รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

(1 เมษายน 53 ถึง 31 มีนาคม 2554)

โครงการวิจัยการใช้วัสดุนาโนเป็นตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยาซีเกอร์-แนตตาและเมทัลโลซีน

Application of nanomaterials for catalyst supports for Ziegler-Natta and metallocene catalysts

(สัญญาเลขที่ CU-CLUSTER-Advanced-4-54-53)

โดย

ศาสตราจารย์ คร. ปียะสาร ประเสริฐธรรม	หัวหน้าโครงการ
รองศาสตราจารย์ คร. บรรเจิด จงสมจิตร	ผู้ร่วมโครงการ
ผู้ช่วยศาสตราจารย์ คร. จูงใจ ปั้นประณต	ผู้ร่วมโครงการ

สูนย์เชี่ยวชาญด้านตัวเร่งปฏิกิริยาและวิสวกรรมที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ภาควิชาวิสวกรรมเคมี คณะวิสวกรรมสาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

(1 เมษายน 53 ถึง 31 มีนาคม 2554)

โครงการวิจัยการใช้วัสดุนาโนเป็นตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยาซีเกอร์-แนตตาและเมทัลโลซีน

Application of nanomaterials for catalyst supports for Ziegler-Natta and metallocene catalysts

(สัญญาเลขที่ CU-CLUSTER-Advanced-4-54-53)

โดย

ศาสตราจารย์ คร. ปียะสาร ประเสริฐธรรม	หัวหน้าโครงการ
รองศาสตราจารย์ คร. บรรเจิค จงสมจิตร	ผู้ร่วมโครงการ
ผู้ช่วยศาสตราจารย์ คร. จูงใจ ปั้นประณต	ผู้ร่วมโครงการ

ศูนย์เชี่ยวชาญค้านตัวเร่งปฏิกิริยาและวิศวกรรมที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

กิตติกรรมประกาศ

คณะผู้วิจัยขอขอบคุณจุฬาลงกรณ์ที่ได้ให้การสนับสนุนทุนอุคหนุนการวิจัยจาก โครงการส่งเสริมการทำงานวิจัยเชิงลึกในสาขาวิชาที่มีศักยภาพสูง กองทุนรัชดาภิเษกสมโภช หรือ CU-CLUSTER-FUND ภายใต้ โครงการวิจัยการใช้วัสคุนา โนเป็นตัวรองรับของตัวเร่ง ปฏิกิริยาซีเกอร์-แนตตาและเมทัล โลซีน (สัญญาเลขที่ CU-CLUSTER-Advanced-4-54-53) ซึ่งอยู่ ในกลุ่มวิจัยวัสคุขั้นสูง (Advanced Materials Cluster)

บทคัดย่อ

โครงการวิจัยนี้ได้ศึกษาผลของการใช้ตัวกระตุ้นที่ผสมกันต่อการโคพอลิเมอร์ไรเซชัน ของเอทิลีนกับหนึ่งเฮกซืนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาซีเกอร์-แนตตาที่มีซิลิกากับแมกนีเซียมคลอไรค์เป็น ตัวรองรับ โคยมีรายละเอียคคั้งนี้ งานวิจัยนี้แสคงถึงผลของการผสมตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมบนเอทธิลี นพอลิเมอร์ไรเซชัน และเอทธิลีน/ 1-เฮกซีน โคพอลิเมอร์ไรเซชัน โคยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ซิก เกลอร์แนทธาบนตัวรองรับ แมกนีเซียม/ ซิลิก้า ลำดับที่หนึ่ง ตัวเร่งปฏิกิริยาซิกเกลอร์-แนทธาถูก เตรียมโดยการเติมซิลิก้า จากนั้น ตัวเร่งปฏิกิริยาทำการทดสอบในปฏิกิริยาเอทธิลีน พอลิเมอร์ไร เซชัน และเอทธิลีน/ 1- เฮกซีน โคพอลิเมอร์ไรเซชัน โคยเปลี่ยนตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมที่ใช้ ไตรเอ ทธิลอลูมินัม (TEA), ไตร-เอ็น- เฮกซิลอลูมินัม (TnHA) โคเอทธิลอลูมินัมคลอไรค์ (DEAC) และ สารผสม TEA+DEAC, TEA+TnHA, TnHA+DEAC, TEA+DEAC+TnHA ถูกใช้เป็นตัวเร่ง ปฏิกิริยาร่วมในการศึกษานี้ จากการทดลองพบว่าในกรณีของเอทธิลีน พอลิเมอร์ไรเซชัน ตัวเร่ง ปฏิกิริยาร่วม TnHA แสดงค่าแอคทิวิตี้ที่สูงที่สุดเนื่องจากการเพิ่มขนาดของกลุ่มแอลคิล มากไป กว่านั้นการทคลองนี้ได้ทำการมุ่งความสนใจไปที่การผสมตัวเร่งปฏิกิริยาร่วม ค่าแอคทิวิตี้ สามารถเพิ่มสูงขึ้นเป็นสามเท่าเมื่อใช้สารผสมของตัวเร่งปฏิกิริยาร่วม และแอกทิวิตี้ของเอทธิลีน พอถิเมอร์ไรเซชัน เพิ่มขึ้นอย่างชัดเจนตามถำดับดังนี้ TEA+DEAC+TnHA > TEA+DEAC > TEA+TnHA ทั้งค่าแอกทิวิตี้ของโคพอถิเมอร์ไรเซชัน และค่าความเป็นผลึกของโคพอถิเมอร์ที่ ผลิตได้ เปลี่ยนแปลงอย่างมากเมื่อเปลี่ยนตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมจาก TEA TEA+DEAC+TnHA หรือ TnHA และ DEAC สำหรับค่าแอกทีวิตี้ของ เอทธิลีน/ 1- เฮกซีน โค พอลิเมอร์ไรเซชัน มีค่าเพิ่มขึ้นอย่างชัดเจนตามลำดับดังนี้ TEA+DEAC+TnHA > TEA+TnHA > TEA+DEAC > TnHA+DEAC > TEA > TnHA > DEAC เมื่อพิจารณาคุณสมบัติของโคพอถิ เมอร์ที่ได้จากการผสมตัวเร่งปฏิกิริยาร่วม TEA+DEAC+TnHA พบว่าค่าความเป็นผลึกมีค่าลดลง เมื่อทำการผสม TnHA เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาร่วม เชื่อได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมมีอิทธิพลต่อ โครงสร้างของโคพอลิเมอร์ การเพิ่มขึ้นของการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลพอลิเมอร์ โดย ไม่มีการเปลี่ยนแปลงมากนักของรูปร่างพอลิเมอร์

คำสำคัญ (ไทย)

ตัวเร่งปฏิกิริยาซีเกลอ-นัตตา; ซิลิกา; พอลิเอทิลีน; ตัวกระตุ้นผสม; เอทิลีนพอลิเมอร์ไรเซชัน

Abstract

This research reveals the effects of mixed activators on ethylene polymerization and ethylene/1-hexene copolymerization over MgCl₂/SiO₂supported Ziegler-Natta (ZN) catalysts. First, the conventional ZN catalyst was prepared with SiO₂ addition. Then, the catalyst was tested for ethylene polymerization and ethylene/1-hexene (E/H) copolymerization using different activators. Triethyl aluminum (TEA), tri-n-hexyl aluminum (TnHA) and diethyl aluminum chloride (DEAC), TEA+ DEAC, TEA+ TnHA, TnHA+ DEAC, TEA+ DEAC+ TnHA mixtures, were used as activators in this study. It was found that in the case of ethylene polymerization with the sole activator, TnHA exhibited the highest activity among other activators due to increased size of alkyl group. Further investigation was focused on the use of mixed activators. It showed that the activity of ethylene polymerization apparently increased within the order of TEA+ DEAC+ TnHA > TEA+ DEAC > TEA+ TnHA. The activity can be enhanced by a factor of three when the mixed activators were employed. The synthesized copolymers were strongly changed in both of copolymerization activity and crystallinity when the activators were changed from TEA to TEA+ DEAC+ TnHA mixtures or pure TnHA and pure DEAC. It showed that the activity of ethylene/1-hexene copolymerization apparently increased within the order of TEA+ DEAC+ TnHA > TEA+ TnHA > TEA+ DEAC > TnHA+DEAC > TEA > TnHA > DEAC. Considering the properties of obtained copolymer with the mixed TEA+ DEAC+ TnHA, the crystallinity of copolymer decreased due to the presence of TnHA in the mixed activator. The activator exerted strong influences on copolymer structure. The increased molecular weight distribution (MWD) was observed without significantly change in polymer morphology.

Keywords: Ziegler-Natta catalyst; silica support; polyethylene; mixed activator; ethylene polymerization

สารบัญ

หน้า
2
3
4
6
10
12
14

Reprint บทความวิจัย ประวัตินักวิจัย

บทนำ

วัสดุขนาดนาโน ตามคำจำกัดความ หมายถึง วัสดุที่มีขนาดต่ำกว่า 100 นาโนเมตรลงไป
วัสดุขนาดนาโนจะมีสมบัติบางประการที่ต่างจากวัสดุที่มีขนาดใหญ่ ตัวอย่างเช่น พลังงานพื้นผิว
(Surface energy) ที่สูง มีพื้นผิวสูงเป็นต้น ปกติตัวเร่งปฏิกิริยาต้องการตัวรองรับที่มีพื้นผิวสูง จึงมี
ความพยายามที่จะนำวัสดุขนาดนาโน มาเป็นตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นวัตถุประสงค์
ของโครงการนี้จึงได้ทำการวิจัยเพื่อนำเอาวัสดุขนาดนาโนเมต ที่เหมาะสมมาเป็นตัวรองรับของ
ตัวเร่งปฏิกิริยาซีเกอร์-แนตตาและตัวเร่งปฏิกิริยาเมทัลโลซีน ทั้งนี้ปัจจุบันในทางการค้าและ
อุตสาหกรรมได้มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีเกอร์-แนตตา และ ตัวเร่งปฏิกิริยาเมทัลโลซีน
ในการผลิตพอลิโอเลฟีนโดยส่วนใหญ่แล้วเทคโนโลยีในการผลิตพอลิโอเลฟีนจะใช้กระบวน
การพอลิเมอร์ไรเซชันแบบวัฏภาคแก๊สและสเลอร์ คังนั้นการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาเมทัลโลซีน
และซิกเลอร์แนททาจึงมีความจำเป็นที่จะต้องพัฒนาให้ใช้กับระบบเดิมที่มีอยู่ได้ นั่นคือ การใช้
ตัวรองรับเช่น ซิลิกา ไทเทเนีย และอะลูมินา มาปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยา เมทัลโลซีนและซิก
เลอร์แนตตา จึงเป็นที่นิยมในปัจจุบัน โดยตัวรองรับประเภทหนึ่งที่นิยมนำมาใช้และน่า
ทำการศึกษา คือ ตัวรองรับที่มีขนาดอนุภาคอยู่ในระดับนาโนเมตร เป็นด้น
นาโนซิลิกา

ปี 2003 Garcia และคณะ [1] ได้สังเคราะห์พอลิโพรพิลินผสม (Polypropylene (PP) composites) ซึ่งประกอบด้วยอนุภาคทรงกลมขนาดนาโนของซิลิกาและ MgCl2 ซึ่งเป็นตัว รองรับของตัวเร่งปฏิกิริยาซิกเกลอร์-แนตตาโคยที่ซิลิกาจะถูกเตรียมจะมีขนาดอนุภาคตั้งแต่นา โนจนถึงไมโคร โดยที่พื้นผิวของอนุภาคซิลิกาจะถูกปรับปรุงด้วยสารซิเลนเพื่อป้องกันการ เสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาและช่วยให้พอลิเมอร์กับตัวรองรับอยู่ร่วมกัน (synergy) โดยเป็น การลด hydrophobicity รอบๆ bulk ของพื้นผิวของอนุภาคได้ โดยผลของตัวกรอง (filler) หรือตัว รองรับนาโนซิลิกาที่มีต่อโครงสร้างผลึกและขนาดผลึกของพอลิโพรพิลินถูกศึกษาโดยเครื่อง DSC และ WAXD ค่าอัตราการเกิดปฏิกิริยา (reaction kinetics) ของนาโนของผสม (nanocomposite. ศึกษาเปรียบเทียบกับตัวอย่างที่มีขนาดเป็นไมไกรซึ่งมีขนาดใหญ่กว่า ซึ่งพบว่า ขนาดอนุภาคนาโนไม่ทำให้ค่าความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับขนาด อนุภาคที่ใหญ่กว่า นอกจากนี้ยังพบว่าขนาดอนุภาคมีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาและการเติมซิลิกามีผลต่อค่าการเกิดผลึก(the degree of crystallinity) ของพอลิโพรพิลินอีกด้วย

ปี 2005 Jongsomjit และคณะ [2] ได้ทำการสังเคราะห์พอลิเมอร์คอมโพสิทด้วยวิธีอินซิ ทู ในระบบ พอลิเมอร์ไรเซชันร่วมระหว่าง เอทิลิน/เ-เฮกซีน กับตัวเร่งปฏิกิริยาเมทัลโลซีนใช้ เมทิลอะลูมินอกเซนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาร่วม ทั้งนี้ได้ใช้ตัวรองรับซิลิกาที่มือนุภาคขนาคนาโนเป็น ตัวรองรับ ผลที่ได้พบว่า ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นตามปริมาณการเพิ่มขึ้นของตัว รองรับ เนื่องจากเมื่ออนุภาคซิลิกาเพิ่มขึ้น ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมเมทิลอะลูมินอกเซนที่ยึดติด

บนตัวรองรับก็จะเพิ่มขึ้น สำหรับการวิเคราะห์การกระจายตัวของธาตุพบว่า ออกซิเจนและ ซิถิกอน เกิดการกระจายตัวได้ดีบนตัวรองรับ และเมื่อเปรียบเทียบผลของขนาดตัวรองรับพบว่า การใช้ตัวรองรับซิถิกาขนาดนาโนให้ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาต่ำเมื่อเทียบกับอนุภาค ขนาดไมโครซึ่งได้รายงานไว้ในบทความวิจัยอื่น ทั้งนี้เป็นผลเนื่องมาจากความเกะกะในการเข้า ทำปฏิกิริยาของตัวอนุภาค

ปี 2007 Jongsomjit และคณะ [3] ได้ทำการศึกษาถึงผลของการใช้นาโนซิลิกา และนาโน เซอร์ โคเนียเป็นสารเติมแต่งต่อลักษณะ โครงสร้างของนาโนคอมโพสิทของพอลิเอทิลีนความ หนาแน่นต่ำเชิงเส้น ซึ่งสังเคราะห์ได้โคยวิธีพอลิเมอร์ไรเซชันแบบอินซิทูด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา เซอร์ โคโนซีน พบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในปริมาณเท่ากัน เมื่อใช้นาโนเซอร์ โคเนียเป็นสารเติม แต่งจะสามารถสังเคราะห์พอลิเมอร์ได้มากกว่าการใช้นาโนซิลิกาเป็นสารเติมแต่งประมาณ 5 เท่า ที่เป็นเช่นนี้เนื่องมาจากอันตรกิริยาระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมเมทิลอะลูมินอกเซนกับนาโนซิลิกามีค่ามาก ส่วนจุดหลอมเหลวของพอลิเมอร์ที่ได้มีค่าที่ใกล้เคียงกัน และเมื่อพิจารณาภาพ TEM เพื่อศึกษาถึงการกระจายตัวของสารเติมแต่งในพอลิเมอร์คอมโพสิท พบว่าเกิดการเกาะกันของ สารเติมแต่งไม่ว่าจะใช้ซิลิกาหรือเซอร์โคเนียก็ตาม ในส่วนของลักษณะ โครงสร้างของพอลิเมอร์ ที่ได้จะมีโครงสร้างของโมเลกุลที่คล้ายกันและ โคพอลิเมอร์มีลักษณะเป็น random copolymer

ปี 2007 Jongsomjit และคณะ [4] ศึกษาผลของขนาดอนุภาคนาโนซิลิกาต่อความว่องไว ในการเกิดปฏิกิริยาและคุณสมบัติของคอมโพสิทระหว่างพอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำเชิงเส้น กับนาโนซิลิกาที่สังเคราะห์โดยพอลิเมอร์ไรเซชันแบบอินซิทูด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเซอร์โคโนซีน ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมเมทิลอะลูมินอกเซน พบว่านาโนซิลิกาขนาดใหญ่กว่าจะให้ความ ว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันที่สูงกว่าเนื่องจากมีอันตรกิริยาระหว่างซิลิกากับ ตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมน้อย และสารเติมแต่งที่มือนุภาคใหญ่กว่ายังทำให้เกิดการแทรกตัวของ 1-เฮกซีน เข้าไปในสายโซ่โคพอลิเมอร์ได้มากกว่าส่งผลให้จุดหลอมเหลวมีค่าต่ำลง เนื่องจากการ แทรกตัวของ 1-เฮกซีนที่มากขึ้นจะทำให้ความเป็นผลิกลดลง และจากภาพถ่าย TEM พบว่า อนุภาคนาโนซิลิกากระจายตัวได้ไม่ดีในเนื้อพอลิเมอร์มีลักษณะที่เกิดการจับตัวกันเป็นกลุ่มก้อน ของอนุภาคที่คล้ายทรงกลม

ปี 2007 Li และคณะ[5] ได้เปรียบเทียบการใช้ชิลิกาในระดับขนาดนาโนและไมโครเป็น ตัวรองรับสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาบิสไซโคลเพนตะไดอีนิลเซอร์โคเนียมไดคลอไรค์ร่วมกับตัวเร่ง ปฏิกิริยาร่วมเมทิลอะลูมินอกเซนสำหรับปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันของเอทิลีน พบว่าตัวเร่ง ปฏิกิริยาที่ใช้นาโนซิลิกาเป็นตัวรองรับจะให้ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชัน ดีกว่าตัวรองรับขนาดไมโคร และที่อุณหภูมิที่เหมาะสมคือ 60 องศาเซลเซียส ความว่องไวในการ เกิดปฏิกิริยาที่ได้จากตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ซิลิกาจะดับขนาดนาโนจะมีค่ามากกว่าการใช้ซิลิกาขนาด ไมโครถึง 4.5 เท่า ที่เป็นเช่นนี้อาจจะเนื่องมาจากส่วนที่ว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาส่วนมากอยู่ที่

พื้นผิวด้านนอกของตัวเร่งปฏิกิริยาขนาดนาโนทำให้ไม่มี internal diffusion resistance และอีก เหตุผลหนึ่งอาจจะเนื่องมากจากเกิดการกระจายตัวที่ดีของส่วนที่ว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาบน ตัวเร่งปฏิกิริยาระดับขนาดนาโน จากภาพ SEM ของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ ชี้ให้เห็นว่าเนื้อพอ ลิเมอร์ประกอบด้วยอนุภาดขนาดเล็กๆ อยู่ร่วมกับเส้นใยบางๆ จำนวนมาก และพอลิเมอร์ที่ได้ เป็นพอลิเอทิลีนเชิงเส้นที่มีความเป็นผลึกสูงมาก

ปี 2009 Kuo-Tseng และคณะ [6] ทำการสังเคราะห์พอลิเอทิลีนเชิงเส้นความหนาแน่นต่ำ แบบเส้นตรง โดยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเมทัลโลซีนที่ถูกรองรับด้วยซิลิกา พบว่า การใช้ซิลิกา ขนาดนาโนเป็นตัวรองรับจะให้ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาที่สูงและพอลิเมอร์ที่ผลิตได้ยังให้ น้ำหนักโมเลกุลที่สูง เกิดการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลต่ำเมื่อเทียบกับอนุภาคระดับไมโคร ผลที่ได้นี้เนื่องจากส่วนที่ว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาของอนุภาคนาโนจะอยู่บนพื้นผิวของตัว รองรับทำให้ความด้านทานของการแพร่ภายในรูพรุนต่ำ เมื่อเทียบกับตัวรองรับอนุภาคไมโครที่ ส่วนว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาจะอยู่ภายในตัวรองรับทำให้ความว่องไวต่ำ นอกจากนี้ยังพบอีกว่า การใช้อนุภาคขนาดนาโนเป็นตัวรองรับ ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาของระบบเอทิลีน/1-ออก ทีน จะสูงกว่าระบบเอทิลีน/1-เอกซีน

นาโนอะลูมินา

ปี 2007 Desharun และคณะ [7] ได้ทำการสังเคราะห์พอลิเมอร์นาโนคอมโพสิทระหว่าง พอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำเชิงเส้นกับอะลูมินาที่มีขนาด 100 นาโนเมตร ด้วยวิธีพอลิเมอร์ไร เชชันแบบอินชิทู โดยใช้เซอร์โคโนซีน/เมทิลอะลูมินอกเซน เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ในงานวิจัยนี้ได้ ทำการศึกษาผลของอัตราส่วนระหว่างอะลูมิเนียมต่อเซอร์โคเนียมที่มีต่อความว่องไวในการ เกิดปฏิกิริยา โดยพบว่า ความว่องไวจะเพิ่มมากขึ้นเมื่ออัตราส่วนระหว่างอะลูมิเนียมต่อ เซอร์โคเนียมสูงขึ้น ซึ่งเป็นผลมาจากการมีส่วนที่ว่องไวในการเกิดพอลิเมอร์ไรเชชันมากขึ้น แต่ เมื่อเปรียบเทียบกับระบบที่ไม่มีตัวรองรับอะลูมินา พบว่าระบบดังกล่าวจะให้ค่าความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาที่มากกว่า เนื่องจากว่าไม่มีความเกะกะของโครงสร้างตัวรองรับ และในระบบที่มี อะลูมินาจะมีแรงอันตรกิริยาระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมกับตัวรองรับ ส่งผลให้ค่าความว่องไว ลดลง เมื่อนำพอลิเมอร์ที่ได้ไปวิเคราะห์คุณสมบัติ พบว่าการมีอะลูมินาจะทำให้ 1-เฮกซีน เข้าแทรกไปทำปฏิกิริยาได้ยาก ส่งผลให้พอลิเมอร์มีความเป็นผลึกและอุณหภูมิหลอมเหลวสูงขึ้น นอกจากนี้อะลูมินาขังช่วยขับขั้งปฏิกิริยาการตัดสายโช่ ทำให้พอลิเมอร์มีน้ำหนักโมเลกุลสูงขึ้น แต้ขังคงมีการกระจายตัวของอะลูมินใน เนื้อพอลิเมอร์ พบว่า อะลูมินาจะเกาะกลุ่มกันเป็นก้อน แต่มีการกระจายตัวที่ดีในเนื้อพอลิเมอร์ นาโนเซอร์โคเนีย

ปี 2006 Esmaeilic และคณะ [8] ได้สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซิกเกลอร์-แนตตาโดยใช้ เซอร์โคเนียที่มีขนาดอนุภาคเป็นนาโนเป็นตัวรองรับเพื่อใช้ในการพอลีเมอร์ไรเซชั่นของเอทีลีน เพื่อศึกษาโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาและโครงสร้างสัญฐานของพอลิเมอร์ที่เกิดขึ้น

ปี 2006 Jongsomjit และคณะ[9] ศึกษาการสังเคราะห์พอลิเมอร์นาโนคอมโพสิทระหว่าง พอลิเอทิลีนความหนาแน่นค่ำเชิงเส้นกับเซอร์โคเนียที่มีขนาคนาโน ด้วยวิธีพอลิเมอร์ไรเชชัน แบบอินซิทู โคยใช้เซอร์โคโนซีน/เมทิลอะลูมินอกเซน เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่า การเพิ่ม อัตราส่วนระหว่างอะลูมิเนียมต่อเซอร์โคเนียม จะทำให้พอลิเมอร์ที่ได้มีปริมาณมากขึ้น แต่มี ปริมาณน้อยกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับระบบที่ไม่มีเซอร์โคเนีย เนื่องจากการมีตัวรองรับเซอร์โคเนีย จะทำให้มีความเกะกะของโครงสร้างเกิดขึ้น โดยในแต่ละระบบจะมีปริมาณเซอร์โคเนียในเนื้อ พอลิเมอร์ประมาณร้อยละ 23-25 เมื่อวิเคราะห์คุณสมบัติของพอลิเมอร์นาโนคอมโพสิทที่ได้ พบว่า ระบบที่มีเซอร์โคเนียจะมีอุณหภูมิหลอมเหลวและอุณหภูมิที่ใช้ในการตกผลิกที่ต่ำกว่า เล็กน้อยเมื่อเปรียบเทียบกับระบบที่ไม่มีเซอร์โคเนีย เนื่องจากอนุภาคเซอร์โคเนียจะทำให้พอลิ เมอร์ที่ได้มีความเป็นผลิกลคลง เมื่อศึกษาการกระจายตัวของอนุภาคเซอร์โคเนีย พบว่า ก่อนการ ทำปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชัน อนุภาคเซอร์โคเนียจะมี การกระจายตัวที่ดีในเนื้อพอลิเมอร์ นอกจากนี้ Jongsomjit และคณะ โค้เสนอว่าปฏิกิริยาพอลิ เมอร์ไรเซชันจะเกิดขึ้นรอบๆ ตัวรองรับ ทำให้พอลิเมอร์นาโนคอมโพสิทที่ได้มีการกระจายตัว ของอนุภาคเซอร์โคเนียที่ดี

นาโนไทเทเนีย

ในปี 2008 Jongsomjit และคณะ [10] ศึกษาผลของขนาดของนาโนไทเทเนีย ที่ถูก นำมาใช้ผลิตพอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำเชิงเส้น ด้วยวิธีพอลิเมอไรเซชันแบบอินซิทู โดยมี ตัวเร่งปฏิกิริยาเซอร์โคโนซีน/โมดิฟายเมทิลอะลูมินอกเซนแบบแห้ง พบว่า ไทเทเนียที่มีเฟสรู ไทล์เป็นองค์ประกอบที่มากขึ้น จะส่งผลให้จุดว่องไวมีน้อยลง ดังนั้น ความว่องไวในการผลิตพอลิเมอร์จึงน้อยตามไปด้วย นอกจากนี้ ยังมีการศึกษาความเสถียรของโมดิฟายเมทิลอะลูมินอกเซนแบบแห้งบนตัวรองรับ พบว่าอีกเหตุผลหนึ่งที่ทำให้ความว่องไวในการผลิตพอลิเมอร์ต่ำ คือ ความเสถียรของโมดิฟายเมทิลอะลูมินอกเซนแบบแห้งบนตัวรองรับไทเทเนียเฟสรูไทล์มีค่าต่ำ โดยพอลิเมอร์ที่ได้จากการศึกษานี้จะได้ พอลิเมอร์ชนิดสุ่ม และเมื่อเพิ่มปริมาณ 1-เฮกซีน ลงใน ปฏิกิริยา จะส่งผลให้ ค่าความเป็นผลึกของพอลิเมอร์ที่ได้ด่ำลง

นาโนซีโอไลต์

ในปี 2008 Covarrubias และคณะ [11] ทำการเตรียมผลึกของนาโนซีโอโลต์ ใช้สำหรับ เป็นตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยาเมทัลโลซีนกับตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมเมทิลอะลูมินอกเซนใน ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน พบว่า เมทัลโลซีนที่ยึดเกาะบนตัวรองรับซีโอไลต์ให้ความว่องไวใน การผลิตพอลิเมอร์สูง เนื่องจาก นาโนซีโอไลต์มีพื้นที่ผิวสูง นอกจากนี้ การใช้ซีโอไลต์เป็นตัว รองรับของเมทัลโลซีนยังส่งผลให้ความต้องการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมเมทิลอะลูมินอกเซน น้อยลงสำหรับการพอลิเมอไรเซชันของเอทิลีนด้วย

นาโน-MCM-41 (Mobil Composition of Matter)

ปี 2008 Semsarzadeh และคณะ [12] ได้สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา TiCl₄/MgCl₂ บนตัว รองรับซิลิกาและ MCM-41 ที่มีอัตราส่วนของ Mg/Ti ต่างกันเพื่อใช้ในการ โพลีเมอร์เซชั่นของเอ ทีลีน (Ethylene Polymerization) พบว่าความว่องไวเกิดขึ้นภายใน nanochannels ของ MCM-41 มอ โนเมอร์ของเอทีลีนจะแพร่เข้าไปใน channels และทำให้เกิดสายโซ่ของพอลิเอทีลีนจน กลายเป็นเส้นใยขนาดนาโน ตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับ MCM-41 จะแสดงค่าความว่องไวของ ตัวเร่งปฏิกิริยาและ melting points ,ค่าความเป็นผลึก (crystallinity)และน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเอทีลีนสูงค่ากว่าตัวรองรับซิลิกา

เนื้อหางานวิจัย

ในส่วนของเนื้อหางานวิจัยซึ่งกล่าวถึงรายละเอียคเกี่ยวกับวิธีคำเนินการวิจัยและ
ผลการวิจัย อภิปราย วิจารณ์ผลการทคลอง สรุปผลการทคลองนั้น คณะผู้วิจัยขออ้างตามบทความ
วิจัยที่ได้การตีพิมพ์ในวารสารระดับนานาชาติ คือ วารสาร Molecules ซึ่งมี impact factor (JCR 2009) = 1.738 ดังนี้ โดยบทความดังกล่าวเป็นผลที่ได้จากโครงการนี้ และได้มีกิติกรรมประกาศ (Acknowledgement) สำหรับสัญญาเลขที่ CU-CLUSTER-Advanced-4-54-53 แล้ว โดย รายละเอียดของเนื้อหาของบทความ (Reprint) เป็นไปตามเอกสารแนบในภาคผนวก



Article

The Influence of Mixed Activators on Ethylene Polymerization and Ethylene/1-Hexene Copolymerization with Silica-Supported Ziegler-Natta Catalyst

Nichapat Senso 1 , Supaporn Khaubunsongserm 2 , Bunjerd Jongsomjit 1 and Piyasan Praserthdam $^{1,\pm}$

- Center of Excellence on Catalysis and Catalytic Reaction Engineering, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Chulalongkom University, Bangkok 10330, Thailand
- PTT Research and Technology Institute, PTT Public Company Limited, Wangnoi, Ayuthaya 13170, Thailand
- Author to whom correspondence should be addressed; E-Mail: piyasan.p@chula.ac.th;
 Tel.: +662-218-6869; Fax: +662-218-6868.

Acknowledgements

The authors thank the Thailand Research Fund (TRF), Office of the Higher Education Commission (CHE), Chulalongkorn University for Royal Golden Jubilee Fund under contract No. CU-CLUSTER-Advanced-4-54-53, and PIT Company for the financial support of this project.

บรรณานุกรม

- [1] Monserrat Garc, Werner E. van Zyl, Mattijs G. J. ten Cate, Jan W. Stouwdam, Henk Verweij, Makarand S. Pimplapure, and Gul nter Weickert. "Novel Preparation of Hybrid Polypropylene/Silica Nanocomposites
- in a Slurry-Phase Polymerization Reactor" Industrial Engineering Chemistry Research, Volume 42, 2003, Pages 3750-3757
- [2] Bunjerd Jongsomjit, Joongjai Panpranot, Piyasan Praserthdam, Effect of nanoscale SiO2 and ZrO2 as the fillers on the microstructure of LLDPE nanocomposites synthesized via in situ polymerization with zirconocene, Materials Letters 61 (2007) 1376–1379
- [3] Ekrachan Chaichana, Bunjerd Jongsomjit*, Piyasan Praserthdam, Effect of nano-SiO2 particle size on the formation of LLDPE/SiO2 nanocomposite synthesized via the in situ polymerization with metallocene catalyst, Chemical Engineering Science 62 (2007) 899 905
- [4] BUNJERD JONGSOMJIT*, EKKRACHAN CHAICHANA, PIYASAN
 PRASERTHDAM, LLDPE/nano-silica composites synthesized via in situ polymerization of ethylene/1-hexene with MAO/metallocene catalyst

JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE 40 (2005) 2043 - 2045

- [5] Kuo-Tseng Li Chi-Lun Dai Cheng-Yu Li, Synthesis of linear low density polyethylene with a nano-sized silica supported Cp2ZrCl2/MAO catalyst, Polym. Bull. DOI 10.1007/s00289-009-0167-3
- [6] R. Van Grieken *, A. Carrero, I. Suarez, B. Paredes, Ethylene polymerization over supported MAO/(nBuCp)2ZrCl2 catalysts: Influence of support properties, European Polymer Journal 43 (2009) 1267–1277
- [7] Chanathip Desharun, Bunjerd Jongsomjit *, Piyasan Praserthdam, Study of LLDPE/alumina nanocomposites synthesized by in situ polymerization with zirconocene/d-MMAO catalyst, Catalysis Communications 9 (2008) 522–528
- [8] Babak Esmaeili, Jamal Chaouki, Charles Dubois "Polymerization Compounding on the Surface of Zirconia Nanoparticles" Macromolecular Symposia, Volume 243 Issue 1, Pages 268 - 276

- [9] Chanathip Desharun, Bunjerd Jongsomjit *, Piyasan Praserthdam, Study of LLDPE/alumina nanocomposites synthesized by in situ polymerization with zirconocene/d-MMAO catalyst Catalysis Communications 9 (2006) 522–528
- [10] Wathanyoo Owpradit, Bunjerd Jongsomjit, A comparative study on synthesis of LLDPE/TiO2 nanocomposites using different TiO2 by in situ polymerization with zirconocene/dMMAO catalyst, Materials Chemistry and Physics 112 (2008) 954–961
- [11] Cristian Covarrubias a,*, Raun I Quijada a,b, Renen Rojas, Ethylene polymerization using dealuminated ZSM-2 zeolite nanocrystals as an active metallocene catalyst support, Applied Catalysis A: General 347 (2008) 223–233
- [12] Mohammad Ali Semsarzadeh ,Alireza Aghili "Novel Preparation of Polyethylene from Nano-extrusion Polymerization Inside the Nanochannels of MCM-41/MgCl2/TiCl4 Catalysts", Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry, Volume 45,2008, pages 680–686

ภาคผนวก

- Reprint บทความวิจัยที่เป็นผลลัพธ์ของโครงการ
- 2. ประวัตินักวิจัย



Article

The Influence of Mixed Activators on Ethylene Polymerization and Ethylene/1-Hexene Copolymerization with Silica-Supported Ziegler-Natta Catalyst

Nichapat Senso ¹, Supaporn Khaubunsongserm ², Bunjerd Jongsomjit ¹ and Piyasan Praserthdam ^{1,*}

- Center of Excellence on Catalysis and Catalytic Reaction Engineering, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand
- ² PTT Research and Technology Institute, PTT Public Company Limited, Wangnoi, Ayuthaya 13170, Thailand
- Author to whom correspondence should be addressed; E-Mail: piyasan.p@chula.ac.th;
 Tel.: +662-218-6869; Fax: +662-218-6868.

Received: 15 November 2010; in revised form: 10 December 2010 / Accepted: 14 December 2010 / Published: 16 December 2010

Abstract: This article reveals the effects of mixed activators on ethylene polymerization and ethylene/1-hexene copolymerization over MgCl₂/SiO₂-supported Ziegler-Natta (ZN) catalysts. First, the conventional ZN catalyst was prepared with SiO2 addition. Then, the catalyst was tested for ethylene polymerization and ethylene/1-hexene (E/H) co-polymerization using different activators. Triethylaluminum (TEA), tri-n-hexyl aluminum (TnHA) and diethyl aluminum chloride (DEAC), TEA+DEAC, TEA+TnHA, TnHA+ DEAC, TEA+DEAC+TnHA mixtures, were used as activators in this study. It was found that in the case of ethylene polymerization with a sole activator, TnHA exhibited the highest activity among other activators due to increased size of the alkyl group. Further investigation was focused on the use of mixed activators. The activity can be enhanced by a factor of three when the mixed activators were employed and the activity of ethylene polymerization apparently increased in the order of TEA+ DEAC+TnHA > TEA+DEAC > TEA+TnHA. Both the copolymerization activity and crystallinity of the synthesized copolymers were strongly changed when the activators were changed from TEA to TEA+DEAC+TnHA mixtures or pure TnHA and pure DEAC. As for ethylene/1-hexene copolymerization the activity apparently increased in the order of TEA+DEAC+TnHA > TEA+TnHA > TEA+DEAC > TnHA+DEAC > TEA > TnHA > DEAC. Considering the

properties of the copolymer obtained with the mixed TEA+DEAC+TnHA, its crystallinity decreased due to the presence of TnHA in the mixed activator. The activators thus exerted a strong influence on copolymer structure. An increased molecular weight distribution (MWD) was observed, without significant change in polymer morphology.

Keywords: Ziegler-Natta catalyst; silica support; polyethylene; mixed activator; ethylene polymerization

1. Introduction

Progress in catalyst technology has lead to the synthesis of a rich set of new polymers with different structures and performances to meet the progressive demands of modern industry and life [1-12]. Recently, branched polyethylenes such as linear low-density polyethylene (LLDPE) have grown in importance in industry because of the specific properties that can be obtained by varying comonomer content and polymerization conditions. The recent development of homogeneous single-site catalyst makes it possible to synthesize the copolymers with completely different structures and performances from traditional polyethylenes [13]. The ethylene/α-olefin copolymers obtained by metallocene catalysts show homogeneous comonomer distribution and narrow molecular weight distributions in comparison with those obtained with traditional Ziegler–Natta (ZN) catalysts [14]. The correlation between the structures of the ethylene/α-olefin copolymers obtained with ZN catalysts and their properties has been extensively studied [15,16]. However, easy methods to control polymer properties and catalytic activity in polymerization system are still of concern to the industry.

One of the most important factors in ethylene and ethylene/a-olefin polymerization is the choice of alkyl aluminum used to control the activity and polymer characteristics. The alkyl aluminums are often added to the reactor during slurry polymerization with ZN catalyst and conventional supported metallocene/MAO catalyst to scavenge impurities. In polymerization systems, alkyl aluminums also act as activators responsible for the generation of active sites. There are many reports on the use of alkyl aluminum as activators in the polymerization of ethylene and ethylene/α-olefins using ZN catalysts [17-23]. Trialkyl aluminum compounds are usually preferred over the halogen-containing analogues because higher polymerization rates can be obtained with the former. Alkyl aluminums such as trimethyl aluminum (TMA), triethyl aluminum (TEA), tri-n-hexyl aluminum (TnHA) and triisobutyl aluminum (TiBA), as well as diethyl aluminum chloride (DEAC) have been used in olefin polymerizations [24-31]. In general, it has been found that an increase in size of the alkyl groups (C_nH_{2n+1}) up to approximately n = 11 has enhanced catalytic activity. The study by Wanke et al. [18] revealed that increasing the size of alkyl group with n < 11 produces an increase in the activity and when a very large alkyl groups (n = 18) was used, the catalytic activity was very low upon when using the ZN catalyst for ethylene polymerization. An exception to these general trends was observed by Nooijen [17]. His results showed a strong effect of activators (TEA, TiBA, TnOA and IPRA) diffusion on the rate of activation of MgCl2-supported Ziegler-Natta catalyst in slurry polymerization. At a constant ratio of activator to catalyst, the maximum activity depends on the diffusion of the activator.

The properties of polymer, such as the morphology of polymer product particles [22], were also controlled by type of activator, the product molar mass distribution, the average catalyst activity, and the shape of the activity-time profiles [22,23]. Increasing the size of the ligands attached to aluminium atoms increased the average molar masses and resulted in narrower molar weight distributions of polyethylene [18]. Terano et al. [23] reported that the molecular weight distribution (MWD) of the polyethylene obtained from the functionalized SiO₂-supported catalyst changed markedly from broad and multimodal to narrow and unimodal depending on the type of activator used. In the case of TEA, a broad trimodal MWD was observed, while for DEAC, the MWD of polyethylene was very narrow and unimodal [23]. In the case of poly[propylene-co-(7-methyl-1,6-otadiene)], the different activators produced polypropylene with a wide range of MWD [32].

Not only single activators are used in α-olefin polymerization, but also mixtures of alkyl aluminums are interesting subjects for improvement of the catalytic activity and polymer properties. Fan et al. [20] synthesized PE-PP copolymers using TEA, TIBA or TEA+TIBA mixtures as activators with MgCl₂/SiO₂/TiCl₄/diester-ZN catalyst in a slurry polymerization process. Their results showed that the behaviors of the TEA/TIBA mixture in catalytic systems were not a simple superposition of those activated by the TEA or TIBA alone. When a 50:50 TEA+TIBA mixture was used, the copolymerization activity became the highest, and the yields of both systems were highly random copolymers. In their articles, rapid exchange between the alkyl groups in mixtures of TEA with the iso-butyl group in TIBA may be an important reason for the increase in catalytic activity and yields of both the random copolymer and the segmented copolymer parts, which were close to the highest level in PE-PP copolymer.

In spite of these interesting results, the effect of mixed alkyl aluminum on catalytic activity of ethylene polymerization and ethylene/1-hexene copolymerization, and polymer properties has received little attention, even though it could be of crucial importance to successfully design and operate industrial polymerization processes. In the current study, the effect of various activator mixtures on activity, product morphology and molecular weight distribution of polyethylene and ethylene/I-hexene copolymere synthesized by the MgCl2/SiO2/TiCl4/THF-ZN catalyst was investigated. The obtained polymers were characterized by means of X-ray diffraction (XRD), gel permeation chromatography differential (GPC). scanning calorimetry (DSC), and nuclear magnetic resonance (13C-NMR) techniques.

2. Results and Discussion

2.1. Catalyst characterization

In general, the MgCl₂/SiO₂/TiCl₄/THF-ZN catalyst has been developed for an excellent morphology control of polymer particles under the fluidized bed reactor conditions [33,34]. Kim *et al.* [34,35] reported that catalyst characteristics such as the ratio of SiO₂/MgCl₂ had an influence on the shape and size of the MgCl₂/SiO₂/TiCl₄/THF-ZN catalyst used for ethylene polymerization and ethylene/1-butene copolymerization. In this study, the MgCl₂/SiO₂/TiCl₄/THF-ZN catalyst was prepared as described in the experimental part using a SiO₂/MgCl₂ molar ratio of 1:1. Based on this preparation, the presence of Ti content in catalyst is 2.33 wt% (ICP). The shape and size of the catalyst were observed by SEM as

shown in Figure 1. The prepared catalyst exhibits a spherical shape and unimodal size distribution. Thus, the aggregated and melted form of catalyst particles seen in Figure 1 (top) are only present in a small amounts. These fractions possibly resulted from contact of catalyst particles with moisture and oxygen, when analyzed by SEM. The average diameter of obtained catalyst is approximately 30, µm as seen in Figure 1 (bottom).

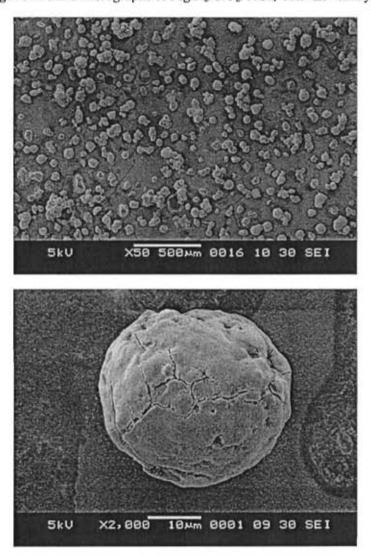


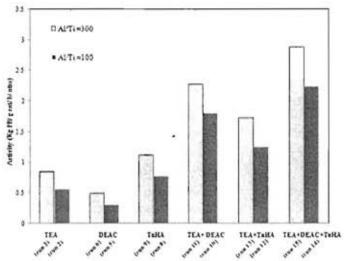
Figure 1. SEM micrographs of MgCl₂/SiO₂/TiCl₄/THF-ZN catalyst.

2.2. Ethylene homo-polymerization

For commercial production of polyethylene, the MgCl₂/SiO₂-supported ZN catalyst exhibits high catalytic activity when TEA is used as activator. This activator provides the highest activity among other activators, including diethyl aluminum chloride (DEAC) and tri-n-hexyl aluminum (TnHA) [24]. The MgCl₂/SiO₂/TiCl₄/THF-ZN catalyst shows high catalytic activity for ethylene polymerization. In this work, the effects of different types of alkyl aluminums including TEA, DEAC, TnHA and mixed

alkyl aluminums on activity were investigated. The Al/Ti molar ratio was fixed at 100 and 300. The polymerization activities with various activators are shown in Figure 2 and Table 1.

Figure 2. Effect of various activators on ethylene polymerization activity using MgCl₂/SiO₂/TiCl₄/THF-ZN catalyst.



Note: Total mass of supported catalyst = 0.006 mmol of Ti, titamiun content = 2.33 mmol Ti/ g cat; Polymerization temperature = $80 \, ^{\circ}$ C, $P_{tot} = 8 \, \text{bar}$, $P_{H2} = 3.5 \, \text{bar}$; Polymerization time = $2 \, \text{h}$, ratio of Al/Ti = $100 \, \text{and} \, 300$.

Table 1. Description of ethylene polymerization with various activators.

Run – number		Activator*		h	
	TEA (mol%)	DEAC (mol%)	TnHA (mol%)	Al/Ti	Activity ^b (kg PE/ g cat/ h/ atm)
1	100		-	100	0.53
2	100		2	100	0.55
3	100		~ ~	300	0.83
4		100	-	100	0.32
5		100		100	0.30
6	-	100	-	300	0.48
7	-		100	100	0.78
8	2		100	100	0.76
9			100	300	1.10
10	50	50	_	100	1.79
11	50	50	-	300	2.25
12	50		50	100	1.25
13	50		50	300	1.71
14	33	33	33	100	2.23
15	33	33	33	300	2.86

a Concentrations of TEA, DEAC and TnHA are 0.300 mmol/mL; b Ti concentration is 0.006 mmol/mL.

Considering the single activators, the catalytic activity was the highest when TnHA was employed, whereas DEAC exhibited the lowest activity. A similar trend was observed with regards to change in Al/Ti ratio. These results were also consistent with those reported by Lynch et al. [18] and Hammawa et al. [22]. For trialkyl aluminum with n < 11, the activity increases with the size of alkyl group [22]. It was observed that DEAC was a less effective activator than TnHA, as reported by Haward et al. [24].

They explained that there was an optimal ligand size for producing maximum catalyst activity. Based on this work, by mixing activators having different sizes of alkyl groups, the catalytic activity of each system was in the order of; TEA+DEAC+TnHA > TEA+DEAC > TEA+TnHA, as listed in Table 1. In addition, the mixed DEAC+TnHA (50:50) was also tested for ethylene polymerization (data not shown), but it gave low activity than seen for DEAC or TnHA alone. Hence, the catalytic activity can be enhanced by a factor of three when the suitable mixed activators are employed.

These results can be described by: (i) each type of alkyl aluminum has different reducing ability towards the catalyst, and hence produces different types of active sites [22], (ii) the optimal ligand size for producing maximum catalyst activity can be obtained by mixing the various types of activator [24], and (iii) it is related to the real mechanistic roles of alkyl aluminum activator in the formation of the active site in heterogeneous Ziegler-Natta catalysis, using either a monometallic or bimetallic active site model. Besides, changes in forms of mixed alkyl aluminums during polymerization were also a possible reason. To determine the rapid exchange of alkyl groups in the mixed alkyl aluminums, ¹H-NMR measurements were performed by Hatada et al. [36]. They found that the ¹H-NMR spectrum of the mixture of TEA and DEAC at room temperature displayed a rapid intermolecular exchange of ethyl groups. However, a new ¹H-NMR signal occurred upon the measurement at low temperature. In Scheme 1, we propose that the formation of new alkyl groups after mixing various alkyl groups may occur through various possible mechanisms. It should be noted that besides the formation of Al-ABC (as shown), other forms of mixed activator such as Al-ACC, Al-BBC, Al-BCC, and so on can occur.

Scheme 1. The possible formation of new alkyl groups after mixing (A, B and C refer to ethyl, *n*-hexyl and Cl).

The new alkyl groups may be suitable for adding more steric hindrance to the surface of catalyst enhancing the performance of ethylene to occupy the active species, as illustrated in Scheme 2. Moreover, the formation of catalyst might have a reducing ability to produce active sites for ethylene polymerization.

Scheme 2. Suggested mechanism of active site formation activated by new alkyl aluminum type (X: -Cl; A, B or C: ethyl, n-hexyl or Cl; \(\pi \): coordination vacancy).

2.3. Ethylene/1-hexene copolymerization

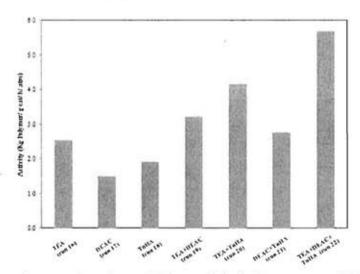
It is known that ethylene/1-hexene (EH) polymerization is also catalyzed by MgCl₂/SiO₂/TiCl₄/THF-ZN catalyst in the slurry polymerization system using TEA as activator. However, the EH copolymerization with the catalyst activated by DEAC or TnHA has been found to exhibit different catalytic activity when compared to the system activated by TEA. To further explore the possibility of modifying catalytic activity and EH copolymer properties via changes in activator, TEA, DEAC, TnHA and their mixtures were employed in the equal molar ratio for each activator in the mixture. The Al/Ti molar ratio was kept constant at 300. The results are summarized in Table 2 and Figure 3.

Table 2. Activity of ethylene/1-hexene copolymerization with various ratios of activators and % 1-hexene insertion.

Run – number		Activator* used		_ Activity (kg	1-hexene
	TEA (mol%)	DEAC (mol%)	TnHA (mol%)	polymer/g cat/ h/ atm)	insertion (mol%) ^b
16	100	-	8	2.53	1.27
17		100	×	1.50	0.49
18	1100	(· · ·	100	1.91	1.90
19	50	50	-	3.22	0.70
20	50		50	4.15	1.26
21	+	50	50	2.75	0.60
22	33	33	33	5.69	1.10

^{*} Ratio of Al/Ti =300; b 1-hexene insertion was determined by 13C-NMR.

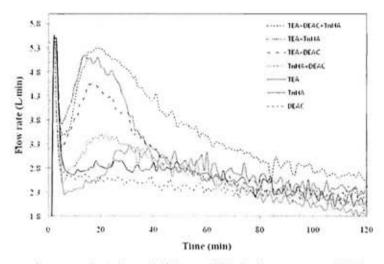
Figure 3. Effect of mixed activators on catalytic activity of MgCl₂/SiO₂/TiCl₄/THF-ZN catalyst for ethylene/1-hexene copolymerization.



Note: Total mass of supported catalyst = 0.006 mmol Ti, titanium content = 2.33 mmol Ti/ g-cat, 1-hexene = 50 mL, polymerization temperature = 80 °C, P_{tot} = 8 bar, P_{H2} = 3.5 bar, polymerization time = 2 h, ratio of Al/Ti = 300.

Interestingly, the kinetic profile behaviors of ethylene/1-hexene copolymerization with various activators were not a simple superposition of those activated by TEA, DEAC or TnHA alone, as shown in Figure 4. From this viewpoint, this result supports the notion of a change of alkyl groups in the alkyl aluminum mixture as mentioned before. From Table 2 and Figure 3, it was evident that the activator exerted strong influence on both catalytic activity and copolymer properties. The activity increased upon mixing TEA, DEAC and TnHA (TEA+DEAC, TEA+TnHA and TEA+DEAC+TnHA). The insertion of 1-hexene in copolymer increased in the order of TnHA > TEA > DEAC > mixed activators. No relationship between the catalytic activity and 1-hexene insertion was found with the different activators.

Figure 4. Kinetic profile based on ethylene consumption with various activators for ethylene/1-hexene copolymerization.



Note: Total mass of supported catalyst = 0.006 mmol Ti, titanium content = 2.33 mmol Ti/ g-cat, I-hexene = 50 mL, polymerization temperature = 80 °C, P_{tot} = 8 bar, P_{H2} = 3.5 bar, polymerization time = 2 h, ratio of Al/Ti = 300.

Many explanations have been put forth for the reported co-monomer effects on the enhancement of catalytic activity and can be classified as follows: (i) chemical and physical effects of co-monomer on the catalyst generation of active sites [37], (ii) increasing propagation rate constant (kp) [37], (iii) enhancement of the diffusion due to lower crystallinity [38], (iv) fracturing the catalyst, and (v) changing the oxidation state of Ti [38]. It seems that some of these explanations cannot possibly explain the mixed activator behavior, which should be concerned with the change in the active sites for the ZN catalyst with using different types of alkyl aluminum. Based on 1-hexene insertion, it seems that DEAC can effectively activate those active sites that produce partly crystalline copolymer, whereas the other activators such as TEA and TnHA were more efficient activators of active sites that produce amorphous copolymer. In the case of TEA+DEAC+TnHA mixture, it was able to activate both types of active sites, leading to a copolymerization system with high activity and slightly lower content of 1-hexene insertion. On the other hand, TnHA itself can produce a copolymer having relatively higher degree of 1-hexene insertion.

2.4. Polymer characterization

2.4.1. Gel permeation chromatography (GPC) analysis

The Mw, Mn and MWD of the corresponding polymers are shown in Table 3. The MWD of the obtained polyethylene (Al/Ti ratio 300) gradually changed depending on the types of activator used. Apparently, TnHA produced polymers with a broader MWD as compared to polyethylene obtained from TEA and DEAC. Thus, the use of different types of activators in ethylene polymerization resulted in changes of the Mw and MWD values of polyethylene. The mixed alkyl aluminum system tended to exhibit a broad polyethylene MWD, as shown in Table 3. This result was also consistent with the dependence of MWD on the type of alkyl aluminum activator as shown in a previous report [24]. This interesting phenomenon was considered to stem from the existence of multiplicity in the nature of active sites with different propagation, termination and chain transfer rates on the surface of functionalized MgCl₂/SiO₂-supported ZN catalyst. According to the GPC profiles (not shown), it might be speculated that mainly two kinds of active titanium precursors exist on the surface of functionalized MgCl₂/SiO₂-supported ZN catalyst. The various alkyl aluminum activators may provide different types of active sites and different oxidation state of Ti. The Mw, Mn and MWD results of the copolymers are also given in Table 3. The TEA, DEAC and TnHA gave Mw of 295, 364 and 336 kg/mol, and MWD of 3.7, 3.6 and 4.2, respectively. The average molecular weights of copolymers obtained from mixed activators tended to decrease compared to those obtained with a single activator. On the contrary, the MWD of copolymers increased as the follows: TEA+DEAC+TnHA (5.6) > TEA+TnHA (4.5) > TnHA (4.3) > TnHA+DEAC (3.8) = TnHA+DEAC (3.8) > TEA (3.7) > DEAC (3.6). These results showed no relationship among the M_w, MWD, reducing power and activity in copolymerization system.

Table 3. Mw, Mn and polydispersity (Mw/Mn) of polyethylene and ethylene/1-hexene copolymer.

Dun Manaman	Manaman	Activator	M,	M _w	M _* /M _* *	Tm (°C)	ď°		inity (%)
Run	Monomer	Activator	(kg/mol)	(kg/mol)	IVI #/IVIn	Im (°C)	(g/mL)	DSCd	X-ray
3	Ethylene	TEA	74	299	4.0	136.5	0.955	66.0	71.3
6		DEAC	51	180	3.5	136.3	0.957	67.7	-
9		TnHA	103	474	4.6	135.9	0.956	66.3	
11		TEA+ DEAC	31	175	5.6	136.3	0.957	67.7	11.77
13		TEA+ TnHA	86	344	4.0	135.9	0.957	67.7	
15		TEA+ DEAC+ TnHA	55	283	5.2	136.3	0.957	67.6	
16	Ethylene/ 1-hexene	TEA	165	295	3.8	120.7	0.926	41.0	46.2
17		DEAC	56	364	6.5	124.4	0.943	55.5	60.1
18		TnHA	79	336	4.2	97.5	0.914	30.7	35.4
19		TEA+ DEAC	77	294	3.8	122.5	0.941	54.0	59.1
20		TEA+ TnHA	56	255	4.5	111.6	0.918	34.1	38.2
21		TnHA+ DEAC	54	209	3.8	123.7	0.943	55.3	60.3
22		TEA+ DEAC+ TnHA	48	272	5.6	119.5	0.923	38.4	42.2

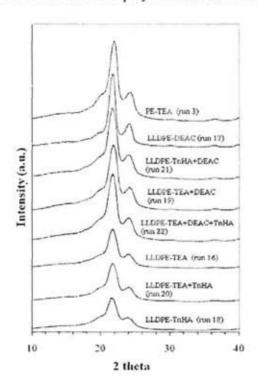
^a Polydispersity index, evaluated as M_w/M_n , and determine by GPC analysis; ^b Melting temperature determined by DSC analysis; ^c Copolymer density determined according to the semi-empirical equation: $d = (2195 + \Delta H_m)/2500$; ^d Crystallinity degree determined according to the equation: $(\Delta H_m/\Delta H_m^{\circ}) \times 100$, assuming $\Delta H_m^{\circ} = 293$ J/g; ^e Crystallinity degree determined by XRD according to the equation: $W_{c,x} = (I_{110} + 1.42I_{200}) / (I_{110} + 1.42I_{200} + 0.68I_a)$.

Molecules 2010, 15 9332 -

2.4.2. X-ray diffraction (XRD) and thermal properties

It is well known that the melting enthalpy ($\triangle H_m$) of an EH copolymer decreases with increasing comonomer content [30]. The insertion of the α-olefin reduces both the degree of crystallinity and the melting temperature of the copolymer. Randall [39] found that for EH copolymer, the density of the sample decreases with increasing the comonomer content. Table 3 shows the melting temperatures of the EH copolymers obtained with different activators. It was very interesting that both melting temperature and enthalpy of melting decreased with TnHA. Figure 5 shows the XRD patterns of EH copolymers and homopolymer (PE) obtained with different activators. It was observed that the copolymers exhibit two crystalline peaks at 20 degree of 21.1 and 23.58 assigned to 110 and 200 spacing and one amorphous peak at 20 degree of 19.48. It was evident that the degree of crystallinity decreased with increasing comonomer content. The degrees of crystallinity calculated from both enthalpy and XRD are shown in Table 3. The results are very close to those reported by Mo et al. [14] and Quijada [1]. The values from XRD measurement are higher than those obtained from the DSC measurement. This can be attributed to different treatment of polymer samples prior to measurement for each technique. It can be accepted that different activators had no effect on the crystallinity of the polyethylene. However, in the case of EH copolymer, changes in activator can alter the crystallinity of copolymer due to different insertion of 1-hexene, as determined by the 13C-NMR.

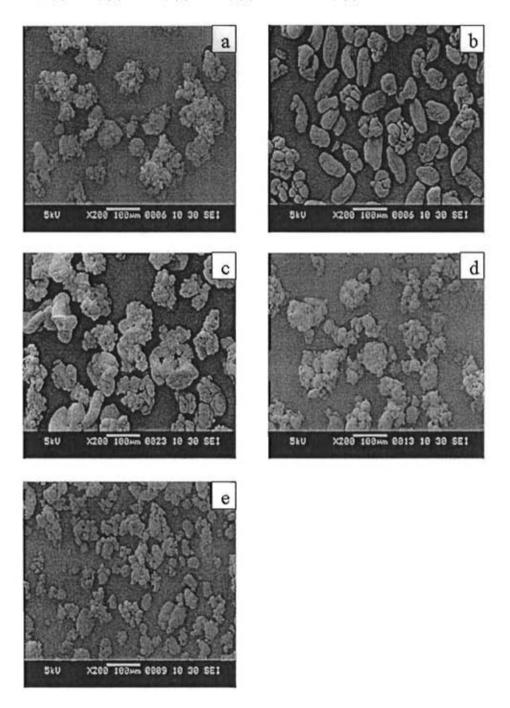
Figure 5. XRD patterns of PE and EH copolymers obtained with various activators.



Different polymerization systems produced different polyethylene particle shapes, as seen by SEM in Figure 6. These results may result from the different reducing powers of the activators. In addition,

alkyl aluminums also participate in the termination of polymer chain growth, i.e. act as chain transfer agents, and/or reactivation of dormant sites [40].

Figure 6. SEM micrographs of secondary product particles obtained with different activators; (a) TEA, (b) DEAC, (c) TnHA, (d) TEA+DEAC, (e) TEA+DEAC+TnHA.



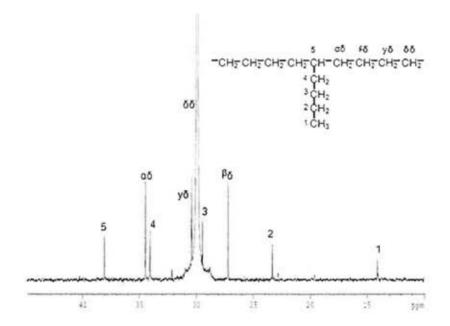
2.4.3. 13C-NMR analysis

The incorporation of 1-hexene in copolymers was determined by ¹³C-NMR spectroscopy. The chemical dislocations in the copolymers were calculated according to the work of Randall [39]. Table 4 shows 1-hexene incorporation in EH copolymers with different activators in the polymerization system. It was found that copolymers had 1-hexene insertion in the range of 0.49-1.90 mol%, depending on the type of activator used. Apparently, DEAC produced copolymer having the lowest 1-hexene insertion (0.49 mol%). On the contrary, TnHA gave the highest 1-hexene insertion in the copolymer (1.90 mol%). It is worth noting that the alkyl aluminum mixtures such as TEA+DEAC and TnHA+DEAC produced copolymer having 1-hexene insertion values around 0.70 and 0.60 mol%, respectively. Similarly, TEA and TEA+TnHA had a 1-hexene insertion that was very close to that of TEA alone. It should be noted that 1-hexene unit was isolated by ethylene units, and no sequence of double co-monomer units or alternating ethylene/1-hexene units were found, as shown in Figure 7. The same results were also obtained with other activators.

Table 4. Triad distribution based on ¹³C-NMR for EH copolymer obtained from different activators.

Run	Activator	[HHH]	[EHH]	[EHE]	[EEE]	[HEH]	[HEE]	%E	%Н
16	TEA	0.0	0.7	0.6	97.0	0.2	1.2	98.73	1.27
17	DEAC	0.0	0.2	0.3	98.8	0.1	0.6	99.51	0.49
18	TnHA	0.0	1.2	0.7	96.3	0.4	1.4	98.10	1.90
19	TEA+DEAC	0.0	0.2	0.5	98.2	0.1	1.0	99.30	0.70
20	TEA+TnHA	0.0	0.7	0.6	97.2	0.2	1.2	98.74	1.26
21	TnHA+DEAC	0.0	0.2	0.4	98.4	0.2	0.8	99.40	0.60
22	TEA+DEAC+TnHA	0.0	0.4	0.7	97.4	0.1	1.4	98.89	1.11

Figure 7. A typical ¹³C-NMR spectrum of EH copolymer obtained with TEA.



3. Experimental

3.1. Chemicals

All reactions were performed under purified argon atmospheres using a standard glove box and Schlenk techniques. Polymerization grade ethylene, donated by the PTT Company, was used as received. Triethylaluminum (TEA), tri-n-hexylaluminum (TnHA), diethyl aluminum chloride (DEAC), donated by Tosoh Akzo Corp., were stored in a glove box and used without further purification. TiCl₄ (Aldrich), MgCl₂ (anhydrous) was donated by Tosoh Akzo Corp. Silica (specific surface area of 150 m²/g), supplied by Grace Davision, was heated under vacuum at 400 °C for 6 h. Hexane purchased from Aldrich Chemical Company Inc., was purified by passing it through a 13X molecular sieves column. Tetrahydrofuran and 1-hexene were dried over dehydrated CaCl₂ and distilled over sodium/ benzophenone under an argon atmosphere prior to use. Ultra high purify (UHP) argon (99.999%) was purchased from Thai Industrial Gas Co., Ltd. and was further purified by passing through 3Å molecular sieves, BASF catalyst R3-11G, NaOH and phosphorus pentaoxide (P₂O₅) to remove traces of oxygen and moisture.

3.2. Catalyst preparation

The catalyst was prepared in a 500 mL vessel equipped with temperature control, and a turbine agitator. Anhydrous tetrahydrofuran (150 mL) was added to the vessel. The tetrahydrofuran was heated to 50 °C, and then magnesium metal (0.12 g) was added, followed by titanium tetrachloride (2 mL). The mixture was continuously agitated. The temperature was held at about 70 °C for 3 h. At the end of this time, magnesium dichloride (4.5 g) was added and heating was continued at 70 °C for another 3 h. Then, Grace Davision silica (4.5 g) was added over several minutes and the mixture was stirred for 1 h. This mixture was washed with hexane, and then dried under vacuum. The titanium content in the catalyst is 2.33 wt% (ICP).

3.3. Polymerization reaction

The slurry polymerization was performed in hexane solution (1,000 mL) with various activator mixtures as shown in Table 1 (Al/Ti molar ratio = 100 and 300). First hexane (1,000 mL) was added into the reactor under argon atmosphere. After that, activators and catalyst were introduced into a 2 L stainless steel reactor equipped with a magnetic stirrer, and the reactor was then evacuated to remove the argon. Hydrogen ($P_{H2} = 3.5$ bar) was fed into the reactor prior to the introduction of ethylene. The polymerization reaction was initiated by introducing the ethylene ($P_{C2H4} = 4.5$ bar). The total pressure in the reactor was 8 bar. The polymerization reaction was held constant at 80 °C and terminated after 2 h by quenching with dilute hydrochloric acid solution in methanol. The resulting polymer was isolated and dried under vacuum.

The EH copolymerization was performed as follows; the 2 L autoclave was evacuated and purged with argon several times similar to the ethylene polymerization. After hexane (950 mL) was added at 80 °C, the solution of activator such as TEA, DEAC, TnHA and TEA+DEAC+TnHA mixtures, 1-hexene (50 mL) and the catalyst (Al/Ti = 300) were added into reactor sequentially. Then, the 3.5 bar

of hydrogen was fed into the reactor. The ethylene gas was fed into reactor and the total pressure in reactor was raised to 8 bar and held constant by continuous feed. After 2 h, the copolymerization was terminated using the same procedure as mentioned for ethylene polymerization.

3.4. Polymer characterization

A high temperature GPC (PL-GPC220) equipped with a viscometric detector, differential optical refractometer and four Styragel HT type columns (HT3, HT4, HT5, and HT6) with a 1×10^7 exclusion limit for polystyrene was used to determine the molecular weight (M_W) and molecular weight distributions (MWD) of the polymers produced. The analyses were performed at 160 °C using 1,2,4-trichlorobenzene as the solvent. The columns were calibrated with standard narrow MWD polystyrene.

The comonomer contents of the resultant copolymers were determined by ¹³C-NMR spectroscopy. The measurements were performed at 110 °C on Bruker 400 MHz instrument using 1,2,4trichlorobenzene as solvent. The thermal behavior of polyethylene and EH copolymers was examined with a Perkin-Elmer Pyris Diamond DSC at standard heating/cooling rate of 10 °C/min, under N2 flow. The samples were first melted to 180 °C (1st scan) and kept at this temperature for 3 min, then cooled to 50 °C, and again heated up to the melting with the same heating rate (2nd scan). The reported melting temperature values are referred to the second heating scan. The melting temperature (Tm) and the melting enthalpy (ΔH_m) were taken from the second heating curve. Temperatures and heats of phase transitions were determined, respectively, from the maxima and areas of the crystallization and melting peaks. In this context, it was possible to relate $\triangle H_m$ (J/g) to the density (d, g/mL) of the copolymer through the following semiempirical equation: d = (2195 + ΔH_m)/2500 [41]. Finally, using standards of known composition, a linear correlation between sample density and its content in terms of 1-hexene co-units was found, at least in the 0.92-0.94 g/mL density range [41]. The degree of crystallinity, Xc of PE and its copolymers was calculated from the ratio between the values of melting enthalpy, $\triangle H_m$ (as calculated from the second heating scan) and the heat of fusion of 100% crystalline PE taken as $\Delta H_m = 293 \text{ J/g } [42]$.

X-ray diffraction patterns (XRD) analysis was carried out on a Siemens D-5000 apparatus working at 40 kV and 30 mA and using the Cu K_{α} radiation ($\lambda = 0.154439$ Å) in the 10° - 40° 20 range with a scanning step of 0.01° in the reflection geometry. The crystalline degrees of the copolymers were calculated via Eq. (1) developed by Mo and Zhang [14]:

$$W_{C,X} = \frac{I_{110} + 1.42I_{200}}{I_{110} + 1.42I_{200} + 0.68I_{a}}$$
(1)

The morphological observations of polymers were carried out with a JEOL JSM-6400 scanning electron microscope (SEM). Micrographs were taken at a 5-kV acceleration voltage. Before SEM observations, the fracture surfaces of blends were coated with a thin layer of gold to avoid electrical charging and increase contrast during observation.

4. Conclusions

The use of suitable mixed activators such as TEA+DEAC+TnHA, can result in the significant increase in catalytic activity for the bi-supported Ziegler-Natta catalyst for ethylene polymerization and ethylene/I-hexene copolymerization. This can be attributed to the change in reducing power of the mixed activators leading to generation of different active forms of the catalyst or stabilization of the active center in ethylene polymerization. The activator type had an effect on the molecular weight and molecular weight distribution of polyethylene without any significant change in polymer morphology. In the case of copolymerization, there were no relationship among the M_w, MWD and catalytic activity when the mixed activators were employed.

Acknowledgements

The authors thank the Thailand Research Fund (TRF), Office of the Higher Education Commission (CHE), Chulalongkorn University for Royal Golden Jubilee Fund under contract No. CU-CLUSTER-Advanced-4-54-53, and PTT Company for the financial support of this project.

References and Notes

- Quijada, R.; Guevara, J.L.; Galland, G.B.; Rabagliati, F.M.; Lopez-Majada, J.M. Synthesis and properties coming from the copolymerization of propene with α-olefins using different metallocene catalysts. *Polymer* 2005, 46, 1567–1574.
- Kawahara, N.; Kojoh, S.; Toda, Y.; Mizuno, A.; Kashiwa, N. The detailed analysis of the vinylidene structure of metallocene-catalyzed polypropylene. *Polymer* 2004, 45, 355-357.
- Cruz, V.; Ramos, J.; Mun oz-Escalona, A.; Lafuente, P.; Pen a, B.; Martinez, S. 3D-QSAR analysis of metallocene-based catalysts used in ethylene polymerization. *Polymer* 2004, 45, 2061–2072.
- Lee, H.W.; Chung, J.S.; Choi, K.Y. Physical transitions and nascent morphology of syndiotactic polystyrene in slurry polymerization with embedded Cp*Ti(OMe)3/methyl aluminoxane catalyst. Polymer 2005, 46, 5032-5039.
- Nitta, K.H.; Shin, Y.W.; Hashiguchi, H.; Tanimoto, S.; Terano, T. Morphology and mechanical properties in the binary blends of isotactic polypropylene and novel propylene-co-olefin random copolymers with isotactic propylene sequence 1. Ethylene-propylene copolymers. *Polymer* 2005, 46, 965–975.
- Wooster, T.J.; Abrol, S.; Macfarlane, D.R. Cyanate ester polymerization catalysis by layeredsilicates. *Polymer* 2004, 45, 7845–7852.
- Chen, S.; Hua, Z.J.; Fang, Z.; Qi, G.R. Copolymerization of carbon dioxide and propylene oxide with highly effective zinc hexacyanocobaltate(III)-based coordination catalyst. *Polymer* 2004, 45, 6519–6524.
- Bazzini, C.; Giarrusso, A.; Porri, L.; Pirozzi, B.; Napolitano, R. Synthesis and characterization of syndiotactic 3,4-polyisoprene prepared with diethylbis(2,2'-bipyridine)iron-MAO. *Polymer* 2004, 45, 2871–2875.
- Liu, J.Y.; Zheng, Y.; Li, Y.S. Polymerization of methyl methacrylate by iron(II) pyridinebisimine complexes. *Polymer* 2004, 45, 2297–2301.
- Gao, M.Z.; Liu, H.T.; Wang, J.; Li, C.X.; Ma, J.; Wei, G.S. Novel MgCl₂-supported catalyst containing diol dibenzoate donor for propylene polymerization. *Polymer* 2004, 45, 2175–2180.

 Kawahara, N.; Kojoh, S.I.; Toda, Y.; Mizuno, A.; Kashiwa, N. The detailed analysis of the vinylidene structure of metallocene-catalyzed polypropylene. *Polymer* 2004, 45, 355–357.

- Lee, T.S.; Kim, J.W.; Bae, J.Y. Palladium-catalyzed selective dehalogenative homocoupling polymerization of AB2-type dihaloaryl sulfonate monomers. *Polymer* 2004, 45, 5065–5076.
- Galland, G.B.; Quijada, R.; Rojas, R.; Bazan, G.; Zachary Komon, J.A. NMR Study of Branched Polyethylenes Obtained with Combined Fe and Zr Catalysts. *Macromolecules* 2002, 35, 339–345.
- Mo, Z.S.; Zhang, H.F. The degree of crystallinity in polymers by wide-angle x-ray diffraction (WAXD). Macromol. Chem. Phys. 1995, C35, 555-580.
- Madri, S.; Xuejing, Z.; RoBert, B.J.; JOHN, C.C.; COR, E.K. Effect of 1-Hexene Comonomer on Polyethylene Particle Growth and Copolymer Chemical Composition Distribution. J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem. 2006, 44, 2883–2890.
- Yong, P.C.; Zhi, F. Ethylene/1-hexene copolymerization with TiCl4/MgCl2/AlCl3 catalyst in the presence of hydrogen. Eur. Polym. J. 2006, 42, 2441–2449.
- Nooijen, G.A.H. On the importance of diffusion of cocatalyst molecules through heterogeneous ziegler/natta catalysts. Eur. Polym. J. 1994, 30, 11-15.
- Lynch, T.D.; Jejelowo, M.O.; Wanke, S.E. The influence of aluminum alkyls on the polymerization of ethylene with silica/magnesium chloride-supported titanium tetrachloride catalysts. Can. J. Chem. Eng. 1991, 69, 657-664.
- Siokou, A.; Ntais, S. Towards the preparation of realistic model Ziegler-Natta catalysts: XPS study of the MgCl₂/TiCl₄ interaction with flat SiO₂/Si(1 0 0). Surf. Sci. 2003, 540, 379-388.
- Dong, Q.; Fu, Z.; Xu, J.; Fan, Z. Strong influences of cocatalyst on ethylene/propylene copolymerization with a MgCl₂/SiO₂/TiCl₄/diester type Ziegler-Natta catalyst. Eur. Polym. J. 2007, 43, 3442-3451.
- Lynch, D.T.; Wanke, S.E. Reactor Design and Operation for Gas-Phase Ethylene Polymerization Using Ziegler-Natta Catalysts. Can. J. Chem. Eng. 1991, 69, 332-339.
- Hammawa, H.; Mannan, T.M.; Lynch, D.T.; Wanke, S.E. Effects of aluminum alkyls on ethylene/1-hexene polymerization with supported metallocene/MAO catalysts in the gas phase. J. Appl. Polym. Sci. 2004, 92, 3549-3560.
- Fukuda, K.; Liu, B.; Nakatani, H.; Nishiyama, I.; Yamahiro, M.; Terano, M. Significant variation
 of molecular weight distribution (MWD) of polyethylene induced by different alkyl-Al cocatalysts using a novel surface functionalized SiO2-supported Ziegler-Natta catalyst. Catal.
 Commun. 2003, 4, 657-662.
- Haward, R.N.; Roper, A.N.; Fletcher, K.L. Highly active catalysts for ethylene polymerization by the reduction of TiCl₄ with organomagnesium compounds. *Polymer* 1973, 14, 365-372.
- Gardner, K.; Parsons, I.W.; Haward, R.N. Polymerization of propene with organomagnesium-reduced titanium (IV) chloride-based catalyst. J. Polym. Sci.: Polym. Chem. 1978, 16, 1683-1696.
- 26. Kashiwa, N. Super active catalyst for olefin polymerization. Polymer 1980, 12, 603-608.
- Licchelli, J.A.; Haward, R.N.; Parsons, I.W.; Caunt, A.D. Polymerization catalysts for propene from the reduction of titanium tetrachloride with halogen-free magnesium alkyls. *Polymer* 1981, 22, 667-672.
- Machon, J.P.; Hermant, R.; Houzeaux, J.P. Study of the catalytic activity of violet titanium trichloride in the high-temperature polymerization of ethylene. J. Polym. Sci. Symp. Ser. 1975, 52, 107-117.

 Munoz, E.A.; Hernandez, J.G.; Gallardo, J.A.; Keii. T.; Soga, K. Design of supported Ziegler-Natta catalysts using silica as carrier. Stud. Surf. Sci. Catal. 1986, 25, 123-125.

- Munoz, E.A.; Garcia, H.; Albornoz, A. Homo- and copolymerization of ethylene with highly active catalysts based on titanium tetrachloride and Grignard compounds. J. Appl. Polym. Sci. 1987, 34, 977-988.
- Zakharov, V.A.; Bukatov, G.D.; Ermakov, Y. The Mechanism of the Catalytic Polymerisation of Olefins Based on the Number of Active Centres and the Rate Constants for Individual Stages. Russ. Chem. Rev. 1980, 49, 1097-1111.
- Mori, H.; Ohnishi, K.; Terano, M. Ethene polymerization with modified-polypropene-supported highly stable Ziegler catalyst. Macromol. Rapid Commun. 1996, 17, 25-29.
- Zacca, J.J.; Debling, J.A.; Ray, W.H. Reactor residence time distribution effects on the multistage polymerization of olefins - I. Basic principles and illustrative examples, polypropylene. *Chem. Eng. Sci.* 1996, 51, 4859-4886.
- Kim, I.; Chung, M.C.; Choi, H.K.; Kim, J.H.; Woo, S.I. (1990) Homo- and Co-polymerization of Ethylene with the Highly Active TiCl₄/THF/MgCl₂ Catalyst. Catal. Olefin Polym. 1990, 323.
- Kim, I.; Kim, J.H.; Woo, S.I. Kinetic Study of Ethylene Polymerization by Highly Active Silica Supported TiCl₄ MgCl₂ Catalyst. J. Appl. Polym. Sci. 1990, 39, 837-854.
- Hatada, K.; Yuki, H. Alkyl interchange in the mixture of triethyl aluminum and diethylaluminum chloride. Tetrahedron Lett. 1967, 51, 5227-5231.
- Calabro, D.C.; Lo, F.Y. A comparison of the reaction kinetics for the homo- and copolymerization
 of ethylene and hexene with a heterogeneous Ziegler catalyst. In *Transition Metal Cata lyzed Polymerizations: Ziegler-Natta and Methathesis Polymerization*; Quirk, R.P., Ed.; Cambridge
 University Press: New York, NY, USA, 1988; pp. 729-739.
- Chien, J.C.W.; Nozaki, T. Ethylene-hexene copolymerization by heterogeneous and homogeneous Ziegler-Natta catalysts and the "comonomer" effect. J. Polym. Sci. 1993, 31, 227-237.
- Randall, J.C. A review of high-resolution liquid carbon-13 nuclear magnetic resonance characterizations of ethylene-based polymers. AJMS-REV. Macromol. Chem. Phys. 1989, C29, 201-317.
- Zakharov, V.A.; Bukatov, G.D.; Yermakov, Y.I. On the mechanism of olefin polymerization by Ziegler-Natta catalysts. Adv. Polym. Sci. 1983, 51, 61-100.
- Carlini, C.; Alessio, A.D.; Giaiacopi, S.; Po, R.; Pracella, M.; Galletti, A.M.R.; Sbrana, G. Linear low-density polyethylenes by co-polymerization of ethylene with 1-hexene in the presence of titanium precursors and organoaluminium co-catalysts. *Polymer.* 2007, 48, 1185-1192.
- Wunderlich, B.; Czornyj, G. A study of equilibrium melting of polyethylene. Macromolecules 1977, 10, 906-913.

Sample Availability: Samples of the compounds (PEs and LLDPEs) are available from the authors.

© 2010 by the authors; licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution license (http://creativecommons.org/licenses/by/3.0/).

ISI Web of Knowledge™

Journal Citation Reports®



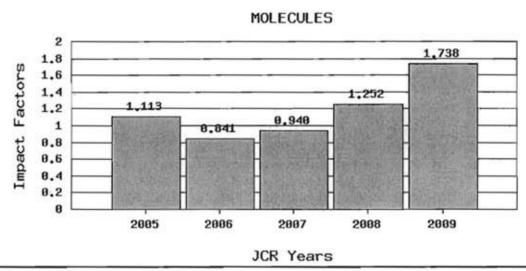




2009 JCR Science Edition

Impact Factor Trend Graph: MOLECULES

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



*Impact Factor -- see below for calculations

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

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

2009 Impact Factor

Cites in 2009 to articles published in: 2008 = 282 Number of articles published in: 2008 = 238

2007 = 5142007 = 220Sum: 796 Sum: 458

Calculation: Cites to recent articles 796 = 1.738

Number of recent articles 458

2008 Impact Factor

Cites in 2008 to articles published in: 2007 = 268 Number of articles published in: 2007 = 220

2006 = 1392006 = 105Sum: 407 Sum: 325

Calculation: Cites to recent articles

407 = 1.252

Number of recent articles 325

2007 Impact Factor

ประวัติ

ชื่อ นายปิยะสาร

นามสกุล ประเสริฐธรรม

อายุ 60 ปี

อาชีพ รับราชการ

ตำแหน่ง ศาสตราจารย์ ระดับ 11

หน่วยงานที่สังกัด

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

หมายเลขโทรศัพท์

โทรศัพท์ (02) 2186883 โทรสาร. (02) 2186769

หมายเลขโทรศัพท์เคลื่อนที่

(01) 772-5802

ไปรษณีย์อิเล็คโทรนิกส์

E-mail: piyasan.p@chula.ac.th

วัน/เดือน/ปีเกิด

12 เมษายน 2493

ประวัติการศึกษา

คุณวุฒิ	สาขา	ปี	สถาบันและประเทศ
ปริญญาเอก	เคมีอุตสาหกรรม	2522	Institute National Science Applied France (I.N.S.A.) ดูลูส, ฝรั่งเศส
ปริญญาโท	วิศวกรรมเคมี	2519	Polytechnic Institute of New York (P.I.N.Y.) นิวขอร์ค, สหรัฐอเมริกา
ปริญญาตรี	วิศวกรรมเคมี	2517	คณะวิสวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

^{*} ได้รับทุนจากรัฐบาลฝรั่งเศส ไปศึกษาต่อปริญญาเอกทางด้านการถ่ายเทออกซิเจนลงในน้ำ หลังจาก กลับเมืองไทย ได้เปลี่ยนหัวข้อวิจัยมาทำเกี่ยวกับตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งเป็นสารที่มีบทบาทสำคัญสำหรับ อุตสาหกรรมเคมีและปีโตรเคมี นอกจากนี้ยังช่วยในการกำจัดมลพิษอีกด้วย

1. ประวัติการทำงาน และการทำวิจัย

ประวัติการทำงาน

	ตำแหน่งหน้าที่	อาก พ.ศ.ถึงพ.ศ.	ชื่อหน่วยงาน
1. อาจารย์		2519-2520	กณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
(เมื่อ 1 เมษายน 251	9)		
	(ลาศึก	ษาต่อต่างประเทศ พ.ศ. 252	0-2523)
2. ผู้ช่วยศาสตราจา	รย์	2523-2527	กณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
(เมื่อ 1 พฤศจิกายน	2523)		
3. รองศาสตราจารย	í	2527-2533	คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
(เมื่อ 21 กันยายน 2	527)		

hydrogenation ของ olefin ที่ปนอยู่ใน CO2 ในกระบวนการผลิต CO2

จ. บริษัทศักดิ์ชัยสิทธิ์ จำกัด

ให้คำปรึกษาการทำงานของตัวเร่ง ปฏิกิริยาที่ใช้ในการกำจัดสารประกอบ S ที่มีอยู่ใน condense

ฉ. สถาบันวิจัยและเทคโนโลยี การปีโตรเลี่ยมแห่งประเทศไทย

ให้คำปรึกษาทางค้านตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวคูคซับความชื้นและตัวคูคซับปรอท

- การสร้างเครือข่ายวิจัยทางค้านตัวเร่งปฏิกิริยา ระหว่างสถาบันการศึกษาและเอกชน
 - -โครงการนี้ได้รับการสนับสนุนจากสำนักงานกองทุนวิจัย (สกว.) โดยทุนเมชีวิจัยอาวุโส
 - -โครงการนี้มีจุดประสงค์หลัก เพื่อผลิตนักวิจัย และองค์ความรู้ใหม่ทางค้านตัวเร่งปฏิกิริยาในประเทศ
 - -สถาบันการศึกษาที่เข้าร่วมโครงการ ได้แก่ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย มหาวิทยาลัย สงขลานครินทร์ และสถาบันเทคโนโลยีราชมงคล
 - -เอกชนและหน่วยงานของรัฐ ได้แก่ สถาบันวิจัยและเทคโนโลยี การปีโตรเลี่ยมแห่งประเทศ ไทย และบริษัทบางกอกโพลีเอททีลีน จำกัด (มหาชน)
- จัดทำหลักสูตรเพื่อผลิตนักวิจัยให้แก่อุตสาหกรรม

โครงการนี้ได้เริ่มดำเนินการเมื่อครั้งดำรงตำแหน่งหัวหน้าภาควิชาวิศวกรรมเคมีโดยอาศัย หลักสูตรปริญญาโท แต่สอนนอกเวลาราชการ โดยผู้เรียนต้องเป็นวิศวกร หรือ นักวิทยา-ศาสตร์ที่ทำงาน อยู่ในอุตสาหกรรม โดยนำปัญหาของโรงงานมาทำวิจัย ส่งผลให้อุตสาหกรรมได้ประโยชน์โดยตรงจาก ผลงานวิจัยของนิสิต นอกจากนี้ยังเป็นการฝึกวิธีจัยให้แก่บุคลากรของบริษัทอีกด้วย

- 14. มีประสบการณ์บริหารโครงการวิจัยขนาดใหญ่ร่วมกับอุตสาหกรรม โดยใช้รูปแบบใหม่ คือ การวิจัยจะทำ ภายในมหาวิทยาลัย โดยบริษัทจะเป็นผู้ลงทุนค่าใช้จ่ายทั้งหมด รวมถึงครุภัณฑ์ วัสดุ และทุนของนิสิต เป็นต้น นอกจากนี้บริษัทยังส่งนักวิจัย เข้าร่วมทำวิจัยกับนิสิตระดับปริญญาโท และปริญญาเอก โดยมี คณาจารย์ เป็นผู้ให้คำปรึกษา แนวคิดคือ เป็นการประสานความรู้กันระหว่าง นิสิตปริญญาโท และนิสิต ปริญญาเอก กับนักวิจัยของบริษัท โดยนิสิตจะเป็นผู้สร้างฐานความรู้ใหม่พื้นฐาน ขณะที่นักวิจัย จะนำ ความรู้ที่ค้นพบดังกล่าวไปต่อยอดประยุกต์ใช้งานกับผลิตภัณฑ์ของบริษัท ขณะนี้มีบริษัทเข้าร่วมโครงการ นี้แล้ว 2 บริษัท คือ
 - 1) บริษัท Mektec Manufacturing Cooperation (Thailand)Ltd. ได้ลงทุนทำวิจัยเป็นระยะเวลาประมาณ 8 ปี โดยใช้งบทั้งสิ้นประมาณ 280 ล้านบาท เพื่อทำวิจัยและพัฒนาแผงวงจรไฟฟ้าที่ยืดหยุ่นได้โดยใช้ความรู้ ด้านนาโนเทกโนโลยี
 - 2) บริษัท เอส ซี จี เคมิคอล จำกัด ได้ลงทุนทำวิจัยเกี่ยวกับตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นเวลา 3 ปี ในวงเงิน ประมาณ 39 ล้านบาท

	มลพิษทางอากาศ	
2542-2544	โครงการวิจัยและพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยา เมทัล โลซีนสำหนับปฏิกิริยาการเตรียมพอ ลิโอลิฟีน	หัวหน้าโครงการ
2544-2547	โครงการวิจัยการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาและ เครื่องปฏิกรณ์เคมีสำหรับใช้ใน อุตสาหกรรมปีโตรเคมีและบำบัคแก๊สเสีย	หัวหน้าโครงการ
2546-2547	โครงการเพิ่มขีคความสามารถในการ พัฒนาผลิตภัณฑ์ขนาคนา โนเมตร	หัวหน้าโครงการ
2547-2548	โครงการเครือข่ายความเชี่ยวชาญค้านนา โนวัสคุและนาโนเซ็นเซอร์	หัวหน้โครงการ
2547-2550	โครงการวิจัยการประยุกต์ใช้ตัวเร่ง ปฏิกิริยาและเครื่องปฏิกรณ์เคมีสำหรับ อุตสาหกรรมปีโตรเคมี	หัวหน้าโครงการ
2547-2554	โครงการวิจัยร่วมกับ Mektec	หัวหน้าโครงการ
2550- ปัจจุบัน	โครงการวิจัยเกี่ยวกับเทค โน โลยี ปี โตรเคมี	หัวหน้าโครงการ
	2544-2547 2546-2547 2547-2548 2547-2554 2550-	2542-2544 โครงการวิจัยและพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยา เมทัล โลซีนสำหนับปฏิกิริยาการเตรียมพอ ลิโอลิฟีน 2544-2547 โครงการวิจัยการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาและ เครื่องปฏิกรณ์เคมีสำหรับใช้ใน อุตสาหกรรมปีโตรเคมีและบำบัดแก๊สเสีย 2546-2547 โครงการเพิ่มขีดความสามารถในการ พัฒนาผลิตภัณฑ์ขนาดนา โนเมตร 2547-2548 โครงการเครือข่ายความเชี่ยวชาญด้านนา โนวัสดุและนา โนเซ็นเซอร์ 2547-2550 โครงการวิจัยการประยุกต์ใช้ตัวเร่ง ปฏิกิริยาและเครื่องปฏิกรณ์เคมีสำหรับ อุตสาหกรรมปีโตรเคมี 2547-2554 โครงการวิจัยร่วมกับ Mektec 2550- โครงการวิจัยเกี่ยวกับเทค โน โลยี

3. ประสบการณ์

2529 :

ที่ปรึกษาทางค้านตัวเร่งปฏิกิริยาของ บริษัทไทยโพลีเอททิลีน จำกัด

2537-2538 :

ที่ปรึกษาทางค้านตัวเร่งปฏิกิริยาของ บริษัทปี โตรเคมีแห่งชาติ จำกัค(มหาชน)

2539-2540 :

ทำโครงการให้กรมโรงงานอุตสาหกรรม เรื่อง " การนำกรคกลับมาใช้ใหม่ในโรงงานรีค

เย็นของเส้นลวค"

2540-2541 :

ทำโดรงการศูนย์การจัดการสิ่งแวคล้อมของกระบวนการรีคเย็น ให้แก่กรมโรงงาน

อุตสาหกรรม

2541-2542 :

เป็นผู้ตรวจสอบสิ่งแวคล้อม ที่โรงงานบำบัคมลพิษ (แสมคำ) ให้แก่กรมโรง

งานอุตสาหกรรม

2541

ได้รับรางวัลทุนวิจัยเมชีวิจัยอาวุโส ครั้งที่ 1 สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.)

2542-2543 :

ที่ปรึกษาทางด้านตัวเร่งปฏิกิริยาให้แก่สถาบันวิจัยของการปีโตรเลี่ยมแห่งประเทศไทย

- เพื่อผลิต โอเลฟินส์" วิศวกรรมสาร เล่มที่ 6, 2530, หน้า 55-59
- 6. อุรา ปานเจริญ, ปียะสาร ประเสริฐธรรม และสุชาติ ไตรบำรุงสุข, "การศึกษาจลนพลศาสตร์ของ การเปลี่ยนสารเมทานอลเป็นสาร โอลิฟิน โมเลกุลต่ำ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวานา โดชิลิเคต", วารสาร วิศวกรรมศาสตร์ 2530, หน้า 76-83
- ปียะสาร ประเสริฐธรรม, "การศึกษากระบวนการสังเคราะห์ฟิสเซอร์-โทรป", วารสาร วิศวกรรมศาสตร์, 2531, หน้า 50-56
- 8. ปียะสาร ประเสริฐธรรม, ประเทืองศรี สินชัยศรี และชาลี ใจหาญ, "การสังเคราะห์แก๊สโซลีนจาก น้ำมันปาล์มโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์", วิศวกรรมศาสตร์, 2531, หน้า 39-47
- 9. ปียะสาร ประเสริฐธรรม และชัยทวี โตจิรกุล, "การศึกษาแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ของหอคูคซึม แก๊สการ์บอนไดออกไซค์แบบแพกโดยใช้สารละลายโมโนเอธาโนลามีน", วิศวกรรมสาร มก., เล่ม ที่ 7, 2532, หน้า 74-95
- 10. ปียะสาร ประเสริฐธรรม และชัยทวี โตจิรกุล, "การศึกษาแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ของหอดูดซึม แก๊สคาร์บอนไดออกไซค์แบบแพคโดยใช้สารละลายโมโนเอธาโนลามีน", วิศวกรรมสาร มก., เล่ม ที่ 7, 2532, หน้า 74-95
- ปียะสาร ประเสริฐธรรม และพงษ์กฤษณะ สุขะวัลลิ, "การเตรียมอีเทอร์จากเอทิลแอลกอฮอล์ โดย ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์", วิศวกรรมศาสตร์ ฉบับที่ 1, 2532, หน้า 54-62
- 12. ปียะสาร ประเสริฐธรรม,พงษ์กฤษณะ สุขะวัลล์ และเทียนชัย พฤกษ์รังสี, "คีไฮเครชันของเอทัล แอลกอฮอล์เป็นอีเทอร์บนตัวเร่งปฏิกิริยาชนิคซีโอไลท์", วารสารวิจัยและพัฒนา สจช. ฉบับที่ 1, 2532, หน้า 1-15
- ปีขะสาร ประเสริฐธรรม,อุรา ปานเจริญ และกอบกุล หล่อทองคำ, "การหาสภาวะที่เหมาะสมที่สุด ของปฏิกิริยาเคมีระหว่างไฮโครเจนและออกซิเจน", วิศวกรรมศาสตร์, 2531, หน้า 48-58

5.2 รายชื่อผลงานวิจัยที่ตีพิมพ์เป็นภาษาต่างประเทศ

- N. Mongkolsiri and P. Praserthdam, Comparative Performance between Cu/Na-ZSM-5 and Cu/H-ZSM-5 in NO Abatement, Journal of Metals, Materials and minerals, Vol 8, NO.1 (1998). pp. 41-55.
- W. Tanakulrungsank, P. Praserthdam and P. Chalernvanapong, "Mechanism of Diesel Exhaust Gas Abatement by Synthetic Zeolite ZSM-5", Journal of Metals, Materials and minerals, Vol 7, No.2 (1998). pp.32-38.

- 1.9. A.E. Sanchez del Campo, A.G. Gayubo, A.T. Aguayo, A. Tarrio, J. bilbas. "Acidity surface species, and mechanism of methanol transformation into olefins on a SAPO-34", Ind. Eng. Chem. Res. 37(1998) 2336
- P. Praserthdam, U. Pranchareon and J. Tscheikuna. "A study of coke deposits on reforming catalysts". Reports of the Asahi Glass Foundation. 61 (1992). pp. 313-319.

ได้รับการอ้างอิงโดย

- 2.1. M. Larsson, M.Hulten, E.A. Blekkan, and B. Anderson. "The effect of reaction conditions and time on stream on the coke formed during propane dehydrogenation". Journal of Catalysis. 64 (1996). pp. 44-53.
- 2.2. M. Larsson, N.Henriksson and B. Anderson. "Estimation of reversible and irreversible coke by transient experiments". Studies in surface science and catalyst.111(1997). p. 673-680.
- P. Praserthdam and T. Majitnapakul, "Effect of platinum on supported copper catalysts for carbon monoxide removal", Applied Catalysis, 108(1994) 21.

ได้รับการอ้างอิงโดย

- 3.1. W.P. Ping Dow and Ta-Jen Huang. "Yttria-stabilized zirconia supported copper oxide catalyst". Journal of Catalysis. 160 (1996). pp. 171-182.
- 3.2. R.E.R. Colen, M. Kolodziejczyk, B. Delmon and J.H. Block", Kinetic study of CO oxidation on copper modified Pt (111)", Surf. Sci 413(1998) 447
- DL. Trimm, ZI Onzan, "Onboard fuel conversion for hydrogen-fuel-cell-driven vehicles",
 Catal. Rev. 43 (2001) 31.
- S.Srihiranpullop, P. Praserthdam, T. Mongkhonsi. "Deactivation of the metal and acidic functions for Pt, Pt-Sn and Pt-Sn-K using physically mixed catalysts". Korean J. Chem. Eng. 17 (2000). pp. 548-552.

ได้รับการอ้างอิงโดย

- 4.1. SM. Jeong, YC Byun, JH Chae, and WH. Lee. "Coke formation on the surface of alpha-AhO₃ in the catalytic pyrolysis of naphta". Korean J. Chem. Eng. 18(2001). pp. 842-847.
- S. Phatanasri, P. Praserthdam and T. Punsupsawat, "Influence of Fe or Zn loading method over MFI-type zeolite catalysts on toluene methylation over MFI-type zeolite catalysts", Korean J. Chem.Eng. 17 (2000) 414.

- P. Bhumiwat and P. Praserthdam, "Rate of reaction of the fischer-tropch synthesis in the slurry phase on a potassium-promoted iron catalyst"., The Regional Symposium on Petrochemical Technology 1987, Bangkok, 14-17 December 1987.
- S. Tribumrungsuk, U. Panchareon and P. Praserthdam, "Kinetics of methanol conversion to gasoline via vanadosilicate catalyst"., The Regional Symposium on Petrochemical Technology 1987, Bangkok, 14-17 December 1987.
- S. Kunatippapong, C. Phichitkul and P. Praserthdam, "Preparation of nickel catalyst use in steam reforming process"., The Regional Symposium on Petrochemical Technology 1987, Bangkok, 14-17 December 1987.
- W. Tanakulrungsank, C. Phichitkul and P. Praserthdam, "Hydrogenation of rubber Seed Oil".,
 The Regional Symposium on Petrochemical Technology 1987, Bangkok, 14-17 December 1987.
- P. Praserthdam et al., "Preparation of nickel catalyst used in steam reforming process.", The Regional Symposium on Petrochemical Technology 1987, Bangkok, 14-17 December 1987.
- P. Praserthdam, B. Vangmaneerat and S. Daopiset, "Hydrogenation of methyl ricinoleate", 5th APCCHE Congress, Kuala Lumpur, Malaysia, 23-25 July 1990.
- P. Praserthdam, P. Sukawall, and T. Phukrungsri, "Dehydration of ethylalcohol to ether by using zeolite type catalysts", The 1st Thai National Chemical Engineering Conference, Siam Intercontinental Hotel, Bangkok, 17-19 December 1990.
- T. Inui, J. Duangduen, P. Praserthdam, and S. Srivarahakul, "The effect of palladium on activity
 and selectivity of nickel catalyst in hydrogenation of castor Oil", The 1st Thai National Chemical
 Engineering Conference, Siam Intercontinental Hotel, Bangkok, 17-19 December 1990.
- P. Praserthdam and M. Petchsrivdom, "Effect of Preparation on copper catalysts", Regional Symposium on Petrochemical and Environmental Technology 1993, Bangkok, Thailand, 18-20 January 1993.
- P. Praserthdam and M. Phadoongsitthi, "Performance of bimetallic catalysts and their effects on coke formation in dehydrogenation of propane", Regional Symposium on Petrochemical and Environmental Technology 1993, Bangkok, Thailand, 18-20 January 1993.
- P. Praserthdam and S. Prapaitrakool, "The effect of zeolite type catalysts in the alkylation reaction between benzene and ethylene", Regional Symposium on Petrochemical and

- T. Mongkhonsi, H. Thammanonkul, and P. Praserthdam, "Oxidative degydrogenation of propane on V-Mg-O Catalysts", The 6th Thai National Chemical Engineering conference, Kasetsart University, 24-25 October 1996
- P. Praserthdam, T. Mongkhonsi, S. Kunatippapong, B. Jaikaew, N. Lim, W. Yuangsawatdikul, "Determination of high temperature coke deposition on metal active sites of propane dehydrogenation catalysts", Regional Symposium on Chemical Engineering, Johor, Malaysia, 13-15 October, 1997.
- P.L. Silveston, N. Mongkolsiri, P. Praserthdam, "Adsorption study on Cu/ZSM-5 of NO reduction by hydrocarbon using transient technique", Regional Symposium on Chemical Engineering, Johor, Malaysia, 13-15 October, 1997.
- D. Saowapak, T. Mongkhonsi, P. Praserthdam, "Characterisation of carbonaceous compounds deposit on propane dehydrogenation catalyst using FT-IR", Regional Symposium on Chemical Engineering, Johor, Malaysia, 13-15 October, 1997.
- T. Dangsawai, P. Praserthdam, T. Monkhonsi, "Comparative coke Depositions on Pt/ Al₂O₃ and Cu/Na-ZSM-5 catalysts on oxidation reaction", Regional Symposium on Chemical Engineering, Johor, Malaysia, 13-15 October, 1997.
- P. Praserthdam, S. Thongyai and T. Paprutlakoon, "Ethylene polymerization using new modified methylaluminoxane-metallocene catalysts" The 7th Thai National Chemical Engineering Conference, Chiangmai University, 23-25 October 1997.
- 30. สุทธิชัย อัสสะบำรุงรัตน์, ปียะสาร ประเสริฐธรรม, ธราธร มงคลศรี และ ณรงค์ แพ่ลิ้ม, "บทบาทของ Sn และโลหะแอลคาไลต่อการกำจัดโค้กบนไซท์โลหะที่ว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาดี ไฮโครจีเนชันของโพรเพน", The 7th Thai National Chemical Engineering Conference, Chiangmai University, 23-25 October 1997.
- O. Kanokrattana, T. Mongkhonsi and P. Praserthdam, "Oxidative degydrogenation of propane on V-Mg-O catalyst: Effect of pretreatment gas, The 7th Thai National Chemical Engineering Conference, Chiangmai University, 23-25 October 1997.
- T. Mongkhonsi, S. Teratrakoonwichaya, P. Praserthdam, P. Sintarako and N. Kanongchaiyot,
 "Deactivation of V₂O₅/TiO₂ catalyst by SO₂ during the selective catalytic reduction of NO by
 NH₁", The 7th Thai National Chemical Engineering Conference, Chiangmai University, 23-25

- MFI-type zeolite catalysts on toluene methylation", 8th APCCHE Congress, Seoul, Korea, 16-19 August 1999.
- S. Phatanasri, P. Praserthdam, and A. Sripusitto, "Aromatization of light paraffins over metalcontaining MFI-type catalysts" 8th APCCHE Congress, Seoul, Korea, 16-19 August 1999.
- P. Praserthdam and K. Sutthitavil, "Synergistic effect in catalytic hydrogenation on modified supported nickel catalyst by platinum", Regional Symposium on Chemical Engineering 1999, Songkla, Thailand, 22-24 November, 1999.
- S. Goto, S. Assabumrungrat, T. Tagawa and P. Praserthdam, "The effect of direction of hydrogen permeation on the rate through a composite palladium membrane", Regional Symposium on Chemical Engineering 1999, Songkla, Thailand, 22-24 November, 1999.
- R. Leklertsunthorn, P. Pimanmas, T. Mongkhonsi and P. Praserthdam, "Oxidation of C₃H₈, C₃H₆ and CO over V-Mg-O/TiO₂ catalyst", Regional Symposium on Chemical Engineering 1999, Songkla, Thailand, 22-24 November, 1999.
- W. Youngwanishasate, S. Kitikerdkulchai, T. Mongkhonsi and P. Praserthdam, "Oxidation of C₃H₈, C₃H₆ and CO over Co-Mg-O catalyst", Regional Symposium on Chemical Engineering 1999, Songkla, Thailand, 22-24 November, 1999.
- P. Praserthdram, S. Phatanasri, J. Rungsimanop, and P. Kanchanawanichkun "Effect of Pd on the stability improvement of Cu/H-MFI for NO removal under hydrothermal pretreatment conditions" Regional Symposium on Chemical Engineering 2001, Bandung, Indonesia 29-31 October, 2001
- 48. Piyasan Praserthda, Masashi Inoue, Okorn Mekasuvandumrong ,Waraporn Thanakulrangsan, Suphot Phatanasri "Effect of organic solvents on the thermal stability of porous silica-modified alumina powders prepared via one pot solvothermal synthesis" Material Congress 2002 ประเทศ อังกฤษ วันที่ 8-14 April 2002
- P. Praserthdram, S. Phatanasri, J. Rungsimanop, and P. Kanchanawanichkun "Effect of Pd on the stability improvement of Cu/H-MFI for NO removal under hydrothermal pretreatment conditions" Regional Symposium on Chemical Engineering 2001, Bandung, Indonesia 29-31 October, 2001
- 50. Piyasan Praserthdam, Masashi Inoue, Okorn Mekasuvandumrong, Waraporn Thanakulrangsan,

- Praserthdam, P., Chaisuk, C., Kanchanawanichkun, P., "Comparative study of coke deposition on catalysts in reactions with and without oxygen"., (1998) Research on Chemical Intermediates, 24 (5), Pages 605-612. (Impact factor 2006= 0.555)
- D. Tapanee, P. Praserthdam and T. Inui., "Enhancement of activity for NO removal of MFI-Type H-Co-Silicate by high-temperature pretreatment"., Catalysis Letters. 61(1999). Pp. 77-82. (Impact factor 2006=1.772)
- Praserthdam, P., Phatanasri, S., Meksikarin, J., "Activation of acetylene selective hydrogenation catalysts using oxygen containing compounds"., (2000) Catalysis Today, 63 (2-4), Pages 209-213. (Impact factor 2006=2.148)
- Praserthdam, P., Phatanasri, S., Meksikarin, J., "Activation of Pd-Ag catalyst for selective hydrogenation of acetylene via nitrous oxide addition"., (2000) Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 70 (1), Pages 125-131. (Impact factor 2006=0.514)
- Phatanasri, S., Praserthdam, P., Kularbkeaw, S., Panichsam, S., "Isomerization of n-hexane over platinum ion-exchanged zeolite Beta"., (2000) Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 71 (2), Pages 281-287. (Impact factor 2006=0.514)
 Mongkhonsi, T., Pimanmas, P., Praserthdam, P., "Selective oxidation of ethanol and 1-propanol over V-Mg-O/TiO2 catalyst"., (2000) Chemistry Letters, (8), Pages 968-969. (Impact factor 2005=1.734)
- Srihiranpullop, S., Praserthdam, P., Mongkhonsi, T., "Deactivation of the Metal and Acidic Functions for Pt, Pt-Sn and Pt-Sn-K Using Physically Mixed Catalysts"., (2000) Korean Journal of Chemical Engineering, 17 (5), Pages 548-552. (Impact factor 2006=0.808)
- Iwamoto, S., Tanakulrungsank, W., Inoue, M., Kagawa, K., Praserthdam, P., "Synthesis of largesurface area silica-modified titania ultrafine particles by the glycothermal method"., (2000) Journal of Materials Science Letters, 19 (16), Pages 1439-1443. (Impact factor 2006=1.281)
- Goto, S., Assabumrungrat, S., Tagawa, T., Praserthdam, P., "The effect of direction of hydrogen permeation on the rate through a composite palladium membrane"., (2000) Journal of Membrane Science, 175 (1), Pages 19-24. (Impact factor 2006=3.442)
- Phatanasri, S., Praserthdam, P., Punsupsawat, T., "Influence of Fe or Zn Loading Method on Toluene Methylation over MFI-Type Zeolite Catalysts"., (2000) Korean Journal of Chemical Engineering, 17 (4), Pages 414-419. (Impact factor 2006= 0.808)

- 27. 32 (2), Pages 183-186. (Impact factor 2006=0.974)
- Srihiranpullop, S., Praserthdam, P., Mongkhonsi, T., "Cooperative effect of platinum and alumina on catalyst deactivation for dehydrogenation reaction"., (2001) Reaction Kinetics and Catalysis
 Letters, 72 (1-2), Pages 125-131. (Impact factor 2006=0.514)
- Kongwudthiti, S., Praserthdam, P., Inoue, M., Tanakulrungsank, W., "Synthesis of large-surface area silica-modified zirconia by the glycothermal method"., (2002) Journal of Materials Science Letters, 21(18), Pages 1461-1464. (Impact factor 2006=1.281)
- Pramottana, M., Praserthdam, P., Ngamsom, B., "Copper chromite catalyst for the selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol"., (2002) Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers, 33 (5), Pages 477-481. (Impact factor 2006=0.974)
- Chao, C., Pratchayawutthirat, W., Praserthdam, P., Shiono, T., Rempel, G.L., "Copolymerization of ethylene and propylene using silicon tetrachloride-modified silica/MAO with Et[Ind]2ZrCl2 metallocene catalyst"., (2002) Macromolecular Rapid Communications, 23 (12), Pages 672-675. (Impact factor 2006=3.164)
- Praserthdam, P., Kanchanawanichkun, P., "Effect of Pd on the durability improvement of Co/HZSM for NO removal under hydrothermal pretreatment"., (2002) Journal of the Chinese Institute of
 Chemical Engineers, 33 (4), Pages 423-428. (Impact factor 2006=0.974)
- Mongkhonsi, T., Chaiyasit, N., Praserthdam, P., "Selective oxidation of 1-propanol and 2-propanol over supported Co-Mg-O catalysts"., (2002) Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers, 33 (4),Pages 365-372. (Impact factor 2006=0.974)
- Kiatkittipong, W., Assabumrungrat, S., Praserthdam, P., Goto, S., "A pervaporation membrane reactor for liquid phase synthesis of ethyl tert-butyl ether from tert-butyl alcohol and ethanol"., (2002) Journal of Chemical Engineering of Japan, 35 (6), Pages 547-556. (Impact factor 2006=0.594)
- Praserthdam, P., Mongkolsiri, N., Kanchanawanichkun, P., "Effect of crystal size on the durability of Co/HZSM-5 in selective catalytic reduction of NO by methane"., (2002) Catalysis Communications, 3 (5), Pages 191-197. (Impact factor 2006 = 1.878)
- Assabumrungrat, S., Kiatkittipong, W., Sevitoon, N., Praserthdam, P., Goto, S., "Kinetics of liquid phase synthesis of ethyl tert-butyl ether from tert-butyl alcohol and ethanol catalyzed by β-zeolite

- Assabumrungrat, S., Phongpatthanapanich, J., Praserthdam, P., Tagawa, T., Goto, S., "Theoretical study on the synthesis of methyl acetate from methanol and acetic acid in pervaporation membrane reactors: Effect of continuous-flow modes"., (2003) Chemical Engineering Journal, 95 (1), Pages 57-65. (Impact factor 2006=1.594)
- Kumkaew, P., Wu, L., Praserthdam, P., Wanke, S.E., "Rates and product properties of polyethylene produced by copolymerization of 1-hexene and ethylene in the gas phase with (n-BuCp)2ZrCl2 on supports with different pore sizes"., (2003) Polymer, 44 (17), Pages 4791-4803. (Impact factor 2006=2.773)
- Goto, S., Tagawa, T., Assabumrungrat, S., Praserthdam, P., "Simulation of membrane microreactor for fuel cell with methane feed", (2003) Catalysis Today, 82 (1-4), Pages 223-232. (Impact factor 2006=2.148)
- Mekasuwandumrong, O., Silveston, P.L., Praserthdam, P., Inoue, M., Pavarajarn, V.,
 Tanakulrungsank, W., "Synthesis of thermally stable micro spherical χ-alumina by thermal decomposition of aluminum isopropoxide in mineral oil"., (2003) Inorganic Chemistry
 Communication, 6 (7), Pages 930-934. (Impact factor 2005=1.826)
- Isarangura Na Ayuthaya, S., Mongkolsiri, N., Praserthdam, P., Silveston, P.L., "Carbon deposits
 effects on the selective catalytic reduction of NO over zeolites using temperature programmed
 oxidation technique"., (2003) Applied Catalysis B: Environmental, 43 (1), Pages 1-12. (Impact
 factor 2006= 3.942)
- Tagawa, T., Kuroyanagi, K., Goto, S., Assabumrungrat, S., Praserthdam, P., "Selective oxidation of methane in an SOFC-type reactor: Effect of applied potential"., (2003) Chemical Engineering Journal, 93 (1), Pages 3-9. (Impact factor 2006=1.594)
- Kongwudthiti, S., Praserthdam, P., Tanakulrungsank, W., Inoue, M., "The influence of Si-O-Zr bonds on the crystal-growth inhibition of zirconia prepared by the glycothermal method"., (2003) Journal of Materials Processing Technology, 136 (1-3), Pages 186-189. (Impact factor 2006=0.615)
- Assabumrungrat, S., Kiatkittipong, W., Praserthdam, P., Goto, S., "Simulation of pervaporation membrane reactors for liquid phase synthesis of ethyl tert-butyl ether from tert-butyl alcohol and ethanol"., (2003) Catalysis Today, 79-80, Pages 249-257. (Impact factor 2006=2.148)
- Kachasakul, P., Assabumrungrat, S., Praserthdam, P., Pancharoen, U., "Extractive reaction for epoxidation of cyclohexene to cyclohexene oxide using dioxirane in ketone/oxone® system".,
 (2003) Chemical Engineering Journal, 92 (1-3), Pages 131-139. (Impact factor 2006=1.594)

- Assabumrungrat, S., Wongwattanasate, D., Pavarajarn, V., Praserthdam, P., Arpornwichanop, A.,
 Goto, S., "Production of ethyl tert-butyl ether from tert-butyl alcohol and ethanol catalyzed by β-zeolite in reactive distillation"., (2004) Korean Journal of Chemical Engineering, 21 (6), Pages 1139-1146 (Impact factor 2006= 0.808)
- Praserthdam, P., Isarangura Na Ayutthaya, S., "Roles of NO and O2 on coke deposition and removal over Cu-ZSM-5"., (2004) Catalysis Today, 97 (2-3 SPEC. ISS.), Pages 137-143. (Impact factor 2006=2.148)
- Kiattisirikul, N., Chaisuk, C., Praserthdam, P., "Nature of the surface species on Ag/Al2O3 catalyst in SCR of NO by propene under lean-burn condition through temperature programmed technique".,
 (2004) Catalysis Today, 97 (2-3 SPEC. ISS.), Pages 129-135. Cited 1 time. (Impact factor 2006=2.148)
- Panpranot, J., Pattamakomsan, K., Goodwin Jr., J.G., Praserthdam, P., "A comparative study of Pd/SiO2 and Pd/MCM-41 catalysts in liquid-phase hydrogenation".,(2004) Catalysis
 Communications, 5 (10), Pages 583-590. (Impact factor 2006 = 1.878)
- Srihiranpullop, S., Praserthdam, P., "A new approach of coke characterization on metal and support for Pt/Al 2O3 by combination of Al2O3 and Pt/SiO2"., (2004) Catalysis Today, 93-95, Pages 723-727. (Impact factor 2006=2.148)
- Panpranot, J., Pattamakomsan, K., Praserthdam, P., Goodwin Jr., J.G., "Impact of the silica support structure on liquid-phase hydrogenation on Pd catalysts"., (2004) Industrial and Engineering Chemistry Research, 43 (19), Pages 6014-6020. (Impact factor 2006= 1.518)
- Lamb, R.N., Ngamsom, B., Trimm, D.L., Gong, B., Silveston, P.L., Praserthdam, P., "Surface characterisation of Pd-Ag/Al2O3 catalysts for acetylene hydrogenation using an improved XPS procedure"., (2004) Applied Catalysis A: General, 268 (1-2), Pages 43-50. (Impact factor 2006 = 2.630)
- Jongsomjit, B., Praserthdam, P., Kaewkrajang, P., "A comparative study on supporting effect during copolymerization of ethylene/1-olefins with silica-supported zirconocene/MAO catalyst".,
 (2004) Materials Chemistry and Physics, 86 (2-3), Pages 243-246. (Impact factor 2006 = 1.657)

- Panpranot, J., Taochaiyaphum, N., Praserthdam, P., "Effect of Si addition on the properties of nanocrystalline ZrO 2-supported cobalt catalysts"., (2005) Reaction Kinetics and Catalysis
 Letters, 87 (1), Pages 185-190. (Impact factor 2006=0.514)
- Jongsomjit, B., Phoowakeereewiwat, S., Thongyai, S., Shiono, T., Praserthdam, P., "Impact of diene addition on properties for ethylene-propylene copolymerization with rac Et[Ind] 2ZrCl2/MAO catalyst"., (2005) Materials Letters, 59 (28), Pages 3771-3774. (Impact factor 2006= 1.353)
- Jongsomjit, B., Ngamposri, S., Praserthdam, P., "Application of silica/titania mixed oxide-supported zirconocene catalyst for synthesis of linear low-density polyethylene"., (2005) Industrial and Engineering Chemistry Research, 44 (24), Pages 9059-9063. (Impact factor 2006= 1.518)
- Kiatkittipong, W., Goto, S., Tagawa, T., Assabumrungrat, S., Praserthdam, P., "Simulation of oxidative coupling of methane in solid oxide fuel cell type reactor for C2 hydrocarbon and electricity Co-generation"., (2005) Journal of Chemical Engineering of Japan, 38 (10), Pages 841-848. (Impact factor 2006=0.594)
- Jongsomjit, B., Wongsalee, T., Praserthdam, P., "Characteristics and catalytic properties of Co/TiO2 for various rutile: Anatase ratios"., (2005) Catalysis Communications, 6 (11), Pages 705-710. (Impact factor 2006 = 1.878)
- Panpranot, J., Toophorm, U., Praserthdam, P., "Effect of particle size on the hydrothermal stability and catalytic activity of polycrystalline beta zeolite"., (2005) Journal of Porous Materials, 12
 (4), Pages 293-299. (Impact factor 2006 = 0.742)
- Panpranot, J., Tangjitwattakorn, O., Praserthdam, P., Goodwin Jr., J.G., "Effects of Pd precursors on the catalytic activity and deactivation of silica-supported Pd catalysts in liquid phase hydrogenation"., (2005) Applied Catalysis A: General, 292 (1-2), Pages 322-327. (Impact factor 2006 = 2.630)
- Assabumrungrat, S., Sangtongkitcharoen, W., Laosiripojana, N., Arpornwichanop, A., Charojrochkul, S., Praserthdam, P., "Effects of electrolyte type and flow pattern on performance of methanol-fuelled solid oxide fuel cells"., (2005) Journal of Power Sources, 148 (1-2), Pages 18-23. (Impact factor 2006 = 3.521)
- Soisuwan, P., Chambers, D.C., Trimm, D.L., Mekasuwandumrong, O., Panpranot, J., Praserthdam,
 P., "Characteristics and catalytic properties of alumina-zirconia mixed oxides prepared by a modified pechini method"., (2005) Catalysis Letters, 103 (1-2), Pages 63-68.) (Impact factor 2006=1.772)
- Panpranot, J., Nakkararuang, L., Ngamsom, B., Praserthdam, P., "Synthesis, characterization, and catalytic properties of Pd and Pd-Ag catalysts supported on nanocrystalline TiO2 prepared by the

- 100. Jongsomjit, B., Ngamposri, S., Praserthdam, P., "Catalytic activity during copolymerization of ethylene and 1-hexene via mixed TiO2/SiO2-supported MAO with rac-Et[Ind] 2ZrCl2 metallocene catalyst"., (2005) Molecules, 10 (3), Pages 603-609. (Impact factor 2006 = 0.841)
- 101. Sangtongkitcharoen, W., Assabumrungrat, S., Pavarajarn, V., Laosiripojana, N., Praserthdam, P., "Comparison of carbon formation boundary in different modes of solid oxide fuel cells fueled by methane"., (2005) Journal of Power Sources, 142 (1-2), Pages 75-80. (Impact factor 2006 = 3.521)
- 102. Jongsomjit, B., Sakdamnuson, C., Praserthdam, P., "Dependence of crystalline phases in titania on catalytic properties during CO hydrogenation of Co/TiO2 catalysts"., (2005) Materials Chemistry and Physics, 89 (2-3), Pages 395-401. (Impact factor 2006 = 1.657)
- Kiatkittipong, W., Tagawa, T., Goto, S., Assabumrungrat, S., Praserthdam, P., "Oxygen transport through LSM/YSZ/LaAlO system for use of fuel cell type reactor"., (2005) Chemical Engineering Journal, 106 (1), Pages 35-42. (Impact factor 2006= 1.594)
- 104. Assabumrungrat, S., Laosiripojana, N., Pavarajarn, V., Sangtongkitcharoen, W., Tangjitmatee, A., Praserthdam, P., "Thermodynamic analysis of carbon formation in a solid oxide fuel cell with a direct internal reformer fuelled by methanol"., (2005) Journal of Power Sources, 139 (1-2), Pages 55-60. (Impact factor 2006 = 3.521)
- Praserthdam, P., Chaisuk, C., Kongsuebchart, W., Thongyai, S., Ayudhya, S.K.N., "New concepts in material and energy utilization"., (2005) Korean Journal of Chemical Engineering, 22 (1), Pages 115-120. (Impact factor 2006= 0.808)
- 106. Payakgul, W., Mekasuwandumrong, O., Pavarajam, V., Praserthdam, P., "Effects of reaction medium on the synthesis of TiO2 nanocrystals by thermal decomposition of titanium (IV) n-butoxide"., (2005) Ceramics International, 31 (3), Pages 391-397. (Impact factor 2006= 1.128)
- 107. Panpranot, J., Phandinthong, K., Praserthdam, P., Hasegawa, M., Fujita, S.-i., Arai, M. "A comparative study of liquid-phase hydrogenation on Pd/SiO2 in organic solvents and under pressurized carbon dioxide: Activity change and metal leaching/sintering" Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 253 (1-2), pp. 20-24 (2006) (Impact factor 2006=2.511)
- 108. Suriye, K., Praserthdam, P. "Effect of the calcine condition on surface structure of titania nanocrystal photocatalyst" Studies in Surface Science and Catalysis 159, pp. 717-720 (Impact factor 2005 = 0.307)

- Joongjai Panpranot, Nuttakarn Taochaiyaphum, and Piyasan Praserthdam "Effect of Si Addition on the Properties of Nanocrystalline ZrO₂-Supported Cobalt Catalysts" Reaction Kinetics and Catalysis Letters 87 (2006) 185-190. (Impact factor 2006=0.514)
- 119. Patta Soisuwan, Joongjai Panpranot, David L. Trimm and Piyasan Praserthdam "A Study of Alumina-Zirconia Mixed Oxides Prepared by the Modified Pechini Method as Co Catalyst Supports in CO Hydrogenation" Applied Catalysis A. General 303 (2006) 268-272. (Impact factor 2006 = 2.630)
- 120. Patta Soisuwan, Piyasan Praserthdam, Joongjai Panpranot, and David L. Trimm "Effects of Si- and Y-Modified Nanocrystalline Zirconia on the Properties of Co/ZrO₂ Catalysts" Catalysis Communications 7 (2006) 761-767 (Impact factor 2006 = 1.878)
- 121. Bunjerd Jongsomjit, Chitlada Sakdamnuson, Joongjai Panpranot, and Piyasan Praserthdam "Roles of ruthenium on reduction behaviors of ruthenium-promoted cobalt/titania Fischer-Tropsch catalyst", Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 88 (2006), 65-71 (Impact factor 2006=0.514)
- 122. Bunjerd Jongsomjit, Tipnapa Wongsalee, and Piyasan Praserthdam "Elucidation of reduction behaviors for Co/TiO₂ catalysts with various rutile/anatase ratios", Studies in Surface Science and Catalysis, 159 (2006), 285-288. (Impact factor 2005 = 0.307)
- Kongsuebchart, W., Praserthdam, P., Panpranot, J., Sirisuk, A., "Effect of crystallite size on the surface defect of nano-TiO2 prepared via solvothermal synthesis" Journal of Crystal Growth 297 (1), pp. 234-238 (2006) (Impact factor 2006=1.809)
- 124. Intaragamjon, N., Shiono, T., Praserthdam, P. "A comparative study ethylene/1-hexene copolymerization with [t-BuNSiMe 2Flu]TiMe2 catalyst via various activators" Studies in Surface Science and Catalysis 159, pp. 841-844 (2006) (Impact factor 2005 = 0.307)
- 125. Intaragamjon, N., Shiono, T., Jongsomjit, B., Praserthdam, P. "Elucidation of solvent effects on the catalytic behaviors for [t-BuNSiMe2Flu]TiMe2 complex during ethylene/1-hexene copolymerization" Catalysis Communications 7 (9), pp. 721-727 (2006) (Impact factor 2006 = 1.878)
- 126. Wonglert, C., Thongyai, S., <u>Praserthdam, P.</u> "Effect of aging on synthesis of graft copolymer of EPDM and styrene (EPDM-g-PS)" Journal of Applied Polymer Science 102 (5), pp. 4809-4813 (2006) (Impact factor 2006 = 1.306)

- 136. Jongsomjit, B., Panpranot, J., Praserthdam, P. "Effect of nanoscale SiO2 and ZrO2 as the fillers on the microstructure of LLDPE nanocomposites synthesized via in situ polymerization with zirconocene" Materials Letters 61 (6), pp. 1376-1379 (2007) (Impact factor 2005 = 1.353)
- 137. Khaodee, W., Jongsomjit, B., Assabumrungrat, S., Praserthdam, P., Goto, S. "Investigation of isosynthesis via CO hydrogenation over ZrO2 and CeO2 catalysts: Effects of crystallite size, phase composition and acid-base sites" Catalysis Communications 8 (3), pp. 548-556 (2007) (Impact factor 2006 = 1.878)
- 138. Suriye, K., Praserthdam, P., Jongsomjit, B. "Control of Ti3+surface defect on TiO2 nanocrystal using various calcination atmospheres as the first step for surface defect creation and its application in photocatalysis" Applied Surface Science 253 (8), pp. 3849-3855 (2007) (Impact factor 2006 = 1.436)
- 139. Chaichana, E., Jongsomjit, B., Praserthdam, P. "Effect of nano-SiO2 particle size on the formation of LLDPE/SiO2 nanocomposite synthesized via the in situ polymerization with metallocene catalyst" Chemical Engineering Science 62 (3), pp. 899-905 (2007) (Impact factor 2006–1.594)
- 140. Pipatpratanporn, P., Jongsomjit, B., Praserthdam, P. "Impact of process variables on properties of polypropylene derived from the supported ziegler-natta and metallocene catalysts" Iranian Polymer Journal (English Edition) 16 (2), pp. 123-131 (2007) (Impact factor 2006- 0.386)
- 141. Panpranot, J., Phandinthong, K., Sirikajorn, T., Arai, M., Praserthdam, P. "Impact of palladium silicide formation on the catalytic properties of Pd/SiO2 catalysts in liquid-phase semihydrogenation of phenylacetylene" Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 261 (1), pp. 29-35 (2007) (Impact factor 2006-2.511)
- Promaros, E., Assabumrungrat, S., Laosiripojana, N., Praserthdam, P., Tagawa, T., Goto, S. "Carbon dioxide reforming of methane under periodic operation" Korean Journal of Chemical Engineering 24
 (1), pp. 44-50 (2007) (Impact factor 2006-0.808)
- 143. Suriye, K., Praserthdam, P. "Effect of the calcine condition on surface structure of titania nanocrystal photocatalyst" Studies in Surface Science and Catalysis, 159 pp, 711-720. (2006) (Impact factor 2005 = 0.307)
- 144. Jantana Wiwattanapongpan, Okorn Mekasuwandumrong, Choowong Chaisuk and Piyasan Praserthdam "Effect of dopants on the properties of metal-doped zirconia prepared by the glycothermal methodEffect of dopants on the properties of metal-doped zirconia prepared by the glycothermal method" Ceramics International, 33 pp.1469-1473. (2007) (Impact factor 2006–1.128)

- 154. Panpranot, J., Aungkapipattanachai, S., Sangvanich, T., Boonyaporn, P., Praserthdam, P. "Effect of N2O pretreatment on fresh and regenerated Pd-Ag/Q-Al2O3 catalysts during selective hydrogenation of acetylene." Reaction Kinetics and Catalysis Letters 91 (2), pp. 195-202 (2007) (Impact factor 2006-1.772)
- 155. Jongsomjit, B., Ngamposri, S., Praserthdam, P. "Observation of bimodal polyethylene derived from TiO2-supported zirconocene/MAO catalyst during polymerization of ethylene and ethylene/1hexene." Catalysis Letters 117 (3-4), pp. 177-181 (2007) (Impact factor 2006=1.772)
- Pothirat, T., Jongsomjit, B., Praserthdam, P. "A comparative study of SiO2- and ZrO2-supported zirconocene/MAO catalysts on ethylene/1-olefin copolymerization." Catalysis Communications 9
 (6), pp. 1426-1431 (2008) (Impact factor 2006 = 1.878)
- Bunchongturakarn, S., Jongsomjit, B., Praserthdam, P. "Impact of bimodal pore MCM-41-supported zirconocene/dMMAO catalyst on copolymerization of ethylene/1-octene." Catalysis Communications 9 (5), pp. 789-795 (2008) (Impact factor 2006 = 1.878)
- Meephoka, C., Chaisuk, C., Sampampiboon, P., Praserthdam, P. "Effect of phase composition between nano γ- and χ-Al2O3 on Pt/Al2O3 catalyst in CO oxidation." Catalysis Communications 9
 (4), pp. 546-550 (2008) (Impact factor 2006 = 1.878)
- Desharun, C., Jongsomjit, B., Praserthdam, P. "Study of LLDPE/alumina nanocomposites synthesized by in situ polymerization with zirconocene/d-MMAO catalyst." Catalysis Communications 9 (4), pp. 522-528 (2008) (Impact factor 2006 – 1.878)
- Pothirat, T., Jongsomjit, B., Praserthdam, P. "Effect of Zr-modified SiO2-supported metallocene/MAO catalyst on copolymerization of ethylene/1-octene." Catalysis Letters 121 (3-4), pp. 266-273 (2008) (Impact factor 2006=1.772)
- 161. Wongwaranon, N., Mekasuwandumrong, O., Praserthdam, P., Panpranot, J. "Performance of Pd catalysts supported on nanocrystalline Q-Al2O3 and Ni-modified Q-Al2O3 in selective hydrogenation of acetylene." Catalysis Today 131 (1-4),pp. 553-558 (2008)(Impact factor 2006–2.148)
- 162. Worayingyong, A., Kangvansura, P., Ausadasuk, S., Praserthdam, P. "The effect of preparation: Pechini and Schiff base methods, on adsorbed oxygen of LaCoO3 perovskite oxidation catalysts." Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 315 (1-3), pp. 217-225 (2008) (Impact factor 2006= 1.611) Mekasuwandumrong, O., Tantichuwet, P., Chaisuk, C., Praserthdam, P. "Impact of concentration and Si doping on the properties and phase transformation behavior of nanocrystalline

- 171 Kiatkittipong, W., Thipsunet, P., Goto, S., Chaisuk, C., Praserthdam, P., Assabumrungrat, S.
 "Simultaneous enhancement of ethanol supplement in gasoline and its quality improvement" (2008)
 Fuel Processing Technology 89 (12), pp. 1365-1370 (mpact Factor 2006 = 1.883)
- 172. Muangmaithong, K., Praserthdam, P., Thongyai, S., Wacharawichanant, S. "Morphology and mechanical properties of catalytic coke/polypropylene composites" (2008) *Journal of Applied Polymer Science* 110 (4), pp. 2071-2077 (Impact Factor 2006= 1.306)
- 173. Mekasuwandumrong, O., Wongwaranon, N., Panpranot, J., Praserthdam, P. "Effect of Ni-modified Q-Al2O3 prepared by sol-gel and solvothermal methods on the characteristics and catalytic properties of Pd/Q-Al2O3 catalysts" (2008) Materials Chemistry and Physics 111 (2-3), pp. 431-437 (Impact Factor 2006 = 1.871)
- 174. Srijumnong, S., Suttipitakwong, P., Jongsomjit, B., Praserthdam, P. "Effect of supports and solvents on ethylene polymerization with titanium complex consisting of phenoxy-imine ligands/dMMAO catalytic system" (2008) *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 294 (1-2), pp. 1-7 (Impact Factor: 2.707)
- 175. Komhom, S., Mekasuwandumrong, O., Praserthdam, P., Panpranot, J. "Improvement of Pd/Al2O3 catalyst performance in selective acetylene hydrogenation using mixed phases Al2O3 support" (2008) Catalysis Communications 10 (1), pp. 86-91 (Impact Factor 2006= 2.394)
- 176. Burakorn, T., Panpranot, J., Mekasuwandumrong, O., Chaisuk, C., Praserthdam, P., Jongsomjit, B. "Characterization of cobalt dispersed on the mixed nanoscale alumina and zirconia supports" (2008) Journal of Materials Processing Technology 206 (1-3), pp. 352-358 (Impact Factor 2006 = 0.816)
- 177. Tanarungsun, G., Kiatkittipong, W., Praserthdam, P., Yamada, H., Tagawa, T., Assabumrungrat, S.
 "Ternary metal oxide catalysts for selective oxidation of benzene to phenol" (2008) Journal of
 Industrial and Engineering Chemistry 14 (5), pp. 596-601 (Impact Factor 2006 = 1.570)
- 178. Tangjituabun, K., Kim, S.Y., Hiraoka, Y., Taniike, T., Terano, M., Jongsomjit, B., Praserthdam, P. "Poisoning of active sites on ziegler-natta catalyst for propylene polymerization" (20008) Chinese Journal of Polymer Science (English Edition) 26 (5), pp. 547-552 (Impact factor 2006= 3.405)

- 188. Tangjituabun, K., Yull Kim, S., Hiraoka, Y., Taniike, T., Terano, M., Jongsomjit, B., Praserthdam, P. "Effects of various poisoning compounds on the activity and stereospecificity of heterogeneous Ziegler-Natta catalyst" (2008) Science and Technology of Advanced Materials 9 (2), art. no. 024402 (Impact Factor 2006= 1.270)
- 190. Wongwaranon, N., Mekasuwandumrong, O., Praserthdam, P., Panpranot, J. "Performance of Pd catalysts supported on nanocrystalline Q-Al2O3 and Ni-modified Q-Al2O3 in selective hydrogenation of acetylene" (2008) Catalysis Today 131 (1-4), pp. 553-558.
- 191. Komhom, S., Praserthdam, P., Mekasuwandumrong, O., Panpranot, J. "Effects of the support crystallite size and the reduction temperature on the properties of Pd/Q-Al2O3 catalysts in selective acetylene hydrogenation" (2008) Reaction Kinetics and Catalysis Letters 94 (2), pp. 233-241
- 192. Kraiwattanawong, K., Kitchaiya, P., Neramittagapong, A., Praserthdam, P., Tamon, H. "Improvement of mesopore structure of resorcinol and formaldehyde carbon cryogels by acid solution" (2008) Advanced Materials Research 55-57, pp. 529-532
- 193. Phoowakeereewiwat, S., Jongsomjit, B., Praserthdam, P. "Investigation of diene addition on ethylenepropylene (EP) copolymerization with a zirconocene catalyst: Effects of diene types and E/P ratios" (2009) Journal of Materials Processing Technology 209 (1), pp. 520-524 (Impact Factor 2007= 0.816)
- 194. Arpornwichanop, A., Koomsup, K., Kiatkittipong, W., Praserthdam, P., Assabumrungrat, S. "Production of n-butyl acetate from dilute acetic acid and n-butanol using different reactive distillation systems: Economic analysis" (2009) Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 40 (1), pp. 21-28
- 195. Chatpaisalsakul, W., Mekasuwandumrong, O., Panpranot, J., Satayaprasert, C., Praserthdam, P.
 "Impact of quenching process on the surface defect of titanium dioxide for hydrogen production from photocatalytic decomposition of water" (2009) Journal of Industrial and Engineering Chemistry 15
 (1), pp. 77-81 (Impact Factor 2007= 1.570)
- 196. Khaodee, W., Tangchupong, N., Jongsomjit, B., Praserthdam, P., Assabumrungrat, S. "A study on isosynthesis via CO hydrogenation over ZrO2-CeO2 mixed oxide catalysts" (2009) Catalysis Communications 10 (5), pp. 494-501 (Impact Factor 2007= 2.394)

- 206. Sangkhum, T., Mekasuwandumrong, O., Praserthdam, P., Panpranot, J. "Effect of Fe-modified Q-Al2O3 on the properties of Pd/Q-Al2O3 catalysts in selective acetylene hydrogenation" (2009)
 Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 97(1) pp.115-123
- 207. Sataporn Komhom[†], Okorn Mekasuwandumrong[‡], Joongjai Panpranot*[†] and Piyasan Praserthdam "Influence of Preparation Method on the Nanocrystalline Porosity of alpha-Al2O3 and the Catalytic Properties of Pd/alpha-Al2O3 in Selective Acetylene Hydrogenation INDUSTRIAL & ENGINEERING CHEMISTRY RESEARCH Volume: 48 Issue: 13 DOI: 10.1021/ie801784f Published: JUL 1 2009
- 208. Sae-Ma, N., Praserthdam, P., Panpranot, J., Chaemchuen, S., Dokjamp, S., Suriye, K., Rempel, G.L. "Color improvment of C 9 hydrocarbon resin by hydrogenation over 2% PD/γ-alumina catalyst: Effect of degree of aromatic rings hydrogenation" (2010) Journal of Applied Polymer Science 117 (5), pp. 2862-2869
- 209. Srisuwan, S., Thongyai, S., Praserthdam, P. "Synthesis and characterization of low-dielectric photosensitive polyimide/silica hybrid materials" (2010) Journal of Applied Polymer Science 117 (4), pp. 2422-2427
- 210. Tanarungsun, G., Yamada, H., Tagawa, T., Kiatkittipong, W., Praserthdam, P., Assabumrungrat, S. "A reaction-extraction-regeneration system for highly selective oxidation of benzene to phenol" (2010)
 Chemical Engineering Communications 197 (8), pp. 1140-1151
- 211. Wongmaneenil, P., Jongsomjit, B., Praserthdam, P. "Study on Solvent/Alkoxide Molar Ratios on Synthesis Zirconia Nanoparticles for Tungstated Zirconia Catalysts Over Esterification" (2010) Catalysis Letters, pp. 1-8 Article in Press
- 212. Ngaosuwan, K., Mo, X., Goodwin Jr., J.G., Praserthdam, P. "Effect of solvent on hydrolysis and transesterification reactions on tungstated zirconia" (2010) Applied Catalysis A: General 380 (1-2), pp. 82-86
- 213. Khaodee, W., Tangchupong, N., Jongsomjit, B., Laosiripojana, N., Praserthdam, P., Assabumrungrat, S. Romyen, N., Thongyai, S., Praserthdam, P. "Surfactant-dispersed carbon black in polyimide nanocomposites: Spectroscopic monitoring of the dispersion state in the polymer matrix" (2010)

 Journal of Applied Polymer Science 115 (3), pp. 1622-1629

- 223. Somboonsub, B., Invernale, M.A., Thongyai, S., Praserthdam, P., Scola, D.A., Sotzing, G.A. "Preparation of the thermally stable conducting polymer PEDOT – Sulfonated poly(imide)" (2010) Polymer 51 (6), pp. 1231-1236
- 224. Chaichana, E., Khaubunsongserm, S., Praserthdam, P., Jongsomjit, B. "Ethylene-hexene copolymer derived from [t-butylfluorenylsilyl-amido] dimethyl titanium complex" (2010) Express Polymer Letters 4 (2), pp. 94-100
- 225. Pattamakomsan, K., Suriye, K., Dokjampa, S., Mongkolsiri, N., Praserthdam, P., Panpranot, J. "Effect of mixed Al2O3 structure between θ- and Q-Al2O3 on the properties of Pd/Al2O3 in the selective hydrogenation of 1,3-butadiene" (2010) Catalysis Communications 11 (5), pp. 311-316
- 226. Tangchupong, N., Khaodee, W., Jongsomjit, B., Laosiripojana, N., Praserthdam, P., Assabumrungrat, S. "Effect of calcination temperature on characteristics of sulfated zirconia and its application as catalyst for isosynthesis" (2010) Fuel Processing Technology 91 (1), pp. 121

สิทธิบัตร

- สิทธิบัตรสหรัฐอเมริกา เลขที่ 5,849,662 December 15, 1998 เรื่อง "Catalyst comprising of element from group 1B and V111B activated by oxygen and/or oxygen containing compound".
- 2. ขึ่นขอสิทธิบัตรประเทศไทย เรื่อง กรรมวิธีการฟื้นฟูสภาพแคตาไลติคคอนเวอร์เตอร์ที่ใช้ งานแล้ว

NAME: Dr. Bunjerd Jongsomjit

TITLE: Associate Professor

UNIVERSITY ADDRESS: Department of Chemical Engineering

Faculty of Engineering Chulalongkorn University Bangkok 10330, Thailand

Email: bunjerd.j@chula.ac.th

HOME ADDRESS: 2/57 Moo 5

Tamakham, Meung

Kanchanaburi 71000, Thailand

DATE OF BIRTH: August 9, 1967

PLACE OF BIRTH: Nongkhay, Thailand

EDUCATION: Ph.D. in Chemical Engineering

(University of Pittsburgh, USA 2002)

M.S. in Chemical Engineering

(Colorado School of Mines, USA 1998)

B.S. in Chemistry with 2nd class honors (Kasetsart University, Thailand 1990)

FIELDS OF SPECIALIZATION: Heterogeneous Catalysis, Kinetics, Adsorption, Catalyst Characterization, Steady-State Isotopic Transient Kinetic Analysis (SSITKA), Catalyst Deactivation, CO Hydrogenation, Natural Gas Conversion, and Advanced Catalysts for Olefin Polymerization.

EXPERIENCE:

2002-present: Lecturer and Researcher, Department of Chemical Engineering,

Chulalongkorn University, Bangkok, Thailand

1999-2002: Graduate Student (Ph.D.), Department of Chemical Engineering,

University of Pittsburgh, PA, USA.

1996-1999: Graduate Student (M.S.), Department of Chemical Engineering, Colorado

School of Mines, Golden, CO, USA.

1990-1996: QA Manager at Thai Wanaphan Co. Ltd. (Siam Cement Group)

MEMBERSHIPS:

North American Catalysis Society and Southeastern Catalysis Society

RESEARCH TRAINING:

Aug. 1 to Dec. 31, 2003 Research training on "Supported metallocene catalysts

for living polymerization of propene" at Tokyo Institute

of Technology, Tokyo, Japan

Jan. 19-30, 2004 Visiting Nanoscience & Nanotechnology Research Centers

in European Countries such as Italy, England, Netherlands,

Germany and Switzerland

Mar. 15 to May 31, 2005 Research training on "In situ polymerization via nano-

particles-supported metallocene catalysts: a promising way

for making polymer nanocomposites" at Hiroshima University, Higashi-Hiroshima, Hiroshima, Japan

OTHER PROFESIONAL ACTIVITIES;

As invited reviewer for international journals,

The American Chemical Society:

Journal of Physical Chemistry (5)

Industrial & Engineering Chemistry Research (4)

Chemical Reviews (1)

Elsevier:

Applied Catalysis A: General (2)

Catalysis Communications (11)

Materials Chemistry and Physics (2)

European Polymer Journal (1)

Chemical Engineering Journal (1)

Polymer (1)

Journal of Alloys and Compounds (2)

International Journal of Hydrogen Energy (1)

Inorganic Chemistry Communications (1)

Springer:

Catalysis Letters (3)

Polymer Bulletin (3)

Willey:

Journal of Applied Polymer Science (10) Macromolecular Reaction Engineering (1)

Others:

Polymers & Polymer Composites (1) Iranian Polymer Journal (3) Journal of Industrial & Engineering Chemistry (2)

Editorial Board for the "Open Catalysis Journal"

AWARDS:

From 1996 to 2002	Government of Thailand Scholarship for Pursuing a Doctoral Degree (Chemical Engineering) in U.S.A.
At 2002	KOKES student award at 17 th North American Catalysis Conference, Toronto, Canada 2002
At 2005	Receive the Outstanding Research Award of the Year 2004 (Golden Jubilee) from the Chulalongkorn University
At 2006	Receive the Excellence Research Award of the Year 2005 (Golden Jubilee) from the Chulalongkorn University
At 2007	As thesis advisor for outstanding master degree thesis of Miss Tipnapa Wongsalee of the year 2006 (Golden Jubilee) From Chulalongkorn University
At 2007	Receive the TRF-CHE Outstanding New Researcher Award
At 2008	As thesis advisor for outstanding master degree thesis of Miss Chanintorn Ketloy of the year 2007 (Golden Jubilee) From Chulalongkorn University
At 2010	Receive the Excellence Research Award of the Year 2009 (Golden Jubilee) from the Chulalongkorn University
At 2011	Receive the Outstanding Researcher Award of the Year 2010 (Golden Jubilee) from the Chulalongkorn University

RESEARCH GRANTS:

From 2003 to 2004	Grant for Development of New Faculty Staff (Golden Jubilee), Chulalongkorn University (1st phase)
At 2003	Research Training Fellowship from Thailand-Japan Technology Transfer (TJTTP-JBIC) at Tokyo Institute of Technology, Japan
From 2003 to 2005	Grant for Development of New Researcher from the Thailand Research Fund (TRF) (1st Phase)
From 2004 to 2005	Grant for Development of New Faculty Staff (Golden Jubilee), Chulalongkorn University (2 nd Phase)
From 2004 to 2005	Grant from the National Research Council of Thailand, (NRCT) (1st Phase)
At 2005	Research Training Fellowship from Thailand-Japan Technology Transfer (TJTTP-JBIC) at Hiroshima University, Japan
From 2005 to 2006	Grant from the National Research Council of Thailand, (NRCT) (2 nd Phase)
From 2005 to 2006	Grant for Development of New Researcher from the National Science and Technology Development Agency (NSTDA)
From 2005 to 2007	Grant for Development of New Researcher from the Thailand Research Fund (TRF) (2 nd Phase)
From 2007 to 2010	Grant for Development of Junior Researcher from the Thailand Research Fund (TRF)
From 2007 to 2009	Grant from the National Research Council of Thailand, (NRCT)
From 2009 to 2012	Grant for STAR-TRF from the Thailand Research Fund (TRF)

INTERNATIONAL PUBLICATIONS: (78 papers)

[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-2009) = 5.288.

- [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-2009) = 3.526.
- [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-2009) = 5.288.
- [4] "A Comparative Study of Ethylene/α-Olefin Copolymerization with Silane-Modified Silica-Supported MAO using Zirconocene Catalysts", Catalysis Letters <u>94</u> (2004) 205-208, [Bunjerd Jongsomjit*, Paninee Kaewkrajang, Sieghard E. Wanke, and Piyasan Praserthdam]. Impact Factor (ISI-2009) = 2.021.
- [5] "Co-Support Compound Formation in Titania-Supported Cobalt Catalysts", Catalysis Letters 94 (2004) 209-215, [Bunjerd Jongsomjit*, Chitlada Sakdamnuson, James G. Goodwin, Jr., and Piyasan Praserthdam]. Impact Factor (ISI-2009) = 2.021.
- [6] "A Comparative Study of Supporting Effect during Copolymeization of Ethylene/1-Olefins with Silica-Supported Zirconocene/MAO catalyst", Materials Chemistry and Physics 86 (2004) 243-246, [Bunjerd Jongsomjit*, Piyasan Praserthdam, and Paninee Kaewkrajang]. Impact Factor (ISI-2009) = 2.015.
- [7] "Effect of silane-modified silica/MAO-supported Et[Ind]₂ZrCl₂ metallocene catalyst on copolymerization of ethylene", European Polymer Journal 40 (2004) 2813-2817, [Bunjerd Jongsomjit, Paninee Kaewkrajang, and Piyasan Praserthdam*]. Impact Factor (ISI-2009) = 2.310.
- [8] "Supporting effects of silica-supported methylaluminoxane (MAO) with zirconocene catalyst on ethylene/1-olefin copolymerization behaviors for linear low-density polyethylene (LLDPE) production", Industrial & Engineering Chemistry Research 43 (2004) 7959-7963, [Bunjerd Jongsomjit*, Paninee Kaewkrajang, Takeshi Shiono, and Piyasan Praserthdam]. Impact Factor (ISI-2009) = 1.758.
- [9] "Dependence of crystalline phases in titania on catalytic properties during CO hydrogenation of Co/TiO₂ catalysts", Materials Chemistry and Physics 89 (2005) 395-401, [Bunjerd Jongsomjit", Chitlada Sakdamnuson, and Piyasan Praserthdam]. Impact Factor (ISI-2009) = 2.015.
- [10] "Role of titania in TiO₂-SiO₂ mixed oxides-supported metallocene catalyst during ethylene/I-octene copolymerization", Catalysis Letters 100 (2005) 139-146, [Bunjerd Jongsomjit*, Sutti Ngamposri, and Piyasan Praserthdam]. Impact Factor (ISI-2009) = 2.021.
- [11] "LLDPE/nano-silica composites synthesized via in situ polymerization of ethylene/I-hexene with MAO/metallocene catalyst", Journal of Materials Science 40 (2005) 2043-

- 2045, [Bunjerd Jongsomjit*, Ekkrachan Chaichana, and Piyasan Praserthdam]. Impact Factor (ISI-2009) = 1.471.
- [12] "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 Praserthdam]. Impact Factor (ISI-2009) = 2.015.
- [13] "Catalytic activity during copolymerization of ethylene and 1-hexene via mixed TiO₂/SiO₂-supported MAO with rac-Et[Ind]₂ZrCl₂ metallocene catalyst", Molecules 10 (2005) 672-678, [Bunjerd Jongsomjit*, Sutti Ngamposri, and Piyasan Praserthdam]. Impact Factor (ISI-2009) = 1.738.
- [14] "Behaviors of ethylene/norbornene copolymerization with zirconocene catalysts", Iranian Polymer Journal 14 (2005) 559-564, (Bunjerd Jongsomjit, Apiradee Khotdee, and Piyasan Praserthdam*). Impact factor (ISI-2008) = 0.932.
- [15] "Impact of Ti³⁺ present in titania on characteristics and catalytic properties of Co/TiO₂ catalyst", Industrial & Engineering Chemistry Research 44 (2005) 6599-6604, [Kongkiat Suriye, Piyasan Praserthdam, and Bunjerd Jongsomjit]. Impact factor (ISI-2009) = 1.758.
- [16] "Impact of diene addition on properties for ethylene-propylene copolymerization with rac-Et[Ind]₂ZrCl₂/MAO catalyst", Materials Letters <u>59</u> (2005) 3771-3774, [Bunjerd Jongsomjit, Sireethorn Phoowakeereewiwat, Supakanok Thongyai, Takeshi Shiono, and Piyasan Praserthdam]. Impact factor (ISI-2009) = 1.940.
- [17] "Characteristics and catalytic properties of Co/TiO₂ for various rutile:anatase ratios", Catalysis Communications <u>6</u> (2005) 705-710, [Bunjerd Jongsomjit^{*}, Tipnapa Wongsalee, and Piyasan Praserthdam]. Impact factor (ISI-2009) = 3.000.
- [18] "Application of silica/titania mixed-oxide supported zirconocene catalyst for synthesis of linear low-density polyethylene", *Industrial & Engineering Chemistry Research* 44 (2005) 9059-9063, [Bunjerd Jongsomjit*, Sutti Ngamposri, and Piyasan Praserthdam], Impact factor (ISI-2009) = 1.758.
- [19] "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 Praserthdam]. Impact factor (ISI-2009) = 3.000.
- [20] "Catalytic behaviors of mixed TiO₂-SiO₂-supported cobalt Fischer-Tropsch catalysts for carbon monoxide hydrogenation", Materials Chemistry and Physics, <u>97</u> (2006), 343-350, [Bunjerd Jongsomjit*, Tipnapa Wongsalee, and Piyasan Praserthdam]. Impact factor (ISI-2009) = 2.015.

- [21] "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 Praserthdam]. Impact factor (ISI-2009) = 2.021.
- [22] "Elucidation of solvent effects on the catalytic behaviors for [t-BuNSiMe₂Flu]TiMe₂ complex during copolymerization of ethylene/1-hexene", *Catalysis Communications*, <u>7</u> (2006), 721-727, [Nawaporn Intaragamjon, Takeshi Shiono*, Bunjerd Jongsomjit*, and Piyasan Praserthdam*]. Impact factor (ISI-2009) = 3.000.
- [23] "Roles of ruthenium on reduction behaviors of ruthenium-promoted cobalt/titania Fischer-Tropsch catalyst", Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 88 (2006), 65-71, [Bunjerd Jongsomjit*, Chitlada Sakdamnuson, Joongjai Panpranot, and Piyasan Praserthdam]. Impact factor (ISI-2009) = 0.557.
- [24] "The Role of CaO in the Ziegler-Natta Catalyst for Propylene Polymerization" *Catalysis Letters*, 109 (2006), 147-152, [Kitti Tangjituabun, Bunjerd Jongsomjit and Piyasan Praserthdam*]. Impact factor (ISI-2009) = 2.021.
- [25] "Elucidation of reduction behaviors for Co/TiO₂ catalysts with various rutile/anatase ratios", *Studies in Surface Science and Catalysis*, <u>159</u> (2006), 285-288, [Bunjerd Jongsomjit*, Tipnapa Wongsalee, and Piyasan Praserthdam].
- [26] "Characteristics of LLDPE/ZrO₂ nanocomposite synthesized by the in situ polymerization using a zirconocene/MAO catalyst", *Iranian Polymer Journal*, <u>15</u> (2006), 431-437, [Bunjerd Jongsomjit*, Joongjai Panpranot, Mitsuhiro Okada, Takeshi Shiono, and Piyasan Praserthdam]. Impact factor (ISI-2009) = 0.932.
- [27] "Effect of α-olefins on copolymerization with [t-BuNSiMe₂Flu]TiMe₂ catalysts", Latest progress in olefin polymerization catalysts and polyolefin materials, EV Book in Studies in Surface Science and Catalysis, 161 (2006), 271-274, [Nawaporn Intaragamjon, Takeshi Shiono, Bunjerd Jongsomjit and Piyasan Praserthdam].
- [28] "Investigation of isosynthesis via CO hydrogenation over ZrO₂ and CeO₂ catalysts: effects of crystallite size, phase composition and acid-base sites", *Catalysis Communications*, 8 (2007), 548-556, [Watcharapong Khaodee, Bunjerd Jongsomjit*, Suttichai Assabumrungrat*, Piyasan Praserthdam, and Shigeo Goto]. Impact factor (ISI-2009) = 3.000.
- [29] "Effect of nano-SiO₂ particle size on the formation of LLDPE-SiO₂ nanocomposite synthesized via in situ polymerization with metallocene catalyst", *Chemical Engineering Science*, 62 (2007), 899-905 [Ekrachan Chaichana, Bunjerd Jongsomjit, and Piyasan Praserthdam]. Impact factor (ISI-2009) = 2.136.

- [30] "Control of Ti³⁺surface defect in TiO₂ nanocrystal using various calcination atmospheres as the first step for surface defect creation", *Applied Surface Science*, <u>253</u> (2007), 3849-3855 [Kongkiat Suriye, Piyasan Praserthdam, and Bunjerd Jongsomjit]. Impact factor (ISI-2009) = 1.616.
- [31] "Effect of nanoscale SiO₂ and ZrO₂ as the fillers on the microstructure of LLDPE nanocomposites synthesized via in situ polymerization with zirconocene", *Materials Letters*, <u>61</u> (2007), 1376-1379, [Bunjerd Jongsomjit*, Joongjai Panpranot, and Piyasan Praserthdam]. Impact factor (ISI-2009) = 1.940.
- [32] "Effect of surface sites of TiO₂ support on the formation of cobalt-support compound in Co/TiO₂ catalysts", *Catalysis Communications*, 8 (2007), 1772-1780, [Kongkiat Suriye, Piyasan Praserthdam*, and Bunjerd Jongsomjit]. Impact factor (ISI-2009) = 3.000.
- [33] "Impact of process variables on properties of polypropylene derived from the supported Ziegler-Natta and metallocene catalysts", Iranian Polymer Journal, 16 (2007), 123-131, [Patinya Pipatpratanporn, Bunjerd Jongsomjit, and Piyasan Praserthdam]. Impact factor (ISI-2009) = 0.932.
- [34] "Characteristics and catalytic properties of [t-BuNSiMe₂Flu]TiMe₂/dMMAO catalyst dispersed on various supports towards ethylene/1-octene copolymerization", Applied Catalysis A: General, 327 (2007), 270-277, [Chanintorn Ketloy, Bunjerd Jongsomjit*, and Piyasan Praserthdam]. Impact factor (ISI-2009) = 3.564.
- [35] "Study of cobalt dispersion onto the mixed nano-SiO₂-ZrO₂ supports and its application as a catalytic phase", **Materials Chemistry and Physics**, <u>105</u> (2007), 14-19, [Bunjerd Jongsomjit*, Sujittra Kittiruangrayab, and Piyasan Praserthdam]. Impact factor (ISI-2009) = 2.015.
- [36] "Observation of bimodal polyethylene derived from TiO₂-supported zirconocene/MAO catalyst during polymerization of ethylene and ethylene/1-hexene", *Catalysis Letters*, <u>117</u> (2007), 177-181, [Bunjerd Jongsomjit*, Sutti Ngamposri, and Piyasan Praserthdam]. Impact Factor (ISI-2009) = 2.021.
- [37] "Impact of boron modification on MCM-41-supported cobalt catalysts for hydrogenation of carbon monoxide", *Catalysis Letters*, <u>118</u> (2007), 195-202, [Pimchanok Tupabut, **Bunjerd Jongsomjit**, and Piyasan Praserthdam]. Impact factor (ISI-2009) = 2.021.
- [38] "Effect of boron-modified MCM-41-supported dMMAO/zirconocene catalyst on copolymerization of ethylene/1-octene for LLDPE synthesis", *Iranian Polymer Journal*, 16 (8), 2007, 549-559, [Supaluk Jiamwijitkul, Bunjerd Jongsomjit, and Piyasan Praserthdam]. Impact factor (ISI-2009) = 0.932.

- [39] "Study of LLDPE/alumina nanocomposites synthesized by in situ polymerization with zirconocene/d-MMAO catalyst", *Catalysis Communications*, <u>9</u>, 2008, 522-528 [Chanathip Desharun, **Bunjerd Jongsomjit**, and Piyasan Praserthdam]. Impact factor (ISI-2009) = 3.000.
- [40] "Impact of temperature ramp during calcination on characteristics of nano-ZrO₂ and its catalytic activity for isosynthesis", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 280, 2008, 35-42, [Watcharapond Khaodee, Bunjerd Jongsomjit, Suttichai Assabunrungrat, Piyasan Praserthdam, and Shigeo Goto]. Impact factor (ISI-2009) = 3.135.
- [41] "Impact of bimodal pore MCM-41-supported zirconocene/dMMAO catalyst on copolymerization of ethylene/1-octene", *Catalysis Communications*, 2, 2008, 789-795, [Sirinlak Bunchongturakarn, Bunjerd Jongsomjit, and Piyasan Praserthdam]. Impact factor (ISI-2009) = 3.000.
- [42] "Effect of Zr-modified SiO₂-supported metallocene/MAO catalyst on copolymerization of ethylene/1-octene", *Catalysis Letters*, <u>121</u>, 2008, 266-273, [Tipawan Pothirat, Bunjerd Jongsomjit*, and Piyasan Praserthdam]. Impact factor (ISI-2009) = 2.021.
- [43] "A comparative study of SiO₂-ZrO₂-supported zirconocene/MAO catalysts on ethylene/1-olefin copolymerization", *Catalysis Communications*, **9**, **2008**, 1426-1431, [Tipawan Pothirat, **Bunjerd Jongsomjit**, and Piyasan Praserthdam]. Impact factor (ISI-2009) = 3.000.
- [44] "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 Praserthdam, and Bunjerd Jongsomjit*,]. Impact factor (ISI-2009) = 1.420.
- [45] "Characterization of cobalt dispersed on various micro- and nanoscale silica and zirconia supports", *Catalysis Letters*, 124, 2008, 376-383, [Sujittra Kittiruangrayab, Tanuchanun Burakorn, **Bunjerd Jongsomjit**, and Piyasan Praserthdam]. Impact factor (ISI-2009) = 2.021.
- [46] "Effect of various poisoning compounds on activity and stereospecificity of heterogeneous Ziegler-Natta catalyst", *Science and Technology of Advanced Materials*, **9**, **2008**, 024402 (4pp), [Kitti Tangjituabun, Sang Yull Kim, Yuichi Hiraoka, Toshiaki Taniike, Minoru Terano, **Bunjerd Jongsomjit**, and Piyasan Praserthdam]. Impact factor (ISI-2009) = 2.599.
- [47] "Copolymerization of ethylene/1-octene via different pore sized silica-based supported zirconocene/dMMAO catalysts", *Catalysis Communications*, <u>10</u>, 2008, 118-122, [Pongsathorn Wongwaiwattanakul, **Bunjerd Jongsomjit**]. Impact factor (ISI-2009) = 3.000.

- [48] "Synthesis of cobalt on cobalt-aluminate via solvothermal method and its catalytic properties for carbon monoxide hydrogenation", *Catalysis Communications*, <u>10</u>, 2008, 232-236, [Sirirat Rojanapipatkul, **Bunjerd Jongsomjit**]. Impact factor (ISI-2009) = 3.000.
- [49] "A comparative study on synthesis of LLDPE/TiO₂ nanocomposites using different TiO₂ by in situ polymerization with zirconocene/dMMAO catalyst", *Materials Chemistry and Physics*, <u>112</u>, 2008, 954-961. [Wathanyoo Owpradit and Bunjerd Jongsomjit]. Impact factor (ISI-2009) = 2.015.
- [50] "Effect of supports and solvents on ethylene polymerization with titanium complex consisting of phenoxy-imine ligands/dMMAO catalytic system", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 294, 2008, 1-7, [Sonthaya Srijumnong, Bunjerd Jongsomjit*, Pattiya Suttipitakwong and Piyasan Praserthdam]. Impact factor (ISI-2009) = 3.135.
- [51] "Poisoning of active sites on Ziegler-Natta catalyst for propylene polymerization", Chinese Journal of Polymer Science, 26, 2008, 547-552, [Kitti Tangjituabun, Sang Yull Kim, Yuichi Hiraoka, Toshiaki Taniike, Minoru Terano, Bunjerd Jongsomjit, and Piyasan Praserthdam]. Impact factor (ISI-2009) = 0.644.
- [52] "Surface defect (Ti³⁺) controlling in the first step on the anatase TiO₂ nanocrystal by using sol-gel technique", **Applied Surface Science**, <u>255</u>, 2008, 2759-2766, [Kongkiat Suriye, Bunjerd Jongsomjit, Chairit Satayaprasert, Piyasan Praserthdam]. Impact factor (ISI-2009) = 1.616.
- [53] "Investigation of diene addition on ethylene-propylene (EP) copolymerization with a zirconocene catalyst: effects of diene types and E/P ratios", *Journal of Materials***Processing Technology, 209, 2009, 520-524, [Sireethorn Phoowakeereewiwat, Bunjerd Jongsomjit** Piyasan Praserthdam]. Impact factor (ISI-2009) = 1.420.
- [54] "A study on isosynthesis via CO hydrogenation over ZrO₂-CeO₂ mixed oxide catalysts", *Catalysis Communications*, <u>10</u>, 2009, 494-501, [Watcharapong Khaodee, Nicha Tangchupong, **Bunjerd Jongsomjit**, Piyasan Praserthdam, Suttichai Assabumrungrat]. Impact factor (ISI-2009) = 3.000.
- [55] "A study on characteristics and catalytic properties of Co/ZrO₂-B catalysts towards methanation", *Catalysis Letters*, <u>128</u>, 2009, 119-126, [Nithinart Chitpong, Piyasan Praserthdam, Bunjerd Jongsomjit]. Impact factor (ISI-2009) = 2.021.
- [56] "Influence of calcination treatment on the activity of tungstated zirconia catalysts towards esterification", *Catalysis Communications*, <u>10</u>, 2009, 1079-1084, [Peangpit Wongmaneenil, **Bunjerd Jongsomjit**, Piyasan Praserthdam^{*}]. Impact factor (ISI-2009) = 3.000.

- [57] "Catalytic behaviors of SiO₂-supported various aluminoxanes as coactivator in MgCl₂/DEP/TiCl₄-TEA catalysts for propylene polymerization", *Catalysis Communications*, <u>10</u>, 2009, 1319-1323, [Kitti Tangjituabun, Bunjerd Jongsomjit*, Piyasan Praserthdam]. Impact factor (ISI-2009) = 3.000.
- [58] "Observation on different turnover number in two-phase acid catalyzed esterification of dilute acetic and 1-heptanol", *Catalysis Letters*, 130, 2009, 583-587, [Supareak Praserthdam, Bunjerd Jongsomjit]. Impact factor (ISI-2009) = 2.021.
- [59] "Ethylene/1-octene copolymerization over Ga-modified SiO₂-supported zirconocene/MMAO catalyst using in situ impregnation method", *Iranian Polymer Journal*, 18 (12),2009, 969-979, [Mingkwan Wannaborworn, Bunjerd Jongsomjit]. Impact factor (ISI-2009) = 0.932.
- [60] "Effect of calcination temperature on characteristics of sulfated zirconia and its application as catalyst for isosynthesis", *Fuel Processing Technology*, <u>91</u>, 2010, 121-126, [Nicha Tangchupong, Watcharapong Khaodee, **Bunjerd Jongsomjit**, Navadol Laosiripojana, Piyasan Praserthdam, Suttichai Assabumrungrat*]. Impact factor (ISI-2009) = 2.321.
- [61] "Ethylene/1-hexene copolymer derived from [t-butylfluorenylsilyl-amido] dimethyl titanium complex", *Express Polymer Letters*, 4, 2010, 94-100, [Ekrachan Chaichana, Supaporn Khaubunsongserm, Piyasan Praserthdam and **Bunjerd Jongsomjit**.] Impact factor (ISI-2009) = 1.452.
- [62] "Solvent effect on synthesis of zirconia support for tungstated zirconia catalysts", Journal of Industrial & Engineering Chemistry, 16, 2010, 327-333, [Peangpit Wongmaneenil, Bunjerd Jongsomjit, Piyasan Praserthdam]. Impact factor (ISI-2009) = 1.752.
- [63] "Isosynthesis via CO hydrogenation over SO₄-ZrO₂ catalysts" *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 16, 2010, 411-418, [Nicha Tangchupong, Watcharapong Khaodee, Bunjerd Jongsomjit, Navadol Laosiripojana, Piyasan Praserthdam, Suttichai Assabumrungrat*]. Impact factor (ISI-2009) = 1.752.
- [64] "The role of zirconia surface on catalytic activity of tungstated zirconia via twophase esterification of acetic acid and 1-heptanol" *Catalysis Letters*, 136, 2010, 134-140, [Kanokwan Ngaosuwan, **Bunjerd Jongsomjit**, Piyasan Praserthdam]. Impact factor (ISI-2009) = 2.021.
- [65] "Liquid-phase selective hydrogenation of 1-heptyne over Pd/TiO2 catalyst synthesized by one-step flame spray pyrolysis" *Catalysis Letters*, <u>136</u>, 2010, 164-170, [Okorn Mekasuwandumrong, Songphon Phothakwanpracha, **Bunjerd Jongsomjit**, Artiwan Shotipruk, Joongjai Panpranot*]. Impact factor (ISI-2009) = 2.021.

- [66] "Transesterification of palm oil and esterification of palm fatty acid in near- and super-critical methanol with SO₄-ZrO₂ catalysts" *Fuel*, <u>89</u>, 2010, 2387-2392, [Akaraphol Petchmala, Navadol Laosiripojana, **Bunjerd Jongsomjit**, Motonobu Goto, Joongjai Panpranot, Okorn Mekasuwandumrong, Artiwan Shotipruk^{*}]. Impact factor (ISI-2009) = 3.179.
- [67] "Study on solvent/alkoxide molar rations on synthesis of zirconia nanoparticles for tungstated zirconia catalysts over esterification", *Catalysis Letters*, 139, 2010, 42-49, [Peangpit Wongmaneenil, **Bunjerd Jongsomjit**, Piyasan Praserthdam]. Impact factor (ISI-2009) = 2.021.
- [68] "Investigation of different modifiers for nanocrystal zirconia on W/ZrO₂ catalysts via esterification" *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 16, 2010, 935-940, [Supareak Praserthdam, Peangpit Wongmaneenil, Bunjerd Jongsomjit.] Impact factor (ISI-2009) = 1.752.
- [69] "Application of sulfonated carbon-based catalyst for reactive extraction of 1,3-propanediol from model fermentation mixture", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49, 2010, 12352-12357, [Panatpong Boonoun, Navadol Laosiripojana, Chirakarn Muangnapoh, Bunjerd Jongsomjit, Joongjai Panpranot, Okorn Mekasuwandumrong, Artiwan Shotipruk 1. Impact Factor (ISI-2009) = 1.758.
- [70] "Influence of mixed activators on ethylene polymerization and ethylene/1-hexene copolymerization with silica-supported Ziegler-Natta catalyst", *Molecules*, <u>15</u>, 2010, 9323-9339, [Nichapat Senso, Supaporn Khaubunsongserm, **Bunjerd Jongsomjit**, and Piyasan Praserthdam*]. Impact factor (ISI-2009) = 1.738.
- [71] "Observation of different catalytic activity of various 1-olefins during ethylene/1-olefin copolymerization with homogeneous metallocene catalysts", *Molecules*, <u>16</u>, 2011, 373-383, [Mingkwan Wannaborworn, Piyasan Praserthdam and **Bunjerd Jongsomjit**]. Impact factor (ISI-2009) = 1.738.
- [72] "Behaviors in ethylene polymerization of MgCl₂-SiO₂/TiCl₄/THF Ziegler-Natta catalysts with differently treated SiO₂", *Molecules*, <u>16</u>, 2011, 1323-1335, [Nichapat Senso, **Bunjerd Jongsomjit** and Piyasan Praserthdam]. Impact factor (ISI-2009) = 1.738.
- [73] "Synthesis of LLDPE/TiO₂ nanocomposites by in situ polymerization with zirconocene /dMMAO catalyst: Effect of [Al]/[Zr] ratios and TiO₂ phases", *Polymer Bulletin*, 66, 2011, 479-490, [Wathanyoo Owpradit, Okorn Mekasuwandumrong, Joongjai Prapranot, Artiwan Shotipruk, **Bunjerd Jongsomjit**.] Impact factor (ISI-2009) = 1.014.

[74] "The influence of comonomer on ethylene/α-olefins copolymers derived from [Bis(N-(3-tert butylsalicylidene) anilinato)] titanium (IV) dichloride complex", *Molecules*, <u>16</u>, 2011, 1655-1666, [Patcharaporn Kaivalchatchawal, Pattiya Suttipitakwong, Sutheerawat Samingprai, Piyasan Praserthdam, and **Bunjerd Jongsomjit**, Impact factor (ISI-2009) = 1.738.

[75] Effect of nanocrystalline χ -Al₂O₃ structure on the catalytic behaviors of Co/Al₂O₃ in CO hydrogenation", *Catalysis Today*, in press, [Wasu Chaitree, Sirithan Jiemsirilers, Okorn Mekasuwandumrong, **Bunjerd Jongsomjit**, Artiwan Shotipruk Joongjai Panpranot ¹]. Impact factor (ISI-2009) = 3.526.

[76] "Effect of Ga modification on different pore size silicas in synthesis of LLDPE by copolymerization of ethylene and 1-hexene with [t-BuNSiMe₂Flu]TiMe₂/MMAO catalyst", *Polymer Bulletin*, <u>in press</u>, [Ekrachan Chaichana, Supaporn Khaubunsongserm, Piyasan Praserthdam, and Bunjerd Jongsomjit^{*}]. Impact factor (ISI-2009) = 1.014.

[77] "Preparation and characterization of CeO₂/TiO₂ nanoparticles by flame spray pyrolysis", *Ceramics International*, in press, [Choowong Chaisuk, Joongjai Panpranot, Anusara Wehatoranawee, Sirichai Preampiyawat, Sirirat Netiphat, **Bunjerd Jongsomjit**, Artiwan Shotipruk, and Okorn Mekasuwandumrong^{*}]. Impact factor (ISI-2009) = 1.773.

[78] "Effect of calcination treatment of zirconia on W/ZrO₂ catalysts for transesterification", *Fuel Processing Technology*, <u>Revised</u>, [Nichapat Senso, **Bunjerd Jongsomjit**, Piyasan Praserthdam]. Impact factor (ISI-2009) = 2.321 (on Feb. 5, 2011)

^{*}Corresponding author Updated on: March 11, 2011

NAME: JOONGJAI PANPRANOT

TITLE: Mrs.

UNIVERSITY ADDRESS: Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Chulalongkorn University, Bangkok, Thailand 10330 (Phone 02-218-6869)

E-mail: joongjai.p@eng.chula.ac.th

HOME ADDRESS: 28/85 Baromratchonni Rd., Taweewattana, Bangkok 10170, Thailand (Phone 66-2-888-6887)

DATE OF BIRTH: September 19, 1974

PLACE OF BIRTH: Bangkok, Thailand

EDUCATION:

Ph.D. (Chemical Engineering) Clemson University, Clemson, SC, USA 2003 Dissertation title: Mesoporous Silica Supported Cobalt-Based Catalysts

M.S. (Chemical Engineering) West Virginia University, Morgantown, WV, USA 1998 Thesis title: Hydrothermal Aging of Zeolite-Based Catalysts

B.S. (Chemical Engineering) Chulalongkorn University, Bangkok, Thailand 1995

FIELDS OF SPECIALIZATION: Heterogeneous Catalysis, Kinetics, Adsorption, Catalyst Characterization, Catalyst Deactivation, CO Hydrogenation, Natural Gas Conversion, Acetylene Hydrogenation, Liquid Phase Hydrogenation

EXPERIENCE:

2005-present:	Assistant Professor, Chemical Engineering Department, Chulalongkorn
	University Bangkok Thailand

2003-2005: Lecturer, Chemical Engineering Department, Chulalongkorn University, Bangkok, Thailand

2000-2002 Research Assistant, Department of Chemical Engineering, Clemson University

1998-2000: Research Assistant, Department of Chemical Engineering, University of Pittsburgh

1996-1998: Research Assistant, Department of Chemical Engineering, West Virginia University

1995-1996: Chemical Engineer, International Oil Tanking, Co., Ltd., Bangkok, Thailand

MEMBERSHIPS:

North American Catalysis Society, Southeastern Catalysis Society, Thai Institute of Chemical Engineering and Applied Chemistry

HONORS AND AWARDS:

1996-2001 Government of Thailand Scholarship

2006 Young Scientist Award (from the Foundation for the Promotion of Science

and Technology under the Patronage of H.M. the King)

2006 Outstanding New Researcher Award (from the Thailand Research Fund)

INTERNATIONAL PUBLICATIONS

1. Edwin L. Kugler, Todd H.Gardner, **Joongjai Panpranot** "Hydrothermal Deactivation Kinetics of FCC Catalysts Containing USY Zeolite", *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc.* 218: 34-Petro. Part 2 Aug 22 1999

- Bunjerd Jongsomjit, Joongjai Panpranot, and James G. Goodwin, Jr. "Co-Support Compound Formation in Alumina-Supported Cobalt Catalysts," *Journal of Catalysis* 204, (2001) 98-109
- Joongjai Panpranot, James G. Goodwin, Jr., and Abdelhamid Sayari "Synthesis and Characteristics of MCM-41 Supported CoRu Catalysts," Catalysis Today 77 (2002) 269-284
- Bunjerd Jongsomjit, Joongjai Panpranot, and James G. Goodwin, Jr "Effect of Zirconia-Modified Alumina on the Properties of Co/γ-Al₂O₃ Catalysts", Journal of Catalysis 215 (2003) 66-77
- Joongjai Panpranot, James G. Goodwin, Jr., and Abdelhamid Sayari "CO Hydrogenation on Ru-Promoted Co/MCM-41 Catalysts", Journal of Catalysis 211 (2002) 530-539
- Joongjai Panpranot, James G. Goodwin, Jr., and Abdelhamid Sayari "Effect of H₂ Partial Pressure on the Surface Reaction Parameters during CO Hydrogenation on Ru-Promoted Silica-Supported Co Catalysts", *Journal of Catalysis* 213 (2003) 78-85.
- 7. **Joongjai Panpranot**, Sujaree Kaewgun, Piyasan Praserthdam, and James G. Goodwin, Jr. "Effect of Cobalt Precursors on the Dispersion of Co on MCM-41", *Catalysis Letters* 91 (2003) 95-102
- 8. Somyod Sombatchaisak, Piyasan Praserthdam, Chuwong Chaisuk, and **Joongjai Panpranot** "An Alternative Correlation Equation between Particle Size and Structure Stability of H-Y Zeolite under Hydrothermal Treatment Conditions", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 43 (15) (2004) 4066-4072
- Joongjai Panpranot, Kanda Pattamakomson, Piyasan Praserthdam, and James G. Goodwin, Jr. "Impact of Silica Support Structure on Liquid Phase Hydrogenation on Pd Catalysts", Industrial and Engineering Chemistry Research, 43 (19) (2004) 6014-6020

- 10. **Joongjai Panpranot**, Kanda Pattamakomsan, James G. Goodwin, Jr., and Piyasan Praserthdam "A comparative Study of Pd/SiO₂ and Pd/MCM-41 in Liquid Phase Hydrogenation" *Catalysis Communications*, <u>5</u> (2004) 583-590
- Joongjai Panpranot, Sujaree Kaewgun, and Piyasan Praserthdam "Metal-Support Interaction in Mesoporous Silica Supported Cobalt Fischer-Tropsch Catalysts" Reaction Kinetics and Catalysis Letters 85 (2005) 299-304.
- Joongjai Panpranot, Lakkana Nakkararuang, Bongkot Ngamsom and Piyasan Praserthdam "Synthesis, Characterization, and Catalytic Properties of Pd and Pd-Ag Catalysts Supported on Nanocrystalline TiO₂ Prepared by the Solvothermal Method" Catalysis Letters 103 (2005) 53-58.
- 13. Patta Soisuwan, Piyasan Praserthdam, Dean C. Chambers, David L. Trimm, Okorn Mekasuwandumrong, and Joongjai Panpranot "Characteristics and Catalytic Properties of Alumina-Zirconia Mixed Oxides Prepared by the Modified Pechini Method" Catalysis Letters 103 (2005) 63-68.
- 14. Joongjai Panpranot, Orathai Tangjitwattakarn, Piyasan Praserthdam, and James G. Goodwin, Jr. "Effect of palladium precursors on the catalytic activity and deactivation of silica supported Pd catalysts in liquid phase hydrogenation", Applied Catalysis A: General 292 (2005) 322-327.
- 15. Joongjai Panpranot, Usnee Toophorm, and Piyasan Praserthdam "Effect of Particle Size on the Hydrothermal Stability and Catalytic Activity of Polycrystalline Beta Zeolite" Journal of Porous Materials 12 (2005) 301-307.
- 16. Joongjai Panpranot, Kanda Pattamakomsan, Piyasan Praserthdam, and James G. Goodwin, Jr. "Deactivation of silica supported Pd catalysts in liquid phase hydrogenation", Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 86 (2005) 141-147.
- 17. **Joongjai Panpranot**, Nattakarn Taochaiyaphoom, and Piyasan Praserthdam "Glycothermal synthesis of nanocrystalline zirconia and their applications as cobalt catalyst supports" *Materials Chemistry and Physics* vol. 94 (No.2-3) (2005) 207-212.
- Joongjai Panpranot, Nuttakarn Taochaiyaphum, Bunjerd Jongsomjit, and Piyasan Praserthdam "Differences in Characteristics and Catalytic Properties of Co Catalysts Supported on Micron- and Nano-Sized Zirconia" Catalysis Communications 7 (2006) 192-197.
- 19. Joongjai Panpranot, Nuttakarn Taochaiyaphum, and Piyasan Praserthdam "Effect of Si Addition on the Properties of Nanocrystalline ZrO₂-Supported Cobalt Catalysts" Reaction Kinetics and Catalysis Letters 87 (2006) 185-190.

- 20. Patta Soisuwan, Joongjai Panpranot, David L. Trimm and Piyasan Praserthdam "A Study of Alumina-Zirconia Mixed Oxides Prepared by the Modified Pechini Method as Co Catalyst Supports in CO Hydrogenation" Applied Catalysis A. General 303 (2006) 268-272.
- 21. Patta Soisuwan, Piyasan Praserthdam, **Joongjai Panpranot**, and David L. Trimm "Effects of Si- and Y-Modified Nanocrystalline Zirconia on the Properties of Co/ZrO₂ Catalysts" *Catalysis Communications* 7 (2006) 761-767.
- 22. **Joongjai Panpranot**, Kunyaluck Kontapakdee, and Piyasan Praserthdam "Effect of TiO₂ Crystalline Phase Composition on the Physicochemical and Catalytic Properties of Pd/TiO₂ in Selective Acetylene Hydrogenation" *Journal of Physical Chemistry B* 110 (2006) 8019-8024.
- 23. Joongjai Panpranot, Kunnika Phandinthong, Piyasan Praserthdam, Masashi Hasegawa, Shin-Ichiro Fujita, and Masahiko Arai "A Comparative Study of Liquid Phase Hydrogenation on Pd/SiO₂ in Organic Solvents and Under Pressurized Carbon Dioxide: Activity Change and Metal Leaching/Sintering" Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 253 (2006) 20-24.
- 24. Bunjerd Jongsomjit, **Joongjai Panpranot**, Mitsuhiro Okada, Takeshi Shiono, and Piyasan Praserthdam "Characteristics of LLDPE/ZrO₂ Nanocomposite Synthesized by the *in-situ* Polymerization using a Zirconocene/MAO Catalyst" *Iranian Polymer Journal* 15 (5) (2006) 431-437.
- Bunjerd Jongsomjit, Chitlada Sakdamnuson, Joongjai Panpranot, and Piyasan Praserthdam "Roles of Ruthenium on Reduction Behaviors of Ruthenium-Promoted Cobalt/Titania Fischer-Tropsch Catalyst" Reaction Kinetics and Catalysis Letters 88 (2006) 65-71.
- 26. Joongjai Panpranot, Kunyaluck Kontapakdee, and Piyasan Praserthdam "Selective Hydrogenation of Acetylene in Excess Ethylene on Micron-Sized and Nanocrystalline TiO₂ Supported Pd Catalysts" *Applied Catalysis A: General* 314 (2006) 128-133.
- Wilasinee Kongsuebchart, Piyasan Praserthdam, Joongjai Panpranot, Akawat Sirisuk, Piyawat Supphasrirongjaroen, and Chairit Satayaprasert "Effect of Crystallite Size on the Surface Defect of Nano-TiO₂ Prepared via Solvothermal Synthesis" Journal of Crystal Growth 297 (2006) 234-238.
- 28. Joongjai Panpranot, Kunnika Phandinthong, Terachai Sirikajorn, Masahiko Arai, and Piyasan Praserthdam "Impact of Palladium Silicide Formation on the Catalytic

- Properties of Pd/SiO₂ Catalysts in Liquid-Phase Semihydrogenation of Phenylacetylene" Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 261 (2007) 29-35.
- 29. Bunjerd Jongsomjit, **Joongjai Panpranot**, and Piyasan Praserthdam, "Effect of nanoscale SiO₂ and ZrO₂ as the fillers on the microstructure of LLDPE nanocomposites synthesized via in situ polymerization with zirconocene", *Material Letters* 61 (2007) 1376-1379.
- 30. Kamonchanok Pansanga, Okorn Mekasuwandumrong, **Joongjai Panpranot**, and Piyasan Praserthdam "Synthesis of Nanocrystalline Al₂O₃ by Thermal Decomposition of Aluminum Isopropoxide and its Application as Co Catalyst Support for Carbon Monoxide Hydrogenation" *Korean Journal of Chemical Engineering* 24 (2007) 397-402.
- 31. Wilasinee Kongsuebchart, **Joongjai Panpranot**, Chairit Satayaprasert, and Piyasan Praserthdam Effect of TiO₂ Crystallite size on the Dispersion of Co on Nanocrystalline TiO₂" Reaction Kinetics and Catalysis Letters 91 (2007) 119-126.
- 32. Kunyaluck Kontapakdee, **Joongjai Panpranot**, and Piyasan Praserthdam "Effect of Ag Addition on the Properties of Pd-Ag/TiO₂ Catalysts Containing Different TiO₂ Crystalline Phases" *Catalysis Communications* 8 (2007) 2166-2170.
- 33. **Joongjai Panpranot**, Songphol Aungkapipattanachai, Thanapon Sangvanich, Pawin Boonyaporn, and Piyasan Praserthdam "Effect of N₂O Pretreatment on Fresh and Regenerated Pd-Ag/□-Al₂O₃ Catalysts during Selective Hydrogenation of Acetylene" *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, Vol. 91 No. 2 (2007) 195-202.
- 34. Kamonchanok Pansanga, Nattaporn Lohitharn, Andrew C. Y. Chien, Edgar Lotero, Joongjai Panpranot, Piyasan Praserthdam, and James G. Goodwin, Jr. "Copper-Modified Alumina as a Support for Iron Fischer-Tropsch Synthesis Catalysts" *Applied Catalysis A. General*, 332 (2007) 130-137.
- 35. Sirima Somboonthanakij, Okorn Mekasuwandumrong, **Joongjai Panpranot**, Tarit Nimmanwudtipong, Reto Strobel, Sotiris E. Pratsinis, and Piyasan Praserthdam "Characteristics and Catalytic Properties of Pd/SiO₂ Synthesized by One-Step Flame Spray Pyrolysis in Liquid-Phase Hydrogenation of 1-Heptyne" *Catalysis Letters*, 119 (2007) 346-352.
- 36. Patcharaporn Weerachawanasak, Piyasan Praserthdam, Masahiko Arai, and **Joongjai Panpranot** "A Comparative Study of Strong Metal-Support Interaction and Catalytic Behaviors of Pd Catalysts Supported on Micron- and Nano-sized TiO₂ in Liquid-Phase Selective Hydrogenation of Phenylacetylene" *Journal of Molecular Catalysis A. Chemical*, 279 (2007) 133-139.
- 37. Kamonchanok Pansanga, **Joongjai Panpranot**, Okorn Mekasuwandumrong, Chairit Satayaprasert, James G. Goodwin, Jr., and Piyasan Praserthdam "Effect of Mixed γ and χ

- Crystalline Phases in Nanocrystalline Al₂O₃ on the Dispersion of Cobalt on Al₂O₃" Catalysis Communications 9 (2008) 207-212.
- 38. Nitikon Wongwaranon, Okorn Mekasuwandumrong, Piyasan Praserthdam, and **Joongjai Panpranot** "Performance of Pd Catalysts Supported on Nanocrystalline α-Al₂O₃ and Ni-Modified α-Al₂O₃ in Selective Hydrogenation of Acetylene" *Catalysis Today* 131 (2008) 553-558.
- 39. Piyawat Supphasrirongjaroen, Wilasinee Kongsuebchart, **Joongjai Panpranot**, Okorn Mekasuwandumrong, Chairit Satayaprasert, and Piyasan Praserthdam "Dependence of Quenching Process on the Photocatalytic Activity of Solvothermal-Derived TiO₂ with Various Crystallite Sizes" *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 693-697.
- 40. Piyawat Supphasrirongjaroen, Piyasan Praserthdam, **Joongjai Panpranot**, Duangkamol Na-Ranong, and Okorn Mekasuwandumrong "Effect of Quenching Medium on Photocatalytic Activity of Nano-TiO₂ Prepared by Solvothermal Method" *Chem. Eng. J.* 138 (2008) 622-627.
- 41. Tanuchnun Burakorn, Joongjai Panpranot, Okorn Mekasuwandumrong, Choowong Chaisuk, Piyasan Praserthdamm and Bunjerd Jongsomjit, "Characterization of Cobalt Dispersed on the Mixed Nanoscale Alumina and Zirconia Supports" Journal of Materials Processing Technology, 206 (2008) 352-358.
- 42. Jutharat Khom-in, Piyasan Praserthdam, **Joongjai Panpranot**, and Okorn Mekasuwandumrong "Dehydration of Methanol to Dimethyl Ether over Nanocrystalline Al₂O₃ with Mixed γ and χ -Crystalline Phases" *Catalysis Communications*, 9 (2008) 1955-1958.
- 43. Okorn Mekasuwandumrong, Nitikon Wongwaranon, Piyasan Praserthdam, and **Joongjai Panpranot** "Effect of Ni-Modified α-Al₂O₃ Prepared by Sol-Gel and Solvothermal Methods on the Characteristics and Catalytic Properties of Pd/α-Al₂O₃ Catalysts" *Materials Chemistry and Physics*, 111 (2008) 431-437.
- 44. Suthana Chinayon, Okorn Mekasuwandumrong, Piyasan Praserthdam, and **Joongjai Panpranot**, "Selective Hydrogenation of Acetylene over Pd Catalysts Supported on Nanocrystalline α-Al₂O₃ and Zn-Modified α-Al₂O₃" *Catalysis Communications*, 9 (2008) 2297-2302.
- 45. Sataporn Komhom, Piyasan Praserthdam, Okorn Mekasuwandumrong, **Joongjai Panpranot** "Improvement of Pd/Al₂O₃ Catalyst Performance in Selective Acetylene Hydrogenation using Mixed-Phases Al₂O₃ Support" *Catalysis Communications*, 10 (2008) 86-91.
- 46. Terachai Sirikajorn, Okorn Mekasuwandumrong, Piyasan Praserthdam, James G. Goodwin, Jr., and Joongjai Panpranot "Effect of Support Crystallite Size on Catalytic

Activity and Deactivation of Nanocrystalline ZnAl₂O₄ Supported Pd Catalysts in Liquid-Phase Hydrogenation" Catalysis Letters, 126 (2008) 313-318.

- 47. Sataporn Komhom, Piyasan Praserthdam, Okorn Mekasuwandumrong, **Joongjai Panpranot** "Effects of Support Crystallite Size and Reduction Temperature on the Properties of Pd/α-Al₂O₃ Catalysts in Selective Acetylene Hydrogenation" *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 94 (2008) 223-241.
- 48. Wilaiwan Chouyyok, **Joongjai Panpranot**, Chanchana Thanachayanant, Seeroong Prichanont "Effects of pH and pore characters of mesoporous silicas on horseradish peroxidase immobilization", *Journal of Molecular Catalysis B. Enzymatic* 56 (2009) 246-252.
- 49. Patcharaporn Weerachawanasak, Okorn Mekasuwandumrong, Piyasan Praserthdam, Masahiko Arai, Shin-Ichiro Fujita, **Joongjai Panpranot** "Effect of strong metal-support interaction on the catalytic performance of Pd/TiO₂ in the liquid-phase semihydrogenation of phenylacetylene" *Journal of Catalysis*, 262 (2009) 199-205.
- 50. Okorn Mekasuwandumrong, Sirima Somboonthanakij, Piyasan Praserthdam, and **Joongjai Panpranot** "Study on the Preparation of Nano-Pd/SiO₂ by One-Step Flame Spray Pyrolysis and its Hydrogenation Activities: Comparison to Conventional Impregnation Method" *Industrial Engineering and Chemistry Research*, 48 (2009) 2819-2825.
- 51. Waraporn Chatpaisalsakul, Okorn Mekasuwandumrong, Joongjai Panpranot, Chairit Satayaprasert, and Piyasan Praserthdam "Impact of quenching process on the surface defect of titanium dioxide for hydrogen production from photocatalytic decomposition of water" Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 15 (2009) 77-81.
- 52. Pongsapak Pawinrat, Okorn Mekasuwandumrong, **Joongjai Panpranot** "Synthesis of nanocrystalline Au-ZnO and Pt-ZnO by flame spray pyrolysis and its application for photocatalytic degradation of dyes" *Catalysis Communications*, 10 (2009) 1380-1385.
- 53. Tatiya Sangkam, Okorn Mekasuwandumrong, Piyasan Praserthdam, **Joongjai Panpranot** "Effect of Fe-Modified α-Al₂O₃ on the Properties of Pd/α-Al₂O₃ Catalysts in Selective Hydrogenation of Acetylene" *Reaction Kinetics and Catalysis*, 97 (2009) 115-123.
- 54. Sataporn Komhom, Okorn Mekasuwandumrong, **Joongjai Panpranot**, Piyasan Praserthdam "Influence of preparation method on the nanocrystalline porosity of α -Al₂O₃ and the catalytic properties of Pd/ α -Al₂O₃ in selective acetylene hydrogenation" *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 48 (2009) 6273-6279.

---- July 16, 2009 ----