สิทธิชัย กุลวงค์ : โพรเพนไฮโดรจิโนลิซิสบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่ที่มีแพลทินัมบนซีโอไลต์บีตาซึ่งสังเคราะห์ด้วยซิลิกาจากแกลบ (PROPANE HYDROGENOLYSIS ON BIMETALLIC CATALYSTS CONTAINING PLATINUM ON ZEOLITE BETA SYNTHESIZED WITH RICE HUSK SILICA) อาจารย์ที่ปรึกษา : รองศาสตราจารย์ ดร. จตุพร วิทยาคุณ, 104 หน้า.

ซิลิกาจากแกลบเป็นสารตั้งต้นตัวหนึ่งในการสังเคราะห์ซีโอไลต์บีตาด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล ซึ่งงานวิจัยนี้นำซีโอไลต์บีตาในรูปของโปรตอน (HBEA) มาเป็นตัวรองรับสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเดี่ยวและโลหะผสมที่ประกอบด้วย Pt และ Co โดยทั้งตัวรองรับ HBEA ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมมีปริมาณ Pt เท่ากับ 1% โดยน้ำหนัก ส่วน Co มีปริมาณเท่ากับ 5, 10 และ 15% โดยน้ำหนัก และตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับได้ผ่านการวิเคราะห์ลักษณะด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) ฟูเรียทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรเมตรี (FTIR) การดูดซับแก๊สไนโตรเจน กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน และเทคนิคการดูดกลืนรังสีเอกซ์ จากเทคนิค XRD และ FTIR พบว่าโครงสร้างของ HBEA ไม่มีการเปลี่ยนแปลงหลังจากเติมโลหะลงไป อย่างไรก็ตาม เมื่อเพิ่มปริมาณโลหะลงไปพบว่าความเป็นผลึก พื้นที่ผิว และขนาดรูพรุนของ HBEA มีค่าลดลง นอกจากนี้ผลึกขนาดนาโนของ Pt (ความกว้างประมาณ 20 นาโนเมตร) สังเกตได้ในตัวเร่งปฏิกิริยา 1Pt/HBEA และในตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่บางตัว ส่วนอนุภาค Co มีรูปร่างที่ไม่แน่นอนน่าจะเป็นอสัณฐาน และก่อนการใช้งานโคบอลต์บนตัวรองรับอยู่ในรูป Co^{2+} และล้อมรอบด้วยออกซิเจน

ตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับถูกนำไปทดสอบการเร่งปฏิกิริยาโพรเพนไฮโดรจิโนลิซิส สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเดี่ยว 1Pt/HBEA ให้ค่าการแปลงผันของโพรเพนต่ำที่ 200 และ 250 องศาเซลเซียส (เท่ากับ 6.97 และ 21.14% ตามลำดับ) และอุณหภูมิที่ให้ค่าการแปลงผันสูงสุด คือ 300, 350 และ 400 องศาเซลเซียส (98 - 99%) โดยสารผลิตภัณฑ์หลักที่ 200 - 300 องศาเซลเซียส คือ มีเทนและอีเทน ขณะที่ 350 และ 400 องศาเซลเซียส ผลิตภัณฑ์หลักคือ มีเทนอย่างเดียว ในกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเดี่ยว Co/HBEA ที่อุณหภูมิ 200 และ 250 องศาเซลเซียส ไม่เกิดการเร่งปฏิกิริยาและเมื่อเพิ่มอุณหภูมิพบว่ามีค่าการแปลงผันสูงสุดที่ 400 องศาเซลเซียส เกิดผลิตภัณฑ์หลักบนตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ทุกตัวคือมีเทน อย่างไรก็ตามพบว่าที่ปริมาณโลหะเท่ากับ 10 และ 15% โดยน้ำหนักทำให้เกิดการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเร็วกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณโลหะ 5%

เพื่อยืนยันว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่ทำให้ประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาดีขึ้น ได้ทำการทดลองเพื่อเปรียบเทียบ ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่ 5Co-1Pt/HBEA กับ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นการนำตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเดี่ยว 1Pt/HBEA และ 5Co/HBEA มาผสมกัน ผลที่ได้เป็นที่น่าพอใจ

โดยตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่ให้ค่าการแปลงผันที่สูงกว่าและมีความทนทานต่อการเสื่อมสภาพได้ดีกว่า การเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งโลหะคู่ให้ค่าการแปลงผันของโพรเพนเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ และให้ค่าสูงสุดที่อุณหภูมิ 300 และ 325 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่ต่ำกว่า ที่ให้ค่าการแปลงผันสูงสุดของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเดี่ยวโคบอลต์ สมรรถนะการเลือกเกิดสารผลิตภัณฑ์บนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่ไม่ขึ้นกับปริมาณของโคบอลต์ อย่างไรก็ตาม การเสื่อมสภาพจะขึ้นกับปริมาณของโคบอลต์ โดยสาเหตุหลักของการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาคือการเกิดโค้ก ซึ่งกำจัดได้โดยการเผาไหม้ในบรรยากาศออกซิเจน ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมที่สุดจากงานวิจัยนี้คือ 5Co-1Pt/HBEA

สาขาวิชาเคมี ลายมือชื่อนักศึกษา_____

ปีการศึกษา 2550 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา_____

SITTICHAI KULAWONG : PROPANE HYDROGENOLYSIS ON BIMETALLIC CATALYSTS CONTAINING PLATINUM ON ZEOLITE BETA SYNTHESIZED WITH RICE HUSK SILICA. THESIS ADVISOR : ASSOC. PROF. JATUPORN WITTAYAKUN, Ph.D. 104 PP.

ZEOLITE BETA/HYDROGENOLYSIS/PROPANE/MONOMETALLIC/ BIMETALLIC

Silica from rice husk was used for the synthesis of zeolite beta (BEA) by hydrothermal method. The BEA in proton form (HBEA) was employed as a support for mono- and bimetallic catalysts containing Pt and Co. The Pt metal loading was fixed at 1 wt% and that of Co was 5, 10 and 15 wt%. The HBEA and HBEA-supported catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier-transformed infrared spectroscopy (FTIR), nitrogen adsorption, transmission electron microscopy (TEM), and X-ray absorption. Results from XRD and FTIR indicated that the structure of HBEA did not change after impregnated with metal. However, with the increase of metal loading the HBEA crystallinity, surface area and pore volume decreased. Platinum nanocrystals (about 20 nm width) were observed in 1Pt/HBEA and in some bimetallic catalysts while cobalt seemed to form amorphous particles. The cobalt in the catalysts was in the form of Co^{2+} and it was surrounded by oxygen.

The HBEA-supported catalysts were tested for propane hydrogenolysis. The Pt/HBEA gave low propane conversion at 200 and 250°C (6.97 and 21.14%, respectively) and nearly complete conversion at 300, 350 and 400°C (98 - 99%). The

products from the reaction at 200 - 300°C were both methane and ethane while at 350 and 400°C was mainly methane. The propane conversion in Co/HBEA was not observed at 200 and 250°C and then increased with temperature. The maximum conversion at 400°C in all catalysts and the product was mainly methane. However, faster deactivation was observed with higher Co loading.

To confirm the improvement of bimetallic catalyst preparation, the performance of bimetallic 5Co-1Pt/HBEA catalyst was compared with a physically mixed catalyst 1Pt/HBEA and 5Co/HBEA. It was satisfactory that the previous catalyst had higher propane conversion and higher tolerance to deactivation. Further investigation over bimetallic catalysts showed that the propane conversion increased with the temperature and the maximum conversion at 300 and 325°C, lower than that in the monometallic cobalt catalysts. The selectivity did not depend on the amount of cobalt. However, the deactivation at high temperature increased with the amount of cobalt. The major cause of catalyst deactivation was coking which could be removed by combustion with oxygen. The best catalyst in this research was 5Co-1Pt/HBEA.

School of Chemistry Student's Signature_____

Academic Year 2007 Advisor's Signature_____