

บทที่ 1

บทนำ

ในบทที่ 1 นี้จะเกริ่นนำเบื้องต้นที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัยโดยแบ่งเป็น 3 ส่วนย่อย ได้แก่
 1. ความสำคัญและที่มาของงานวิจัยที่ทำให้ผู้วิจัยสนใจที่จะทำวิจัยในหัวข้อนี้ 2. วัตถุประสงค์
 ของงานวิจัย และ 3. ขอบเขตการดำเนินงานวิจัย

1.1 ความสำคัญและที่มาของงานวิจัย

ปัจจุบันปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชันของสารประกอบอัลเคนเบาที่กำลังเป็นที่สนใจ เนื่องจากความต้องการที่เพิ่มขึ้นของสารประกอบโอเลฟิน เช่น โพรพีน (propene) และไอโซบิวทีน (isobutene) เนื่องจากโพรพีนเป็นหนึ่งในสารเคมีตั้งต้นพื้นฐานที่สำคัญที่สุดในอุตสาหกรรมปิโตรเคมี โดยสามารถนำไปเป็นสารตั้งต้นในการผลิตโพลิเมอร์ เช่น โพลีโพรพิลีน และ โพลิเมอร์ผสมตัวอื่น นอกจากนี้มันยังถูกนำไปใช้เป็นสารตั้งต้นพื้นฐานสำหรับอุตสาหกรรมอื่นๆ ในขณะที่ไอโซบิวทีนนั้นเป็นสารตั้งต้นสำคัญในการผลิต เมทิลเทอร์เชียรี-บิวทิลอีเทอร์ (methyl tertiary butyl ether (MTBE)) [3] และเอทิลเทอร์เชียรี-บิวทิลอีเทอร์(ethyl tertiary butyl ether (ETBE)) ซึ่งเป็นสารเติมแต่งสำคัญที่ใช้การปรับปรุงคุณภาพของน้ำมันเบนซินโดยทั่วไป โพรพีนจะถูกผลิตจากกระบวนการแตกกิ่งของเนฟทา ซึ่งมีผลิตภัณฑ์หลักเป็นเอทิลีน และโพรพีน อย่างไรก็ตามเนื่องจากการผันผวนของราคาน้ำมันที่เกิดขึ้นบ่อยครั้งและความต้องการใช้โพรพีนที่สูงขึ้นทำให้การสังเคราะห์โพรพีนจากปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชันของโพรเพนซึ่งเป็นหนึ่งในส่วนประกอบหลักของแก๊สธรรมชาติกำลังเป็นที่สนใจ อย่างไรก็ตามเนื่องจากปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชันของโพรเพนนั้นเป็นปฏิกิริยาคูดความร้อนทำให้ต้องทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงซึ่งจะช่วยเร่งปฏิกิริยาแตกกิ่งของสารตั้งต้นไปเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนโมเลกุลเล็กหรือเกิดโค้กเกาะบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาอันเนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชันมากเกินไปซึ่งทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการเสื่อมสภาพได้

ตัวเร่งปฏิกิริยากลุ่มแพลทินัมถูกใช้มากในปฏิกิริยาเนฟทารีฟอร์มมิงและดีไฮโดรจิเนชันของสารประกอบอัลเคน เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยากลุ่มโลหะแพลทินัมนั้นแสดงสมบัติในการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ที่ต้องการได้ดีกว่า อย่างไรก็ตามมันก็ยังประสบปัญหาการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาอันเนื่องมาจากการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงอื่นเช่นปฏิกิริยาแตกกิ่งของสารประกอบอัลเคน ปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชัน และปฏิกิริยาโพลิเมอไรเซชันของโค้กซึ่งทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีการเสื่อมสภาพ เพื่อแก้ปัญหานี้การปรับปรุงสมบัติของตัวเร่งกลุ่มโลหะ

แพลทินัม โดยทำการเติมโลหะตัวที่ 2 และ 3 ลงไปเป็นโปรโมเตอร์นั้นถูกศึกษาอย่างแพร่หลาย ทิน (Sn) เป็นหนึ่งในโปรโมเตอร์ที่นิยมใช้มากที่สุดเนื่องจากสามารถเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยา ดีไฮโดรจิเนชันและหยุดยั้งปฏิกิริยาการเกิดโค้กได้ บทบาทของทินในตัวเร่งปฏิกิริยาไบเมทัลลิก แพลทินัม-ทินนั้นสามารถอธิบายได้จาก geometric effect และ electronic effect สำหรับ geometric effect นั้นการเติมทินลงไปจะไปอยู่คั่นระหว่างผลึกของแพลทินัมซึ่งช่วยเพิ่มระยะห่างระหว่างผลึกของแพลทินัมบนตัวรองรับทำให้อัตราการเกิดโค้กมีค่าลดลง สำหรับ electronic effect ทินจะเข้าไปเปลี่ยนแปลงความหนาแน่นของอิเล็กตรอนของแพลทินัมโดยการเกิดแพลทินัม-ทินอัลลอยด์ซึ่งทำให้ปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชันของโพรพิเนนนั้นเกิดได้ดีขึ้น

นอกจากนี้การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาไบเมทัลลิกโดยการเติมโลหะอื่นๆ เช่น โปแตสเซียม ซีเรียม และสังกะสี เพิ่มลงไปนั้นจะช่วยเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชันและลดอัตราการเกิดโค้กได้อีกด้วย นอกจากการปรับปรุงสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการเติมโปรโมเตอร์ แล้วการเลือกใช้ตัวรองรับก็มีความสำคัญเช่นกัน เนื่องจากสมบัติของตัวรองรับจะส่งผลต่อความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาและสมบัติการเลือกเกิด ตัวรองรับที่นิยมใช้ในปฏิกิริยานี้ ได้แก่ อะลูมินา ซีโอไลต์ และ เมโซพอร์รัสซิลิกา ในหลายๆงานวิจัยการปรับปรุงสมบัติของตัวรองรับ เช่น การเพิ่มพื้นที่ผิว การลดความเป็นกรด สามารถช่วยเพิ่มสมบัติการเร่งปฏิกิริยา เพิ่มค่าการเลือกเกิดและลดการเกิดโค้กบนตัวเร่งปฏิกิริยา

ในบรรดาตัวรองรับที่นิยมใช้เมโซพอร์รัสซิลิกาเป็นหนึ่งในตัวรองรับที่น่าสนใจเนื่องจากมีพื้นที่ผิวที่สูงมาก (>1000 ตารางเมตรต่อกรัม) และขนาดรูพรุนก็เหมาะสมเมื่อเทียบกับซีโอไลต์ ที่มีขนาดรูพรุนที่เล็กเกินไปจึงเหมาะที่จะนำไปใช้เป็นตัวรองรับในปฏิกิริยาดังกล่าว ดังนั้นในงานวิจัยนี้ผู้วิจัยจะมุ่งเน้นไปยังการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยากลุ่มแพลทินัมขนาดนาโนบนตัวรองรับ เมโซพอร์รัสซิลิกา และศึกษาผลของการเติมโปรโมเตอร์ชนิดต่างๆต่อการเกิดปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชันของสารประกอบอัลเคน

1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

เตรียมและศึกษาผลของการเติมโปรโมเตอร์และการเลือกใช้ตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยากลุ่มแพลทินัมขนาดนาโนเมตรที่ต่อสมบัติทางกายภาพ เคมี และการเร่งปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชันของสารประกอบอัลเคน

1.3 ขอบเขตของโครงการวิจัย

สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาขนาดนาโนเมตร โดยเน้นไปที่ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับนาโนรวมถึงการเติมสารส่งเสริมอีกด้วย และนำมาศึกษาคุณลักษณะและสมบัติในการเร่งปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชันของโพรเพนไปเป็นโพรพิลีนเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการค้าและที่เตรียมจากวิธีดั้งเดิม

บทที่ 2

งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมสำหรับปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชันของอัลเคน

ปัจจุบันปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชันของสารประกอบอัลเคนเบาที่กำลังเป็นที่สนใจ เนื่องจากความต้องการที่เพิ่มขึ้นของสารประกอบโอเลฟิน เช่น โพรพีน (propene) และ ไอโซบิวทีน (isobutene) [1] เนื่องจากโพรพีนเป็นหนึ่งในสารเคมีตั้งต้นพื้นฐานที่สำคัญที่สุดในอุตสาหกรรมปิโตรเคมี โดยสามารถนำไปเป็นสารตั้งต้นในการผลิตโพลิเมอร์ เช่น โพลีโพรพิลีน และ โพลิเมอร์ผสมตัวอื่น นอกจากนี้มันยังถูกนำไปใช้เป็นสารตั้งต้นพื้นฐานสำหรับอุตสาหกรรมอื่นๆ ในขณะที่ไอโซบิวทีนนั้นเป็นสารตั้งต้นสำคัญในการผลิต เมทิลเทอร์เชียรี-บิวทิลอีเทอร์ (methyl tertiary butyl ether (MTBE)) และเอทิลเทอร์เชียรี-บิวทิลอีเทอร์ (ethyl tertiary butyl ether (ETBE)) ซึ่งเป็นสารเติมแต่งสำคัญที่ใช้การปรับปรุงคุณภาพของน้ำมันเบนซินโดยทั่วไป [2] โพรพีนจะถูกผลิตจากกระบวนการแครกกิงของแนฟทา ซึ่งมีผลิตภัณฑ์หลักเป็นเอทิลีน และ โพรพีน อย่างไรก็ตามเนื่องจากการผันผวนของราคาน้ำมันที่เกิดขึ้นบ่อยครั้งและความต้องการใช้โพรพีนที่สูงขึ้นทำให้การสังเคราะห์โพรพีนจากปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชันของโพรเพนซึ่งเป็นหนึ่งในส่วนประกอบหลักของแก๊สธรรมชาติกำลังเป็นที่สนใจ อย่างไรก็ตามเนื่องจากปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชันของโพรเพนนั้นเป็นปฏิกิริยาคูดความร้อนทำให้ต้องทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงซึ่งจะช่วยเร่งปฏิกิริยาแครกกิงของสารตั้งต้นไปเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนโมเลกุลเล็กหรือเกิดโค้กเกาะบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาอันเนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชันมากเกินไปซึ่งทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการเสื่อมสภาพได้ [3]

เนื่องจากความผันผวนของราคาน้ำมันและความต้องการของโพรพีนที่พุ่งสูงขึ้นส่งผลให้การผลิตโพรพีนโดยอาศัยปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชันของโพรเพนจากแก๊สธรรมชาติกำลังเป็นที่สนใจในฐานะทางเลือก ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมศึกษากันมากสำหรับปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชันของสารประกอบโพรเพนนี้นั้นมีด้วยกัน 2 กลุ่ม ได้แก่ กลุ่มโลหะแพลทินัม และโครเมียม [4] ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่มของโลหะแพลทินัมนั้นจะมีการศึกษามากกว่าเนื่องจากสมบัติในการเร่งปฏิกิริยาที่ดีกว่า อย่างไรก็ตามเนื่องจากปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชันของโพรเพนนี้นั้นเป็นปฏิกิริยาคูดความร้อนทำให้ต้องใช้อุณหภูมิสูงในกระบวนการผลิตซึ่งก่อให้เกิดปฏิกิริยาแครกกิงของสารตั้งต้นไปเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีขนาดโมเลกุลเล็กหรือโค้กเกาะบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการเสื่อมสภาพ

ตัวเร่งปฏิกิริยาไบเมทัลลิกแพลทินัม-ทินนั้นถูกศึกษาในปฏิกิริยาแอฟทาร์ฟอร์มมิงและปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชันของอัลเคนอย่างแพร่หลายเนื่องจากสามารถเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชันและหยุดยั้งปฏิกิริยาการเกิดโค้กได้ [5, 6, 7, 8, และ 9] บทบาทของทินในตัวเร่งปฏิกิริยาไบเมทัลลิกแพลทินัม-ทินนั้นสามารถอธิบายได้จาก geometric effect และ electronic effect สำหรับ geometric effect นั้นการเติมทินลงไปจะไปอยู่คั่นระหว่างผลึกของแพลทินัมซึ่งช่วยเพิ่มระยะห่างระหว่างผลึกของแพลทินัมบนตัวรองรับทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาการเกิดโค้กมีค่าลดลง สำหรับ electronic effect ทินจะเข้าไปเปลี่ยนแปลงความหนาแน่นของอิเล็กตรอนของแพลทินัมโดยการเกิดแพลทินัม-ทินอัลลอยด์ซึ่งทำให้ปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชันของโพรพิเนนนั้นเกิดได้ดีขึ้น นอกจากนี้การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาไตรเมทัลลิกโดยการเติมโลหะอื่นๆ เช่น โปแตสเซียม [10] ซีเรียม [11] และสังกะสี [12] เพิ่มลงไปนั้นจะช่วยเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชันและลดอัตราการเกิดโค้กได้อีกด้วย Padro และคณะ [10] รายงานว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาไตรเมทัลลิกโดยการเติมโลหะโปแตสเซียมลงไปบนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม-ทินนั้นจะช่วยลดการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเนื่องจากโปแตสเซียมจะช่วยควบคุมความเป็นกรดบนตัวรองรับอะลูมินา Yu [11] และคณะศึกษาผลการเติมโลหะซีเรียมลงไปบนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม-ทินพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวมากขึ้นและเสื่อมสภาพช้าลงเนื่องมาจากโลหะซีเรียมจะช่วยทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีเสถียรภาพมากขึ้น นอกจากการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการเติมโปรโมเตอร์ลงไปแล้วการเปลี่ยนแปลงตัวรองรับก็แสดงผลเช่นเดียวกัน โดยงานวิจัยจำนวนหนึ่งได้มุ่งเน้นไปในการศึกษาสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับหลายชนิด เช่น อะลูมินา [5, 6, 7] ซีโอไลต์ (ZSM-5 [13, 14]), และ เมโซพอร์รัสซิลิกา (SBA-15) [15].

ในบรรดาตัวรองรับที่นิยมใช้เมโซพอร์รัสซิลิกาเป็นหนึ่งในตัวรองรับที่น่าสนใจเนื่องจากมีพื้นที่ผิวที่สูงมาก (>1000 ตารางเมตรต่อกรัม) และขนาดรูพรุนที่เหมาะสมเมื่อเทียบกับซีโอไลต์ที่มีขนาดรูพรุนที่เล็กเกินไปจึงเหมาะที่จะนำไปใช้เป็นตัวรองรับในปฏิกิริยาดังกล่าว นอกจากนี้ความเป็นกรดที่ต่ำกว่าซีโอไลต์และอะลูมินาจะช่วยลดการเกิดโค้กซึ่งส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาสื่อสมสภาพได้ ดังนั้นในงานวิจัยนี้ผู้วิจัยจะมุ่งเน้นไปยังการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยากลุ่มแพลทินัมขนาดนาโนบนตัวรองรับเมโซพอร์รัสซิลิกา ศึกษาผลของการเติมโปรโมเตอร์ชนิดต่างๆ และศึกษาสมบัติทั้งทางเคมีและกายภาพโดยใช้เทคนิคการวิเคราะห์ต่างๆ ได้แก่ เทคนิคการวัดการดูดซับทางกายภาพของแก๊สไนโตรเจน (N_2 physisorption), เทคนิคการวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction (XRD)), การวัดการดูดซับทางเคมีของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO pulse chemisorption), และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (transmission electron spectroscopy (TEM)), นอกจากนี้ยังนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นไปทดสอบในปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชันของโพรเพนไปเป็นโพรพิเนนอีกด้วย

บทที่ 3

วิธีดำเนินงานวิจัย

ในบทที่ 3 นี้ผู้วิจัยได้กล่าวถึงขั้นตอนต่างๆ ในการดำเนินงานวิจัย เพื่อให้งานสำเร็จ ลุล่วงตามวัตถุประสงค์ โดยแบ่งออกได้เป็น 3 หัวข้อหลักได้แก่ 1. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา 2. การวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้น และ 3. การวิเคราะห์สมบัติในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

3.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

3.1.1 สารเคมี

สารเคมีหลักที่ใช้ในการศึกษาครั้งนี้ประกอบด้วย

1. กรดคลอโรแพลตินิกเฮกซะไฮเดรต (Chloroplatinic acid hexahydrate (Aldrich))
2. ทินคลอไรด์ (tin chloride (Aldrich))
3. ซีเรียมไนเตรตเฮกซะไฮเดรต (cerium nitrate hexahydrate (Aldrich))
4. ซิลิกาเมโซสตรักเจอร์ MCM-41 (Silica, mesostructured, MCM-41 type (hexagonal) (Sigma-Aldrich))

3.1.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

ในงานวิจัยนี้ตัวรองรับซิลิกาเมโซสตรักเจอร์ MCM-41 เกรดอุตสาหกรรมจะถูกใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/MCM-41 จะถูกเตรียมขึ้นโดยอาศัยเทคนิคการเคลือบฝั้แบบแห้ง (incipient wetness impregnation) โดยใช้สารละลายของ กรดคลอโรแพลตินิกเฮกซะไฮเดรต (Chloroplatinic acid hexahydrate (Aldrich)) สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Sn และ Pt-Sn-Ce บนตัวรองรับ MCM-41 นั้นทินและซีเรียมจะถูกเคลือบฝั้ลงไปก่อนโดยใช้สารละลายของทินคลอไรด์ (tin chloride (Aldrich)) และซีเรียมไนเตรตเฮกซะไฮเดรต (cerium nitrate hexahydrate (Aldrich)) จากนั้นค่อยเคลือบฝั้แพลทินัมตามลงไป ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำการเคลือบฝั้แล้วจะถูกนำไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

จากนั้นนำไปเผาในอากาศที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง โดยให้อัตราการเพิ่มของอุณหภูมิเท่ากับ 10 องศาเซลเซียส/นาที

3.2 การวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้น

3.2.1 โครงสร้างและขนาดผลึก

วิเคราะห์โดยวิธี X-ray diffraction โดยใช้เครื่อง Siemens D5000 X-ray Diffractometer ที่มี Cu K α และ Ni filter ของศูนย์เชี่ยวชาญเฉพาะทางด้านคาตาไลซิสและวิศวกรรมปฏิกิริยาที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ทำการคำนวณขนาดของผลึกโดยอาศัยสมการของ Scherrer โดยวัดความกว้างของ peak ที่ครึ่งความสูงของพีคโดยใช้อัลฟาอะลูมินาเป็นตัวแทนวัดภายนอก

3.2.2 พื้นที่ผิวและปริมาตรของรูพรุน

วิเคราะห์โดยวิธี N₂ Physisorption ใช้เครื่อง BELSORP Mini ที่ศูนย์เครื่องมือวิเคราะห์ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากร โดยก่อนทำการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกกำจัดแก๊สต่างๆออกภายใต้บรรยากาศฮีเลียม ที่ 150°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

3.2.3 ขนาดและรูปร่างของผลึก

วิเคราะห์โดยวิธี Transmission Electron Microscopy โดยใช้เครื่อง JEOL-TEM 200CX ทดลองที่ 100 kV ที่ศูนย์เครื่องมือส่วนกลาง จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

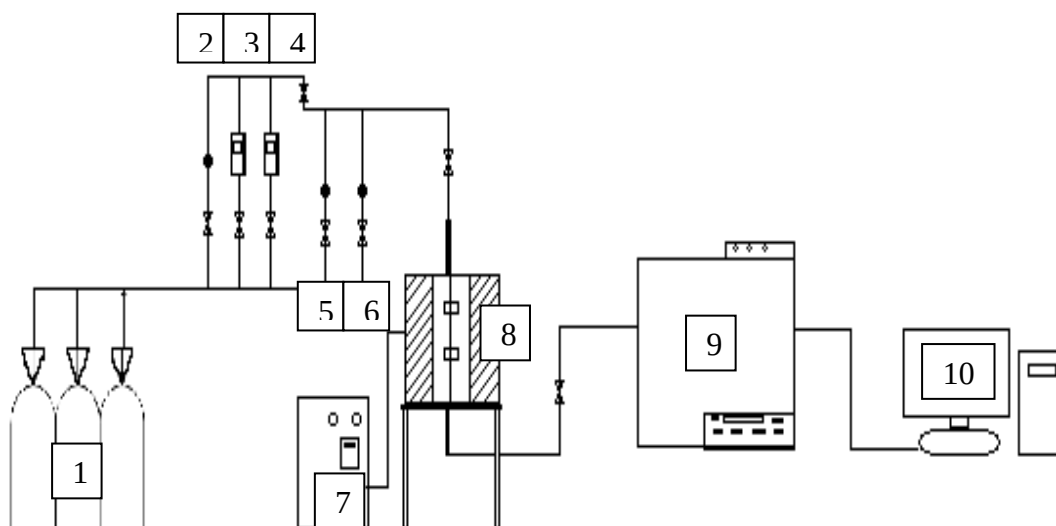
3.2.4 ปริมาณไซต์ที่ว่องไวและการกระจายตัวของแพลทินัม

วิเคราะห์โดยใช้เทคนิคการวัดการดูดซับทางเคมีของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO-pulse chemisorption) โดยใช้เครื่อง Micromeritics ChemiSorb 2750 ที่ศูนย์เชี่ยวชาญเฉพาะทางด้านคาตาไลซิสและวิศวกรรมปฏิกิริยาที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

3.3 การวิเคราะห์สมบัติในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชันของโพรเพน

ในการทดสอบสมบัติในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นนั้นเราอาศัยปฏิกิริยาการดีไฮโดรจิเนชันของโพรเพนไปเป็นโพรพีนโดยปฏิกิริยาที่ทดสอบนั้นจะทำในเตาปฏิกรณ์แบบ fixed-bed ซึ่งทำจากท่อสแตนเลส โดยทำการใส่ตัวเร่งปฏิกิริยาลงไป 0.02 กรัม ก่อนเริ่มทำปฏิกิริยาทำการรีดิวซ์ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ด้วยแก๊สไฮโดรเจนที่อัตราการไหล 30 มิลลิลิตรต่อนาที

ทำการทดสอบปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส และความดัน 1 บรรยากาศ ทำการผ่านแก๊สผสมระหว่างไฮโดรเจน โพรเพนและฮีเลียมด้วยอัตราส่วนระหว่างแก๊ส $H_2/C_3H_8/Ar$ เท่ากับ 1:1:5 และมีค่า WHSV เท่ากับ $5\ h^{-1}$ ทำการวัดปริมาณสารตั้งต้นที่เหลือและผลิตภัณฑ์ที่ได้โดยอาศัยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ



- | | | |
|-----------------|--------------------|----------------------|
| 1. Gas tank | 2. Line He | 3. Line H_2 |
| 4. Line Propane | 5. Line He Carrier | 6. Line H_2 Reduce |
| 7. Heat control | 8. Reactor | 9. GC-TCD |
| 10. Computer | | |

รูปที่ 3.1 แผนผังอุปกรณ์ทดสอบความสามารถในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

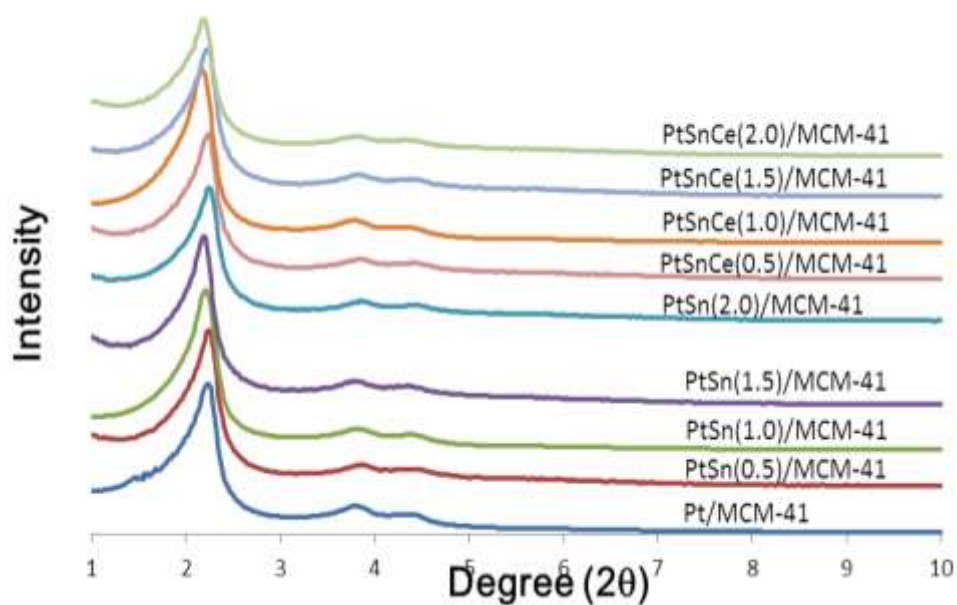
บทที่ 4

ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผล

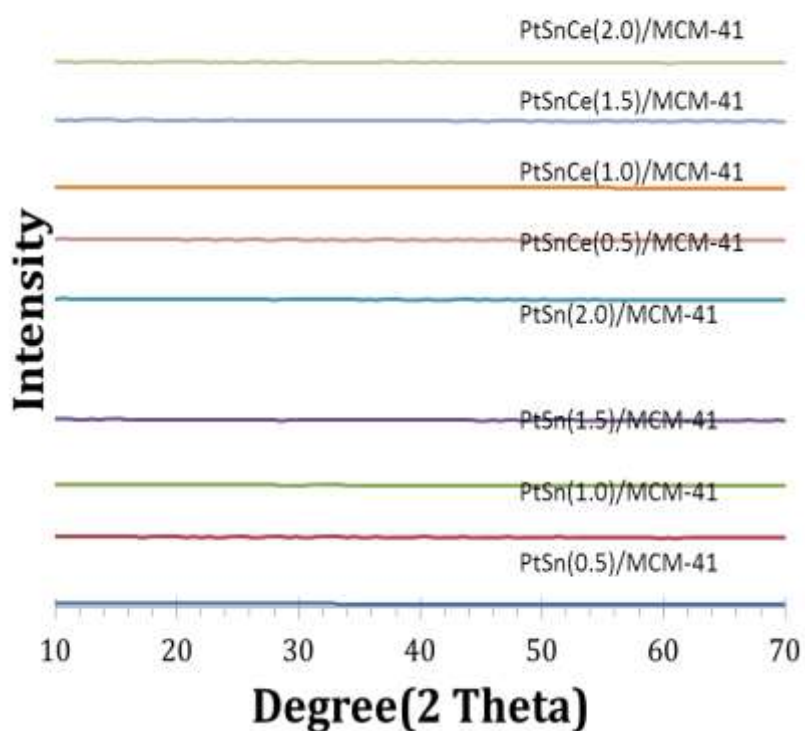
บทที่ 4 กล่าวถึงผลการทดลองที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคต่าง ๆ และการวิเคราะห์ผลที่ได้ โดยแบ่งออกได้เป็น 2 หัวข้อหลักได้แก่ 1. สมบัติทางกายภาพและเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt, Pt-Sn, และ Pt-Sn-Ce บนตัวรองรับ MCM-41 2. ผลของการเติมโปรโมเตอร์ต่อสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt, Pt-Sn, และ Pt-Sn-Ce บนตัวรองรับ MCM-41

4.1 สมบัติทางกายภาพและเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt, Pt-Sn, และ Pt-Sn-Ce บนตัวรองรับ MCM-41

รูปที่ 4.1 a และ b แสดงผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt, Pt-Sn, และ Pt-Sn-Ce บนตัวรองรับ MCM-41 ขนาดนาโน ที่เตรียมขึ้นด้วยเทคนิคการเคลือบฝังแบบแห้ง ซึ่งมีปริมาณโลหะแพลทินัมคงที่ที่ 0.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ปริมาณโลหะทินอยู่ในช่วง 0.5 ถึง 2 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Sn-Ce ที่มีปริมาณโลหะแพลทินัมและทินคงที่ที่ 0.5 และ 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักโดยมีปริมาณซีเรียมอยู่ในช่วง 0.5 ถึง 2 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักในช่วง 2θ เท่ากับ 0 ถึง 10 องศา และ 10 ถึง 70 องศาตามลำดับ ทุกตัวอย่างแสดงลักษณะของพีคตรงกันซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของโครงสร้างรูพรุนขนาดเมโซของ MCM-41 ซึ่งตรงกับงานอ้างอิงก่อนหน้า [16, 17] โดยปราศจากพีคของโลหะแพลทินัม ทิน หรือ ซีเรียม การไม่พบพีคของโลหะแพลทินัม ทิน หรือ ซีเรียม น่าจะเกิดจากการกระจายตัวที่ดีจนทำให้ XRD ไม่สามารถตรวจพบได้ นอกจากนี้การที่ทุกตัวอย่างแสดง XRD พีคที่เหมือนกันหลังการโหลดโลหะแสดงให้เห็นว่าโครงสร้างของ MCM-41 ไม่ได้ถูกทำลายจากการนำไปผ่านความร้อนจากกระบวนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 4.1a ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt, Pt-Sn, และ Pt-Sn-Ce บนตัวรองรับ MCM-41

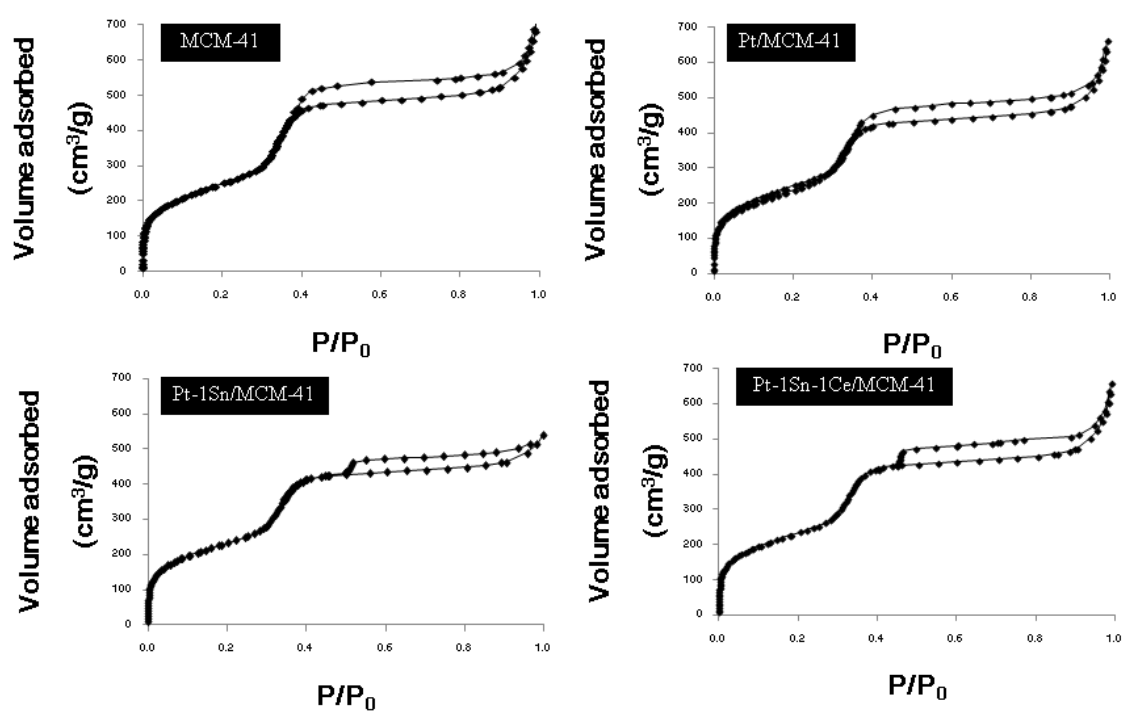


รูปที่ 4.1b ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt, Pt-Sn, และ Pt-Sn-Ce บนตัวรองรับ MCM-41

พื้นที่ผิว ปริมาตรของรูพรุนและขนาดของรูพรุนเฉลี่ยของตัวรองรับ MCM-41 ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt, Pt-Sn, และ Pt-Sn-Ce บนตัวรองรับ MCM-41 ถูกสรุปไว้ในตารางที่ 4.1 ตัวรองรับ MCM-41 มีพื้นที่ผิวสูงที่ 1280 ตารางเมตรต่อกรัมตัวเร่งปฏิกิริยา หลังการเติมโลหะลงไปพื้นที่ผิวมีค่าลดลงอันเนื่องมาจากการที่โลหะที่เติมลงไปบางส่วนนั้นเข้าไปอยู่ในรูพรุนทำให้ปริมาณการดูดซับของแก๊สไนโตรเจนมีค่าลดลง กราฟไนโตรเจนไอโซเทอรั่มของตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงในรูปที่ 4.2 จากรูปทุกตัวอย่างแสดงให้เห็นไอโซเทอรั่มแบบที่ IV ซึ่งเป็นไอโซเทอรั่มทั่วไปของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูพรุนทรงกระบอกตรงและมีโครงสร้างรูพรุนแบบเมโซ [18, 19] นอกจากนี้ผลการวัดปริมาตรของรูพรุนและขนาดของรูพรุนเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt, Pt-Sn, และ Pt-Sn-Ce บนตัวรองรับ MCM-41 เปลี่ยนแปลงน้อยมากจากตัวรองรับ MCM-41 แสดงให้เห็นว่ากระบวนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาไม่ได้ส่งผลที่โครงสร้างรูพรุนของ MCM-41

ตารางที่ 4.1 พื้นที่ผิว ปริมาตรของรูพรุนและขนาดของรูพรุนเฉลี่ยของตัวรองรับ MCM-41
ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt, Pt-Sn, และ Pt-Sn-Ce บนตัวรองรับ MCM-41

Samples	BET surface areas (m ² /g)	Total pore volume (cm ³ /g)	Average pore diameter (nm)
MCM-41 (reference)	1,280	1.1	3.3
Pt/MCM-41	1,196	1.0	3.3
Pt-Sn(0.5 %)/MCM-41	1,206	1.0	3.3
Pt-Sn(1.0 %)/MCM-41	1,146	0.8	2.9
Pt-Sn(1.5 %)/MCM-41	1,134	0.8	2.9
Pt-Sn(2.0 %)/MCM-41	1,096	0.9	3.4
Pt-Sn-Ce(0.5 %)/MCM-41	1,182	1.0	3.4
Pt-Sn-Ce(1.0 %)/MCM-41	1,193	1.0	3.4
Pt-Sn-Ce(1.5 %)/MCM-41	1,087	0.9	3.4
Pt-Sn-Ce(2.0 %)/MCM-41	1,154	1.0	3.4



รูปที่ 4.2 กราฟไนโตรเจนไอโซเทอรัมของตัวเร่งปฏิกิริยา

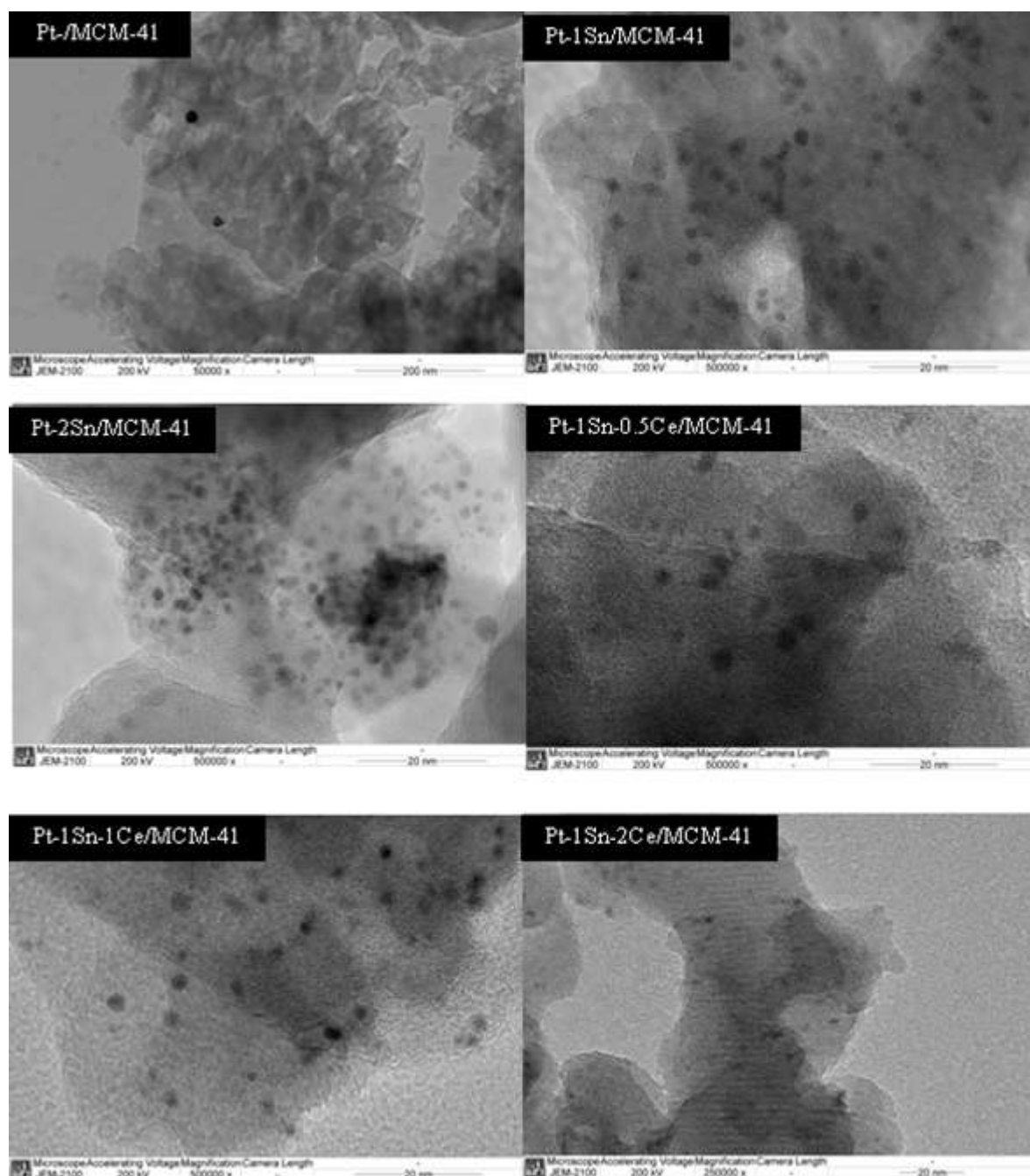
ปริมาณตำแหน่งที่ว่างไวและค่าการกระจายตัวของโลหะแพลทินัมบนตัวเร่งปฏิกิริยา Pt, Pt-Sn, และ Pt-Sn-Ce บนตัวรองรับ MCM-41 สามารถคำนวณได้จากปริมาณการดูดซับทางเคมีของแก๊สคาร์บอนมอนนอกไซด์ที่อุณหภูมิห้องโดยใช้สมมติฐานว่าตำแหน่งที่ว่างไวของแพลทินัม 1 ตำแหน่งจะดูดซับแก๊สคาร์บอนมอนนอกไซด์ 1 โมเลกุล ซึ่งผลการคำนวณดังกล่าวนั้นแสดงในตารางที่ 4.2 ผลที่ได้แสดงค่าการกระจายตัวของแพลทินัมเพิ่มขึ้นจาก 33.28 ไปเป็น 42.67 เปอร์เซนต์เมื่อทำการเติมโลหะทินเพิ่มขึ้นไปที่ 1 เปอร์เซนต์โดยน้ำหนัก อย่างไรก็ตามเมื่อปริมาณโลหะทินที่เติมลงไปเพิ่มขึ้นเป็น 1.5 และ 2 เปอร์เซนต์โดยน้ำหนัก ค่าการกระจายตัวของแพลทินัมมีค่าลดลงไปที่ 39.73 และ 22.01 เปอร์เซนต์ตามลำดับ ผลที่ได้น่าจะมาจากการเติมทินที่มากเกินไปจะไปบังโลหะแพลทินัมทำให้ไม่สามารถดูดซับแก๊สคาร์บอนมอนนอกไซด์ได้ทำให้ค่าการกระจายตัวของแพลทินัมลดลง

ตารางที่ 4.2 ปริมาณตำแหน่งที่ว่างไวและค่าการกระจายตัวของโลหะแพลทินัมบนตัวเร่งปฏิกิริยา Pt, Pt-Sn, และ Pt-Sn-Ce บนตัวรองรับ MCM-41

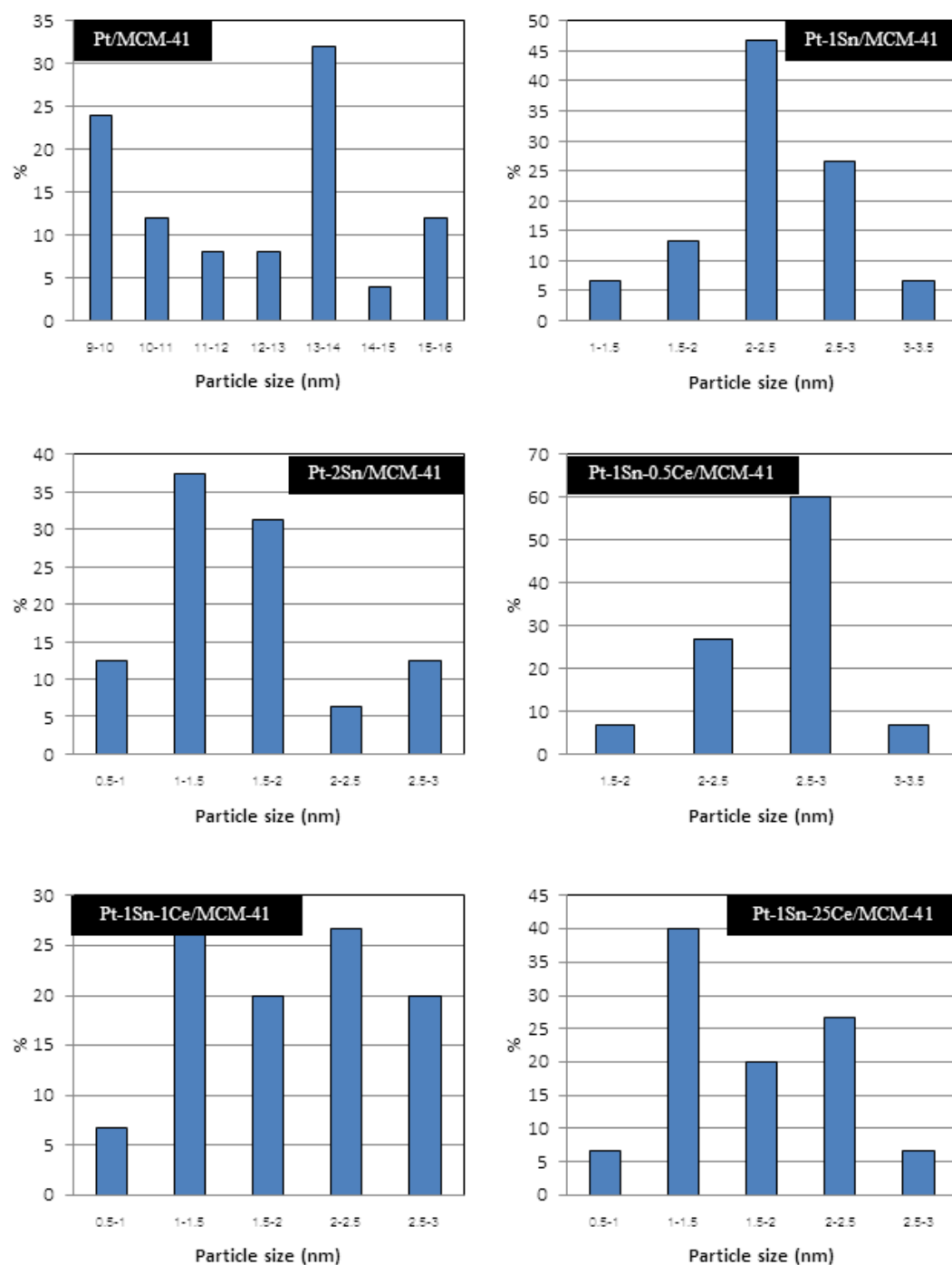
Samples	Active site (Molecule CO/g catalyst)	Pt dispersion (%)	Pt size (nm)
Pt/MCM-41	2.8×10^8	17.9	10.0
Pt-Sn(0.5 %)/MCM-41	5.1×10^8	33.3	5.4
Pt-Sn(1.0 %)/MCM-41	6.6×10^8	42.7	4.2
Pt-Sn(1.5 %)/MCM-41	6.1×10^8	39.7	4.5
Pt-Sn(2.0 %)/MCM-41	3.4×10^8	22.0	8.2
Pt-Sn-Ce(0.5 %)/MCM-41	7.7×10^8	49.9	3.6
Pt-Sn-Ce(1.0 %)/MCM-41	8.7×10^8	56.6	3.2
Pt-Sn-Ce(1.5 %)/MCM-41	8.2×10^8	53.2	3.4
Pt-Sn-Ce(2.0 %)/MCM-41	8.0×10^8	51.8	3.5

รูปถ่าย TEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt, Pt-Sn, และ Pt-Sn-Ce บนตัวรองรับ MCM-41 แสดงในรูปที่ 4.3 จากรูปจะเห็นว่าลักษณะอนุภาคของแพลทินัมหรือแพลทินัมออกไซด์ที่เกาะบนตัวรองรับ MCM-41 นั้นมีลักษณะเป็นทรงกลมโดยมีขนาดอยู่ในช่วง 9 ถึง 16 นาโนเมตร ในขณะที่ขนาดของแพลทินัมเมื่อเติมทินลงไปมีค่าลดลง โดยค่าที่วัดได้จากตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Sn/MCM-41 มีขนาดราว 0.5 ถึง 3 นาโนเมตรในขณะที่ตัวอย่างที่เติมซีเรียมลงไปนั้นขนาดจะอยู่ในช่วงเดียวกันแต่ขนาดเฉลี่ยมีค่าลดลง จากผลพบว่าการเติมซีเรียมลงไปจะช่วยเพิ่มลดขนาดของแพลทินัมส่งผลให้ค่าการกระจายตัวเพิ่มขึ้นซึ่งผลดังกล่าวสอดคล้องกับผลที่คำนวณได้จากปริมาณการดูดซับทางเคมีของแก๊สคาร์บอนมอนนอกไซด์ดังแสดงในตารางที่ 4.2

i



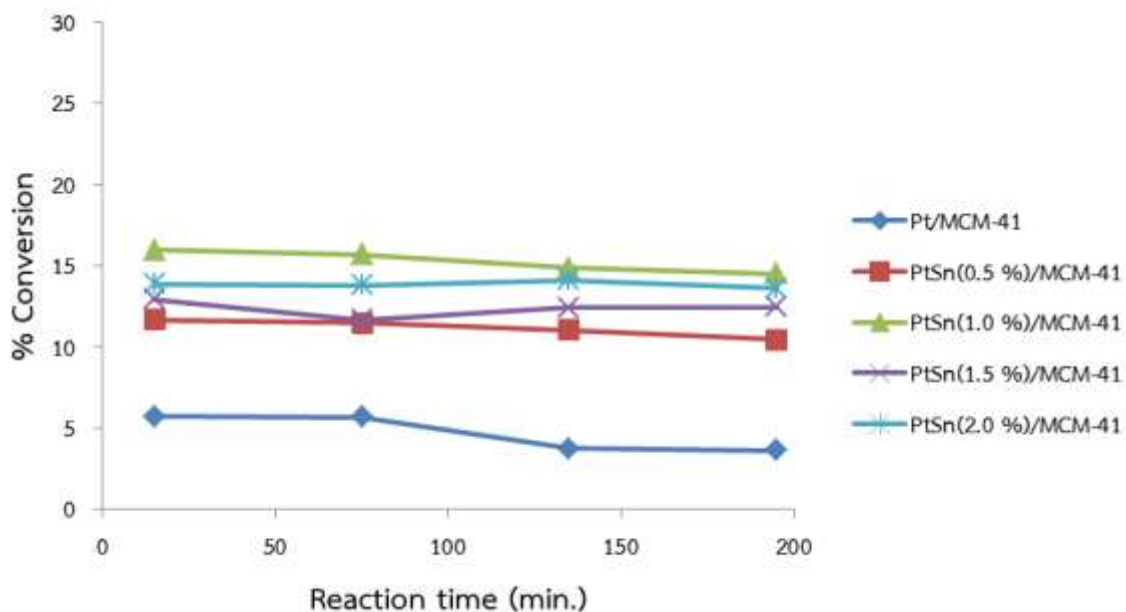
รูปที่ 4.3a รูปถ่าย TEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt, Pt-Sn, และ Pt-Sn-Ce บนตัวรองรับ MCM-41



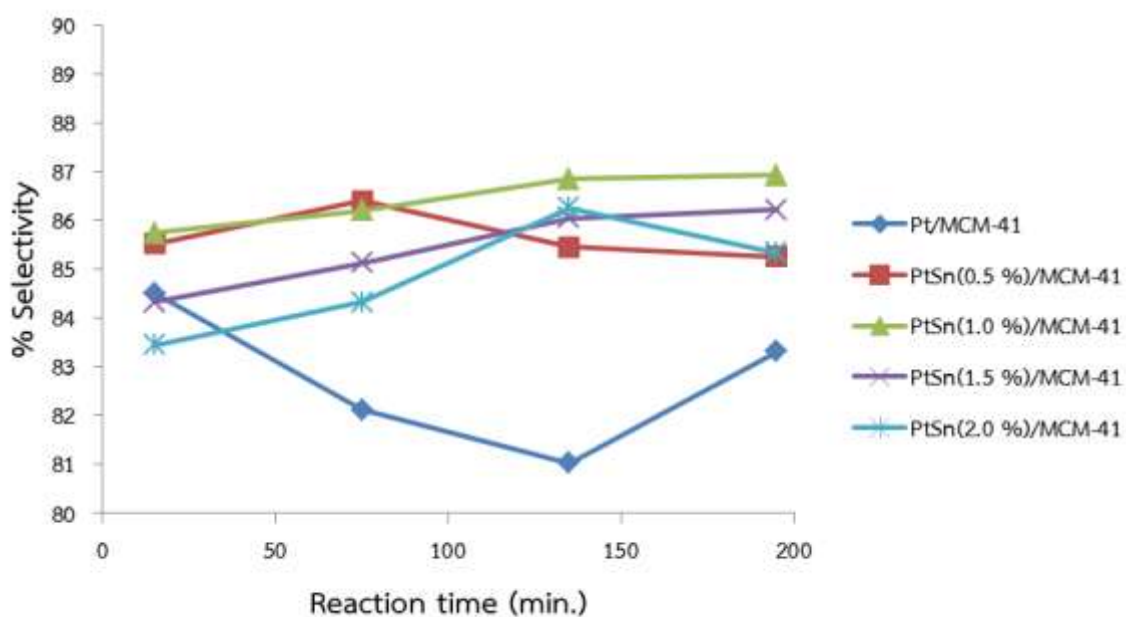
รูปที่ 4.3b กราฟการกระจายตัวของขนาดอนุภาค Pt วัดจากรูปถ่าย TEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt, Pt-Sn, และ Pt-Sn-Ce บนตัวรองรับ MCM-41

4.2 สมบัติในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt, Pt-Sn, และ Pt-Sn-Ce บนตัวรองรับ MCM-41

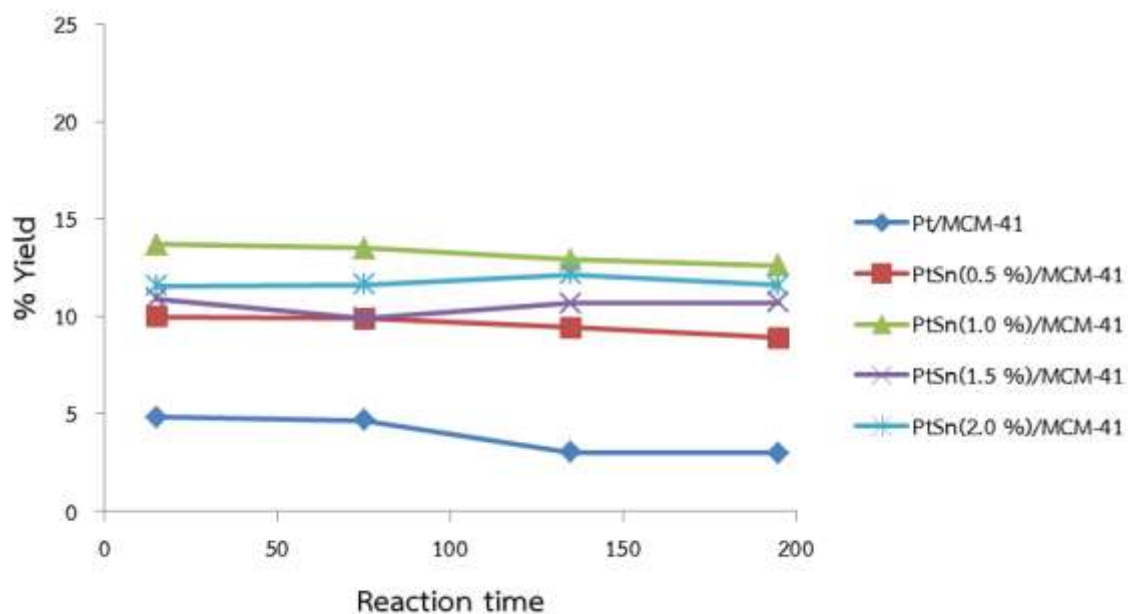
สมบัติในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt, Pt-Sn, และ Pt-Sn-Ce บนตัวรองรับ MCM-41 ถูกทดสอบโดยใช้ปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชันแบบเลือกเกิดของโพรเพนไปเป็นโพรพิลีน รูปที่ 4.4 4.5 และ 4.6 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าคอนเวอร์ชันของโพรเพน ค่าการเลือกเกิดของโพรพิลีน และ ค่าผลได้ของโพรพิลีนกับเวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt และ Pt-Sn บนตัวรองรับ MCM-41 พบว่าค่าคอนเวอร์ชันของโพรเพนมีค่าลดลงเมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นโดยเฉพาะอย่างยิ่งในช่วงแรกของปฏิกิริยา การลดลงของคอนเวอร์ชันน่าจะเกิดจากการฟอร์มตัวของโค้กซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ที่ไม่ต้องการโดยเฉพาะในช่วงแรก เมื่อทำการเติมทินลงไปบนตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าค่าโพรเพนคอนเวอร์ชันและค่าการเลือกเกิดของโพรพิลีนมีค่าสูงขึ้น โดยที่ 1 เปอร์เซ็นต์ทินนั้นจะให้ค่าคอนเวอร์ชันของโพรเพนและค่าการเลือกเกิดของโพรพิลีนดีที่สุด ผลที่ได้น่าจะมาจากการเพิ่มขึ้นของปริมาณแพลทินัมไซต์ที่วัดได้จากการทดสอบปริมาณการดูดซับทางเคมีของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ นอกจากนี้การเติมทินลงไปยังก่อให้เกิดการฟอร์มตัวของแพลทินัม-ทินอัลลอยด์ซึ่งส่งผลดีต่อการเลือกเกิดไปเป็นโพรพิลีน ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่ Pt/MCM-41 เติม 1 เปอร์เซ็นต์ทินลงไปให้ค่าคอนเวอร์ชันที่ 14.5 เปอร์เซ็นต์และค่าการเลือกเกิดของโพรพิลีนที่ 86.4 เปอร์เซ็นต์ตามลำดับ ตารางที่ 4.3 รวบรวมค่าคอนเวอร์ชันของโพรเพน ค่าการเลือกเกิดของโพรพิลีน และค่าการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt และ Pt-Sn บนตัวรองรับ MCM-41 จากตารางเราพบว่าค่าการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/MCM-41 นั้นมีค่า 36.8 เปอร์เซ็นต์ที่เวลา 2 ชั่วโมง และเมื่อทำการเติมทินค่าการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงอย่างเห็นได้ชัดโดยลดลงเหลือเพียงค่า 1.9 เมื่อปริมาณทินที่เติมลงไปเพิ่มขึ้นถึง 2 เปอร์เซ็นต์ การเพิ่มลดลงของค่าการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาน่าจะมาจากการเกิดแพลทินัม-ทินอัลลอยด์ซึ่งลดการเกิดโค้กทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความเสถียรมากยิ่งขึ้น



รูปที่ 4.4 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าคอนเวอร์ชันของโพรเพน กับเวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt และ Pt-Sn บนตัวรองรับ MCM-41



รูปที่ 4.5 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า ค่าการเลือกเกิดของโพรพิลีนกับเวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt และ Pt-Sn บนตัวรองรับ MCM-41

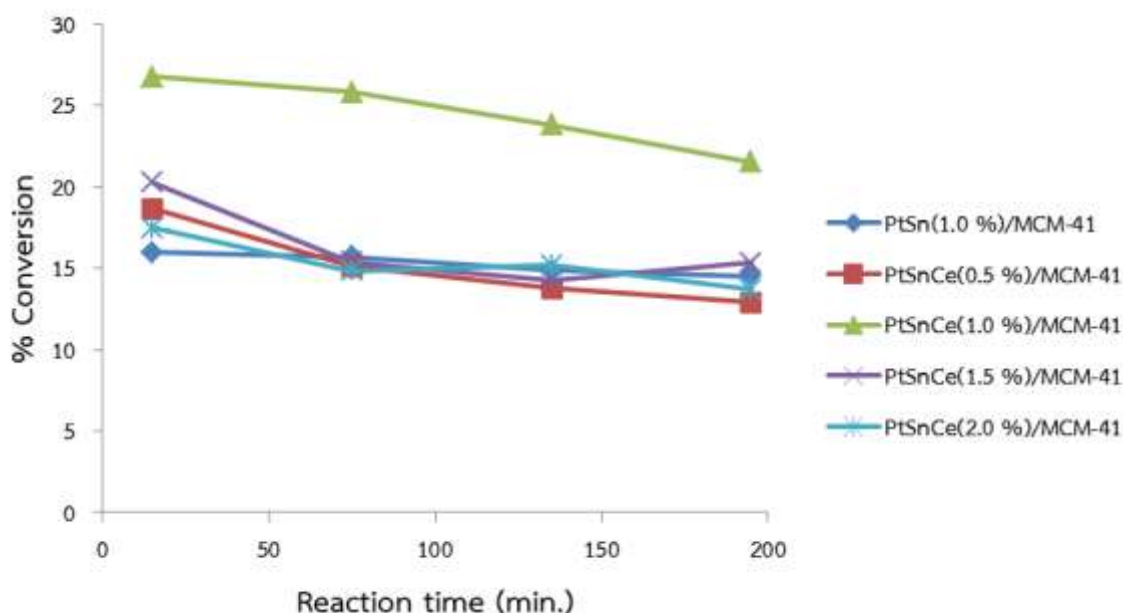


รูปที่ 4.6 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง ค่าผลได้ของโพรพิลีนกับเวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt และ Pt-Sn บนตัวรองรับ MCM-41

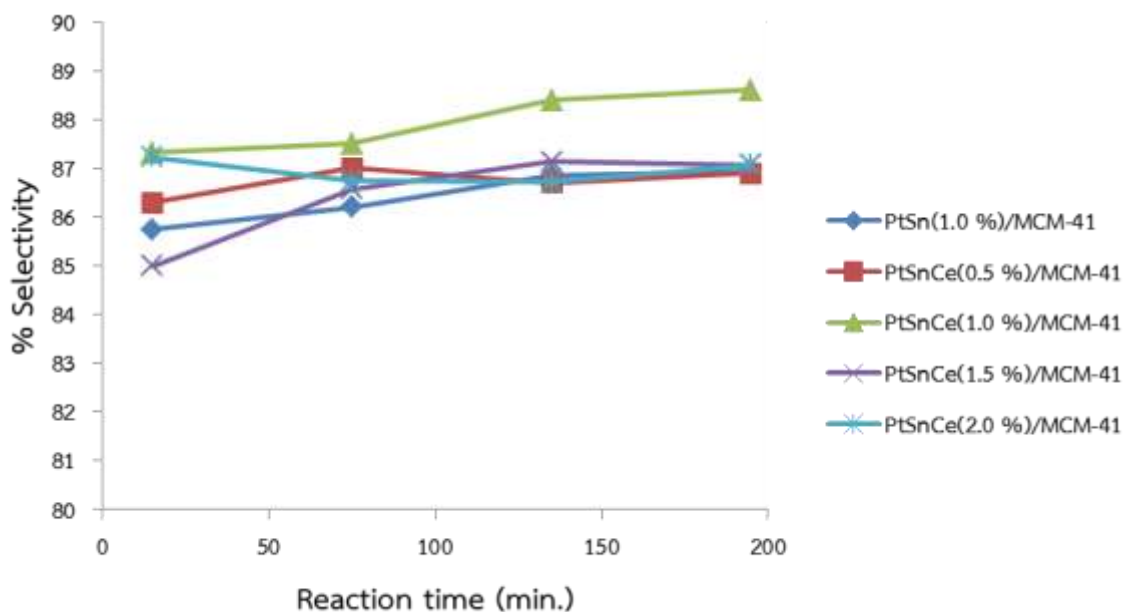
ตารางที่ 4.3 ค่าคอนเวอร์ชันของโพรเพน ค่าการเลือกเกิดของโพรพิลีน และค่าการเสื่อมของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt และ Pt-Sn บนตัวรองรับ MCM-41

Samples	% Conversion		%C ₃ H ₆ Selectivity	% C ₁ -C ₂ Selectivity	% Deactivation
	Initial	Final			
Pt/MCM-41	5.7	3.6	82.7	17.3	36.8
PtSn(0.5 %)/MCM-41	11.7	10.4	85.7	14.3	10.6
PtSn(1.0 %)/MCM-41	16.0	14.5	86.4	13.6	11.9
PtSn(1.5 %)/MCM-41	12.9	12.4	85.4	14.6	3.9
PtSn(2.0 %)/MCM-41	13.9	13.6	84.8	15.2	1.9

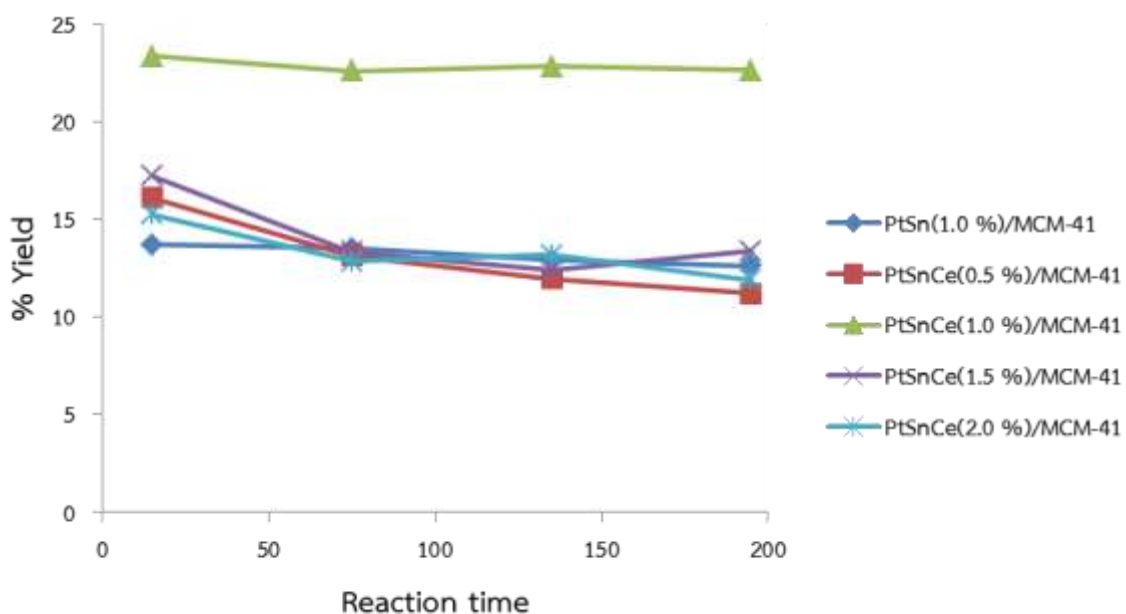
รูปที่ 4.7 4.8 และ 4.9 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าคอนเวอร์ชันของโพรเพน ค่าการเลือกเกิดของโพรพิลีน และ ค่าผลได้ของโพรพิลีนกับเวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Sn บนตัวรองรับ MCM-41 ที่เติมซีเรียมลงไปปริมาณต่าง ๆ กัน ผลที่ได้พบว่าเมื่อเติมซีเรียมลงไปค่าโพรเพนคอนเวอร์ชันและค่าการเลือกเกิดของโพรพิลีนมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 14.5 ไปเป็น 21.5 เปอร์เซ็นต์ขึ้นเมื่อเติมซีเรียมลงไป 1 เปอร์เซ็นต์ในกรณีที่ค่าการเลือกเกิดของโพรพิลีนเพิ่มขึ้นเล็กน้อย เมื่อเปอร์เซ็นต์การเติมของซีเรียมเพิ่มขึ้นไปอีกค่าโพรเพนคอนเวอร์ชันจะลดลง จากการวิเคราะห์พบว่าการเติมซีเรียมในปริมาณที่เหมาะสมจะช่วยเพิ่มการกระจายตัวของโลหะแพลทินัม ยิ่งไปกว่านั้นมันยังส่งผลต่อความสัมพันธ์ระหว่างโลหะแพลทินัมกับทินซึ่งส่งผลต่อไปยังค่าการเลือกเกิดของโพรพิลีนจากกราฟจะเห็นได้ว่าเมื่อทำการเติมซีเรียมค่าการเลือกเกิดของโพรพิลีนจะเพิ่มขึ้นเล็กน้อยที่ 89 เปอร์เซ็นต์และคงที่อยู่ที่ค่านี้ ตารางที่ 4.4 รวบรวมค่าคอนเวอร์ชันของโพรเพน ค่าการเลือกเกิดของโพรพิลีน และค่าการเสื่อมของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt และ Pt-Sn บนตัวรองรับ MCM-41 ที่เติมซีเรียมลงไปปริมาณต่าง ๆ กัน จากตารางเราพบว่า การเติมซีเรียมส่งผลดีต่อค่าคอนเวอร์ชันของโพรเพนและ ค่าการเลือกเกิดของโพรพิลีน ในทางกลับกันค่าการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาก็กลับมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเติมซีเรียมลงไป ผลที่ได้ชี้ให้เห็นว่าการเติมทินนั้นช่วยเพิ่มทั้งเสถียรภาพและประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในขณะที่การเติมซีเรียมช่วยในเรื่องประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ไม่ช่วยในเรื่องของเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 4.7 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าคอนเวอร์ชันของโพรเพนกับเวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Sn บนตัวรองรับ MCM-41 ที่เติมซีเรียมลงไปปริมาณต่าง ๆ กัน



รูปที่ 4.8 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง ค่าการเลือกเกิดของโพรพิลีนกับเวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Sn บนตัวรองรับ MCM-41 ที่เติมซีเรียมลงไปปริมาณต่าง ๆ กัน



รูปที่ 4.9 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าผลได้ของโพรพิลีนกับเวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Sn บนตัวรองรับ MCM-41 ที่เติมซีเรียมลงไปปริมาณต่าง ๆ กัน

ตารางที่ 4.4 ค่าคอนเวอร์ชันของโพรเพน ค่าการเลือกเกิดของโพรพิลีน และค่าการเสื่อมของ
ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt และ Pt-Sn บนตัวรองรับ MCM-41 ที่เติมซีเรียมลงไปปริมาณต่าง ๆ กัน

Samples	% Conversion		% C ₃ H ₆ Selectivity	% C ₁ -C ₂ Selectivity	% Deactivation
	Initial	Final			
PtSn(1.0 %)/MCM-41	16.0	14.5	86.4	13.6	11.9
PtSnCe(0.5 %)/MCM-41	18.7	12.9	86.7	13.3	30.9
PtSnCe(1.0 %)/MCM-41	26.8	21.5	88.0	12.0	25.7
PtSnCe(1.5 %)/MCM-41	20.3	15.3	86.4	13.6	24.2
PtSnCe(2.0 %)/MCM-41	17.5	13.7	86.9	13.1	21.7

บทที่ 5

สรุปผลงานวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลงานวิจัย

โดยสรุปแล้วจากผลการทดลองพบว่าการเติมทินลงไปบนตัวเร่งปฏิกิริยา Pt บนตัวรองรับ MCM-41 ส่งผลกระทบต่อความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชันแบบเลือกเกิดของโพรเพนไปเป็นโพรพิลีน เมื่อทำการเติมทินในปริมาณที่เหมาะสมค่าการกระจายตัวของแพลทินัมจะเพิ่มขึ้น นอกจากนี้ผล TEM ยืนยันการลดลงของขนาดอนุภาคของแพลทินัมหลังเติมทินลงไปซึ่งผลดังกล่าวสอดคล้องกับผลการวัดไซส์ที่ว่องไวด้วยเทคนิคการวัดการดูดซับทางเคมีของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ซึ่งผลดังกล่าวช่วยเพิ่มประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้ค่าคอนเวอร์ชันของโพรเพนและค่าการเลือกเกิดของโพรพิลีนมีค่าเพิ่มขึ้น นอกจากนี้การเติมทินยังช่วยเพิ่มความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยาอีกด้วย ซึ่งน่าจะสมารถอธิบายได้จากการเกิดแพลทินัม-ทินอัลลอยด์ไซส์ซึ่งช่วยในการเพิ่มประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาลดการเกิดโค้กทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพได้ช้าลง ในขณะที่การเติมซีเรียมลงไปนั้นจะส่งผลดีต่อค่าการกระจายตัวของแพลทินัมซึ่งส่งผลดีต่อค่าคอนเวอร์ชันของโพรเพนและค่าการเลือกเกิดของโพรพิลีนโดยที่ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/MCM-41 ที่เติมทินและซีเรียมลงไปอย่างละ 1 เปอร์เซ็นต์มีค่าคอนเวอร์ชันของโพรเพนและค่าการเลือกเกิดของโพรพิลีนดีที่สุดที่ 25 และ 98 เปอร์เซ็นต์ตามลำดับ

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. จากข้อมูลที่ได้พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นมีสมบัติที่ดีซึ่งจะนำไปทดสอบในการทดลองสเกลที่ใหญ่ขึ้น รวมถึงหาความเป็นไปได้ในการนำไปใช้จริงในอุตสาหกรรม
2. ควรที่จะทดสอบสมบัติของโปรโมเตอร์ตัวอื่นเพิ่มเติม

ผลลัพธ์ที่ได้จากโครงการ

งานวิจัยนี้ได้เริ่มดำเนินงานตั้งแต่ประมาณวันที่ 1 ธ.ค. 2558 สิ้นสุดโครงการ 30 ก.ย. 2559 รวมระยะเวลาดำเนินงาน 1 ปี ผลที่ได้รับจากงานวิจัย ได้แก่

1. สามารถสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt, Pt-Sn และ Pt-Sn-Ce บนตัวรองรับ MCM-41 ห้องวิจัยสังกัดภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากร
2. ศึกษาสมบัติต่างๆของของตัวเร่งปฏิกิริยากลุ่มแพลทินัมที่เตรียมขึ้นได้
3. ได้จัดทำผลงานเพื่อตีพิมพ์ในวารสารที่มี Peer review ระดับนานาชาติในขณะที่กำลังรับทุนดังกล่าว โดยกำลังส่งตีพิมพ์แล้วจำนวน 1 บทความ

1. Chaiwat Sukonth, Nut Thirathammanukul, Joongjai Panpranot, Piyasan Praserthdam, and Okorn Mekasuwandumrong, Impact of co-doping of Sn and Ce on Pt supported MCM-41 catalysts for propane dehydrogenation, Catalysis Communication submitted.

เอกสารอ้างอิง

-
- [1] C.L. Yu, Q.J. Ge, H.Y. Xu, W.Z. Li, *Applied Catalysis A: General* 315 (2006) 58.
- [2] R.A. Buyanov, N.A. Pakhomov, *Kinetics and Catalysis* 42 (2001) 64.
- [3] S. Sokolov, M. Stoyanova, U. Rodemerck, D. Linke, E.V. Kondratenko, *Journal of Catalysis* 293 (2012) 67.
- [4] M.M. Bhasin, J.H. McCain, B.V. Vora, T. Imai, P.R. Pujado, *Applied Catalysis A: General* 221 (2001) 397.
- [5] P. Praserttham, N. Grisdanurak, W. Yuangsawatdikul, *Chemical Engineering Journal* 77 (2000) 215.
- [6] O. A. Bariás, A. Holmen, and E. A. Blekkan, *Journal of Catalysis* 158 (1996) 1.
- [7] S. B. Kogan, H. Schramm, M. Herskowitz, *Applied Catalysis A: General* 208 (2001) 185.
- [8] J. Salmones, J. Wang, J. A. Galicia, G. Aguilar-Rios, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 184 (2002) 203
- [9] L. Bednarova, C. E. Lyman, E. Rytter, and A. Holmen, *Journal of Catalysis* 211 (2002) 335
- [10] C. L. Padró, S. R. de Miguel, A. A. Castro and O. A. Scelza, *Studies in Surface Science and Catalysis* 111 (1997) 191.
- [11] C. Yu, Q. Ge, H. Xu, and W. Li, *Applied Catalysis A: General* 315 (2006) 58.
- [12] C. Yu, H. Xu, Q. Ge, W. Li, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 266 (2007) 80.
- [13] L. Bai, Y. Zhou, Y. Zhang, H. Liu, X. Sheng, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 48 (2009) 9885.

-
- [14] Y. Zhang, Y. Zhou, A. Qiu, Y. Wang, Y. Xu, P. Wu, *Catalysis Communications* 7 (2006) 860.
- [15] L. Huang, B. Xu, L. Yang, Y. Fan, *Catalysis Communications* 9 (2008) 2593.
- [16] S. Shen, J. Chen, R.T. Koodali, Y. Hu, Q. Xiao, J. Zhou, X. Wang, L. Guo, *Applied Catalysis B* 150–151 (2014), p. 138
- [17] M. Popova, Á. Szegedi, P. Németh, N. Kostova, T. Tsoncheva, *Catalysis Communications* 10 (2008) 304.
- [18] B. Han, H. Wang, Y. Kong, J. Wang, *Material Letter* 100 (2013) 159.
- [19] S. Todorova, V. Pârvulescu, G. Kadinov, K. Tenchev, S. Somacescu, B.L. Su, *Microporous Mesoporous Material* 113 (2008) 22.