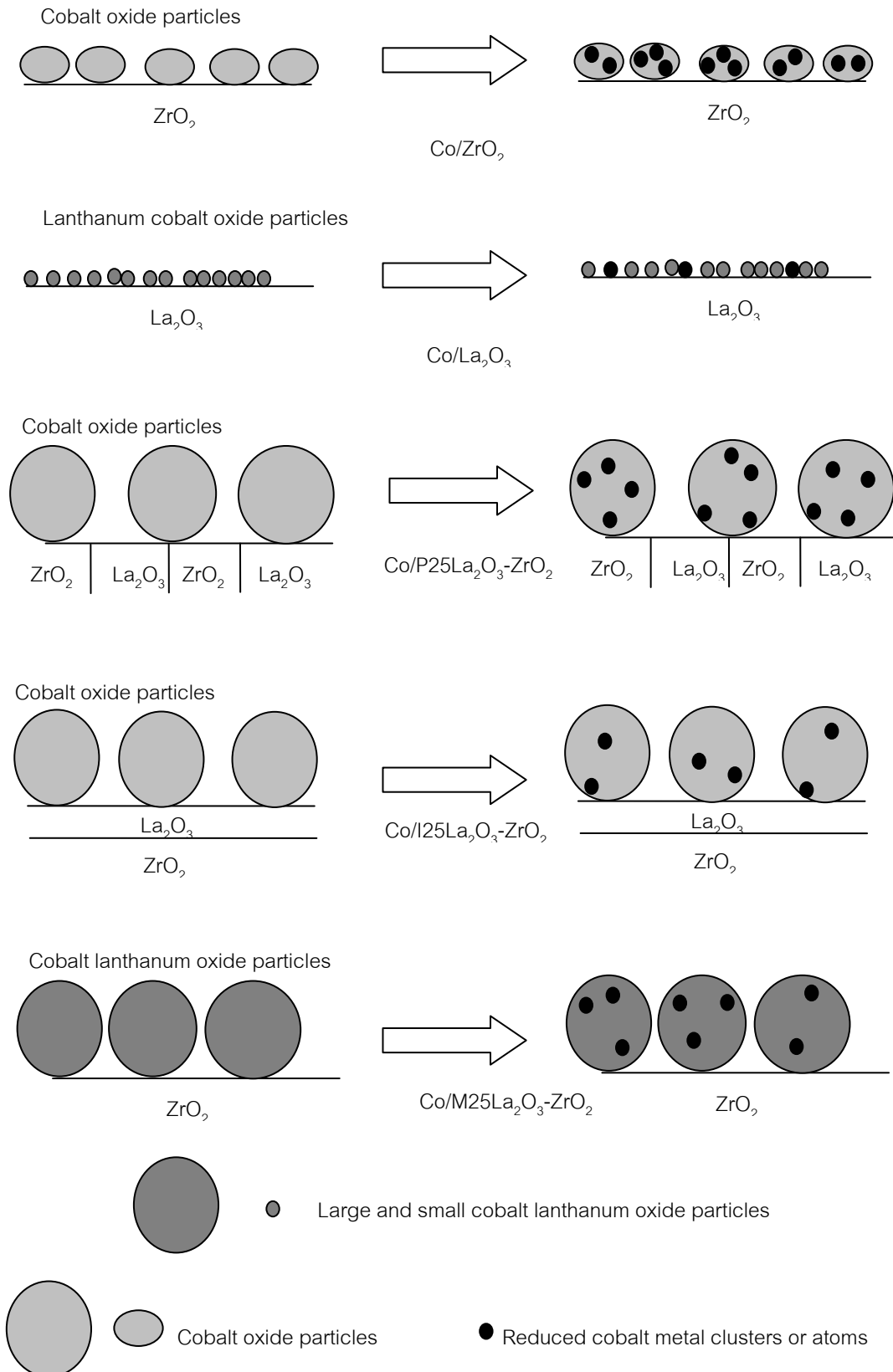
รูปที่ 10 ลักษณะอนุภาคของโคบอลต์ออกไซด์และตัวรองรับโดยใช้กล้องจุลทรรศน์ TEM

ผลกระทบของ La^{3+} ต่อขนาดอนุภาคของโคบอลต์ออกไซด์ หรือสารประกอบโคบอลต์ออกไซด์ที่ตรวจพบโดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบทรานสมิชชัน

จากการศึกษาขนาดของอนุภาคและการกระจายตัวของอนุภาคจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบทรานสมิชชัน สามารถสรุปผลกระทบของ La^{3+} ต่อขนาดอนุภาคของโคบอลต์ออกไซด์ หรือสารประกอบโคบอลต์ออกไซด์ ดังนี้ คือ La^{3+} ที่อยู่ในรูปของแลนทานัมออกไซด์จะมีผลต่อการรวมตัวของโคบอลต์ออกไซด์ หรือสารประกอบโคบอลต์ออกไซด์ ทำให้อนุภาคของสารประกอบดังกล่าวมีขนาดใหญ่ กว่าโคบอลต์ออกไซด์บนเซอร์โคเนียออกไซด์ (Co/ZrO_2) ซึ่งผลการทดลองสอดคล้องกับค่าการกระจายตัวของโคบอลต์ที่ตรวจสอบโดยวิธีการดูดซับโดยแก๊สไฮโดรเจน สำหรับ $\text{Co/La}_2\text{O}_3$ ไม่สามารถบอกขนาดของอนุภาคที่แน่นอนได้ เนื่องจากสันนิษฐานว่าการเกิดสารประกอบระหว่างโคบอลต์และแลนทานัมออกไซด์ หรือขนาดอนุภาคของโคบอลต์อาจจะมีขนาดเล็กมาก จนเข้าแทรกในตัวรองรับแลนทานัมออกไซด์และเกิดปฏิกิริยาเป็นโคบอลต์แลนทานัมออกไซด์ ตารางที่ 6 แสดงขนาดของโครงสร้างผลึกคำนวณจากสมการ Scherrer และขนาดของอนุภาควัดได้จาก TEM รูปแบบของขนาดของอนุภาคสารประกอบโคบอลต์บนตัวรองรับต่างๆ ก่อนและหลังการเกิดปฏิกิริยารีดักชัน จำลองจากข้อมูลของที่ได้จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบทรานสมิชชัน และ ผลการทดลองของ Temperature Programmed Reduction และ การดูดซับทางเคมีของแก๊สไฮโดรเจน แสดงได้ดังรูป ที่ 11

ตารางที่ 6 ขนาดของโครงสร้างผลึกโคบอลต์ออกไซด์คำนวณจากสมการของ Scherrer และขนาดอนุภาคที่ได้จาก TEM

Sample	Crystal size of Co_3O_4 (XRD) ^a (nm)	Average crystalline cobalt oxide diameter (TEM) ^b (nm)
Co/ZrO ₂	6	17
Co/La ₂ O ₃	-	-
Co/P10La ₂ O ₃ -ZrO ₂	15	132
Co/l10La ₂ O ₃ -ZrO ₂	5	160
Co/M10La ₂ O ₃ -ZrO ₂	8	124



รูปที่ 11 แบบจำลองขนาดอนุภาคสารประกอบโคบอลต์ออกไซด์บนตัวรองรับชนิดต่างๆ ก่อนและหลังการเกิดปฏิกิริยารีดักชัน

ผลการทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา

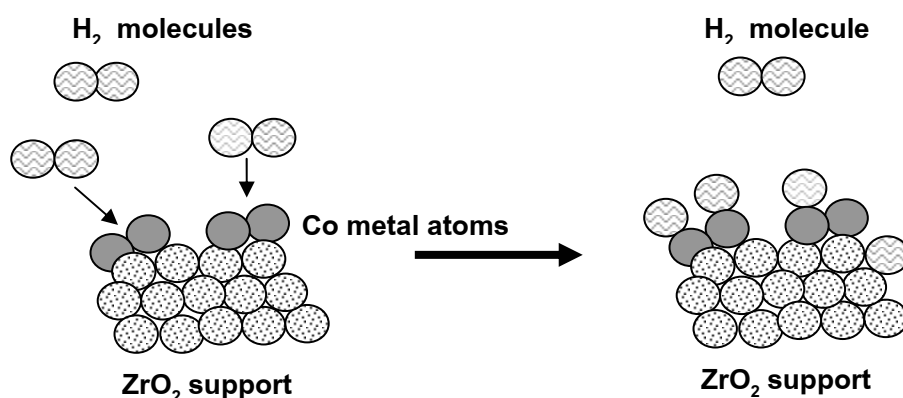
การศึกษาการเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ไฮโดรจิเนชัน เป็นปฏิกิริยาระหว่างก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) และก๊าซไฮโดรเจน (H₂) เพื่อให้เกิดผลิตภัณฑ์ที่เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอน โดยกำหนดให้ ณ เวลา 3 นาที เป็น เปอร์เซ็นต์คอนเวอร์ชันเริ่มต้น และ ณ เวลา 6 ชั่วโมงเป็น เปอร์เซ็นต์คอนเวอร์ชันสุดท้าย แสดงดังตารางที่ 7

ตารางที่ 7 แสดงค่าเปอร์เซ็นต์คอนเวอร์ชันเมื่อทดสอบปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ไฮโดรจิเนชัน

Sample	Identification Phase		%Conversion		การลดลงของ% Conversion (%)
	ZrO ₂	La ₂ O ₃	Initial	Final	
10Co/ZrO ₂	T,M	A	9.61	6.46	33
10Co/ La ₂ O ₃	-	A	0	0	0
10Co/P10La ₂ O ₃ -ZrO ₂	T,M	A	7.32	7.96	0
10Co/P25La ₂ O ₃ -ZrO ₂	A	A	4.08	0	100
10Co/P50La ₂ O ₃ -ZrO ₂	A	A	4.11	1.66	100
10Co/P75La ₂ O ₃ -ZrO ₂	A	A	1.14	0	100
10Co/I10 La ₂ O ₃ -ZrO ₂	T	A	0.86	0	100
10Co/I25 La ₂ O ₃ -ZrO ₂	T	A	0.91	0	100
10Co/I50 La ₂ O ₃ -ZrO ₂	T	A	1.4	0	100
10Co/M10 La ₂ O ₃ -ZrO ₂	T,M	A	29.48	17.00	42
10Co/M25 La ₂ O ₃ -ZrO ₂	T,M	A	13.44	2.86	79
10Co/M50 La ₂ O ₃ -ZrO ₂	T,M	A	0.83	0	100

จากตารางที่ 7 แสดงค่าเปอร์เซ็นต์คอนเวอร์ชัน เมื่อทดสอบปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ไฮโดรจิเนชัน เมื่อพิจารณา เปอร์เซ็นต์คอนเวอร์ชันเริ่มต้น (Initial Conversion) และ เปอร์เซ็นต์คอนเวอร์ชันสุดท้าย (Final Conversion) ของ 10Co/ZrO₂ จะให้ค่า เปอร์เซ็นต์คอน

เวอร์ชันเริ่มต้นและสุดท้าย เท่ากับ 9.61% และ 6.46% ตามลำดับ และมีค่าการลดลงของเปอร์เซ็นต์คอนเวอร์ชันเริ่มต้นและสุดท้ายเท่ากับ 33 % ซึ่งค่าการดูดซับไฮโดรเจน $10\text{Co}/\text{ZrO}_2$ มีค่าเท่ากับ $3437 \times 10^{15} \text{ molecules/g}_{\text{cat}}$ ซึ่งมีค่าสูง เมื่อเปรียบเทียบกับเปอร์เซ็นต์คอนเวอร์ชันกรณีนี้สันนิษฐานว่า อาจเกิดปรากฏการณ์สปีลโอเวอร์ (Spillover) [30] คือ การที่ค่าการดูดซับไฮโดรเจนมีค่าสูง เนื่องจาก เมื่อมีการดูดซับไฮโดรเจนที่ตัวเร่งปฏิกิริยาบริเวณที่เป็นโลหะโคบอลต์ เกิดการแตกตัวของไฮโดรเจนโดยตกลงไปบริเวณตัวรองรับเซอร์โคเนียมออกไซด์ซึ่งมีความสามารถในการดูดซับไฮโดรเจน ดังนั้นค่าการดูดซับไฮโดรเจนจึงมีค่าสูง กว่าปริมาณของโลหะคอบอลต์ที่จะสามารถดูดซับแก๊สไฮโดรเจน แสดงดังรูปที่ 12



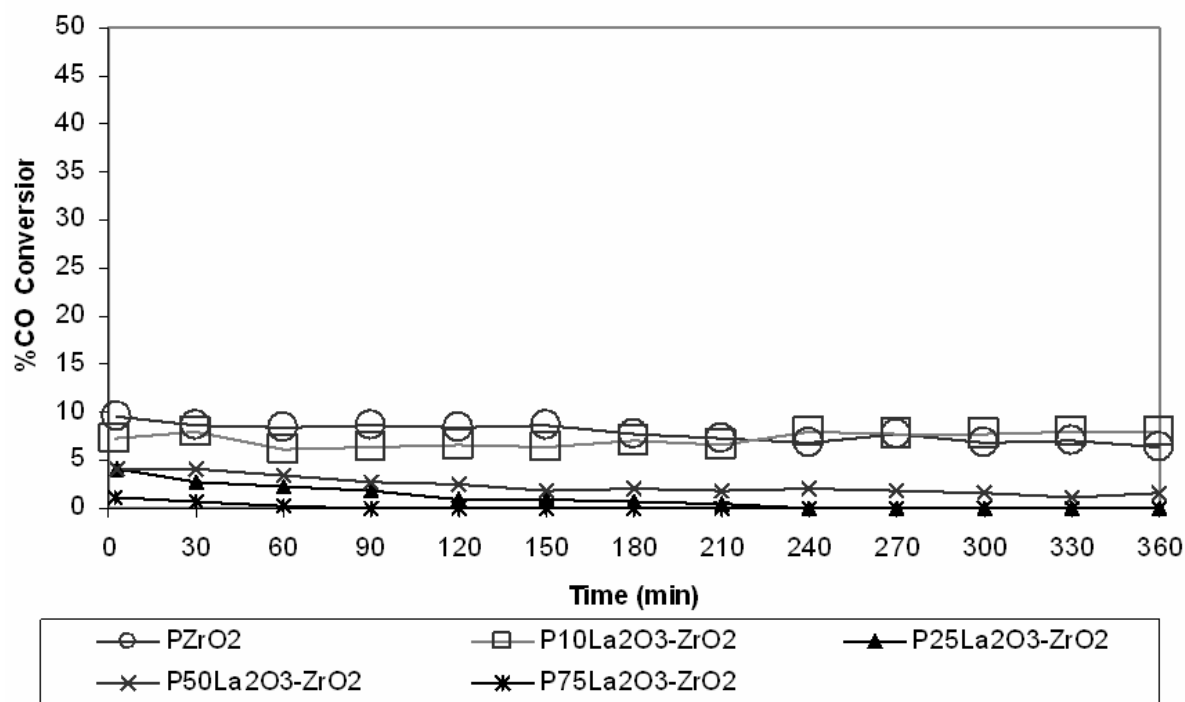
รูปที่ 12 แสดงแบบจำลองการเกิดสปีลโอเวอร์ ในทดสอบการดูดซับไฮโดรเจน

เมื่อพิจารณาเปอร์เซ็นต์คอนเวอร์ชันของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยเตรียมด้วยวิธีการต่าง ๆ กัน 3 วิธี พบว่า

การเตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม เปอร์เซ็นต์คอนเวอร์ชันเริ่มต้นของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ที่มีตัวรองรับเป็นออกไซด์ผสมเซอร์โคเนียมออกไซด์และแลนทาเนียมออกไซด์ที่ปริมาณ La^{3+} 10% โดยโมล จะให้ค่าเปอร์เซ็นต์คอนเวอร์ชันเริ่มต้นและสุดท้ายเท่ากับ 7.32% และ 7.96% ตามลำดับ เปอร์เซ็นต์คอนเวอร์ชันเริ่มต้นของออกไซด์ผสมจะมีค่าน้อยกว่าเปอร์เซ็นต์คอนเวอร์ชันเริ่มต้นของ $10\text{Co}/\text{ZrO}_2$ ซึ่งสอดคล้องกับค่าการดูดซับ

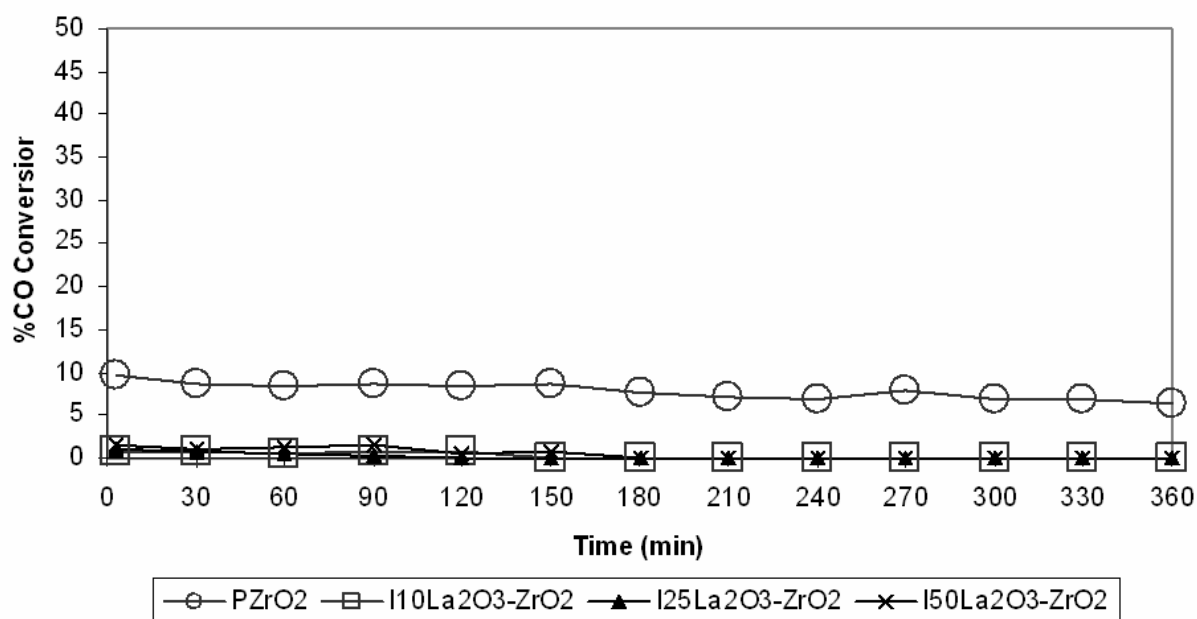
จากผลการทดลองพบว่า $10\text{Co}/\text{P}10\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ มีเสถียรภาพสูงกว่า $10\text{Co}/\text{ZrO}_2$ และตัวเร่งปฏิกิริยาตัวอื่นๆ ทั้งนี้ สันนิษฐานว่าที่ความเข้มข้นของ La^{3+} มากกว่า 10% โดยโมล แลนทานัมอะตอมหรือแลนทาเนียมออกไซด์ที่เติมเข้าไปบนตัวรองรับเซอร์โคเนียมออกไซด์ ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมเข้าไปทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งแสดงให้เห็นจากการทดสอบวัฏภาคเชิงผลึกโดยการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (ภาคผนวก ข) สันนิษฐานว่าโครงสร้างที่เปลี่ยนแปลงไปนี้ อาจขัดขวางการเกิดปรากฏการณ์การหลอมรวมตัวของโลหะ (Sintering) ของโลหะโคบอลต์ให้เกิดซ้ำลง

อย่างไรก็ตาม เมื่อเพิ่มปริมาณ La^{3+} มากกว่าหรือเท่ากับ 25% โดยโมล พบว่าวัฏภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาเปลี่ยนเป็นแบบออสติเนียนทั้งหมดและเปอร์เซ็นต์คอนเวอร์ชันเริ่มต้น มีค่าต่ำกว่าเปอร์เซ็นต์คอนเวอร์ชันเริ่มต้นของ $10\text{Co}/\text{P}10\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ซึ่งสอดคล้องกับค่าการดูดซับไฮโดรเจน เมื่อปริมาณ La^{3+} มากกว่า 10% โดยโมล ตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาลดลง สังเกตจากเปอร์เซ็นต์คอนเวอร์ชันที่ลดลงจากรูปที่ 13 จากรูปพบว่า $10\text{Co}/\text{P}25\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, $10\text{Co}/\text{P}50\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ และ $10\text{Co}/\text{P}75\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ มีค่าเปอร์เซ็นต์คอนเวอร์ชันลดลงอย่างต่อเนื่อง ณ เวลาต่างๆ ซึ่งคล้ายคลึงกับ $10\text{Co}/\text{La}_2\text{O}_3$ สันนิษฐานว่า เมื่อเพิ่มปริมาณ La^{3+} ในตัวรองรับ มากกว่า 10% โดยโมล แลนทานัมอะตอมหรือแลนทาเนียมออกไซด์บริเวณพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามีปริมาณมากเพียงพอ สำหรับเกิดสารประกอบของโลหะโคบอลต์และแลนทาเนียมออกไซด์ ปริมาณโลหะโคบอลต์จึงลดลง เกิดการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ส่งผลให้เปอร์เซ็นต์คอนเวอร์ชันลดลงเมื่อเวลาในการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ซึ่งการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดขึ้นรวดเร็วกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตัวรองรับเป็นเซอร์โคเนียมออกไซด์ สังเกตจากรูปที่ 13



รูปที่ 13 การเปลี่ยนแปลงของปริมาณคาร์บอนมอนอกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม

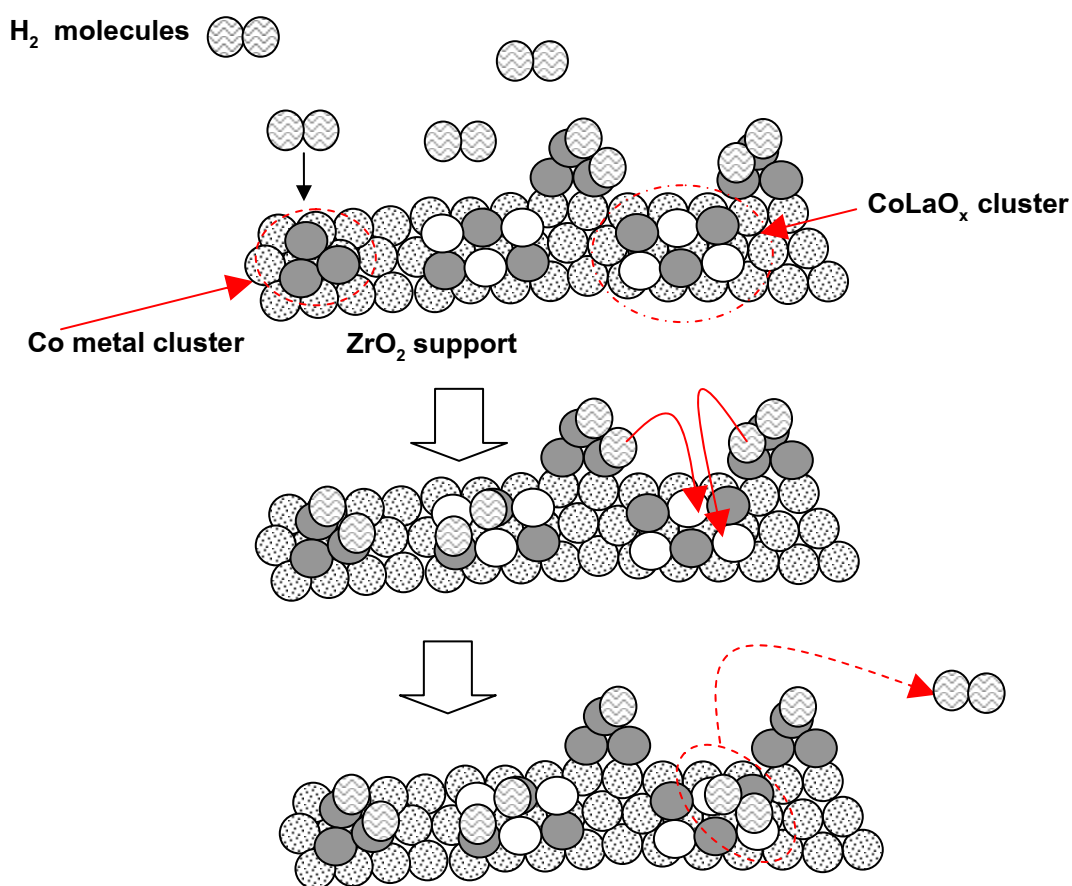
การเตรียมตัวรองรับด้วยวิธีเคลือบฝัง จากตารางที่ 7 เปอร์เซนต์คอนเวอร์ชันเริ่มต้นของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ที่มีตัวรองรับเป็นออกไซด์ผสมเซอร์โคเนียมออกไซด์และแลนทานเนียมออกไซด์ที่ปริมาณ La^{3+} 10%, 25% และ 50% โดยโมล มีค่าเท่ากับ 1.14%, 0.86% และ 0.96% ตามลำดับ ซึ่งมีค่าต่ำมาก จากกรรมวิธีการเตรียมตัวรองรับโดยวิธีการเคลือบฝังเริ่มจากเตรียมตะกอนของเซอร์โคเนียมไฮดรอกไซด์และหยดสารละลายแลนทานเนียมไนเตรดจนเต็มรูปพูน หลังจากนั้นจึงเผาที่อุณหภูมิ 600°C สันนิษฐานว่า พื้นผิวของตัวรองรับส่วนใหญ่ประกอบด้วยแลนทานเนียมออกไซด์ แสดงดังรูปที่ 1 เกิดสารประกอบแลนทานัมโคบอลต์ออกไซด์เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านกระบวนการรีดักชันไม่สามารถเกิดโลหะโคบอลต์อิสระ ค่าการดูดซับไฮโดรเจนจึงมีค่าต่ำ สอดคล้องกับค่าเปอร์เซนต์คอนเวอร์ชัน แสดงดังรูปที่ 14



รูปที่ 14 การเปลี่ยนแปลงของปริมาณคาร์บอนมอนอกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีการเคลือบฝัง

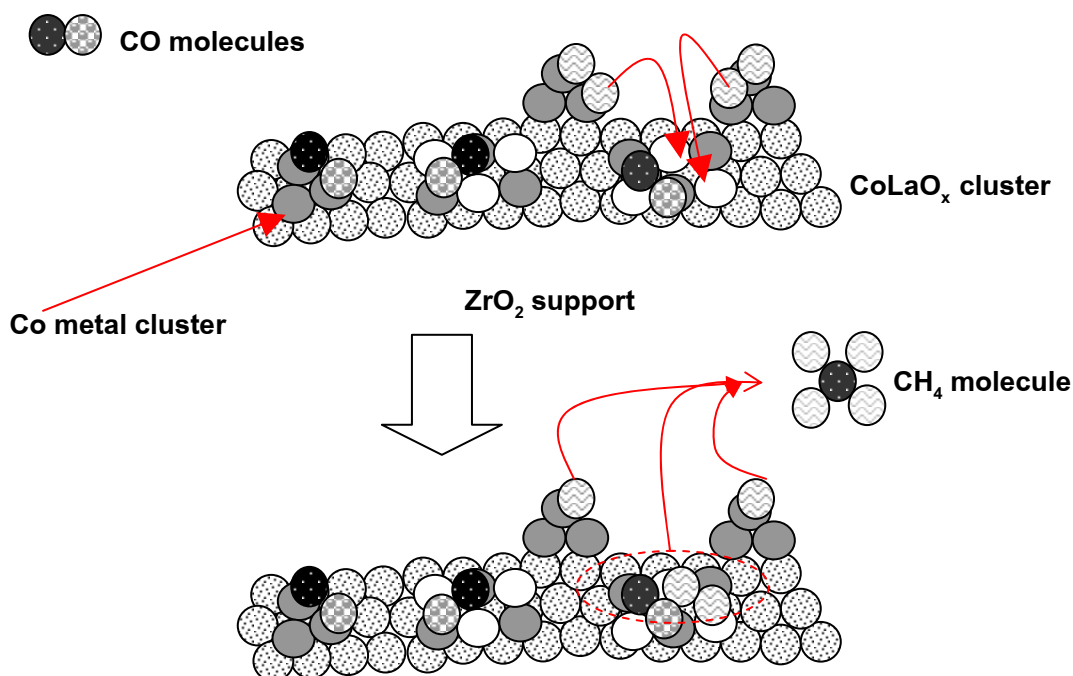
การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีผสมเชิงกล เปอร์เซนต์คอนเวอร์ชันเริ่มต้นของ 10Co/M10 La₂O₃-ZrO₂ ให้ค่าเปอร์เซนต์คอนเวอร์ชันเริ่มต้นสูงที่สุด คือ 29.48% และให้ค่าเปอร์เซนต์คอนเวอร์ชันสุดท้ายเท่ากับ 17.00 % ซึ่งค่าเปอร์เซนต์คอนเวอร์ชันเริ่มต้นนี้มีค่ามากกว่า 10Co/ZrO₂ มีค่าเปอร์เซนต์คอนเวอร์ชันเริ่มต้นเท่ากับ 9.61% แต่ค่าการดูดซับไฮโดรเจนของ 10Co/ZrO₂ มีค่าเท่ากับ 3437×10^{15} molecules/g_{cat} ส่วน 10Co/M10La₂O₃-ZrO₂ มีค่าการดูดซับไฮโดรเจนเท่ากับ 553×10^{15} molecules/g_{cat} ซึ่งตามปกติแล้วค่าการดูดซับไฮโดรเจนจะแสดงค่าพื้นที่ผิวหรือปริมาณของโลหะโคบอลต์บนตัวเร่งปฏิกิริยา และแปรผันตรงกับค่าเปอร์เซนต์คอนเวอร์ชัน ในกรณีนี้สันนิษฐานว่า อาจเกิดปรากฏการณ์รีเวิร์สสปีลโอเวอร์ (Reverse Spillover) [3] คือ การที่ค่าการดูดซับไฮโดรเจนมีค่าต่ำ เนื่องจากการดูดซับไฮโดรเจนที่ตัวเร่งปฏิกิริยาบริเวณที่เป็นโลหะโคบอลต์ เกิดการแตกตัวของไฮโดรเจนโดยตกลงไปบริเวณตัวรองรับหรือแลนทานัมโคบอลต์ออกไซด์ ซึ่งมีความสามารถในการดูดซับไฮโดรเจนต่ำ ดังนั้นไฮโดรเจนจึงหลุดออกจากตัวเร่งปฏิกิริยา ค่าการดูดซับไฮโดรเจนจึงมีค่าต่ำ

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาดังวิธีผสมเชิงกล จะไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของตัวรองรับ แสดงจากการทดสอบวัฏภาคเชิงผลึกโดยการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีลักษณะเช่นเดียวกับ $10\text{Co}/\text{ZrO}_2$ เมื่อเพิ่มปริมาณ La^{3+} ในขั้นตอนการเตรียมตัวรองรับ เมื่อใช้นำไปทดสอบค่าการดูดซับไฮโดรเจนสันนิษฐานว่าเกิดปรากฏการณ์รีเวิร์สสฟัลโอเวอร์ อะตอมของไฮโดรเจนมีการตกลงบริเวณที่มีโคบอลต์แลนทานัมออกไซด์หรือแลนทานัมโคบอลต์ออกไซด์ ซึ่งมีความสามารถในการดูดซับไฮโดรเจนต่ำ ทำให้ค่าการดูดซับไฮโดรเจนมีค่าต่ำแบบจำลองการดูดซับไฮโดรเจนแบบรีเวิร์สสฟัลโอเวอร์ ดังรูปที่ 15



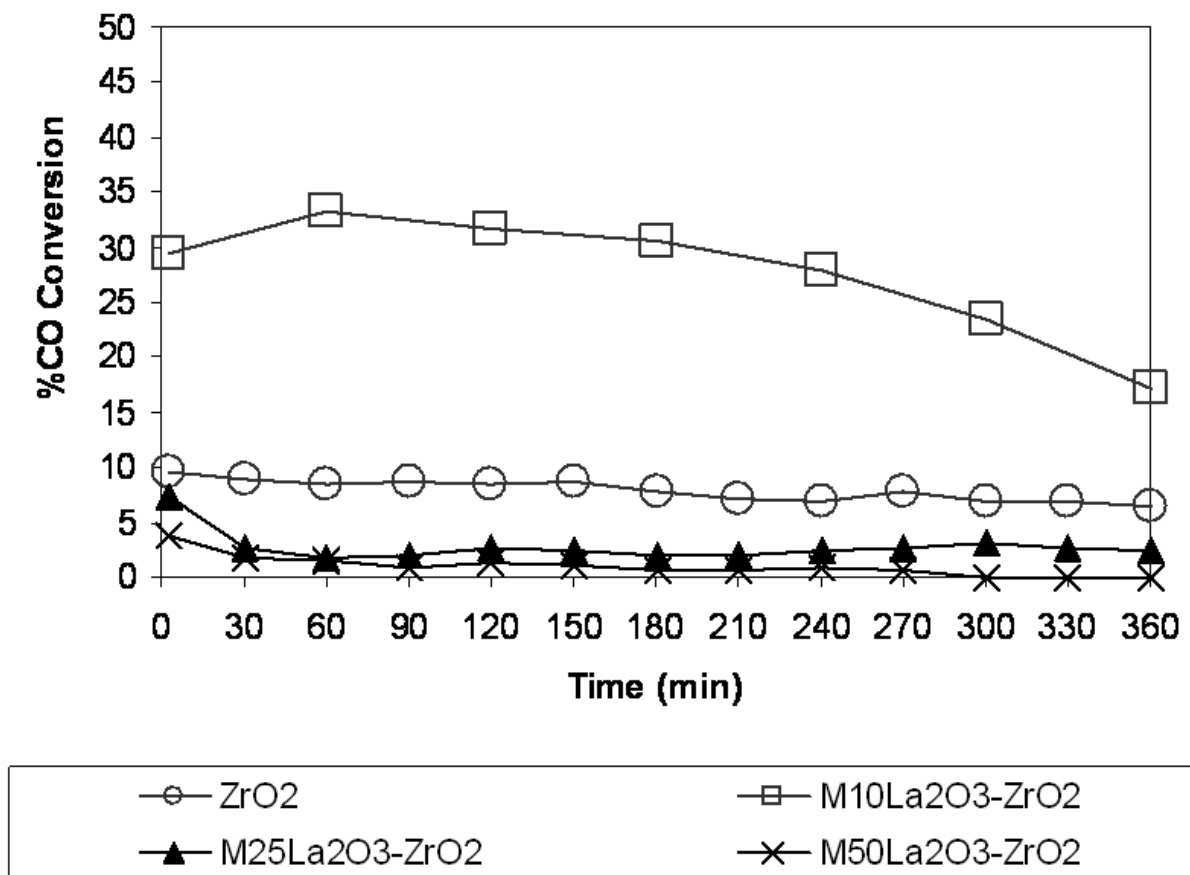
รูปที่ 15 แสดงแบบจำลองการเกิดรีเวิร์ส สฟัลโอเวอร์ ในทดสอบการดูดซับไฮโดรเจน

อย่างไรก็ตาม เพอร์เซนต์คอนเวอร์ชันของ $10\text{Co}/\text{M}10\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ มีค่าสูงเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาอื่นๆ จากรูปที่ 17 แสดงเปอร์เซนต์คอนเวอร์ชันเริ่มต้น ไม่สอดคล้องกับค่าการดูดซับไฮโดรเจน สันนิษฐานว่า เกิดจากกรณีที่เมื่อมีการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการผ่านก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์และก๊าซไฮโดรเจน เข้าไปในเครื่องปฏิกรณ์ที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาบรรจุอยู่แล้ว ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดปรากฏการณ์รีเวิร์สสฟัลโอเวอร์ สฟัลโอเวอร์ของไฮโดรเจนตกลงบนโคบอลต์แลนทานัมออกไซด์ (CoLaO_x) หรือ แลนทานัมโคบอลต์ออกไซด์ (LaCoO_x) หรือตัวรองรับ แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จะทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนที่หลุดออกมาแล้วได้เป็นไฮโดรคาร์บอนอย่างรวดเร็ว นอกจากนี้ยังมีการทำปฏิกิริยาที่บริเวณผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาอีกด้วย ดังนั้นค่าเปอร์เซนต์คอนเวอร์ชันเริ่มต้นของ $10\text{Co}/\text{M}10\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ มีค่าสูงมาก และสูงกว่าของ $10\text{Co}/\text{ZrO}_2$ แบบจำลองจากรูปที่ 16



รูปที่ 16 แสดงแบบจำลองการเกิดรีเวิร์ส สฟัลโอเวอร์ บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

เมื่อพิจารณาเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาภายใน 6 ชั่วโมง พบว่าเปอร์เซ็นต์คอนเวอร์ชัน มีค่าลดลงเท่ากับ 42 % ซึ่ง แสดงว่า $10\text{Co}/\text{M}10\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ให้เปอร์เซ็นต์คอนเวอร์ชันเริ่มต้นสูง แต่มีเสถียรภาพต่ำ โดยที่ความเข้มข้นของ La^{3+} เท่ากับ 25% โดยโมล มีค่าการลดลงของเปอร์เซ็นต์คอนเวอร์ชันเริ่มต้นและสุดท้ายของตัวเร่งปฏิกิริยานี้มีค่าเท่ากับ 79 % ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ความเข้มข้นของ La^{3+} เท่ากับ 50% มีค่าการลดลงของเปอร์เซ็นต์คอนเวอร์ชันเริ่มต้นและสุดท้ายของตัวเร่งปฏิกิริยานี้มีค่าเท่ากับ 100 % แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ที่มีตัวรองรับเป็นออกไซด์ผสมเซอร์โคเนียมออกไซด์และแลนทาเนียมออกไซด์ที่ความเข้มข้นของ La^{3+} มากกว่า 10% โดยโมล มีเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงและเกิดการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเร็วกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตัวรองรับเป็นเซอร์โคเนียม



รูปที่ 4.7 แสดงเปอร์เซ็นต์คอนเวอร์ชันของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีการผสมเชิงกล

จากตารางที่ 7 จะพบว่า การเพิ่มความเข้มข้นของแลนทาเนียมไอออน 10% โดยโมล ที่เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม ตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีความเสถียรสูง สำหรับเพิ่มความเข้มข้นของแลนทาเนียมไอออน 10% โดยโมล ที่เตรียมด้วยวิธีการผสมเชิงกล ตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีเปอร์เซ็นต์คอนเวอร์ชันเริ่มต้นสูง แต่ความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยามีลักษณะคล้ายตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีเซอร์โคเนียมเป็นตัวรองรับ

สรุปผลการทดลอง

ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับออกไซด์ผสมเซอร์โคเนียมออกไซด์และแลนทาเนียมออกไซด์ สามารถสรุปได้ดังต่อไปนี้

การเตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม ส่งผลต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ที่มีตัวรองรับเป็นออกไซด์ผสมเซอร์โคเนียมออกไซด์และแลนทาเนียมออกไซด์ที่ปริมาณ La^{3+} 10% โดยโมล มีความเสถียรมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตัวรองรับเซอร์โคเนียมและออกไซด์ผสมที่ปริมาณมากกว่า La^{3+} 10% โดยโมล เนื่องจากปริมาณ La^{3+} ที่เพิ่มขึ้นสามารถเกิดปฏิกิริยากับโคบอลต์เกิดสารประกอบ

การเตรียมด้วยวิธีเคลือบฝัง ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ที่มีตัวรองรับเป็นออกไซด์ผสมเซอร์โคเนียมออกไซด์และแลนทาเนียมออกไซด์ที่ปริมาณ La^{3+} 10, 25 และ 50% โดยโมล เปอร์เซ็นต์คอนเวอร์ชันมีค่าน้อยมาก อาจถือว่าไม่เกิดปฏิกิริยา เนื่องจากพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาส่วนใหญ่ มีลักษณะคล้ายแลนทาเนียมออกไซด์ จึงสามารถเกิดสารประกอบแลนทาเนียมโคบอลต์ออกไซด์ที่เกิดปฏิกิริยารีดักชันที่อุณหภูมิสูง ค่าการกระจายตัวของโคบอลต์มีค่าต่ำ

การเตรียมด้วยวิธีผสมเชิงกล ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ที่มีตัวรองรับเป็นออกไซด์ผสมเซอร์โคเนียมออกไซด์และแลนทาเนียมออกไซด์ที่ปริมาณ La^{3+} 10% โดยโมล ค่าเปอร์เซ็นต์คอนเวอร์ชันเริ่มต้น มีค่ามากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ที่มีตัวรองรับเป็นเซอร์โคเนียม แต่มีค่าการดูดซับไฮโดรเจนน้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ที่มีตัวรองรับเป็นเซอร์โคเนียม สันนิษฐานเนื่องจากปรากฏการณ์ Reverse Spillover และ ตัวเร่งปฏิกิริยานี้ ให้เปอร์เซ็นต์คอนเวอร์ชัน

เริ่มต้น หรือการกระจายตัวของโคบอลต์มีค่าสูง แต่ไม่มีความเสถียร เนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันย้อนกลับ เป็นสารประกอบโคบอลต์ออกไซด์ ทำให้เกิดการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเร็วกว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตัวรองรับเป็นเซอร์โคเนีย

ตัวเร่งปฏิกิริยาตัวที่มีวัฏภาคเชิงผลึกผสมระหว่างโมนอกลิติกและเตตระโกนอล จะให้ค่าเปอร์เซ็นต์คอนเวอร์ชันเริ่มต้นที่มีค่าสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีวัฏภาคเชิงผลึกแบบเตตระโกนอลหรือแบบออสฐาน

วัฏภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ที่มีตัวรองรับเป็นออกไซด์ผสมเซอร์โคเนีย ออกไซด์และแลนทาเนียออกไซด์ที่ปริมาณ La^{3+} มากกว่าหรือเท่ากับ 25% โดยโมล มีการเปลี่ยนเป็นแบบออสฐาน ส่งผลให้เปอร์เซ็นต์คอนเวอร์ชันลดลง เนื่องจาก La^{3+} มีปริมาณมากพอที่จะเกิดสารประกอบของโลหะแลนทานัมโคบอลต์ออกไซด์ ซึ่งไม่สามารถเกิดปฏิกิริยารีดักชันที่อุณหภูมิต่ำ

Output จากโครงการวิจัยที่ได้รับทุนจาก สกว.

1. ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการนานาชาติ

S.Soisuwan, B. Netiworraksa, T. Tubchareon, C. Chareondechanukor, J.

Panpranot, P. Praserttham, "Influence of the preparation procedure on

physicochemical and catalytic activity of $\text{Co/ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ catalysts for CO

hydrogenation" submitted to Catalysis Letters

2. การนำผลงานวิจัยไปใช้ประโยชน์

- ไม่มี-

3. อื่นๆ (เช่น ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการในประเทศ การเสนอผลงานในที่ประชุม

วิชาการ หนังสือ การจดสิทธิบัตร)

3.1 S. Soisuwan, B. Netiworaksa, T. Tubchareon, C. Chareondechanukor, P. Praserthdam, "Reductive Behaviors and H₂ Chemisorption of Cobalt Catalyst Supported ZrO₂-La₂O₃ Mixed Oxide" Oral Presentation, Nanocatalysis : Fundamentals and Application, A Pre-Conference of 14th ICC, Dalian, China , July 9-12, 2008

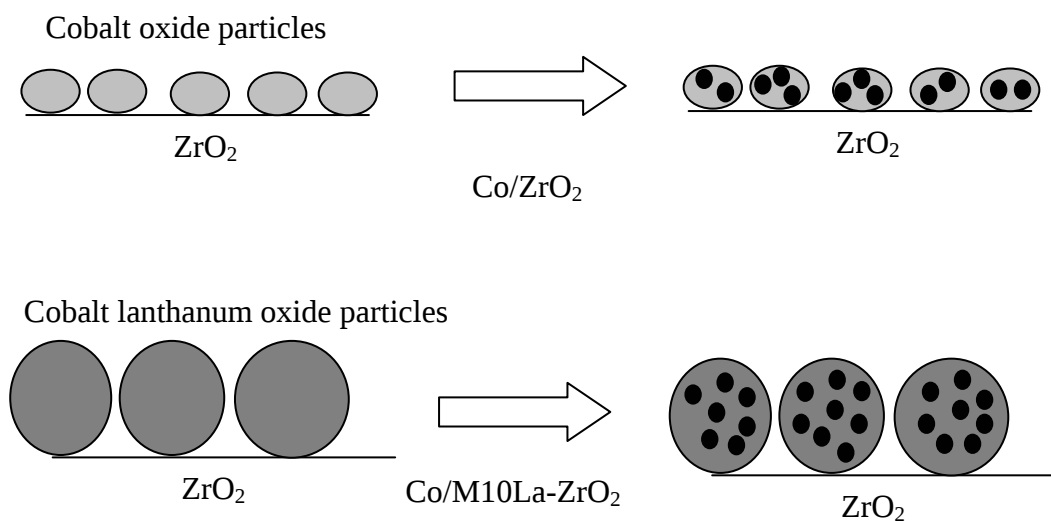
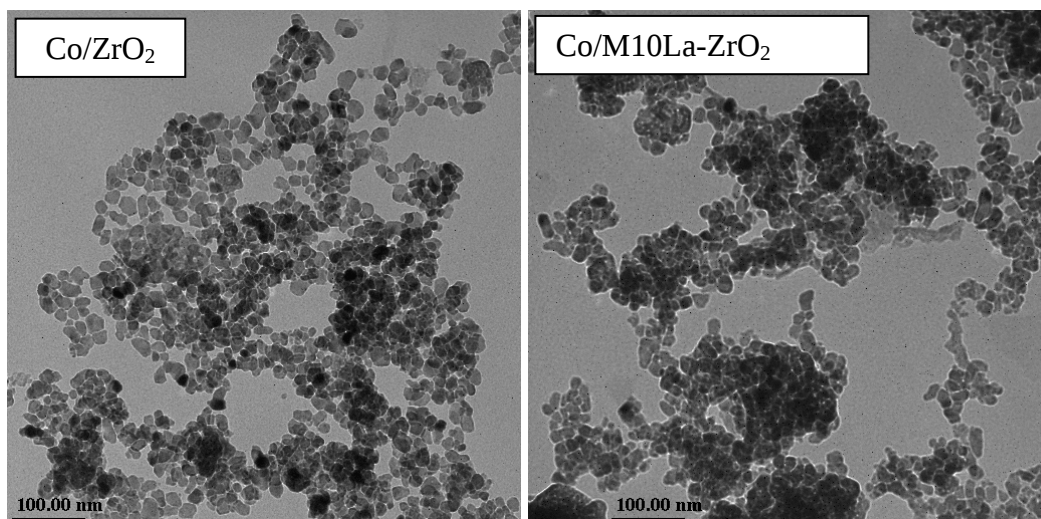
3.2 S. Soisuwan, K. Jiradechkhajorn, S. Prawong, P. Praserthdam, "Catalytic Characterization of ZrO₂ -La₂O₃ Mixed Oxide" Poster Presentation, Nanocatalysis : Fundamentals and Application, A Pre-Conference of 14th ICC, Dalian, China , July 9-12, 2008

บรรณานุกรม

- 1 . H.Schulz, Appl. Catal. A 186 (1999) 3.
2. R.B. Anderson, Fischer-Tropch synthesis, Academic Press, NY, 1984.
- 3 . M.E. Dry, Catal. Today 71 (2002) 227.
- 4 . E. Iglesia, S.L. Soled, R.A. Fiato, G.H. Via, J. Catal. 143 (1993) 345.
- 5 . D. Schanke, S. Vada, E.A. Blekkan, A.M. Hilmen, A. Hoff, A Holmen, J. Catal. 156 (1995) 85.
6. A. Kogelbauer, J.G. Goodwin, R.J. Oukaci, J. Catal. 160 (1996) 125.
7. R. Riva, H. Miessner, R. Vitali, G. D. Piero, Appl. Catal. A 196 (2000) 111.
8. B. Jongsomjit, C. Sakdamnusun, J.G. Goodwin Jr., P. Prasethdam, Catal. Lett. 94 (2004) 209
9. K.I. Maruya, A. Takasawa, T. Haraoka, K. Domen, T. Onishi, J. Mol. Catal. A 112 (1996) 143
10. T. Maehashi, K. Maruya, K. Domen, K. Aika, T. Onishi, Chem. Lett. (1984) 747.
11. H. Abe, K. Maruya, K. Domen, T. Onishi, Chem Lett. (1984) 1875.
12. Tanabe, K., Mater Chem. Phys., 13 (1985) 347
13. D. I. Enache, M. Roy-Auberger, R. Revel, Appl. Catal. A: General, 268 (2004) 51
14. D. I Enache, B. Rebours, M. Roy-Auberger, R. Revel, J. Catal., 205 (2002) 346
15. J. Panpanot, N. Tachaiyaphum, P. Praserthdam, Mater. Chem. Phys. 94 (2005) 207
16. A. Feller, M. Claeys, E.V. Steen, J. of Catal., 185 (1999) 120

-
17. G.R. Moradi, M.M. Basir, A. Taeb, Kiennemann, Catal. Comm. 4 (2003) 27
 18. R. Oukaci, A.H. Singletonand, J. Goodwin Jr., Appl. Catal. A: General 186 (1999) 129
 19. S. Kongwudthiti, P. Praserthdam, W. Tanakulrungsank, M. Inoue, J. Mater. Proc. Tech., 136 (2003) 186
 20. S. Soisuwan, Ph. D. Thesis, Chulalongkorn University, (2005)
 21. J.S. Ledford, M. Houalla, A. Proctor, D.M. Hercules, L. Petrakis, J. Phys. Chem, 93 (1989) 6770-6777.
 22. A.Y. Khodakov, W. Chu, F. Pascal, Chem. Rev., 107 (2007) 1692-1744
 23. T. Wang, Y. Ding, Y. Lü, H. Zhu, L. Lin, J. Natur. Gas Chem., 17 (2008) 153-158.
 24. S. Vada, B. Chen, J.G. Goodwin, J. Catal., 153 (1995) 224-231
 25. J.G. Haddad, B. Chen, B., J.G. Goodwin, J. Catal., 161 (1996) 274-281
 26. J. Barrault, A. Guilleminot, Appl. Catal. , 21 (1986) 307-312
 27. L.F. Liotta, G. Di Carlo, A. Longo, G. Pantaleo, G. Deganello, G. Marci, A. Martorana, J. Non-Crystalline Solids, 345&346 (2004) 620-623
 28. P. Thangadurai, V. Sabarinathan, A. Chandra Bose, S. Ramasamy, J. Phys. Chem. Solids, 65 (2004) 1905-1912
 29. J.O. Petunchi, M.A. Ulla, J.A. Marco, E.A. Lombardo, J. Catal. , 70 (1981) 356-363
 30. C.W. Conner, J.L. Falconer, Chem. Rev., 95 (1995) 759-788

Graphical Abstract



After the standard reduction

The presence of lanthana in modified-zirconia support can contribute the agglomeration of cobalt oxide particles as the evident was extremely large cobalt oxide particles/clusters found on the La-modified zirconia supports. The cobalt lanthanum oxide particles/clusters arising from dissolution of lanthana in starting cobalt solution coverage on mechanically mixing support facilitated the ease of reduction and higher reducibility leading to increase of active metal dispersed cobalt atoms and catalytic activity.

Influence of the preparation procedure on physicochemical and catalytic activity of Co/ZrO₂-La₂O₃ catalysts for CO hydrogenation

Soipatta Soisuwan ^{1,*}, Benjamas Netiworaksa¹, Chanarong Charoendechanukor¹, Tassanee Tabcharoen¹, Joongjai Panpranot² and Piyasan Prasertthdam²

¹Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Burapha University, 169 Long-Hard Bangsaen Road, Saensuk, Muang, Chonburi, 20131 Thailand

²Center of Excellence on Catalysis and Catalytic Reaction Engineering, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Chulalongkorn University, Bangkok, 10330, Thailand

Abstract

The effect of lanthana-modified zirconia support (10 mol% La), prepared by three different methods i.e. co-precipitation, impregnation and mechanically mixing, on cobalt catalyst characteristics and catalytic activity for CO hydrogenation (CO:H₂ at 1:9) was investigated at atmospheric pressure. Although the lanthana-modified zirconia supported cobalt catalysts possessed surface areas on the narrow range of 40-50 m²/g, the CO adsorption results revealed the highest active metal dispersion over lanthana-modified zirconia supported cobalt catalyst derived from mechanically mixing method (26.47×10^{18} molecules/ g catalyst) compared to the cobalt particles/clusters on La-modified supports derived from other ways. This could be ascribed by the lowest reduction temperature (maximum at 330°C) and the highest reducibility (45%) arising from significant interaction of the support and cobalt lanthanum compound particles/clusters. The catalytic activities of all catalysts were correspondence to the CO chemisorption results. However, the most active catalyst was deactivated within 6-h CO hydrogenation testing.

Keywords; ZrO₂, La₂O₃, mixed oxide support, cobalt catalyst, CO hydrogenation

1. Introduction

The development of active cobalt catalysts for CO hydrogenation and Fischer-Tropsch reaction has been of interest for several years in order to convert the synthetic gases to higher hydrocarbon substituting for the fossil fuel derived from crude oil. In general, the potential commercial cobalt catalysts are typically composed of four components: Co metal, a small amount of second metal, oxide promoters (alkali, rare earth, and/or transition metal oxide such as ZrO_2) and supports (silica, alumina or titania) [1]. Recently, zirconia has been drawn much attention for CO hydrogenation, aside from application as a promoter it was employed as a support materials because of the possession of chemical properties i.e. acidity, basicity, reducing or oxidizing ability and electronic properties leading to significant interaction of cobalt oxide particles/clusters and support [2]. However, pure zirconia support was occasionally found the drawbacks of cobalt-support compound formation and usually low surface areas limiting catalytic phase dispersion [3], so as to it may not be suitable to employ as the sole support and the modification of zirconia would be necessary. The metal-modified zirconia or zirconia mixed oxide supports have been currently investigated for cobalt catalysts such as $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ [4], $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ [5], B-modified ZrO_2 [18] and the consensus was that their synergetic effects can give a significant change of metal-support interaction and rise to higher catalytic activity by small quantity of second oxide modification. The lanthana, one of interesting rare earth promoters for cobalt catalyst, was reported to be beneficial for CO hydrogenation to produce long chain hydrocarbon and it showed a significant enhancement of catalytic activity owing to increase of active site dispersion [6-11]. The synergetic effect of both lanthana and zirconia was applied as cobalt catalyst supports in the present study. In order to alter electronic properties of lanthana and zirconia mixed oxides, the support preparation was divided into 3 different routes i.e. i) co-precipitation, ii) impregnation and iii)

mechanically mixing. The effect of La-modification of zirconia on the characteristics and catalytic properties of zirconia-supported cobalt catalyst during CO hydrogenation was investigated by various techniques.

2. Experimental

2.1 Catalyst Preparation

2.1.1 La-modified ZrO₂ support

The mixed oxide supports were prepared by three different methods i.e. i) co-precipitation, ii) impregnation and iii) mechanical mixing. The zirconia support composed of La³⁺ 10% on molar basis that was synthesized via a pH precipitation technique was given a name of P10La₂O₃-ZrO₂. In brief, a mixed aqueous solution of zirconyl nitrate [ZrO(NO₃)₂·xH₂O] (Aldrich) and lanthanum nitrate [La(NO₃)₃·6H₂O] (Aldrich) was co-precipitated with ammonium hydroxide solution (NH₃ solution) at room temperature to achieve pH = 9 before 1-day aging. The precipitate separated centrifugally from its supernatant was dried at 110°C for 24 h and then calcined under atmospheric air at 600°C for 6 h. The lanthana coverage on zirconia support was namely I10La-ZrO₂. The 1-day drying of as-precipitated zirconium hydroxide was carried out at 110 °C in order to remove moisture prior to impregnation of La³⁺ starting solution at atomic ratio of La³⁺/Zr⁴⁺ =1:9. The calcination was operated at 600°C under atmospheric oxygen for 6 h. M10La-ZrO₂ was assigned to the lanthana and zirconia mixed oxide support prepared by mechanically mixing. The lanthana and zirconia were separately prepared. The precipitation of lanthanum hydroxide took place at pH equal to 7 as then following the steps of oxide preparation i.e. i) 1-day drying at 110 °C and ii) calcination at 600°C. Both oxides were mechanically mixed at the same atomic ratio as impregnation and co-precipitation routes.

2.1.2 The La-modified zirconia supported cobalt catalysts.

The 10 wt% cobalt metal supported on the mixed oxide was prepared by incipient wetness impregnation. The resulting samples were dried at 110°C for 12 h and calcined in air at 350°C for 3 h. All samples are named as Co/P10La₂O₃-ZrO₂, Co/I10La₂O₃-ZrO₂ and Co/M10La₂O₃-ZrO₂, respectively. The cobalt catalysts supported on pure ZrO₂ and pure La₂O₃, namely Co/ZrO₂ and Co/La₂O₃, were prepared in comparison with the mixed oxide supported catalysts.

2.2 Catalyst Characterization

2.2.1 BET surface area

The N₂ physisorption at 77K was performed in Quantachorm 1996 model NOVA 1200 automated system to determine the multiple point BET surface area. The experiment was carried out in the range of P/P₀ from 0.05 to 0.35. A 500-mg sample was degassed under vacuum atmosphere at 300°C held there for 3 h to remove physically adsorbed gas.

2.2.2 X-ray diffraction

The bulk crystalline phase of all samples was determined by a SIEMEN D-5000 X-ray diffractometer with Cu K_α ($\lambda = 1.54439 \text{ \AA}$) at spectra scanning rate of 2.0°/min. The X-ray diffraction spectra were detected in the range of $2\theta = 20\text{-}80^\circ$.

2.2.3 Temperature programmed reduction

The reduction behavior was conducted by temperature-programmed reduction (TPR). The TPR method considers reduction under 5% hydrogen in argon flow up to 800°C ramping at 10°C/min with catalyst 100 mg. The method was carried out by a Micromeritics ASAP 2010. During the reduction, water was removed by a cold trap prior to reading TCD signal.

2.2.4 CO Chemisorption

The number of active cobalt metal sites was determined by CO chemisorption described by Reuel and Bartholomew [26]. Prior to the chemisorption testing, the sample was reduced at 350°C under flowing H₂ for 6 h. The chemisorption of static CO gas was performed at room temperature in a Micromeritics ASAP 2010 and the amount of adsorbed CO was calculated by 2010C V3.00 software.

2.2.5 Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX)

The catalyst morphology and elemental distribution was investigated by a Hitachi S-3500N scanning electron microscopy (SEM) operating with the back scattering electron (BSE) mode at 20 kV and the EDX was performed to obtain the elemental analysis on catalyst granules using INCA software.

2.2.6 Transmission Electron Microscopy

The cobalt oxide particles/clusters size distribution was investigated by a JEOL-TEM 200CX transmission electron microscopy operated at 200 kV with 25k magnification.

2.3 CO hydrogenation testing

The catalyst 0.1 g was typically in situ reduced in flowing hydrogen at 350°C for 2 h and then the CO hydrogenation was carried out at CO/H₂/Ar flowing rate of 4/36/20 cm³/min. The effluent gas was taken at 1 h interval and the gas compositions were analyzed by on-line gas chromatography Varian model CP-3800 equipped with consecutive detectors i.e. thermal conductivity and then flame-ionized detectors and it was complicatedly equipped with 30% DC on CPAW and OV 101 columns.

3. Results and discussion

3.1 BET surface area measurement and X-ray powder Diffraction

The present study aims to observe the effect of La-modified zirconia supports and the routes of their preparation on cobalt catalysts for CO hydrogenation. Table 1 lists the results of BET surface areas, crystalline structure and cobalt oxide crystalline size measured by the X-ray diffraction and determined by Scherrer's equation. The surface areas of catalysts with La modification of zirconia supports increase in the range of 40 to 50 m²/g various upon the methods of preparation i.e. co-precipitation, impregnation, and mechanically mixing. It would notice that the BET surface areas of the catalysts were improved by existing lanthana in zirconia oxide structures. The X-ray diffraction patterns of the cobalt catalysts supported by La₂O₃ – ZrO₂ mixed oxides synthesized in different ways are shown in Figure 1. The crystallographic structure of zirconia remained apparently after impregnation of cobalt nitrate precursor solution and then calcination. The lanthana derived from precipitation possessed a diffraction pattern which could identify as non-crystalline or amorphous form and it was identical after preparation as supported cobalt catalyst. The sharp peaks of tetragonal form appeared at 2θ 29.8°, 34.2°, 49.6° and 59.6° coincidently with the strong peaks of monoclinic form in X-ray diffraction pattern, at 2θ = 28.2°, 31.5°, 41.0° and 55.8°, of the unmodified zirconia support, whereas only the strong peak of tetragonal phase consisted apparently in the La-modified zirconia support prepared by the co-precipitation and the impregnation. The existence of La seems to induce formation of tetragonal structure rather than being as monoclinic form. These tetragonal structures may arise from the incorporation of La³⁺ ion to zirconium oxide structures as impurity or structural defect which could thermodynamically stimulate a formation of meta-stable tetragonal zirconia existing at unusual temperature [12]. The crystal sizes determined by Scherrer's equation at tetragonal main peak (111) or 2θ = 29.8° were in the range of 10-12 nm. A slight shift in tetragonal main peak was observed

towards the low diffraction angle indicating the substitution of the larger La^{3+} ion into the ZrO_2 lattice as mentioned by Thangadurai et al. [13]. The La-incorporated tetragonal ZrO_2 possessed the crystalline size in a minor difference with the pure tetragonal ZrO_2 despite consisting of larger ionic radius as La^{3+} ions. The presence of Co_3O_4 was determined by the X-ray diffraction positioned at 36° , 45° , 60° (overlap with the X-ray diffraction of tetragonal zirconia) and 65° which was marked by their indices planes (311), (400), (511) and (440) of the face-center cubic (fcc) cobalt oxide [14,15]. The absence of X-ray diffraction peak was found in the lanthana-supported cobalt catalyst even though cobalt loading was as high as 10% indicating that cobalt oxide would exist in a non-detectable crystalline form which was smaller than the limitation of X-ray diffraction or the well dispersed cobalt oxide would occur in amorphous form. The crystal sizes of supported cobalt oxide calculated by Scherrer's equation using the main peak of (311) were ranged from 5 to 16 nm as shown in Table 1. It should note that the crystalline cobalt oxide species on I10La- ZrO_2 support inspected by X-ray diffraction appeared only at $2\theta = 36^\circ$ (311) by which the crystalline structure seems to be imperfectly aligned, indicating as imperfect crystalline cobalt oxide or amorphous species.

3.2 SEM and EDX mapping and TEM micrographs

The SEM and EDX were performed in order to investigate morphologies and element distribution of the catalyst in Figure 2. It would notice that cobalt element appears to have been agglomerated well on the La-modified zirconia supports as the EDX mapping of cobalt distribution was observed densely on their catalyst granules, while the weakly agglomeration was illustrated on Co/ZrO_2 and $\text{Co/La}_2\text{O}_3$. Moreover, it was found that La element was distributed well all over the La-modified ZrO_2 granule and the La/Zr atomic ratio based on EDX mapping results were approximately at 15:85 for co-precipitation and impregnation and at 10:90 for mechanically mixing method. Moreover, the high resolution TEM was

employed in order to deeply investigate the crystalline size and cobalt oxide dispersion. The TEM micrographs of all the supported cobalt catalysts were shown in Figure 3. There were significant changes in the catalyst morphologies dependently on the support preparations and the presence of La. It should note that ZrO_2 particles illustrated by TEM gave the average size in the range of 10-20 nm slightly close to crystal sizes (10-12 nm) calculated by Scherrer's equation for Co/ZrO_2 and Co/M10La-ZrO_2 . According to TEM, the good dispersion of cobalt oxide species was found on pure zirconia support leading to smaller size of cobalt oxide particles (~17 nm), while larger cobalt oxide species were obviously observed on the La-modified zirconia support i.e. Co/P10La-ZrO_2 (~132 nm), Co/I10La-ZrO_2 (~160 nm), and Co/M10La-ZrO_2 (~124 nm) arising from the poorly thermal distribution over the mixed oxide. It may say that the presence of La on zirconia support has an effect on agglomeration of cobalt oxide species. The metal dispersion investigated by TEM was in agreement with the element distribution of EDX mapping. There was none of crystalline particle, which would be very small or weakly agglomerated, observed on lanthana supports corresponding to the X-ray diffraction result. However, the crystalline sizes of cobalt oxide obtained by TEM and X-ray diffraction were different obviously in an order of magnitude. This was because of the agglomeration of primary particles into secondary particles as seen by TEM micrographs [16].

3.3 Temperature programmed reduction and CO chemisorption

The temperature programmed reduction was performed in order to determine the reduction behavior of all catalysts. The TPR profiles of the cobalt oxide catalysts supported by various types of La-modified zirconia prepared in different ways compared with those of Co/ZrO_2 and $\text{Co/La}_2\text{O}_3$ are shown in Figure 4 and the reduction temperature are listed in Table 2. The cobalt oxide crystalline particles deposited on various types of La-modified

zirconia supports were supposed to be Co_3O_4 for all catalysts according to the X-ray diffraction. The spinel Co_3O_4 basically constitutes of unstable Co_2O_3 and stable CoO phases which are generally reduced in two steps i.e. i) $\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{H}_2 \rightarrow 3\text{CoO} + \text{H}_2\text{O}$ and then ii) $3\text{CoO} + 3\text{H}_2 \rightarrow 3\text{Co} + 3\text{H}_2\text{O}$. The appearance of two-step reduction peaks may or may not be observed usually upon the temperature programmed conditions and the reduction temperature of unsupported cobalt oxide species was reported approximately around 300 – 350 °C [17]. The TPR profiles of all catalysts in this study showed the overlap peak of two-step reductions and the first of reduction peaks occurred at temperature 300°C or lower except $\text{Co/La}_2\text{O}_3$. Regarding to the previous section, the presence of 10-mol% La could activate the agglomeration of primary cobalt oxide to be larger secondary particles and these particles were easily reduced to metal atoms at low reduction temperature owing to decrease in metal-support interaction as described by Jongsomjit B. et al. [18-20]. However, the reduction of $\text{Co/La}_2\text{O}_3$ occurred at higher reduction temperature may be caused by strong interaction of cobalt oxide particles and lanthana-dominated support which affected the cobalt oxide hardly to be reduced into active cobalt metal atoms. Usually, the chemical stability of lanthanum oxide is insufficient, it can react with water and carbon dioxide in air to form hydroxide and carbonate species [21,22], lanthanum oxide would degrade to be LaO(OH) during the catalyst preparation and subsequently the cobalt lanthanum compound would occur. It is suggested that the compound would be in ABO_3 formula with or without small crystalline perovskite structure or exist in amorphous form after calcination. The reduction temperature and degree of reducibility of Co_3O_4 not only depend upon particle sizes and morphologies caused by different pretreatment conditions [23], but the intrinsic property of supports and metal loading also have influence on ability of cobalt catalyst to undergo the reduction [24,25]. The temperature programmed reduction profiles exhibited the difference in catalyst reduction behaviors of Co/ZrO_2 and cobalt catalyst supported by ZrO_2 -

La₂O₃ mixed oxides as shown in Figure 4 according to change in the interaction of cobalt oxide particles and supports arising from the synergy of ZrO₂ and La₂O₃ properties and their distinctive preparations. The intimate interaction of cobalt oxide species on I1025-ZrO₂, P1025-ZrO₂ or ZrO₂ supports may contribute to lower their reduction degree to the range of 12-18%, whereas the relatively high consumption of hydrogen was observed during the standard reduction of Co/La₂O₃ resulting in the higher reduction degree as shown in Table 2 and it would be ascribed by the reduction of lanthanum cobalt oxide i.e. LaCoO₃ to LaCoO_{3-x} where appears to have been reduced at 300 to 520°C in accordance with the results of Petunchi J.O. et al. [26].



$$x = 1.5 \equiv 3 \text{ electrons } (e)/\text{molecule}$$

However, it should remind that the standard reduction prior to the reaction were different from the temperature programmed reduction conditions and the cobalt metal (Co⁰) is known to be an active phase of cobalt catalyst for CO hydrogenation. Thus, in order to determine the number of active cobalt metal atoms after standard reduction the CO chemisorption was essentially performed since it is significantly corresponded to the overall catalytic activity during CO hydrogenation. The CO adsorption results were exhibited in Table 2 indicating that Co/M10La-ZrO₂ would be the most active catalyst due to possession of the relatively high number of active cobalt metal atoms as it had high reducibility and low reduction temperature amongst the other catalysts. The CO chemisorption results could emphasize the influence of support preparations and presence of lanthana on active site dispersion for CO reactant.

3.4 CO hydrogenation

The activity and selectivity of all catalyst were measured by CO hydrogenation. The reaction study results are shown in Table 4 and Figure 5. The Co/M10La-ZrO₂ catalyst had the highest CO conversion in comparison with the others which are in accordance with the active site dispersion and CO adsorption results. It is obvious that the catalytic activity dramatically depended on i) type of starting cobalt oxide species obtained by distinctive ways of support preparation, ii) cobalt oxide particle sizes and iii) metal-support interaction. According to the previous results i.e. XRD, TEM, TPR and CO chemisorptions, the cobalt oxide species in this study were suspected to be i) entirely cobalt oxide particles on zirconia or P10La-ZrO₂ or I10La-ZrO₂ support, ii) cobalt lanthanum oxide particles (the Co-rich compound) on M10La-ZrO₂ support and iii) cobalt lanthanum oxide particles (the La-rich compound) on La₂O₃ supports. The results would suggest that the appearance of lanthana in a majority of cobalt oxide species could assist the reduction of cobalt oxide giving the higher number of cobalt metal surface atoms to catalyze the reaction. This is in good agreement with Haddad G.J. et al [10]. However, it should be carefully noted that lanthana consisting in zirconia supports such as P10La-ZrO₂ and I10La-ZrO₂ can give the intimate interaction with cobalt oxide particles resulting in lower the reducibility leading to low active cobalt metal atom dispersion and poor catalytic activity, respectively. Inversely, Co/La₂O₃, the La-rich catalyst, exhibited the highest reduction degree, but it gave the lowest active site dispersion and poor catalytic activity because after standard reduction it would be composed of another inactive species of cobalt oxide such as LaCoO_{3-x} as mentioned by Ledford J.S. et al. [6]. It was interesting to note that the rate decreased under 6-hours hydrogenation for the most active Co/M10La-ZrO₂, whereas more endurable hydrogenation was found over the less active Co/ZrO₂, Co/P10La-ZrO₂ and Co/I10La-ZrO₂. It may suggest that the loss of catalytic activity could be ascribed by disappearance of cobalt metal atoms existing amongst cobalt lanthanum

compound on M10La-ZrO₂ - probably with a cause of simple re-oxidation during CO hydrogenation. Considering the product selectivity upon CO hydrogenation as seen in Table 3, the product of methane was predominantly found at 80-90% for all catalysts except for Co/P10La-ZrO₂ and Co/I10La-ZrO₂. The low hydrogenation activity can cause the most formation of higher linear hydrocarbon. The turnover frequency values based on CO adsorption for all catalysts in the range of 0.0003 - 0.0624 sec⁻¹ are shown in Table 3.

4. Conclusions

The presence of lanthana in modified-zirconia support can contribute the agglomeration of cobalt oxide particles as the evident was extremely large cobalt oxide particles/clusters found on the La-modified zirconia supports. However, the result suggested that the effect of lanthana-modified zirconia supports on the hydrogenation activity can be divided into 2 categories dependently on the support preparation procedures. The lanthana consisting mainly in zirconia supports in case of impregnation and co-precipitation gave the intimate interaction of cobalt oxide particles/clusters and supports suppressing the reduction behavior and subsequently resulted in lower reducibility and poorly dispersed active cobalt atoms, whereas the cobalt lanthanum oxide particles/clusters arising from dissolution of lanthana in starting cobalt solution coverage on mechanically mixing support facilitated the ease of reduction and higher reducibility leading to increase of active metal dispersed cobalt atoms and catalytic activity.

Acknowledgements

We would like to thank the financial support from Thailand Research Funding for MRG4980191, Center of Excellence on Catalysis and Catalytic Reaction Engineering, Chulalongkorn University and Faculty of Engineering, Burapha University, Thailand.

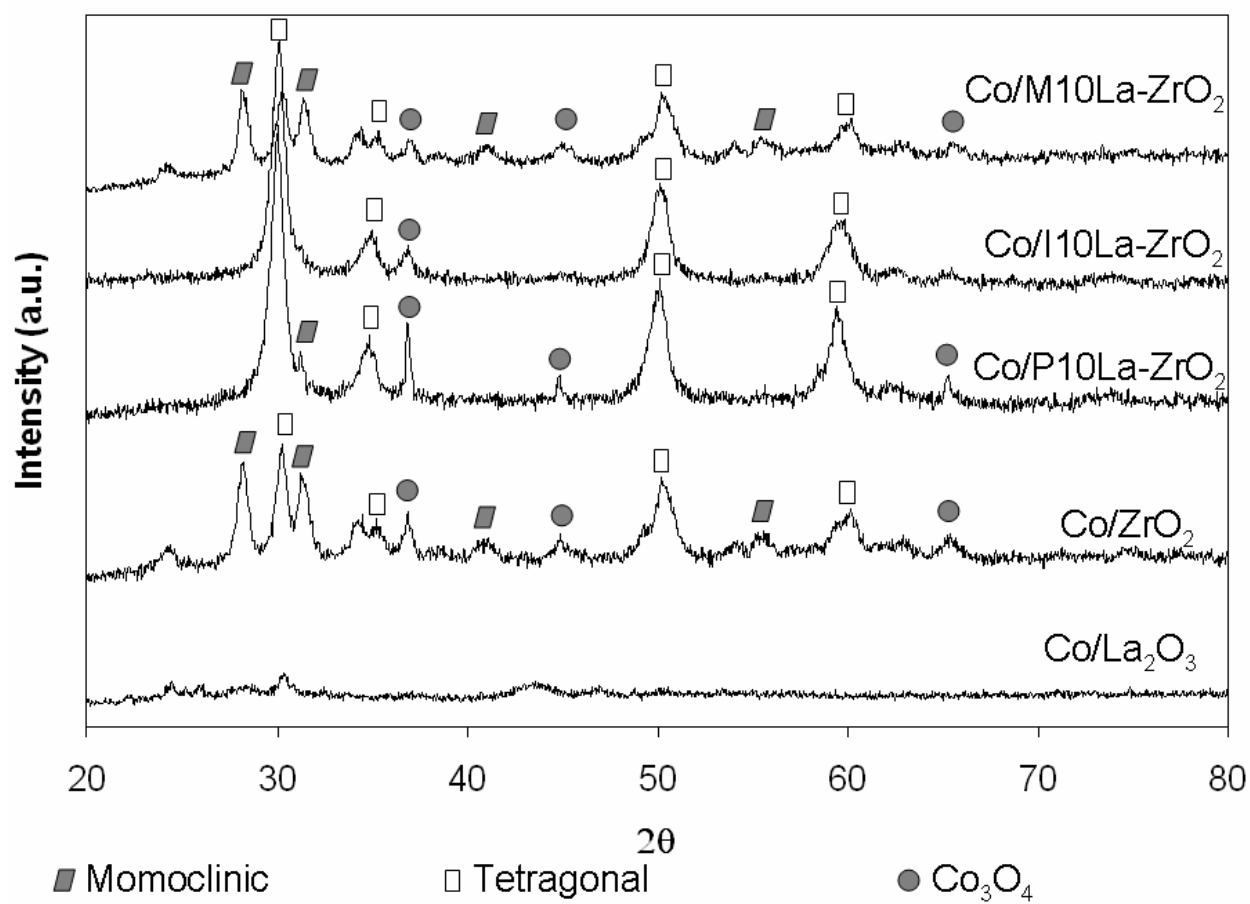


Figure 1 X-ray diffraction patterns of catalyst supported on supports derived from different methods

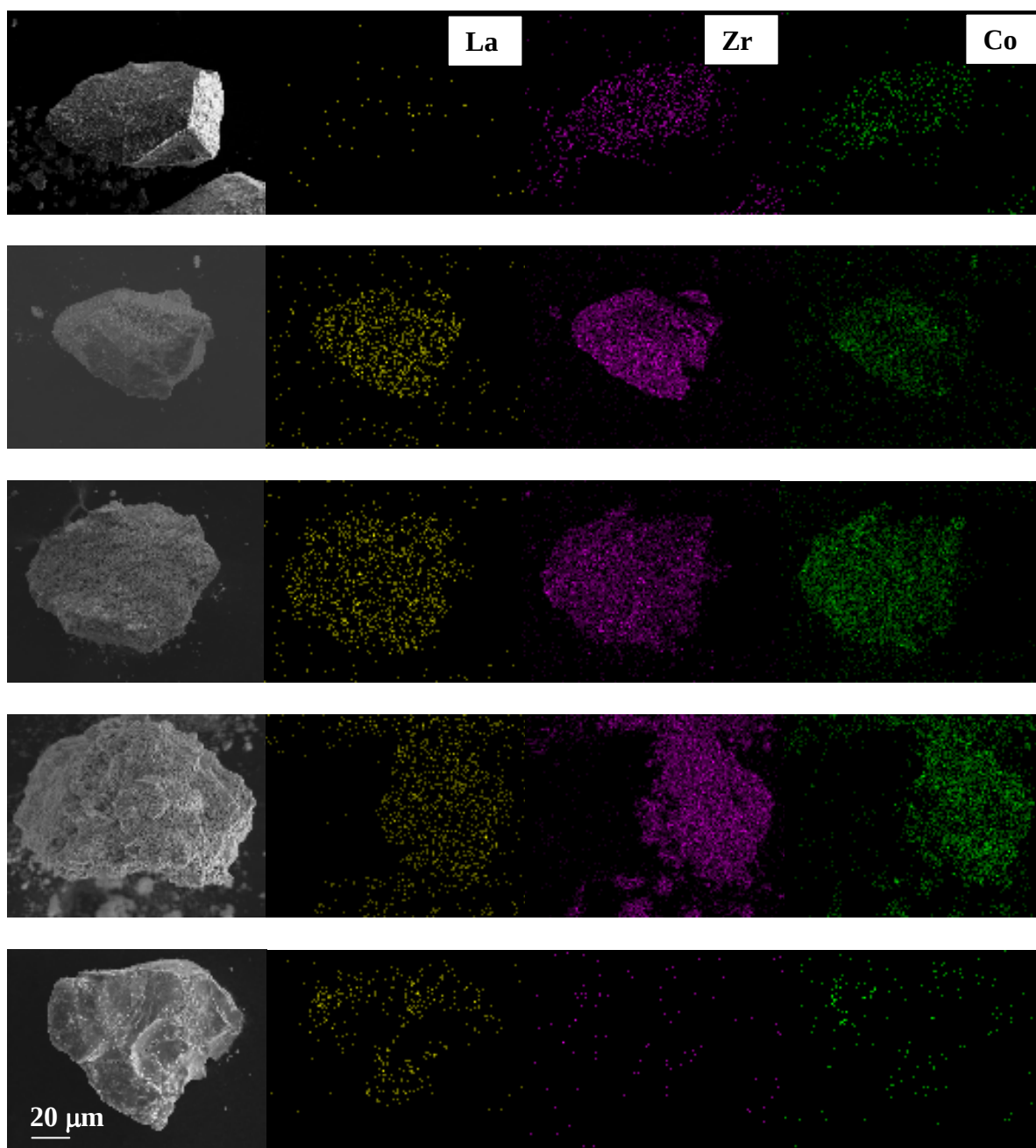


Figure 2 Typical SEM micrographs magnified at $\times 500$ and EDX mapping for Co/ZrO_2 , Co/P10La-ZrO_2 , Co/I10La-ZrO_2 , Co/M10La-ZrO_2 and $\text{Co/La}_2\text{O}_3$.

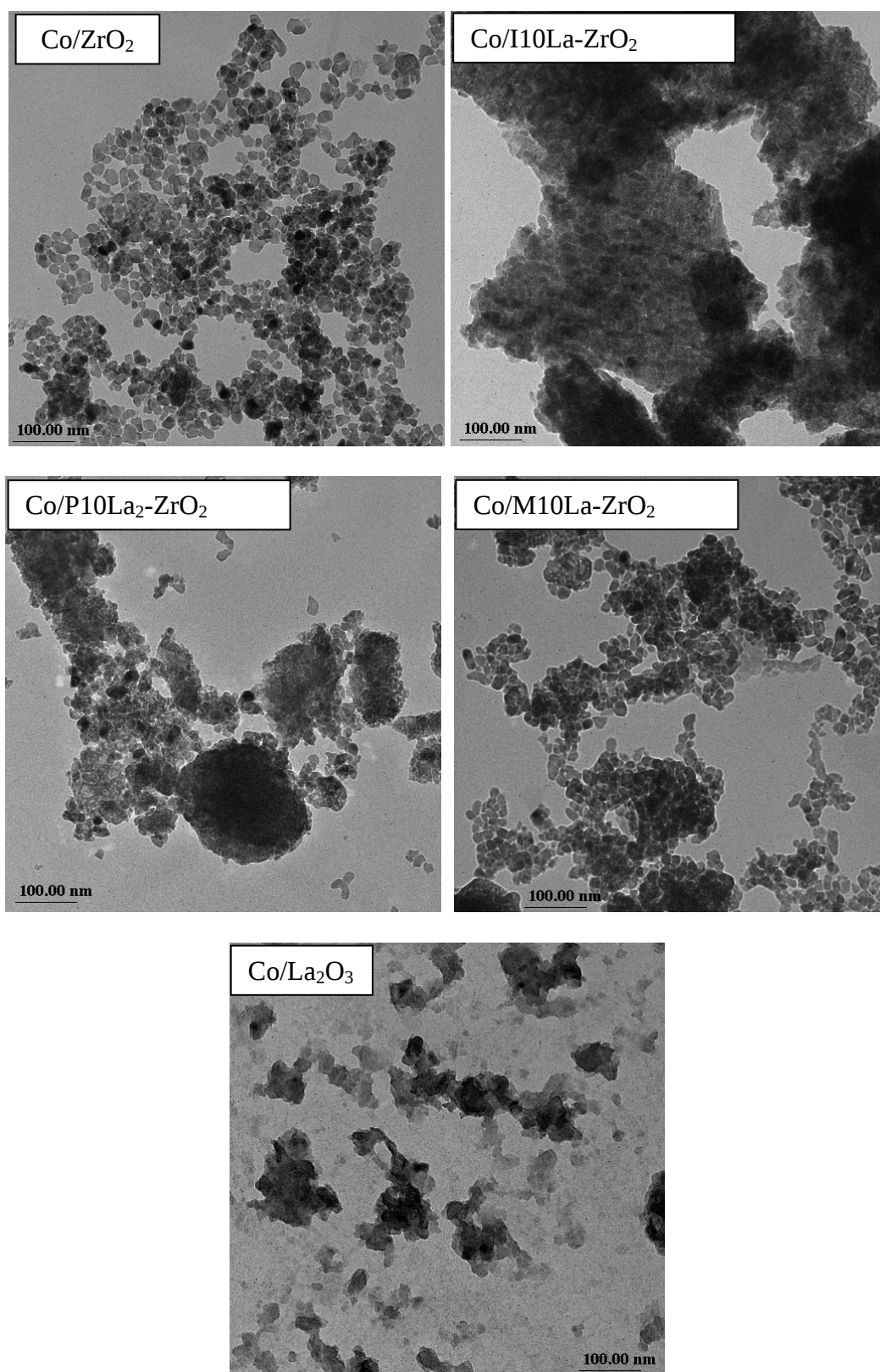


Figure 3 TEM micrographs for different Co/ZrO_2 with 10 wt% of La modification on zirconia support synthesized by different routes and $\text{Co/La}_2\text{O}_3$

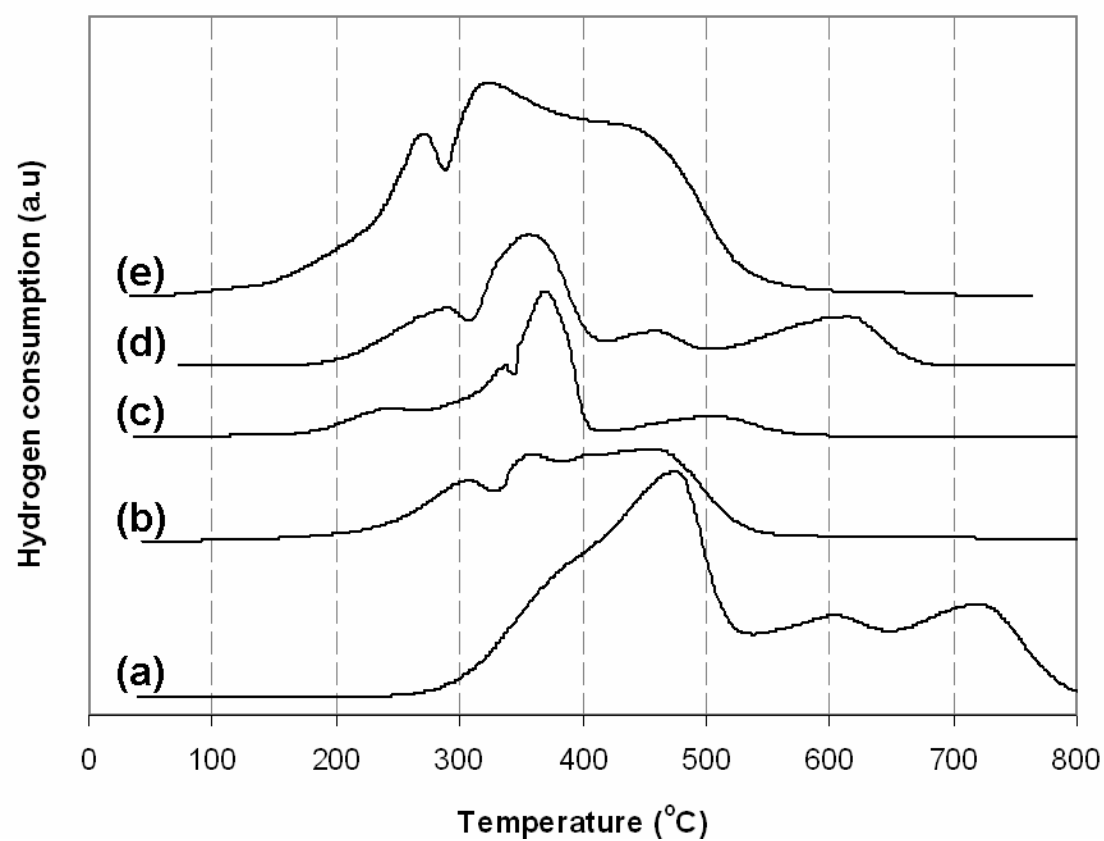


Figure 4 The temperature programmed reduction profiles of different oxides supported cobalt catalyst, (a) $\text{Co/La}_2\text{O}_3$, (b) Co/ZrO_2 , (c) Co/P10La-ZrO_2 , (d) Co/I10La-ZrO_2 and (e) Co/M10La-ZrO_2

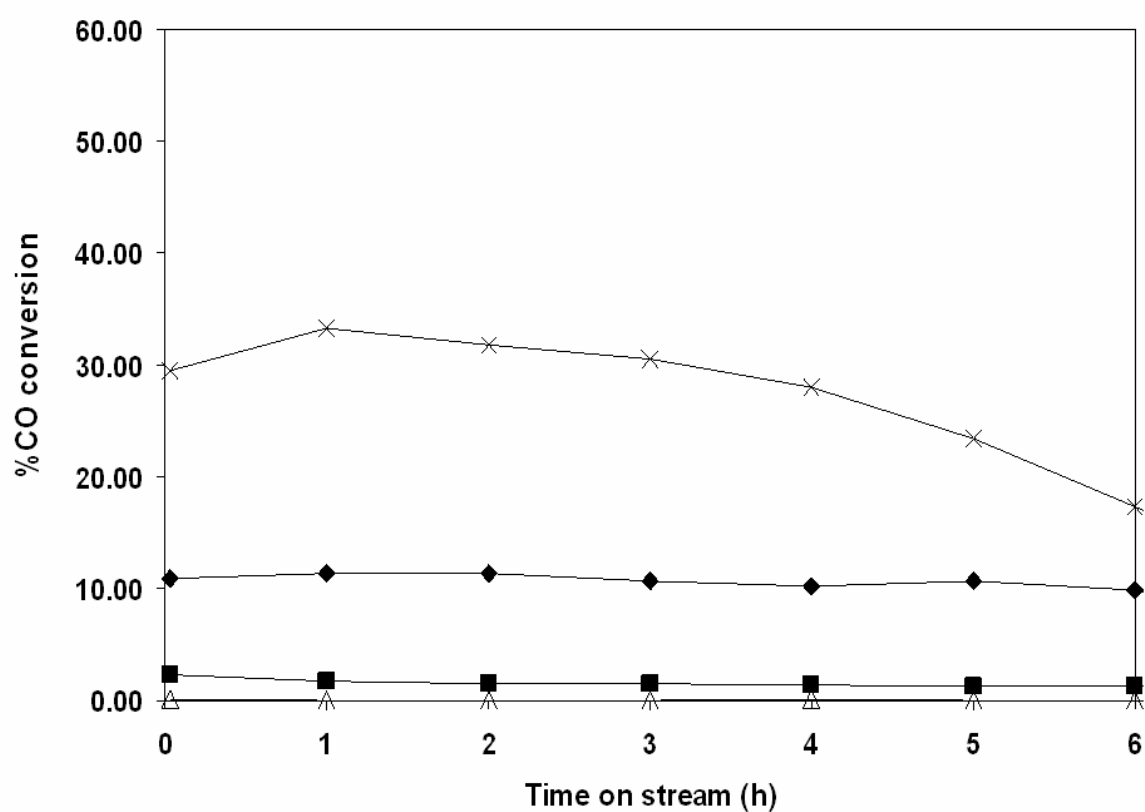


Figure 5 Time on stream for CO hydrogenation of cobalt catalysts on different support preparations; $\blacklozenge$ Co/ZrO₂, $\blacksquare$ Co/P10La-ZrO₂, $\triangle$ Co/I10La-ZrO₂ and $\times$ Co/M10La-ZrO₂

Table 1 Surface area and crystalline phase of Co/La₂O₃–ZrO₂ mixed oxides prepared by different methods

Sample	S _{BET} (m ² /g)	Crystalline Phase		Crystal size of tetragonal ZrO ₂ [*] (nm)	Crystal size of Co ₃ O ₄ [*] (nm)	Average crystalline cobalt oxide diameter (TEM) ^b (nm)
		ZrO ₂	La ₂ O ₃			
Co/ZrO ₂	40	T,M	-	12	6	17
Co/La ₂ O ₃	5	-	A	-	-	-
Co/P10La ₂ O ₃ -ZrO ₂	48	T	A	10	15	132
Co/I10La ₂ O ₃ -ZrO ₂	50	T	A	10	5	160
Co/M10La ₂ O ₃ -ZrO ₂	44	T,M	A	11	8	124

* calculated from Scherer Equation, T: tetragonal, M: monoclinic and A: amorphous

Table 2 Characteristics of Co/La₂O₃–ZrO₂ mixed oxides prepared by different methods

Sample	CO Chemisorption (molecules/ g catalyst) × 10 ¹⁸	% Reducibility	Reduction Temperature (°C)		
			Initial	Final	Maximum
Co/ZrO ₂	11.62	18	200	550	350-450
Co/La ₂ O ₃	0.59	44	380	>800	480
Co/P10La ₂ O ₃ -ZrO ₂	6.27	12	180	610	375
Co/I10La ₂ O ₃ -ZrO ₂	5.10	17	195	690	370
Co/M10La ₂ O ₃ -ZrO ₂	26.47	45	140	580	330

Table 3 Rates of -CH₂- formation on Co/La₂O₃–ZrO₂ mixed oxides prepared by different methods

Sample	TOF (sec ⁻¹)	Rate of -CH ₂ - formation (μmole -CH ₂ - min ⁻¹ g ⁻¹)		% Selectivity at 1 h			% Selectivity at 6 h		
		at 1h	after 6 h	C ₁	C ₂ - C ₃	C ₄₊	C ₁	C ₂ - C ₃	C ₄₊
Co/ZrO ₂	0.0486	56.29	48.86	84.4	12.8	2.8	83.8	13.0	3.2
Co/La ₂ O ₃	0.0000	0.00	0.00	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Co/P10La ₂ O ₃ -ZrO ₂	0.0139	8.69	6.03	44.8	24.2	31.0	44.4	25.5	30.1
Co/I10La ₂ O ₃ -ZrO ₂	0.0003	0.14	0.10	43.1	26.8	30.1	29.3	11.9	58.8
Co/M10La ₂ O ₃ -ZrO ₂	0.0624	164.59	85.47	94.6	5.0	0.4	71.3	19.4	9.30

References

- 1 . Haddad G J, Chen B, Goodwin J G (1996) J Catal 274:281.
2. Panpranot J, Taochaiyaphom N, Prasertthdam P (2005) Mater Chem Phys 207:212
- 3 . Enache D I, Roy-Aubergier M, Revel R (2004) Appl Catal A : Gen 51:60
- 4 . Soisuwan S, Panpranot J, Trimm D.L., Prasertthdam P. (2006) Appl Catal A: Gen 268:272
- 5 . Jongsomjit B, Womgsalee T, Prasertthdam P, (2006) Mater Chem Phys 343:350
6. Ledford J S, Houalla M, Proctor A, Hercules D M, Petrakis L (1989) J Phys Chem 6770:6777.
- 7 . Khodakov A Y, Chu W, Pascal F (2007) Chem Rev 1692:1744
- 8 . Wang T, Ding Y, Lü Y, Zhu H, Lin L (2008) J Natur Gas Chem 153:158
- 9 . Vada S, Chen B, Goodwin J G (1995) J Catal 224:231
10. Haddad J G, Chen B, Goodwin J G (1996) J Catal 274:281
11. Barrault J, Guilleminot A (1986) Appl Catal 307:312
12. Kelly J R, Denry I (2008) Dent Mater 289:298
13. Thangadurai P, Sabarinathan V, Bose C A, Ramasamy S (2004) J Phys Chem Solids 65 1905:1912
- 14 . Pollard M J, Weinstock B A, Bitterwolf T E, Griffiths P R, Newbery A P, Paine III J B (2008) J Catal 218:225
15. Morsy S M I, Shaban S A, S., Ibrahim A M, Salim M M (2009) J Alloys Comp 83:87
- 16 . Chitpong N, Prasertthdam P, Jongsomjit B (2009) Catal Lett 119:126
17. De la Peña O'Shea V A, Homs N, Pereira E B, Nafria R, Da la Pisca P R (2007) Catal Today 148:152
- 18 . Jongsomjit B, Panpranot J, Goodwin J G (2001) Catal Lett 204: 98
19. Tupabut P, Jongsomjit B, Prasertthdam P (2007) Catal Lett 118:195
- 20 . Panpranot J, Kaewkun S, Prasertthdam P, Goodwin J G (2008) Catal Lett 95:102
21. Nieminen M, Putkonen M, Niinistö L (2001) Appl Surf Sci 155:165
22. De Asha A M, Chritchley J T S, Nix R M (1998) Surf Sci 201:214
23. Potoczna, D, Kepiński L (2001) Catal Lett 41:46
- 24 . Reuel R, Bratholomew C.H. (1984) J Catal 63:77
25. Soisuwan P, Prasertthdam P, Panpranot P, Trimm, D L (2006) Catal Commun 761:767
26. Petunchi, J O, Ulla M A, Marco J A, Lombardo E A (1981) J Catal 356:363