Abstract

In this research, nanocrystalline tri- and bi-metallic Pt based catalysts have been prepared by conventional impregnation and flame spray pyrolysis methods. Mesoporous material and alumina were used as the catalyst supports. The effect of second and third doping elements on the physiochemical and catalytic properties were also investigated. Physiochemical properties of obtained catalysts were characterized by using X-ray diffraction, nitrogen physisorption, transmission electron microscopy (TEM) combined with energy dispersive X-ray spectroscopy (EDXS), CO chemisorption and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The catalytic properties of the FSP-made catalysts were investigated in the dehydrogenation of propane. In the case of impregnation-made Pt/MCM-41, Pt-Sn/MCM-41 and Pt-Sn-Ce/MCM-41, it has been found that with suitable amount of tin addition, the platinum dispersion increased. Moreover, the addition of tin could improve propane conversion and propylene selectivity. Also, it could maintain conversion and selectivity about 16 and 87 % respectively. When, the suitable amount of cerium was added, the platinum dispersion also increased. The addition of Ce has little effect on the propylene selectivity but it could obvious improve propane conversion. In the case of FSP-made Pt-Sn and Pt-Sn-X (X=Ce, K, and Zn) supported on Al2O3 catalysts, addition of Ce during FSP synthesis resulted in higher Pt dispersion as well as improved catalytic activity and stability than the non-promoted Pt-Sn/Al2O3. An opposite trend was found with the ones doped with Zn and K in which high surface coverage of Zn and K resulted in a significant loss of Pt active sites. The mechanism for the formation of the trimetallic nanoparticles during one-step FSP synthesis appeared to depend strongly on the differences in the vapor pressure of the metals and the alumina support in flame.

Keywords Flame Spray Pyrolysis, Pt-Sn-Ce/Al_2O_3, Pt-Sn-Ce/MCM-41, dehydrogenation, propane

บทคัดย่อ

ในงานวิจัยนี้ผลึกขนาดนาโนของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมที่มีโลหะผสม 2 ถึง 3 ชนิด ที่ถูกเตรียมขึ้นโดยใช้เทคนิคเคลือบฝังแบบแห้งและเฟลมสเปรย์ไพโรไลซิส วัสดุที่มีรูพรุนขนาดกลางและอะลูมินา๔กนำมาใช้เป็นตัวรองรับ ผลของโลหะตัวที่ 2 และ 3 ที่เติมลงไปต่อสมบัติทางกายภาพและความสามารถในการเร่งปฏิกิริยานั้นถูกศึกษา สมบัติทางกายภาพและเคมีของตัวเร่งปกิกิริยาที่เตรียมขึ้นมาถูกนำไปศึกษาโดยอาศัยเทคนิควิเคราะห์การกระเจิงของรังสีเอ็กซ์ เทคนิคการวัดการดูดซับทางกายภาพของแก๊สไนโตรเจน กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนร่วมด้วยการวัดการกระเจิงของรังสีเอ็กซ์ เทคนิคการวัดการดูดซับทางเคมีของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และเทคนิคเอ็กซเรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโตรสโคปี ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาทุกตัวถูกศึกษาในปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชันของโพรเพน ในกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/MCM-41, Pt-Sn/MCM-41 และ Pt-Sn-Ce/MCM-41 การทดลองพบว่าการเติมดีบุกในปริมาณที่เหมาะสมสามารถเพิ่มความว่องไวและค่าการเลือกเกิดของปฏิกิริยาได้ มันสามารถได้ค่าคอนเวอร์ชันที่ 16 เปอร์เซ็นต์และค่าการเลือกเกิดที่ 87 เปอร์เซ็นต์ตามลำดับ เมื่อซีเรียมถูกเติมในปริมาณที่เหมาะสมค่าการกระจายตัวของโลหะแพลทินัมจะเพิ่มขึ้น การเติมซีเรียมนั้นส่งผลเพียงเล็กน้อยต่อค่าการเลือกเกิดแต่มันสามารถเพิ่มค่าคอนเวอร์ชันได้ ในกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Sn และ Pt-Sn-X (X=Ce, K, and Zn) บนตัวรองรับอะลูมินาที่เตรียมขึ้นโดยใช้เทคนิคเฟลมสเปรย์ไพโรไลซิส การเติมโลหะซีเรียมระหว่างขั้นตอนการเตรียมด้วยเทคนิคเฟลมสเปรย์ไพโรไลซิสทำให้กระจายตัวของโลหะแพลทินัมเพิ่มขึ้น เพิ่มความว่องไวและความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยามากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Sn/Al_2O_3 ที่ไม่ได้เติมโลหะอื่นลงไป ตรงกันข้ามกับการเติมโลหะโปแตสเซียมและสังกะสีซึ่งทากรการกระจายตัวครอบคลุมพื้นที่จำนวนมากส่งผลให้เกิดการลดลงของกระจายตัวของโลหะแพลทินัมอย่างมาก กลไกการเกิดขึ้นของตัวเร่งปฏิกิริยาขนาดนาโนที่มีโลหะ 3 ชนิดในระหว่างการเตรียมโดยใช้เทคนิคเฟลมสเปรย์ไพโรไลซิสจะขึ้นกับความแตกต่างของตวามดันไอของโลหะและตัวรองรับอะลูมินาในเปลวไฟ

คำสำคัญ เฟลมสเปรย์ไพโรไลซิส Pt-Sn-Ce/Al_2O_3, Pt-Sn-Ce/MCM-41ดีไฮโดรจิเนชัน โพรเพน