

Abstract

Selective hydrogenation of acetylenic compounds over a series of supported Pd catalysts has been studied in both gas-phase and liquid-phase. The effects of catalyst composition, preparation method, as well as the type of solvent used were extensively investigated. For the use of TiO_2 support, acetylene conversions were found to be merely dependent on Pd dispersion while ethylene selectivity appeared to be strongly affected by the presence of Ti^{3+} in the TiO_2 samples. For the use of SiO_2 support, palladium silicide was formed on the sol-gel derived SiO_2 supported Pd catalysts when they were prepared by ion-exchange method using $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ as a palladium precursor. The Pd/ SiO_2 catalysts with Pd silicide formation were found to exhibit superior performance than commercial SiO_2 supported ones in liquid-phase semihydrogenation of phenylacetylene. From XPS results, the binding energy of Pd 3d of palladium silicide on the Pd/ SiO_2 catalyst shifted toward larger binding energy, indicating that Pd is electron deficient. This could probably result in an inhibition of a product styrene on the Pd surface. Liquid phase hydrogenation of cyclohexene under mild conditions on Pd/ SiO_2 in different organic solvents (benzene, heptanol, and NMP), under pressurized carbon dioxide, and under solvent less condition were also investigated and compared. Hydrogenation rates were much higher when the reactions were performed under high pressure CO_2 or under solvent less condition. The use of high pressure CO_2 can probably enhance H_2 solubility in the substrate resulting in a higher hydrogenation activity. However, metal sintering and leaching in the presence of high pressure CO_2 were comparable to those in organic solvents.

Keywords selective acetylene hydrogenation, phenylacetylene hydrogenation, cyclohexene hydrogenation, supported Pd catalyst, Pd/ TiO_2 , Pd/ SiO_2

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันแบบเลือกเกิดของสารอัลไคนเป็นอัลคีนโดยตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนตัวรองรับต่างๆในวัฏภาคของเหลวและวัฏภาคแก๊ส โดยเน้นถึงปัจจัยต่างๆที่มีผลต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเช่นองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา วิธีการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาและชนิดของตัวทำละลายที่ใช้ในวัฏภาคของเหลว เป็นต้น ในการใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นตัวรองรับพบว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของอะเซทิลีนในวัฏภาคแก๊สขึ้นอยู่กับปริมาณของโลหะแพลเลเดียม ในขณะที่การเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ(เอทิลีน)ขึ้นอยู่กับปริมาณ Ti^{3+} ที่อยู่บนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ ส่วนการใช้ซิลิกาเป็นตัวรองรับพบว่าเกิดสารประกอบแพลเลเดียมซิลิไซด์ขึ้นถ้าเตรียมซิลิกาโดยวิธีโซล-เจลและใช้วิธีการแลกเปลี่ยนไอออนในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ $Pd(NH_3)_4Cl_2$ เป็นสารตั้งต้น อย่างไรก็ตามตัวเร่งปฏิกิริยาที่เกิดสารประกอบดังกล่าวให้ประสิทธิภาพดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมที่เตรียมบนซิลิกาเกรดการค้าในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันแบบเลือกเกิดของฟินิลอะเซทิลีนเป็นสไตรีนในวัฏภาคของเหลว จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคเอ็กซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโกปี พบว่าค่าพลังงานของ $Pd\ 3d$ ในแพลเลเดียมซิลิไซด์มีค่ามากกว่าปกติแสดงถึงการขาดอิเล็กตรอน ซึ่งอาจส่งผลให้สมบัติทางไฟฟ้าของพื้นผิวของแพลเลเดียมเปลี่ยนแปลงไปทำให้การดูดซับของสไตรีนลดลงส่งผลให้เกิดผลิตภัณฑ์ที่ต้องการมากขึ้น ในการเปรียบเทียบผลของตัวทำละลายอินทรีย์ต่างๆ อาทิ เบนซีน เฮกซานอล และ นอร์มัลไพโรไลโดน กับการใช้คาร์บอนไดออกไซด์วิกฤตยิ่งยวดแทนตัวทำละลาย ในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของไซโคลเฮกซีนในวัฏภาคของเหลว พบว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงขึ้นเมื่อใช้คาร์บอนไดออกไซด์วิกฤตยิ่งยวดเนื่องจากแก๊สไฮโดรเจนสามารถละลายได้ดีในคาร์บอนไดออกไซด์วิกฤตยิ่งยวดมากกว่าในตัวทำละลายอินทรีย์ อย่างไรก็ตามพบการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมเช่นการขึ้นเทอริงและการถูกชะล้างของโลหะแพลเลเดียมในปริมาณที่ใกล้เคียงกัน

คำสำคัญ ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน อะเซทิลีน ฟินิลอะเซทิลีน ไซโคลเฮกซีน ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม
ไทเทเนียมไดออกไซด์ ซิลิกา