

Abstract

In this research, applications of supported Pd catalysts in liquid phase organic syntheses have been thoroughly studied. The characteristics and catalytic properties of Pd catalysts supported on MCM-41 and SiO₂ with various pore sizes were investigated and compared in terms of Pd dispersion, catalytic activities for liquid-phase hydrogenation of 1-hexene, and deactivation of the catalysts. High Pd dispersion was observed on Pd/MCM-41-large pore catalyst while the other catalysts showed relatively low Pd dispersion due to significant amount of Pd being located out of the pores of the supports. Based on CO chemisorption results, the catalyst activities seemed to be primarily related to the Pd dispersion and not to diffusion limitation since TOFs were nearly identical for all the catalysts used in this study. In all cases, leaching and sintering of Pd caused catalyst deactivation after 5-h batch reaction. However, compared to Pd/SiO₂ with a similar pore size, Pd/MCM-41 exhibited higher hydrogenation activity and lower amount of metal loss. For any silica support, use of PdCl₂ as a precursor in catalyst preparation resulted in smaller Pd particles, higher dispersion, and consequently higher hydrogenation activities than those prepared from Pd(NO₃)₂ and Pd(OOCCH₃)₂. Deactivation of the silica supported Pd catalysts in liquid phase hydrogenation was found to be dependent on the palladium particle size with smaller Pd particles were susceptible to sintering while larger particles were likely to be leached. An optimum Pd particle size may be needed in order to minimize such loss and enhance Pd dispersion.

Keywords hexene hydrogenation, liquid phase hydrogenation, silica support structure, MCM-41, Pd/silica

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาการเตรียมและการประยุกต์ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนตัวรองรับ MCM-41 ในการสังเคราะห์สารอินทรีย์ในวัฏภาคของเหลว เมื่อเปรียบเทียบคุณลักษณะและสมบัติในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนตัวรองรับซิลิกาและ MCM-41 ที่มีรูพรุนขนาดต่างๆ ในเชิงการกระจายตัวของแพลเลเดียม ความว่องไวในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของ 1-เฮกซีนในวัฏภาคของเหลวและการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าตัวรองรับ MCM-41 ที่มีรูพรุนขนาดใหญ่จะให้การกระจายตัวของแพลเลเดียมที่สูงในขณะที่บนตัวรองรับอื่นๆ แพลเลเดียมกระจายตัวอยู่ภายนอกรูพรุนเป็นส่วนใหญ่ทำให้ค่าการกระจายตัวต่ำ ความว่องไวในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันไม่ขึ้นอยู่กับการแพร่ของสารตั้งต้นในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ขึ้นอยู่กับ การกระจายตัวของโลหะแพลเลเดียม เมื่อเปรียบเทียบตัวรองรับที่มีขนาดรูพรุนเท่ากัน ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบน MCM-41 มีความว่องไวสูงกว่าบนซิลิกาและไม่เสื่อมสภาพโดยการถูกชะล้างหลังจากทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 5 ชั่วโมง เมื่อทำการเปลี่ยนสารตั้งต้นในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม พบว่าแพลเลเดียมคลอไรด์ให้อนุภาคแพลเลเดียมขนาดเล็กทำให้การกระจายตัวและความว่องไวในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากแพลเลเดียมไนเตรทหรือแพลเลเดียมอะซิเตท นอกจากนี้ยังพบว่า การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนตัวรองรับซิลิกาชนิดต่างๆขึ้นอยู่กับขนาดของแพลเลเดียมโดยอนุภาคขนาดเล็กจะเกิดการเสื่อมสภาพแบบซินเทอริง (sintering) หรือการที่อนุภาคขนาดเล็กเกิดการรวมตัวกัน ในขณะที่อนุภาคขนาดใหญ่มีแนวโน้มที่จะเกิดการเสื่อมสภาพโดยการถูกชะล้างมากกว่า ดังนั้นจึงจำเป็นต้องเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีขนาดอนุภาคที่เหมาะสม เพื่อให้ได้การกระจายตัวสูงและไม่เสื่อมสภาพเมื่อนำไปใช้งานในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันในวัฏภาคของเหลว

คำสำคัญ ไฮโดรจิเนชันของเฮกซีน, ไฮโดรจิเนชันในวัฏภาคของเหลว, โครงสร้างของซิลิกา, MCM-41, ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนซิลิกา