

51404203 : MAJOR : CHEMICAL ENGINEERING

KEY WORDS: FLAME SPRAY PYROLYSIS/Pt-Sn/Al₂O₃/DEHYDROGENATION/PROPANE

SUKANYA PISDUANGDAW : ONE-STEP SYNTHESIS OF ALUMINA SUPPORTED BI- AND TRI-METALLIC CATALYST BY FLAME SPRAY PYROLYSIS AND THEIR CATALYTIC BEHAVIOR IN DEHYDROGENATION OF PROPANE THESIS ADVISORS : ASST.PROFS. OKORN MEKASUWANDUMRONG, D.Eng., AND KAJORNSAK FAUNGNAWAKIJ, D.Eng. 117 pp.

In this work, nanocrystalline Pt/Al₂O₃, Pt-Sn/Al₂O₃ and Pt-Sn-M/Al₂O₃ (M = K and Zn) catalysts have been prepared by one-step flame spray pyrolysis (FSP). Obtained powder was characterized using X-ray diffraction (XRD), N₂-physisorption, CO-chemisorption, transmission electron microscopy (TEM), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Dehydrogenation of propane was performed as the model reaction.

The Pt-Sn/Al₂O₃ catalysts with 0.3 wt% Pt and 0.5-1.5 wt% Sn loading were prepared by one-step flame spray pyrolysis (FSP). Unlike the catalysts prepared by conventional impregnation method, the FSP-derived catalysts were composed of single-crystalline γ -alumina particles with the as-prepared primary particle size of 10-18 nm and contained only large pores. The FSP catalysts exhibited superior catalytic activity and better stability than the ones made by impregnation in the dehydrogenation of propane, while they did not alter the selectivity to propylene (in all cases, propylene selectivity \approx 96 %). The presence of large pores in the flame-made catalysts not only facilitated diffusion of the reactants and products but could also lessen the amount of carbon deposited during reactions. As revealed by CO chemisorption, TEM, and XPS, the metal particles appeared to be partially covered by the alumina matrix (Al-O) due to the simultaneous formation of particles during FSP synthesis. Such phenomena result in the formation of active Pt-Sn ensembles for propane dehydrogenation as shown by higher turnover frequencies (TOFs).

Addition of Zn or K as a promoter of Pt-Sn/Al₂O₃ has been done by adding the promoter precursor in FSP process or impregnation of promoter precursor solution on FSP-made Pt-Sn/Al₂O₃ catalyst. Addition of Zn or K together with Pt, Sn and Al in flame process resulted on the formation of large metal cluster comparing with the un-promoted one as revealed from TEM and CO-chemisorption results. XPS result reveals that addition of third element shifted the binding energy of Sn (1 eV), which suggested the decreasing on the formation of Pt-Sn alloy. Decreasing of catalytic activity and propene selectivity had been observed after addition of third element by both methods. This would be due to the formation of large metal cluster and decrease of Pt-Sn alloy formation.

Department of Chemical Engineering Graduate School, Silpakorn University Academic Year 2009

Student's signature.....

Thesis Advisors' signature 1. 2.

51404203 : สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี

คำสำคัญ : เฟลมสเปรย์ไฟโรไลซิส/Pt-Sn/Al₂O₃/ไฮโดรจีเนชัน/โพรเพน

สุกัญญา พิศดวงดาว : การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาไป และ ไตรเมทาลิกบนตัวรองรับอะลูมินาใน
ขั้นตอนเดียวโดยวิธีเฟลมสเปรย์ ไฟโรไลซิส และพฤติกรรมเร่งปฏิกิริยาในดีไฮโดรจีเนชันของโพรเพน.
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ : ผศ.ดร.โอกร เมฆาสูวรรณดำรง และ ดร.ขจรศักดิ์ เพ็ญนวกิจ. 117 หน้า.

ในงานนี้ ผลึกขนาดนาโนของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/Al₂O₃, Pt-Sn/Al₂O₃ และ Pt-Sn-M/Al₂O₃ (M = K and Zn) ถูกเตรียมขึ้นจากวิธีเฟลมสเปรย์ไฟโรไลซิส ผงที่ได้รับถูกวิเคราะห์โดยใช้ เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคชัน (XRD), การดูดซับทางกายภาพด้วยไนโตรเจน, การดูดซับของคาร์บอนมอนนอกไซด์, กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน (TEM) และ เอ็กซ์เรย์ ไฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโคปี (XPS) ดีไฮโดรจีเนชันของโพรเพนถูกใช้เป็นปฏิกิริยาทดสอบ ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Sn/Al₂O₃ ที่มีแพลทินัม 0.3 wt% และ ดีบุก 0.5-1.5 wt% ถูกเตรียมด้วยวิธีเฟลมสเปรย์ไฟโรไลซิสในขั้นตอนเดียว ไม่เหมือนกับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการเคลือบฝัง ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากเฟลมสเปรย์ไฟโรไลซิสประกอบไปด้วยผลึกเดี่ยวของแกมมาอะลูมินาที่มีขนาดประมาณ 10-18 นาโนเมตร และมีรูพรุนขนาดใหญ่ ตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งเตรียมจากวิธีเฟลมสเปรย์ไฟโรไลซิสแสดงความว่องไวและความเสถียรมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากวิธีเคลือบฝังในปฏิกิริยาดีไฮโดรจีเนชันของโพรเพน ในขณะที่ให้ผลการเลือกเกิดประมาณ 96% การมีอยู่ของรูพรุนขนาดใหญ่ในตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากเฟลมสเปรย์ไฟโรไลซิสไม่เพียงแต่ทำให้เกิดการแพร่ของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์แพร่ได้สะดวก แต่ยังทำให้ได้กลดลงระหว่างการเกิดปฏิกิริยาอีกด้วย ผลของการดูดซับของคาร์บอนมอนนอกไซด์, กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน (TEM), และ X-ray ไฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโคปี (XPS) แสดงให้เห็นว่าอนุภาคของโลหะถูกปกคลุมด้วยเมตริกของอะลูมินาเนื่องมาจากการก่อรูปแบบของอนุภาคระหว่างการสังเคราะห์ด้วยเฟลมสเปรย์ไฟโรไลซิส อย่างไรก็ตามผลของการสร้าง Pt-Sn ensembles สำหรับปฏิกิริยาดีไฮโดรจีเนชันของโพรเพนแสดงค่า turnover frequencies (TOFs) ที่สูง การเติมสังกะสี และโพแทสเซียมเป็นตัวส่งเสริมของ Pt-Sn/Al₂O₃ ทำให้สำเร็จโดยการเติมสารประกอบตัวส่งเสริมในกระบวนการเฟลมสเปรย์ไฟโรไลซิส หรือการเคลือบฝังของสารละลายสารประกอบตัวส่งเสริมบนตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Sn/Al₂O₃ ซึ่งเตรียมจากวิธีเฟลมสเปรย์ไฟโรไลซิส การเติมสังกะสี หรือโพแทสเซียมพร้อมกับแพลทินัม ดีบุก และ อะลูมินัมในกระบวนการเฟลมสเปรย์ไฟโรไลซิสส่งผลต่อการเกิด cluster โลหะขนาดใหญ่ เมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีตัวส่งเสริมแสดงให้เห็นในผลของ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน(TEM) และการดูดซับของคาร์บอนมอนนอกไซด์, ผลของเอ็กซ์เรย์ ไฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโคปี (XPS) แสดงให้เห็นว่าการเติมธาตุตัวที่สามลงไปทำให้ binding energy ของดีบุกเลื่อนไป 1 eV ซึ่งชี้ให้เห็นถึงการลดลงของ Pt-Sn alloy การลดลงของความว่องไวของการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และการเลือกเกิดของโพรเพน ถูกแสดงให้เห็นหลังจากการเติมธาตุตัวที่สามโดยทั้งสองวิธี การลดลงนี้อาจเนื่องมาจากการเกิด cluster โลหะที่มีขนาดใหญ่ และการลดลงของการเกิด Pt-Sn alloy

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

ปีการศึกษา 2552

ลายมือชื่อนักศึกษา.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ 1. 2.