

สิรินุช ลอยหา : การสังเคราะห์ซีโอไลต์เบตาเป็นตัวรองรับสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาของโลหะบนปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของโทลูอีน และการประยุกต์ใช้เทคนิคการดูดกลืนรังสีเอกซ์แบบ in situ สำหรับวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา. อาจารย์ที่ปรึกษา : รศ. ดร. จตุพร วิทยาคณ, 126 หน้า

งานวิจัยนี้ได้สังเคราะห์ซีโอไลต์เบตาด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลโดยใช้สารตั้งต้นเป็นซิลิกาจากแกลบข้าว ซีโอไลต์เบตา (เบตา) ที่ได้สังเคราะห์ประกอบด้วยเจลที่มีอัตราส่วน Si/Al ตั้งแต่ 8 ถึง 20 จากนั้นวิเคราะห์โครงสร้างเบื้องต้นด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ พบว่าเบตาจากเจลที่มีอัตราส่วน Si/Al ตั้งแต่ 8 ถึง 20 เท่านั้น ที่แสดงเฟสบริสุทธิ์ของเบตา และพบว่าเบตาจากเจลที่มีอัตราส่วน Si/Al เท่ากับ 13 มีความเป็นผลึกสูงที่สุด จึงนำตัวอย่างดังกล่าวมาวิเคราะห์ลักษณะต่อด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด เครื่องวัดการกระจายตัวของขนาดอนุภาคด้วยเลเซอร์ และเครื่องวัดการดูดซับไนโตรเจน พบว่าขนาดอนุภาคของเบตาเท่ากับ 1.5 ไมโครเมตร มีพื้นที่ผิวเท่ากับ 670 ตารางเมตรต่อกรัม สำหรับข้อมูลทางโครงสร้างของตัวอย่างที่มีอัตราส่วน Si/Al ตั้งแต่ 50 ถึง 200 แสดงโครงสร้างผสมของเบตาและซีโอไลต์ ZSM-12 (MTW) และองค์ประกอบตัวหลังนี้ จะเพิ่มมากขึ้นเมื่อเพิ่มอัตราส่วน Si/Al

จากนั้นนำซีโอไลต์เบตาที่สังเคราะห์จากเจลที่มีอัตราส่วน Si/Al เท่ากับ 13 ในรูปโปรตอน (HBEA) ไปเป็นตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเดี่ยว และโลหะคู่ของแพลทินัมและแพลลาเดียมเพื่อทดสอบปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของโทลูอีน ตัวเร่งปฏิกิริยาประกอบด้วยแพลทินัมและแพลลาเดียม ที่มีอัตราส่วนร้อยละของโลหะโดยน้ำหนักเท่ากับ 3 โดยใช้วิธีการเตรียมแบบทำให้เอิบชุ่มได้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ 3Pt/HBEA 3Pd/HBEA และ 3Pt3Pd/HBEA จากนั้นนำไปวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ พบว่าโครงสร้างของเบตาไม่มีการเปลี่ยนแปลงหลังจากบรรจุโลหะ นอกจากนี้ ผลการทดลองของ  $\text{NH}_3$ -TPD แสดงให้เห็นว่าโลหะเข้าไปบรรจุแทนที่ตำแหน่งกรดของซีโอไลต์ เมื่อทำการเปรียบเทียบขนาดโลหะของแพลทินัมบน 3Pt/HBEA พบว่ามีขนาดเล็กกว่าแพลทินัมบน 3Pt3Pd/HBEA แสดงให้เห็นว่า แพลทินัมบน 3Pt3Pd/HBEA มีการกระจายตัวบนตัวรองรับได้ดีกว่า ผลการทดสอบประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของโทลูอีน พบว่าในสภาวะที่ใช้อุณหภูมิสำหรับปฏิกิริยาสูง ประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาของแพลทินัมในตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโลหะคู่จะเพิ่มขึ้น เมื่อมีแพลลาเดียมร่วมด้วย และอุณหภูมิที่เหมาะสมที่สุดสำหรับการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโลหะคู่ คือ 150 องศาเซลเซียส โดยสารผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทดลองมีเพียงเมทิลไซโคลเฮกเซนเท่านั้น นอกจากนี้ยังพบว่า ประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาไม่มีการเปลี่ยนแปลงในระหว่างทำการทดลอง 5 ชั่วโมง

จากนั้นทำการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเดี่ยว และโลหะคู่ ของแพลทินัมและนิกเกิล โดยใช้เบตาที่มีอัตราส่วน Si/Al เท่ากับ 13 ที่อยู่ในรูปของโปรตอนเป็นตัวรองรับ เพื่อใช้ศึกษาคุณลักษณะของการเกิดอันตรกิริยาระหว่างโลหะกับตัวรองรับที่เป็นซีโอไลต์ โดยใช้เทคนิคการดูดกลืนแสงเอกซเรย์แบบ in situ ซึ่งการทดลองประกอบด้วยสภาวะของการรีดักชัน การคายของโทลูอิน (toluene desorption) และปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของโทลูอิน สำหรับตัวอย่างประกอบด้วยนิกเกิลในปริมาณร้อยละ โดยน้ำหนักเท่ากับ 1 3 และ 5 ส่วนแพลทินัมใช้ปริมาณคงที่ที่ร้อยละ 0.5 การวัดการดูดกลืนแสงเอกซเรย์แบบ in situ ใช้สเปกโทรสโกปีของการดูดกลืนที่ใกล้ค่าเอจ (X-ray absorption near edge spectroscopy, XANES) เพื่อศึกษาการเปลี่ยนแปลงของนิกเกิลอะตอม พบว่า ณ สภาวะการวัดแบบปกติ โครงสร้างของนิกเกิลบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณโลหะมาก (5Ni/HBEA) เป็นแบบทรงแปดหน้า ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณโลหะน้อย จะเป็นแบบทรงสี่หน้า หรือ ทรงสี่เหลี่ยมแบนราบ และเมื่อทำการศึกษาโครงสร้างของโลหะนิกเกิลบนตัวเร่งปฏิกิริยาหลังจากการรีดักชัน พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณโลหะร้อยละ 1 ไม่สามารถรีดิวซ์ได้ ดังนั้นสรุปได้ว่า ความสามารถในการเกิดรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา ขึ้นอยู่กับปริมาณโลหะที่บรรจุ อุณหภูมิ และเวลาของการรีดักชัน

การศึกษาดัชนีเร่งปฏิกิริยาของ 5Ni/HBEA ในสภาวะการคายโทลูอิน พบว่านิกเกิลอะตอมบนตัวเร่งปฏิกิริยา ไม่เกิดอันตรกิริยากับคาร์บอนในโมเลกุลของโทลูอิน เนื่องจากไม่พบการเปลี่ยนแปลงในตำแหน่งก่อนเอจ (pre-edge) ของ XANES แสดงว่าโทลูอินเกิดอันตรกิริยากับตำแหน่งกรดของเบตา นอกจากนี้ยังพบว่ามีความเป็นไปได้ที่อะตอมของออกซิเจนจะเกิดการออกซิเดชันกับโทลูอิน เนื่องจากพบว่าหลังการเกิดการคายของโทลูอินทำให้เลขโคออดิเนชันของนิกเกิลลดลง และจากผลการทดสอบปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของโทลูอินบนตัวเร่งปฏิกิริยาของ 5Ni/HBEA พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการรีดักชันอย่างช้า ๆ ด้วยไฮโดรเจน เนื่องจากปรากฏฟิสิกที่เห็นตำแหน่งเอจของ Ni(0) แต่อย่างไรก็ตาม เนื่องจากข้อจำกัดของปริมาณผลิตภัณฑ์ที่น้อยมาก จึงไม่สามารถวิเคราะห์โครงสร้างของผลิตภัณฑ์ได้อย่างสมบูรณ์

สาขาวิชาเคมี

ปีการศึกษา 2551

ลายมือชื่อนักศึกษา \_\_\_\_\_

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา \_\_\_\_\_

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม \_\_\_\_\_

SIRINUCH LOIHA : SYNTHESIS OF ZEOLITE BETA AS A SUPPORT  
OF METAL SUPPORTED CATALYSTS FOR TOLUENE  
HYDROGEANTION AND APPLICATION OF IN SITU XAS ON  
CATALYSTS CHARACTERIZATION. THESIS ADVISOR : ASSOC.  
PROF. JATUPORN WITTAYAKUN, Ph.D. 126 PP.

ZEOLITE BETA/PALLADIUM/PLATINUM/NICKEL/TOLUENE  
HYDROGENATION/X-RAY ABSORPTION

Silica with 98% purity was prepared from rice husk by acid leaching and used as a silica source for the syntheses of zeolite beta (BEA) under hydrothermal conditions with gel Si/Al ratios from 8 to 200. Based on powder X-ray diffraction patterns, samples with gel Si/Al ratios of 8 - 20 contained only the pure phase of BEA and the highest relative crystallinity was observed in the BEA a with gel Si/Al ratio of 13. This sample was further characterized by scanning electron microscopy, particle size analyzer and N<sub>2</sub> adsorption analysis. The BEA particles were sphere shaped with the average particle size of 1.5 μm and a surface area of 670 m<sup>2</sup>/g. The samples with gel Si/Al ratios ranging from 50 to 200 showed mixed phases of BEA and ZSM-12 (MTW), and the latter phase was more dominant as the Si/Al ratio increased.

The BEA with the highest crystallinity from the synthesis gel Si/Al of 13 in proton form (HBEA) was used as a support for Pt and Pd catalysts which were tested for toluene hydrogenation in a fix-bed flow reactor. The catalyst with 3 wt% loading of each metal was prepared by co-impregnation on HBEA and denoted as 3Pt3Pd/HBEA. The XRD patterns of HBEA did not change after catalyst preparation

and ammonia temperature-programmed desorption indicated that the metal occupied strong acidic sites of the zeolite. By comparing to monometallic 3Pt/HBEA, the 3Pt3Pd/HBEA had smaller Pt particle size, calculated from Scherrer formula indicating a better dispersion on the support. The catalytic performance of the bimetallic catalyst at various temperatures indicated that the presence of Pd enhanced toluene hydrogenation of Pt catalyst at high temperature. The most suitable temperature for toluene hydrogenation on 3Pt3Pd/HBEA was 150°C where a complete toluene conversion was obtained with methylcyclohexane as the only product. The performance of the bimetallic catalyst was stable during the 5-hour test.

Furthermore, monometallic nickel (Ni) or bimetallic nickel-platinum (NiPt) supported on zeolite beta in proton form (HBEA), referred to as Ni/HBEA or NiPt/HBEA catalysts were characterized by the in situ XAS to monitor metal-support interaction and changes of the Ni during a reduction by hydrogen. The loadings of Ni in monometallic catalysts were 1, 3, and 5 wt%. The Ni loadings in the bimetallic catalysts were 1 and 5 whereas the Pt loading was fixed to 0.5 wt%. Data from X-ray absorption near edge spectroscopy (XANES) at Ni K-edge provided structural and electronic information of the metal. Measurements in ambient conditions indicated that the calcined catalysts contained Ni with 5 wt% loading had octahedral geometry but Ni in the catalyst with low loading had tetrahedral or square planar. After reduction the catalysts with 1 wt% Ni loading was not reducible and the reducibility increased with metal loading, temperature and time. With high metal loading, Ni possibly located outside the zeolite pores because large crystal sizes were detected from X-ray diffraction. With low metal loading, Ni could reside in both zeolite channels and on the surface.

The Ni/HBEA with 5 wt% metal loading was further studied with the in situ XAS cell during toluene desorption and toluene hydrogenation. In toluene adsorption on calcined 5Ni/HBEA, there was no Ni-C interaction because there was no change in Ni pre-edge. Thus, toluene adsorbed on HBEA acid sites. Moreover, toluene might be oxidized by oxygen from NiO because the coordination number of Ni decreased during the in situ XANES measurement. In toluene hydrogenation on calcined 5Ni/HBEA, the NiO was slowly reduced by hydrogen as indicated by an appearance of Ni(0) edge. Although some products were detected, the catalyst performance was not fully studied.

School of Chemistry

Academic Year 2008

Student's Signature\_\_\_\_\_

Advisor's Signature\_\_\_\_\_

Co-advisor's Signature\_\_\_\_\_