

51404203 : MAJOR : CHEMICAL ENGINEERING

KEY WORDS: FLAME SPRAY PYROLYSIS/Pt-Sn/Al₂O₃/DEHYDROGENATION/PROPANE

SUKANYA PISDUANGDAW : ONE-STEP SYNTHESIS OF ALUMINA SUPPORTED BI- AND TRI-METALLIC CATALYST BY FLAME SPRAY PYROLYSIS AND THEIR CATALYTIC BEHAVIOR IN DEHYDROGENATION OF PROPANE THESIS ADVISORS : ASST.PROFS. OKORN MEKASUWANDUMRONG, D.Eng., AND KAJORNSAK FAUNGNAWAKIJ, D.Eng. 117 pp.

In this work, nanocrystalline Pt/Al₂O₃, Pt-Sn/Al₂O₃ and Pt-Sn-M/Al₂O₃ (M = K and Zn) catalysts have been prepared by one-step flame spray pyrolysis (FSP). Obtained powder was characterized using X-ray diffraction (XRD), N₂-physisorption, CO-chemisorption, transmission electron microscopy (TEM), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Dehydrogenation of propane was performed as the model reaction.

The Pt-Sn/Al₂O₃ catalysts with 0.3 wt% Pt and 0.5-1.5 wt% Sn loading were prepared by one-step flame spray pyrolysis (FSP). Unlike the catalysts prepared by conventional impregnation method, the FSP-derived catalysts were composed of single-crystalline γ -alumina particles with the as-prepared primary particle size of 10-18 nm and contained only large pores. The FSP catalysts exhibited superior catalytic activity and better stability than the ones made by impregnation in the dehydrogenation of propane, while they did not alter the selectivity to propylene (in all cases, propylene selectivity \approx 96 %). The presence of large pores in the flame-made catalysts not only facilitated diffusion of the reactants and products but could also lessen the amount of carbon deposited during reactions. As revealed by CO chemisorption, TEM, and XPS, the metal particles appeared to be partially covered by the alumina matrix (Al-O) due to the simultaneous formation of particles during FSP synthesis. Such phenomena result in the formation of active Pt-Sn ensembles for propane dehydrogenation as shown by higher turnover frequencies (TOFs).

Addition of Zn or K as a promoter of Pt-Sn/Al₂O₃ has been done by adding the promoter precursor in FSP process or impregnation of promoter precursor solution on FSP-made Pt-Sn/Al₂O₃ catalyst. Addition of Zn or K together with Pt, Sn and Al in flame process resulted on the formation of large metal cluster comparing with the un-promoted one as revealed from TEM and CO-chemisorption results. XPS result reveals that addition of third element shifted the binding energy of Sn (1 eV), which suggested the decreasing on the formation of Pt-Sn alloy. Decreasing of catalytic activity and propene selectivity had been observed after addition of third element by both methods. This would be due to the formation of large metal cluster and decrease of Pt-Sn alloy formation.

Department of Chemical Engineering Graduate School, Silpakorn University Academic Year 2009

Student's signature.....

Thesis Advisors' signature 1. 2.

51404203 : สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี

คำสำคัญ : เฟลทอสเปรย์ไฟโรไลซิส/Pt-Sn/Al₂O₃/ไฮโดรจีเนชัน/โพรเพน

ผู้ศึกษา พิศดวงดาว : การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาไป และ ไตรเมทาลิกบนตัวรองรับอะลูมินาในขั้นตอนเดียวโดยวิธีเฟลทอสเปรย์ ไฟโรไลซิส และพฤติกรรมเร่งปฏิกิริยาในดีไฮโดรจีเนชันของโพรเพน. อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ : ผศ.ดร.โอกร เมฆาสุวรรณดำรง และ ดร.ขจรศักดิ์ เพ็ญนวกิจ. 117 หน้า.

ในงานนี้ ผลึกขนาดนาโนของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/Al₂O₃, Pt-Sn/Al₂O₃ และ Pt-Sn-M/Al₂O₃ (M = K and Zn) ถูกเตรียมขึ้นจากวิธีเฟลทอสเปรย์ไฟโรไลซิส ผงที่ได้รับถูกวิเคราะห์โดยใช้ เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคชัน (XRD), การดูดซับทางกายภาพด้วยไนโตรเจน, การดูดซับของคาร์บอนมอนนอกไซด์, กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน (TEM) และ เอ็กซเรย์ ไฟโตอิเล็กตรอนสเปกโตรสโคปี (XPS) ดีไฮโดรจีเนชันของโพรเพนถูกใช้เป็นปฏิกิริยาทดสอบ ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Sn/Al₂O₃ ที่มีแพลทินัม 0.3 wt% และ ดีบุก 0.5-1.5 wt% ถูกเตรียมด้วยวิธีเฟลทอสเปรย์ไฟโรไลซิสในขั้นตอนเดียว ไม่เหมือนกับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการเคลือบฝัง ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากเฟลทอสเปรย์ไฟโรไลซิสประกอบไปด้วยผลึกเดี่ยวของแกมมาอะลูมินาที่มีขนาดประมาณ 10-18 นาโนเมตร และมีรูพรุนขนาดใหญ่ ตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งเตรียมจากวิธีเฟลทอสเปรย์ไฟโรไลซิสแสดงความว่องไวและความเสถียรมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากวิธีเคลือบฝังในปฏิกิริยาดีไฮโดรจีเนชันของโพรเพน ในขณะที่ให้ผลการเลือกเกิดประมาณ 96% การมีอยู่ของรูพรุนขนาดใหญ่ในตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากเฟลทอสเปรย์ไฟโรไลซิสไม่เพียงแต่ทำให้เกิดการแพร่ของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์แพร่ได้สะดวก แต่ยังทำให้ได้กัลดลงระหว่างการเกิดปฏิกิริยาอีกด้วย ผลของการดูดซับของคาร์บอนมอนนอกไซด์, กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน (TEM), และ X-ray ไฟโตอิเล็กตรอนสเปกโตรสโคปี (XPS) แสดงให้เห็นว่าอนุภาคของโลหะถูกปกคลุมด้วยเมตริกของอะลูมินาเนื่องมาจากการก่อรูปแบบของอนุภาคระหว่างการสังเคราะห์ด้วยเฟลทอสเปรย์ไฟโรไลซิส อย่างไรก็ตามผลของการสร้าง Pt-Sn ensembles สำหรับปฏิกิริยาดีไฮโดรจีเนชันของโพรเพนแสดงค่า turnover frequencies (TOFs) ที่สูง การเติมสังกะสี และโพแทสเซียมเป็นตัวส่งเสริมของ Pt-Sn/Al₂O₃ ทำให้สำเร็จโดยการเติมสารประกอบตัวส่งเสริมในกระบวนการเฟลทอสเปรย์ไฟโรไลซิส หรือการเคลือบฝังของสารละลายสารประกอบตัวส่งเสริมบนตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Sn/Al₂O₃ ซึ่งเตรียมจากวิธีเฟลทอสเปรย์ไฟโรไลซิส การเติมสังกะสี หรือโพแทสเซียมพร้อมกับแพลทินัม ดีบุก และ อะลูมินัมในกระบวนการเฟลทอสเปรย์ไฟโรไลซิส ผลต่อการเกิด cluster โลหะขนาดใหญ่ เมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีตัวส่งเสริมแสดงให้เห็นในผลของ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน(TEM) และการดูดซับของคาร์บอนมอนนอกไซด์, ผลของเอ็กซเรย์ ไฟโตอิเล็กตรอนสเปกโตรสโคปี (XPS) แสดงให้เห็นว่าการเติมธาตุตัวที่สามลงไปที่ทำให้ binding energy ของดีบุกเลื่อนไป 1 eV ซึ่งชี้ให้เห็นถึงการลดลงของ Pt-Sn alloy การลดลงของความว่องไวของการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และการเลือกเกิดของโพรเพน ถูกแสดงให้เห็นหลังจากการเติมธาตุตัวที่สามโดยทั้งสองวิธี การลดลงนี้อาจเนื่องมาจากการเกิด cluster โลหะที่มีขนาดใหญ่ และการลดลงของการเกิด Pt-Sn alloy

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

ปีการศึกษา 2552

ลายมือชื่อผู้ศึกษา.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ 1. 2.

ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to express our greatest gratitude and appreciation to my advisor, Assistant Professor Dr. Okorn Mekasuwandumrong and Dr. Kajornsak Faugnawakij for his invaluable guidance, providing value suggestions and his kind supervision throughout this study.

In particular, I also appreciate for their kind cooperation to Assistant Professor Dr. Worapon Kiatkittipong who has been the chairman of the committee, Assistant Professor Dr. Joongjai Panpranot and Assistant Professor Dr. Phimchanok Jaturapiree who has been member of the committee.

Special thanks for useful help to my family, Miss Naphaphan Kunthakudee and Miss Nutchar Anurak who always provide the encouragement.

Finally, I thank the Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineer and Industrial Technology, Silpakorn University (2009) and the Center of Excellence on Catalysis and Catalytic Reaction Engineering, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineer, Chulalongkorn University for their assistance.