

การกำจัดสารปนเปื้อนอะเซทิลีนในการผลิตพอลิเอทิลีนโดยตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม

Removal of Acetylene Contaminants in Polyethylene Production by Pd Catalysts

โดย

จงใจ ปั้นประนต์ Ph.D.(USA)

โครงการวิจัยเลขที่ 99 G-CHEM-2551

ทุนงบประมาณแผ่นดินปี 2551

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
คณะวิศวกรรมศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
กรุงเทพฯ

ตุลาคม 2551

กิตติกรรมประกาศ

โครงการวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนจาก

เงินงบประมาณแผ่นดิน ประจำปีงบประมาณ ๒๕๕๑



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์ในการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนตัวรองรับอะลูมินา สำหรับใช้ในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของอะเซทิลีนเพื่อกำจัดอะเซทิลีนปริมาณเล็กน้อยออกจาก สายป้อนเอทิลีนก่อนการนำไปใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตพอลิเอทิลีนต่อไป โดยได้ศึกษาการ ปรับสภาพอะลูมินาด้วยโลหะต่างๆ อาทิ ซิงค์ นิกเกิล และ แกลเลียม ก่อนนำไปใช้เป็นตัวรองรับ ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนอะลูมินาต่อไป พบว่าประสิทธิภาพของตัวเร่ง ปฏิกิริยาคีขึ้นเมื่อเตรียมบนอะลูมินาที่ปรับสภาพแล้ว ปัจจัยที่ทำการศึกษาได้แก่ ชนิดของโลหะ ที่นำมาปรับสภาพ ปริมาณโลหะที่เติม (อัตราส่วนโดยโมลต่ออะลูมินาต่าง ๆ) และวิธีการที่ใช้ใน การสังเคราะห์ (วิธีโซลเจลและวิธีโซลโวกเทอร์มอล)



เลขหมู่
เลขทะเบียน 014163
วัน, เดือน, ปี 16 มี.ค. 52

ศูนย์วิจัยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ABSTRACT

In this study, alumina supported Pd catalysts have been developed and employed in selective hydrogenation of acetylene for removal of acetylene contaminant in ethylene feed stream in polyethylene production. The alumina supports were modified with a second metal. It was found that the catalyst performance in terms of acetylene conversion and ethylene selectivity were improved for the Pd catalysts prepared on the modified alumina supports. Factors influencing the catalyst properties that were studied include the nature of second metal (Zn and Ga), the amount of second metal addition, and the preparation techniques (sol-gel and solvothermal).



ศูนย์วิจัยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญเรื่อง

| เรื่อง | หน้า |
|---|------|
| กิตติกรรมประกาศ | ii |
| บทคัดย่อ (ไทย) | iii |
| บทคัดย่อ (อังกฤษ) | iv |
| 1. บทนำ | |
| 1.1 ที่มาและความสำคัญของปัญหา | 1 |
| 1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย | 1 |
| 1.3 การทบทวนวรรณกรรม | 2 |
| 1.4 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง | 3 |
| 1.5 ขอบเขตของการวิจัย | 9 |
| 1.6 วิธีดำเนินการวิจัย | 9 |
| 1.7 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ | 9 |
| 2. เนื้อเรื่อง | |
| 2.1 อุปกรณ์และวิธีการทดลอง | 10 |
| 2.2 ผลการทดลอง | 15 |
| 3. อภิปรายและวิจารณ์ผล | 32 |
| 4. สรุปและข้อเสนอแนะ | 33 |
| บรรณานุกรม | |
| ภาคผนวก | |
| บทความที่ตีพิมพ์ในวารสาร | |
| (Catalysis Communications vol.9 ปี 2008 หน้า 2297-2302) | |
| ประวัตินักวิจัยและคณะ | |

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญรูปภาพ

| รูปภาพ | | หน้า |
|------------|--|------|
| รูปที่ 1.1 | ความสัมพันธ์ระหว่างเฟสต่างๆของอะลูมินากับอูณหภูมิจากการวิเคราะห์ด้วย XRD..... | 3 |
| รูปที่ 1.2 | โครงสร้างผลึกของแอลฟาอะลูมินา..... | 4 |
| รูปที่ 1.3 | เส้นทางปฏิกิริยาหลักของกระบวนการไฮโดรจีเนชันของอะเซทิลีน..... | 7 |
| รูปที่ 2.1 | ชุดอุปกรณ์สำหรับการทดสอบปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันของอะเซทิลีน..... | 12 |
| รูป 2.2 | แสดงรูปแบบ XRD ของตัวรองรับอะลูมินาที่ปรับสภาพด้วยซิงค์ที่อัตราส่วนโดยโมลของอะลูมิเนียมต่อซิงค์ต่างๆกัน..... | 15 |
| รูปที่ 2.3 | แสดงประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งเตรียมโดยวิธีโซล-เจลต่ออูณหภูมิในการทำปฏิกิริยา..... | 18 |
| รูปที่ 2.4 | แสดงประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งเตรียมโดยวิธีโซลโวกเทอร์มอลต่ออูณหภูมิในการทำปฏิกิริยา..... | 19 |
| รูป 2.5 | แสดงผล TGA-DTA ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แล้วซึ่งเตรียมโดยวิธีโซล-เจล..... | 21 |
| รูปที่ 2.6 | ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการคายซับของแอมโมเนียแบบโปรแกรมอูณหภูมิของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมบนอะลูมินาที่มีการเติมซิงค์..... | 22 |
| รูปที่ 2.7 | แสดงรูปแบบ XRD ของตัวรองรับอะลูมินาที่มีการเติมแคลเซียมที่อัตราส่วนโดยโมลของอะลูมิเนียมต่อแคลเซียมต่างๆกันซึ่งเตรียมโดยวิธีโซล-เจลและโซลโวกเทอร์มอล..... | 24 |
| รูปที่ 2.8 | แสดงค่าการเปลี่ยนแปลงของอะเซทิลีนต่ออูณหภูมิในการทำปฏิกิริยาโดยตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนอะลูมินาที่เติมแคลเซียม..... | 27 |
| รูปที่ 2.9 | แสดงค่าการเลือกเกิดของเอทิลีนต่ออูณหภูมิในการทำปฏิกิริยาโดยตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนอะลูมินาที่เติมแคลเซียม..... | 28 |
| รูป 2.10 | แสดงผลการเปลี่ยนแปลงของน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Thermalgravimetric analysis (TGA)..... | 30 |
| รูป 2.11 | แสดงผล TGA-DTA ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แล้ว ซึ่งเตรียมโดยวิธีโซล-เจล..... | 31 |

สารบัญตาราง

| ตาราง | | หน้า |
|--------------|--|------|
| ตาราง 2.1 | แสดงสารเคมีที่เกี่ยวข้อง..... | 10 |
| ตารางที่ 2.2 | สภาวะการดำเนินงานของเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟี | 13 |
| ตารางที่ 2.3 | แสดงขนาดผลึกของตัวรองรับอะลูมินาที่ปรับสภาพด้วยซิงค์ โดยวิธีโซล-เจลและโซลโวลเทอรัมอล | 16 |
| ตารางที่ 2.4 | พื้นที่ผิวของตัวรองรับอะลูมินาที่ปรับสภาพด้วยซิงค์โดยวิธีโซล-เจล และโซลโวลเทอรัมอล..... | 16 |
| ตารางที่ 2.5 | ปริมาณพื้นที่ผิวที่ว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนอะลูมินา ที่มีการเติมแกเลียมด้วยเทคนิคการดูดซับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ... | 17 |
| ตารางที่ 2.6 | แสดงขนาดผลึกของตัวรองรับอะลูมินาที่ปรับสภาพด้วยแกเลียมโดย วิธีโซล-เจลและโซลโวลเทอรัมอล | 24 |
| ตาราง 2.7 | พื้นที่ผิวของตัวรองรับอะลูมินาที่ปรับสภาพด้วยแกเลียมโดยวิธีโซล-เจลและ โซลโวลเทอรัมอล | 25 |
| ตารางที่ 2.8 | ปริมาณพื้นที่ผิวที่ว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนอะลูมินาที่มีการเติม แกเลียมด้วยเทคนิคการดูดซับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ | 26 |

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

1. บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญของปัญหา

ในการผลิตพอลิเอทิลีนซึ่งเป็นพอลิเมอร์ที่มีการใช้งานมากที่สุดในปัจจุบัน มีเอทิลีนเป็นสารตั้งต้นที่สำคัญในการผลิต โดยเอทิลีนส่วนใหญ่ได้มาจากปฏิกิริยาการแตกตัวของแนฟทาหรือแก๊สธรรมชาติ ซึ่งมักมีสารปนเปื้อนเช่นอะเซทิลีนอยู่ในปริมาณเล็กน้อย (0.3-1%โดยน้ำหนัก) อะเซทิลีนเป็นสารพิษสำหรับกระบวนการพอลิเมอไรเซชันของเอทิลีนโดยทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการพอลิเมอไรเซชันเกิดการเสื่อมสภาพ ทำให้พอลิเมอร์ที่ได้มีสมบัติด้อยลง นอกจากนี้อาจเกิดเป็นสารประกอบเมทัลอะเซทิลไดรด์ ซึ่งสามารถเกิดระเบิดได้ ดังนั้นในกระบวนการผลิตพอลิเอทิลีนจึงต้องกำจัดอะเซทิลีนออกจากสายป้อนเอทิลีนให้มีปริมาณไม่เกิน 1-5 ppm ซึ่งอาจทำได้โดย (1)การแยกด้วยซีโอไลต์ และ (2) การทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันบนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม วิธีการแยกด้วยซีโอไลต์เป็นวิธีที่ค่อนข้างยากและสิ้นเปลือง ดังนั้นวิธีการกำจัดโดยการทำปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยาจึงเป็นวิธีที่ได้รับความนิยมมากกว่า โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้คือตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนตัวรองรับอะลูมินา อย่างไรก็ตามเมื่อใช้งานไประยะหนึ่งจะพบการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของสารไฮโดรคาร์บอนเกิดเป็นโค้กหรือกรีนออยล์บนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพ เมื่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงจึงจำเป็นต้องปรับสภาวะที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเช่นการเพิ่มอุณหภูมิ ซึ่งจะส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาร่วงไถ่ขึ้นแต่อาจทำให้อัตราการไฮโดรจิเนชันของอะเซทิลีนเป็นอีเทนเพิ่มขึ้นทำให้เอทิลีนในสายป้อนลดลงซึ่งถือเป็นการสูญเสียสารตั้งต้นสำหรับการผลิตพอลิเอทิลีนนอกจากนี้ในท้ายที่สุดต้องหยุดกระบวนการผลิตเพื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปฟื้นฟูสภาพด้วยความร้อนและไอน้ำที่อุณหภูมิสูงซึ่งเป็นการสิ้นเปลืองพลังงานและเสียเวลาในการผลิต ดังนั้นจึงมีความจำเป็นอย่างยิ่งในการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมที่มีประสิทธิภาพสูงและมีความเสถียรมากขึ้น

1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

เพื่อพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมที่มีประสิทธิภาพสูงสำหรับใช้ในการกำจัดอะเซทิลีนในการผลิตพอลิเอทิลีน

1.3 การทบทวนวรรณกรรม

มีงานวิจัยจำนวนมากศึกษาเกี่ยวกับการเพิ่มประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมในปฏิกิริยาการกำจัดอะเซทิลีนในการผลิตพอลิเอทิลีนด้วยปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน สามารถสรุปได้เป็นวิธีต่างๆดังนี้

- 1) การเติมโลหะตัวที่สองลงบนตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น Ag [1-4], Au [5-6], Cu [2], Si [7], K [8], Co [9]

การเติมโลหะตัวที่สองลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำให้สมบัติทางไฟฟ้าและทางกายภาพ (electronic and geometric) ของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมเปลี่ยนแปลงไป เช่นการเปลี่ยนแปลงปริมาณความหนาแน่นของอิเล็กตรอนของแพลเลเดียมส่งผลต่อการดูดซับของสารตั้งต้น สารมัธยันต์และไฮโดรเจนบนตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้การเกิดผลิตภัณฑ์ที่ต้องการมากขึ้นได้ นอกจากนี้การเติมโลหะตัวที่สองอาจทำให้ปริมาณจุดที่ว่องไวบนตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการเปลี่ยนแปลง ทำให้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น

- 2) การเติมแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ปริมาณเล็กน้อยลงในสายป้อนเอทิลีน [10-15]

พบว่าการเติมแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ปริมาณเล็กน้อยลงในสายป้อนเอทิลีนสามารถลดการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของไฮโดรคาร์บอนเป็นโคลิกและกรีนออยล์ได้ อย่างไรก็ตามวิธีนี้ไม่เป็นที่นิยมเนื่องจากเกิดการปนเปื้อนของคาร์บอนในผลิตภัณฑ์พอลิเอทิลีน ทำให้พอลิเมอร์ที่ได้มีสมบัติต่ำลง

- 3) การปรับสภาพพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนการใช้งานด้วยออกซิเจนหรือสารประกอบออกซิเจนต่างๆเช่น NO N₂O CO และ CO₂ [16-19]

ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมสามารถถูกกระตุ้นได้ด้วยออกซิเจนหรือสารประกอบออกซิเจนต่างๆเช่น NO N₂O CO และ CO₂ ทำให้ความว่องไวในการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันเปลี่ยนแปลงไป ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็นเอทิลีนมากขึ้น

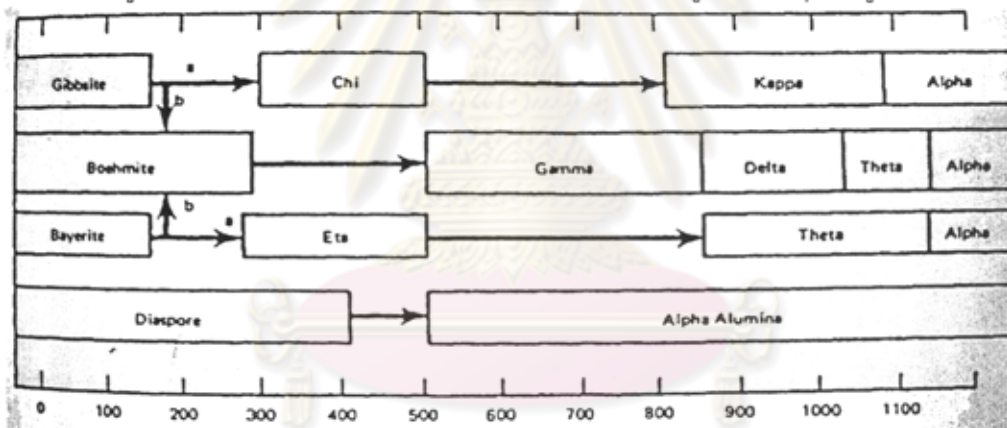
ทั้งนี้ไม่พบงานวิจัยที่ทำการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมโดยการใช้สารประกอบจำพวกอะลูมิเนียมเช่นนิกเกิลอะลูมิเนียมโคบอลต์อะลูมิเนียมเป็นตัวรองรับ สารประกอบเหล่านี้มีความเสถียรสูงกว่าอะลูมินาและมีความเป็นกรดน้อย น่าจะส่งผลให้ปริมาณการเกิดโคลิกหรือกรีนออยล์ลดลงและน่าจะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพสูงขึ้น

1.4 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

1.4.1 อะลูมินา

อะลูมินาหรืออะลูมิเนียมออกไซด์เป็นสารประกอบเคมีของอะลูมิเนียมและออกซิเจนมีสูตรทางเคมีคือ Al_2O_3 อะลูมินาสามารถคงอยู่ได้ในหลายเฟสในภาวะกึ่งเสถียร (metastable) ก่อนที่จะเปลี่ยนรูปไปเป็นเฟสที่เสถียร คือ เฟสแอลฟา(α) เฟสในสภาวะกึ่งเสถียรมีอยู่ด้วยกันทั้งหมดหลักๆ 6 เฟส กำกับโดยอักษรกรีกดังต่อไปนี้ ไคน์(χ), คัปปา(κ), อีตาร์(η), เทตต้า(θ), เดลตา(δ) และ แกมมา(γ) แม้ว่าช่วงอุณหภูมิที่เฟสต่างๆจะคงอยู่อย่างเสถียรจะถูกบรรยายโดยนักวิจัยหลายท่าน ค่าช่วงอุณหภูมิดังกล่าวก็เปลี่ยนแปลงไปตามปัจจัยต่างๆหลายปัจจัย เช่น ระดับความเป็นผลึก (degree of crystallinity) ของสารตัวอย่าง, ปริมาณสารปนเปื้อนในสารตั้งต้น และประวัติการผ่านความร้อนของสารตัวอย่าง การศึกษาการเปลี่ยนเฟสของอะลูมินาส่วนมากถูกกระทำโดยให้ความร้อนแก่อะลูมินา และศึกษาโครงสร้างของอะลูมินาที่อุณหภูมิต่างๆกันไป นอกจากนี้จากการทดลองยังพบว่า การเปลี่ยนเฟสดังกล่าวเป็นกระบวนการไม่ผันกลับ คุณสมบัติของอะลูมินาที่ได้จึงขึ้นกับคุณสมบัติของสารตั้งต้น และการผ่านความร้อน

รูปที่ 1.1: ความสัมพันธ์ระหว่างเฟสต่างๆของอะลูมินากับอุณหภูมิ

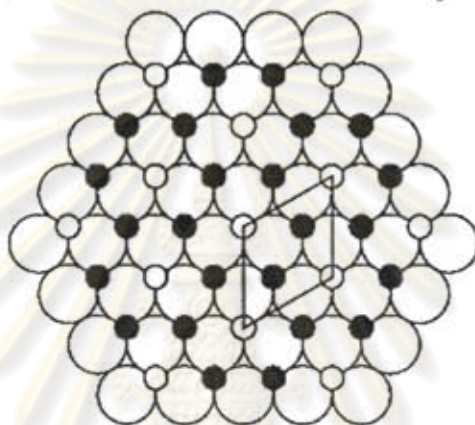


การเปลี่ยนเฟสของอะลูมินาโดยปกติเริ่มจากอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ ($Al(OH)_3$ และ $AlOOH$) แปลงเป็นอะลูมินาที่อุณหภูมิต่ำ (เฟส η และ χ) ที่อุณหภูมิประมาณ $150-500^{\circ}C$ ไปยังเฟสที่อุณหภูมิสูงขึ้น (δ , θ , κ) ที่อุณหภูมิช่วง $650-1000^{\circ}C$ และท้ายที่สุดเฟสที่เสถียรทางเทอร์โมไดนามิก (α) เกิดขึ้นที่อุณหภูมิช่วง $1,100-1,200^{\circ}C$ โดยปกติการเปลี่ยนเฟสของอะลูมินาโดยการปรับเพิ่มอุณหภูมิจะส่งผลให้เกิดการลดลงของพื้นที่ผิวสัมผัสแม้กระทั่งที่อุณหภูมิต่ำกว่า $800^{\circ}C$. การลดลงของพื้นที่ผิวสัมผัสจะเกิดขึ้นอย่างสำคัญที่อุณหภูมิสูงกว่า $1000^{\circ}C$. เมื่อมีการสร้างอะลูมินาในเฟสแอลฟา (α) เกิดขึ้น

โครงสร้างผลึกของแอลฟาอะลูมินา

โครงสร้างของแอลฟาอะลูมินาประกอบด้วยการจัดเรียงตัวกันอย่างหนาแน่น (close packed) ของออกซิเจนไอออนขนาดใหญ่ โดยมีการเรียงลำดับแบบ A-B-A-B ดังนั้นการเรียงตัวของออกซิเจนไอออนจึงเป็นแบบทรงเหลี่ยมหกหน้า (hexagonal) โดยมีไอออนบวกของโลหะอะลูมิเนียมแทรกอยู่ในช่องว่างระหว่างผลึกของออกซิเจนไอออน อย่างไรก็ตามเพื่อที่จะรักษาสภาพความเป็นกลางทางประจุไฟฟ้าของทั้งระบบผลึก 2 ใน 3 ของช่องว่างระหว่างผลึกจึงถูกบรรจุด้วยไอออนบวก

รูปที่ 1.2 โครงสร้างผลึกของแอลฟาอะลูมินา



1.4.2 แพลเลเดียม

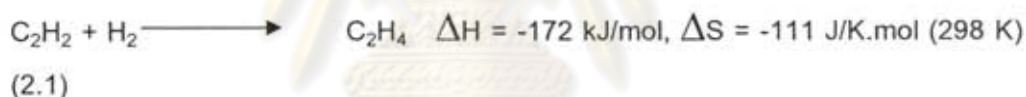
แพลเลเดียมเป็นโลหะทรานซิชันหมู่ 8 โดยมีคุณสมบัติสามารถใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้ทั้งในปฏิกิริยาแบบเนื้อเดียวและเนื้อผสม ในปฏิกิริยาเนื้อผสมแพลเลเดียมมักใช้ในการทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน และปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจน เนื่องจากคุณสมบัติที่สำคัญอย่างหนึ่งของแพลเลเดียม คือ ความสามารถในการดูดซับและแตกตัวโมเลกุลของไฮโดรเจน โดยโมเลกุลของไฮโดรเจนจะถูกจับไว้ในช่องว่างระหว่างผลึกของทรงแปดหน้าของโครงสร้างของแพลเลเดียม แพลเลเดียมสามารถดูดซับไฮโดรเจนได้ถึง 935 เท่าของปริมาตรของตัวเอง โดยขึ้นอยู่กับความดันย่อยของก๊าซไฮโดรเจน และอุณหภูมิของการดูดซับ สมบัติทางกายภาพที่สำคัญบางประการของโลหะแพลเลเดียมแสดงในตาราง 1.1

ตาราง 1.1: สมบัติทางกายภาพของโลหะแพลเลเดียม

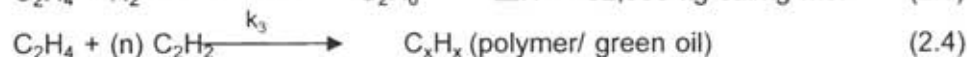
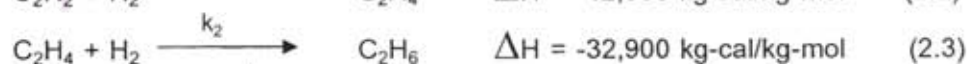
| | |
|-----------------------|-----------------------|
| เลขอะตอม | 46 |
| มวลอะตอม | 106.42 |
| เส้นผ่านศูนย์กลาง | 275.2 พิโคเมตร |
| จุดหลอมเหลว | 1,872 เคลวิน |
| โครงสร้างผลึก | Cubic close pack |
| การจัดเรียงอิเล็กตรอน | [Kr] 4d ¹⁰ |
| อิเล็กโทรเนกาติฟริตี้ | 1.4 |

1.4.3 ปฏิกริยาไฮโดรจิเนชันของอะเซทิลีน

เอทิลีนที่ใช้ในกระบวนการพอลิเมอไรเซชันผลิตมาจากการทำปฏิกริยาไฮโดรไลซิสของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนอิ่มตัวโดยใช้ไอน้ำช่วยในการทำปฏิกริยา ผลิตภัณฑ์เอทิลีนที่ได้จะต้องถูกทำให้บริสุทธิ์ก่อนที่จะนำไปขาย โดยปฏิกริยาการเติมไฮโดรเจนของอะเซทิลีนก็เป็นหนึ่งในกระบวนการทำให้เอทิลีนที่ได้บริสุทธิ์ ปฏิกริยาที่เกิดขึ้นสามารถแสดงได้ดังนี้



อะเซทิลีนจะทำให้ตัวเร่งปฏิกริยาที่ใช้ในกระบวนการต่างๆ เช่น กระบวนการพอลิเมอไรเซชันไม่สามารถทำงานได้ เนื่องจากความที่อะเซทิลีนมีความไวต่อปฏิกริยาสูงกว่าเอทิลีน ทำให้อะเซทิลีนสามารถแย่งจับกับพื้นที่ส่วนที่ไวต่อปฏิกริยาของตัวเร่งปฏิกริยาต่างๆ ได้ดี ดังนั้น อะเซทิลีนจึงต้องถูกขจัดออกจากเอทิลีน โดยปกติอนุญาตให้มีอะเซทิลีนเจือปนอยู่ได้ในระดับส่วนในล้านส่วน ปฏิกริยาการเติมไฮโดรเจนของอะเซทิลีนที่ปนอยู่กับเอทิลีนนั้น ควรจะใช้ตัวเร่งปฏิกริยาที่มีความสามารถในการเลือกเกิดปฏิกริยาสูง เนื่องจากมีปฏิกริยาข้างเคียงที่ไม่ต้องการที่อาจเกิดขึ้นได้ ดังต่อไปนี้



ปฏิกริยาแรก เป็นปฏิกริยาที่พึงประสงค์ ในขณะที่ปฏิกริยาที่สอง เป็นปฏิกริยาที่ก่อให้เกิดผลิตภัณฑ์ข้างเคียงที่ไม่ต้องการ คือ อีเทน ซึ่งเกิดจากการทำปฏิกริยาไฮโดรจิเนชันของเอทิลีน ในขณะที่ปฏิกริยาที่สาม เป็นการก่อดั้วของโค้กซึ่งจะทำให้ความสามารถของตัวเร่งปฏิกริยาดก

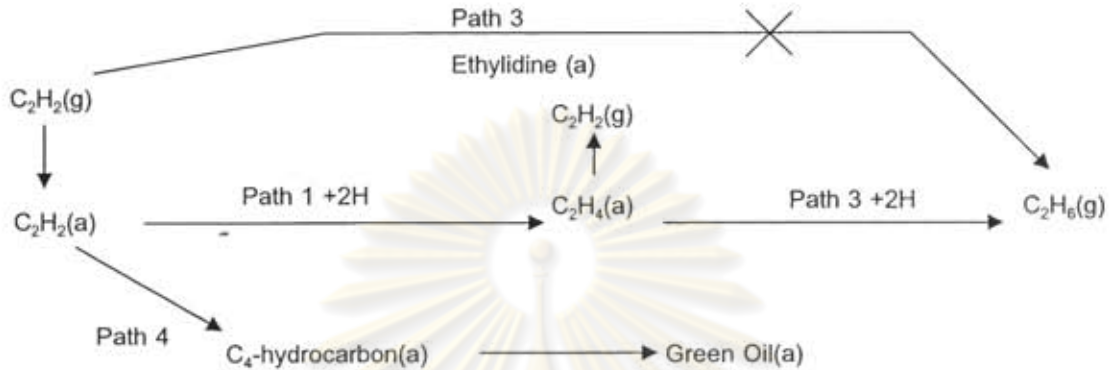
ลง เช่น การเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันกับตัวเองของอะเซทิลีน ทำให้เกิดสายโซ่ยาวที่เรียกกันโดยทั่วไปว่า "กรีนออยล์" (green oil)

เมื่อพิจารณาปฏิกิริยาข้างต้นทั้งสามปฏิกิริยา ตัวแปรที่ส่งผลต่อปฏิกิริยามีอยู่ด้วยกันสองตัวหลักๆ โดยตัวแปรแรกคืออุณหภูมิของปฏิกิริยา ซึ่งมีความสัมพันธ์อย่างแปรผันตรงต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาของระบบ อย่างไรก็ตามการเพิ่มของอุณหภูมิไม่เพียงแต่เพิ่มค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยาของปฏิกิริยาที่ต้องการ (k_1) แต่ยังเพิ่มค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยาของปฏิกิริยาข้างเคียงที่ไม่ต้องการอีกด้วย (k_2, k_3) โดยการเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาของปฏิกิริยาที่สองและสามจะส่งผลให้เกิดการใช้เอทิลีนซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ นอกจากนี้ยังทำให้อัตราการเกิดโค้กสูงขึ้นส่งผลให้ประสิทธิภาพในการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง เนื่องจากบริเวณที่ไวต่อปฏิกิริยาถูกปกคลุมด้วยพอลิเมอร์ ดังนั้นเมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่ถูกบรรจุลงในระบบ ค่าความไวต่อปฏิกิริยาของจะยังมีค่าสูง และจะลดลงเรื่อยๆตามเวลา เนื่องจากเกิดการสะสมตัวของโค้กบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยทั่วไปเพื่อทำการเพิ่มความไวต่อปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา จึงต้องมีการเพิ่มอุณหภูมิของระบบในช่วงท้ายของการเกิดปฏิกิริยาเพื่อให้การขจัดอะเซทิลีนสมบูรณ์ อย่างไรก็ตามการขจัดอะเซทิลีนซึ่งมีปริมาณน้อยเมื่อเทียบกับเอทิลีนนั้นทำได้ยาก เนื่องจากการให้พลังงานด้วยการเพิ่มอุณหภูมิจะทำให้ปฏิกิริยาที่สอง (2.4) เกิดมากขึ้น หรือ อาจกล่าวได้ว่าการเพิ่มอุณหภูมิส่งผลให้เกิดการลดค่าการเลือกทำปฏิกิริยา (selectivity) ดังนั้นไฮโดรเจนปริมาณมากขึ้นจะถูกใช้ไปกับการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของเอทิลีน ซึ่งก่อให้เกิดผลิตภัณฑ์ข้างเคียงคืออีเทนมากขึ้น และทำให้เกิดการสูญเสียเอทิลีนไปมากขึ้น ดังนั้นในการทำปฏิกิริยาอุณหภูมิควรถูกลดลงให้ต่ำที่สุดเท่าที่จะทำได้ เพื่อลดการเกิดผลิตภัณฑ์ข้างเคียงที่ไม่ต้องการ ตัวแปรอีกตัวหนึ่งที่ส่งผลอย่างสำคัญต่อค่าการเลือกทำปฏิกิริยาคืออัตราส่วนระหว่างไฮโดรเจน และอะเซทิลีน ($H_2: C_2H_2$) ในอุดมคตินั้นอัตราส่วน $H_2: C_2H_2$ เป็น 1:1 หรือหมายความว่าไฮโดรเจนทั้งหมดในก๊าซป้อนทำปฏิกิริยาเฉพาะกับปฏิกิริยาที่ต้องการ (2.3) โดยไม่มีไฮโดรเจนสูญเสียไปกับปฏิกิริยาข้างเคียงเลย อย่างไรก็ตามในทางปฏิบัติในตัวเร่งปฏิกิริยาไม่สามารถเลือกทำปฏิกิริยาได้ 100% ดังนั้นอัตราส่วน $H_2: C_2H_2$ จึงมักจะมากกว่า 1:1 เพื่อให้เกิดการขจัดอะเซทิลีนโดยสมบูรณ์ เนื่องจากไฮโดรเจนเป็นหนึ่งในสารตั้งต้น ค่าอะเซทิลีนคอนเวอร์ชันจึงเพิ่มสูงขึ้นไปตามความเข้มข้นของไฮโดรเจน การเพิ่มอัตราส่วน $H_2: C_2H_2$ จึงสามารถชดเชยอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ต่ำลงเนื่องจากการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเพราะการสะสมของโค้กได้ อย่างไรก็ตามการเพิ่มอัตราส่วนดังกล่าวอาจลดความสามารถในการเลือกทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา และทำให้เกิดการสูญเสียของเอทิลีนเพิ่มขึ้นได้

กระบวนการเติมไฮโดรเจนแบบจำเพาะของอะเซทิลีน ประกอบด้วย 4 เส้นทาง การเกิดปฏิกิริยาหลักดังแสดงในรูปที่ 1.3 เส้นทางที่ 1 เป็นการเติมไฮโดรเจนของอะเซทิลีนให้กลายเป็นเอทิลีน ซึ่งเอทิลีนที่เกิดขึ้นอาจแยกตัวออกจากตัวเร่งปฏิกิริยาไปสถานะก๊าซ หรืออาจเกิดการเติมไฮโดรเจนต่อไปทำให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็นอีเทนเช่นเส้นทาง 2 จากการวิจัยพบว่า

เส้นทาง 1 นั้นเกิดมากในบริเวณของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมที่ภายใต้ความเข้มข้นของอะเซทิลีนสูง ขณะที่เส้นทางที่สองนั้นพบได้ในบริเวณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกปกคลุมด้วยโค้กหรือพอลิเมอร์

รูปที่ 1.3 เส้นทางปฏิกิริยาหลักของกระบวนการเติมไฮโดรเจนในอะเซทิลีนแบบจำเพาะ



จากเส้นทางปฏิกิริยาหลักจะเห็นได้ว่าการเพิ่มค่าการเลือกทำปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนในอะเซทิลีนแบบจำเพาะนั้น สามารถทำได้โดยทั้งลดการดูดซับของเอทิลีนบนตัวเร่งปฏิกิริยา หรือลดปริมาณพอลิเมอร์ที่สะสมอยู่บนตัวเร่งปฏิกิริยา วิธีหนึ่งที่สามารถใช้ในการเพิ่มค่าการเลือกทำปฏิกิริยาคือการควบคุมให้ค่าอัตราส่วน $H_2:C_2H_2$ มีค่าต่ำๆ ทำให้ไม่มีไฮโดรเจนเพียงพอที่จะไปทำปฏิกิริยาการเติมในเอทิลีนที่ถูกดูดซับอยู่บนตัวเร่งปฏิกิริยา อย่างไรก็ตามวิธีนี้มีข้อเสียคือทำให้การก่อตัวของพอลิเมอร์เกิดได้เร็วขึ้น ดังนั้นการปรับควบคุมอัตราส่วน $H_2:C_2H_2$ นั้นต้องทำอย่างละเอียด เส้นทางปฏิกิริยาที่ 3 นั้นสามารถละทิ้งได้ในกรณีที่อะเซทิลีนปกคลุมตัวเร่งปฏิกิริยาอย่างทั่วถึง และมีความเข้มข้นของไฮโดรเจนต่ำ เอทิลีนเป็นสารอินเทอมีเดียตในเส้นทางปฏิกิริยาที่ 3 แต่ในภายหลังได้รับการพิสูจน์ว่าเอทิลีนที่เกิดจากเส้นทางปฏิกิริยาที่ 1 จะไม่เข้าร่วมในปฏิกิริยา โดยเอทิลีนที่จะผ่านเส้นทางปฏิกิริยาที่ 3 เป็นเอทิลีนในสายป้อนซึ่งเกิดปฏิกิริยาที่ผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยาเท่านั้น สำหรับเส้นทางที่ 4 ซึ่งมีการจับตัวกันของสาร C_2 สามารถทำให้เกิดการสะสมของโค้กบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งนำไปสู่การเสื่อมประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ การเกิดโค้กหรือพอลิเมอร์นี้มีผลลดการเลือกเกิดปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของอะเซทิลีน เพราะทำให้เกิดการใช้อะเซทิลีนโดยไม่เกิดผลิตภัณฑ์เป็นเอทิลีน นอกจากนี้พอลิเมอร์ยังทำหน้าที่รวมไฮโดรเจนทำให้เกิดการสร้างอีเทนขึ้นในระบบ

เมื่อพิจารณาจากเส้นทางปฏิกิริยาทั้งหมด จะเห็นได้ว่าค่าการเลือกทำปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของอะเซทิลีนจะสูงขึ้นเมื่อเส้นทางปฏิกิริยาที่ 1 เพิ่มสูงขึ้น ขณะที่เส้นทางอื่นๆถูกลดลง

ในการศึกษานี้ ค่าประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาถูกวัดโดยค่าอะเซทิลีนคอนเวอร์ชัน และค่า%เอทิลีนที่เพิ่มขึ้น โดยอ้างอิงจากสมการปฏิกิริยา (2.2) และ (2.3) วิธีการคำนวณค่าบ่งชี้ทั้งสองสามารถแสดงเป็นสมการได้ดังนี้

ค่าอะเซทิลีนคอนเวอร์ชัน นิยามโดยปริมาณของอะเซทิลีนที่ทำปฏิกิริยาไป เทียบกับปริมาณอะเซทิลีนในสายป้อน

$$C_2H_2 \text{ conversion } (\%) = \frac{\text{โมลของ } C_2H_2 \text{ ในสายป้อน} - \text{โมลของ } C_2H_2 \text{ ในสายผลิตภัณฑ์}}{\text{โมลของ } C_2H_2 \text{ ในสายป้อน}} \times 100$$

.....(2.5)

ค่า % เอทิลีนที่เพิ่มขึ้น นิยามโดยอัตราส่วนระหว่างอะเซทิลีนที่ถูกทำปฏิกิริยาไปเป็นเอทิลีน ต่ออะเซทิลีนทั้งหมดที่ทำปฏิกิริยาไป

$$C_2H_4 \text{ ที่เพิ่มขึ้น } (\%) = \frac{C_2H_2 \text{ ที่ถูกทำปฏิกิริยาเป็น } C_2H_4}{C_2H_2 \text{ ที่ทำปฏิกิริยาไปทั้งหมด}} \times 100$$

.....(2.6)

อย่างไรก็ตามในการวิเคราะห์หาปริมาณเอทิลีนโดยตรงสามารถทำได้ยาก ดังนั้นจึงต้องทำการแปลงสมการการคำนวณให้อยู่ในรูปของปริมาณอะเซทิลีนที่ทำการตรวจวัดได้ง่ายกว่า ดังนี้

เอทิลีนที่ถูกเปลี่ยนเป็นอีเทนเท่ากับผลต่างระหว่างไฮโดรเจนที่ถูกใช้ไปทั้งหมด กับปริมาณอะเซทิลีนที่ถูกทำปฏิกิริยาไป

$$C_2H_4 \text{ ที่เพิ่มขึ้น } (\%) = \frac{[\Delta C_2H_2 - (\Delta H_2 - \Delta C_2H_2)]}{\text{โมลของ } C_2H_2 \text{ ที่ทำปฏิกิริยาไป}} \times 100$$

เมื่อค่า Δ แสดงถึงผลต่างของปริมาณสารในสายป้อนเทียบกับสายผลิตภัณฑ์

.....(2.7)

ดังที่แสดงในสมการปฏิกิริยา (2.2) และ (2.3) ไฮโดรเจน 2 โมลถูกใช้ไปในการเปลี่ยนอะเซทิลีนเป็นอีเทน และ 1 โมลของไฮโดรเจนถูกใช้ไปในการเปลี่ยนอะเซทิลีนไปเป็นเอทิลีน ดังนั้นค่า % เอทิลีนรวมที่เพิ่มขึ้นสามารถแสดงได้ดังนี้

$$C_2H_4 \text{ ที่เพิ่มขึ้น } (\%) = 100 \times \left[2 - \frac{dH_2}{dC_2H_2} \right]$$

.....(2.8)

สมการที่ (2.7) และ (2.8) เป็นสมการเดียวกันที่ทำการจัดรูปใหม่ โดยในการศึกษาวิจัยนี้ ได้ใช้สมการที่ (2.7) ในการคำนวณ ค่าที่คำนวณได้จะเป็นค่า % เอทิลีนที่เพิ่มขึ้นทางทฤษฎี เทอมที่เป็นบวกแสดงถึงการเพิ่มขึ้นของเอทิลีน ในขณะที่เทอมที่เป็นลบแสดงถึงเอทิลีนที่ถูกทำปฏิกิริยาข้างเคียงกลายเป็นอีเทน อย่างไรก็ตามการใช้สมการดังกล่าวไม่สามารถครอบคลุมถึงการเกิดโค้ก หรือการพอลิเมอร์เซชันซึ่งก่อให้เกิดกรีนออยล์ (green oil)

โดยทั่วไปช่วงอุณหภูมิของการทำปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนในอะเซทิลีนนั้นอยู่ในระหว่าง 65-85°ซ โดยในช่วงการเริ่มทำปฏิกิริยา อุณหภูมิอาจอยู่เพียง 45°ซ. หลังจากตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าสู่สภาวะเสถียร อุณหภูมิของการเกิดปฏิกิริยาจะคงตัวตลอดการทำปฏิกิริยา โดยการทำให้ปฏิกิริยานั้นสามารถแบ่งได้เป็น 3 ช่วง ในช่วงแรก (0-2 นาทีแรก) ปฏิกิริยาจะเกิดอย่างรวดเร็ว ทำให้เกิดทั้งเอทิลีนและอีเทนเป็นผลิตภัณฑ์ ในช่วงที่ 2 (2-60 นาที) อัตราการใช้อะเซทิลีน และอัตราการผลิตเอทิลีนและอีเทน จะคงที่ ในช่วงนี้ ปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนลงในอะเซทิลีนจะเป็นปฏิกิริยาหลัก ช่วงที่ 3 เป็นช่วงที่การเติมไฮโดรเจนลงในอะเซทิลีนใกล้เสร็จสมบูรณ์ และช่วงนี้เป็นช่วงที่ใกล้เคียงกับสภาพการเกิดปฏิกิริยาจริงในอุตสาหกรรม

1.5 ขอบเขตของโครงการวิจัย

- 1) สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนตัวรองรับอะลูมินาที่มีสมบัติใกล้เคียงกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในทางการค้าเพื่อใช้ในการเปรียบเทียบ
- 2) สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนสารประกอบจำพวกอะลูมิเนต เช่นนิเกิลอะลูมิเนต โคบอลต์อะลูมิเนต เหล็กอะลูมิเนต ซึ่งเป็นสารประกอบที่มีความเสถียรกว่าอะลูมินาและมีความเป็นกรดน้อยกว่า
- 3) ศึกษาผลของการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาต่อคุณลักษณะและสมบัติทางเคมีฟิสิกส์ของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่องมือวิเคราะห์ต่างๆ อาทิ เครื่องมือวิเคราะห์พื้นที่ผิวและการดูดซับของแก๊ส เครื่องกระเจิงรังสีเอ็กซ์ กล้องอิเล็กตรอนแบบส่องกราด และเอ็กซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโตรสโกปี เป็นต้น
- 4) ศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของอะเซทิลีนในเอทิลีนปริมาณมาก ที่สภาวะต่างๆ

1.6 วิธีดำเนินการวิจัย

ศึกษาหลักการพื้นฐาน รวบรวมงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ออกแบบและสร้างเครื่องปฏิกรณ์สำหรับปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน

สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ

ทดสอบคุณลักษณะและสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

วิเคราะห์และสรุปผลการทดลอง

จัดทำรายงานและผลงานเพื่อการตีพิมพ์

1.7 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ได้ความรู้ใหม่ซึ่งอาจนำไปเผยแพร่ในวารสารในระดับนานาชาติได้
เป็นแหล่งข้อมูล/ความรู้สำหรับการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นใช้เองลดการนำเข้าของตัวเร่ง
ปฏิกิริยาและการพึ่งพาเทคโนโลยีจากต่างประเทศ
หน่วยงานที่นำผลการวิจัยไปใช้ประโยชน์ ได้แก่ อุตสาหกรรมปิโตรเคมีของประเทศ



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

2. เนื้อเรื่อง

2.1 อุปกรณ์และวิธีการทดลอง

ตาราง 2.1 แสดงสารเคมีที่เกี่ยวข้อง

| Chemical | Supplier |
|--------------------------------------|---------------------|
| Aluminium Isopropoxide 98%+ | Aldrich |
| Gallium (III) acetylacetonate 99.99% | Aldrich |
| Zinc (II) acetylacetonate 95%+ | Merck |
| Aluminum nitrate nonahydrate 98%+ | Aldrich |
| Gallium (III) nitrate hydrate 99.9% | Aldrich |
| Zinc (II) nitrate hexahydrate 99.0%+ | Fluka |
| Palladium (II) nitrate hydrate | Aldrich |
| Toluene 99.5% | Carlo Erba Reagenti |
| Methyl alcohol | Aldrich |
| Ethyl alcohol absolute anhydrous | Mallinckrodt Baker |
| Urea 99.5% | Univar |

2.1.1 การเตรียมตัวรองรับอะลูมินาและอะลูมินาที่มีการเติมโลหะตัวที่สอง

2.1.1.1 วิธีโซล-เจล

อะลูมิเนียมไนเตรท โนนาไฮเดรต ละลายในเอทานอล 50 มิลลิลิตรจนเป็นเนื้อเดียวกัน จากนั้นนำไปเข้าสู่ reflux-condenser โดยรักษาอุณหภูมิของระบบให้อยู่ในช่วง 70-80^oซ เป็นเวลา 18 ชั่วโมง จากนั้น เติมสารละลายยูเรีย ซึ่งประกอบด้วยยูเรีย 60 กรัม และ น้ำกลั่น 50 มิลลิลิตร และรักษาอุณหภูมิของ ระบบเท่าเดิม เป็นเวลา 24 ชั่วโมงหรือจนกระทั่งกลายเป็นเจล จากนั้น นำเจลที่ได้ไปเผาที่อุณหภูมิ 1150^oซ เป็นเวลา 3 ชั่วโมง สำหรับการเตรียมอะลูมินาที่ปรับสภาพด้วยซิงค์, ในสารต้นต้นจะใส่ซิงค์ไนเตรส เฮกซะไฮเดรตในปริมาณต่างๆลงไป และทำตามวิธีเดียวกันกับการเตรียมอะลูมินา

2.1.1.2 วิธีโซลโวกเทอร์มอล

สำหรับวิธีโซลโวกเทอร์มอล, อะลูมิเนียมไอโซโพรพอกไซด์ 15 กรัม ละลายในสารละลายโทลูอีน 100 มิลลิลิตรในบีกเกอร์ จากนั้นนำไปใส่ในเครื่อง autoclave ซึ่งช่องว่างระหว่างบีกเกอร์กับผนังของเครื่อง autoclave มีสารละลายโทลูอีน 40 มิลลิลิตรเติมอยู่ จากนั้น

ทำการเพิ่มอุณหภูมิด้วยอัตรา 2.5°ซ ต่อนาที จนถึงอุณหภูมิ 300°ซ ทิ้งไว้ 2 ชั่วโมง หลังจาก autoclave ลดอุณหภูมิจนถึงอุณหภูมิห้อง นำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปล้างด้วยสารละลายเมทานอล โดยการเช็ดฟิวและ ปล่อยให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง จากนั้น นำไปเผาที่อุณหภูมิ 1150°ซ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง สำหรับการเตรียมอะลูมินาที่ปรับสภาพด้วยซิงค์, ในสารตั้งต้นจะใส่ซิงค์อะซิโตนซีโตนในปริมาณต่างๆลงไปตามลำดับ และทำตามวิธีเดียวกันกับการเตรียมอะลูมินา

2.1.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนตัวรองรับอะลูมินาและอะลูมินาที่มีการเติมโลหะตัวที่สอง

1. ทำการเติมโลหะแพลเลเดียมลงบนแอลฟาอะลูมินาที่เตรียมได้ โดยหยดด้วยสารละลายแพลเลเดียมไนเตรด ความเข้มข้นร้อยละ 2.91 โดยน้ำหนัก โดยใช้อัตราส่วนแพลเลเดียมต่อสารรองรับเท่ากับร้อยละ 0.3 โดยน้ำหนัก โดยเตรียมสารรองรับไว้ในถ้วยกระเบื้อง
2. ผสมสารแพลเลเดียมลงบนตัวรองรับให้ทั่วถึง โดยคลุกสารละลายแพลเลเดียมเข้ากับตัวรองรับโดยใช้ช้อนตักสาร จากนั้นจึงปิดถ้วยกระเบื้องด้วยกระดาษฟอยล์เจาะรูพูน
3. นำตัวรองรับที่เติมแพลเลเดียมแล้ว ไปพักในตู้ดูดควันเป็นเวลา 1 ชม.
4. นำตัวรองรับที่เติมโลหะแพลเลเดียมแล้ว ไปเผาที่ 500°ซ. เป็นเวลา 2 ช.ม. โดยใช้เตาเผา (calcine)
5. ปล่อยให้ตัวรองรับเย็นลง และทำการเก็บบรรจุลงในขวดแก้วเพื่อใช้ต่อไป

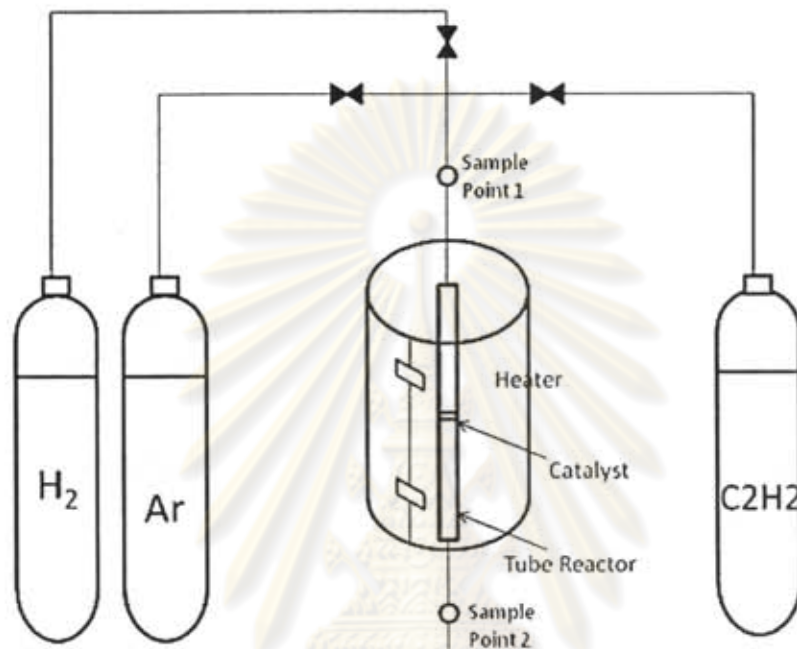
2.1.3 การทดสอบคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ ในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของอะเซทิลีน

1. บรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ปริมาณ 0.1 กรัมลงในหลอดแก้ว โดยใช้เส้นใยควอทซ์ (quartz wool) เป็นตัวรองรับ
2. นำหลอดแก้วไปติดตั้งในชุดอุปกรณ์ทำการทดลองดังรูปที่ 2.1
3. เปิดก๊าซอาร์กอนเพื่อไล่อากาศออกจากเตาปฏิกรณ์เป็นเวลา 5-10 นาที
4. ปิดก๊าซอาร์กอนและเปิดก๊าซไฮโดรเจนเพื่อรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยา และปรับอุณหภูมิของเตาปฏิกรณ์ไปที่ 150 °ซ.เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยใช้อัตราการเพิ่มของอุณหภูมิ 10 °ซ.ต่อนาที
5. ปิดก๊าซไฮโดรเจนและเปิดก๊าซอาร์กอนเพื่อลดอุณหภูมิของเตาปฏิกรณ์ลงมาที่ 60 °ซ.
6. ปิดก๊าซอาร์กอน และเปิดวาล์วก๊าซผสมอะเซทิลีนและไฮโดรเจน
7. เก็บตัวอย่างก๊าซผสมที่วิ่งผ่านเตาปฏิกรณ์หลอดแก้วควอทซ์ (quartz tube) 1 เครื่องทุกๆ 1 ช.ม. ด้วยเข็มฉีดยาปริมาตร 50 ไมโครลิตร โดยทำการเก็บก๊าซผลิตภัณฑ์ที่จุดเก็บตัวอย่างหลังหลอดแก้ว
8. ทำการปรับค่าอัตราการไหลของแก๊สป้อนเป็น 10, 20, 40, 60 และ 100 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาทีตามลำดับ หลังทำการเก็บก๊าซตัวอย่าง

9. ทำการเก็บก๊าซป้อนที่จุดเก็บตัวอย่างก่อนเข้าสู่หลอดแก้ว
10. วัดปริมาณก๊าซไฮโดรเจนและอะเซทิลีน โดยใช้วิธี Gas Chromatography
11. นำข้อมูลที่ได้ไปวิเคราะห์เพื่อคำนวณค่า %C₂H₂ Conversion และ % C₂H₂ ที่เพิ่มขึ้น

รูปที่ 2.1: ชุดอุปกรณ์สำหรับการทดสอบปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนอย่างจำเพาะในอะเซทิลีน



เทคนิคการวิเคราะห์ด้วยเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟี

การทดสอบปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนลงในอะเซทิลีนถูกใช้ในการตรวจวัดประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยทำการทดลองในเตาปฏิกรณ์แบบหลอดแก้ว (quartz tube reactor) ที่มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 10.1 มม. ก๊าซที่ป้อนเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์มีองค์ประกอบดังนี้ 1.5% C₂H₂, 1.7% H₂ และส่วนที่เหลือเป็น C₂H₄ องค์ประกอบของก๊าซป้อน และก๊าซผลิตภัณฑ์ ถูกทำการวิเคราะห์โดยใช้เครื่องก๊าซโครมาโทกราฟี Shimadzu GC 8A ที่ติดตั้งตัวตรวจวัดแบบ TCD และ FID (molecular sieve-5A และ carbosieve S2 columns ตามลำดับ) สภาวะในการดำเนินงานของเครื่องมือทั้งสองแสดงดังตาราง 2.2

ตารางที่ 2.2: สภาวะการดำเนินงานของเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟี

| รายละเอียด | Shimadzu FID GC 9A | Shimadzu TCD GC 8A |
|------------------------------------|---|-----------------------------|
| เครื่องตรวจจับ | FID | TCD |
| คอลัมน์ | Carbosieve column S-II | Molecular sieve 5A |
| ก๊าซตัวนำ | ก๊าซไนโตรเจนความบริสุทธิ์สูง | ก๊าซอาร์กอนความบริสุทธิ์สูง |
| อัตราการไหลของก๊าซตัวนำ (มล./นาที) | 30 | 30 |
| อุณหภูมิของการฉีด (°ซ.) | 180 | 80 |
| อุณหภูมิเริ่มต้นของคอลัมน์ (°ซ.) | 100 | 50 |
| เวลาคงตัวเริ่มต้น (นาที) | 50 | - |
| อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ (°ซ./นาที) | 10 | - |
| อุณหภูมิสุดท้ายของคอลัมน์ (°ซ.) | 160 | 50 |
| เวลาคงตัวสุดท้าย (นาที) | 160 | - |
| กระแสไฟฟ้า (มิลลิแอมแปร์) | - | 70 |
| แก๊สที่ทำการวิเคราะห์ | CH ₄ , C ₂ H ₂ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆ | H ₂ |

เทคนิคการกระเจิงรังสีเอกซ์

การกระเจิงรังสีเอกซ์ถูกใช้เพื่อทำการวิเคราะห์เฟสของสารรองรับที่เตรียมได้ และยังสามารถใช้ในการคำนวณขนาดของผลึกได้ด้วย ในการศึกษาวิจัยนี้ได้ใช้เครื่องกระเจิงรังสีเอกซ์รุ่น Siemens D 5000 โดยใช้ CuK_α เป็นแหล่งกำเนิดรังสี และใช้ตัวกรองเป็นนิกเกิล โดยมีช่วงมุม 2θ อยู่ระหว่าง 20-80 องศา และมีความคมชัดที่ 0.04 องศา

การตรวจวัดพื้นที่ผิวของตัวรองรับด้วยเทคนิค BET

ในการตรวจวัดพื้นที่ผิวของตัวดูดซับในการศึกษานี้ ได้ทำโดยใช้การดูดซับก๊าซไนโตรเจนที่อุณหภูมิต่ำ โดยใช้ระบบ Micrometric Chemisorb 2750 การคำนวณทำโดยใช้ BET 1 ตำแหน่ง โดยสารตัวอย่างปริมาณประมาณ 0.2 กรัม ถูกบรรจุลงในหลอดรูปตัวยู จากนั้นจึงทำการให้ความร้อนไปที่ 200 °ซ ภายใต้บรรยากาศของก๊าซฮีเลียม เป็นเวลา 2 ชม. เพื่อทำการไล่ น้ำออกจากสารตัวอย่าง จากนั้นสารตัวอย่างจึงถูกปล่อยให้เย็นตัวลงมาที่อุณหภูมิห้อง ก๊าซที่ใช้ในการวิเคราะห์ประกอบด้วยไนโตรเจน 30% ถูกป้อนเข้ามาในหลอดรูปตัวยู จากนั้นจึงทำการลดอุณหภูมิของสารตัวอย่าง โดยทำการชুষหลอดรูปตัวยูในไนโตรเจนเหลว เพื่อให้เกิดการดูด

ซับของก๊าซไนโตรเจนลงบนสารตัวอย่าง จนกระทั่งพื้นผิวของสารตัวอย่างอิ่มตัวด้วยก๊าซไนโตรเจน จากนั้นจึงทำการคายซับก๊าซไนโตรเจนที่พื้นผิวโดยปล่อยให้สารตัวอย่างมีอุณหภูมิกลับมาที่อุณหภูมิห้อง ปริมาณไนโตรเจนที่ถูกปล่อยออกมาจะถูกตรวจวัด และนำมาแปลงเป็นค่าพื้นที่ผิวของสารตัวอย่าง

การตรวจวัดปริมาณบริเวณที่ไวต่อปฏิกิริยา (active site) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีการดูดซับทางเคมี (Chemical Adsorption)

การตรวจวัดปริมาณ active sites ของตัวเร่งปฏิกิริยา ทำโดยใช้การดูดซับของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ในระบบอัตโนมัติ Micrometric Chemisorb 2750 ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ปริมาณแน่นอนถูกป้อนเข้าสู่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิห้อง ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่ไม่ถูกดูดซับจะถูกตรวจจับด้วยเครื่องตรวจวัดการนำความร้อน การป้อนก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ จะถูกทำต่อไปจนกระทั่งพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาอิ่มตัวด้วยก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ จำนวนของ active site ของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นถูกทำการคำนวณโดยถือว่าก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ 1 โมเลกุล จะถูกดูดซับลงบน active site 1 จุด

ตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 0.1 กรัมถูกทำการบรรจุลงในหลอดรูปตัวยู ซึ่งถูกติดตั้งในเครื่องควบคุมอุณหภูมิ และมีเทอร์โมคอปเปิลใช้ในการวัดอุณหภูมิ ก๊าซฮีเลียมถูกเปิดเข้าสู่หลอดรูปตัวยูด้วยอัตรา 30 100 มล./นาทีเพื่อที่จะกำจัดอากาศในหลอด ก่อนที่จะทำการดูดซับสารตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกทำการรีดิวซ์ด้วยไฮโดรเจนที่อัตราการป้อน 50 100 มล./นาที และทำการให้ความร้อนด้วยอัตรา 10 °ซ/นาทีจากอุณหภูมิห้องไปยัง 150 °ซ. และทำการคงไว้ที่อุณหภูมินี้เป็นเวลา 1 ชม. หลังจากนั้นจึงถูกทำให้เย็นลงภายใต้บรรยากาศของก๊าซไฮโดรเจน จากนั้นก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์จึงถูกป้อนเข้าสู่หลอดรูปตัวยูที่อุณหภูมิห้อง ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ไม่ถูกดูดซับจะถูกตรวจวัดโดยใช้เครื่องตรวจวัดการนำความร้อน การป้อนก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์จะถูกทำต่อไปจนกระทั่งไม่เห็นการดูดซับอีกต่อไป การคำนวณการกระจายตัวของ active site แสดงในภาคผนวก จ

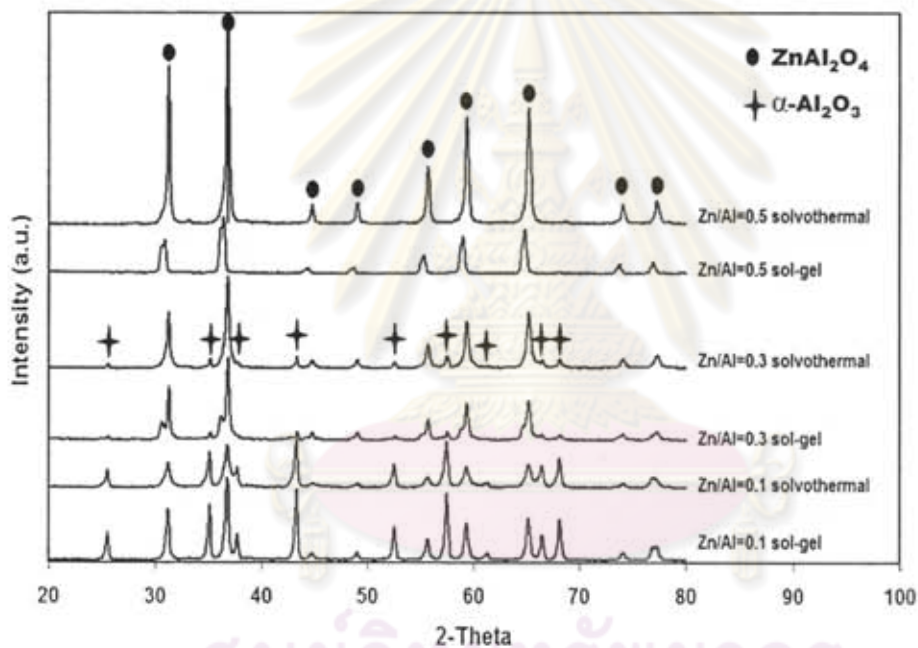
Thermal Gravimetric Analysis (TGA)

การตรวจวัดปริมาณโค้กที่สะสมบนตัวเร่งปฏิกิริยาหลังการทำปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนในอะเซทิลีนแบบจำเพาะ สามารถทำได้โดยการใช้เทคนิค TGA โดยนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้ในการทำปฏิกิริยามาแล้ว มาตรวจสอบด้วยเครื่อง SDT Analyzer รุ่น Q600 โดยการวิเคราะห์ถูกทำโดยให้ความร้อนแก่ตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้บรรยากาศของออกซิเจนที่อัตราการไหล 100 มล./นาที โดยช่วงอุณหภูมิที่ทำการวิเคราะห์คือตั้งแต่ 30 °ซ. ถึง 1000 °ซ. โดยมีอัตราการให้ความร้อนอยู่ที่ 10 °ซ/นาที โดยน้ำหนักโค้กที่สะสมอยู่บนตัวเร่งปฏิกิริยา สามารถหาได้จากน้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงไปของตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งเกิดจากการที่โค้กถูกเผาทำลายไป

2.2 ผลการทดลอง

2.2.1 ผลของการเติมซิงค์ในอะลูมินาที่สังเคราะห์โดยวิธีโซลเจลและวิธีโซลโวลเทอรัมอลเพื่อใช้เป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันแบบเลือกเกิดของอะเซทิลีน

ผลวิเคราะห์รังสีเอ็กซ์พบว่าเมื่อทำการปรับสภาพอะลูมินาด้วยซิงค์ที่อัตราส่วนโดยโมลของซิงค์ต่ออะลูมิเนียมต่างๆกันจะเกิดสารประกอบซิงค์อะลูมิเนตขึ้นทั้งวิธีโซล-เจล และโซลโวลเทอรัมอล โดยอัตราส่วนโดยโมลของซิงค์ต่ออะลูมิเนียม 0.1 และ 0.3 จะเกิดสารประกอบซิงค์อะลูมิเนตผสมอยู่กับอะลูมินา ขณะที่อัตราส่วน 0.5 จะเกิดสารประกอบซิงค์อะลูมิเนตเพียงอย่างเดียว



รูป 2.2 แสดงรูปแบบ XRD ของตัวรองรับอะลูมินาที่ปรับสภาพด้วยซิงค์ที่อัตราส่วนโดยโมลของอะลูมิเนียมต่อซิงค์ต่างๆกันซึ่งเตรียมโดยวิธีโซล-เจลและโซลโวลเทอรัมอล

ตารางที่ 2.3 แสดงขนาดผลึกของตัวรองรับอะลูมินาที่ปรับสภาพด้วยซิงค์โดยวิธีโซล-เจลและโซลโวกเทอร์มอล (α : α - Al_2O_3 , Zn : ZnAl_2O_4)

| ตัวอย่าง | ขนาดผลึก (nm) |
|---|--|
| Zn0-Al ₂ O ₃ SG | 31.0 ^{α} |
| Zn0.1-Al ₂ O ₃ SG | 40.4 ^{α} , 28.0 ^{Zn} |
| Zn0.3-Al ₂ O ₃ SG | 38.4 ^{α} , 37.8 ^{Zn} |
| Zn0.5-Al ₂ O ₃ SG | 14.7 ^{Zn} |
| Zn0-Al ₂ O ₃ SV | 69.5 ^{α} |
| Zn0.1-Al ₂ O ₃ SV | 32.8 ^{α} , 14.9 ^{Zn} |
| Zn0.3-Al ₂ O ₃ SV | 29.6 ^{α} , 29.7 ^{Zn} |
| Zn0.5-Al ₂ O ₃ SV | 41.6 ^{Zn} |

ขนาดผลึกคำนวณโดยสมการ Scherrer ของตัวรองรับต่างๆแสดงดังตารางที่ 1 พบว่าขนาดผลึกของตัวรองรับอยู่ในระดับนาโนเมตร [12]

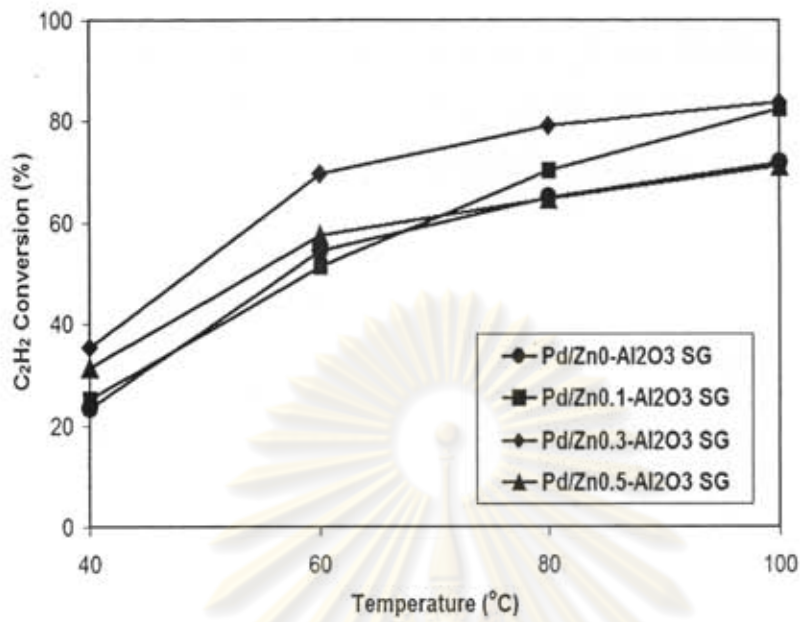
ตารางที่ 2.4 พื้นที่ผิวของตัวรองรับอะลูมินาที่ปรับสภาพด้วยซิงค์โดยวิธีโซล-เจลและโซลโวกเทอร์มอล

| Sample | BET Surface areas (m ² /g) |
|---|---------------------------------------|
| Zn0-Al ₂ O ₃ SG | 1.6 |
| Zn0.1-Al ₂ O ₃ SG | 1.9 |
| Zn0.3-Al ₂ O ₃ SG | 2.3 |
| Zn0.5-Al ₂ O ₃ SG | 1.8 |
| Zn0-Al ₂ O ₃ SV | 14.9 |
| Zn0.1-Al ₂ O ₃ SV | 10.7 |
| Zn0.3-Al ₂ O ₃ SV | 9.2 |
| Zn0.5-Al ₂ O ₃ SV | 11.5 |

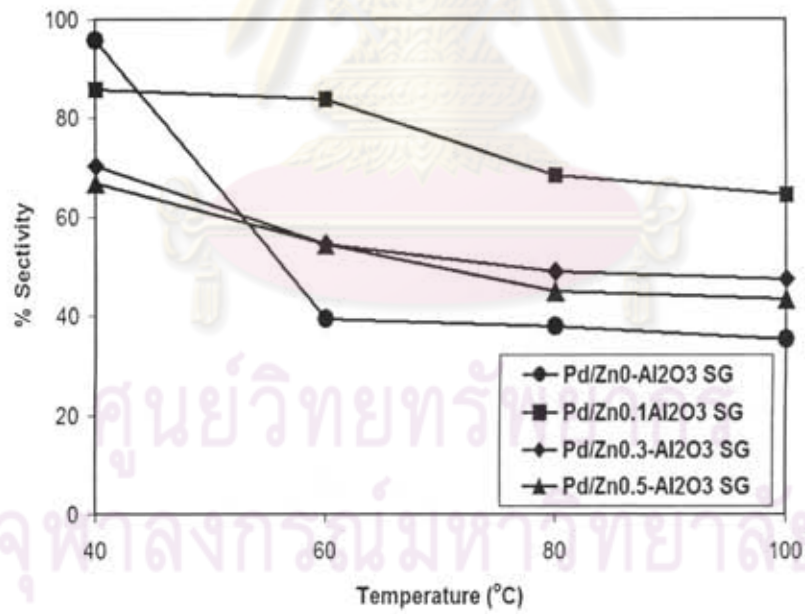
ตารางที่ 2.5 ปริมาณพื้นผิวที่ว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนอะลูมินาที่มีการเติมแกเลียมวัดด้วยเทคนิคการดูดซับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์

| Sample | CO chemisorption $\times 10^{17}$ (molecule CO/g cat.) | Pd dispersion (%) | d_p Pd ⁰ (nm) |
|--|---|----------------------|-------------------------------|
| Pd/Zn0-Al ₂ O ₃ SG | 11.3 | 8.8 | 13 |
| Pd/Zn0.1-Al ₂ O ₃ SG | 4.9 | 3.9 | 29 |
| Pd/Zn0.3-Al ₂ O ₃ SG | 10.0 | 8.1 | 14 |
| Pd/Zn0.5-Al ₂ O ₃ SG | 8.3 | 6.3 | 18 |
| Pd/Zn0-Al ₂ O ₃ SV | 32.8 | 20.7 | 5 |
| Pd/Zn0.1-Al ₂ O ₃ SV | 22.7 | 16.5 | 7 |
| Pd/Zn0.3-Al ₂ O ₃ SV | 12.2 | 10.4 | 11 |
| Pd/Zn0.5-Al ₂ O ₃ SV | 30.03 | 23.3 | 4 |

ผลการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งเตรียมโดยวิธีโซล-เจลและโซลโวลเทอร์มอล ในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันแบบเลือกเกิดของอะเซทิลีนในสภาวะที่มีเอทิลีนมากเกินไป โดยทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 40, 60, 80 และ 100 °C แสดงดังรูปที่ 2 สำหรับวิธีโซล-เจล, จากรูปที่ 2.3ก พบว่าความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาในการกำจัดอะเซทิลีนเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น และการปรับสภาพตัวรองรับอะลูมินาด้วยซิงค์ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวเพิ่มขึ้น สำหรับค่าการเลือกเกิดของเอทิลีนแสดงดังรูปที่ 2.3ข พบว่าการปรับสภาพตัวรองรับอะลูมินาด้วยซิงค์สามารถเพิ่มค่าเลือกเกิดของเอทิลีนได้ โดยอัตราส่วนโดยโมลของซิงค์ต่ออะลูมิเนียมเท่ากับ 0.1 ให้ค่าเลือกเกิดของเอทิลีนสูงที่สุด



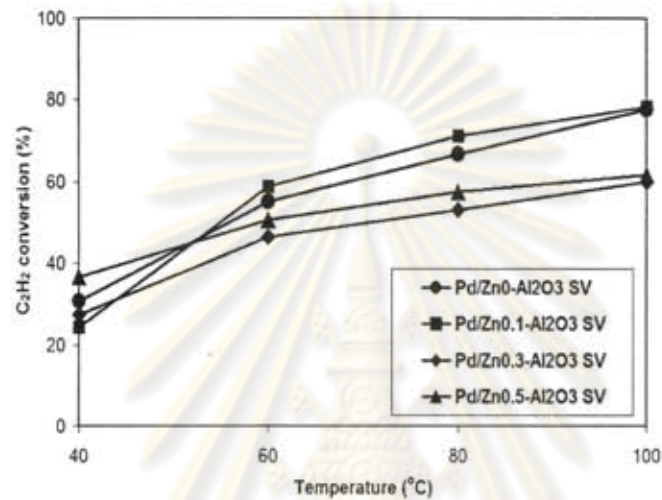
(ก)



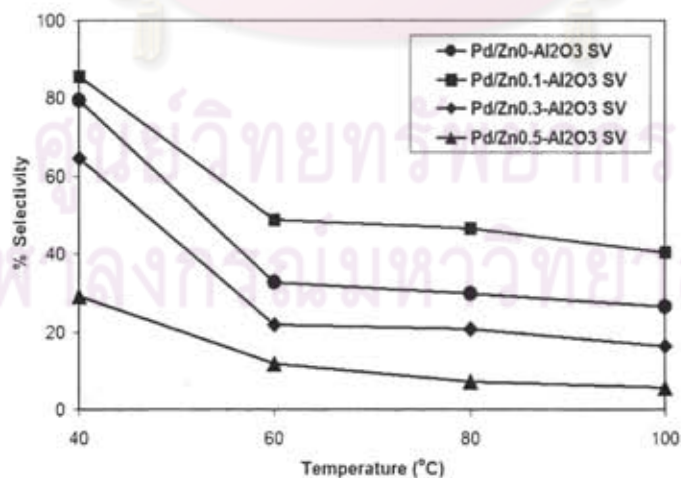
(ข)

รูปที่ 2.3 แสดงประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งเตรียมโดยวิธีโซล-เจลต่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา: (ก) อะเซทิลีนที่เข้าทำปฏิกิริยา (ข) ค่าเลือกเกิดของเอทิลีน

สำหรับวิธีโซลโวเทอร์มอลแสดงดังรูปที่ 2.4, จากรูปที่ 2.4.ก พบว่าการปรับสภาพตัวรองรับอะลูมินาด้วยซิงค์ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวลดลง สำหรับค่าการเลือกเกิดของเอทิลีนแสดงดังรูปที่ 2.4.ข พบว่าการปรับสภาพตัวรองรับอะลูมินาด้วยซิงค์ไม่สามารถเพิ่มค่าเลือกเกิดของเอทิลีนได้ ยกเว้นที่อัตราส่วนโดยโมลของซิงค์ต่ออะลูมิเนียมเท่ากับ 0.1 ที่ปรับสภาพแล้วมีความว่องไวมากขึ้น แต่ไม่มากเท่ากับการเตรียมโดยวิธีโซล-เจล



(ก)



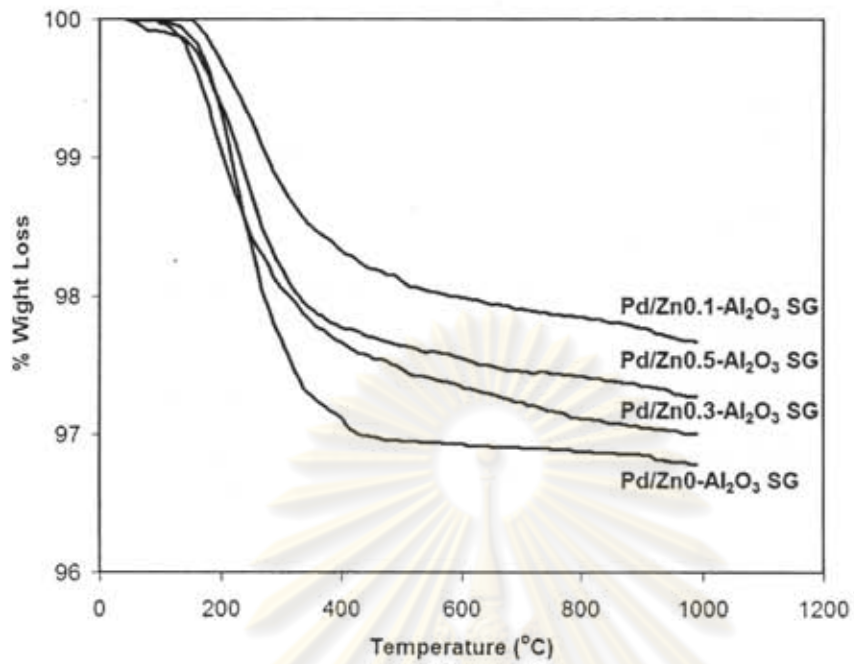
(ข)

รูปที่ 2.4 แสดงประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งเตรียมโดยวิธีโซลโวเทอร์มอลต่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา: (ก) อะเซทิลีนที่เข้าทำปฏิกิริยา (ข) ค่าเลือกเกิดของเอทิลีน

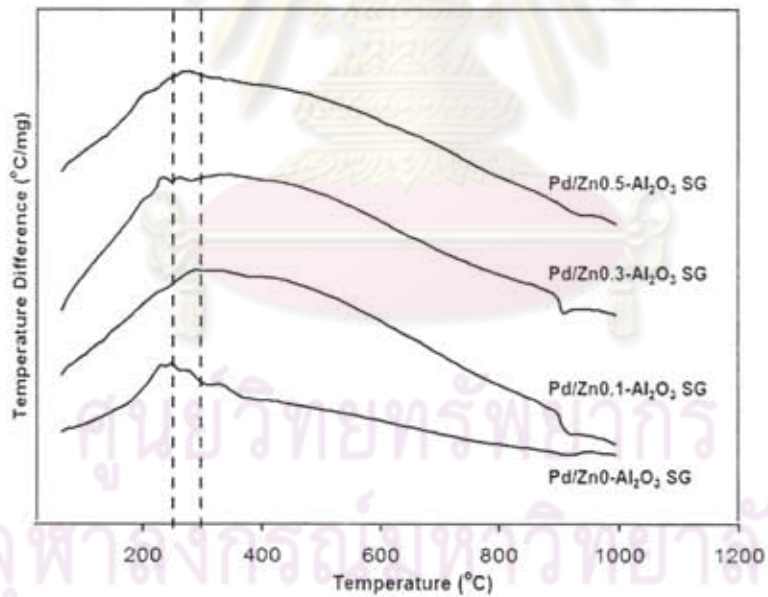
ภายหลังการทำปฏิกิริยา อาจเกิดโค้กสะสมบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวลดลง จากผล TGA ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แล้ว, นักที่หายไประหว่างการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยออกซิเจนแสดงถึงปริมาณโค้กที่สะสมบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา [13] จากรูปที่ 2.5 พบว่าการปรับสภาพตัวรองรับอะลูมินาด้วยซิงค์สามารถลดการเกิดโค้กที่สะสมบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา โดยอัตราส่วนโดยโมล ของซิงค์ต่ออะลูมิเนียมเท่ากับ 0.1 ซึ่งเตรียมโดยวิธีโซล-เจล มีปริมาณโค้กสะสมบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาน้อยที่สุด และจากผล DTA พบ exothermic peak ที่อุณหภูมิประมาณ 300 °ซ แสดงว่าโค้กที่เกิดขึ้นเป็น soft-coke เนื่องจากสามารถกำจัดได้โดยเผาที่อุณหภูมิต่ำกว่า 350 °ซ [13]



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

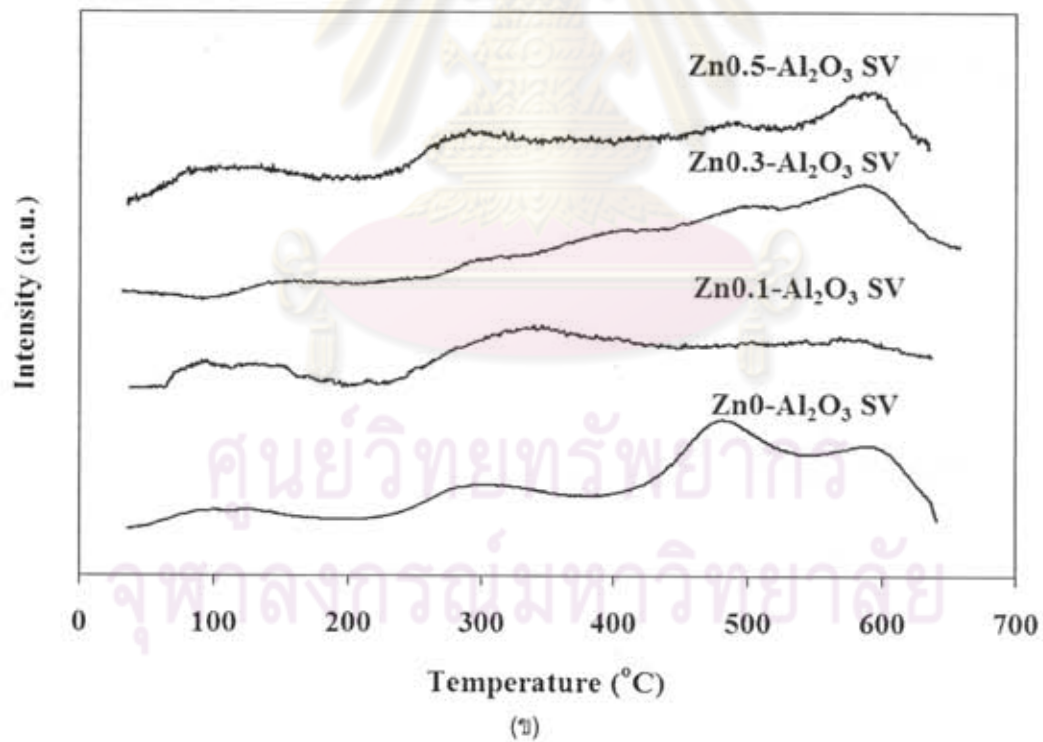
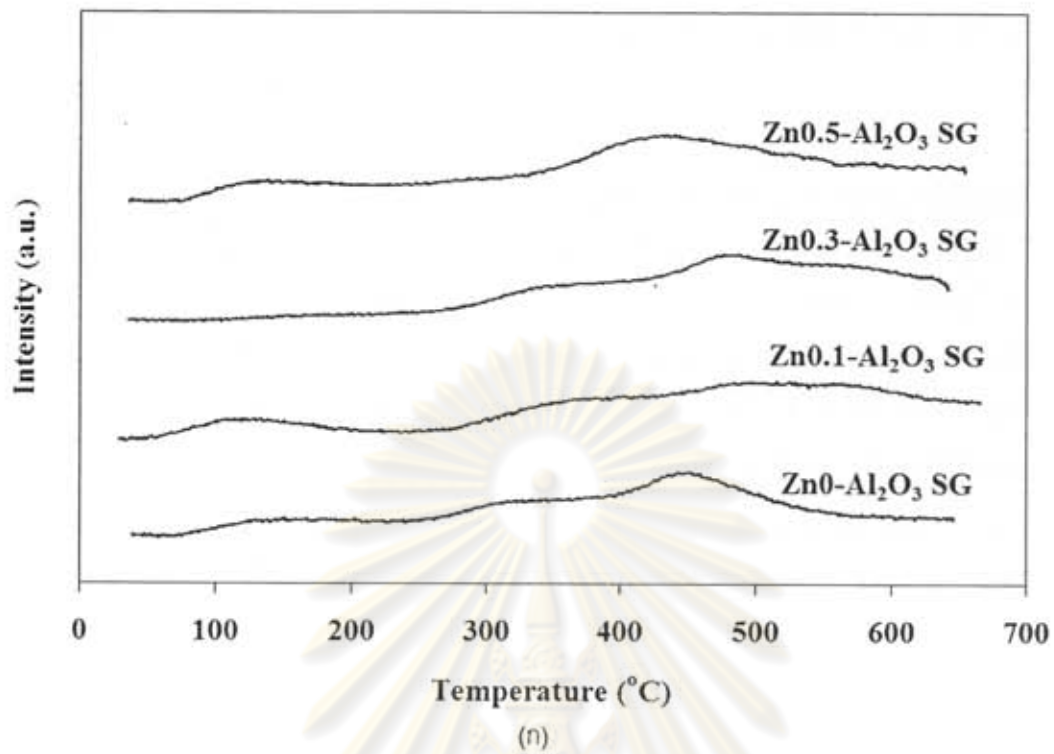


(ก)



(ข)

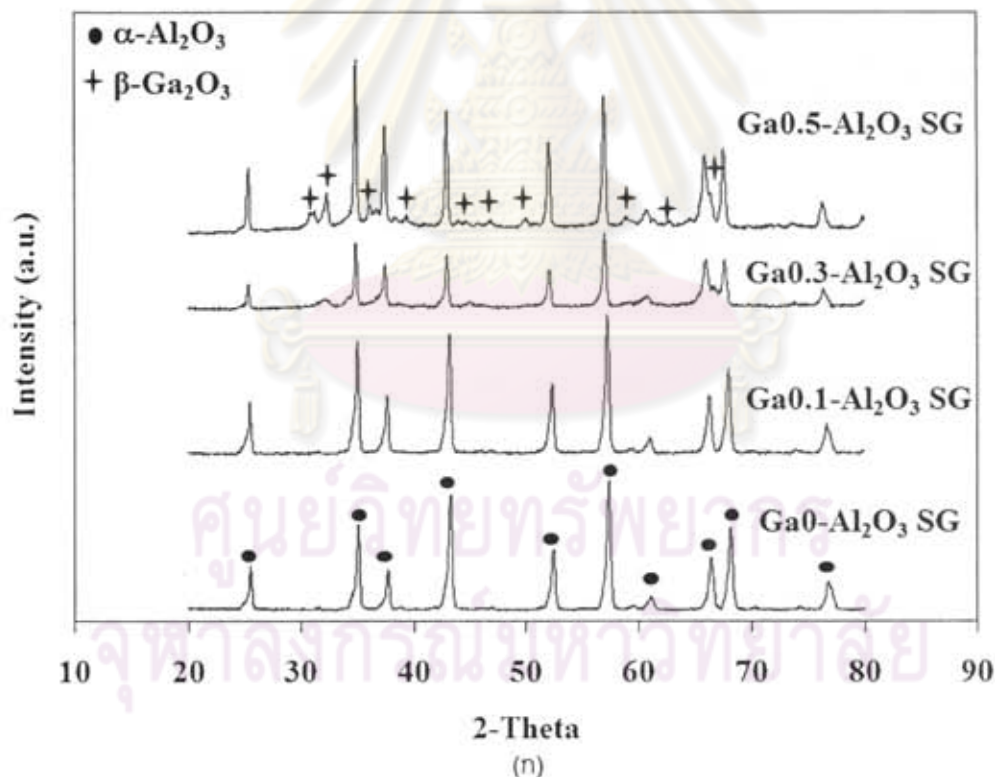
รูป 2.5 แสดงผล TGA-DTA ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แล้ว ซึ่งเตรียมโดยวิธีโซล-เจล: (ก) ในเทอมของอุณหภูมิกับน้ำหนัก (ข) ในเทอมของอุณหภูมิกับอุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลง

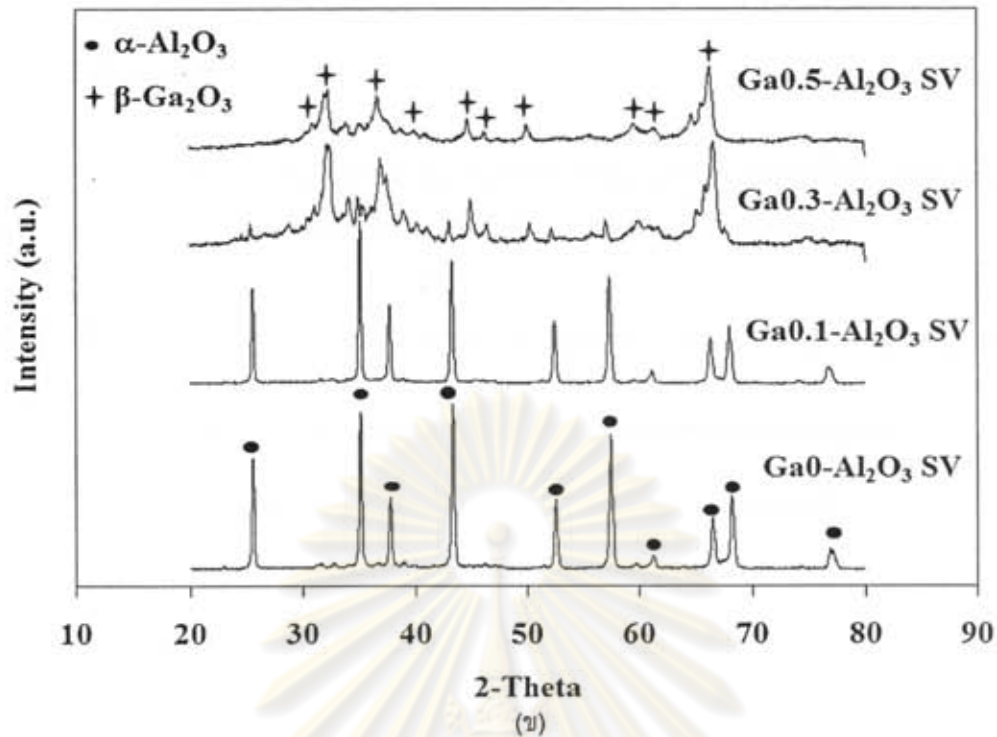


รูปที่ 2.6 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการคายซ้ำของแอมโมเนียแบบโปรแกรมอุณหภูมิของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมบนอะลูมินาที่มีการเติมซิงค์ (ก) เตรียมโดยวิธีโซลเจล (ข) เตรียมโดยวิธีโซลโวลเทอร์มอล

2.2.2 ผลของการเติมแกเลียมในอะลูมินาที่สังเคราะห์โดยวิธีโซลเจลและวิธีโซลโวกเทอร์มอลเพื่อใช้เป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันแบบเลือกเกิดของอะเซทิลีน

ผลการวิเคราะห์ด้วยการกระเจิงรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนอะลูมินาที่สังเคราะห์โดยวิธีโซลเจลและวิธีโซลโวกเทอร์มอลที่มีการเติมแกเลเดียมแสดงใน รูปที่ 2.6 ตำแหน่งของแอลฟาอะลูมินาแสดงที่ค่า 2θ 25.52° , 35.10° , 37.74° , 43.32° , 52.52° , 57.46° , 61.22° , 66.50° , 68.18° , และ 77.86° ที่อัตราส่วนโดยโมล Ga/Al = 0.1 พบเฉพาะพีคของแอลฟาอะลูมินาโดยไม่พบพีคที่แสดงความเป็นผลึกของ Ga_2O_3 เนื่องมาจากการกระจายตัวที่สูงที่ Ga/Al = 0.3 จะพบพีคของทั้ง $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ และ $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ในอะลูมินาที่เตรียมโดยวิธีโซลเจลและโซลโวกเทอร์มอล ในขณะที่อัตราส่วน Ga/Al = 0.5 จะพบพีคของทั้ง $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ และ $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ในอะลูมินาที่เตรียมโดยวิธีโซลเจล ส่วนอะลูมินาที่เตรียมโดยวิธีโซลโวกเทอร์มอลพบเฉพาะพีคของ $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ เท่านั้น





รูปที่ 2.7 แสดงรูปแบบ XRD ของตัวรองรับอะลูมินาที่มีการเติมแกเลียมที่อัตราส่วนโดยโมลของอะลูมิเนียมต่อแกเลียมต่างๆกันซึ่งเตรียมโดยวิธีโซล-เจลและโซลโวกเทอร์มอล

ตารางที่ 2.6 แสดงขนาดผลึกของตัวรองรับอะลูมินาที่ปรับสภาพด้วยแกเลียมโดยวิธีโซล-เจลและโซลโวกเทอร์มอล (Al: α - Al_2O_3 , Ga: Ga_2O_3)

| Sample | Crystallite size (nm) |
|---|-----------------------|
| Ga0-Al ₂ O ₃ SG | 31.0 ^{Al} |
| Ga0.1-Al ₂ O ₃ SG | 29.4 ^{Al} |
| Ga0.3-Al ₂ O ₃ SG | 33.5 ^{Al} |
| Ga0.5-Al ₂ O ₃ SG | 41.6 ^{Al} |
| Ga0-Al ₂ O ₃ SV | 69.5 ^{Al} |
| Ga0.1-Al ₂ O ₃ SV | 94.5 ^{Al} |
| Ga0.3-Al ₂ O ₃ SV | 19.3 ^{Ga} |
| Ga0.5-Al ₂ O ₃ SV | 18.6 ^{Ga} |

Al : α -Al₂O₃

Ga : β -Ga₂O₃

พื้นที่ผิวของตัวรองรับอะลูมินาที่ปรับสภาพด้วยแกเลียมโดยวิธีโซล-เจลและโซลโวลเทอรัมอล วิเคราะห์ด้วยเทคนิคการดูดซับแก๊สไนโตรเจนแสดงในตารางที่ 2.7

ตาราง 2.7 พื้นที่ผิวของตัวรองรับอะลูมินาที่ปรับสภาพด้วยแกเลียมโดยวิธีโซล-เจลและโซลโวลเทอรัมอล

| Sample | BET Surface areas (m ² /g) |
|---|---------------------------------------|
| Ga0-Al ₂ O ₃ SG | 1.6 |
| Ga0.1-Al ₂ O ₃ SG | 2.3 |
| Ga0.3-Al ₂ O ₃ SG | 1.5 |
| Ga0.5-Al ₂ O ₃ SG | 1.0 |
| Ga0-Al ₂ O ₃ SV | 14.9 |
| Ga0.1-Al ₂ O ₃ SV | 4.6 |
| Ga0.3-Al ₂ O ₃ SV | 11.7 |
| Ga0.5-Al ₂ O ₃ SV | 9.6 |

ปริมาณพื้นที่ผิวที่ว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาวัดด้วยเทคนิคการดูดซับแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์แสดงในตารางที่ 2.8

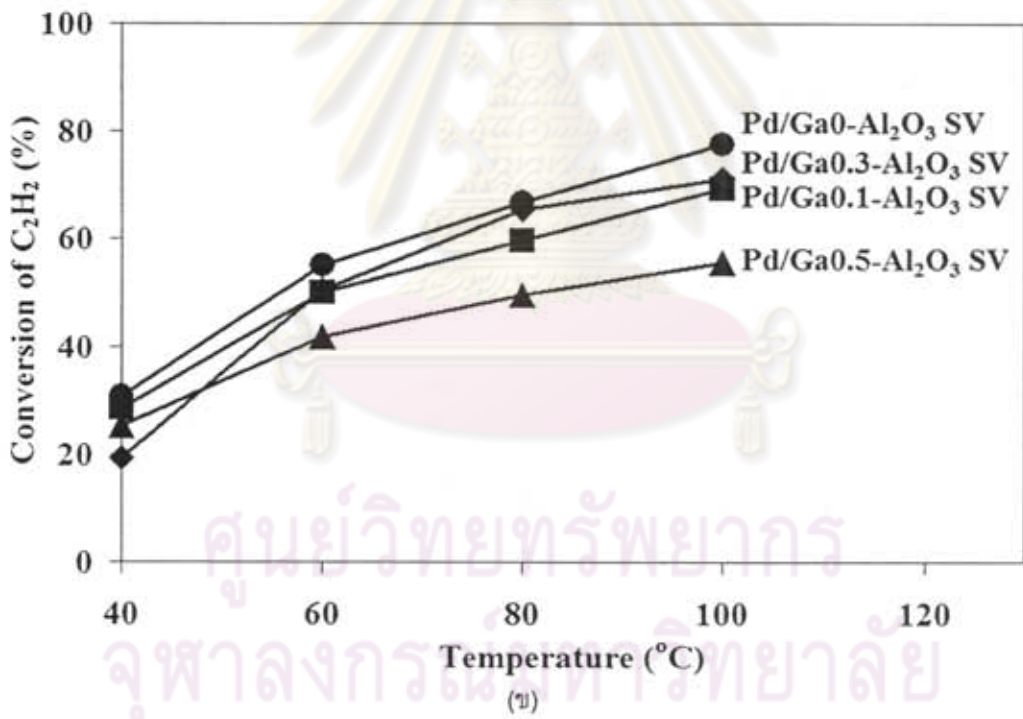
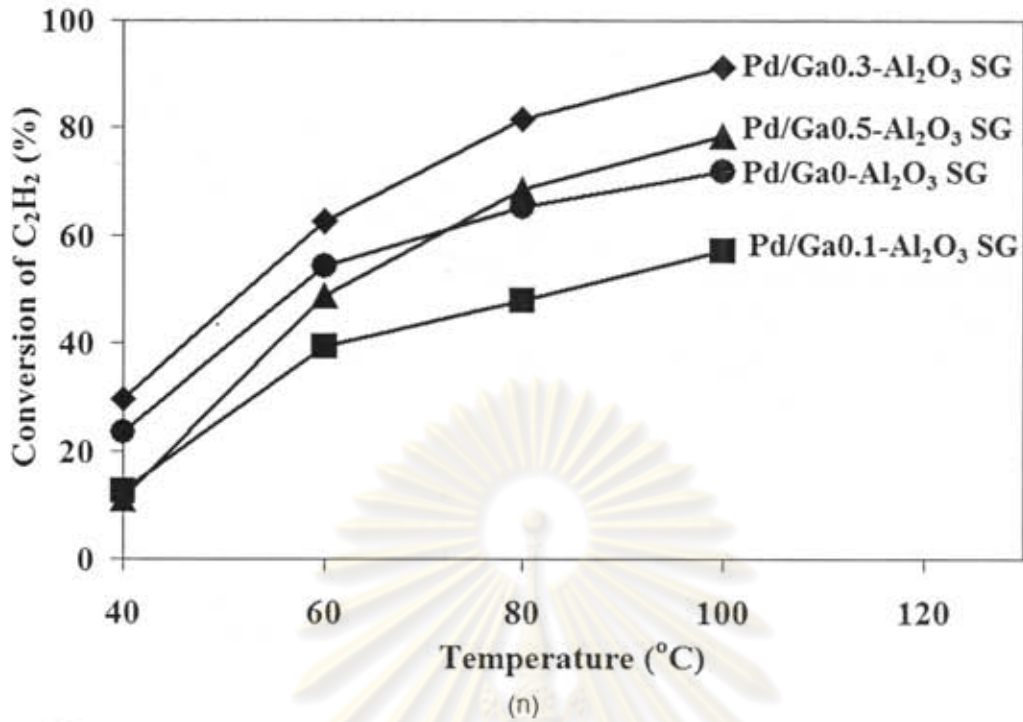
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 2.8 ปริมาณพื้นผิวที่ว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนอะลูมินาที่มีการเติม
 แกลเลียมวัดด้วยเทคนิคการดูดซับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์

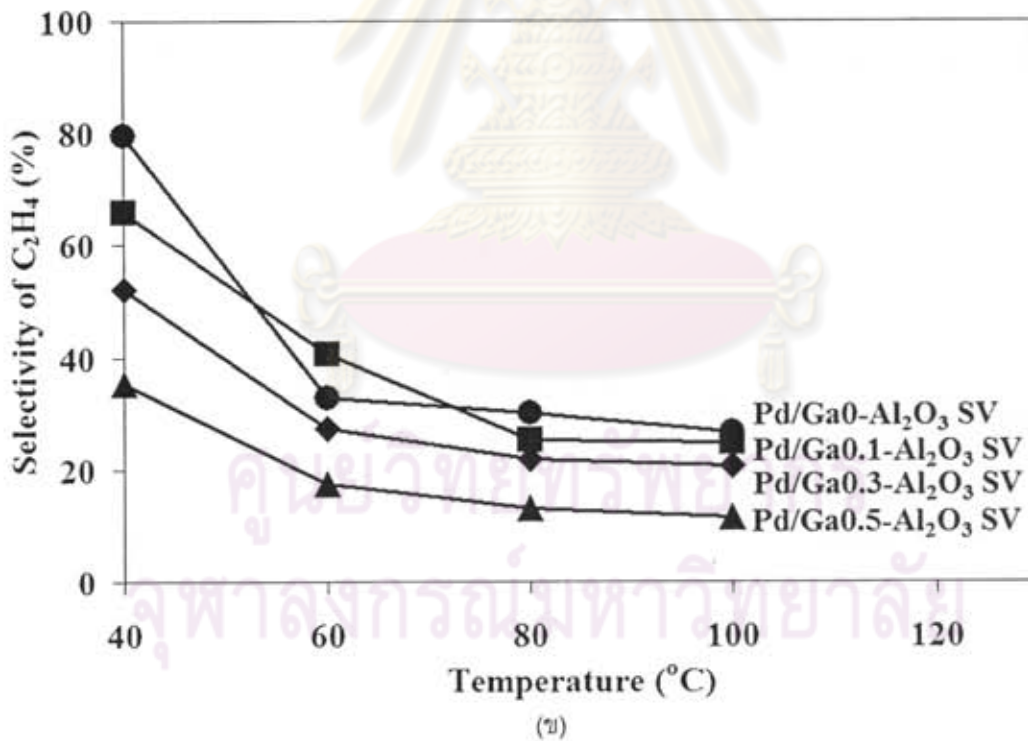
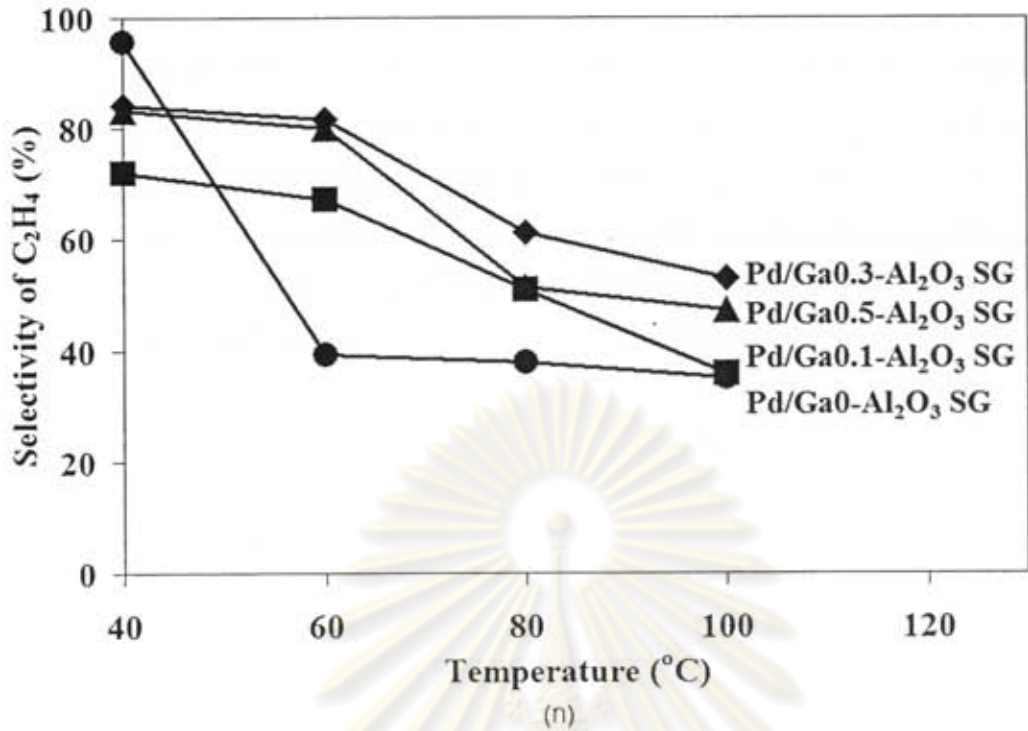
| Sample | CO chemisorption $\times 10^{17}$ (molecule CO/g cat.) | Pd dispersion (%) | d_p Pd ⁰ (nm) |
|--|---|----------------------|-------------------------------|
| Pd/Ga0-Al ₂ O ₃ SG | 11.3 | 8.8 | 13 |
| Pd/Ga0.1-Al ₂ O ₃ SG | 10.8 | 6.8 | 17 |
| Pd/Ga0.3-Al ₂ O ₃ SG | 5.3 | 5.0 | 22 |
| Pd/Ga0.5-Al ₂ O ₃ SG | 4.3 | 3.1 | 36 |
| Pd/Ga0-Al ₂ O ₃ SV | 32.8 | 20.7 | 5 |
| Pd/Ga0.1-Al ₂ O ₃ SV | 20.1 | 16.1 | 7 |
| Pd/Ga0.3-Al ₂ O ₃ SV | 12.9 | 10.8 | 10 |
| Pd/Ga0.5-Al ₂ O ₃ SV | 8.5 | 7.6 | 15 |

ผลการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งเตรียมโดยวิธีโซล-เจลและโซลโวลเทอร์มอล ในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันแบบเลือกเกิดของอะเซทิลีนในสภาวะที่มีเอทิลีนมากเกินพอ โดยทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 40, 60, 80 และ 100^oซ แสดงดังรูปที่ 2.7 สำหรับวิธีโซล-เจล, จากรูปที่ 2.7ก พบว่าความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาในการกำจัดอะเซทิลีนเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น และการปรับสภาพตัวรองรับอะลูมินาด้วยแกลเลียมทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวเพิ่มขึ้นที่อัตราส่วนโดยโมลแกลเลียมต่ออะลูมินา 0.3 และ 0.5 ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยวิธีโซลโวลเทอร์มอล ดังรูปที่ 2.7ข พบว่าการปรับสภาพตัวรองรับอะลูมินาด้วยแกลเลียมทำให้ค่าความว่องไวลดลง

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

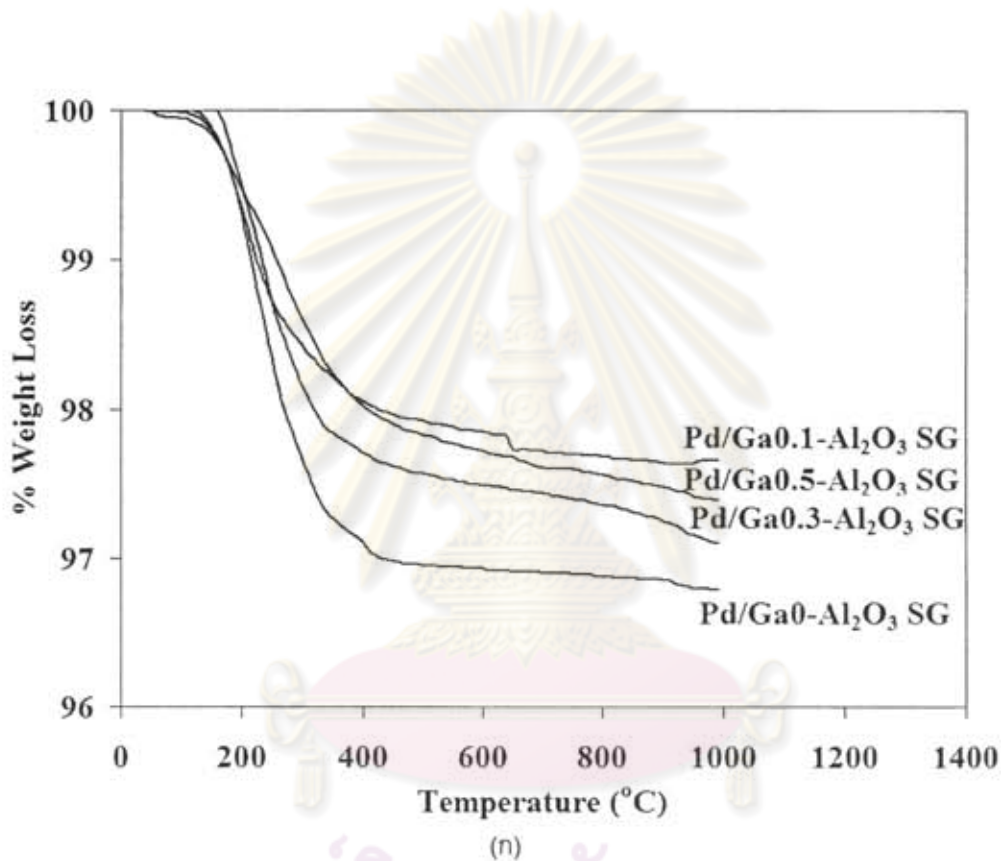


รูปที่ 2.8 แสดงค่าการเปลี่ยนแปลงของอะเซทิลีนต่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาโดยตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนอะลูมินาที่เติมแกเลียม: (ก) เตรียมโดยวิธีโซลเจล (ข) เตรียมโดยวิธีโซลโพรเทอร์มอล

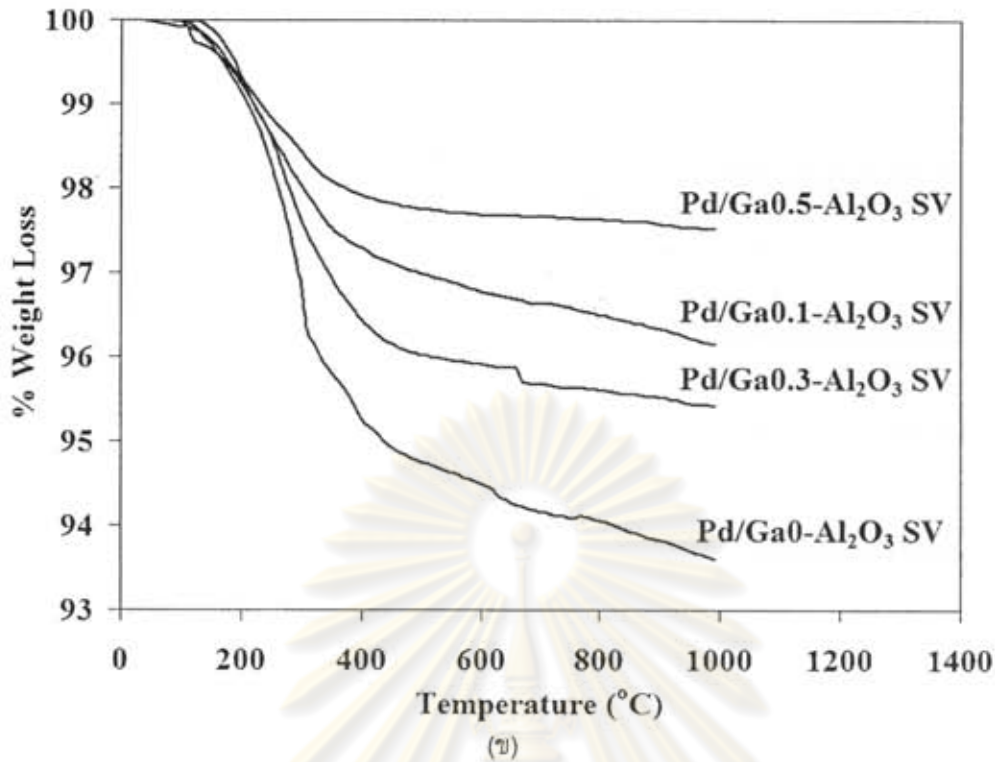


รูปที่ 2.9 แสดงค่าการเลือกเกิดของเอทิลีนต่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาโดยตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนอะลูมินาที่เติมแกเลียม: (ก) เตรียมโดยวิธีโซลเจล (ข) เตรียมโดยวิธีโซลโหวเทอร์มอล

ผลการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งเตรียมโดยวิธีโซล-เจลและโซลโวลเทอร์มอล ในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันแบบเลือกเกิดของอะเซทิลีนในสภาวะที่มีเอทิลีนมากเกินไป โดยทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 40, 60, 80 และ 100°C แสดงดังรูปที่ 2.7 สำหรับวิธีโซล-เจล, จากรูปที่ 2.7ก พบว่าค่าการเลือกเกิดของเอทิลีนลดลงเมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาสูงขึ้น โดยที่การปรับสภาพตัวรองรับอะลูมินาด้วยแกลเลียมที่เตรียมโดยวิธีโซลเจลจะให้ค่าการเลือกเกิดของเอทิลีนสูงขึ้น ในขณะที่ การปรับสภาพตัวรองรับอะลูมินาด้วยแกลเลียมที่เตรียมโดยวิธีโซลโวลเทอร์มอลทำให้ค่าการเลือกเกิดของเอทิลีนลดลง



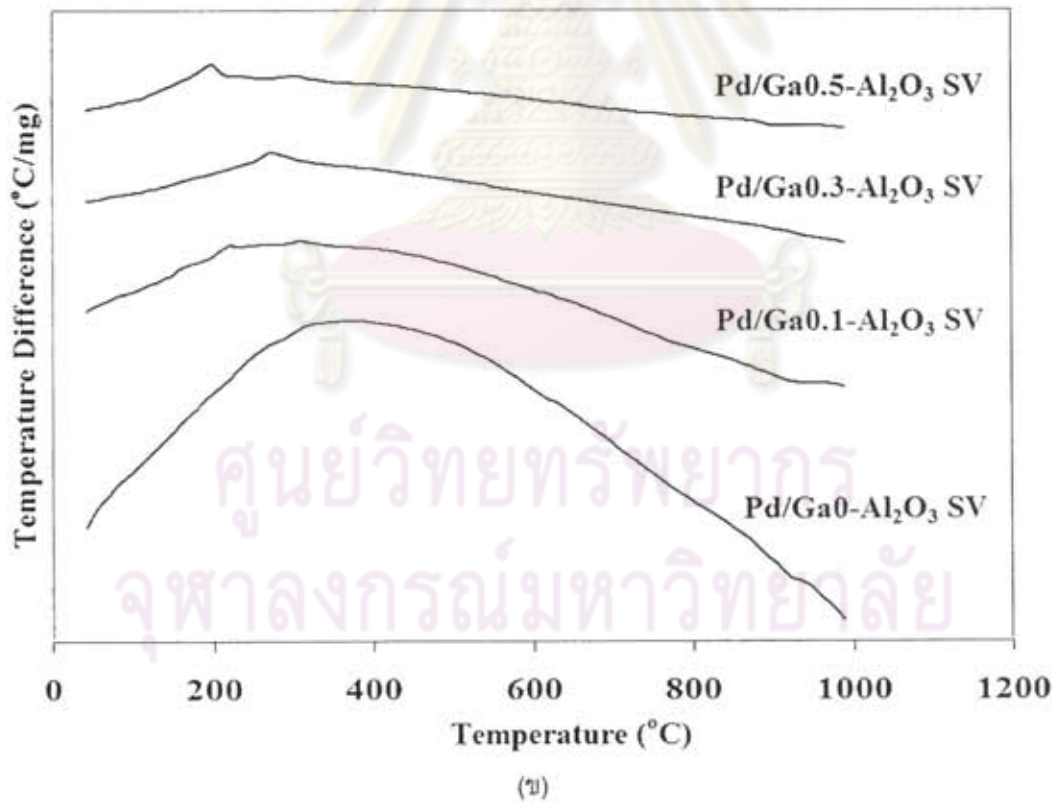
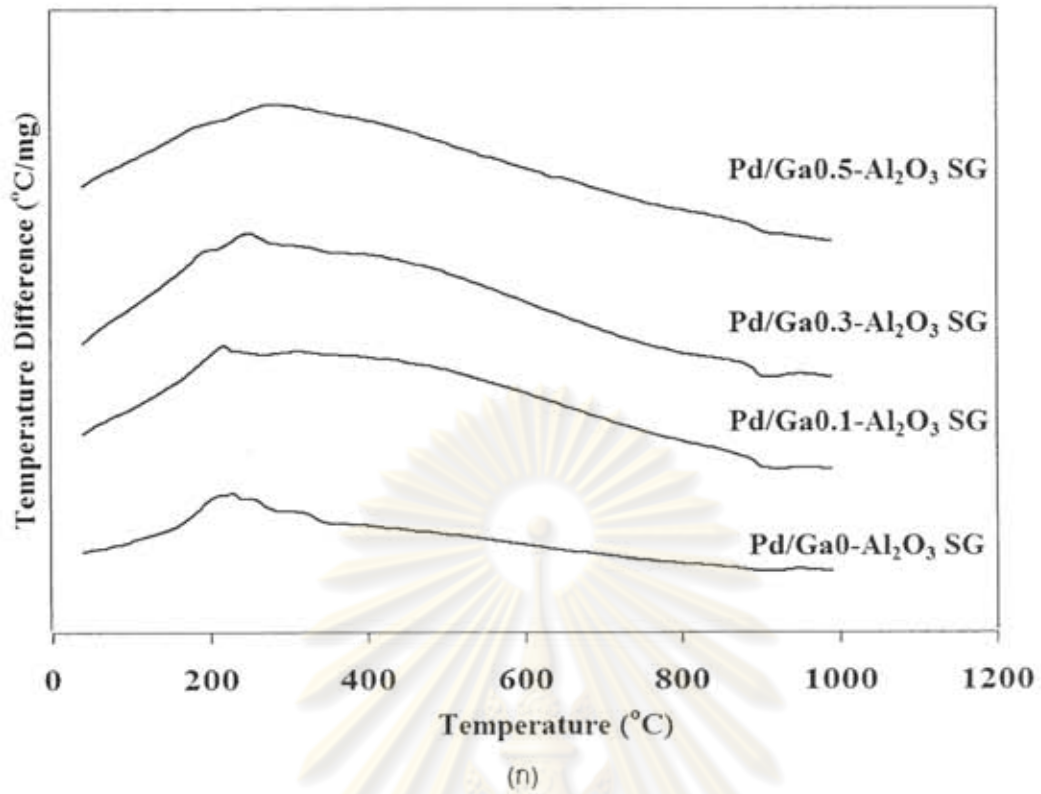
ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูป 2.10 แสดงผลการเปลี่ยนแปลงของน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Thermalgravimetric analysis (TGA)

จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมบนอะลูมินาที่มีการเติมแกเลียมมีการเกิดโค้กลดลง โดยวิธีโซลเจลให้ค่าการเกิดโค้กน้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยวิธีโซลโวลเทอร์มอล โดยผลที่ได้มีความสอดคล้องกับการวิเคราะห์ความเป็นกรดของอะลูมินาด้วยเทคนิคการคายซับของแอมโมเนียแบบโปรแกรมอุณหภูมิ

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูป 2.11 แสดงผล TGA-DTA ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แล้ว ซึ่งเตรียมโดยวิธีโซล-เจล: (ก) และ โซลโวลเทอรัมอล (ข)

3. อภิปรายและวิจารณ์ผล

ในการศึกษาผลของการปรับปรุงประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนอะลูมินาในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของอะเซทิลีนปริมาณเล็กน้อยในสายป้อนเอทิลีน พบว่าการเติมโลหะตัวที่สอง (ซิงค์หรือแกลเลียม) ลงในอะลูมินาในระหว่างการเตรียมโดยวิธีโซลเจลและวิธีโซลโวลเทอร์มอล ทำให้เกิดออกไซด์ผสมระหว่างอะลูมินาและแกลเลียมออกไซด์ สารประกอบจำพวกซิงค์อะลูมิเนต หรือสารผสมระหว่างอะลูมินาและซิงค์อะลูมิเนต ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับปริมาณของโลหะตัวที่สองที่เติมลงไปและวิธีที่ใช้ในการสังเคราะห์ เนื่องมาจากวิธีการตกผลึกที่แตกต่างกันของวิธีโซลเจลและวิธีโซลโวลเทอร์มอล จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการดูด-คายซับของแก๊สไนโตรเจน การเติมโลหะตัวที่สองไม่ส่งผลต่อพื้นที่ผิวของอะลูมินามากนัก แต่การเตรียมโดยวิธีโซลเจลจะให้พื้นที่ผิวของอะลูมินาต่ำกว่าอะลูมินาที่เตรียมโดยวิธีโซลโวลเทอร์มอล ทั้งนี้

อาจเนื่องมาจากการรวมตัวกันของผลึกขนาดเล็กในระหว่างการเผาที่อุณหภูมิสูงเพื่อทำให้เกิดเป็นอะลูมินาเฟสแอลฟา แสดงว่าอะลูมินาที่เตรียมโดยวิธีโซลโวลเทอร์มอลมีความเสถียรทางความร้อนสูงกว่าอะลูมินาที่เตรียมโดยวิธีโซลเจล เมื่อนำไปใช้เป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมพบว่าการกระจายตัวของแพลเลเดียมบนอะลูมินาที่เตรียมโดยวิธีโซลโวลเทอร์มอลสูงกว่าบนอะลูมินาที่เตรียมโดยวิธีโซลเจล โดยจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการดูดซับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์แสดงว่าแพลเลเดียมมีขนาดผลึกเล็กกว่าบนอะลูมินาที่เตรียมโดยวิธีโซลโวลเทอร์มอล โดยผลดังกล่าวพบทั้งในอะลูมินาที่มีการเติมซิงค์และอะลูมินาที่มีการเติมแกลเลียม เมื่อนำไปทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของอะเซทิลีนในสายป้อนเอทิลีนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนอะลูมินาที่มีการเติมซิงค์และแกลเลียมที่เตรียมโดยวิธีโซลเจลจะให้ค่าความว่องไวในการเปลี่ยนแปลงอะเซทิลีนและค่าการเลือกเกิดเป็นเอทิลีนสูงขึ้น ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนอะลูมินาที่มีการเติมซิงค์และแกลเลียมที่เตรียมโดยวิธีโซลโวลเทอร์มอลจะมีประสิทธิภาพลดลง (ยกเว้นที่อัตราส่วนโดยโมล $Zn/Al = 0.1$ ที่แสดงค่าการเลือกเกิดเป็นเอทิลีนสูงขึ้นเล็กน้อย) ความแตกต่างของประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดจากอิทธิพลร่วมของปัจจัยต่างๆ อาทิ (1) ขนาดผลึกของโลหะแพลเลเดียม (2) อันตรกิริยาระหว่างแพลเลเดียมและตัวรองรับชนิดต่างๆ เช่น $Pd/\alpha-Al_2O_3$, $Pd/\beta-Ga_2O_3-\alpha-Al_2O_3$ และ $Pd/ZnAl_2O_4$ (3) ความเป็นกรดของตัวรองรับ

จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการคายซับของแก๊สแอมโมเนียแบบโปรแกรมอุณหภูมิ พบว่าการเติมโลหะตัวที่สอง (ซิงค์หรือ แกลเลียม) ลงในอะลูมินาทำให้ค่าความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงทำให้อัตราการเกิดโค้กในระหว่างการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันลดลง โดยผลดังกล่าวพบทั้งในอะลูมินาที่เตรียมโดยวิธีโซลเจลและอะลูมินาที่เตรียมโดยวิธีโซลโวลเทอร์มอล

4. สรุปและข้อเสนอแนะ

สามารถพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนอะลูมินาที่มีประสิทธิภาพสูงสำหรับปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของอะเซทิลีนเพื่อใช้ในการกำจัดสารปนเปื้อนอะเซทิลีนปริมาณเล็กน้อยออกจากสายป้อนเอทิลีนในกระบวนการผลิตพอลิเอทิลีน โดยทำการเติมโลหะตัวที่สองเช่นซิงค์หรือแกลเลียม ในระหว่างการเตรียมอะลูมินาด้วยวิธีโซลเจล โดยที่อัตราส่วนโดยโมล Zn/Al และ Ga/Al = 0.1 และ 0.3 ให้ประสิทธิภาพดีที่สุด ตามลำดับ ทั้งนี้การเกิดสารประกอบ ซิงค์อะลูมิเนต หรือ สารผสมระหว่างอะลูมินาและแกลเลียมออกไซด์ ส่งผลให้ความเป็นกรดของอะลูมินาลดลง ทำให้อัตราการเกิดโค้กบนตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง ทำให้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาดีขึ้น

อย่างไรก็ตามควรมีการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาในสภาวะที่ใช้ในอุตสาหกรรมจริงต่อไป และควรมีการเพิ่มเทคนิคการวิเคราะห์พื้นผิวอื่นๆเช่น เทคนิคเอ็กซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโตรสโกปีเพื่อยืนยันสมมติฐานเรื่องความแตกต่างของอันตรกิริยาของแพลเลเดียมบนตัวรองรับต่างชนิดกัน นอกจากนี้น่าจะมีการศึกษาเพิ่มเติมของการเติมโลหะตัวที่สองในอะลูมินาที่เตรียมโดยเทคนิคอื่น อาทิ การตกตะกอนร่วม หรือเฟลมสเปรย์ไพโรไลซิส เพื่อหาวิธีการที่ดีและสะดวกที่สุดในการผลิตอะลูมินาเพื่อใช้ในอุตสาหกรรมจริงต่อไป



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บรรณานุกรม

- [1] Bos A. N. R. and Westerterp K. R., Mechanism and kinetics of the selective hydrogenation of ethylene and ethane, Chem. Eng. Process., 1993; 32: 1-7.
- [2] Kang J. H., Shin E. W, Kim W. J., Park J. D. and Moon S. H., Selective hydrogenation of acetylene on Pd/SiO₂ catalysts promoted with Ti, Nb and Ce oxides, Catal. Today., 2000; 63: 183-188.
- [3] Prasertdam P., Ngamsom B., Bogdanchikova, N., Phatanasri S. and Pramothana M., Effect of the pretreatment with oxygen and/or oxygen-containing compounds on the Catalytic performance of Pd-Ag/Al₂O₃ for acetylene hydrogenation, Appl. Catal. A., 2002; 230: 41-51.
- [4] Sárkány A., Horvath, A. and Beck A., Hydrogenation of acetylene over low loaded Pd and Pd Au/SiO₂ Catalysts, Appl. Catal. A., 2002; 229: 117-125.
- [5] Gucci L., Schay Z., Stefler G., Liotta L. F., Deganello G. and Venezia A. M., Pumice-supported Cu-Pd catalyst: influence of copper on the activity and selectivity of palladium in hydrogenation of phenylacetylene and but-1- ene, J. Catal., 1999; 182:456-462.
- [6] Shin E. W., Choi C. H., Chang K. S., Na Y. H. and Moon S. H., Properties of Si-modified Pd catalyst for selective hydrogenation of acetylene, Catal. Today., 1998; 44: 137-143.
- [7] Park Y. H. and Price G. L., Promotion effects of potassium on palladium/alumina selective hydrogenation catalyst, Ind. Eng. Chem. Res., 1992; 31: 469-474.
- [8] Sárkány A., Zsoldos Z., Gy Stefler J., Hightower W. and Gucci L., Promoter effect of Pd in Hydrogenation of 1,3 Butadiene over Co-Pd Catalysts, J. Catal., 1995; 157: 179-189.
- [9] Ngamson B., Bogdanchikova N., Borja M.A., Prasertdam P., Characterisations of Pd-Ag/Al₂O₃ catalysts for selective acetylene hydrogenation : effect of pretreatment with NO and N₂O, Catal. Commun., 2004; 5: 243-248.
- [10] Valenzuela M.A., Jacobs J. P., Bosch P., The Influence of the preparation method on the surface structure of ZnAl₂O₄, Appl. Catal. A., 1997; 148: 315-324.
- [11] Wei X. and Chen D., Synthesis and characterization of nanosized zinc aluminate spinel by sol-gel technique, Mater. Lett, 2006; 60: 823-827.
- [12] Prasitwuttisak T., Comparative study of alumina powder synthesis techniques to the physical and optical properties of colored alumina ceramics. Master's thesis,

Chulalongkorn University, Thailand, 2004.

[13] Xiangjing Z., Yan W. and Feng X., Coke deposition and characterization on titanium silicalite-1 catalyst in cyclohexanone ammoximation, Appl. Catal. A.,2006; 307: 222-230.



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



Selective hydrogenation of acetylene over Pd catalysts supported on nanocrystalline α -Al₂O₃ and Zn-modified α -Al₂O₃

Suthana Chinayon^a, Okorn Mekasuwandumrong^b, Piyasan Praserttham^a, Joongjai Panpranot^{a,*}

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

^bDepartment of Chemical Engineering, Faculty of Engineering and Industrial Technology, Silpakorn University, Nakorn Pathom 73000, Thailand

ARTICLE INFO

Article history:

Received 18 December 2007

Received in revised form 7 March 2008

Accepted 17 March 2008

Available online 20 March 2008

Keywords:

Selective acetylene hydrogenation

Pd/ α -Al₂O₃

Zn-modified α -Al₂O₃

Sol-gel

Solvothermal

Nanocrystalline α -Al₂O₃

ABSTRACT

The catalytic performance of Pd catalysts supported on nanocrystalline α -Al₂O₃ and Zn-modified α -Al₂O₃ prepared by sol-gel and solvothermal methods was studied in the selective hydrogenation of acetylene. Acidity of the nanocrystalline α -Al₂O₃ was significantly decreased by incorporation of Zn atoms in the α -Al₂O₃. Both of acetylene conversions and ethylene selectivities were improved in the order: Pd/Zn-modified α -Al₂O₃-sol-gel > Pd/Zn-modified α -Al₂O₃-solvothermal > Pd/ α -Al₂O₃-sol-gel = Pd/ α -Al₂O₃-solvothermal >> Pd/ α -Al₂O₃-commercial. As revealed by thermal gravimetric and differential temperature analysis (TG-DTA), Pd catalysts on the nanocrystalline Zn-modified α -Al₂O₃ also showed less deactivation by coke formation.

© 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Pd-based catalyst supported on Al₂O₃ with low Pd loading (0.1–0.3 wt.%) is typically employed for selective hydrogenation of acetylene in ethylene feedstock [1–3]. Removal of acetylene is a crucial process in polyethylene production since acetylene poisons the polymerization catalysts [4,5]. The Al₂O₃ used as Pd catalyst support in this reaction contains mostly the α -phase Al₂O₃ since it possesses relatively low specific surface area and low acidity compared to other ‘transition’ alumina (such as β -, γ -, η -, χ -, κ -, δ -, θ -phase Al₂O₃). With respect to selectivity changes, catalysts with low dispersion were suggested to give better selectivity toward ethylene [1,2].

In recent years, nanocrystalline materials have gained considerable interest in the field of catalysis because they show significant differences in terms of catalytic activity and selectivity compared with those synthesized in micron scale. Several techniques have been reported for preparation of nanocrystalline Al₂O₃ such as sol-gel method [6], hydrothermal synthesis [7], microwave synthesis [8], emulsion evaporation [9], precipitation from solution [10], and solvothermal synthesis [11]. The sol-gel method is widely used due to its simplicity, however, the precipitated pow-

ders obtained are amorphous in nature and further heat treatment is required for crystallization. Solvothermal method is an alternative route for one-step synthesis of nanocrystalline materials.

In the present study, nanocrystalline α -Al₂O₃ and Zn-modified α -Al₂O₃ have been synthesized via sol-gel and solvothermal methods and employed as supports for Pd catalysts for selective hydrogenation of acetylene. Modification of nanocrystalline α -Al₂O₃ with zinc is studied because it can form ZnAl₂O₄ spinel which is an interesting material with low acidity that can exhibit the strong metal-support interaction (SMSI) with noble metal [12–14]. Based on the work reported by Moon et al. [15], addition of TiO₂ to Pd/SiO₂ catalysts has shown improvement in ethylene selectivity and less catalyst deactivation during selective acetylene hydrogenation. The origin of the improvement in catalyst performance was proposed to be due to strong interaction between the added TiO₂ and Pd. Thus, the presence of ZnAl₂O₄ in the Pd/ α -Al₂O₃ catalyst may improve the catalytic performance in the selective acetylene hydrogenation as well. The molar ratio of Zn/Al = 0.1 was selected in order to avoid the formation of ZnAl₂O₄ alone so that surface area of the Zn-modified supports were not much different from that of the unmodified α -Al₂O₃. The catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), N₂ physisorption, ammonia temperature program desorption (NH₃-TPD), CO chemisorption, transmission electron microscope (TEM), and thermal gravimetric and differential temperature analysis (TG/DTA).

* Corresponding author. Tel.: +66 2 2186883; fax: +66 2 2186877.
E-mail address: joongjai.p@eng.chula.ac.th (J. Panpranot).

2. Experimental

2.1. Catalyst preparation

Nanocrystalline α -Al₂O₃ were prepared by sol-gel and solvothermal methods. In the sol-gel method, 24 g of aluminum nitrate was dissolved in 50 ml of ethanol at room temperature. The solution was then heated to 70–80 °C in the reflux-condenser reactor and held for 18 h, after which the urea solution was added to adjust pH of sol. The mixture was rested at the same temperature for 24 h to be gelled at neutral condition. The obtained product was calcined with two steps heating rate to avoid overflowing of gel during calcinations, i.e. 3 °C/min from room temperature to 500 °C and continue heating at 5 °C/min to 1150 °C and held at that temperature for 3 h. The solvothermal-derived α -Al₂O₃ were prepared according to the method described in Ref. [16] using aluminum isopropoxide and toluene. For the preparation of Zn-modified α -Al₂O₃ by sol-gel and solvothermal method, an appropriate amount of zinc (II) nitrate hexahydrate and zinc (II) acetylacetonate (Zn/Al molar ratio = 0.1) were added to the precursor mixture of each method, respectively.

Approximately 0.3 wt.% Pd on α -Al₂O₃ and Zn-modified α -Al₂O₃ were prepared by the incipient wetness impregnation technique using an aqueous solution of the desired amount of Pd(NO₃)₂ (Aldrich). The catalysts were dried overnight at 110 °C and then calcined in N₂ flow 60 ml/min with a heating rate of 10 °C/min until the temperature reached 500 °C and then in air flow 100 ml/min at 500 °C for 2 h. For comparison purposes, a commercial α -Al₂O₃ (JRC-ALO2) was also employed as Pd catalyst support.

2.2. Catalyst characterization

X-ray diffraction patterns of the catalyst samples were obtained with a SIEMENS D5000 X-ray diffractometer using Cu K α radiation with a Ni filter. The BET surface area measurements were carried out by nitrogen adsorption in a Micromeritic Chemisorb 2750 system. Each sample was degassed at 200 °C for 2 h. The analysis gas consisting of 30% N₂ in helium was adsorbed on the samples at low temperature by dipping cell into liquid nitrogen dewar. Ammonia temperature program desorption (NH₃-TPD) was performed in a Micromeritic Chemisorb 2750 automated system attached with ChemiSoft TPx software. Approximately 0.1 g of catalyst was placed in a quartz tube in a temperature-controlled oven. The amounts of CO chemisorbed on the catalyst were measured using a Micromeritic Chemisorb 2750 automated system attached with ChemiSoft TPx software at room temperature. Prior to chemisorption, the sample was reduced in a H₂ flow at 150 °C for 2 h then cooled down to ambient temperature in a He flow. The distribution of palladium on catalyst supports were observed using JEOL Model JEM-2010 transmission electron microscope operated at 200 keV. Thermal gravimetric and differential temperature analysis (TG/DTA) were performed using an SDT Analyzer Model Q600 from TA Instruments, USA.

2.3. Reaction study

Selective acetylene hydrogenation was performed in a pyrex tube reactor (i.d. 10.1 mm). Prior to the start of each experimental run, the catalyst was reduced in H₂ at 150 °C for 2 h. Then the reactor was purged with Ar and cooled down to the reaction temperature. Feed gas was composed of 1.5% C₂H₂, 1.7% H₂ and balanced C₂H₄ (TIG Co., Ltd.) with a GHSV of 16,901 h⁻¹. The composition of products and feeds were analyzed by a Shimadzu GC 8A equipped with TCD and FID detectors (molecular sieve-5A and carboxieve S2 columns, respectively). The temperature dependence of

the catalytic performance was observed during the range of 40–100 °C in 20 °C increments.

Acetylene conversion is defined as moles of acetylene converted with respect to acetylene in feed. Ethylene selectivity is defined as the percentage of acetylene hydrogenated to ethylene over totally hydrogenated acetylene. However, due to the difficulty in precise measurement of the ethylene change in the feed and product, the indirect calculation using the difference in the hydrogen amount (hydrogen consumed) was used. The ethylene being hydrogenated to ethane is the difference between all the hydrogen consumed and all the acetylene totally hydrogenated.

$$\text{Selectivity of C}_2\text{H}_4 (\%) = \frac{100 \times [d\text{C}_2\text{H}_2 - (d\text{H}_2 - d\text{C}_2\text{H}_2)]}{d\text{C}_2\text{H}_2} \quad (1)$$

where dC₂H₂ = mole of acetylene in feed – mole of acetylene in product, dH₂ = mole of hydrogenation in feed – mole of hydrogen in product.

3. Results and discussion

The XRD patterns of Pd/ α -Al₂O₃ and Pd/Zn-modified α -Al₂O₃ are shown in Fig. 1. The diffraction patterns were not different from those of the corresponding unmodified α -Al₂O₃ and Zn-modified α -Al₂O₃ supports. The characteristic peaks of α -Al₂O₃ were evident for Pd/ α -Al₂O₃ samples while the diffraction lines of both spinel-type ZnAl₂O₄ structure and α -Al₂O₃ were apparent for the Pd/Zn-modified α -Al₂O₃ catalysts. The average crystallite sizes of each crystal phase were calculated from the Scherrer equation and are given in Table 1. The crystallite sizes α -Al₂O₃ and ZnAl₂O₄ were calculated from the full width at half maximum of the XRD peaks at 2 θ = 43° and 37°, respectively. The average crystallite sizes of the α -Al₂O₃ prepared by sol-gel and solvothermal method were 31 and 69.5 nm, respectively while the crystallite sizes of ZnAl₂O₄ formed in the Zn-modified Al₂O₃ prepared by sol-gel and solvothermal method were 28 and 14.9 nm, respectively. The surface areas of the catalysts prepared by sol-gel were ranged from 1.6 to 2.3 m²/g while those prepared by solvothermal were ranged from 10.5 to 14.9 m²/g. The surface areas were quite low probably due to high agglomeration of these nanocrystalline particles during calcination at high temperature. The nitrogen adsorption-desorption isotherms and the pore size distribution plots are shown in Figs. 2 and 3, respectively. Based on the nitrogen adsorption-desorption isotherms at 77 K, all the samples exhibited Type IV adsorption isotherms according to Brunauer Deming, Deming and Teller (BDDT) classification [17]. The sol-gel Al₂O₃, however, pos-

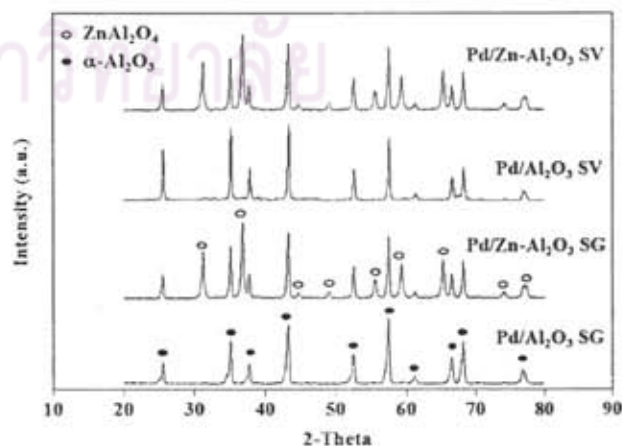


Fig. 1. XRD patterns of the Pd/ α -Al₂O₃ and Pd/Zn-modified α -Al₂O₃ supports prepared by sol-gel (SG) and solvothermal (SV) methods.

Table 1
Characteristics of the various Pd/ α -Al₂O₃ and Pd/Zn-modified α -Al₂O₃ catalysts

| Sample | Crystallite size (nm) | | BET surface area (m ² /g) | Pore volume (cm ³ /g) | Average pore diameter (nm) | Pd active sites ($\times 10^{-17}$ molecule CO/g cat.) | Pd dispersion (%) | d_p , Pd ⁰ (nm) |
|---|--|----------------------------------|--------------------------------------|----------------------------------|----------------------------|---|-------------------|------------------------------|
| | α -Al ₂ O ₃ | ZnAl ₂ O ₄ | | | | | | |
| Pd/Al ₂ O ₃ SG | 31.0 | n.d. ^a | 1.6 | 0.011 | 20.4 | 11.3 | 8.8 | 13 |
| Pd/Zn-Al ₂ O ₃ SG | 40.4 | 28 | 1.9 | 0.020 | 11.8 | 4.9 | 3.9 | 29 |
| Pd/Al ₂ O ₃ SV | 69.5 | n.d. | 14.9 | 0.075 | 13.6 | 32.9 | 20.8 | 5 |
| Pd/Zn-Al ₂ O ₃ SV | 32.8 | 14.9 | 10.7 | 0.100 | 22.4 | 22.8 | 16.6 | 7 |

^a n.d. = not determined.

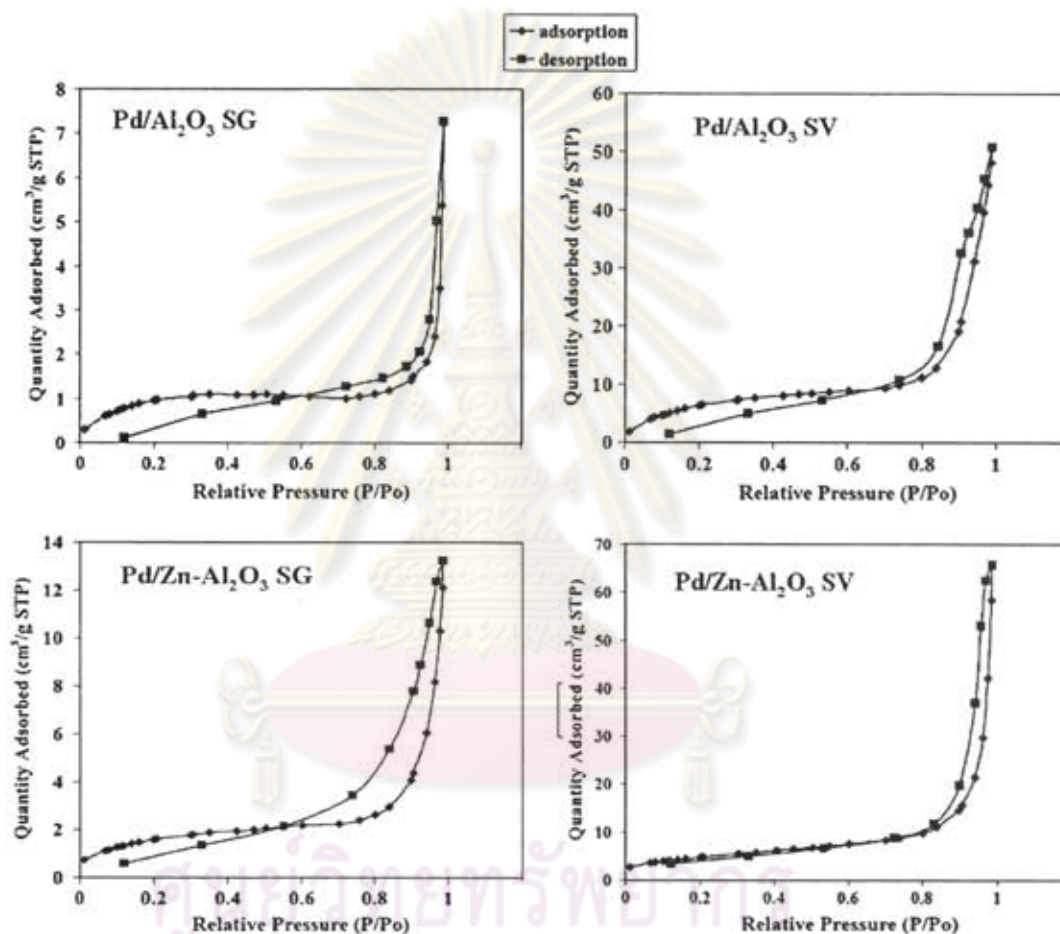


Fig. 2. N₂ adsorption-desorption isotherms of the Pd/ α -Al₂O₃ and Pd/Zn-modified α -Al₂O₃ supports prepared by sol-gel (SG) and solvothermal (SV) methods.

essed much less pore volume than the samples prepared by the solvothermal method. Incorporation of Pd particles by impregnation did not alter the textural properties of the supports as shown by similar pore size distributions in Fig. 3.

Fig. 4 shows the TEM micrographs with SAED patterns of Pd/ α -Al₂O₃ and Pd/Zn-modified α -Al₂O₃ prepared by sol-gel and solvothermal methods. It can be seen that the sol-gel made catalysts consisted of agglomerated particles with primarily irregular shape structure (average particle size around 0.5–1 μ m) whereas for those prepared by solvothermal method, agglomeration of finger-like particles were observed. The finger-like α -Al₂O₃ particles are normally obtained by calcination of the solvothermal-made α -Al₂O₃ powders at high temperature [18,19]. For Pd/Zn-modified α -Al₂O₃, the corresponding selected area diffraction patterns shows rings match d -spacing for the ZnAl₂O₄ confirmed the structure of

ZnAl₂O₄ [20]. The large particles observed maybe the secondary particles formed by agglomeration of the primary nano-particles due to heat treatment during calcinations step. Based on TEM analysis, palladium particles/clusters with average particle size ca. 5–10 nm were found to be deposited on both of the alumina supports.

The metal active sites, the Pd dispersion, and the average Pd metal particle sizes from CO chemisorption experiment are also summarized in Table 1. The technique is based on the assumption that only one CO molecule adsorbed on one metal active site [21] and it is known that CO did not chemisorb on Al₂O₃ support [22–24]. Without Zn addition on the Al₂O₃ supports, Pd/Al₂O₃ sol-gel and Pd/Al₂O₃ solvothermal possessed the amounts of Pd active sites 11.3×10^{17} and 32.8×10^{17} sites/g cat., respectively. The Pd active sites significantly decreased when the catalysts were supported on Zn-modified α -Al₂O₃. The Pd/Zn-Al₂O₃ SG and Pd/Zn-

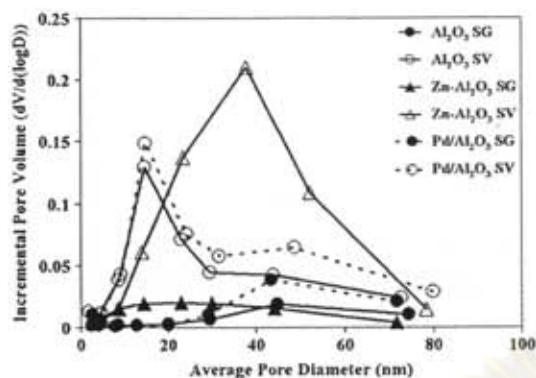


Fig. 3. Pore size distributions of the α - Al_2O_3 , Zn-modified α - Al_2O_3 , and Pd/ α - Al_2O_3 .

Al_2O_3 SV possessed the amounts of Pd active sites 4.86×10^{17} and 22.7×10^{17} sites/g cat., respectively. Thus, the catalysts on Zn-modified Al_2O_3 had lower Pd dispersion and larger Pd particle size (as determined from CO chemisorption experiments). Comparing the samples prepared by different techniques, the catalysts prepared by sol-gel method showed lower amount of Pd active sites and Pd dispersion than the catalysts prepared by solvothermal

method due probably to more agglomeration of the α - Al_2O_3 supports as noticed from TEM measurements.

NH_3 temperature program desorption was a commonly used technique for the titration of surface acid sites [25]. The strength of an acid site could be related to the corresponding desorption temperature, while the total amount of ammonia desorption after saturation coverage permits quantification of the number of acid sites at the surface. The temperature-programmed desorption profiles for the nanocrystalline α - Al_2O_3 and Zn-modified α - Al_2O_3 supports are shown in Fig. 5. It was found that the desorption peak areas of the α - Al_2O_3 samples prepared by sol-gel method were lower than prepared by solvothermal method. Moreover, regardless of the preparation method used, the desorption peak areas of Zn-modified α - Al_2O_3 decreased. It is suggested that formation of ZnAl_2O_4 species resulted in a decrease of surface acidity of α - Al_2O_3 [26].

The catalytic properties of Pd/ α - Al_2O_3 and Pd/Zn-modified α - Al_2O_3 catalysts were evaluated in the selective hydrogenation of acetylene using a fixed bed flow reactor with a GHSV of $16,901 \text{ h}^{-1}$. Study of temperature dependence of Pd/ α - Al_2O_3 and Pd/Zn-modified α - Al_2O_3 catalysts on acetylene conversion and selectivity toward ethylene in the temperature range between 40 and 100°C are shown in Fig. 6. For comparison purposes, selective acetylene hydrogenation using Pd catalysts supported commercial

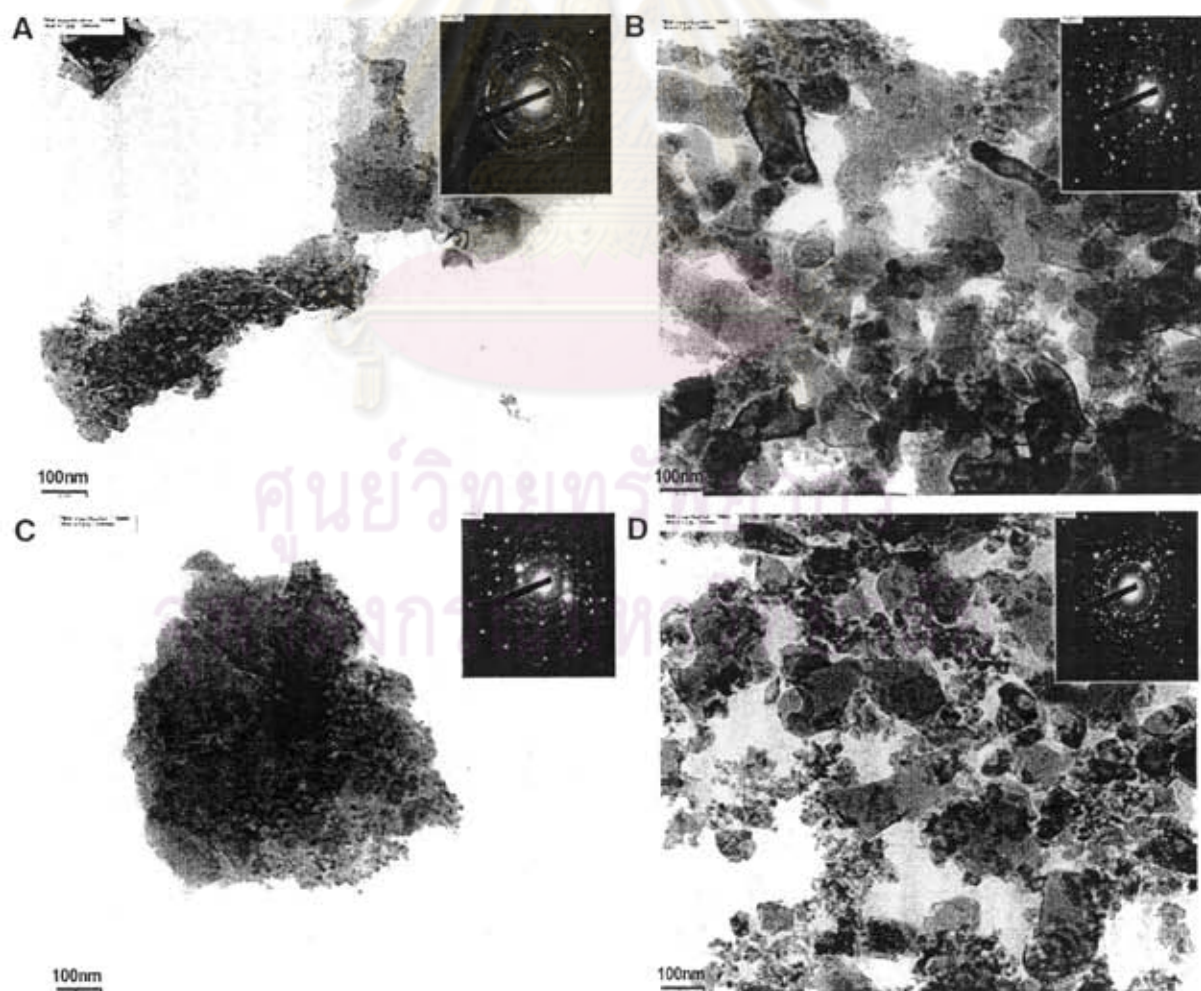


Fig. 4. TEM micrographs of Pd/ α - Al_2O_3 and Pd/Zn-modified α - Al_2O_3 catalysts prepared by sol-gel (SG) and solvothermal (SV) methods with SAED pattern: (A) Pd/ α - Al_2O_3 SG (B) Pd/ α - Al_2O_3 SV (C) Pd/Zn- α - Al_2O_3 SG (D) Pd/Zn- α - Al_2O_3 SV.

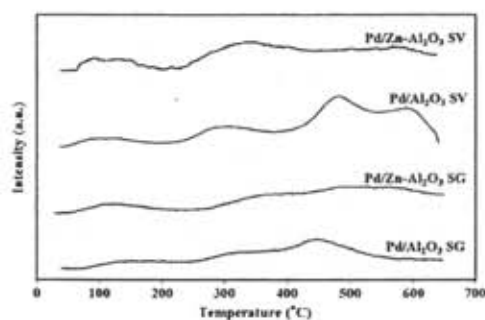


Fig. 5. NH_3 temperature program desorption profiles for the Pd/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ and Pd/Zn-modified $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ supports prepared by sol-gel (SG) and solvothermal (SV) methods.

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ was also carried out. In all cases, acetylene conversion increased with increasing temperature while ethylene selectivity decreases due to the fact that the ethylene is produced as an intermediate in acetylene hydrogenation reaction. Acetylene conversion as well as ethylene selectivity was found to be in the order: Pd/Zn-modified $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -sol-gel > Pd/Zn-modified $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -solvothermal > Pd/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -sol-gel \approx Pd/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -solvothermal >> Pd/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -commercial. It was clearly seen that the use of nanocrystalline $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ prepared by sol-gel or solvothermal method resulted in much better catalyst performance compared to the commercial one. It can be noticed that Pd/ Al_2O_3 -SV had the largest Pd active

sites; however, it exhibited the lowest activity. This can probably be explained by the dependent of acetylene hydrogenation activity on Pd particle size. Many researchers have shown that the specific activity of Pd decreased by an order of magnitude when the size of palladium particles were very small (1–5 nm) [27–29]. Modification of Pd/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts with Zn, however, resulted in significantly improvement of both acetylene conversion and ethylene selectivity. Comparing the samples prepared by the different techniques, the catalysts prepared by sol-gel method showed better catalytic properties than the catalysts prepared by solvothermal method.

After reaction, the amounts of carbonaceous deposits on the catalyst samples were measured by thermal gravimetric analysis and the results are shown in Fig. 7. A small weight loss (<1%) observed in the TGA profiles (Fig. 5A) below 200 °C was probably due to the removal of physisorbed water and/or chemisorbed hydroxyl groups. The weight loss at higher temperature was due to oxidation of the carbonaceous deposited on the surface of used catalysts [30]. As shown by the exothermic peaks in Fig. 5B, the type of coke species occurred during reaction was probably "soft coke" since it could be removed from the used catalysts by oxidation at a relative lower temperature (~ 350 °C) as suggested by Xiangjing et al. [31]. Based on TGA results, the amount of coke deposits on the catalysts prepared by sol-gel method were lower than those prepared by solvothermal method while Pd/Zn-modified $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ prepared by sol-gel method showed the lowest value (2.33 wt.%) and Pd/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ prepared by solvothermal method showed the highest value (6.39 wt.%). For Pd/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -commercial, the amount

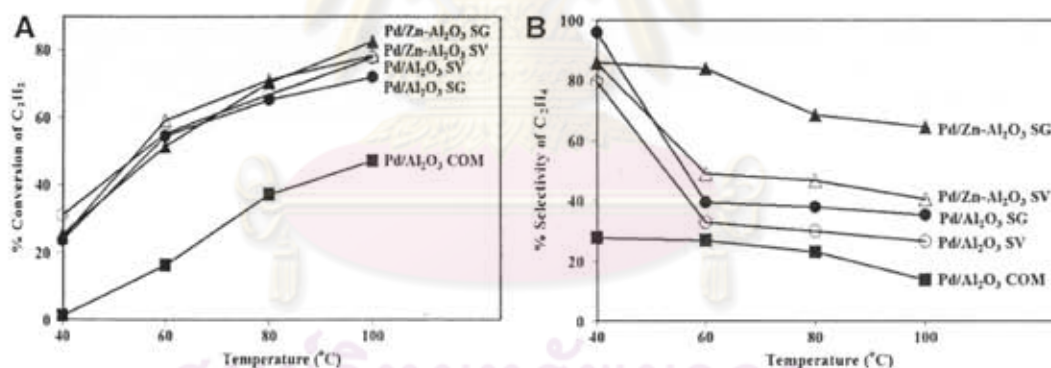


Fig. 6. Temperature dependence of the catalytic performance of Pd/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ and Pd/Zn-modified $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts: (A) in terms of % conversion of C_2H_2 (B) in terms of % selectivity of C_2H_4 .

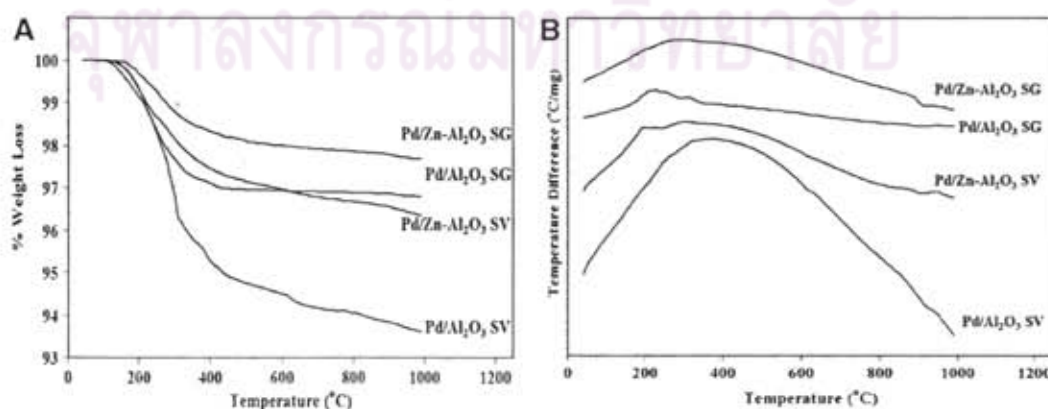


Fig. 7. Thermal gravimetric and differential temperature analysis (TG/DTA) of Pd/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ and Pd/Zn-modified $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts after reaction: (A) in terms of temperature (°C) and weight loss (%), (B) in terms of temperature (°C) and temperature difference (°C/mg).

of coke deposits on the catalysts was 3.53 wt.%. The results were in good agreement with acidity of the Al_2O_3 supports measured from NH_3 TPD technique. Based on the mechanisms in the literature [32,33], acetylene hydrogenation was suggested to take place on the active sites on Pd surface while most of the carbonaceous deposits were found to be accumulated on the support. The carbon deposits acted as a hydrogen bridge for the hydrogen spillover from Pd to the support facilitating ethylene hydrogenation to ethane. The low concentration of acid sites on the Al_2O_3 surface considerably reduced coke deposition thus ethylene selectivity was improved.

4. Conclusions

Modification of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ supports by Zn drastically decreased surface acidity of Al_2O_3 due to formation of ZnAl_2O_4 species. When used as the supports for Pd catalysts in selective acetylene hydrogenation, the catalysts exhibited lower Pd dispersion and larger Pd particle size (as determined from CO chemisorption experiments) compared to those on the unmodified ones. The Pd/Zn-modified $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts showed higher acetylene conversion and ethylene selectivity and less amount of carbonaceous deposits than Pd on the unmodified and commercial $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Comparing the samples prepared by the different techniques, the catalysts prepared by sol-gel method showed better catalytic properties than those prepared by solvothermal method due to larger Pd particle size and lower amount of acid sites obtained.

Acknowledgements

Financial supports from the National Research Council of Thailand (NRCT), the Thailand Research Fund (TRF), the Commission on Higher Education, Ministry of Education, and the Graduate School of Chulalongkorn University are gratefully acknowledged.

References

- [1] S. Hub, L. Hilaire, R. Touroude, *Appl. Catal.* 36 (1988) 307.
- [2] J.P. Boitiaux, J. Cosyns, S. Vasudevan, *Appl. Catal.* 6 (1983) 41.
- [3] Á. Sárkány, A.H. Weiss, L. Guzzi, *J. Catal.* 98 (1986) 550.
- [4] Y.-J. Huang, C.F. Shun, L.G. Daniel, E.L. Mohundro, J.E. Hartgerink, US Patent 5,332,705, 1994.
- [5] Q. Zhang, J. Li, X. Liu, Q. Zhu, *Appl. Catal. A* 197 (2000) 221.
- [6] C.J. Brinker, G.W. Scherrer, *Sol-gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-gel Processing*, Academic Press, San Diego, 1990.
- [7] W.H. Dawson, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 67 (1988) 1673.
- [8] S.G. Deng, Y.S. Lin, *J. Mater. Sci. Lett.* 16 (1997) 1291.
- [9] Y. Sarikaya, I. Sevinc, M. Akinc, *Powder Technol.* 116 (2001) 109.
- [10] W.B. Scott, E. Matijevic, *J. Colloid Interf. Sci.* 66 (1978) 447.
- [11] M. Inoue, H. Kominami, T. Inui, *J. Am. Ceram. Soc.* 73 (1990) 1100.
- [12] M.A. Valenzuela, J.P. Jacobs, P. Bosch, *Appl. Catal. A* 148 (1997) 315.
- [13] M. Zawadzki, J. Wrzyszczyk, *J. Mater. Res. Bull.* 35 (2000) 109.
- [14] M. Zawadzki, W. Mišta, L. Kepński, *J. Vacuum* 63 (2001) 291.
- [15] J.H. Kang, E.W. Shin, W.J. Kim, J.D. Park, S.H. Moon, *J. Catal.* 208 (2002) 310.
- [16] O. Mekasuwandumrong, P. Praserttham, M. Inoue, V. Pavarajarn, W. Tanakulrungsank, *J. Mater. Sci.* 39 (2004) 2417.
- [17] S.J. Gregg, K.S.W. Sing, *Adsorption Surface Area and Porosity*, Academic Press, London, 1969.
- [18] O. Mekasuwandumrong, V. Pavarajarn, M. Inoue, P. Praserttham, *Mater. Chem. Phys.* 100 (2006) 445.
- [19] O. Mekasuwandumrong, P.L. Silveston, P. Praserttham, M. Inoue, V. Pavarajarn, W. Tanakulrungsank, *Inorg. Chem. Commun.* 6 (2003) 930.
- [20] Z. Mirosław, *J. Solid State Sci.* 8 (2006) 14.
- [21] J.R. Anderson, K.C. Pratt, Australia Press, Australia, 1985.
- [22] Y. Soma-Noto, W.M.H. Sachtler, *J. Catal.* 32 (1974) 315.
- [23] D. Cormack, J. Pritchard, R.L. Moss, *J. Catal.* 37 (1975) 548.
- [24] B. Heinrichs, P. Delhez, J.-P. Schoebrecht, J.-P. Pirard, *J. Catal.* 172 (1997) 322.
- [25] M.C. Kung, H.H. Kung, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 27 (3) (1985) 425.
- [26] C. Otero Areán, B. Sintés Sintés, G. Turnes Palomino, C. Mas Carbonell, E. Escalona Platero, J.B. Parra Soto, *J. Micropor. Mater.* 8 (1997) 187.
- [27] C.E. Gigola, H.R. Aduriz, P. Bodnariuk, *Appl. Catal.* 27 (1986) 133.
- [28] Y.A. Ryndin, M.V. Stenin, A.I. Boronin, V.I. Bukhtiyarov, V.I. Zaikovskii, *Appl. Catal.* 54 (1989) 277.
- [29] J. Panpranot, K. Phandinthong, T. Sirikajorn, M. Arai, P. Praserttham, *J. Mol. Catal.* 261 (2007) 29–35.
- [30] R.W. Soares, V.J. Menezes, M.V.A. Fonseca, J. Dweck, *J. Therm. Anal.* 49 (1997) 657–661.
- [31] Z. Xiangjing, W. Yan, X. Feng, *Appl. Catal. A* 307 (2006) 222.
- [32] A. Sarkany, L. Guzzi, A.H. Weiss, *Appl. Catal.* 10 (1984) 369.
- [33] S. Asplund, *J. Catal.* 158 (1996) 267.

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ประวัติย่อ ที่อยู่ของคณะผู้วิจัย

ผศ.ดร.จุงใจ ปั้นประณต

วัน/เดือน/ปีเกิด 19 กันยายน 2517

ตำแหน่งปัจจุบัน ผู้ช่วยศาสตราจารย์ (ระดับ A4)

สถานที่ทำงาน ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
กรุงเทพ 10330

โทรศัพท์ : 02-2186859 โทรสาร : 02-2186877 E-mail : Joongjai.P@eng.chula.ac.th

ที่อยู่ (ที่บ้าน) 28/85 ม.โนเบิลอนาวานา ถ.บรมราชชนนี กรุงเทพฯ 10170

ประวัติการศึกษา

ปริญญาตรี(วท.บ.) สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี สถาบัน จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีที่สำเร็จ 2538

ปริญญาโท*(M.S.) สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี สถาบัน West Virginia University,
USA
ปีที่สำเร็จ 2541

หัวข้อวิทยานิพนธ์ที่ทำ Hydrothermal Aging of Zeolite-Based Catalysts

ปริญญาเอก*(Ph.D.) สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี สถาบัน Clemson University, USA
ปีที่สำเร็จ 2545

หัวข้อวิทยานิพนธ์ที่ทำ Mesoporous Silica Supported Cobalt-Based Catalysts

* ทุนกระทรวงวิทยาศาสตร์ เทคโนโลยี และสิ่งแวดล้อม โดยความต้องการของภาควิชาวิศวกรรม
เคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สาขาวิชาการที่เชี่ยวชาญ

ปฏิกิริยาดวเร่งแบบวิวิธพันธ์ (Heterogeneous Catalysis), จลนพลศาสตร์ในปฏิกิริยาดวเร่ง
(Catalytic Reaction Kinetics), Catalyst Characterization

ผลงานวิจัยที่ตีพิมพ์ในวารสารระดับนานาชาติ (ย้อนหลัง 5 ปี)

1. 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
2. Joongjai Panpranot, Sujaree Kaewgun, Piyasan Prasertdam, and James G. Goodwin, Jr. "Effect of Cobalt Precursors on the Dispersion of Co on MCM-41", *Catalysis Letters* **91** (2003) 95-102
3. Somyod Sombatchaisak, Piyasan Prasertdam, 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
4. Joongjai Panpranot, Kanda Pattamakomson, Piyasan Prasertdam, 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
5. Joongjai Panpranot, Kanda Pattamakomson, James G. Goodwin, Jr., and Piyasan Prasertdam "A comparative Study of Pd/SiO₂ and Pd/MCM-41 in Liquid Phase Hydrogenation" *Catalysis Communications*, **5** (2004) 583-590
6. Joongjai Panpranot, Sujaree Kaewgun, and Piyasan Prasertdam "Metal-Support Interaction in Mesoporous Silica Supported Cobalt Fischer-Tropsch Catalysts" *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* **85** (2005) 299-304.
7. Joongjai Panpranot, Lakkana Nakkararung, Bongkot Ngamsom and Piyasan Prasertdam "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.
8. Patta Soisuwan, Piyasan Prasertdam, 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.
9. Joongjai Panpranot, Orathai Tangjitwattakarn, Piyasan Prasertdam, 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.

10. 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.
11. 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.
12. 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.
13. 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.
14. 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.
15. 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.
16. 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.
17. 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.
18. 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.

19. Bunjerd Jongsomjit, Joongjai Panpranot, Mitsuhiro Okada, Takeshi Shiono, and Piyasan Praserttham "Characteristics of LLDPE/ZrO₂ Nanocomposite Synthesized by the *in-situ* Polymerization using a Zirconocene/MAO Catalyst" *Iranian Polymer Journal* 15 (5) (2006) 431-437.

20. Bunjerd Jongsomjit, Chittlada Sakdamnusun, Joongjai Panpranot, and Piyasan Praserttham "Roles of Ruthenium on Reduction Behaviors of Ruthenium-Promoted Cobalt/Titania Fischer-Tropsch Catalyst" *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* 88 (2006) 65-71.

21. Joongjai Panpranot, Kunyaluck Kontapakdee, and Piyasan Praserttham "Selective Hydrogenation of Acetylene in Excess Ethylene on Micron-Sized and Nanocrystalline TiO₂ Supported Pd Catalysts" *Applied Catalysis A: General* 314 (2006) 128-133.

22. Wilasinee Kongsuebchart, Piyasan Praserttham, 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.

23. Joongjai Panpranot, Kunnika Phandinthong, Terachai Sirikajorn, Masahiko Arai, and Piyasan Praserttham "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.

24. Bunjerd Jongsomjit, Joongjai Panpranot, and Piyasan Praserttham, "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.

25. Kamonchanok Pansanga, Okorn Mekasuwandumrong, Joongjai Panpranot, and Piyasan Praserttham "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.

26. Wilasinee Kongsuebchart, Joongjai Panpranot, Chairit Satayaprasert, and Piyasan Prasertthdam "Effect of TiO₂ Crystallite size on the Dispersion of Co on Nanocrystalline TiO₂" *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* 91 (2007) 119-126.
27. Kunyaluck Kontapakdee, Joongjai Panpranot, and Piyasan Prasertthdam "Effect of Ag Addition on the Properties of Pd-Ag/TiO₂ Catalysts Containing Different TiO₂ Crystalline Phases" *Catalysis Communications* 8 (2007) 2166-2170.
28. Joongjai Panpranot, Songphol Aungkapipattanachai, Thanapon Sangvanich, Pawin Boonyaporn, and Piyasan Prasertthdam "Effect of N₂O Pretreatment on Fresh and Regenerated Pd-Ag/ α -Al₂O₃ Catalysts during Selective Hydrogenation of Acetylene" *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, Vol. 91 No. 2 (2007) 195-202.
29. Kamonchanok Pansanga, Joongjai Panpranot, Okorn Mekasuwandumrong, Chairit Satayaprasert, James G. Goodwin, Jr., and Piyasan Prasertthdam "Effect of Mixed γ and χ Crystalline Phases in Nanocrystalline Al₂O₃ on the Dispersion of Cobalt on Al₂O₃" *Catalysis Communications* 9 (2008) 207-212.
30. Kamonchanok Pansanga, Nattaporn Lohitharn, Andrew C. Y. Chien, Edgar Lotero, Joongjai Panpranot, Piyasan Prasertthdam, 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.
31. Sirima Somboonthanakij, Okorn Mekasuwandumrong, Joongjai Panpranot, Tarit Nimmanwudtipong, Reto Strobel, Sotiris E. Pratsinis, and Piyasan Prasertthdam "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.
32. Patcharaporn Weerachawanasak, Piyasan Prasertthdam, 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.