

## 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  $\text{TiO}_2$  support, acetylene conversions were found to be merely dependent on Pd dispersion while ethylene selectivity appeared to be strongly affected by the presence of  $\text{Ti}^{3+}$  in the  $\text{TiO}_2$  samples. For the use of  $\text{SiO}_2$  support, palladium silicide was formed on the sol-gel derived  $\text{SiO}_2$  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/ $\text{SiO}_2$  catalysts with Pd silicide formation were found to exhibit superior performance than commercial  $\text{SiO}_2$  supported ones in liquid-phase semihydrogenation of phenylacetylene. From XPS results, the binding energy of Pd 3d of palladium silicide on the Pd/ $\text{SiO}_2$  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/ $\text{SiO}_2$  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  $\text{CO}_2$  or under solvent less condition. The use of high pressure  $\text{CO}_2$  can probably enhance  $\text{H}_2$  solubility in the substrate resulting in a higher hydrogenation activity. However, metal sintering and leaching in the presence of high pressure  $\text{CO}_2$  were comparable to those in organic solvents.

**Keywords** selective acetylene hydrogenation, phenylacetylene hydrogenation, cyclohexene hydrogenation, supported Pd catalyst, Pd/ $\text{TiO}_2$ , Pd/ $\text{SiO}_2$

## บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรเจนเข็นแบบเลือกเกิดของสารอัลไคน์เป็นอัลคินโดยตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนตัวรองรับต่างๆในวัสดุภาคของเหลวและวัสดุภาคแก๊ส โดยเน้นถึงปัจจัยต่างๆที่มีผลต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา เช่นองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา วิธีการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาและชนิดของตัวทำละลายที่ใช้ในวัสดุภาคของเหลว เป็นต้น ในการใช้ไฮเทนเนียมไดออกไซด์เป็นตัวรองรับพบว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาในปฏิกิริยาไฮโดรเจนของอะเซทิกเลนในวัสดุภาคแก๊สขึ้นอยู่กับการกระจายตัวของโลหะแพลเลเดียม ในขณะที่การเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ(อะทิลิน)ขึ้นอยู่กับปริมาณ  $Ti^{3+}$  ที่อยู่บนตัวรองรับハイเทนเนียมไดออกไซด์ ส่วนการใช้ชิลิกาเป็นตัวรองรับพบว่าเกิดสารประกอบแพลเลเดียมชิลิไซด์ขึ้นถ้าเตรียมชิลิกาโดยวิธีโซล-เจลและใช้วิธีการแลกเปลี่ยนไอออนในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้  $Pd(NH_3)_4Cl_2$  เป็นสารตั้งต้น อย่างไรก็ตามตัวเร่งปฏิกิริยาที่เกิดสารประกอบดังกล่าวให้ประสิทธิภาพดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมที่เตรียมบนชิลิกาเกรด การค้านปฏิกิริยาไฮโดรเจนเข็นแบบเลือกเกิดของพินิโลอะเซทิกเลนเป็นสไตรินในวัสดุภาคของเหลว จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคเอกซเรย์ไฟฟ้าอิเลคตรอนสเปกโตรสโคปี พบว่าค่าพลังงานของ  $Pd 3d$  ในแพลเลเดียมชิลิไซด์มีค่ามากกว่าปกติแสดงถึงการขาดอิเลคตรอน ซึ่งอาจส่งผลให้สมบัติทางไฟฟ้าของพื้นผิวของแพลเลเดียมเปลี่ยนแปลงไปทำให้การดูดซับของสไตรินลดลงส่งผลให้เกิดผลิตภัณฑ์ที่ต้องการมากขึ้น ในการเปรียบเทียบผลของตัวทำละลายอินทรีย์ต่างๆอาทิ เบนซิน เอปทานอล และ นอร์มัลไพรอลิโคน กับการใช้คาร์บอนไดออกไซด์วิกฤติยิ่งขาดแทนตัวทำละลาย ในปฏิกิริยาไฮโดรเจนของไฮคลอเรตเข็นในวัสดุภาคของเหลว พบว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงขึ้นเมื่อใช้คาร์บอนไดออกไซด์วิกฤติยิ่งยวดเนื่องมากจากแก๊สไฮคลอเรตสามารถละลายได้ดีในคาร์บอนไดออกไซด์วิกฤติยิ่งขาดมากกว่าในตัวทำละลายอินทรีย์อย่างไรก็ตามพบการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมเช่นการซินเทอริงและการถูกชะล้างของโลหะแพลเลเดียมในปริมาณที่ใกล้เคียงกัน

คำสำคัญ      ปฏิกิริยาไฮโดรเจน   อะเซทิกเลน   พินิโลอะเซทิกเลน   ไฮคลอเรตเข็น   ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม   ไฮเทนเนียมไดออกไซด์   ชิลิกา