

ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับที่ดัดแปลงสำหรับการผลิตเชื้อเพลิงสังเคราะห์

**Cobalt catalysts supported on modified supports for synthetic
fuel production**

โดย

บรรเจิด จงสมจิตร

โครงการวิจัยเลขที่ 116 G CHEM-2554

ทุนงบประมาณแผ่นดินปี 2554

คณะวิศวกรรมศาสตร์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

กรุงเทพฯ

กันยายน 2554

กิตติกรรมประกาศ

โครงการวิจัยนี้ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากเงินอุดหนุนทั่วไปจากรัฐบาล ประจำปี 2554 (สัญญาเลขที่ GRB_APS_๑๔_๕๔_๒๑_๐๒) ซึ่งผู้วิจัยขอขอบคุณในการให้ทุนสนับสนุนโครงการวิจัยดังกล่าวมา ณ ที่นี้

บทคัดย่อ

โครงการวิจัยนี้ได้ศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับที่ต่างกัน โดยงานวิจัยในส่วนแรกตัวรองรับซิลิกาทรงกลมได้ถูกนำมาใช้ซึ่งเตรียมมาจาก TEOS น้ำ โซเดียมไฮดรอกไซด์ เอทิลีนไกลคอล และเอ็นโคเดซีวไครเมทิลอัมโมเนียมโบไมด์ ($C_{12}TMABr$) ขนาดอนุภาคสามารถควบคุมได้โดยการแปรค่าอัตราส่วนของเอทิลีนไกลคอลกับตัวทำละลายรวมโดยวิธีโซลเจลที่มีอัตราส่วนระหว่าง 0.10 ถึง 0.50 โดยขนาดของอนุภาคจะเพิ่มขึ้นเมื่ออัตราส่วนดังกล่าวเพิ่มขึ้น ในขณะที่การกระจายตัวของอนุภาคก็จะเพิ่มมากขึ้นด้วย ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานจะสูงเมื่ออัตราส่วนมีค่ามากกว่า 0.35 และน้อยกว่า 0.15 อย่างไรก็ตามพื้นที่ผิวจะมีค่าใกล้เคียงกัน คือประมาณ 1000 ถึง 1300 ตารางเมตรต่อกรัม ซิลิกาที่ได้มีลักษณะกลม จากนั้นจึงนำซิลิกาที่ได้ไปเคลือบฝังด้วยโลหะโคบอลต์ และนำไปทำปฏิกิริยาพบว่าให้ค่าความว่องไวที่ดี

ในงานวิจัยส่วนที่สองตัวรองรับซิลิกาที่แตกต่างกันถูกนำมาใช้ เช่น ซิลิกาทรงกลม MCM41 ซิลิกาทรงกลมที่มีไทเทเนีย และ MCM ที่มีไทเทเนีย ซึ่งถูกนำไปเคลือบฝังด้วยโคบอลต์ที่มีความเข้มข้น 20 % โดยน้ำหนัก ทั้งตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกนำไปทดสอบด้วยเครื่องมือวิเคราะห์ต่าง ๆ กัน ได้แก่ การดูดซับทางกายภาพ XRD SEM/EDX XPS TPR และการดูดซับทางเคมีด้วยคาร์บอนมอนอกไซด์ ซึ่งพบว่าไทเทเนียจะอยู่ในรูปของอะนาเทส ทั้งนี้พบว่าไทเทเนียที่ใส่ลงไปในซิลิกาจะมีผล คือ 1) ทำให้การรีดักชันของโคบอลต์ออกไซด์ง่ายขึ้น 2) ป้องกันการเกิดสารประกอบโคบอลต์ซัลไฟด์ และ 3) ยับยั้งการเกิดปฏิกิริยา Water-gas shift ทำให้พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บน MCM ที่มีไทเทเนียจะให้ค่าความว่องไวสูงสุด

คำสำคัญ (ไทย)

ไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์; ไทเทเนีย-ซิลิกา; ซิลิกาทรงกลม; ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์; มิเทนเนชัน

Abstract

In this present study, CO₂ hydrogenation of carbon dioxide via different supported cobalt (Co) catalysts was investigated. In the first portion, the spherical silica support was synthesized from tetraethyloxysilane (TEOS), water, sodium hydroxide, ethylene glycol and n-dodecyltrimethyl ammonium bromide (C₁₂TMABr). The particle size was controlled by variation of the ethylene glycol co-solvent weight ratio of a sol-gel method preparation in the range of 0.10 to 0.50. In addition, the particle size apparently increases with high weight ratio of co-solvent, but the particle size distribution was broader. The standard deviation of particle diameter is large when the co-solvent weight ratio is more than 0.35 and less than 0.15. However, the specific surface area was similar for all weight ratios ranging from 1000 to 1300 m²/g. The synthesized silica was spherical and has high specific surface area. The cobalt was impregnated onto the obtained silica to produce the cobalt catalyst used for CO₂ hydrogenation.

In second portion, the different silica-based supported cobalt (Co) catalysts were synthesized and used for CO₂ hydrogenation under methanation. The different supports, such as SSP, MCM41, TiSSP, and TiMCM were used to prepare Co catalysts having 20 wt% of Co loading. The supports and catalysts were characterized by means of N₂ physisorption, XRD, SEM/EDX, XPS, TPR, and CO chemisorption. It was found that after calcination of catalysts, the Ti was present in the anatase form. The introduction of Ti can play important roles on the properties of Co catalysts by; (i) facilitating the reduction of Co oxides species strongly interacted with support, (ii) preventing the formation of silicate compounds, and (iii) inhibiting the RWGS reaction. Based on CO₂ hydrogenation, the CoTiMCM exhibited the highest activity and stability.

Keywords: CO₂ hydrogenation; titania-silica; spherical silica; cobalt catalysts; methanation

สารบัญเรื่อง

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	2
บทคัดย่อภาษาไทย	3
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	4
สารบัญเรื่อง	5
สารบัญภาพ	6
บทนำ	7
เนื้อหางานวิจัยและข้อเสนอแนะ	17
บรรณานุกรม	18
ภาคผนวก	20

Reprint บทความวิจัย
ประวัตินักวิจัย

สารบัญภาพ

รูปที่ 1 แสดงสัณฐานของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับอะลูมินาโดย รูปบนเมื่อไม่มีรูเทเนียมเป็นตัวสนับสนุน และ รูปล่างคือ เมื่อมีรูเทเนียมเป็นตัวสนับสนุน [Jongsomjit et al., 2001]

รูปที่ 2 แสดงรามานสเปกตรัมของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์รีดิวซ์ที่สภาวะต่างกัน [Jongsomjit et al., 2001]

รูปที่ 3 การกระจายตัวของโคบอลต์บนไทเทเนียมที่องค์ประกอบเฟสต่างกัน [Jongsomjit et al., 2005a]

รูปที่ 4 แสดงการกระจายตัวของโคบอลต์บนไทเทเนียมที่มีเฟสรูไทล์ 40% โดยใช้เทคนิค EDX [Jongsomjit et al., 2005b]

รูปที่ 5 ภาพถ่าย TEM ของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับเซอร์โคเนียขนาดนาโน (a) ก่อนทำปฏิกิริยา และ (b) หลังทำปฏิกิริยา

รูปที่ 6 ภาพถ่าย SEM และ EDX ของออกไซด์ผสมระหว่างไทเทเนียมกับซิลิกา [Jongsomjit et al., 2006]

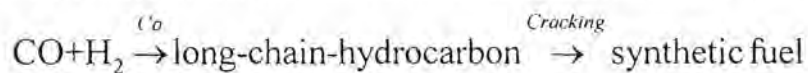
บทนำ

ในปัจจุบันจะเห็นว่าวิกฤติด้านน้ำมันซึ่งเป็นแหล่งพลังงานหลักได้ส่งปัญหาไปทั่วโลก ดังนั้นงานวิจัยด้านพลังงานส่วนใหญ่จึงมุ่งเน้นไปในทางการหาเชื้อเพลิงทดแทนเพื่อเป็นทางเลือกในการผลิตน้ำมัน เช่น ไบโอดีเซล เป็นต้น อย่างไรก็ตามการผลิตเชื้อเพลิงสังเคราะห์ (synthetic fuel) จากแก๊สสังเคราะห์ (syngas) ได้แก่ คาร์บอนมอนอกไซด์และไฮโดรเจนก็ยังเป็นอีกทางเลือกหนึ่งที่น่าสนใจ เนื่องจากเราสามารถผลิตแก๊สสังเคราะห์ได้จากแก๊สธรรมชาติซึ่งมีมีเทนเป็นองค์ประกอบหลัก โดยใช้ปฏิกิริยา “steam reforming” จากนั้นจึงนำแก๊สสังเคราะห์ที่ได้ไปผลิตเป็นเชื้อเพลิงสังเคราะห์โดยใช้ปฏิกิริยาฟิชเชอร์โทรป (Fischer-Tropsch; FT) ซึ่งเป็นปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์โดยมีอัตราส่วนระหว่าง H_2/CO ประมาณ 2 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้จะประกอบไปด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับ และตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก โดยตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กจะให้ผลิตภัณฑ์หลักเป็นโอเลฟินส์ โดยโอเลฟินส์จะถูกนำไปใช้ในปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันต่อไป ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์จะให้ผลิตภัณฑ์หลักเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่เป็นโซ่ตรง ซึ่งเรียกว่า “petroleum wax” ซึ่งเมื่อนำไปผ่านกระบวนการย่อยสลายด้วยความร้อน (thermal cracking) ก็จะได้น้ำมันเบนซิน และน้ำมันดีเซลต่อไป น้ำมันที่ได้จะถือว่าเป็นน้ำมันที่สะอาด (green chemistry) เนื่องจากไม่มีสิ่งเจือปน เช่น กำมะถัน และปรอท เหมือนกับในกรณีของน้ำมันที่ได้จากการกลั่นน้ำมันดิบ อย่างไรก็ตาม การพัฒนาการผลิตจำเป็นต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสมบัติที่ดี มีความว่องไวสูง และมีค่าการเลือกเกิดที่ดี แนวทางหนึ่งที่ทำได้ คือ การพัฒนาตัวรองรับที่เหมาะสม โดยให้โลหะโคบอลต์ยึดติดกับตัวรองรับที่ผ่านการปรับปรุง (modified support) งานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นการพัฒนาการปรับปรุงตัวรองรับที่มีอยู่ให้เหมาะสมเพื่อนำไปใช้เป็นตัวรองรับสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์สำหรับการผลิตเชื้อเพลิงสังเคราะห์ต่อไป นอกจากนี้งานวิจัยนี้ยังมุ่งเน้นถึงการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ที่พัฒนาขึ้นสำหรับปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) ไฮโดรจิเนชันแทนการใช้แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ โดยเป็นที่ทราบกันว่าแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นปัจจัยหลักที่ทำให้เกิดภาวะโลกร้อน ดังนั้นถ้าเราสามารถนำแก๊สนี้ไปผลิตเป็นเชื้อเพลิงสังเคราะห์ได้ก็น่าจะเป็นทางเลือกที่ดีสำหรับการผลิตเชื้อเพลิงสังเคราะห์ไปพร้อมๆ กับการกำจัดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ดังนั้นโครงการวิจัยนี้จึงมีวัตถุประสงค์เพื่อพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับที่ถูกปรับปรุงให้มีคุณสมบัติที่ดีขึ้นสำหรับใช้ในการผลิตเชื้อเพลิงสังเคราะห์โดยปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ โดยมีขอบเขตของโครงการวิจัย คือ

- 1) เตรียมตัวรองรับที่ถูกปรับปรุงชนิดต่าง ๆ โดยวิธีการเคลือบฝัง (impregnation)
- 2) เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์โดยใช้ตัวรองรับที่ถูกปรับปรุง

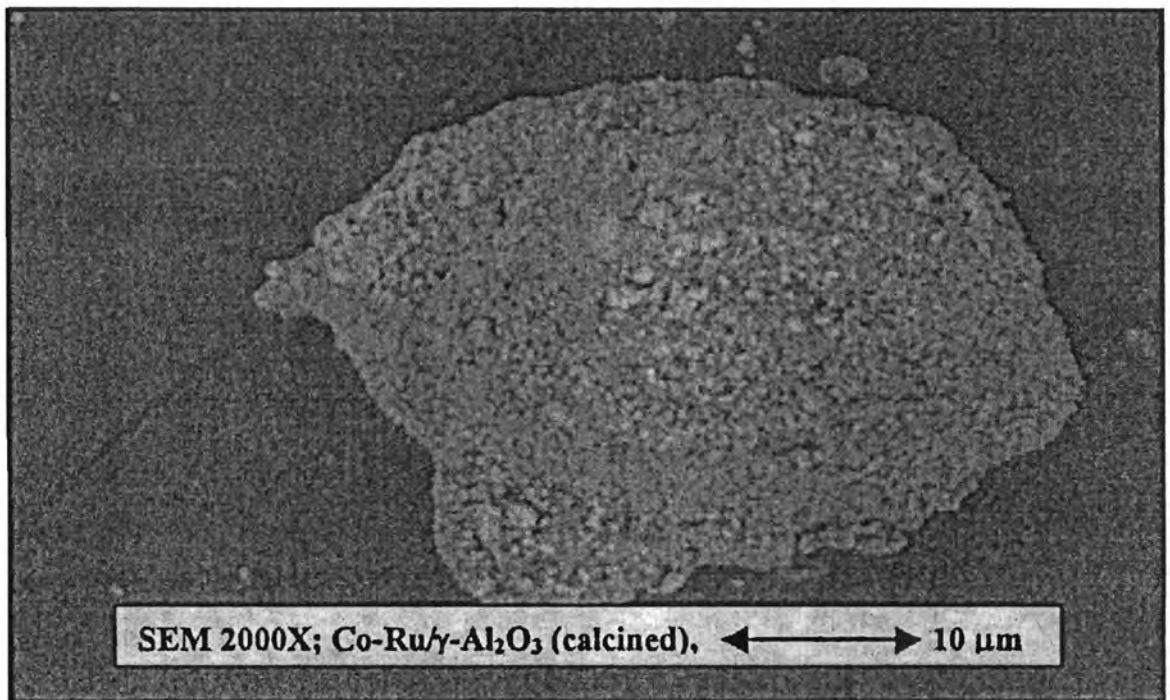
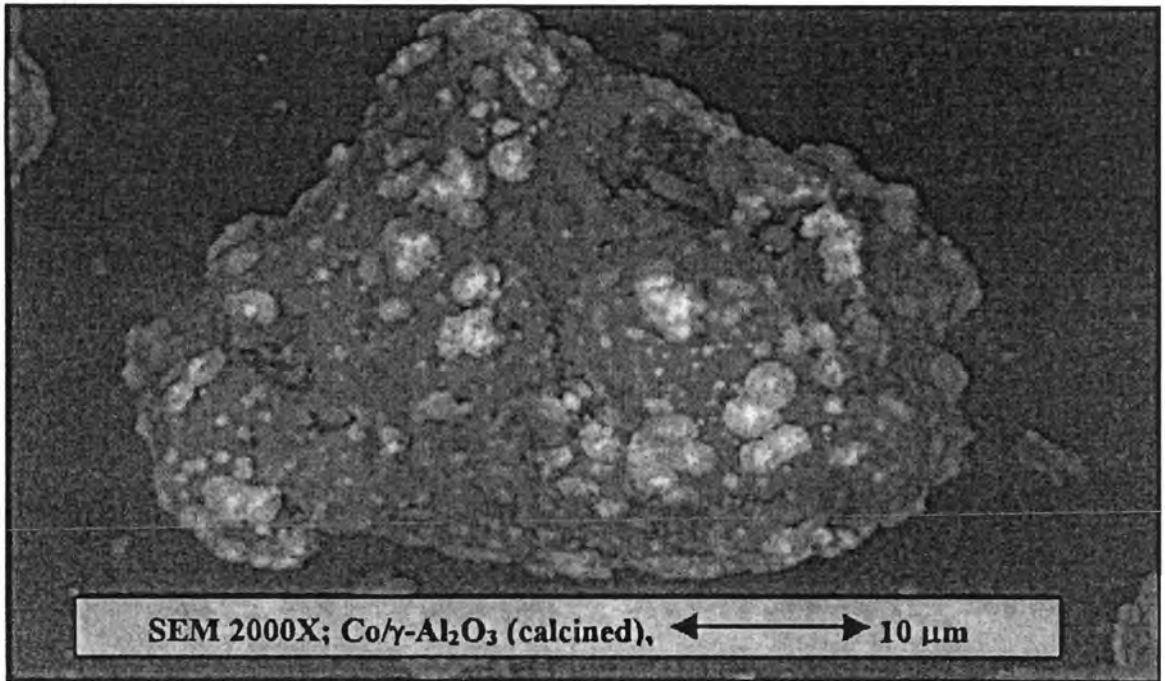
- 3) ทดสอบคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา
- 4) ทดสอบความว่องไวและค่าการเลือกเกิดของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์
- 5) สรุปและวิเคราะห์ผล จัดทำรายงานและเผยแพร่งานวิจัย

ในส่วนของทฤษฎี สมมุติฐาน และกรอบแนวความคิดของโครงการวิจัยสามารถกล่าวได้ดังนี้คือ โดยทั่วไปตัวเร่งปฏิกิริยาจะประกอบไปด้วยองค์ประกอบ 3 ส่วนหลัก ๆ ได้แก่ ส่วนที่ว่องไว (active phase) ตัวรองรับ (support) และตัวสนับสนุน (promoter) เป็นที่ทราบกันว่าสมบัติทางกายภาพและเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ขึ้นมาขึ้นอยู่กับองค์ประกอบทั้ง 3 ส่วนตามที่ได้กล่าวไปแล้ว เมื่อพิจารณาในส่วนของส่วนที่ว่องไว พบว่าส่วนใหญ่จะเป็นโลหะทรานซิชัน ซึ่งส่วนที่ว่องไวก็ต้องมีความเฉพาะเจาะจง (selective) สำหรับสารที่ทำปฏิกิริยาดังนั้นนอกจากชนิดของโลหะที่ต้องมีความเฉพาะแล้ว โครงสร้างหรือสถานะออกซิเดชันของโลหะยังต้องมีความเหมาะสมอีกด้วย ดังนั้นส่วนที่ว่องไวอาจเป็นโลหะเดี่ยว (ที่มีประจุเป็นศูนย์) โลหะออกไซด์ โลหะซัลไฟด์ หรือโลหะคาร์ไบด์ เป็นต้น การปรับปรุงสมบัติของส่วนที่ว่องไวอาจทำได้โดยการเติมตัวสนับสนุนลงไป โดยตัวสนับสนุนจะแบ่งเป็น 2 ชนิด คือ ตัวสนับสนุนโครงสร้าง (textural promoter) และตัวสนับสนุนเคมี (chemical promoter) โดยตัวสนับสนุนโครงสร้างจะช่วยปรับปรุงให้ส่วนที่ว่องไวมีสมบัติทางกายภาพที่ดีขึ้น เช่น ความต้านทานความร้อน ความแข็งแรงเชิงกล และเพิ่มการกระจายตัวของส่วนที่ว่องไว เป็นต้น ตัวสนับสนุนเคมีจะเป็นช่วยเพิ่มความว่องไวและสมบัติทางเคมีให้กับส่วนที่ว่องไว อย่างไรก็ตามนอกจากชนิดของส่วนที่ว่องไวและตัวสนับสนุนแล้ว ตัวรองรับก็เป็นปัจจัยที่สำคัญในการกำหนดประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเช่นกัน โดยหน้าที่หลักของตัวรองรับ คือ ช่วยให้ส่วนที่ว่องไวมีการกระจายตัว (dispersion) ที่ดี ดังนั้นตัวรองรับส่วนใหญ่จึงต้องเป็นสารที่มีรูพรุนและมีพื้นที่ผิวสูงเพื่อให้เกิดการกระจายตัวที่ดีของโลหะที่เป็นส่วนที่ว่องไว นอกจากนี้ตัวรองรับยังต้องมีสมบัติเชิงกลและความร้อนที่ดี เพราะปฏิกิริยาส่วนใหญ่จะทำที่อุณหภูมิสูง ตัวรองรับที่นำมาใช้กันมากส่วนใหญ่จะเป็นตัวรองรับอนินทรีย์ ได้แก่ อะลูมินา ซิลิกา ไทเทเนีย เป็นต้น ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาหลักที่ใช้ในการผลิตเชื้อเพลิงสังเคราะห์จากแก๊สสังเคราะห์ในปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปซึ่งจะให้ความว่องไวที่สูงและได้ผลิตภัณฑ์หลักเป็นซีฟี่บี โครเลียมที่นำไปผ่านการย่อยสลายด้วยความร้อนก็จะได้น้ำมันเชื้อเพลิงสังเคราะห์ออกมาซึ่งแสดงได้ตามสมการที่ 1



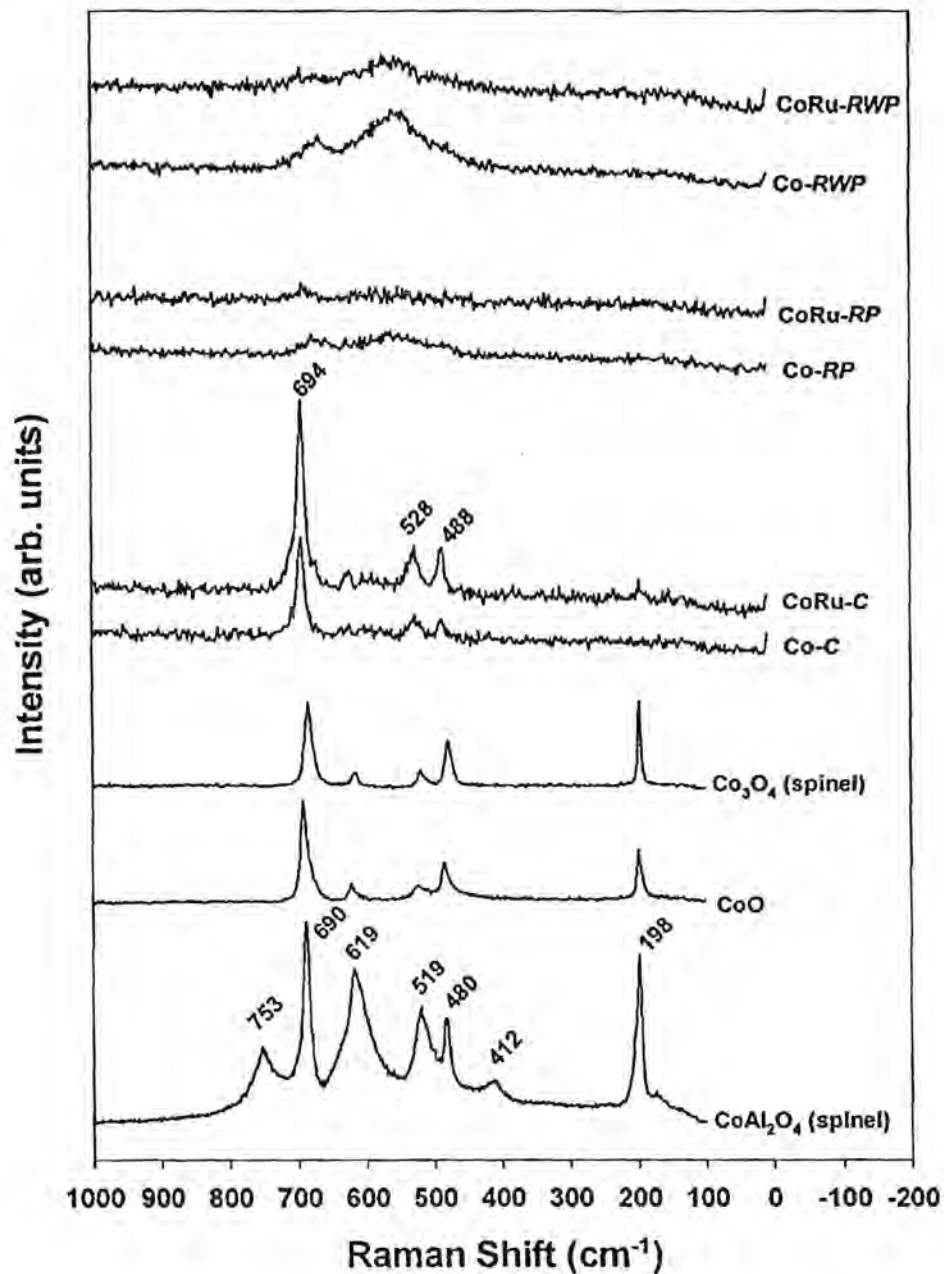
สมการที่ 1 แสดงการผลิตเชื้อเพลิงสังเคราะห์จากตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์

อย่างไรก็การใช้ตัวรองรับชนิดเดียวก็อาจจะยังมีสมบัติไม่เหมาะสมเนื่องจากโคบอลต์สามารถเกิดอันตรกิริยา (interaction) กับตัวรองรับหรือเกิดเป็นสารประกอบระหว่างโคบอลต์กับตัวรองรับ (cobalt-support compound formation, Co-SCF) ส่งผลให้ความว่องไวหรือประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง เพื่อหลีกเลี่ยงปัญหาดังกล่าวแนวทางหนึ่งที่ได้ทำ คือ การปรับปรุงตัวรองรับก่อนที่จะนำไปเคลือบฝังกับโลหะโคบอลต์ โดยการปรับปรุง (modification) ทำได้โดยเติมเกลือของโลหะบางชนิดลงไปบนตัวรองรับเพื่อลดอันตรกิริยาดังกล่าวให้น้อยลง แนวทางดังกล่าวจะช่วยลดอันตรกิริยาระหว่างโคบอลต์กับตัวรองรับได้ ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับชนิดต่างๆ ได้ถูกนำมาใช้ในการผลิตเชื้อเพลิงสังเคราะห์ได้แก่ น้ำมันเบนซิน และน้ำมันดีเซล จากแก๊สสังเคราะห์โดยปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรป ตัวอย่างเช่น การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับอะลูมินา [Jongsomjit et al., 2001] ซึ่งสังเคราะห์โดยการเคลือบฝังเกลือโคบอลต์ในเตาหลงบนตัวรองรับอะลูมินาที่มีเฟสเป็นแกมมา โดยมีการเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ที่มีรูเทเนียม (Ru) เป็นตัวสนับสนุน ภายหลังจากเผาที่อุณหภูมิสูงในอากาศ (calcination) จะได้ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกันจากภาพถ่ายอิเล็กตรอนโดยการส่อง SEM ซึ่งแสดงได้ตามรูปที่ 1 โดยภาพที่เห็นทั้งก่อนคือ ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดโดยทั้งก่อนคือ อะลูมินา และจุดสีขาว คือ โคบอลต์ออกไซด์ที่แทรกตัวอยู่ในรูพรุนและที่ผิวของตัวรองรับอะลูมินา จากรูปจะเห็นว่าภายหลังจากเติมรูเทเนียมโคบอลต์ซึ่งเป็นจุดสีขาวจะมีขนาดเล็กซึ่งแสดงถึงการกระจายตัวที่ดีขึ้นนั่นเอง งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์หลัก คือ ศึกษาสมบัติของสารประกอบระหว่างโคบอลต์กับตัวรองรับอะลูมินาที่เกิดขึ้นในสถานะต่าง ๆ กัน ซึ่งสารประกอบที่เกิดขึ้นจะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพลดลง โดยการทดลองจะเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ก่อน จากนั้นจึงนำไปรีดิวซ์ที่สถานะต่าง ๆ กัน โดยปรับปริมาณของน้ำที่เกิดขึ้นในระหว่างการรีดักชัน การรีดักชันนี้ทำขึ้นเพื่อเปลี่ยนโคบอลต์ออกไซด์ที่ได้จากการเผาให้อยู่ในรูปของโลหะโคบอลต์เนื่องจากปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์จะเกิดขึ้นได้ดีในสถานะที่เป็นโลหะโคบอลต์ (ไม่ใช่โคบอลต์ออกไซด์) ดังนั้นถ้าเราสามารถรีดิวซ์โคบอลต์ออกไซด์ให้กลายเป็นโลหะโคบอลต์ได้ทั้งหมดถือว่าเราจะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ที่มีประสิทธิภาพดีที่สุด อย่างไรก็ตามในระหว่างการรีดักชัน โดยใช้แก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิสูงพบว่าจะมีไอน้ำเกิดขึ้นมาเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียง (byproduct) โดยปริมาณไอน้ำที่เกิดขึ้นจะส่งผลต่อประสิทธิภาพการรีดักชันของโคบอลต์ออกไซด์



รูปที่ 1 แสดงสัณฐานของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับอะลูมินาโดย รูปบนเมื่อไม่มีรูเทเนียมเป็นตัวสนับสนุน และ รูปล่างคือ เมื่อมีรูเทเนียมเป็นตัวสนับสนุน [Jongsomjit et al., 2001]

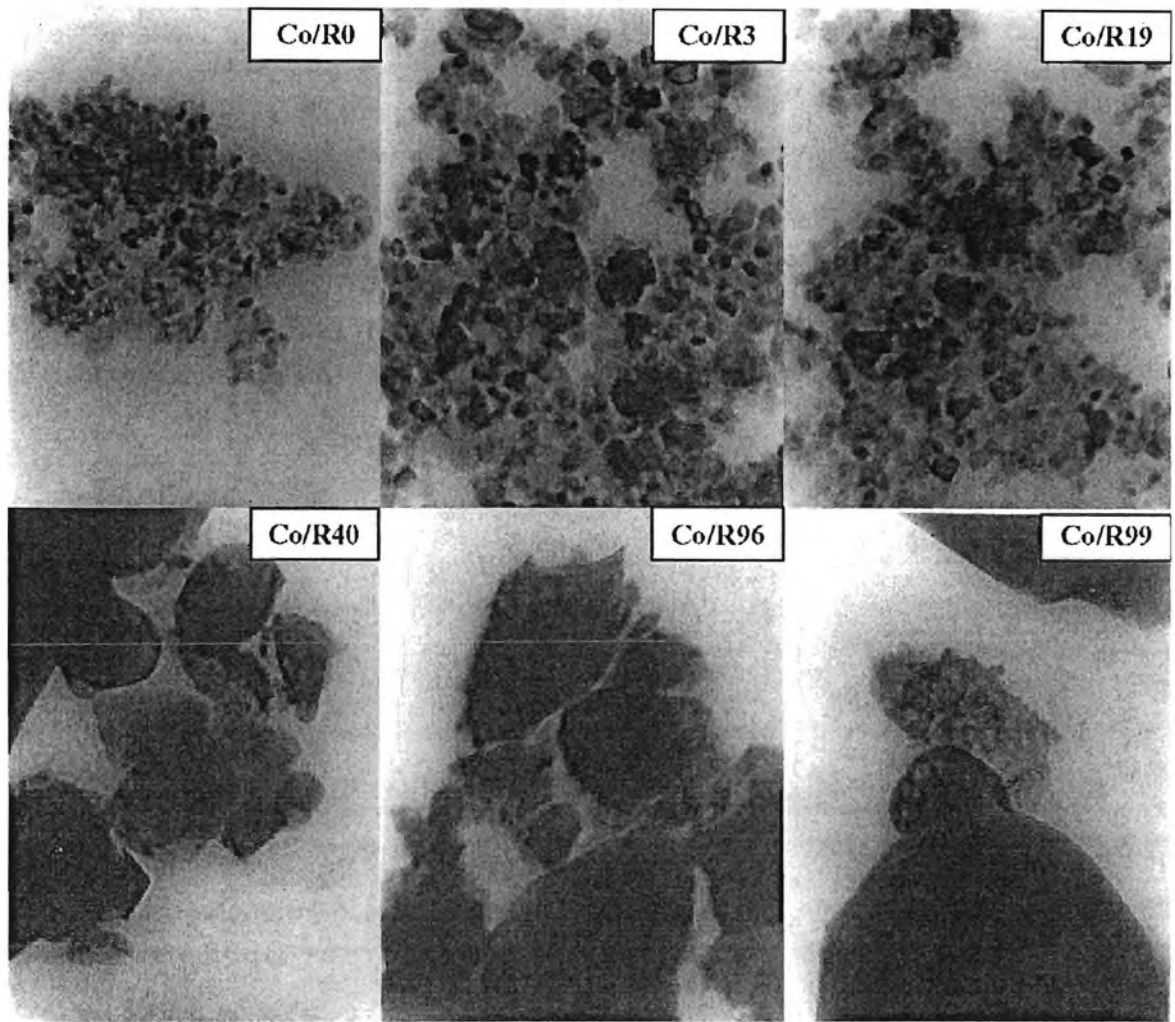
ทำให้การรีดิวซ์ของโคบอลต์ออกไซด์ไปเป็นโลหะโคบอลต์ยากขึ้น ซึ่งเป็นผลมาจากการเคลื่อนที่ของโคบอลต์ลงไปอะลูมินาและเกิดสารประกอบระหว่างโคบอลต์กับอะลูมินาขึ้น ซึ่งจากการทดสอบสารประกอบดังกล่าวโดยใช้รามานสเปกโตรสโคปี (Raman spectroscopy) พบว่าสารประกอบดังกล่าวจะมีโครงสร้างต่างจากโคบอลต์อะลูมินेटที่มีโครงสร้างเป็นแบบสปินเนล (spinel) ซึ่งแสดงได้ตามรูปที่ 2



รูปที่ 2 แสดงรามานสเปกตรัมของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์รีดิวซ์ที่สภาวะต่างกัน [Jongsomjit et al., 2001]

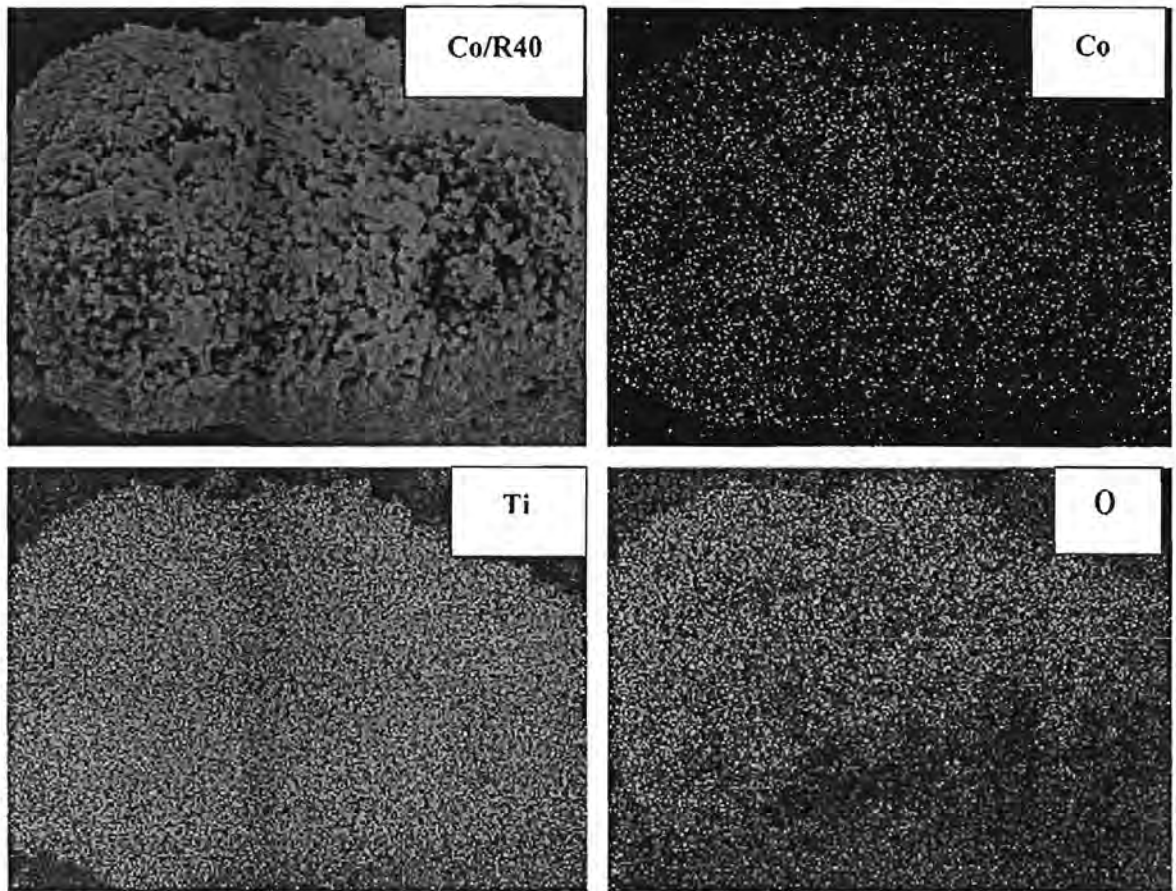
การศึกษาพบว่าการใช้รูเทเนียมเป็นตัวสนับสนุนจะช่วยลดการเกิดสารประกอบดังกล่าวได้ นอกจากนี้งานวิจัยต่อมายังพบว่าการใช้แก๊สผสมระหว่างไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์ในอัตราส่วนที่พอเหมาะในระหว่างการรีดักชันจะช่วยลดการเกิดสารประกอบดังกล่าวได้ [Jongsomjit and Goodwin, 2002] นอกจากนี้ยังพบอีกว่าการใช้เซอร์โคเนียเป็นตัวปรับปรุงตัวรองรับอะลูมินาก็จะทำให้ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นซึ่งเป็นผลมาจากประสิทธิภาพการรีดักชันที่เพิ่มขึ้นนั่นเอง [Jongsomjit et al., 2003]

นอกจากนี้ยังได้มีการศึกษาผลของตัวรองรับชนิดต่าง ๆ ที่มีต่อสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาอีกด้วยได้แก่ ไทเทเนีย โดยพบว่าตัวรองรับไทเทเนียก็สามารถทำให้เกิดสารประกอบระหว่างโคบอลต์กับไทเทเนียได้ [Jongsomjit et al., 2004] งานวิจัยถัดมายังพบอีกว่าไทเทเนียที่มีเฟสต่างกันจะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ที่สังเคราะห์ได้มีประสิทธิภาพต่างกัน โดยพบว่าถ้าตัวรองรับไทเทเนียมีเฟสผสมระหว่างอะนาเทสกับรูไทล์ในอัตราส่วน 19 ต่อ 81 จะให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความว่องไวมากที่สุด [Jongsomjit et al., 2005a] โดยสามารถแสดงความสัมพันธ์ของเฟสและการกระจายตัวของโคบอลต์โดยใช้เทคนิค transmission electron spectroscopy (TEM) ได้ตามรูปที่ 3 โดยพบว่าโคบอลต์จะมีการกระจายตัวที่แตกต่างกันบนตัวรองรับไทเทเนียที่มีส่วนผสมของเฟสที่แตกต่างกัน โดยที่การกระจายตัวที่แตกต่างกันนี้จะส่งผลไปถึงปริมาณการดูดซับของไฮโดรเจนบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งมีความสัมพันธ์โดยตรงกับความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา [Jongsomjit et al., 2005b] ทั้งนี้สามารถแสดงการกระจายตัวของโคบอลต์โดยใช้เทคนิค energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) ดังรูปที่



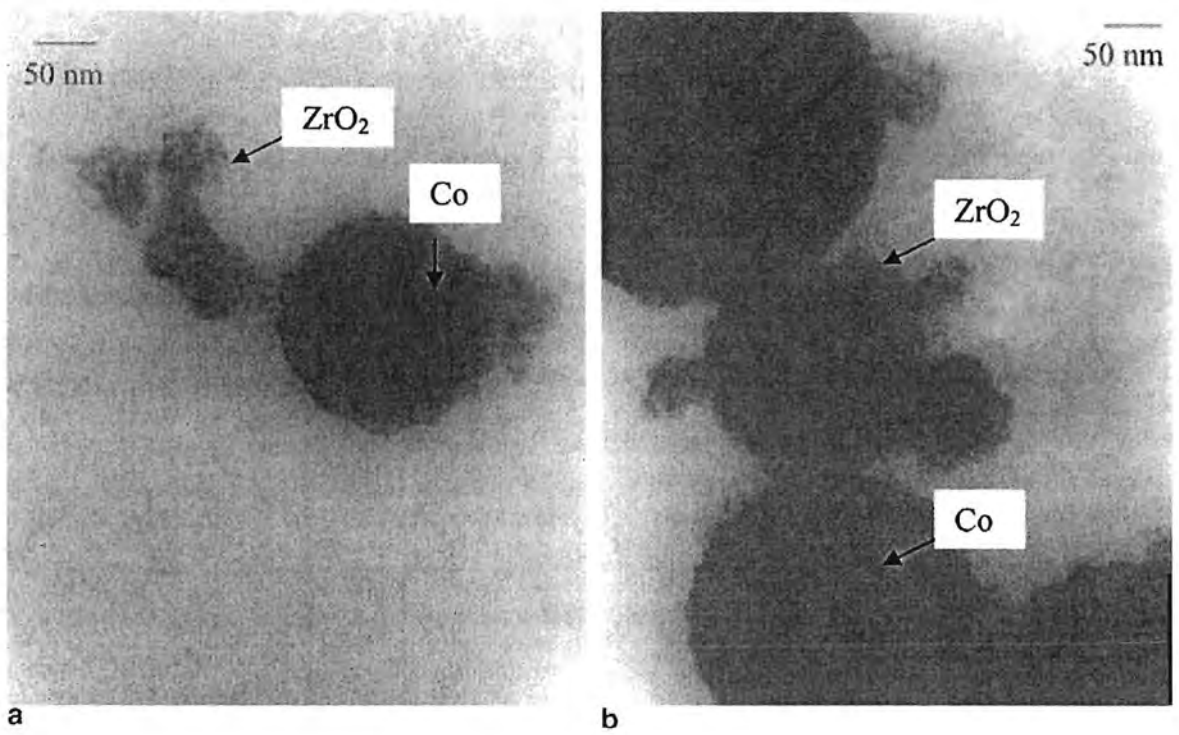
— 50 nm
100kV x 100k

รูปที่ 3 การกระจายตัวของโคบอลต์บนไทเทเนียมที่มีองค์ประกอบเฟสต่างกัน [Jongsomjit et al., 2005a]



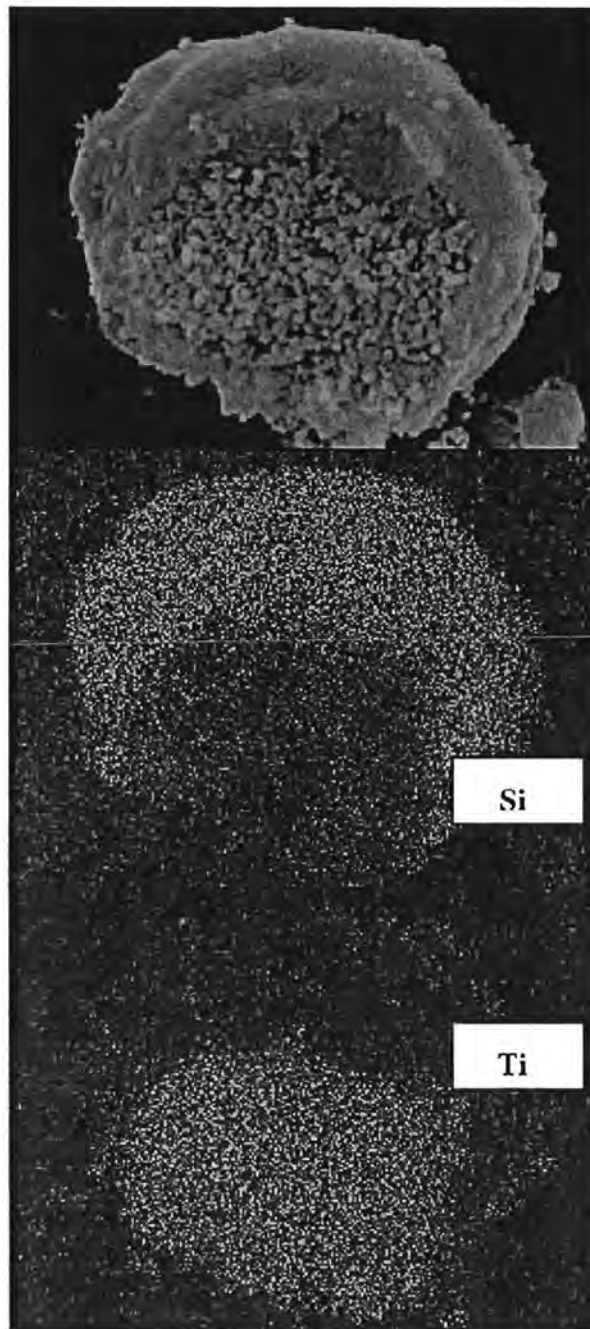
รูปที่ 4 แสดงการกระจายตัวของโคบอลต์บนไทเทเนียมที่มีเฟสรูไทล์ 40% โดยใช้เทคนิค EDX [Jongsomjit et al., 2005b]

นอกจากนี้งานวิจัยในช่วงต่อมายังพบว่าการใช้ตัวรองรับที่มีขนาดผลึกที่แตกต่างกัน เช่น ขนาดไมครอนและขนาดนาโน ก็จะทำให้โคบอลต์มีการกระจายตัวที่ต่างกัน โดยในปี 2006 Panpranot และคณะ [Panpranot et al., 2006] ได้ศึกษาสมบัติของโคบอลต์ที่กระจายตัวอยู่บนตัวรองรับเซอร์โคเนียที่มีขนาดต่างกันพบว่าโคบอลต์จะกระจายตัวดังรูปที่ 5 โดยตัวรองรับเซอร์โคเนียที่มีขนาดผลึกอยู่ในระดับนาโนเมตรจะให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความว่องไวมากกว่าถึงสิบเท่า



รูปที่ 5 ภาพถ่าย TEM ของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับเซอร์โคเนียขนาดนาโน (a) ก่อนทำปฏิกิริยา และ (b) หลังทำปฏิกิริยา

งานวิจัยต่อมายังพบว่าการใช้ออกไซด์ผสมระหว่างซิลิกากับไทเทเนียมก็ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ได้เช่นกัน โดยพบว่าปริมาณไทเทเนียมที่เพิ่มขึ้นจะทำให้ความว่องไวลดลงแต่ค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ที่เป็นโซ่ยาวเพิ่มขึ้น [Jongsomjit et al., 2006] ออกไซด์ผสมระหว่างไทเทเนียมกับซิลิกาสามารถแสดงได้ตามรูปที่ 6



รูปที่ 6 ภาพถ่าย SEM และ EDX ของออกไซด์ผสมระหว่างไทเทเนียมกับซิลิกา
[Jongsomjit et al., 2006]

งานวิจัยต่อมายังพบว่าการใช้เซอร์โคเนียเป็นตัวปรับปรุงตัวรองรับไทเทเนียมที่มีเฟสต่างกันจะมีผลดีเฉพาะการปรับปรุงไทเทเนียมที่เป็นเฟสผสมเท่านั้น แต่ในกรณีของไทเทเนียมที่เป็นเฟสอะนาเทสเพียงอย่างเดียวจะให้ผลที่ดียิ่งกว่า [Wongsalec et al., 2006] นอกจากนี้ยังมีการศึกษาประสิทธิภาพของโคบอลต์บนตัวรองรับผสมซิลิกากับเซอร์โคเนียที่มีขนาดนาโน

[Jongsomjit et al., 2007a] ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับ MCM-41 [Jongsomjit et al., 2007b] และตัวรองรับซึ่งเป็นออกไซด์ผสมระหว่างอะลูมินากับเซอร์โคเนียซึ่งมีขนาดในระดับนาโนอีกด้วย [Burakorn et al., 2008]

รายละเอียดวิธีดำเนินการวิจัย

งานวิจัยนี้จะแบ่งออกเป็นสองส่วน คือ ส่วนที่หนึ่งเป็นการศึกษาการใช้ซิลิกาทรงกลมซึ่งเตรียมโดยวิธีโซลเจล และนำมาใช้เป็นตัวรองรับโลหะโคบอลต์เพื่อใช้ในปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน อัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ได้จะสอดคล้องกับความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการผลิตเชื้อเพลิงสังเคราะห์ต่อไป โดยรายละเอียดของงานวิจัยในส่วนนี้นั้นจะเป็นไปตามบทความวิจัย (เอกสารแนบ) ที่ได้รับการตีพิมพ์ในวารสารระดับนานาชาติ คือ

“Synthesis of spherical silica by sol-gel method and its application as catalyst support”, AJCHE 2010, vol. 10, No. 2, 25-30, Anirut Leksomboon and **Bunjerd Jongsomjit** [13]

งานวิจัยในส่วนที่สอง เป็นการศึกษาการใช้วัสดุเชิงประกอบของไทเทเนียมกับซิลิกามาใช้เป็นตัวรองรับของโลหะโคบอลต์เพื่อใช้ในปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชันด้วยเช่นกัน โดยอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ได้จะสอดคล้องกับความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการผลิตเชื้อเพลิงสังเคราะห์ต่อไป โดยรายละเอียดของงานวิจัยในส่วนนี้นั้นจะเป็นไปตามบทความวิจัย (เอกสารแนบ) ที่ได้รับการตีพิมพ์ในวารสารระดับนานาชาติ คือ

“Investigation of Ti-Si composite oxide-supported cobalt catalysts over CO₂ hydrogenation”, Journal of Natural Gas Conversion, 2011 (in press), Jakrapan Janlamool, Piyasan Praserttham, and **Bunjerd Jongsomjit** [14]

ทั้งนี้การอภิปราย วิเคราะห์ผลการทดลอง ตลอดจนสรุปผลการทดลองทั้งหมดนั้น ผู้วิจัยขออ้างตามบทความทั้งสองฉบับที่แนบมาด้วยรายงานฉบับนี้

ข้อเสนอแนะ

งานวิจัยนี้ได้ทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาในสภาวะมีเทนเนชัน (methanation) ซึ่งจะได้ผลิตภัณฑ์หลักเป็นมีเทนเท่านั้น แม้ว่าค่าความว่องไวที่ได้จากปฏิกิริยานี้จะแปรตามค่าความว่องไวที่ได้จากปฏิกิริยาฟิชเชอร์โทรป แต่ก็ควรทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาในสภาวะฟิชเชอร์โทรปต่อไปเพื่อให้ได้เชื้อเพลิงสังเคราะห์ อย่างไรก็ตามหากต้องทำการทดลองในส่วนนี้จำเป็นจะต้องเพิ่มเติมครุภัณฑ์ในส่วนของ GC-online และ Capillary column เพื่อให้สามารถแยกผลิตภัณฑ์ C1-C20 ต่อไป

บรรณานุกรม

- [1] "Co-Support Compound Formation in Alumina-Supported Cobalt Catalysts", *Journal of Catalysis* 204, 98-109 (2001) (Bunjerd Jongsomjit, Joongjai Panpranot, and James G. Goodwin, Jr.). Impact factor (ISI) = 4.533.
- [2] "Co-Support Compound Formation in Co/Al₂O₃ Catalysts: Effect of Reduction Gas Containing CO", *Catalysis Today* 77, 191-204 (2002) (Bunjerd Jongsomjit and James G. Goodwin, Jr.). Impact factor (ISI) = 2.148.
- [3] "Effect of Zirconia-Modified Alumina on the Properties of Co/γ-Al₂O₃ Catalysts", *Journal of Catalysis* 215, 66-77 (2003) (Bunjerd Jongsomjit, Joongjai Panpranot, and James G. Goodwin, Jr.). Impact factor (ISI) = 4.533.
- [4] "Co-Support Compound Formation in Titania-Supported Cobalt Catalysts", *Catalysis Letters* 94 (2004) 209-215, [Bunjerd Jongsomjit, Chittlada Sakdamnuson, James G. Goodwin, Jr., and Piyasan Praserttham]. Impact Factor (ISI) = 1.772.
- [5] "Study of cobalt dispersion on titania consisting various rutile:anatase ratios", *Materials Chemistry and Physics* 92 (2005) 572-577, [Bunjerd Jongsomjit, Tipnapa Wongsalee, and Piyasan Praserttham]. Impact Factor (ISI) = 1.657.
- [6] "Characteristics and catalytic properties of Co/TiO₂ for various rutile:anatase ratios", *Catalysis Communications* 6 (2005) 705-710, [Bunjerd Jongsomjit, Tipnapa Wongsalee, and Piyasan Praserttham]. Impact factor (ISI) = 1.878.
- [7] "Differences in characteristics and catalytic properties of Co catalysts supported on micro- and nano-sized zirconia", *Catalysis Communications*, 7 (2006) 192-197, [Joongjai Panpranot, Nuttakarn Taochaiyaphum, Bunjerd Jongsomjit, and Piyasan Praserttham]. Impact factor (ISI) = 1.878.
- [8] "Catalytic behaviors of mixed TiO₂-SiO₂-supported cobalt Fischer-Tropsch catalysts for carbon monoxide hydrogenation", *Materials Chemistry and Physics*, 97 (2006), 343-350, [Bunjerd Jongsomjit, Tipnapa Wongsalee, and Piyasan Praserttham]. Impact factor (ISI) = 1.657.
- [9] "Effect of Zirconia-Modified Titania Consisting of Different Phases on Characteristics and Catalytic Properties of Co/TiO₂ Catalysts", *Catalysis Letters*, 108 (2006), 55-61, [Tipnapa Wongsalee, Bunjerd Jongsomjit and Piyasan Praserttham]. Impact factor (ISI) = 1.772.

- [10] "Study of cobalt dispersion onto the mixed nano-SiO₂-ZrO₂ supports and its application as a catalytic phase", *Materials Chemistry and Physics*, **105** (2007), 14-19, [Bunjerd Jongsomjit^{*}, Sujitra Kittiruangrayab, and Piyasan Prasertdam]. Impact factor (ISI) = 1.657.
- [11] "Impact of boron modification on MCM-41-supported cobalt catalysts for hydrogenation of carbon monoxide", *Catalysis Letters*, **118** (2007), 195-202, [Pimchanok Tupabut, Bunjerd Jongsomjit^{*}, and Piyasan Prasertdam]. Impact factor (ISI) = 1.772.
- [12] "Characterization of cobalt dispersed on the mixed nano-Al₂O₃-ZrO₂ supports", *Journal of Materials Processing Technology*, **206**, 2008, 352-358, [Tanuchnun Burakorn, Joongjai Panpranot, Okorn Mekasuwandumrong, Choowong Chaisak, Piyasan Prasertdam, and Bunjerd Jongsomjit^{*}], Impact factor (ISI) = 0.615.
- [13] "Synthesis of spherical silica by sol-gel method and its application as catalyst support", *AICHE*, **10** (2010), , 25-30, [Anirut Leksomboon and Bunjerd Jongsomjit^{*}], Impact factor (ISI) = -
- [14] "Investigation of Ti-Si composite oxide-supported cobalt catalysts over CO₂ hydrogenation, *Journal of Natural Gas Conversion*", (in press) **2011**, [Jakrapan Janlamool, Piyasan Prasertdam, and Bunjerd Jongsomjit^{*}], Impact factor (ISI) = 1.345

ภาคผนวก

Reprint ผลงานวิจัย

- [1] "Synthesis of spherical silica by sol-gel method and its application as catalyst support", *AICHE*, 10 (2010), , 25-30, [Anirut Leksomboon and Bunjerd Jongsomjit], Impact factor (ISI) = -
- [2] "Investigation of Ti-Si composite oxide-supported cobalt catalysts over CO₂ hydrogenation, *Journal of Natural Gas Conversion*", (in press) 2011, [Jakrapan Janlamool, Piyasan Praserttham, and Bunjerd Jongsomjit], Impact factor (ISI) = 1,345

Synthesis of Spherical Silica by Sol-Gel Method and Its Application as Catalyst Support

Anirut Leksomboon

Bunjerd Jongsomjit*

¹Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Chulalongkorn University, Bangkok, 10330, Thailand

*e-mail: bunjerd.j@chula.ac.th

In this present study, the spherical silica support was synthesized from tetraethoxysilane (TEOS), water, sodium hydroxide, ethylene glycol and n-dodecyltrimethyl ammonium bromide (C₁₂TMABr). The particle size was controlled by variation of the ethylene glycol co-solvent weight ratio of a sol-gel method preparation in the range of 0.10 to 0.50. In addition, the particle size apparently increases with high weight ratio of co-solvent, but the particle size distribution was broader. The standard deviation of particle diameter is large when the co-solvent weight ratio is more than 0.35 and less than 0.15. However, the specific surface area was similar for all weight ratios ranging from 1000 to 1300 m²/g. The synthesized silica was spherical and has high specific surface area. The cobalt was impregnated onto the obtained silica to produce the cobalt catalyst used for CO₂ hydrogenation.

Keyword: Spherical silica, Sol-gel Method, Carbon dioxide hydrogenation

INTRODUCTION

Silica has been one of the main catalyst supports. The main topic of research into materials is uniformity of the shape, pore volume and the specific surface area [1, 2]. Among particles with all kinds of morphology, monodispersed silica spheres are very promising because of many applications in the area of catalysis and absorbents. The porous silica was synthesized and classified as mesoporous silica or submicroporous silica according to the diameter of the pore.

Silica sphere has been synthesized by various methods, such as using cationic surfactant under acidic condition, using nonionic surfactant as a template under static and acidic con-

dition, by addition of CTBA as co-surfactant or using the two step synthesis by pH adjustment and addition of small amount of fluoride as catalyst [3].

It has become possible to synthesize silica by the sol-gel method. The synthesis of monodispersed mesoporous silica spheres by modifying the Stöber procedure [4], with the further addition of the surfactant template, such as and alkyl amine. The synthesis has been extended to control the diameter and pore size of particle. However, the methods for preparation mesoporous silica spheres with uniform particle size and good dispersibility are still required.

Cobalt supported on silica has been subject of many studies. During the past 10 years,

cobalt based catalysts appear as the most popular system for Fischer-Tropsch and carbon oxide hydrogenation [5]. Many researches were investigated the metallic/bimetallic support and promoter effect to the activity and selectivity of hydrocarbon formation. However, the effect of physical and chemical properties of support on the performance of Co catalysts in Fischer-Tropsch and carbon oxide synthesis still remains unclear [6].

The present work describes the synthesis of silica spheres with silica source of tetraethylsiloxane (TEOS) and *n*-dodecyltrimethyl ammonium bromide (C_{12} TMABr) as a surfactant template in a sol-gel method in alkali aqueous solution. The morphology and size of particle were controlled with the ethylene glycol co-solvent weight ratio of variation in the range of 0.10 to 0.50. The silica spheres were used as catalyst support of Co/SiO₂ and prepared by the incipient wetness technique. The silica sphere support and catalyst were characterization by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopes (SEM), nitrogen physisorption (BET surface areas), CO chemisorptions isotherm. The activity and selectivity of catalyst were tested for the CO₂ hydrogenation when amounts of hydrocarbon product are generated.

EXPERIMENTAL

Material synthesis

Silica spheres (SiO₂) were prepared by the sol-gel method. C_{12} TMABr (>99%), TEOS (>99%) and cobalt (II) nitrate hexahydrate (98%) were purchased from Aldrich. Sodium hydroxide solution (1 M) and ethylene glycol were purchased from Merck. All gas in the reaction test was supplied by Thai Industrial Gas Co., Ltd.

In a typical synthesis procedure, 2.08 g of C_{12} TMABr and 3.74 ml of 1 M sodium hydroxide solution were dissolved in 500 g of ethylene glycol/water (25/75=w/w) solution (weight

ratio 0.25). Then, 3.12 g of TEOS was added to the solution. The composition of the reaction mixture was 1SiO₂:0.45 C_{12} TMABr:0.25NaOH:133ethylene glycol:1392H₂O. Then, stirred continuously at 293 K for 8 h. The white particles were filtered and washed with distilled water at least three times, and then dried the particles at 383 K for 48 h. The particles obtained were calcined in air at 823 K for 6 h. The silica spheres were also synthesized with different diameters by changing the weight ratio of ethylene glycol co-solvent in the range of 0.10 to 0.50 in the same sol-gel method.

The Co/SiO₂ catalysts were prepared by the incipient wetness impregnation with calcined SiO₂ and aqueous solution of Co (NO₃)₂ · 6H₂O. The Co loading was set to 20 wt.%. Then, dried at 383 K for 48 h overnight and calcined at 823 K for 5 h in air.

Characterization

Powder X-ray diffraction measurements were carried out with SIEMENS D-500 X-ray diffractometer using Cu-K_α radiation. The scan range was 20–80° with 0.04° step at the room temperature. Scanning electron microscopy (SEM) was obtained using JSM-5800VL (JEOL). The average particle diameter was calculated from the diameter of 50 particles observed in a SEM picture. BET surface areas were measured by nitrogen physisorption using a Micromeritics Chemisorb ASAP2620 automatic system at 77 K. The specific surface area was estimated by the BET method. The pore diameter and the pore volume were calculated from desorption branches using the Barrett-Joyner-Halenda (BJH) method. CO chemisorptions isotherms were measured at 303 K. The reactor was loaded with 0.5–1.0 g of catalyst using Micromeritics pulse 2750. Analyst of the catalysts was reduced in H₂ at 623 K for 3 h.

The activity test

The activity and selectivity of catalyst were tested in CO₂ hydrogenation. The stainless

RESULTS AND DISCUSSION

Silica spheres with sol-gel method

The SEM images of the representative sample are shown in Fig 1. The sample exhibited good spherical morphology in all co-solvent ratios. The synthetic results of the silica spheres as the variation of co-solvent ratio are listed in Table 1. The higher weight ratio of the co-solvent was changed to the size control of particle. The average particle decreased when the co-solvent weight ratio was reduced. However, the size distribution uniformity was poor with the co-solvent out of range 0.15 to 0.30. All of silica spheres have high specific surface area ranging from 1000 to 1300 m²/g. The pore size and pore volume of the silica spheres prepared using different weight ratio of co-solvent were similar in the narrow range. When the weight ratio of co-solvent was reduced until 0.1, the silica sphere led to increase the surface area, but the mean pore diameter was lower than other sample. However, the weight ratio of ethylene glycol hardly affected on the uniform and structure of silica sphere.

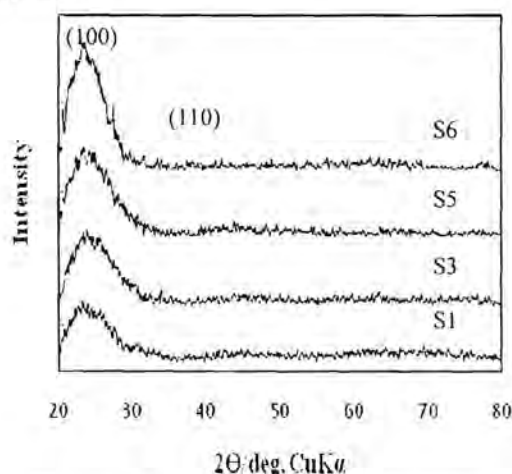


Figure 2. XRD Patterns of Spherical Silica

The small angle X-ray diffraction patterns of the sample exhibited one single board at (100) plane in all particles. Respectively, the boarded peak was small shifted to the higher angle and

higher order peaks when the diameter of particle was changed to the larger one. The representative XRD patterns are depicted in Fig.2

Cobalt-based silica sphere (Co/SiO₂)

The impregnation and calcination procedures were applied for catalyst preparation in the same Co loading. The catalyst was maintained the spherical morphology and constant particle size nearly as the support particle. The specific surface area of catalyst was reduced about 25 percentage of the support surface area as same as the pore volume, but the mean pore diameter of catalyst was not deviated value. The SEM picture was confirmed the shape and diameter of the catalyst in the Fig.3. The homogeneity and dispersibility of catalyst was obtained by SEM-EDS in the Fig 4. The dispersibility of catalyst on spherical silica is good and smoothness.

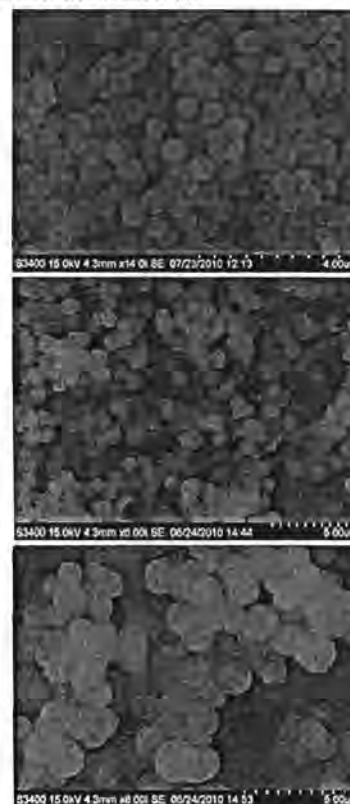


Figure 3. SEM images of various catalysts sample, the name of which are donated in Table 2.

Table 2. The CO Chemisorption of CO/SiO₂

Catalyst	Loading on support	CO Chemisorp (μmole CO/g catalyst)	Active site (molecules/g catalyst)	Dispersion (%)	CO Chemisorp/BET Surface Area (mole CO/m ²)
C1	S1	29.38	1.77E+19	0.87	0.0298
C2	S2	26.07	1.57E+19	0.77	0.0265
C3	S3	26.89	1.62E+19	0.79	0.0276
C4	S4	26.63	1.60E+19	0.74	0.0284
C5	S5	26.06	1.57E+19	0.77	0.0261
C6	S6	26.48	1.59E+19	0.78	0.0265
C7	S7	26.21	1.56E+19	0.76	0.0271

Table 3. Conversion and selectivity of Co/SiO₂ catalyst in CO₂ hydrogenation

Catalyst	CO ₂ Conversion (%)		Rate of reaction (mol CO ₂ /(g cat. h))	CH ₄ Selectivity (%)	CO Selectivity (%)
	Initial	Steady state			
C1	9.50	9.11	4.13E-2	64.20	35.80
C2	10.40	10.42	5.58E-2	78.05	21.95
C3	22.79	17.60	9.75E-2	87.25	12.75
C4	24.51	23.53	14.27E-2	90.84	9.16
C5	26.86	20.00	12.21E-2	91.73	8.27
C6	21.63	21.50	12.73E-2	87.27	12.73
C7	20.39	21.07	12.46E-2	90.20	9.80

The cobalt catalyst was a crystalline, evaluated by XRD. The characteristic sharp peak of cobalt was appeared in XRD patterns. The cobalt crystallite size of catalyst C1 was the largest and decreased crystallinity due to the lower surface area. The representative XRD patterns are depicted in Fig.5

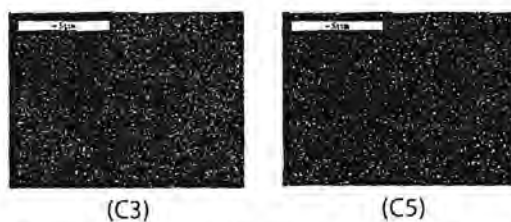
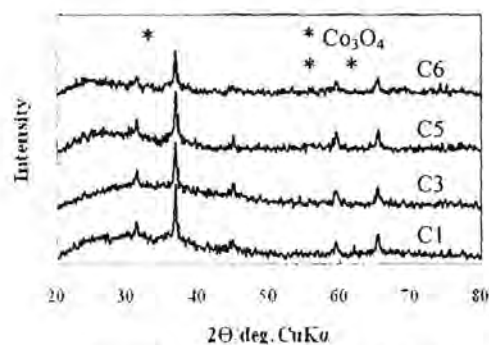
**Figure 4.** SEM-EDS images of catalysts C3 and C5

Table 2 summarizes the CO chemisorption result of catalyst. All samples exhibited high active sites. The chemisorptions results show the similar μmole of CO that can be absorbed per gram catalyst. The catalyst C1 was represented the different performance in the chemisorptions and dispersion percentage from other samples because it had larger specific surface area.

**Figure 5.** XRD patterns of Co/SiO₂

The activity test

The conversion and selectivity of cobalt-based silica sphere catalyst in CO₂ hydrogenation are shown in the Table 3. The initial state was tested around 5 min after started reaction and the steady-state was determined the average result within 3 to 6 h after started reaction. The primary major product in CO₂ hydrogenation of Co/SiO₂ catalyst is methane and small ethane is a secondary product of reaction. The carbon monoxide intermediate was generated from the reverse water-gas

steel fixed bed reactor (i.d. 10 mm) was used with 0.8-1.2 g of catalyst loading into the reactor and operated in an up flow mode with the bed help between quartz wool plugs. After the catalyst was reduced in H₂ at 623 K for 3 h under flow rate of 50 ml min⁻¹, the temperature was decreased to the reaction temperature at 493 K and H₂ gas was purged with high purify argon at the flow rate of 8.8 ml min⁻¹. The CO₂/H₂ (8.8%CO₂) reactant was passed through the reactor at the flow rate 21.3 ml min⁻¹ to

combine the argon gas. The reaction products were analyzed by gas chromatography (Shimatzu GC14B) with a VZ10 column and flame ionization detector (FID). The remainder reactant and carbon monoxide intermediate was detected by gas chromatography (Shimatzu GC8B) with a Molecular sieve 5A column and thermal conductivity detector (TCD). The reaction was analyzed not less than 6 h for the steady-state reaction.

Table 1. Properties of representative spherical silica

Sample lume	Weight ratio of Ethylene glycol	Average particle diameter [μm]	Standard deviation [%]	Specific surface area [m^2/g]	Mean pore diameter [nm]	Pore vo- lume [cm^3/g]
S1	0.10	0.58	21	1335	2.24	0.54
S2	0.15	0.68	9	1153	2.45	0.56
S3	0.20	0.74	5	1125	2.53	0.46
S4	0.25	1.04	5	1105	2.56	0.46
S5	0.30	1.16	28	1075	2.54	0.52
S6	0.40	1.33	30	1085	2.38	0.56
S7	0.50	1.64	35	1092	2.45	0.40

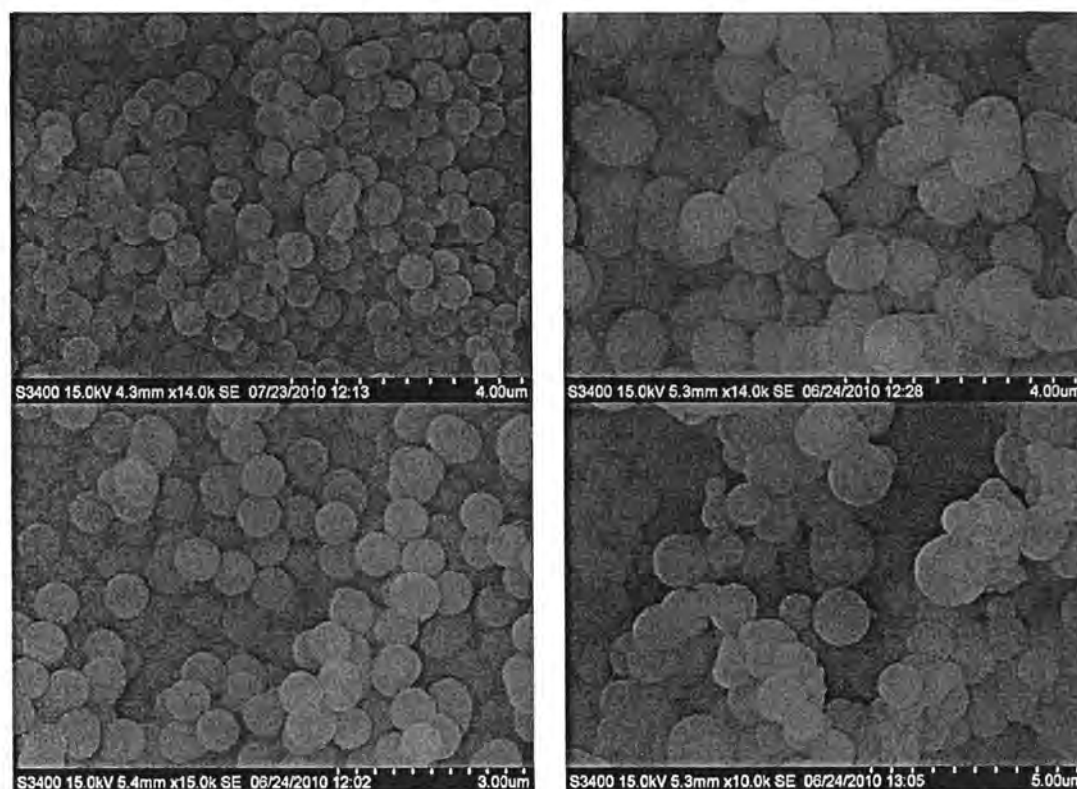


Figure 1. SEM images of various samples, the name of which are denoted in Table 1.

shift reaction (RWGS) used to calculate the rate of reaction and selectivity. Based on results, the catalyst has nearly CO₂ conversion between initial and steady state and the conversion was larger when the particle of support increased to diameter of 1.0 μm . The rate of reaction and selectivity exhibited the result as same as the conversion. However, the catalyst C1 has the highest active site, but it conducted poor conversion, selectivity and rate of reaction. The particle size distribution and uniform shape affected on the reaction. The CO selectivity is inverse value. The intermediate was generated from RWGS, but not to be used in the hydrogenation. The catalyst number C4 and upper exhibited good results in the activity test, perhaps due to a very small particle was pressed in the reactor against the adsorption and increased pressure in the reactor.

Furthermore, catalyst C1 and C2 having a small particle size and broad size distribution will be investigated more in the near future.

CONCLUSION

In summary, the sol-gel method was successfully used to synthesize the spherical silica from TEOS and C₁₂TMABr as a surfactant template. The particle has a good shape and morphology. The particle diameter was controlled by changing the weight ratio of ethylene glycol co-solvent. The uniformity of particle diameter has a high standard deviation, when the weight ratio outside the range of 0.15 to 0.30. The 20 wt% loading of cobalt catalysts on different spherical silica exhibits nearly similar characteristics. However, the smaller particle of catalyst has a larger surface area and active site, but poor activity. Moreover, the control of the physical and morphology of support has effect on the performance of Co catalysts in CO₂ hydrogenation.

ACKNOWLEDGMENT

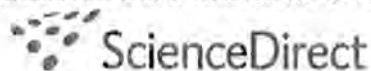
The authors acknowledge the Thailand Research Fund (TRF) and the National Research Council of Thailand (NRCT) for financial support of this project.

REFERENCES

- L.M. Yang, Y.J. Wang, Y.W. Sun, G.S. Luo, and Y.Y. Dai: *J. Colloid Interface Sci.*, **299** (2006) 823.
- Y. Yamada, K. Yano: *Micropor. Mesopor. Mater.* **93** (2006) 190.
- Z. Zhang, L.Yang, Y.Wang, G. Luo, and Y. Dai: *Micropor. Mesopor. Mater.* **115** (2006) 447.
- W. Stöber, A. Fink: *J. Colloid Interface Sci.*, **26** (1968) 62.
- Y. Borodko, G.A. Somorjai: *Appl. Cat. A* **186** (1999) 355.
- H. Li, J. Li, H. Ni, and D. Song: *Catalysis letters* **110** (2006) 71



Available online at www.sciencedirect.com



Journal of Natural Gas Chemistry



www.elsevier.com/locate/jngc

PAPER ACCEPTANCE NOTICE

Dear Bunjerd Jongsomjit,

We are honored to notify you that your manuscript entitled "Investigation of Ti-Si composite oxide-supported cobalt catalysts over CO₂ hydrogenation", by "Jakrapan Janlamool, Piyasan Prasertthdam and Bunjerd Jongsomjit", has been accepted for publication in the Journal of Natural Gas Chemistry.

Thank you very much for your support to the journal.

Sincerely yours,

Hong Yang

Hong Yang
Director of Editorial Office
Journal of Natural Gas Chemistry
Dalian Institute of Chemical Physics
Chinese Academy of Sciences
Tel: +86-411-84379237
Fax: +86-411-84379600
jngc@dicp.ac.cn
2011-05-30



Investigation of Ti-Si composite oxide-supported cobalt catalysts over CO₂ hydrogenation

Jakrapan Janlamool, Piyasan Praserttham and Bunjerd Jongsomjit^{*}

Center of Excellence on Catalysis and Catalytic Reaction Engineering,

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering

Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand

^{*}Corresponding author, Tel.: 662-2186869, Fax: 662-2186877

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

Abstract

In the present work, the different silica-based supported cobalt (Co) catalysts were synthesized and used for CO₂ hydrogenation under methanation. The different supports, such as SSP, MCM41, TiSSP, and TiMCM were used to prepare Co catalysts having 20 wt% of Co loading. The supports and catalysts were characterized by means of N₂ physisorption, XRD, SEM/EDX, XPS, TPR, and CO chemisorption. It was found that after calcination of catalysts, the Ti was present in the anatase form. The introduction of Ti can play important roles on the properties of Co catalysts by; (i) facilitating the reduction of Co oxides species strongly interacted with support, (ii) preventing the formation of silicate compounds, and (iii) inhibiting the RWGS reaction. Based on CO₂ hydrogenation, the CoTiMCM exhibited the highest activity and stability.

Keywords: CO₂ hydrogenation; titania-silica; cobalt catalysts; methanation

1. Introduction

Global warming caused by CO₂ emitted into the atmosphere has become recently a serious problem all over the world. Among the various types of methods for recovering, the chemical fixation of emitted CO₂ is also expected to help the conservation of fossil fuels. Hydrogenation of CO₂ to methane is important in the purification of ammonia feedstocks, methanation of coal-derived gases and the production of process heat from reclaimable waste streams containing carbon dioxide [1]. Development of catalysts for CO and CO₂ hydrogenation is the key technology of gas to liquid (GTL) process. The catalytic hydrogenation of carbon monoxide and carbon dioxide produces a large variety of products ranging from methane and methanol to higher molecular weight alkanes, alkenes and alcohols [2-5]. The methanation of CO₂ is reported to proceed with a lower activated energy than the methanation of CO [6]. The lower exothermicity of the overall reaction of CO₂ as compared to CO makes temperature control in a catalytic reactor easier as shown in equation (1) and (2) [7].



Transition metal oxides are generally regarded as good hydrogenation catalysts. Furthermore, Weatherbee and Bartholomew [8] studied the specific activity of various Group VIII metals catalysts supported on SiO₂ on the methanation of CO₂ at 177-377°C and 140-1030 kPa and found that the activity decreased in the order of Co > Ru > Ni > Fe. The Co and Ni-based catalysts were preferred because they required considerably milder operating pressures (about 1 atm) than the high pressure reactor for the Fe catalyst [9]. Supported cobalt catalysts were the preferred catalysts for CO₂ hydrogenation because of lower cost compared to Ru [10]. Moreover, the catalytic activity of metal towards carbon deposition was found to decrease in order Ni > Co > Fe [11,12]. The previous research revealed that supports, such as

Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , TiO_2 and CeO_2 can efficiently affect activity and selectivity of cobalt catalysts for CO and CO_2 hydrogenation [13-16]. Recently, the Ti-Si composite represents a novel class of materials that was attractively used as catalysts and supports for a wide variety catalytic reaction. It was reported that the photocatalytic activity of Ti-Si is 3-fold higher than the corresponding TiO_2 [17-19]. Furthermore, heterogeneous catalysts such as SiO_2 -supported TiO_2 and Ti-Si composite are known to be effective for selective oxidation reaction [20]. The Ti-Si composite supports exhibit the novel properties that are not finding in single oxide supports. In addition, mesoporous SiO_2 , such as MCM41 and hexagonal mesoporous silica (HMS), exhibits sufficiently high surface area, thermal stability, excellent mechanical strength and uniform pore sizes [21]. The Ti-Si composite is generally synthesized by flame hydrolysis [22], impregnation [23], coprecipitation [24] and sol-gel [25] methods by adding titanium precursor into silica framework. The titanium distribution in the Ti-Si composite depends on the method of preparation [26]. The sol-gel hydrolysis is most widely used because of capability in controlling the textural and surface properties of the mixed oxides [21].

The present research focuses on application of the Ti-Si composite used as support for cobalt catalysts. First, the mesoporous silicas, such as spherical silica particle (SSP) and MCM41 were prepared. Then, titanium isopropoxide was introduced into the silica framework by hydrolysis to obtain the Ti-Si composite. The cobalt catalysts were prepared by direct impregnation of cobalt precursor onto different supports. The characteristics and catalytic behaviors via CO_2 hydrogenation were investigated and further discussed in more detail.

2. Experimental

2.1 Materials

Chemicals as follows were used; titanium isopropoxide [97% TiPOT (Aldrich)], tetraethyl orthosilicate [98% TEOS (Aldrich)], ammonia [30% (Panreac)], ethanol [99.99% (J.T. Baker)], cetyltrimethylammonium bromide [CTAB (Aldrich)], isopropanol (QReC), cobalt (II) nitrate hexahydrate [98% $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich)].

2.2 Support and cobalt catalyst preparation

The mesoporous silica supports were synthesized by the sol-gel method. The composition of the synthesis gel was as follows; molar ratio: 1 TEOS : 0.3 $\text{C}_{16}\text{TMABr}$: 11NH_3 : x ethanol : 144 H_2O . Molar ratio of ethanol addition was varied at 0 for MCM41 and at 58 for SSP [27]. The mixture was further stirred for 2 h at room temperature. The white precipitate was then collected by filtration and washed with deionized water. The dried sample was calcined at 550°C for 6 h with a heating rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$ in air.

The desired amount of titanium isopropoxide (ca. 25 wt% of Ti) was dissolved in isopropanol (1:3 w/w). The SSP or MCM41 was then added into the solution mixture and stirred for 1 h. Hydrolysis was performed by addition of ammonia (H_2O : TiPOT at 4:1). The sol was further stirred for 20 h at room temperature. Then, the sample was dried at 110°C for 24 h. Finally, the samples were calcined at 850°C for 2 h in a muffle furnace.

The cobalt catalysts having 20 wt% of Co were prepared by the incipient wetness impregnation using aqueous solution of cobalt (II) nitrate hexahydrate [$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$]. The catalysts were dried at 110°C for 12 h, and then calcined in air at 500°C for 4 h.

Nomenclature of sample is given as follows; SSP and MCM refer to spherical silica and MCM-41, respectively. Furthermore, TiSSP and TiMCM refer to titania-spherical silica

composite and titania-MCM-41 composite, respectively. For catalysts samples, CoX refers to cobalt catalyst supported on the X support as mentioned above.

2.3 Catalyst characterization

The various supports and cobalt catalysts were characterized by several techniques as follows;

N₂ physisorption: N₂ physisorption (N₂ adsorption at -196 °C in a Micromeritics ASPS 2020) was performed to determine surface areas of the various supports and cobalt catalysts.

X-ray diffraction (XRD): XRD was used to determine the phase composition of the different supports and catalysts using SIEMENS D 5000 X-ray diffractometer with CuK_α radiation with Ni filter in the 2θ range of 20-80 degrees with resolution of 0.04°.

Temperature programmed reduction (TPR): TPR was used to determine the reducibility and reduction temperature of the cobalt catalysts. Approximately, 0.05 g of catalyst sample was used in the operation and temperature ramping from 35°C to 800°C at 10 °C/min. The carrier gas was 10 % H₂ in Ar. A thermal conductivity detector (TCD) was used to measure the amount of hydrogen consumption. The calibration of hydrogen consumption was performed with bulk cobalt oxide (Co₃O₄) at the same condition.

CO chemisorption: The static CO chemisorption at room temperature on the reduced catalysts was used to determine the number of reduced surface cobalt metal atoms. CO chemisorption was carried out following the procedure using a Micromeritics Pulse Chemisorb 2750 instrument. Prior to chemisorption, the catalysts were reduced at 350°C for 3 h after ramping up at a rate of 10°C/min. After that, 30 μl of carbon monoxide was injected into catalyst and repeated until the desorption peaks were constant at room temperature. Amounts of carbon monoxide adsorption on catalyst are proportional to the number of active sites.

Scanning electron microscopy (SEM) and dispersive X-ray spectroscopy (EDX): SEM (JEOL mode JSM-5800LV) and EDX (Link Isis Series 300) were used to determine the morphology and elemental distribution of the catalyst particles. The particle size and cobalt distribution of catalyst samples was observed using JEOL-JEM 200CX transmission electron microscope operated at 100 kV.

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS): The XPS analysis was performed originally using an AMICUS spectrometer equipped with a Mg K α X-ray radiation. For a typical analysis, the source was operated at voltage of 15 kV and current of 12 mA. The pressure in the analysis chamber was less than 10⁻⁵ Pa.

2.4 Reaction test

CO₂ hydrogenation was performed to determine the overall activity and selectivity of the catalysts. Typically, 0.1 g of catalyst was packed in a fixed-bed microreactor. The catalyst sample was reduced *in situ* in flowing H₂ (50ml/min) at 350°C for 3 h. After reduction, a flow rate of Ar = 8 ml/min, 8.8% CO₂ in H₂ = 22 ml/min was fed into the reactor. The CO₂ hydrogenation was carried out at 220°C at 1 atm. The product gas samples were taken in 1 h interval and analyzed by gas chromatography. The steady state was reached within 6 h.

3. Results and Discussion

3.1 Characteristics

The surface areas of the different supports and catalysts are shown in **Table 1**. The surface areas the mesoporous silicas (SSP and MCM41) are remarkably high as expected. However, with the addition of Ti into the silica framework, it was found that of Ti-Si composites (TiSSP and TiMCM) were much lower than the corresponding mesoporous silica.

As seen, the surface areas of TiSSP and TiMCM calcined at 850°C were dramatically low ca. 385 and 137 m²/g, respectively. This was due to the distribution of Ti in the silica framework. The surface areas of cobalt catalysts deposited on SSP and MCM41 were much less than their supports, whereas the CoTiSSP and CoTiMCM had only slight effect. This can be attributed to the larger pore sizes of CoSSP and CoMCM. The phase identification was carried out on the basis of data obtained from XRD. The XRD patterns for all support samples are shown in **Figure 1**. As seen, the SSP and MCM41 exhibited the broad peak at 20-30° indicating amorphous silica. The Ti-Si composites for both TiSSP and TiMCM showed the XRD patterns for titania being present in the anatase form (2θ of 25.3, 37.8, 48, 54, 55 and 75°). The XRD patterns of the calcined Co catalysts are shown in **Figure 2**. All catalyst samples exhibited almost identical XRD patterns of Co₃O₄ at 31°, 37°, 45°, 59°, and 65° [28]. It can be observed that the XRD peaks of anatase TiO₂ at 2θ of 25.3° was less apparent due to XRD peaks of Co₃O₄ displayed the strong intensity resulting in hindrance the observation of anatase peaks.

TPR was performed in order to determine the reduction behaviors. The TPR profiles of all catalysts are shown in **Figure 3**. The reduction temperatures for all calcined catalysts were located between ca. 200 to 600 °C. The one broad reduction peak with shoulder was observed for all catalysts. This can be generally assigned to the overlap of two step reduction of Co₃O₄ to CoO and then to Co⁰. The two reaction steps [equation (3) and (4)] may not be observed depending upon the TPR conditions, such as ramping rate of temperature, feed gas flow rate, and amount of samples.



The reduction temperature and reducibility results are summarized in **Table 2**. The reduction temperatures of CoSSP and CoMCM were located at ca. (210-330°C) and (210-360°C), respectively. For the CoTiSSP and CoTiMCM, the reduction temperatures were shifted over the broad range (220-610°C for CoTiSSP and 220-600°C for CoTiMCM) indicating larger number of reduced cobalt atoms. The higher reduction temperature represented the cobalt oxide species strongly interacted with the support, which are reducible. Therefore, the presence of Ti into the silica frame work apparently facilitated the reduction of strongly interacted cobalt with the support. Without introduction of Ti, the higher reduction peak was absent as seen for CoSSP and CoMCM samples. The strong interaction between cobalt and supports was reported within the order of $\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{TiO}_2 > \text{SiO}_2$ [29]. In addition, the reducibilities of CoTiSSP and CoTiMCM catalysts were higher than those of CoSSP and CoMCM catalysts due to the reduction of strongly interacted cobalt oxide species as mentioned earlier. It was also reported that the use of TiPOT for the preparation of Ti-Si composite also resulted in increased reducibility of nickel catalysts [26].

The CO chemisorption was conducted on samples reduced in hydrogen flow at 350°C for 3 h. The amounts of carbon monoxide adsorbed on the catalysts were determined in order to obtain the number of reduced cobalt metal atoms. The adsorbed amounts of CO were directly proportional to the active site. The amounts of CO adsorbed on the catalytic phase were ranged between 19 to 37 $\mu\text{mol CO/g}$ of catalysts as also shown in **Table 2**. It can be observed that in this case, the TPR and CO chemisorption results did not relate due to different conditions applied. The CO chemisorption results showed that the number of reduced cobalt metal atoms slightly decreased with the presence of titania in the support. This was in accordance with the decreased number of cobalt atoms with increasing the amounts of titania in the mixed oxide supports [30]. Furthermore, the acidic properties of titania-silica were quite different from that of either pure titania or pure silica, since pure titania only

possesses Lewis acidity while silica has neither Bronsted nor Lewis acidity. However, new Bronsted acid sites are created when titania and silica form Ti-O-Si chemical bonds [31-33]. One possible reason for the lower CO chemisorption of CoTiSSP and CoTiMCM can be explained based on the electron donor additives like alkali metals enhance chemisorption, while electron acceptors inhibit chemisorption [34-36]. It should be noted that the results from CO chemisorption are different from those with TPR due to differences in measurement conditions for both techniques.

SEM and EDX were also conducted in order to study the morphologies and elemental distribution of the catalysts, respectively. The typical external surface granule and EDX mapping of the calcined cobalt catalysts are shown in **Figure 4a-4d**. It can be observed that the cobalt oxide species exhibited good distribution. The white spots on the external surfaces represent high concentrations of Co. The EDX analysis is not a bulk technique, but rather a surface analytical tool based on the fact that it gives information down to a depth of approximately 1 μm from the surface that makes the type of information obtained with EDX comparable to atomic absorption [37]. **Table 3** summarizes the element quantities of cobalt catalysts based on EDX and XPS analysis. It should be mentioned that EDX only measures the concentrations in a layer less than 1 μm from the surface. The EDX results revealed that the Ti loading was at 17.4 and 23.1 wt% for CoTiSSP and CoTiMCM, respectively. In addition, the Co loading for all catalysts were ranged between 22 and 30 wt%. The element composition of surface and subsurface layers (depth of XPS analysis is about ten angstrom) indicated that the amounts of Ti were at 43 and 31 wt% for CoTiSSP and CoTiMCM, respectively. The amounts of Ti from XPS analysis were higher than those obtained from EDX analysis. This was due to the titania accumulated on the external surface of silica supports. Moreover, the amounts of Co for CoMCM, CoTiSSP and CoTiMCM from XPS analysis were distinctly higher than EDX analysis indicating that the cobalt oxides distributed

mostly on the external surface. In contrast, the amounts of Co for CoSSP from XPS measurement were remarkably less than that obtained from the EDX analysis. This was confirmed the cobalt oxides dispersed mostly in the bulk of silica particles.

Besides the determination of surface concentration, XPS is one of the most powerful techniques used to identify the binding energy (BE) for elements. Considering the resulting BE obtained from XPS as also shown in **Table 3**, it can be observed that the Co 2p core level spectra of Co_3O_4 were present at the BE of 780-782 eV and 795-796 eV for $2p_{3/2}$ and $2p_{1/2}$, respectively in all catalyst samples. These values were in agreement with the other work [38]. On the other hand, no change in BE for Co 2p core level with the present of Ti. However, the CoSSP and CoMCM exhibited the BE at 95.1 and 94.6 eV and 104.2 and 103.5 eV, respectively. In fact, the BE at 95.1 and 94.6 eV were assigned to the formation of silicate compounds as also reported by Wagner et al.[39] and Arnby et al.[40]. Previous reports suggested that the formation of surface cobalt silicates during preliminary steps of catalyst preparation, or even during reduction, was considered as a reason for partial reduction of the total cobalt present at the temperatures normally used up to 500°C [41]. However, the presence of Ti in CoTiSSP and CoTiMCM apparently resulted in the absence of the BE for silicate compound. These results are in accordance with those obtained from TPR.

The TEM micrographs for all catalysts are shown in **Figure 5 (a-d)**. The dark spots represented cobalt oxide patches dispersing on the supports after calcination of catalysts. **Figure 5 (a, b)** shows that the cobalt oxide species exhibited good distribution in the CoSSP and CoTiSSP catalysts, respectively. **Figure 5 (c)** reveals that cobalt oxide species are agglomerated in CoMCM catalyst. In contrast, **Figure 5 (d)** displays the cobalt oxide species having good distribution in the CoTiMCM catalyst. The TEM micrographs demonstrated that the titania particle on the MCM41 can improve the dispersion of cobalt oxide. This phenomenon was also observed with the presence of Ti in Ni catalyst [26].

3.2 Reaction study

The CO₂ hydrogenation over different cobalt catalysts at 220°C under methanation condition was investigated. The reaction results are summarized in **Table 4**. Methane is a major product for all catalyst samples. It was found that the CoTiMCM sample exhibited the highest activity among other samples. The CO selectivity also decreased with the presence of Ti in MCM41 due to increased acidity with increasing the amount of Ti in the supports [26]. This is in agreement with the increased amount of absorbed CO₂ with increasing basicity of the alkali metal oxides, which might be related to the influence on the local electron density of neighboring metal species [7]. In addition, the stability of catalyst was found to increase with the presence of Ti when compared the conversion of initial and steady-state. The obtained products for methane and CO indicate that CO₂ hydrogenation on these catalysts occurred via a consecutive mechanism as shown in equation (5) and (6). CO₂ is first converted to CO by the reverse water gas-shift (RWGS) reaction, and then CO was hydrogenated to methane.



For CO₂ hydrogenation, the operating temperature must be rather high because of the equilibrium constraints for the reverse CO shift reaction. This limits the application of temperature in the lower range for Fischer-Tropsch conversion [7]. In this study, the activities for cobalt catalysts were not related to the cobalt dispersion obtained from CO chemisorption. This was in accordance with the methanation turnover rates in Fischer-Tropsch synthesis that

were also independent of cobalt dispersion on supported catalysts and surface orientation on Co single crystals [42].

4. Conclusion

In summary, the addition of Ti on SSP and MCM41 can alter the characteristics and catalytic properties of CoTiSSP and CoTiMCM catalysts. It was found that the presence of Ti can facilitate the reduction of cobalt oxide species strongly interacted with the support resulting in the observation of high temperature reduction peak. Based on XPS analysis, it was observed that the silicate formation was disappeared with the presence of Ti. It is worth noting that the CoTiMCM catalyst exhibited the highest activity for CO₂ hydrogenation due to increased reducibility. The addition of Ti also inhibited the RWGS leading to decreased CO selectivity.

Acknowledgement

The authors thank the Thailand Research Fund (TRF) and Office of the Higher Education Commission (CHE), the National Research Council of Thailand (NRCT), and NRU-CU (AM1088A) for the financial support of this project.

References

- [1] Weatherbee GD, Bartholomew CH. *J Catal* 1982, **77**: 460
- [2] Somorjai GA. *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*, New York: Wiley. 1994
- [3] Dry ME. *Appl Catal A-Gen*, 1996, **138**: 319
- [4] Adesina AA. *Appl Catal A-Gen*, 1996, **138**: 345
- [5] Iglesia E. *Appl Catal A-Gen*, 1997, **161**: 59-78
- [6] Peebles DE, Goodman DW, White JM. *J Phys Chem*, 1983, **87**: 4378
- [7] Riedel R, Michael C, Hans S, Georg S, Sang SN, Ki WJ, Myoung JC, Gurram K, Kyu WL. *Appl Catal A-Gen*, 1999, **186**: 201
- [8] Weatherbee G.D. and Bartholomew C.H., *J Catal*, 1984, **87** : 352
- [9] Anderson RB, *The Fischer-Tropsch Synthesis*, New York: Academic Press, 1984
- [10] Jongsomjit B, Panpranot J, Goodwin JG, *J Catal*, 2001, **204** : 98–109
- [11] Khavrus VA, Lemesh NV, Gordeichuk SV, Tripolskii AI, Ivashchenko TS, Strizhak PE, *Theor Exp Chem*, 2006, **42** : 234–239
- [12] Khavrus VO, Lemesh NV, Gordijchuk SV, Tripolsky AI, Ivashchenko TS, Biliy MM, Strizhak PE, *React Kinet Catal Lett*, 2008, **93** : 295–303
- [13] Ruiz AG, Ramos IR. *React Kinet Catal Le*, 1985, **23**: 93
- [14] Suo Z, Kou Y, Niu J, Zhang W, Wang H. *Appl Catal A-Gen*, 1997, **148**: 301
- [15] Storsaeter S, Totdal B, Walmsley JC, Tanem BS, Holmen A. *J Catal*, 2005, **236**: 139
- [16] Zhao Z, Yung MM, Ozkan US. *Catal Commun*, 2008, **9**: 1465
- [17] Anderson C, Bard AJ. *J Phys Chems*, 1995, **99**: 9882
- [18] Ruetten SA, Thomas JK, *Photoch Photobiol Sci*, 2003, **2**: 1018
- [19] Chun H, Yizhong W, Hongxiao T. *Appl Catal B- Environ*, 2001, **30**: 277
- [20] Liu Z, Crumbaugh GM, Davis RJ. *J Catal*, 1996, **159**: 83
- [21] Gao X, Wachs IE. *Catal Today*, 1999, **51**: 233

- [22] Schultz PC, *J Am Ceram Soc*, 1976, **59**: 214
- [23] Yoshida S, Takenaka S, Tanaka T, Hirano H, Hayashi H, Eleventh International Congresson Catalysis, *Stud Sur Sci Catal*, 1996, **101**: 871
- [24] Itoh M, Hattori H, Tanabe K. *J Catal*, 1974, **35**: 225.
- [25] Ohno T, Tagawa S, Itoh H, Suzuki H, Matsuda T. *Mater Chem Phys*, 2009, **113**: 119
- [26] Grzechowiak JR, Szyszka I, Masalska A. *Catal Today*, 2008, **137**: 433
- [27] Liu S, Collart O, Cool P, VanDerVoort P, Vansant EF, Minhua J, Lebedev OI, VanTendeloo G. *Phys Chem B*, 2003, **107**: 10405.
- [28] Rojanapipatkul S, Jongsomjit B, *Catal Commun*, 2008, **10**: 232
- [29] Jacobs G, Das TK, Zhang Y, Li J, Racoillet G, Davis BH, *Appl Catal A-Gen*, 2002, **233**: 263
- [30] Jongsomjit B, Wongsalee T, Praserttham P. *J. of Mater Chem Phys*, 2006, **97**: 343
- [31] Liu ZF, Tabora J, Davis RJ, *J Catal*, 1994, **149**:117
- [32] Molnar A, Bartok M, Schneider M, Baiker A, *Catal Lett*, 1997, **43**: 123
- [33] Doolin PK, Alerasool S, Zalewski DJ, Hoffman JF, *Catal Lett*, 1994, **25**: 209
- [34] Rhodin TN, Brucker CF, *Solid State Commun*. 1977, **23**: 275
- [35] Queau R, Labroue D, Poilblanc R, *J Catal*, 1981, **69**: 249
- [36] Benziger J, Madix RJ, *Surf Sci*, 1980, **94**: 119
- [37] Duran JDG, Guindo MC, Delgado AV, Caballero FG. *J Colloid Interface Sci*, 1997, **193**: 223
- [38] Morales F, De Groot FMF, Gijzeman OLJ, Mens A, Stephan O, Weckhuysen BM, *J Catal*, 2005, **230**: 301
- [39] Wagner CD, Naumkin AV, Vass AK, Allison JW, Powell CJ, Rumble JR. NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, Version 3.4, 2004.

- [40] Arnby K, Rahmani M, Sanati M, Cruise N, Carlsson AA, Skoglundh M. *Appl Catal B-Environ*, 2004, **54**: 1
- [41] Van SE, Sewell GS, Makhothe RA, Micklethwaite C, Manstein H, De Lange H, O'Connor CT, *J Catal*, 1996, **162**: 220
- [42] Johnson BG, Bartholomew CH, Goodman DW. *J Catal*, 1991, **128**: 231

Table 1 BET surface area, pore volume and pore diameter of supports and cobalt catalysts.

Samples	A_{BET} (m^2/g)	V_{p} (cm^3/g)	D_{BJH} (nm)
SSP	927	0.8135	2.04
MCM	1187	1.0287	2.13
TiSSP	385	0.1587	3.23
TiMCM	137	0.1371	4.57
CoSSP	637	0.4898	2.26
CoMCM	583	0.2134	2.58
CoTiSSP	380	0.2117	2.82
CoTiMCM	126	0.1004	4.24

Table 2 Maximum temperatures, reducibility from TPR profiles and Co dispersion of cobalt catalysts.

Catalysts	Reduction Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	Reducibility ^a (%)	Total CO chemisorption $\mu\text{mol CO/g.cat}$	% dispersion of cobalt ^b
CoSSP	210-330	30.3	28	0.84
CoMCM	210-360	21.2	37	1.10
CoTiSSP	220-610	45.4	21	0.61
CoTiMCM	220-600	45.5	19	0.56

^a Determined by TPR analysis^b Determined by CO chemisorption

Table 3 XPS data and EDX analysis of cobalt catalysts.

Catalysts	BE for	BE for	BE for	Amount of element			Amount of element		
	Si	Ti	Co	at surface(%mass) ^a			at bulk (%mass) ^b		
	2p(eV)	2p(eV)	2p(eV)	Si	Ti	Co	Si	Ti	Co
CoSSP	95.10		781.00	90.66	-	9.34	75.51	-	24.29
	104.20		795.80						
CoMCM	94.60		780.20	59.79	-	40.22	69.65	-	30.35
	103.50		795.30						
CoTiSSP	103.70	460.05	781.00	19.80	42.55	37.64	60.49	17.41	22.10
		465.65	796.60						
CoTiMCM	103.40	459.65	780.40	34.02	30.63	35.35	46.11	23.08	30.81
		465.55	795.40						

^a Determined by XPS analysis^b Determined by EDX analysis

Table 4 Activity and product selectivity of cobalt catalysts.

Reaction temperature (°C)	Catalysts	Conversion ^a		Rate ^c (x10 ² g CH ₂ /g cat.h)	Product selectivity ^c (%)	
		Initial ^b	Steady state ^c		CH ₄	CO
220	CoSSP	38	27	16.5	89.5	10.5
	CoMCM	35	28	18.1	91.4	8.6
	CoTiSSP	17	16	10.0	92.1	7.9
	CoTiMCM	35	34	22.3	94.9	5.1

^a CO₂ hydrogenation was carried out at 1 atm, and H₂/CO₂/Ar = 20/2/8, F/W = 18 L/g cat.h.

^b After 5 min of reaction.

^c After 6 h of reaction.

List of Figure

Figure 1 XRD patterns of different supports

Figure 2 XRD patterns of different cobalt catalysts

Figure 3 TPR profiles of different cobalt catalysts

Figure 4 SEM micrographs and EDX mapping of cobalt catalysts (a) CoSSP, (b) CoMCM, (c) CoTiSSP, (d) CoTiMCM.

Figure 5 TEM micrographs of cobalt catalysts (a) CoSSP, (b) CoMCM, (c) CoTiSSP, (d) CoTiMCM.

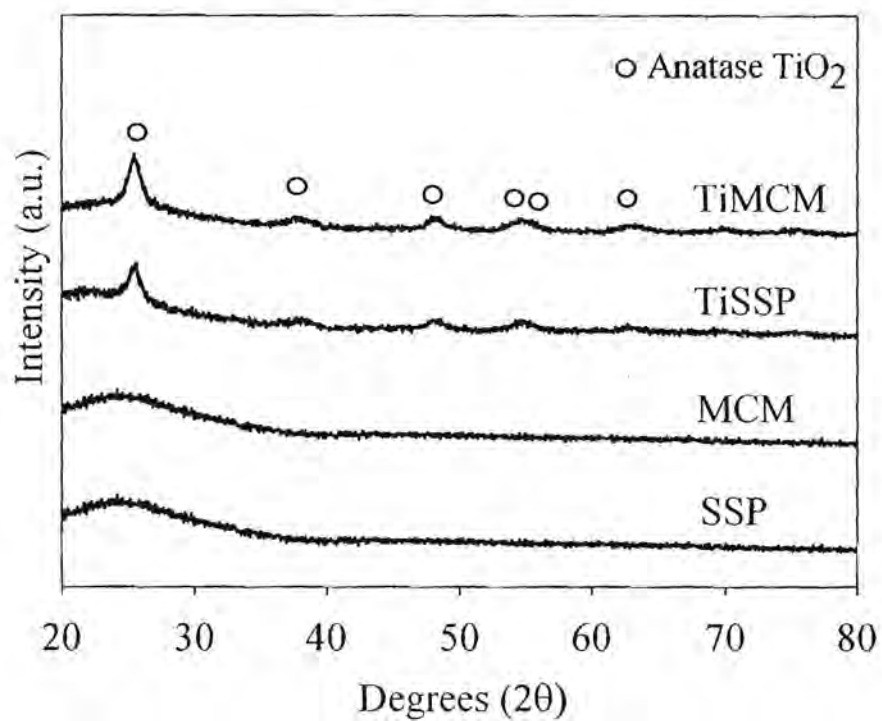


FIGURE 1

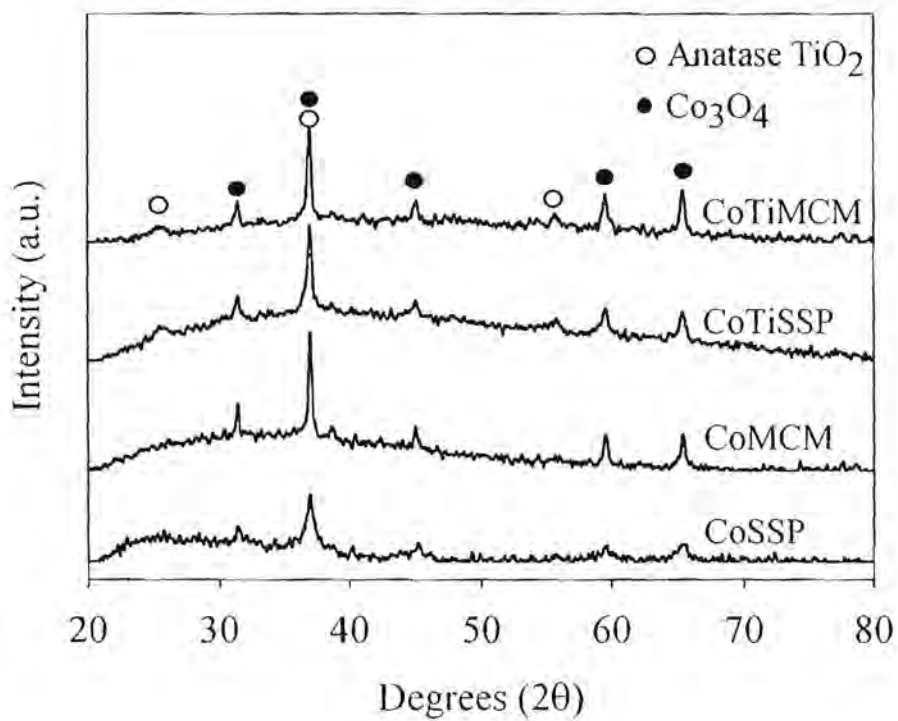


FIGURE 2

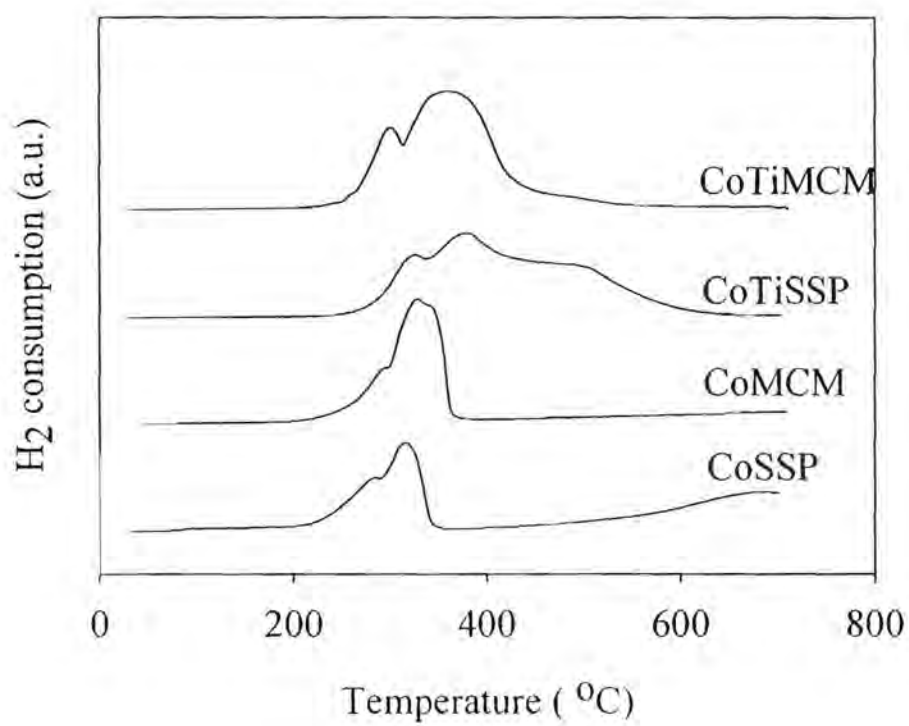


FIGURE 3

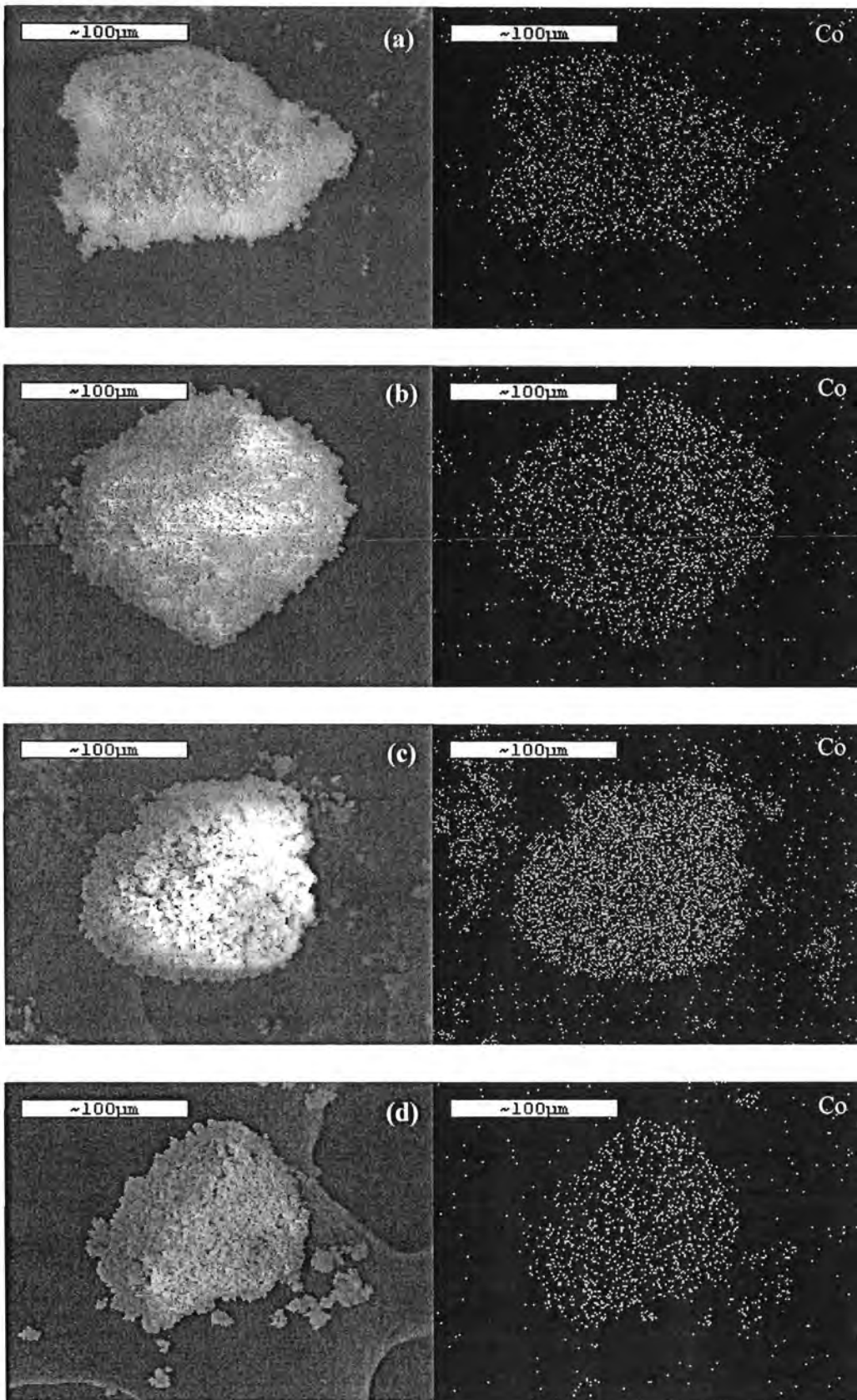


FIGURE 4

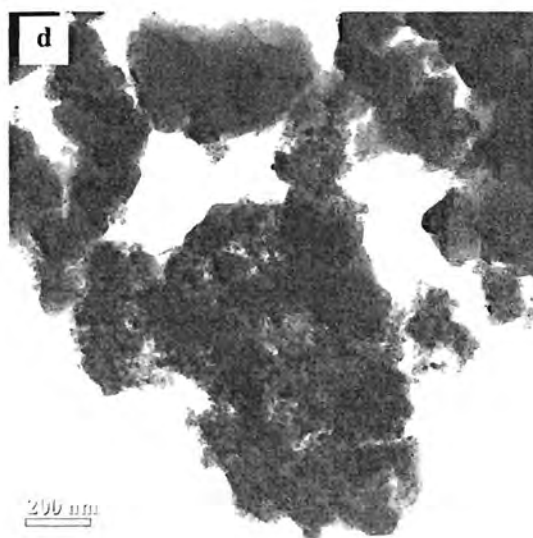
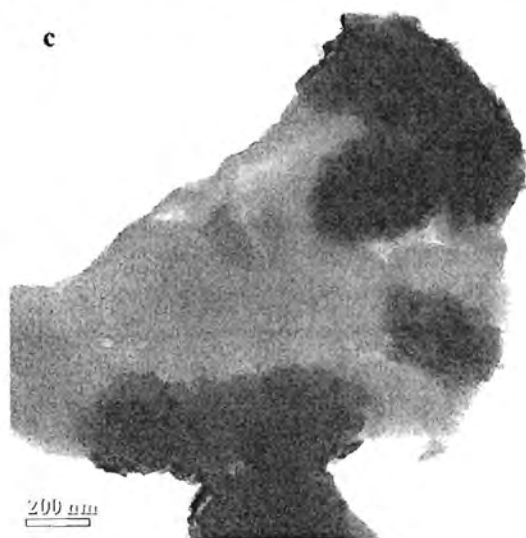
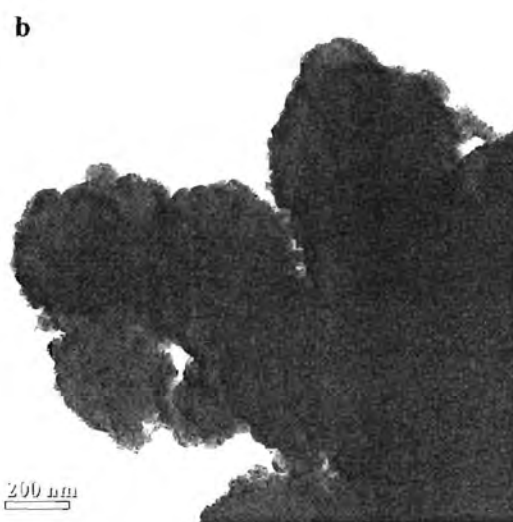
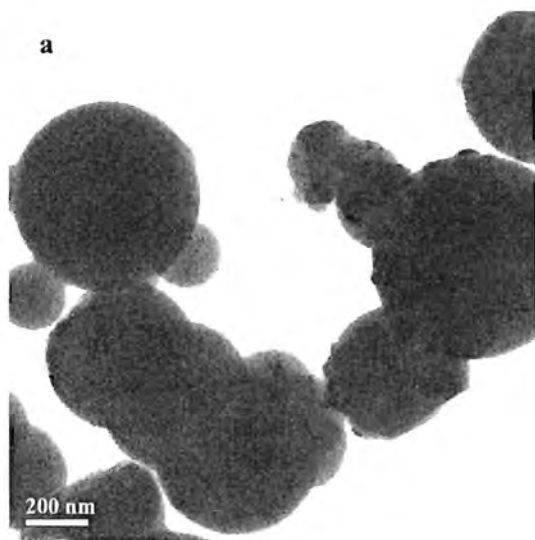


FIGURE 5

ประวัตินักวิจัย

นายบรรเจ็ด จงสมจิตร

ตำแหน่ง: รองศาสตราจารย์

ที่ทำงาน: ภาควิชาวิศวกรรมเคมี
คณะวิศวกรรมศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
เขตพญาไท กรุงเทพฯ 10330

อีเมล: bunjerd.j@chula.ac.th

ที่อยู่ (ทะเบียนบ้าน): 2/57 หมู่ 5 ต. ท่ามะขาม
อ. เมือง จ. กาญจนบุรี 71000

วันเดือนปีเกิด: 9 สิงหาคม 2510

สถานที่เกิด: จังหวัดหนองคาย

การศึกษา:

ปี	วุฒิการศึกษา	สถาบัน
2545	ปริญญาเอก สาขาวิศวกรรมเคมี	University of Pittsburgh, PA, USA
2542	ปริญญาโท สาขาวิศวกรรมเคมี	Colorado School of Mines, CO, USA
2533	ปริญญาตรี สาขาวิทยาศาสตร์ (เคมี) เกียรตินิยมอันดับสอง	มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

สาขาที่เชี่ยวชาญ: การเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ & ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการพอลิเมอไรเซชันของโอเลฟิน

ประสบการณ์การทำงาน:

ปี	ตำแหน่ง	สถาบัน/องค์กร
2545-ปัจจุบัน	อาจารย์	ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
2539-2545	นักเรียนทุนรัฐบาล	Colorado School of Mines, CO, USA University of Pittsburgh, PA, USA
2533-2539	หัวหน้าแผนกส่งเสริมการผลิต	บริษัท ไทยวอนกันท์ จำกัด กลุ่มวัสดุก่อสร้าง เครือซีเมนต์ไทย

การฝึกอบรมด้านวิจัย:

ช่วงเวลา	กิจกรรม
15 มีนาคม - 31 พฤษภาคม 2548	ฝึกอบรมวิจัยเรื่อง “ <i>In situ</i> polymerization via nano-particles-supported metallocene catalysts: a promising way for making polymer nanocomposites” ณ Hiroshima University ฮิโรชิมา ประเทศญี่ปุ่น
19-30 มกราคม 2547	เยี่ยมชมศูนย์วิจัยด้านนาโนเทคโนโลยีในประเทศแถบยุโรป ได้แก่ อิตาลี อังกฤษ เนเธอร์แลนด์ เยอรมันนี และสวิตเซอร์แลนด์
1 สิงหาคม - 31 ธันวาคม 2546	ฝึกอบรมวิจัยเรื่อง “Supported metallocene catalysts for living polymerization of propene” ณ Tokyo Institute of Technology, โตเกียว ประเทศญี่ปุ่น

กิจกรรมบริการวิชาการอื่น ๆ :

เป็นผู้ประเมินบทความวิจัยต่างประเทศ ดังนี้

สำนักพิมพ์	วารสาร
The American Chemical Society	Journal of Physical Chemistry Industrial & Engineering Chemistry Research Chemical Reviews
Elsevier	Applied Catalysis A: General Catalysis Communications Materials Chemistry and Physics European Polymer Journal Chemical Engineering Journal Polymer Journal of Alloys and Compounds International Journal of Hydrogen Energy Inorganic Chemistry Communications Fuel Processing Technology Journal of Industrial & Engineering Chemistry Catalysis Letters Polymer Bulletin
Springer	Journal of Applied Polymer Science Macromolecular Reaction Engineering
Wiley	

เป็นกองบรรณาธิการ (Editorial Board) วารสาร "the Open Catalysis Journal"

ประกาศเกียรติคุณ:

ปี	รางวัล
2553	นักวิจัยดีเด่น สาขาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี (กองทุนรัชดาภิเษกสมโภช จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย)
2552	ผลงานวิจัยดีมาก (กองทุนรัชดาภิเษกสมโภช จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย)
2550	รางวัลนักวิจัยรุ่นใหม่ดีเด่น (สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัยและคณะกรรมการอุดมศึกษาแห่งชาติ)
2548	ผลงานวิจัยดีมาก (กองทุนรัชดาภิเษกสมโภช จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย)
2547	ผลงานวิจัยดีเด่น (กองทุนรัชดาภิเษกสมโภช จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย)
2545	KOKES Student Award (17 th North American Catalysis Conference, Toronto, Canada)

ทุนวิจัยที่ได้รับ:

ปี	แหล่งทุน
2552-2555	ทุนวิจัยพื้นฐานเชิงยุทธศาสตร์ "นาโนศาสตร์และนาโนเทคโนโลยี" (TRF-CHE)
2550-2553	ทุนพัฒนาการทำงานวิจัยของอาจารย์รุ่นใหม่ในสถาบันอุดมศึกษา (TRF-CHE)
2550-2552	ทุนวิจัยงบประมาณแผ่นดิน (NRCT)
2548-2550	ทุนพัฒนาการทำงานวิจัยของอาจารย์รุ่นใหม่ในสถาบันอุดมศึกษา (TRF-CHE)
2548-2549	ทุนพัฒนาอาจารย์ใหม่ (NSTDA)
2547-2549	ทุนวิจัยงบประมาณแผ่นดิน (NRCT)
2546-2548	ทุนพัฒนาการทำงานวิจัยของอาจารย์รุ่นใหม่ในสถาบันอุดมศึกษา (TRF-CHE)
2546-2547	ทุนพัฒนาอาจารย์ใหม่ (กองทุนรัชดาภิเษกสมโภช จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย)

บทความวิจัยในระดับนานาชาติ (Bunjerd Jongsomjit)

ณ วันที่ 2 สิงหาคม 2554

No.	Title	Journal	Year	Volume & Page number	Author	Impact Factor (JCR)
80	Preparation and characterization of CeO ₂ /TiO ₂ nanoparticles by flame spray pyrolysis	<i>Ceramics International</i>	2011	37, 1459-1463	Choowong Chaisuk, Anusara Wehatoranawee, Sirichai Preampiyawat, Sirirat Netiphat, Artiwan Shotipruk, Joongjai Panpranot, Bunjerd Jongsomjit , Okorn Mekasuwandumrong	1.773
79	Influence of flame conditions on the dispersion of Pd on the flame spray-derived Pd/TiO ₂ nanoparticles	<i>Powder Technology</i>	2011	210, 328-331	Okorn Mekasuwandumrong, Songphon Phothakwanpracha, Bunjerd Jongsomjit , Artiwan Shotipruk, Joongjai Panpranot	1.745
78	The influence of the t-butyl and cyclododecyl substitution based on ansa-fluorenylamidodimethyltitanium derivatives on ethylene/1-hexene copolymerization	<i>Molecules</i>	2011	16, 4122-4130	Patcharaporn Kaivalchatchawal, Piyasan Prasertthdam, Yuuichi Sogo, Zhengguo Cai, Takeshi Shiono, Bunjerd Jongsomjit	1.738
77	Effect of calcination treatment of zirconia on W/ZrO ₂ catalysts for transesterification	<i>Fuel Processing Technology</i>	2011	92, 1537-1542	Nichapat Senso, Bunjerd Jongsomjit , Piyasan Prasertthdam	2.321
76	Effect of Ga modification on different pore size silicas in synthesis of LLDPE by copolymerization of ethylene and 1-hexene with [t-BuNSiMe ₂ Flu]TiMe ₂ /MMAO catalyst	<i>Polymer Bulletin</i>	2011	66, 1301-1312	Ekrachan Chaichana, Supaporn Khaubunsongserm, Piyasan Prasertthdam, Bunjerd Jongsomjit	1.014
75	Effect of nanocrystalline γ -Al ₂ O ₃ structure on the catalytic behaviors of Co/Al ₂ O ₃ in CO hydrogenation	<i>Catalysis Today</i>	2011	164, 302-307	Wasu Chaitree, Sirithan Jiemsirilars, Okorn Mekasuwandumrong, Bunjerd Jongsomjit , Artiwan Shotipruk, Joongjai Panpranot	3.526
74	The influence of comonomer on ethylene/ α -olefins copolymers derived from [Bis(N-(3-tert butylsalicylidene) anilinato)] titanium (IV) dichloride complex	<i>Molecules</i>	2011	16, 1655-1666	Patcharaporn Kaivalchatchawal, Pattiya Suttipitakwong, Sutheerawat Samingprai, Piyasan Prasertthdam, Bunjerd Jongsomjit	1.738
73	Synthesis of LLDPE/TiO ₂ nanocomposites by in situ polymerization with zirconocene /dMMAO catalyst: Effect of [Al]/[Zr] ratios and TiO ₂ phases	<i>Polymer Bulletin</i>	2011	66, 479-490	Wathanyoo Owpradit, Okorn Mekasuwandumrong, Joongjai Panpranot, Artiwan Shotipruk, Bunjerd Jongsomjit	1.014
72	Behavior of in ethylene polymerization of MgCl ₂ -SiO ₂ /TiCl ₄ /THF Ziegler-Natta catalysts with differently treated SiO ₂	<i>Molecules</i>	2011	16, 1323-1335	Nichapat Senso, Bunjerd Jongsomjit , Piyasan Prasertthdam	1.738
71	Observation of different catalytic activity of various 1-olefins during ethylene/1-olefin copolymerization with homogeneous metallocene catalysts	<i>Molecules</i>	2011	16, 373-383	Mingkwon Wannaborworn, Piyasan Prasertthdam, Bunjerd Jongsomjit	1.738
70	Influence of mixed activators on ethylene polymerization and ethylene/1-hexene copolymerization with silica-supported Ziegler-Natta catalyst	<i>Molecules</i>	2010	15, 9323-9339	Nichapat Senso, Supaporn Khaubunsongserm, Bunjerd Jongsomjit , Piyasan Prasertthdam	1.738
69	Application of sulfonated carbon-based catalyst for reactive extraction of 1,3-propanediol from model fermentation mixture	<i>Industrial & Engineering Chemistry Research</i>	2010	49, 12352-12357	Panalpong Boonoun, Navadol Laosiripojana, Chirakarn Muangnapoh, Bunjerd Jongsomjit , Joongjai Panpranot	1.758

68	Investigation of different modifiers for nanocrystal zirconia on W/ZrO ₂ catalysts via esterification	<i>Journal of Industrial and Engineering Chemistry Catalysis Letters</i>	2010	16, 935-940	Okorn Mekasuwandumrong, Artiwan Shotipruk, Supareak Prasertthdam, Peangpit Wongmaneeuil, Bunjerd Jongsomjit	1.752
67	Study on solvent/alkoxide molar ratios on synthesis of zirconia nanoparticles for tungstated zirconia catalysts over esterification	<i>Fuel</i>	2010	139, 42-49	Peangpit Wongmaneeuil, Bunjerd Jongsomjit, Piyasan Prasertthdam	2.021
66	Transesterification of palm oil and esterification of palm fatty acid in near- and super-critical methanol with SO ₄ -ZrO ₂ catalysts	<i>Catalysis Letters</i>	2010	89, 2387-2392	Akaraphol Petchmala, Navadol Laosiripojana, Bunjerd Jongsomjit, Motonobu Golo, Joongjai Panpranot, Okorn Mekasuwandumrong, Artiwan Shotipruk, Okorn	3.179
65	Liquid-phase selective hydrogenation of 1-heptyne over Pd/TiO ₂ catalyst synthesized by one-step flame spray pyrolysis	<i>Catalysis Letters</i>	2010	136, 167-170	Mekasuwandumrong, Songphon Phothakwanpracha, Bunjerd Jongsomjit, Artiwan Shotipruk, Joongjai Panpranot	2.021
64	The role of zirconia surface on catalytic activity of tungstated zirconia via two-phase esterification of acetic acid and 1-heptanol	<i>Catalysis Letters</i>	2010	136, 134-140	Kanokwan Ngaosuwan, Bunjerd Jongsomjit, Piyasan Prasertthdam	2.021
63	Isosynthesis via CO hydrogenation over SO ₄ -ZrO ₂ catalysts	<i>Journal of Industrial and Engineering Chemistry</i>	2010	16, 411-418	Nicha Tangchupong, Watcharapong Khaodee, Bunjerd Jongsomjit, Navadol Laosiripojana, Piyasan Prasertthdam, Suttichai Assabumrungrat*	1.752
62	Solvent effect on synthesis of zirconia support for tungstated zirconia catalysts	<i>Journal of Industrial & Engineering Chemistry Express Polymer Letters</i>	2010	16, 327-333	Peangpit Wongmaneeuil, Bunjerd Jongsomjit, Piyasan Prasertthdam	1.752
61	Ethylene/1-hexene copolymer derived from [t-butylfluorenylsilyl-amido] dimethyl titanium complex	<i>Fuel Processing Technology</i>	2010	4, 94-100	Ekrachan Chaichana, Supaporn Khaubunsongsem, Piyasan Prasertthdam, Bunjerd Jongsomjit	1.452
60	Effect of calcination temperature on characteristics of sulfated zirconia and its application as catalyst for isosynthesis	<i>Iranian Polymer Journal</i>	2010	91, 121-126	Nicha Tangchupong, Watcharapong Khaodee, Bunjerd Jongsomjit, Navadol Laosiripojana, Piyasan Prasertthdam, Suttichai Assabumrungrat*	2.321
59	Ethylene/1-octene copolymerization over Ga-modified SiO ₂ -supported zirconocene/MMAO catalyst using in situ impregnation method	<i>Catalysis Letters</i>	2009	18, 969-979	Mingkwan Wannaborworn, Bunjerd Jongsomjit	0.932
58	Observation on different turnover number in two-phase acid catalyzed esterification of dilute acetic and 1-heptanol	<i>Catalysis Communications</i>	2009	130, 583-587	Supareak Prasertthdam, Bunjerd Jongsomjit	2.021
57	Catalytic behaviors of SiO ₂ -supported various aluminosilicates as coactivator in MgCl ₂ /DEP/TiCl ₄ -TEA catalysts for propylene polymerization	<i>Catalysis Communications</i>	2009	10, 1319-1323	Kitti Tangjituabun, Bunjerd Jongsomjit, Piyasan Prasertthdam	3.000
56	Influence of calcination treatment on the activity of tungstated zirconia catalysts towards esterification	<i>Catalysis Letters</i>	2009	10, 1079-1084	Peangpit Wongmaneeuil, Bunjerd Jongsomjit, Piyasan Prasertthdam	3.000
55	A study on characteristics and catalytic properties of Co/ZrO ₂ -B	<i>Catalysis Letters</i>	2009	128, 119-126	Nithinart Chitpong, Piyasan Prasertthdam	2.021

54	catalysts towards methanation A study on isosynthesis via CO hydrogenation over ZrO ₂ -CeO ₂ mixed oxide catalysts	<i>Catalysis Communications</i>	2009	10, 494-501	Bunjerd Jongsomjit [*] Watcharapong Khaodee, Nicha Tangchupong, Bunjerd Jongsomjit, Piyasan Praserthdam, Suttichai Assabumrungrat	3.000
53	Investigation of diene addition on ethylene-propylene (EP) copolymerization with a zirconocene catalyst: effects of diene types and E/P ratios	<i>Journal of Materials Processing Technology,</i>	2009	209, 520-524	Sireethorn Phoowakeereewiwat, Bunjerd Jongsomjit [*] Piyasan Praserthdam	1.420
52	Surface defect (Ti ³⁺) controlling in the first step on the anatase TiO ₂ nanocrystal by using sol-gel technique	<i>Applied Surface Science</i>	2008	255, 2759- 2766	Kongkiat Suriye, Bunjerd Jongsomjit, Chairit Satayaprasert, Piyasan Praserthdam	1.616
51	Poisoning of active sites on Ziegler- Natta catalyst for propylene polymerization	<i>Chinese Journal of Polymer Science,</i>	2008	26, 547-552	Kitti Tangjitubun, Sang Yull Kim, Yuichi Hiraoka, Toshiaki Taniike, Minoru Terano [*] , Bunjerd Jongsomjit, Piyasan Praserthdam	0.644
50	Effect of supports and solvents on ethylene polymerization with titanium complex consisting of phenoxy-imine ligands/dMMAO catalytic system	<i>Journal of Molecular Catalysis A: Chemical</i>	2008	294, 1-7	Sonthaya Srijumnong, Bunjerd Jongsomjit [*] , Pattiya Suttiptakwong Piyasan Praserthdam	3.135
49	A comparative study on synthesis of LLDPE/TiO ₂ nanocomposites using different TiO ₂ by in situ polymerization with zirconocene/dMMAO catalyst	<i>Materials Chemistry and Physics</i>	2008	112, 954-961	Wathanyoo Owpradit Bunjerd Jongsomjit [*]	2.015
48	Synthesis of cobalt on cobalt- aluminate via solvothermal method and its catalytic properties for carbon monoxide hydrogenation	<i>Catalysis Communications</i>	2008	10, 232-236	Sirirat Rojanapipatkul, Bunjerd Jongsomjit [*]	3.000
47	Copolymerization of ethylene/1- octene via different pore sized silica- based supported zirconocene/dMMAO catalysts	<i>Catalysis Communications</i>	2008	10, 118-122	Pongsathorn Wongwaiwattanakul, Bunjerd Jongsomjit [*]	3.000
46	Effect of various poisoning compounds on activity and stereospecificity of heterogeneous Ziegler-Natta catalyst	<i>Science and Technology of Advanced Materials</i>	2008	9, 024402 (4pp)	Kitti Tangjitubun, Sang Yull Kim, Yuichi Hiraoka, Toshiaki Taniike, Minoru Terano [*] , Bunjerd Jongsomjit, Piyasan Praserthdam	2.599
45	Characterization of cobalt dispersed on various micro- and nanoscale silica and zirconia supports	<i>Catalysis Letters</i>	2008	124, 376-383	Sujittra Kittiruangrayab, Tanuchanun Burakorn, Bunjerd Jongsomjit [*] , Piyasan Praserthdam	2.021
44	Characterization of cobalt dispersed on the mixed nano-Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ supports	<i>Journal of Materials Processing Technology</i>	2008	206, 352-358	Tanuchnun Burakorn, Joongjai Panpranot, Okorn Mekasuwandumrong, Choowong Chaisak, Piyasan Praserthdam, Bunjerd Jongsomjit [*]	1.420
43	A comparative study of SiO ₂ -ZrO ₂ - supported zirconocene/MAO catalysts on ethylene/1-olefin copolymerization	<i>Catalysis Communications</i>	2008	9, 1426-1431	Tipawan Pothirat, Bunjerd Jongsomjit [*] , Piyasan Praserthdam	3.000
42	Effect of Zr-modified SiO ₂ -supported metallocene/MAO catalyst on copolymerization of ethylene/1-octene	<i>Catalysis Letters</i>	2008	121, 266-273	Tipawan Pothirat, Bunjerd Jongsomjit [*] , Piyasan Praserthdam	2.021
41	Impact of bimodal pore MCM-41- supported zirconocene/dMMAO catalyst on copolymerization of ethylene/1-octene	<i>Catalysis Communications</i>	2008	9, 789-795	Sirinlak Bunchongturakarn, Bunjerd Jongsomjit [*] , Piyasan Praserthdam	3.000
40	Impact of temperature ramp during calcination on characteristics of nano- ZrO ₂ and its catalytic activity for isosynthesis	<i>Journal of Molecular Catalysis A: Chemical</i>	2008	280, 35-42	Watcharapong Khaodee, Bunjerd Jongsomjit, Suttichai Assabumrungrat, Piyasan Praserthdam, Shigeo Goto	3.135
39	Study of LLDPE/alumina nanocomposites synthesized by in situ polymerization with zirconocene/d-MMAO catalyst	<i>Catalysis Communications</i>	2008	9, 522-528	Chanathip Desharun, Bunjerd Jongsomjit [*] , Piyasan Praserthdam	3.000

38	Effect of boron-modified MCM-41-supported dMMAO/zirconocene catalyst on copolymerization of ethylene/1-octene for LLDPE synthesis	<i>Iranian Polymer Journal</i>	2007	16, 549-559	Supaluk Jiamwjitkul, Bunjerd Jongsomjit, Piyasan Prasertthdam	0.932
37	Impact of boron modification on MCM-41-supported cobalt catalysts for hydrogenation of carbon monoxide	<i>Catalysis Letters</i>	2007	118, 195-202	Pimchanok Tupabut, Bunjerd Jongsomjit, Piyasan Prasertthdam	2.021
36	Observation of bimodal polyethylene derived from TiO ₂ -supported zirconocene/MAO catalyst during polymerization of ethylene and ethylene/1-hexene	<i>Catalysis Letters</i>	2007	117, 177-181	Bunjerd Jongsomjit, Sutti Ngamposri, Piyasan Prasertthdam	2.021
35	Study of cobalt dispersion onto the mixed nano-SiO ₂ -ZrO ₂ supports and its application as a catalytic phase	<i>Materials Chemistry and Physics Applied Catalysis A: General</i>	2007	105, 14-19	Bunjerd Jongsomjit, Sujitra Kittiruangrayab, Piyasan Prasertthdam	2.015
34	Characteristics and catalytic properties of [t-BuNSiMe ₂ Flu]TiMe ₂ /dMMAO catalyst dispersed on various supports towards ethylene/1-octene copolymerization	<i>Applied Catalysis A: General</i>	2007	327, 270-277	Chanintorn Ketloy, Bunjerd Jongsomjit, Piyasan Prasertthdam	3.564
33	Impact of process variables on properties of polypropylene derived from the supported Ziegler-Natta and metallocene catalysts	<i>Iranian Polymer Journal</i>	2007	16, 123-131	Patinya Pipatpratanporn, Bunjerd Jongsomjit, Piyasan Prasertthdam	0.932
32	Effect of surface sites of TiO ₂ support on the formation of cobalt-support compound in Co/TiO ₂ catalysts	<i>Catalysis Communications</i>	2007	8, 1772-1780	Kongkiat Suriye, Piyasan Prasertthdam, Bunjerd Jongsomjit	3.000
31	Effect of nanoscale SiO ₂ and ZrO ₂ as the fillers on the microstructure of LLDPE nanocomposites synthesized via in situ polymerization with zirconocene	<i>Materials Letters</i>	2007	61, 1376-1379	Bunjerd Jongsomjit, Joongjai Panpranot, Piyasan Prasertthdam	1.940
30	Control of Ti ³⁺ surface defect in TiO ₂ nanocrystal using various calcination atmospheres as the first step for surface defect creation	<i>Applied Surface Science</i>	2007	253, 3849-3855	Kongkiat Suriye, Piyasan Prasertthdam, Bunjerd Jongsomjit	1.616
29	Effect of nano-SiO ₂ particle size on the formation of LLDPE-SiO ₂ nanocomposite synthesized via in situ polymerization with metallocene catalyst	<i>Chemical Engineering Science</i>	2007	62, 899-905	Ekrachan Chaichana, Bunjerd Jongsomjit, Piyasan Prasertthdam	2.136
28	Investigation of isosynthesis via CO hydrogenation over ZrO ₂ and CeO ₂ catalysts: effects of crystallite size, phase composition and acid-base sites	<i>Catalysis Communications</i>	2007	8, 548-556	Watcharapong Khaodee, Bunjerd Jongsomjit, Suttichai Assabumrungrat, Piyasan Prasertthdam, Shigeo Goto	3.000
27	Elucidation of reduction behaviors for Co/TiO ₂ catalysts with various rutile/anatase ratios"	<i>Studies in Surface Science and Catalysis Iranian Polymer Journal</i>	2006	159, 285-288	Bunjerd Jongsomjit, Tipnapa Wongsalee, Piyasan Prasertthdam	-
26	Characteristics of LLDPE/ZrO ₂ nanocomposite synthesized by the in situ polymerization using a zirconocene/MAO catalyst	<i>Iranian Polymer Journal</i>	2006	15, 431-437	Bunjerd Jongsomjit, Joongjai Panpranot, Mitsuhiro Okada, Takeshi Shiono, Piyasan Prasertthdam	0.932
25	Effect of α -olefins on copolymerization with [t-BuNSiMe ₂ Flu]TiMe ₂ catalysts	<i>Studies in Surface Science and Catalysis</i>	2006	161, 271-274	Nawaporn Intaragamjon, Takeshi Shiono, Bunjerd Jongsomjit, Piyasan Prasertthdam	-
24	The Role of CaO in the Ziegler-Natta Catalyst for Propylene Polymerization	<i>Catalysis Letters</i>	2006	109, 147-152	Kitti Tangjituabun, Bunjerd Jongsomjit, Piyasan Prasertthdam	2.021
23	Roles of ruthenium on reduction behaviors of ruthenium-promoted cobalt/litania Fischer-Tropsch catalyst	<i>Reaction Kinetics and Catalysis Letters</i>	2006	88, 65-71	Bunjerd Jongsomjit, Chitlada Sakdamnusun, Joongjai Panpranot, Piyasan Prasertthdam	0.557
22	Elucidation of solvent effects on the catalytic behaviors for [t-BuNSiMe ₂ Flu]TiMe ₂ complex during copolymerization of ethylene/1-hexene	<i>Catalysis Communications</i>	2006	7, 721-727	Nawaporn Intaragamjon, Takeshi Shiono, Bunjerd Jongsomjit, Piyasan Prasertthdam	3.000

21	Effect of Zirconia-Modified Titania Consisting of Different Phases on Characteristics and Catalytic Properties of Co/TiO ₂ Catalysts	<i>Catalysis Letters</i>	2006	108, 55-61	Tipnapa Wongsalee, Bunjerd Jongsomjit, Piyasan Prasertthdam	2.021
20	Catalytic behaviors of mixed TiO ₂ -SiO ₂ -supported cobalt Fischer-Tropsch catalysts for carbon monoxide hydrogenation	<i>Materials Chemistry and Physics</i>	2006	97, 343-350	Bunjerd Jongsomjit, Tipnapa Wongsalee, Piyasan Prasertthdam	2.015
19	Differences in characteristics and catalytic properties of Co catalysts supported on micro- and nano-sized zirconia	<i>Catalysis Communications</i>	2006	7, 192-197	Joongjai Panpranoj, Nuttakarn Taochaiyaphum, Bunjerd Jongsomjit, Piyasan Prasertthdam	3.000
18	Application of silica/titania mixed-oxide supported zirconocene catalyst for synthesis of linear low-density polyethylene	<i>Industrial & Engineering Chemistry Research</i>	2005	44, 9059-9063	Bunjerd Jongsomjit, Sutti Ngamposri, Piyasan Prasertthdam	1.758
17	Characteristics and catalytic properties of Co/TiO ₂ for various rutile:anatase ratios	<i>Catalysis Communications</i>	2005	6, 705-710	Bunjerd Jongsomjit, Tipnapa Wongsalee, Piyasan Prasertthdam	3.000
16	Impact of diene addition on properties for ethylene-propylene copolymerization with rac-Et[Ind] ₂ ZrCl ₂ /MAO catalyst	<i>Materials Letters</i>	2005	59, 3771-3774	Bunjerd Jongsomjit, Sireethorn Phoowakeereewiwat, Supakanok Thongyai, Takeshi Shiono, Piyasan Prasertthdam	1.940
15	Impact of Ti ³⁺ present in titania on characteristics and catalytic properties of Co/TiO ₂ catalyst	<i>Industrial & Engineering Chemistry Research</i>	2005	44, 6599-6604	Kongkiat Suriye, Piyasan Prasertthdam, Bunjerd Jongsomjit	1.758
14	Behaviors of ethylene/norbornene copolymerization with zirconocene catalysts	<i>Iranian Polymer Journal</i>	2005	14, 559-564	Bunjerd Jongsomjit, Apiradee Khotdee, and Piyasan Prasertthdam	0.932
13	Catalytic activity during copolymerization of ethylene and 1-hexene via mixed TiO ₂ /SiO ₂ -supported MAO with rac-Et[Ind] ₂ ZrCl ₂ metallocene catalyst	<i>Molecules</i>	2005	10, 672-678	Bunjerd Jongsomjit, Sutti Ngamposri, Piyasan Prasertthdam	1.738
12	Study of cobalt dispersion on titania consisting various rutile:anatase ratios	<i>Materials Chemistry and Physics</i>	2005	92, 572-577	Bunjerd Jongsomjit, Tipnapa Wongsalee, Piyasan Prasertthdam	2.015
11	LLDPE/nano-silica composites synthesized via in situ polymerization of ethylene/1-hexene with MAO/metallocene catalyst	<i>Journal of Materials Science</i>	2005	40, 2043-2045	Bunjerd Jongsomjit, Ekkrachan Chaichana, Piyasan Prasertthdam	1.471
10	Role of titania in TiO ₂ -SiO ₂ mixed oxides-supported metallocene catalyst during ethylene/1-octene copolymerization	<i>Catalysis Letters</i>	2005	100, 139-146	Bunjerd Jongsomjit, Sutti Ngamposri, Piyasan Prasertthdam	2.021
9	Dependence of crystalline phases in titania on catalytic properties during CO hydrogenation of Co/TiO ₂ catalysts	<i>Materials Chemistry and Physics</i>	2005	89, 395-401	Bunjerd Jongsomjit, Chitlada Sakdamnusun, Piyasan Prasertthdam	2.015
8	Supporting effects of silica-supported methylaluminoxane (MAO) with zirconocene catalyst on ethylene/1-olefin copolymerization behaviors for linear low-density polyethylene (LLDPE) production	<i>Industrial & Engineering Chemistry Research</i>	2004	43, 7959-7963	Bunjerd Jongsomjit, Paninee Kaewkrajang, Takeshi Shiono, Piyasan Prasertthdam	1.758
7	Effect of silane-modified silica/MAO-supported Et[Ind] ₂ ZrCl ₂ metallocene catalyst on copolymerization of ethylene"	<i>European Polymer Journal</i>	2004	40, 2813-2817	Bunjerd Jongsomjit, Paninee Kaewkrajang, Piyasan Prasertthdam	2.310
6	A Comparative Study of Supporting Effect during Copolymerization of Ethylene/1-Olefins with Silica-Supported Zirconocene/MAO catalyst	<i>Materials Chemistry and Physics</i>	2004	86, 243-246	Bunjerd Jongsomjit, Piyasan Prasertthdam, Paninee Kaewkrajang	2.015
5	Co-Support Compound Formation in Titania-Supported Cobalt Catalysts	<i>Catalysis Letters</i>	2004	94, 209-215	Bunjerd Jongsomjit, Chitlada Sakdamnusun, James G. Goodwin, Jr., Piyasan Prasertthdam	2.021

4	A Comparative Study of Ethylene/ α -Olefin Copolymerization with Silane-Modified Silica-Supported MAO using Zirconocene Catalysts	<i>Catalysis Letters</i>	2004	94, 205-208	Bunjerd Jongsomjit, Paninee Kaewkrajang, Sieghard E. Wanke, Piyasan Praserttham	2.021
3	Effect of Zirconia-Modified Alumina on the Properties of Co/ γ -Al ₂ O ₃ Catalysts	<i>Journal of Catalysis</i>	2003	215, 66-77	Bunjerd Jongsomjit, Joongjai Panpranot, James G. Goodwin, Jr.	5.288
2	Co-Support Compound Formation in Co/Al ₂ O ₃ Catalysts: Effect of Reduction Gas Containing CO	<i>Catalysis Today</i>	2002	77, 191-204	Bunjerd Jongsomjit, James G. Goodwin, Jr.	3.526
1	Co-Support Compound Formation in Alumina-Supported Cobalt Catalysts	<i>Journal of Catalysis</i>	2001	204, 98-108	Bunjerd Jongsomjit, Joongjai Panpranot, James G. Goodwin, Jr.	5.288