

Abstract

Project Code: RMU5380022

Project Title: Development of catalysts for selective hydrogenation of unsaturated hydrocarbons in three-phase catalytic system

Investigator: Associate Professor Joongjai Panpranot

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering,
Chulalongkorn University

Email Address: joongjai.p@chula.ac.th

Selective hydrogenation of various acetylenic compounds such as phenylacetylene, 1-heptyne, and 3-hexyn-1-ol has been studied in a three-phase catalytic system using monometallic Pd and bimetallic Pd–Au catalysts. In the presence of alloying effect in the Au/Pd/TiO₂, the Au species acted as an electronic promoter for Pd, which greatly promoted the second step hydrogenation of 1-heptene to heptane, hence lower alkene selectivity was obtained. The degree and particle size of Pd–Au alloy were found to depend on many factors such as the preparation method, the metal loading sequence, and the morphology and crystallite size of the TiO₂ used as catalyst support. For instance, Au–Pd alloy particles on the flame spray pyrolysis (FSP)-derived AuPd/TiO₂ were more uniform and smaller than those obtained by either deposition-precipitation (DP) or impregnation (IMP) methods. Both Au and Pd species (Au–Pd alloy particles) were presented on the surface of FSP-made catalysts. Smaller Pd/PdO particles with some pore blockages and formation of new pore structure of the TiO₂ were seen on the catalysts prepared by DP and IMP. The rate of the liquid-phase hydrogenation of alkynes depended on the Pd dispersion and the location of Pd particles. However, the alkene selectivity greatly modified by the presence of Au-Pd alloy and the strong metal-support interaction effect.

Keywords selective hydrogenation; Pd-Au catalyst; unsaturated hydrocarbons

บทคัดย่อ

ศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันแบบเลือกเกิดของสารประกอบอะเซทิลีนเช่น ฟินิลอะเซทิลีน 1-เฮปไทน์ 3-เฮกไซน์-1-ออล ในระบบการเร่งปฏิกิริยาแบบสามวัฏภาคโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเดี่ยว แพลเลเดียมและโลหะคู่แพลเลเดียม-ทอง พบว่าเมื่อเกิดอัลลอยของโลหะผสมแพลเลเดียม-ทอง ในตัวเร่งปฏิกิริยา Au/Pd/TiO_2 ทองจะส่งผ่านอิเล็กตรอนไปให้แพลเลเดียมซึ่งส่งผลต่อการเร่งปฏิกิริยาของ 1-เฮปไทน์เป็น 1-เฮปเทน ทำให้ค่าการเลือกเกิดของอัลคีนลดลง อัตราส่วนการเกิดอัลลอยของโลหะผสมแพลเลเดียม-ทองและขนาดของอัลลอยขึ้นกับหลายปัจจัยเช่นวิธีการสังเคราะห์ ลำดับชั้นการใส่โลหะแพลเลเดียมและทองบนตัวรองรับ สัณฐานและขนาดของตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ใช้เป็นตัวรองรับ ตัวอย่างเช่น อนุภาคอัลลอยแพลเลเดียม-ทอง ที่ได้จากวิธีเฟลมสเปรย์ไพโรไลซิสมีขนาดเล็กและมีการกระจายตัวที่ดีกว่าอนุภาคที่ได้จากวิธีการพอกพูน-ตกตะกอนร่วม และวิธีการเคลือบฝังแบบเปียก โดยในตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยวิธีเฟลมสเปรย์ไพโรไลซิสในขั้นตอนเดียว จะปรากฏทั้งแพลเลเดียมและทองบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยวิธีการพอกพูน-ตกตะกอนร่วมและวิธีการเคลือบฝังแบบเปียก ปรากฏอนุภาคขนาดเล็กของแพลเลเดียมและมีการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างรูพรุนเนื่องจากมีอนุภาคโลหะอุดตันรูพรุนของตัวรองรับ อัตราการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันขึ้นกับการกระจายตัวและตำแหน่งของโลหะแพลเลเดียม เป็นหลัก ในขณะที่การเลือกเกิดเป็นอัลคีนนั้นจะเกิดการเปลี่ยนแปลงเนื่องจากผลทางด้านอิเล็กตรอนิกจากการเกิดอัลลอยของโลหะผสมทอง-แพลเลเดียมและ/หรือการเกิดอันตรกิริยาที่แข็งแรงระหว่างโลหะและตัวรองรับ

คำสำคัญ ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม-ทอง ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน ไฮโดรคาร์บอนไม่อิ่มตัว