



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ

การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนตัวรองรับแบบ MCM-41 เพื่อใช้ในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันแบบเลือกเกิดของหมู่อัลไคน์เป็นอัลคีนในอุตสาหกรรมการผลิตยาและสารเคมีมูลค่าเพิ่มสูง

โดย

อ.ดร. จุใจ ปั้นประณต และคณะ

มิถุนายน 2548

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ

การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนตัวรองรับแบบ MCM-41 เพื่อใช้ในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันแบบเลือกเกิดของหมู่อัลไคน์เป็นอัลคีนในอุตสาหกรรมการผลิตยาและสารเคมีมูลค่าเพิ่มสูง

คณะผู้วิจัย

1) อ.ดร. จุงใจ ปั้นประถนต

2) ศ.ดร. ปิยะสาร ประเสริฐธรรม

สังกัด

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สนับสนุนโดยสำนักงานคณะกรรมการอุดมศึกษาและสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกอ.และสกว.ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

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 ความว่องไวในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันไม่ขึ้นอยู่กับการแพร่ของสารตั้งต้นในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ขึ้นอยู่กับการกระจายตัวของโลหะแพลเลเดียม เมื่อเปรียบเทียบตัวรองรับที่มีขนาดรูพรุนเท่ากัน ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบน MCM-41 มีความว่องไวสูงกว่าบนซิลิกาและไม่เสื่อมสภาพโดยการถูกชะล้างหลังจากทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 5 ชั่วโมง เมื่อทำการเปลี่ยนสารตั้งต้นในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม พบว่าแพลเลเดียมคลอไรด์ให้อนุภาคแพลเลเดียมขนาดเล็กทำให้การกระจายตัวและความว่องไวในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากแพลเลเดียมไนเตรทหรือแพลเลเดียมอะซิเตท นอกจากนี้ยังพบว่าการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนตัวรองรับซิลิกาชนิดต่างๆขึ้นอยู่กับขนาดของแพลเลเดียมโดยอนุภาคขนาดเล็กจะเกิดการเสื่อมสภาพแบบซินเทอริง (sintering) หรือการที่อนุภาคขนาดเล็กเกิดการรวมตัวกัน ในขณะที่อนุภาคขนาดใหญ่มีแนวโน้มที่จะเกิดการเสื่อมสภาพโดยการถูกชะล้างมากกว่า ดังนั้นจึงจำเป็นต้องเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีขนาดอนุภาคที่เหมาะสมเพื่อให้ได้การกระจายตัวสูงและไม่เสื่อมสภาพเมื่อนำไปใช้งานในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันในวัฏภาคของเหลว

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

Executive Summary

ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นปฏิกิริยาที่มีประโยชน์อย่างมากในการสังเคราะห์สารอินทรีย์ (organic synthesis) ซึ่งจำเป็นในการผลิต 1) เคมีที่มีมูลค่าเพิ่มสูง 2) สารตั้งต้นในการผลิตยา 3) โมโนเมอร์สำหรับสังเคราะห์พอลิเมอร์ 4) ไขมันและน้ำมันสังเคราะห์ชนิดบริโภคได้และไม่ได้ (edible and nonedible fats and oils) กระบวนการที่ใช้ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันแบบเลือกเกิด (Selective hydrogenation) มักมีขนาดไม่ใหญ่มากยกเว้นในอุตสาหกรรมบางประเภทเช่นการกลั่นน้ำมันดิบ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ได้แก่ โลหะมีค่าบนตัวรองรับ (supported noble metal catalysts) อาทิเช่น แพลเลเดียม (Pd) แพลตินัม (Pt) โรเดียม (Rh) และ รูเทเนียม (Ru) โดยที่แพลเลเดียมให้ความว่องไวสูงกว่าโลหะชนิดอื่นๆ ตัวรองรับที่ใช้ทั่วไปได้แก่ คาร์บอน ซิลิกา อะลูมินา ซีโอไลท์ และพอลิเมอร์ ทั้งนี้ตัวรองรับที่ต่างกันพบว่ามีความว่องไว (activity) และการเลือกเกิด (selectivity) ของผลิตภัณฑ์ การใช้สารที่มีรูพรุนขนาดเล็ก (microporous materials) เป็นตัวรองรับเช่นซีโอไลท์ซึ่งมีพื้นที่ผิวสูงเพื่อเพิ่มการกระจายตัวของโลหะมีค่าบนตัวรองรับมีข้อจำกัดเนื่องมาจากขนาดของรูพรุนขนาดเล็กมีผลต่อการแพร่ของสารประกอบที่เกิดขึ้นโดยเฉพาะอย่างยิ่งในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันซึ่งเป็นปฏิกิริยาที่มีการคายความร้อนสูงและปฏิกิริยาเกิดอย่างรวดเร็ว ในการเอาชนะข้อจำกัดเหล่านี้ ตัวรองรับที่มีขนาดรูพรุนที่ใหญ่กว่าซีโอไลท์แต่มีปริมาณพื้นที่ผิวสูงจึงเป็นที่ต้องการ เมื่อไม่นานมานี้ได้มีการสังเคราะห์สารที่มีรูพรุนขนาดกลาง (mesoporous materials) ขึ้นสำเร็จโดยกลุ่มนักวิจัยของ บ.โมบิลออยล์ ประเทศสหรัฐอเมริกา สารดังกล่าวประกอบด้วยซิลิกาเป็นหลักแต่มีการจัดเรียงตัวทำให้มีรูพรุนที่มีขนาดสม่ำเสมอมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางสังเคราะห์ได้ในช่วง 2-10 นาโนเมตรขึ้นอยู่กับภาวะการสังเคราะห์ มีพื้นที่ผิวสูงกว่า 1000 ตารางเมตร/กรัม มีความทนทานต่อภาวะความร้อน (thermal) และความร้อนชื้น (hydrothermal) สูง MCM-41สามารถใช้เป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีได้ ดังนั้น จึงมีความน่าสนใจเป็นอย่างยิ่งที่จะสังเคราะห์และศึกษาสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนตัวรองรับ MCM-41 สำหรับปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันในวัฏภาคของเหลวเพื่อประโยชน์ในอุตสาหกรรมการผลิตยาและเคมีที่มีมูลค่าเพิ่มสูง

ในงานวิจัยนี้ผู้วิจัยได้สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนตัวรองรับซิลิกาและ MCM-41 ที่มีรูพรุนขนาดต่างๆ พบว่าตัวรองรับMCM-41ที่มีรูพรุนขนาดใหญ่จะให้การกระจายตัวของแพลเลเดียมที่สูงในขณะที่บนตัวรองรับอื่นๆแพลเลเดียมกระจายตัวอยู่ภายนอกรูพรุนเป็นส่วนใหญ่ทำให้ค่าการกระจายตัวต่ำ ความว่องไวในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันไม่ขึ้นอยู่กับการแพร่ของสารตั้งต้นในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ขึ้นอยู่กับการกระจายตัวของโลหะแพลเลเดียม เมื่อเปรียบเทียบตัวรองรับที่มีขนาดรูพรุนเท่ากัน ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบน MCM-41 มีความว่องไวสูงกว่าบนซิลิกาและไม่เสื่อมสภาพโดยการถูกชะล้างหลังจากทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 5 ชั่วโมง เมื่อทำการเปลี่ยนสารตั้งต้นในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม พบว่าแพลเลเดียมคลอไรด์ให้อนุภาคแพลเลเดียมขนาดเล็กทำให้การกระจายตัวและความว่องไวในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากสารตั้งต้นอื่นๆเช่นแพลเลเดียมไนเตรทและแพลเลเดียมอะซิเตท การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนตัวรองรับซิลิกานั้นขึ้นอยู่กับการชะล้างของแพลเลเดียมโดยอนุภาคขนาดเล็กจะเกิดการเสื่อมสภาพแบบซินเทอริง (sintering) หรือการที่อนุภาคขนาดเล็กเกิดการรวมตัวกัน ในขณะที่อนุภาคขนาดใหญ่มีแนวโน้มที่จะเกิดการเสื่อมสภาพโดยการถูกชะล้างมากกว่า ดังนั้นจึงจำเป็นต้องเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีขนาดอนุภาคที่เหมาะสมเพื่อให้ได้การกระจายตัวสูงและไม่เสื่อมสภาพเมื่อนำไปใช้งานในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันในวัฏภาคของเหลว

เนื้อหาทางวิจัย

1. ขั้นตอนการทดลอง

1.1 การสังเคราะห์ MCM-41

ตัวรองรับซิลิกาที่มีโครงสร้างแบบ MCM-41 ที่มีรูพรุนขนาดเล็ก (3 นาโนเมตร) เตรียมขึ้นโดยใช้ส่วนผสมและอัตราส่วนดังนี้ CTAB:0.3NH₃:4SiO₂:Na₂O:200H₂O โดย CTAB หมายถึง cetyltrimethylammonium bromide ในขั้นตอนแรกเตรียมสารผสม (A) ประกอบด้วย Colloidal silica Ludox AS 40% (บ. Aldrich) 20.03 กรัมลงในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 11.78% จำนวน 22.67 กรัม และสารผสม (B) ได้แก่ 12.15 กรัม CTAB ในน้ำ 36.45 กรัมและ 0.4 กรัมแอมโมเนีย จากนั้นผสมสาร (A) และ (B) เข้าด้วยกัน คนเป็นเวลา 30 นาทีและให้ความร้อนที่ 100°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ปรับ pH ของเจลให้เท่ากับ 10.2 โดยใช้กรดอะซิติกเข้มข้น 30% ทุกๆ 24 ชั่วโมง นำของแข็งที่ได้ไปล้างจนไม่มีเบสเหลืออยู่และทำให้แห้งที่ 100°C จากนั้นนำไปเผาในบรรยากาศไนโตรเจนที่ 550°C โดนใช้อัตราการให้ความร้อน 1-2°C/นาที และเผาต่อในอากาศที่อุณหภูมิเดียวกันอีก 5 ชั่วโมง

MCM-41 ที่มีรูพรุนขนาดใหญ่ (9 นาโนเมตร) เตรียมโดยการนำ MCM-41 รูพรุนขนาดเล็กก่อนที่จะนำไปเผาใช้ในสารละลาย N,N-dimethyldecylamine 0.625 กรัมในน้ำ 37.5 กรัมต่อ 1 กรัมของ MCM-41 เป็นเวลา 3 วัน ที่อุณหภูมิ 120°C จากนั้นนำไปล้าง ทำให้แห้งและเผาโดยวิธีการเดียวกับของ MCM-41 รูพรุนขนาดเล็ก

1.2 การเตรียมตัวรองรับซิลิกา

ซิลิกาที่มีรูพรุนขนาดเล็กได้รับบริจาคมาจาก บ. Grace Davison Co.,Ltd. ประเทศสหรัฐอเมริกา ส่วนซิลิกาที่มีรูพรุนขนาดใหญ่เป็นซิลิกาเกรดการค้าที่ซื้อมาจาก บ. Strem Chemicals, Co., Ltd. (USA)

1.3 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนซิลิกาและ MCM-41

ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนซิลิกาและ MCM-41 เตรียมโดยวิธีการเคลือบฝังแบบเปียก (incipient wetness impregnation) ของสารละลายสารตั้งต้นแพลเลเดียมต่างๆ อาทิ แพลเลเดียมไนเตรท แพลเลเดียมคลอไรด์และแพลเลเดียมอะซิเตท โดยให้มีปริมาณแพลเลเดียม 0.5% โดยน้ำหนัก ตัวเร่งปฏิกิริยาถูกทำให้แห้งที่ 110°C เป็นเวลา 1 วันและเผาในอากาศที่ 500°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

1.4 การวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา

1.4.1 ปริมาณโลหะแพลเลเดียม

วิเคราะห์โดยวิธี Atomic Absorption Spectroscopy โดยใช้เครื่อง Varian Spectra A800 Atomic Absorption Spectrometer ที่กรมวิทยาศาสตร์บริการ

1.4.2 พื้นที่ผิวและปริมาตรของรูพรุน

วิเคราะห์โดยวิธี N_2 Physisorption ใช้เครื่อง Micromeritics ASAP2000 ที่ศูนย์เครื่องมือวิเคราะห์ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย โดยก่อนทำการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกกำจัดแก๊สต่างๆออกภายใต้สุญญากาศ <math>< 10 \text{ mmHg}</math> ที่ 150°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

1.4.3 โครงสร้างและขนาดผลึก

วิเคราะห์โดยวิธี X-ray diffraction ใช้เครื่อง Siemens D5000 X-ray Diffractometer ที่มี $\text{Cu K}\alpha$ และ Ni filter ของศูนย์เชี่ยวชาญเฉพาะทางด้านคาตาไลซิสและวิศวกรรมปฏิกิริยาที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

1.4.4 การกระจายตัวของแพลเลเดียม

วิเคราะห์โดยวิธี Transmission Electron Microscopy โดยใช้เครื่อง JEOL-TEM 200CX Transmission Electron Microscope ทดลองที่ 100 kV ที่ศูนย์เครื่องมือส่วนกลาง จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ก่อนการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกนำไปแขวนลอยในเอทานอลภายใต้การปั่นกววนโดยอัลตราโซนิก 10 นาทีและหยดลงบน Formvar ฟิล์มที่อยู่บนแผ่น Copper grid จากนั้นทำให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง

1.4.5 ปริมาณตำแหน่งที่ว่องไว (Active site)

วิเคราะห์โดยวิธี Pulse CO chemisorption นำตัวเร่งปฏิกิริยาประมาณ 0.2 กรัมบรรจุลงในท่อขนาดเล็กที่อยู่ในเตาเผาอุณหภูมิสูง ก่อนการทำ Chemisorption ตัวเร่งปฏิกิริยาถูกรีดิวซ์ในบรรยากาศไฮโดรเจนเป็นเวลา 2 ชั่วโมงที่อุณหภูมิห้องก่อนทำการไล่ก๊าซไฮโดรเจนออกโดยก๊าซฮีเลียม คาร์บอนมอนอกไซด์จะถูกฉีดเข้าไปแบบ pulse บนตัวเร่งปฏิกิริยา ปริมาณคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ดูดซับวัดโดยสัญญาณของเครื่อง Thermal Conductivity Detector (TCD) อุปกรณ์ CO pulse chemisorption เป็นเครื่องมือที่ประกอบขึ้นเองใน ศูนย์เชี่ยวชาญเฉพาะทางด้านคาตาไลซิสและวิศวกรรมปฏิกิริยาที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

1.4.6 การรีดักชันแบบโปรแกรมอุณหภูมิ

ทำการศึกษาโดยวิธี Temperature Programmed Reduction ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาประมาณ 0.2 กรัม ก๊าซ 5% ไฮโดรเจนในฮีเลียม ที่อุณหภูมิ $30\text{-}300^\circ\text{C}$ อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ $5^\circ\text{C}/\text{นาที่}$ ปริมาณไฮโดรเจนที่ใช้วัดโดยสัญญาณของเครื่อง Thermal Conductivity Detector (TCD) อุปกรณ์รีดักชันแบบโปรแกรมอุณหภูมิ เป็นเครื่องมือที่ประกอบขึ้นเองใน ศูนย์เชี่ยวชาญเฉพาะทางด้านคาตาไลซิสและวิศวกรรมปฏิกิริยาที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

1.4.7 การทดสอบปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันในวัฏภาคของเหลว

ในงานวิจัยนี้ใช้ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันในวัฏภาคของเหลวของ 1-เฮกซีน เป็นปฏิกิริยาต้นแบบ (model reaction) โดยทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 25°C และความดัน 1 บรรยากาศ ในเครื่องปฏิกรณ์แบบหม้ออัดความดัน (Parr Autoclave) ขนาด 2 ลิตร หลังจากบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาจำนวน 1 กรัมลงในเครื่องปฏิกรณ์แล้ว

อากาศภายในเครื่องจะถูกกำจัดออกโดยการไหลผ่านของก๊าซไนโตรเจน จากนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกรีดิวซ์ด้วยไฮโดรเจนเป็นเวลา 2 ชั่วโมงที่อุณหภูมิห้อง 15 มิลลิลิตรของ 1-เฮกซีนและ 400 มิลลิลิตรเอทานอลถูกส่งเข้าเครื่องปฏิกรณ์โดยก๊าซไนโตรเจน การเกิดปฏิกิริยาถูกตรวจสอบโดยการวัดปริมาณไฮโดรเจนที่ใช้ทุกๆ 5 นาที อัตราการป้อน 1,400 รอบต่อนาที ผลิตภัณฑ์ที่ได้นำไปวิเคราะห์โดยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี Shimadzu GC-9A ที่มี FID Detector

2. ผลและวิเคราะห์ผลการทดลอง

2.1 เปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/SiO₂ และ Pd/MCM-41

2.1.1 คุณสมบัติและความว่องไวในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของ 1-เฮกซีนในวัฏภาคของเหลว

Catalyst	BET Surface Area ^a (cm ³ /g)			PdO Particle Size ^c (nm)		Rate constant x10 ³ (mol/min g cat.)	TOFs ^d (s ⁻¹)
	Support	Fresh	Spent ^b	Fresh	Spent		
Pd/SiO ₂ -small pore	716	675	343	7.8	13.8	2.45	19
Pd/SiO ₂ -large pore	277	201	191	10.8	21.9	3.40	29
Pd/MCM-41-small pore	921	670	377	14.2	16.1	3.41	28
Pd/MCM-41-large pore	901	726	546	9.1	18.0	4.75	23

ในงานวิจัยนี้ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของ 1-เฮกซีนเป็นปฏิกิริยาที่ใช้ในการศึกษาสมบัติในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมบนตัวรองรับซิลิกาชนิดต่างๆ อัตราการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันไม่ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารตั้งต้นหรือความดันของไฮโดรเจน ค่าพลังงานกัมมันต์คำนวณจาก Arrhenius Equation เท่ากับ 41 กิโลจูลต่อโมล จากการทดลองพบว่าความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาเรียงตามลำดับได้ดังนี้ Pd/MCM-41-large pore > Pd/MCM-41-small pore ≈ Pd/SiO₂-large pore > Pd/SiO₂-small pore. ค่า TOF ที่คำนวณจาก CO chemisorption ให้ค่าใกล้เคียงกันแสดงว่าไม่มีผลของการแพร่ภายในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา อย่างไรก็ตามอาจมีข้อจำกัดในการละลายของก๊าซไฮโดรเจนในสารตั้งต้น

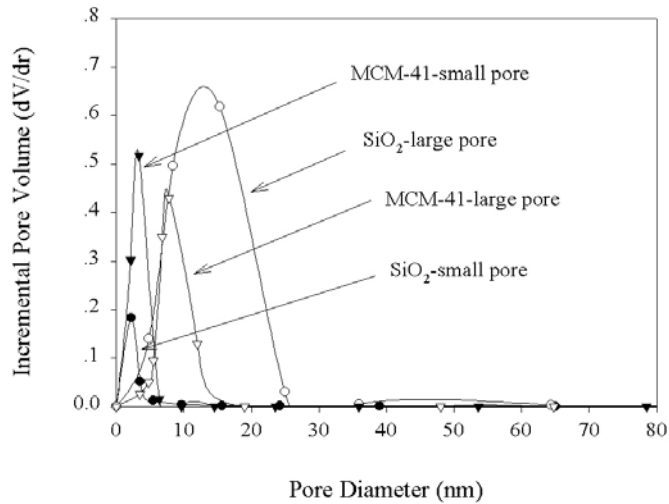
2.1.2 ปริมาณ Active site และขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนและหลังทำปฏิกิริยา

Catalyst	CO Chemisorption ^a		Pd Dispersion ^b		Pd ⁰ Particle Size ^c	
	(x10 ¹⁸ molecule CO/g cat.)		(%)		(nm)	
	Fresh	Spent	Fresh	Spent	Fresh	Spent
Pd/SiO ₂ -small pore	1.29	0.79	6.5	3.8	17.2	29.2
Pd/SiO ₂ -large pore	1.22	0.61	7.3	4.1	15.3	30.1
Pd/MCM-41-small pore	1.20	0.77	4.4	2.3	24.9	45.3
Pd/MCM-41-large pore	2.10	1.34	12.0	7.7	9.4	14.7

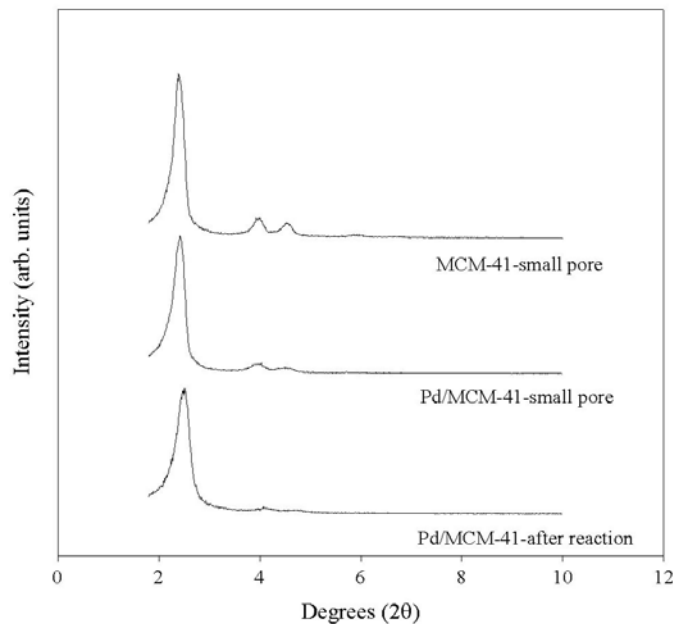
คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่วิเคราะห์โดยเครื่องมือวิเคราะห์ต่างๆแสดงในตาราง 2.1.2 หลังจากใช้งานในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันแล้วตัวเร่งปฏิกิริยาถูกทำให้แห้งที่อุณหภูมิห้องและนำไปเผาในอากาศที่ 500oC เป็นเวลา 2 ชั่วโมงก่อนนำไปวิเคราะห์

จากการวิเคราะห์ด้วย BET surface area analysis เมื่อมีการเติมโลหะลงบนตัวรองรับชนิดต่างๆ ปริมาณพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงอย่างชัดเจนแสดงว่ามีแพลเลเดียมบางส่วนเข้าไปอยู่ในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา การวิเคราะห์ปริมาณ active site ของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธี CO chemisorption ใช้สมมติฐานว่า 1 โมเลกุลของ CO ถูกดูดซับบนพื้นที่ผิวที่ว่างไว้ 1 site เท่านั้น พบว่าทั้งก่อนและหลังการทำปฏิกิริยา Pd/MCM-41-large pore มีปริมาณ active site มากที่สุด ทั้งนี้เนื่องมาจากการกระจายตัวที่ดีของแพลเลเดียมใน MCM-41 ที่มีรูพรุนขนาดใหญ่ ขนาดผลึกของแพลเลเดียมสามารถคำนวณได้จากปริมาณ CO ที่ถูกดูดซับ พบว่าขนาดของแพลเลเดียมมีขนาดเล็กที่สุดบนตัวรองรับ MCM-41-large pore

รูปแสดง Pore Size Distribution ของซิลิกาและ MCM-41



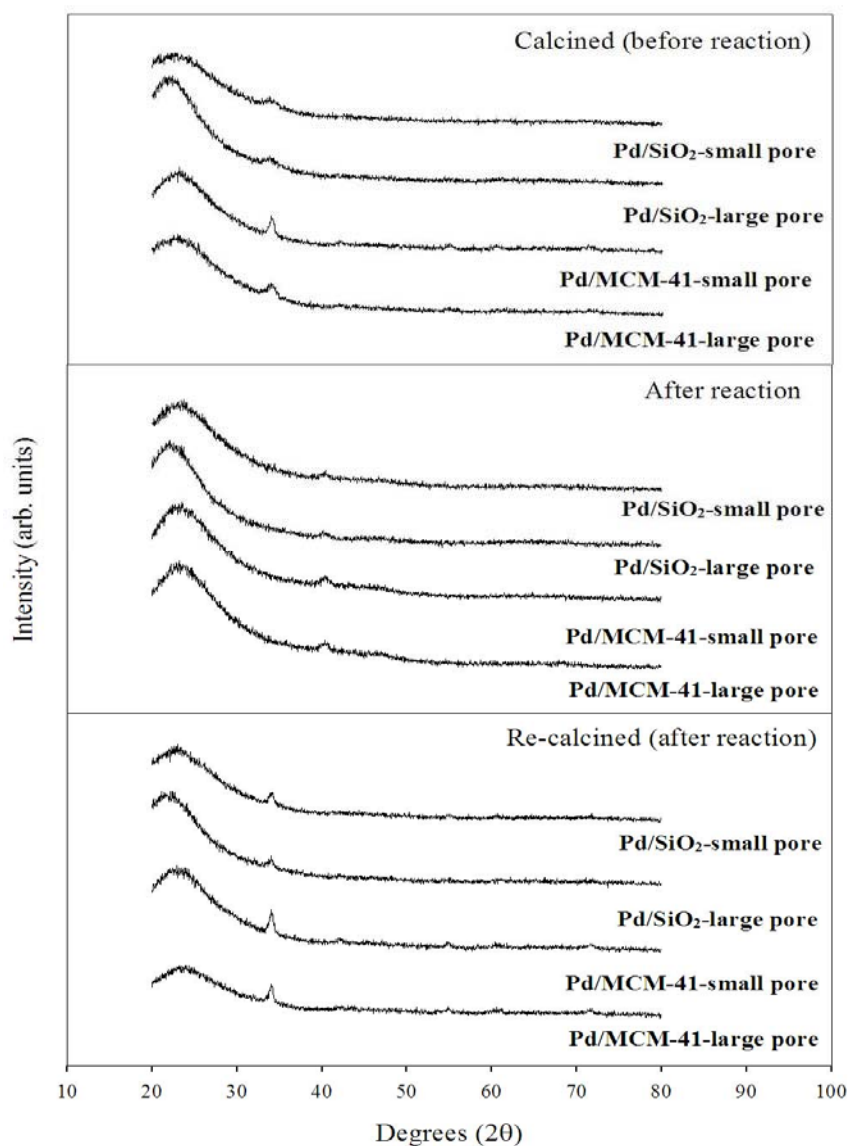
จากรูปแสดงการกระจายตัวของขนาดของรูพรุนในตัวรองรับชนิดต่างๆ พบว่านอกจากซิลิกาที่มีรูพรุนขนาดใหญ่แล้ว ตัวรองรับอื่น ๆ มีการกระจายตัวของขนาดของรูพรุนแคบ แสดงว่ามีรูพรุนขนาดเท่าๆ กัน โดย MCM-41 และซิลิกา รูพรุนขนาดเล็กมีขนาดรูพรุนประมาณ 3 นาโนเมตร และ MCM-41 ที่มีรูพรุนขนาดใหญ่มีรูพรุนขนาดประมาณ 9 นาโนเมตร



รูปแสดง XRD Patterns ของ MCM-41 และตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/MCM-41 ก่อนและหลังทำปฏิกิริยา

จากรูปพบว่าก่อนการเคลือบฝังแพลเลเดียม MCM-41 จะแสดง XRD diffraction peak ที่ประมาณ 2.40 3.96 และ 4.53 องศา 2θ หลังจากเติมโลหะแพลเลเดียมลงไป peak จะมีขนาดเล็กลง ทั้งนี้อาจเนื่องมาจาก โครงสร้างของMCM-41 มีความเป็นระเบียบลดลงหรือเกิดการ scatter ของ X-ray โดยโลหะแพลเลเดียมที่อยู่ในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา อย่างไรก็ตามโครงสร้างของ MCM-41 ไม่ได้ถูกทำลายโดยการเติมโลหะแพลเลเดียม หลังจากทำปฏิกิริยาแล้ว X-ray diffraction peak มีขนาดลดลงอีก แสดงถึงความไม่เสถียรของ MCM-41 ระหว่างการทำปฏิกิริยาหรืออาจเกิดจากการ scattering X-ray ของโลหะที่มีขนาดใหญ่ขึ้นภายหลังการทำปฏิกิริยา

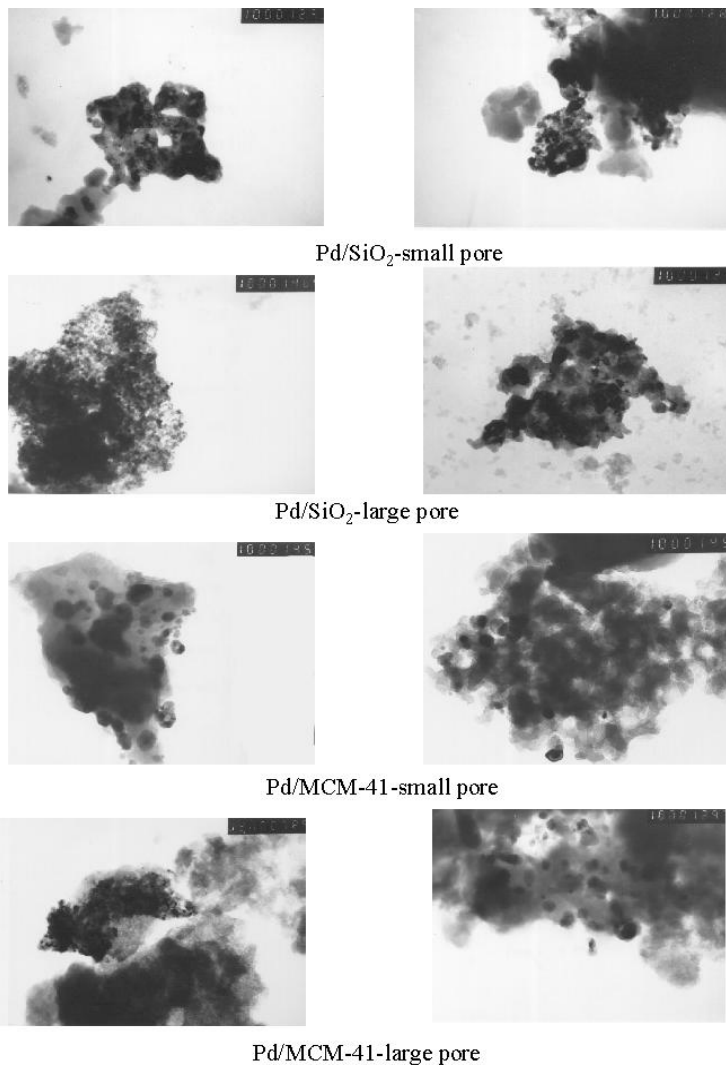
รูปแสดง XRD Patterns ของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd บนตัวรองรับซิลิกาต่างๆ ก่อนและหลังทำปฏิกิริยา



จากรูปพบ XRD diffraction peak ของ PdO ที่ตำแหน่ง 33.8 องศา 2θ ก่อนทำปฏิกิริยา หลังจากทำปฏิกิริยาแล้วจะพบ peak ของ Pd⁰ metal ที่ 40.1 องศา 2θ ขนาดผลึกสามารถคำนวณได้โดยใช้ Scherrer's equation ขนาดอนุภาคมีขนาด 8-14 นาโนเมตรและเรียงตามลำดับดังนี้ Pd/MCM-41-small pore > Pd/SiO₂-large pore > Pd/MCM-41-large pore \approx Pd/SiO₂-large pore หลังจากทำปฏิกิริยาและนำไปเผาอีกครั้งหนึ่งขนาดผลึกจะใหญ่ขึ้นแสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการเชื่อมสภาพโดยการ sintering ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีพื้นที่ผิวอ่อนมีโอกาสที่โลหะอยู่ใกล้กันทำให้เกิดการ sintering ได้ง่าย

รูป TEM Micrographs ของตัวเร่งปฏิกิริยา (a) ก่อนทำปฏิกิริยาและ (b) หลังทำปฏิกิริยา

1 mm = 6.7 nm

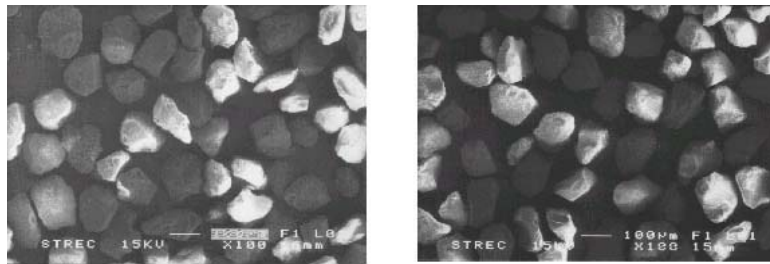


(a)

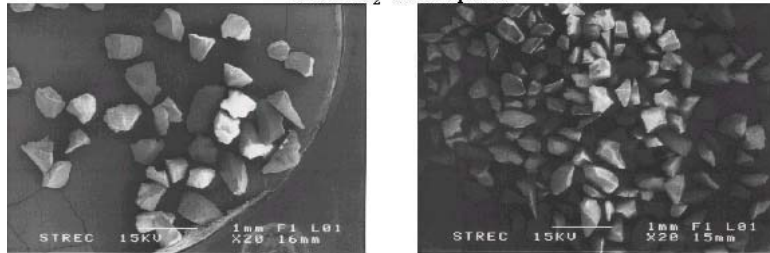
(b)

จากรูป TEM เราสามารถวัดขนาดของแพลเลเดียมที่กระจายอยู่บนตัวเร่งปฏิกิริยาได้ พบว่าขนาดและการกระจายตัวของแพลเลเดียมมีแนวโน้มเดียวกับผลที่ได้จาก XRD คือ Pd/MCM-41-large pore มีขนาดแพลเลเดียมเล็กและมีการกระจายตัวของแพลเลเดียมสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอื่นๆ

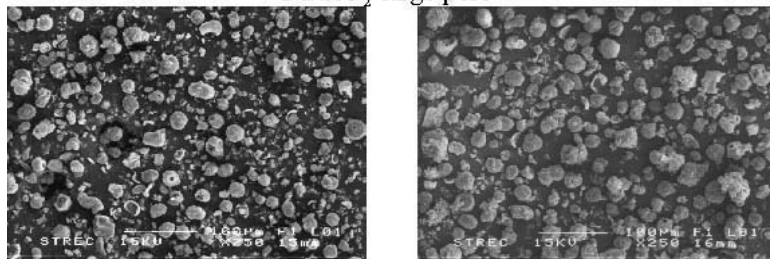
รูป SEM Micrographs ของตัวเร่งปฏิกิริยา (a) ก่อนทำปฏิกิริยาและ (b) หลังทำปฏิกิริยา



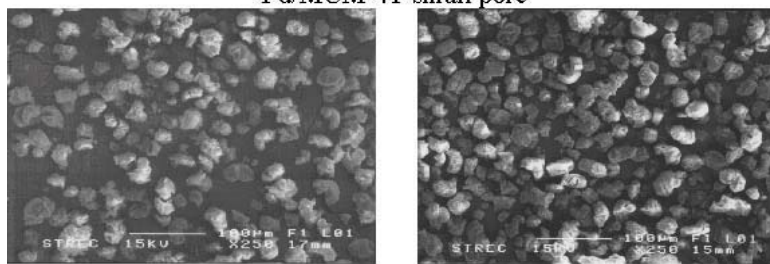
Pd/SiO₂-small pore



Pd/SiO₂-large pore



Pd/MCM-41-small pore



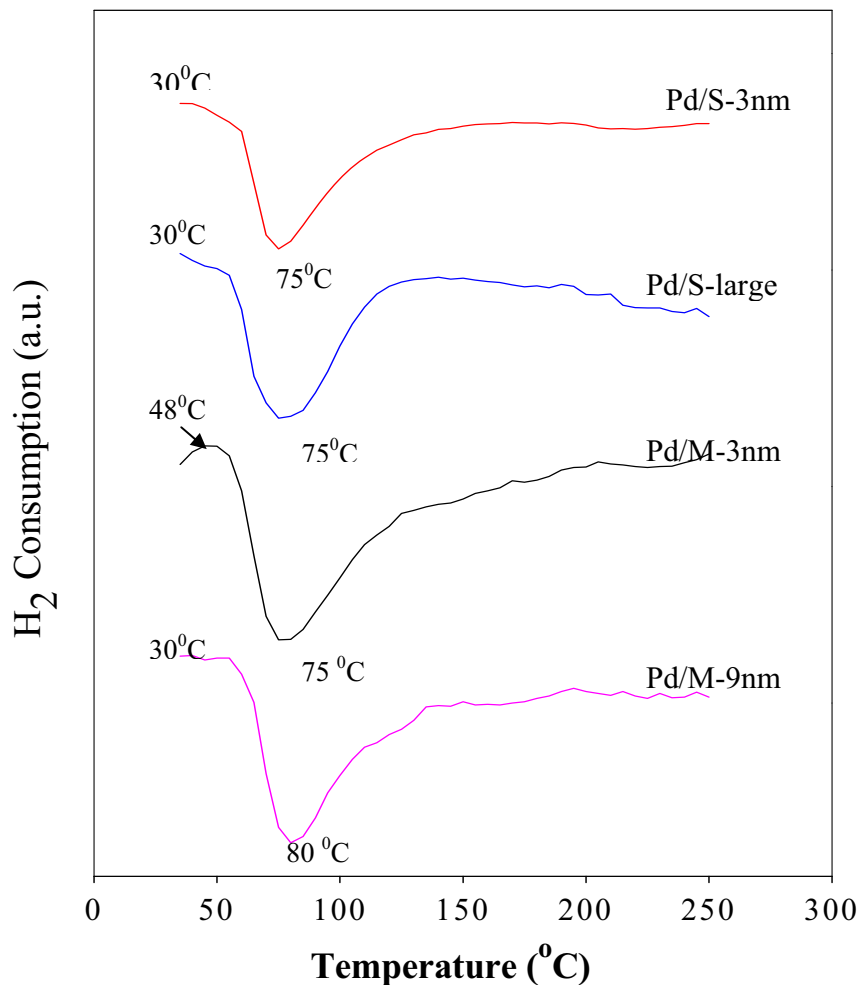
Pd/MCM-41-large pore

(a)

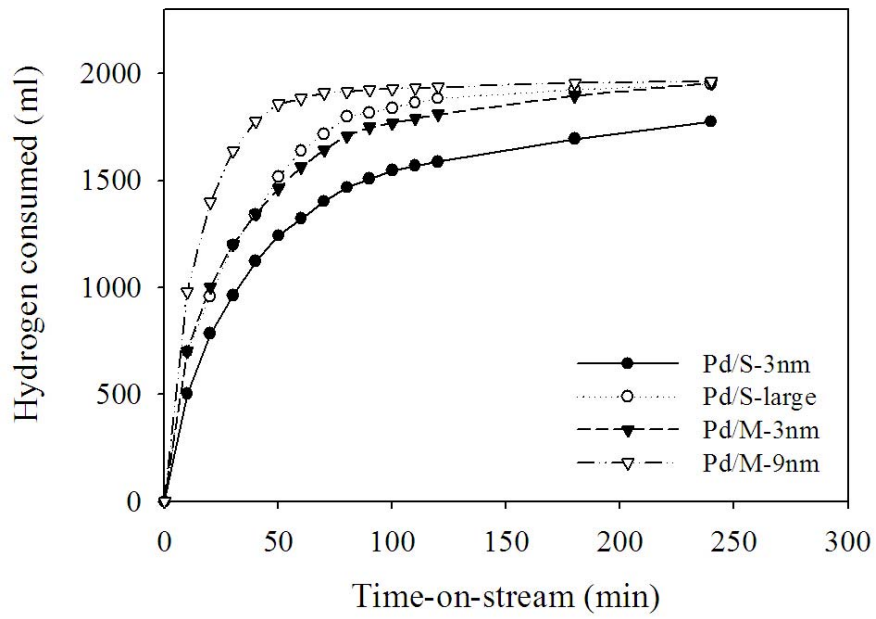
(b)

รูป SEM แสดงขนาดและรูปร่างของตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับซิลิกาและ MCM-41 โดย MCM-41 จะมีขนาดประมาณ 20-30 ไมครอน ในขณะที่ซิลิกามีขนาด 130-500 ไมครอน ไม่มีการเปลี่ยนแปลงของขนาดและรูปร่างของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังจากทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันเป็นเวลา 5 ชั่วโมงแสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีความคงทนต่อการถูกระแทกเป็นอย่างดี

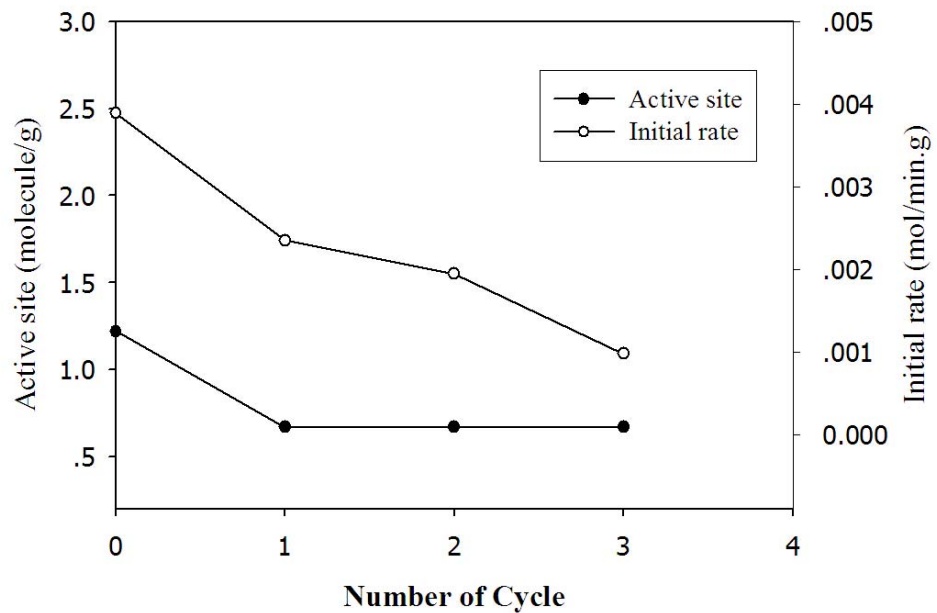
รูปแสดงรีดักชันแบบโปรแกรมอุณหภูมิของตัวเร่งปฏิกิริยาต่าง ๆ



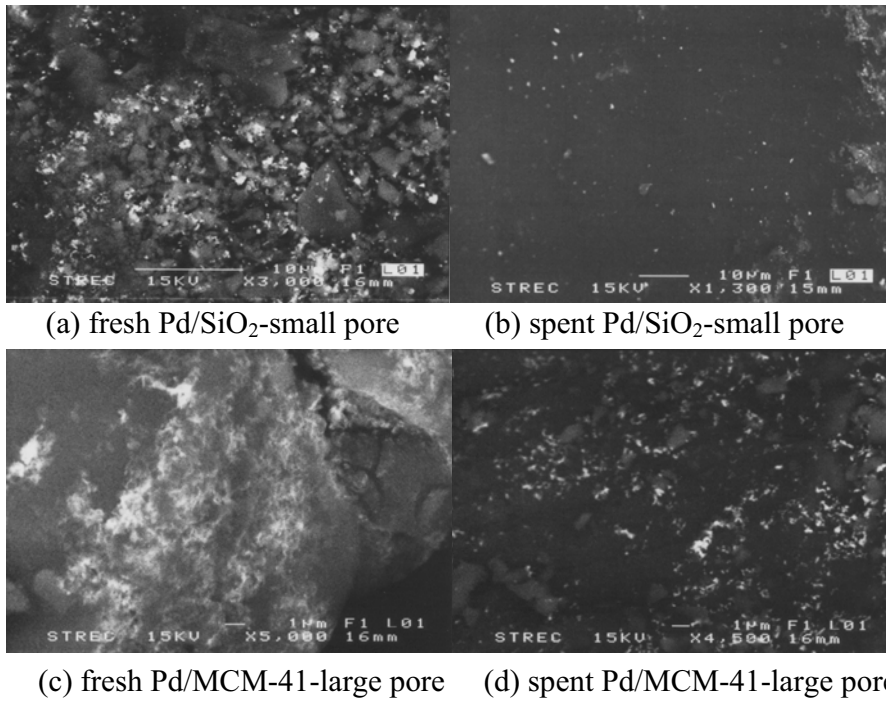
จากการทำรีดักชันแบบโปรแกรมอุณหภูมิพบว่า PdO สามารถรีดิวซ์เป็น Pd⁰ metal ได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิห้องภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจน reduction peak ดัดลบที่ประมาณ 75-80°C แสดงการสลายตัวของแพลเลเดียมไฮไดรด์เป็นแพลเลเดียมเมทัล เมื่อเปรียบเทียบ Pd/MCM-41 กับ Pd/SiO₂ พบว่า Pd/MCM-41 ที่มีขนาดรูพรุนเล็กมีส่วนที่ไม่สามารถรีดิวซ์ที่อุณหภูมิห้องได้ ซึ่ง PdO ส่วนนี้ถูกรีดิวซ์ที่อุณหภูมิประมาณ 48°C



รูปแสดงปริมาณการใช้ไฮโดรเจนในขณะที่ทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันในวัฏภาคของเหลวของ 1-เฮกซีนบนตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ



รูปแสดง Stability ของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังจากการทำปฏิกิริยาหลายๆครั้ง



รูปแสดง SEM micrographs under back scattering mode ของตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ แสดงการ

เสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเนื่องมาจากการ Leaching และ Sintering

ตารางแสดงปริมาณแพลเลเดียมที่ถูกชะล้างในระหว่างการทำปฏิกิริยาวัดโดยวิธี Atomic Absorption Spectroscopy (AAS)

Catalyst	wt% Pd ^a	
	Fresh	Spent
Pd/SiO ₂ -small pore	0.35	0.15
Pd/SiO ₂ -large pore	0.29	0.18
Pd/MCM-41-small pore	0.41	0.32
Pd/MCM-41-large pore	0.33	0.31

โดยสรุปพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/MCM-41 ที่มีขนาดรูพรุนขนาดใหญ่ มีความไวกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/MCM-41 ที่มีรูพรุนขนาดเล็ก ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/SiO₂ ที่มีรูพรุนสูง และ ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/SiO₂ แบบดั้งเดิม สำหรับปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันในวัฏภาคของเหลวของ 1-เฮกซีนที่อุณหภูมิห้อง เนื่องมาจากการกระจายตัวของแพลเลเดียมที่สูงกว่าอย่างไรก็ตามพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีการเสื่อมสภาพเนื่องมาจากการเพิ่มขนาดของโลหะแพลเลเดียม (Sintering) และการถูกชะล้าง (Leaching) การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับขนาดของแพลเลเดียมและตำแหน่งของแพลเลเดียมบนตัวรองรับ โดยที่ผลึกขนาดใหญ่ที่อยู่บนพื้นผิวด้านนอกของตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกชะล้างได้ง่ายกว่าผลึกขนาดเล็กที่อยู่ในรูพรุนด้านในของตัวเร่งปฏิกิริยาเนื่องมาจากการเกิดสารประกอบแพลเลเดียมไฮไดรด์ที่มักเกิดในผลึกขนาดใหญ่มีความเสถียรต่ำกว่าแพลเลเดียมที่อยู่ในรูปโลหะ ส่วนการใช้ตัวรองรับที่มีรูพรุนขนาดใหญ่ (Macropore) จะทำให้เกิดการเพิ่มขนาดของแพลเลเดียม (Sintering) มากที่สุดเนื่องมาจากการอยู่ใกล้กันของโลหะแพลเลเดียมบนตัวรองรับ

2.2 ผลของสารตั้งต้นของแพลเลเดียมต่อคุณลักษณะและความไวในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันในวัฏภาคของเหลวของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนตัวรองรับซิลิกาชนิดต่าง ๆ

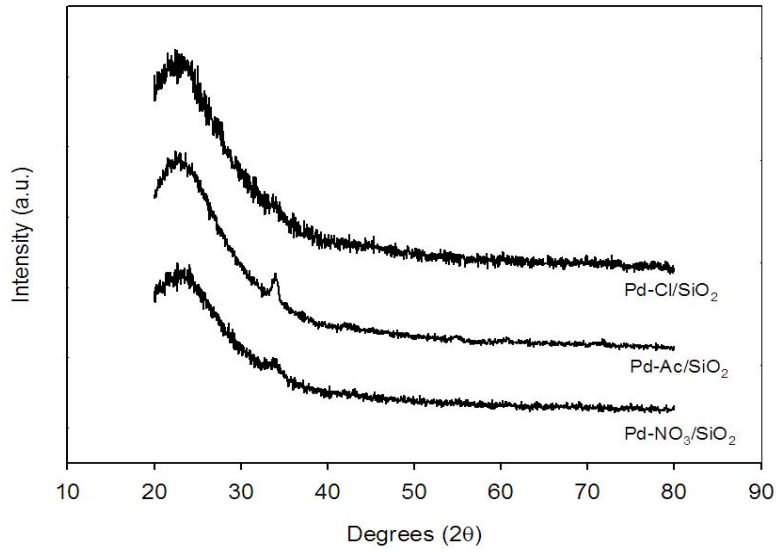
Catalyst	CO uptake ^a (molecule COx10 ¹⁸ /g cat.)	% Pd dispersion	Pd ⁰ particle size ^b (nm)	PdO particle size (nm)		Rate constant x10 ³ (mol/min/g cat.)	TOFs ^d (s ⁻¹)
				XRD	TEM		
Pd-Ac/SiO ₂	4.1	22.0	5.1	12.0	11.5	5.0	12.1
Pd-NO ₃ /SiO ₂	4.0	17.7	6.3	10.0	10.1	4.0	10.0
Pd-Cl/SiO ₂	8.4	26.1	4.3	n.d. ^c	4.8	8.5	10.2
Pd-Ac/MCM-41	4.1	17.7	6.3	13.0	12.0	4.1	10.0
Pd-NO ₃ /MCM-41	3.5	18.2	6.2	11.2	10.2	4.0	11.5
Pd-Cl/MCM-41	8.0	30.2	3.7	n.d.	5.1	8.3	10.4

ตารางแสดงการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

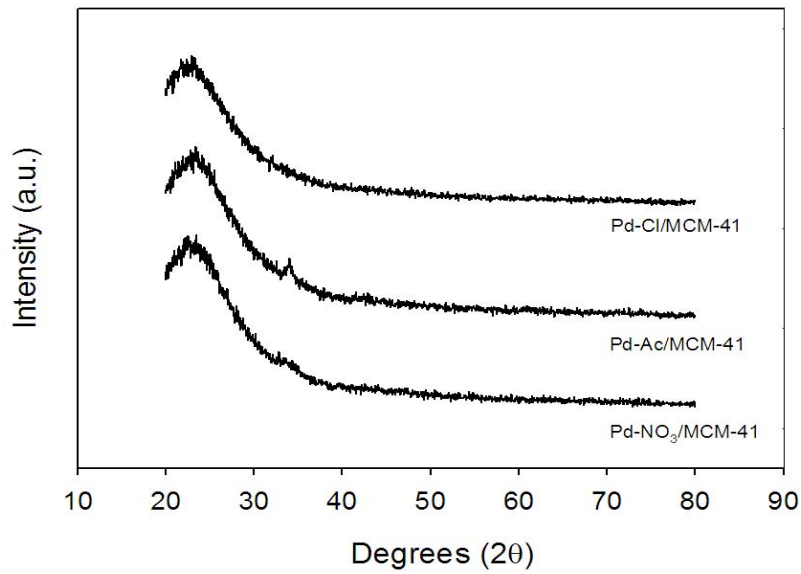
Catalyst	%Increase of PdO particle size ^b	%Pd loss ^c
Pd-Ac/SiO ₂	7.8	36.4
Pd-NO ₃ /SiO ₂	18.8	40.9
Pd-Cl/SiO ₂	100.0	1.8
Pd-Ac/MCM-41	9.2	34.1
Pd-NO ₃ /MCM-41	24.5	41.2
Pd-Cl/MCM-41	123.5	2.1

จากตารางพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีผลึก PdO ขนาดเล็กที่เตรียมจาก PdCl₂ จะเกิดการเสื่อมสภาพโดยการ sintering มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาขนาดใหญ่ที่เตรียมจาก Pd-nitrate และ Pd-acetate แต่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มี PdO ขนาดใหญ่มีแนวโน้มที่จะถูกชะล้าง (leaching) ในระหว่างการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันในวัฏภาคของเหลวมากกว่า ปริมาณแพลเลเดียมที่ถูกชะล้างประมาณ 30-40% ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากแพลเลเดียมคอลลอยด์มีปริมาณแพลเลเดียมที่ถูกชะล้างเพียง 1-2% เท่านั้น

ขนาดผลึก PdO ก่อนและหลังทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันในวัฏภาคของเหลวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากสารตั้งต้นต่างๆวัดโดยวิธีการกระเจิงแสงของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction) รูปแสดงในหน้าถัดไป โดยทั่วไปพบว่าผลึก PdO มีขนาดใหญ่ขึ้นอย่างเห็นได้ชัดหลังทำปฏิกิริยาโดยเฉพาะอย่างยิ่งสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากแพลเลเดียมคอลลอยด์ที่เริ่มต้นผลึกมีขนาดเล็ก

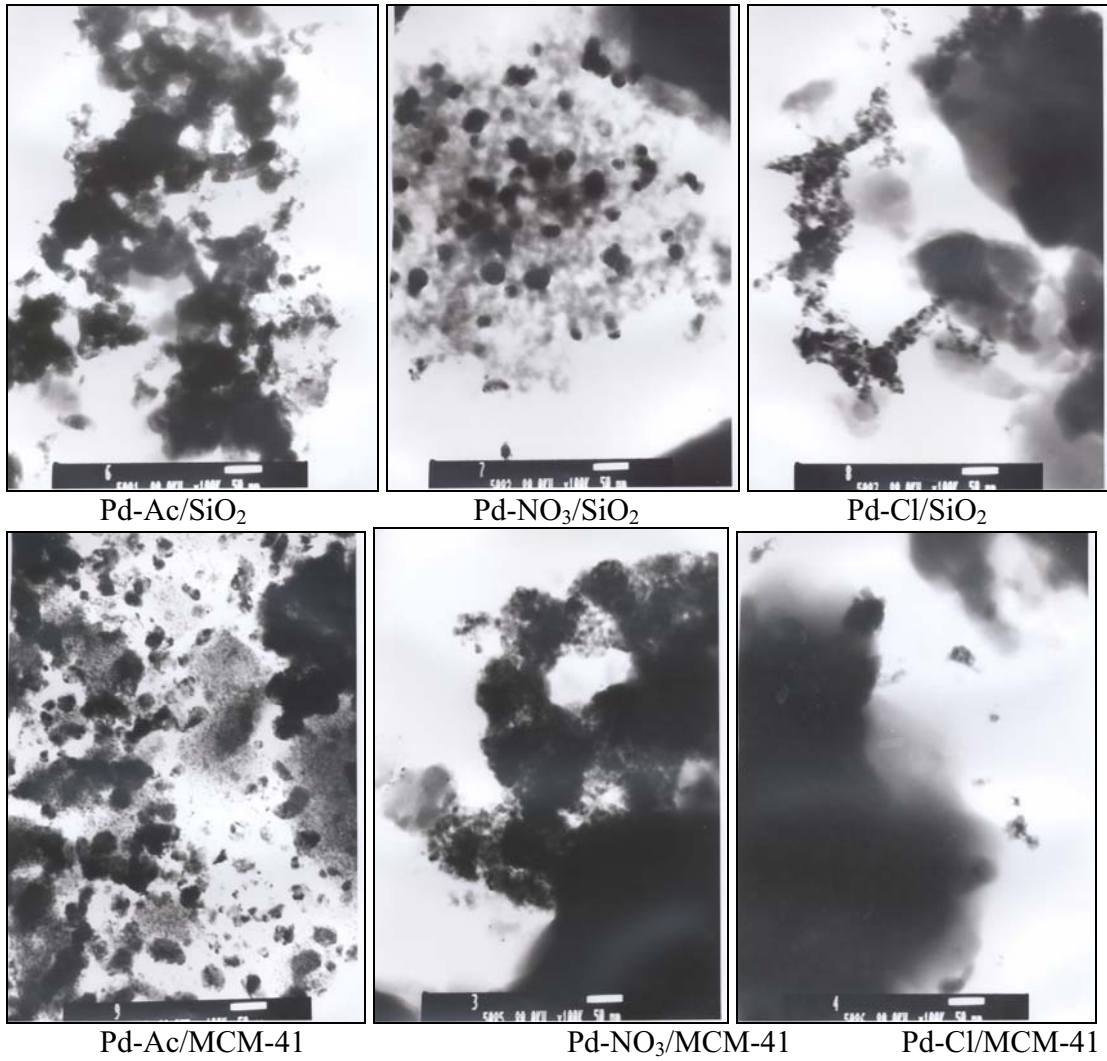


(a)

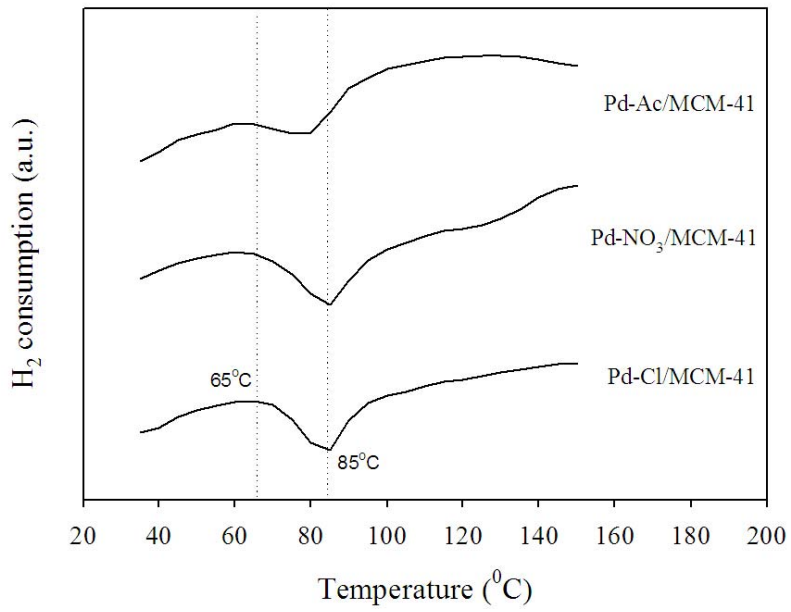
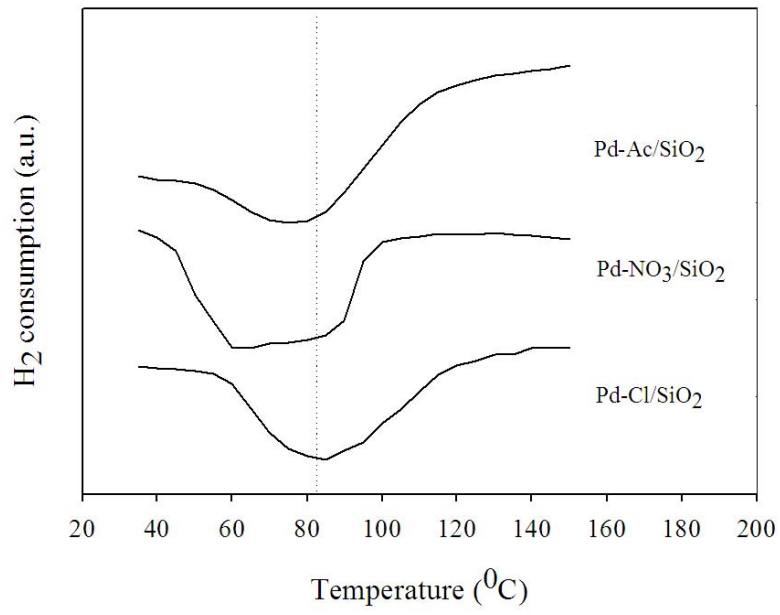


(b)

รูปแสดง XRD patterns ของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมที่เตรียมจากสารตั้งต้นต่างๆ



รูป TEM Micrographs ของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมที่เตรียมจากสารตั้งต้นต่างๆ



รูปแสดงรีดักชันแบบโปรแกรมอุณหภูมิของตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ

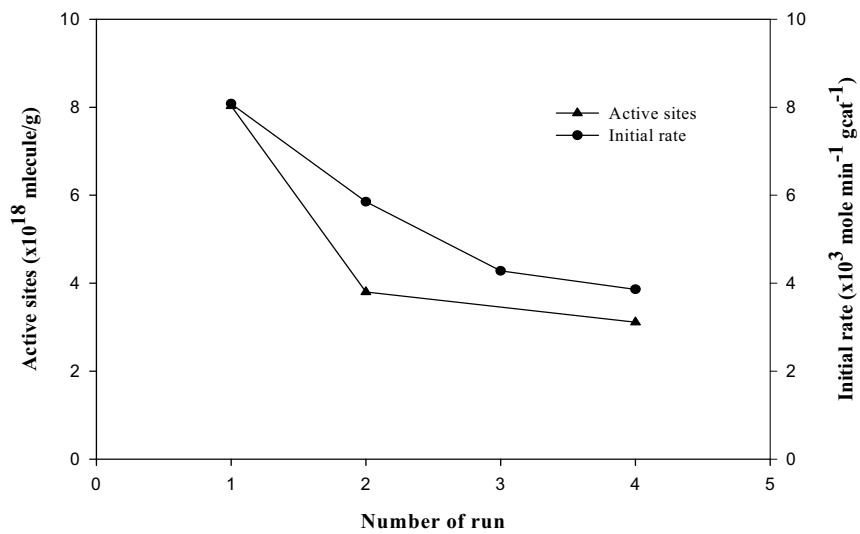


Pd-CI/SiO₂



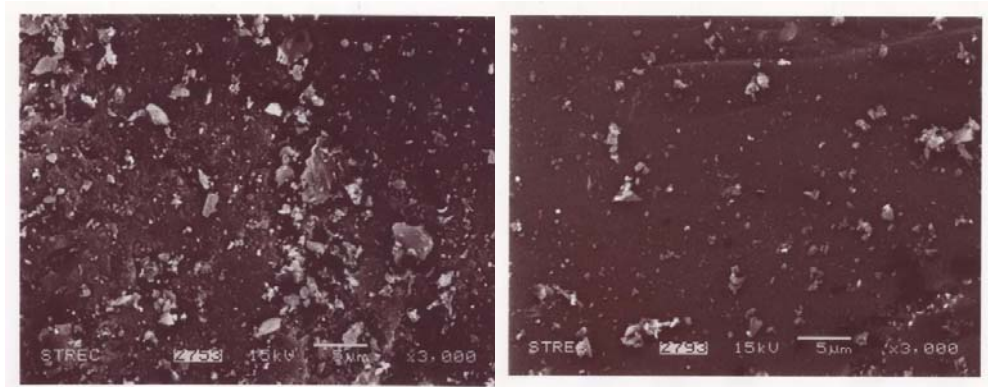
Pd-CI/MCM-41

รูป TEM Micrographs ของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมที่เตรียมจากแพลเลเดียมคลอไรด์หลังทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 5 ชั่วโมง

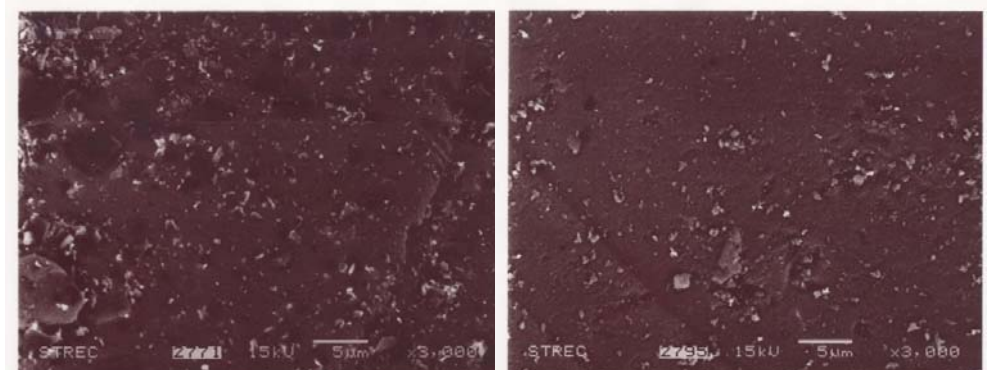


รูปแสดง Stability ของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd-CI/SiO₂ หลังจากการทำปฏิกิริยาหลายๆครั้ง

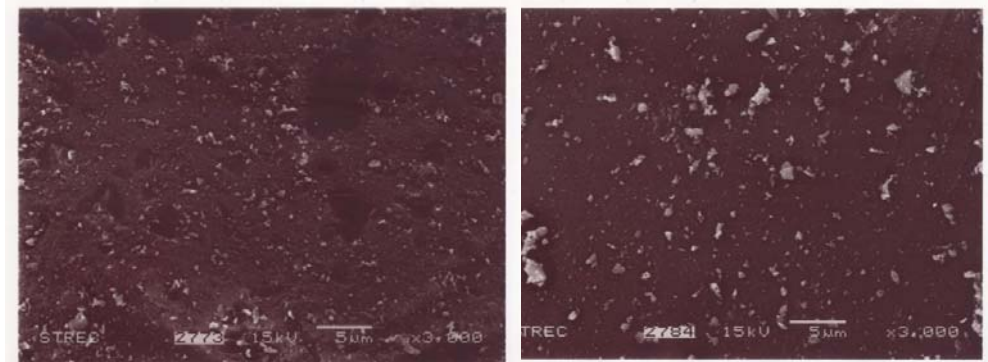
Pd-Ac/SiO₂



Pd-NO₃/SiO₂



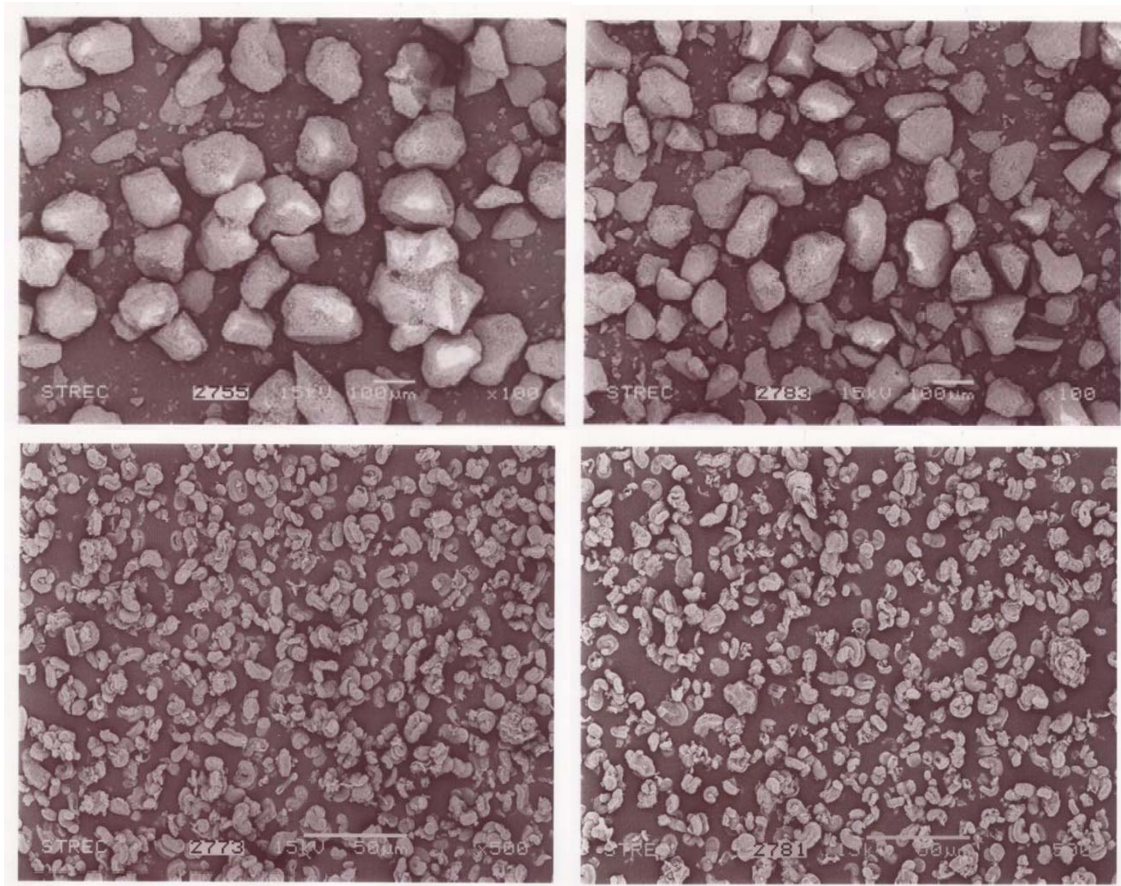
Pd-Cl/SiO₂



รูปแสดง SEM micrographs under back scattering mode ของตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ แสดงการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเนื่องมาจากการ Leaching และ Sintering

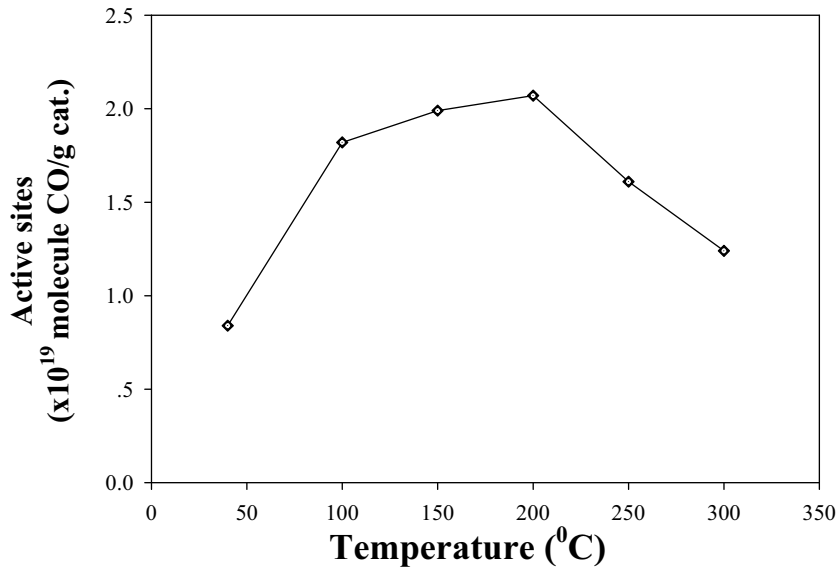
Fresh

Spent



รูปแสดง SEM micrographs ของตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ แกวบน Pd-Cl/SiO₂ แกวล่าง Pd-Cl/MCM-41 ก่อน และหลังทำปฏิกิริยา

รูปแสดงผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการรีดิวซ์ต่อปริมาณแพลเลเดียมที่ว่องไวที่วัดโดยวิธี CO Pulse Chemisorption



สรุปในส่วนนี้พบว่าเมื่อศึกษาผลของชนิดของอนุมูลของแพลเลเดียมต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของ 1-เฮกซีน สารประกอบแพลเลเดียมคลอไรด์ให้ผลึกแพลเลเดียมขนาดเล็กกว่าสารประกอบแพลเลเดียมในเตรทหรือแพลเลเดียมอะซิเตททำให้การกระจายตัวและความว่องไวในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากสารตั้งต้นอื่นๆ

การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนตัวรองรับซิลิกาชนิดต่างๆขึ้นอยู่กับขนาดของแพลเลเดียมโดยอนุภาคขนาดเล็กจะเกิดการเสื่อมสภาพแบบซินเทอริง (sintering) หรือการที่อนุภาคขนาดเล็กเกิดการรวมตัวกัน ในขณะที่อนุภาคขนาดใหญ่มีแนวโน้มที่จะเกิดการเสื่อมสภาพโดยการถูกชะล้างมากกว่า ดังนั้นจึงจำเป็นต้องเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีขนาดอนุภาคที่เหมาะสมเพื่อให้ได้การกระจายตัวสูงและไม่เสื่อมสภาพหลังจากการใช้งานในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันในวัฏภาคของเหลว นอกจากนี้ยังพบว่าอุณหภูมิที่เหมาะสมต่อการรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมก่อนนำไปใช้งานคือ 150°C เนื่องจากสารประกอบแพลเลเดียมไฮโดรไรด์จะสลายตัวเป็นแพลเลเดียมได้หมดที่อุณหภูมิดังกล่าว ทำให้ได้พื้นผิวที่ว่องไว (Active site) มากขึ้น

Output ที่ได้จากโครงการ

งานวิจัยนี้ได้เริ่มดำเนินงานตั้งแต่ประมาณเดือน มิ.ย. 2546 สิ้นสุดโครงการ มิ.ย. 2548 รวมระยะเวลาดำเนินงาน 2 ปี ผลที่ได้รับจากงานวิจัย ได้แก่

- สามารถสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมที่อยู่บนตัวรองรับ MCM-41 ขึ้นได้ที่ศูนย์เชี่ยวชาญเฉพาะทางด้านคатаไลซิสและวิศวกรรมปฏิกิริยาที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

- ศึกษาการประยุกต์ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันในวัฏภาคของเหลว พบว่าให้ประสิทธิภาพที่ดี ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ ทำให้ลดการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นสารเนื้อเดียวและการใช้กรด/เบสในการสังเคราะห์สารเคมีอินทรีย์ แต่ทั้งนี้พบว่าคุณลักษณะและประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับปัจจัยหลายประการเช่น ขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ ขนาดรูพรุนของตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ เป็นต้น

- ได้นำเสนองานวิจัยในการประชุมระดับนานาชาติ 2 ครั้งและในประเทศ 1 ครั้ง โดยในการประชุมนานาชาติ Asia-Pacific Congress on Catalysis (APCAT) จัดขึ้นเป็นประจำทุกๆ 3 ปี โดยในครั้งที่ไปนำเสนอนี้จัดที่เมือง Dalian ประเทศจีน ผลงานวิจัยนี้เป็นผลงานวิจัยเพียงงานเดียวจากประเทศไทยที่ได้นำเสนอในรูปแบบ Oral Presentation โดยทั้งการสัมมนา มีผลงานที่นำเสนอแบบ Oral Presentation ทั้งหมดประมาณ 80 ผลงาน และผลงานในรูปแบบ Poster อีกประมาณ 350 ผลงานจากนานาชาติทั่วโลกที่ผ่านการคัดเลือกจากคณะกรรมการจัดงานสัมมนา ผู้วิจัยได้รับทุนสนับสนุนจากจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยในการเดินทางไปประชุมดังกล่าว

- ได้เสนอผลงานเพื่อตีพิมพ์ในวารสารที่มี Peer review ระดับนานาชาติจำนวน 3 บทความโดย 2 บทความได้รับการตีพิมพ์เรียบร้อยแล้ว และอีก 1 ผลงานกำลังอยู่ในระหว่างรอผลการพิจารณาอีกครั้งหลังจากที่ได้ทำการแก้ไข (minor revision) ตามความเห็นของ reviewers โดยวารสารที่ตีพิมพ์ได้แก่ 1) *Catalysis Communications* ของสำนักพิมพ์ Elsevier เป็นวารสารที่นำเสนองานวิจัยใหม่ๆทางด้านคатаไลซิสในรูปแบบของบทความที่มีขนาดไม่ยาวมาก 2) *Industrial and Engineering Chemistry Research* เป็นวารสารของสำนักพิมพ์ American Chemical Society (ACS) นำเสนองานวิจัยทางด้านวิศวกรรมและเคมีที่เกี่ยวข้องกับอุตสาหกรรมไม่เจาะจงเฉพาะทางด้านคатаไลซิส 3) *Applied Catalysis A. General* เป็นวารสารของสำนักพิมพ์ Elsevier ที่มุ่งเน้นการเสนอผลงานวิจัยทางด้านคатаไลซิสที่มีการประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรม

ผลงานที่ได้รับการตีพิมพ์ในวารสารที่มี Peer review ระดับนานาชาติ

- 1) **Joongjai Panpranot**, Kanda Pattamakomsan, James G. Goodwin, Jr., and Piyasan Prasertthdam "A comparative Study of Pd/SiO₂ and Pd/MCM-41 in Liquid Phase Hydrogenation" **Catalysis Communications**, Vol. 5 (2004) pp. 583-590
- 2) **Joongjai Panpranot**, Kanda Pattamakomson, Piyasan Prasertthdam, and James G. Goodwin, Jr. "Impact of Silica Support Structure on Liquid Phase Hydrogenation on Pd Catalysts", **Industrial and Engineering Chemistry Research**, Vol. 43 (No. 19) pp. 6014-6020 (2004) impact factor 1.317
- 3) **Joongjai Panpranot**, Kanda Pattamakomson, Piyasan Prasertthdam, 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** (2005) impact factor 2.825 submitted revised paper in review process.

ผลงานที่ตีพิมพ์ใน Proceedings ของการสัมมนาทางวิชาการ

ระดับนานาชาติ

- 1) Kanda Pattamakomsan, **Joongjai Panpranot**, Piyasan Prasertthdam and James G. Goodwin, Jr., "A comparative Study of Pd/SiO₂ and Pd/MCM-41 in Liquid Phase Hydrogenation" Proceedings of the 3rd Asia-Pacific Congress on Catalysis, October 2003, Dalian, China
- 2) Orathai Tungjitwattakarn, **Joongjai Panpranot**, and Piyasan Prasertthdam "Liquid Phase Hydrogenation on Silica Supported Pd Catalysts: Effects of Pd Precursors and Reduction Temperature", Proceedings of the Regional Symposium on Chemical Engineering, 2004, Bangkok, Thailand

ระดับประเทศ

- 1) Kanda Pattamakomsan, **Joongjai Panpranot**, Piyasan Prasertthdam and James G. Goodwin, Jr., "A comparative study of Pd/SiO₂ and Pd/MCM-41 catalysts in liquid phase hydrogenation of 1-hexene" การประชุมใหญ่สามัญประจำปีของสมาคมวิศวกรรมเคมี ประยุกต์แห่งประเทศไทย อ.องครักษ์ จ.นครนายก 30-31 ตุลาคม 2546

ภาคผนวก

1. Reprint of the paper entitled "A comparative Study of Pd/SiO₂ and Pd/MCM-41 in Liquid Phase Hydrogenation" by **Joongjai Panpranot**, Kanda Pattamakomsan, James G. Goodwin, Jr., and Piyasan Prasertthdam published in ***Catalysis Communications***, Vol. 5 (2004) pp. 583-590

2. Reprint of the paper entitled "Impact of Silica Support Structure on Liquid Phase Hydrogenation on Pd Catalysts" **Joongjai Panpranot**, Kanda Pattamakomson, Piyasan Prasertthdam, and James G. Goodwin, Jr. published in ***Industrial and Engineering Chemistry Research***, Vol. 43 (No. 19) pp. 6014-6020 (2004)

3. Manuscript of the paper entitled "Effect of Palladium Precursors on the Catalytic Activity and Deactivation of Silica Supported Pd Catalysts in Liquid Phase Hydrogenation" by **Joongjai Panpranot**, Kanda Pattamakomson, Piyasan Prasertthdam, and James G. Goodwin, Jr. for publication in ***Applied Catalysis A: General*** (2005)

Manuscript

**Effect of Pd Precursors on the Catalytic Activity and Deactivation of Silica Supported Pd Catalysts in
Liquid Phase Hydrogenation**

*Joongjai Panpranot^{*1}, Orathai Tangjitwattakorn¹, Piyasan Prasertdam¹, and James G. Goodwin, Jr.²*

¹Center of Excellence on Catalysis and Catalytic Reaction Engineering
Department of Chemical Engineering, Chulalongkorn University, Bangkok, 10330, Thailand

²Department of Chemical Engineering, Clemson University, Clemson, SC 29634, USA

*To whom correspondence should be addressed.

E-mail: joongjai.p@eng.chula.ac.th, Phone: +66 (02)-218-6859, Fax: +66 (02)-218-6877.

Keywords: hydrogenation, liquid phase hydrogenation, hexene hydrogenation, Pd/SiO₂, Pd/MCM-41, catalyst deactivation

ACCEPTED FOR PUBLICATION IN *Applied Catalysis A. General* (June 2005)