

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ทุนวิจัย

กองทุนรัชดาภิเษกสมโภช

รายงานผลการวิจัย

ไอโซเมอไรเซชันของเฮกเซนเร่งปฏิกิริยาด้วยโลหะบนตัวรองรับมอร์ดไนต์

Isomerization of Hexane Catalyzed by Metals on Mordenite Support

โดย

วิมลรัตน์ ตระการพฤษ์

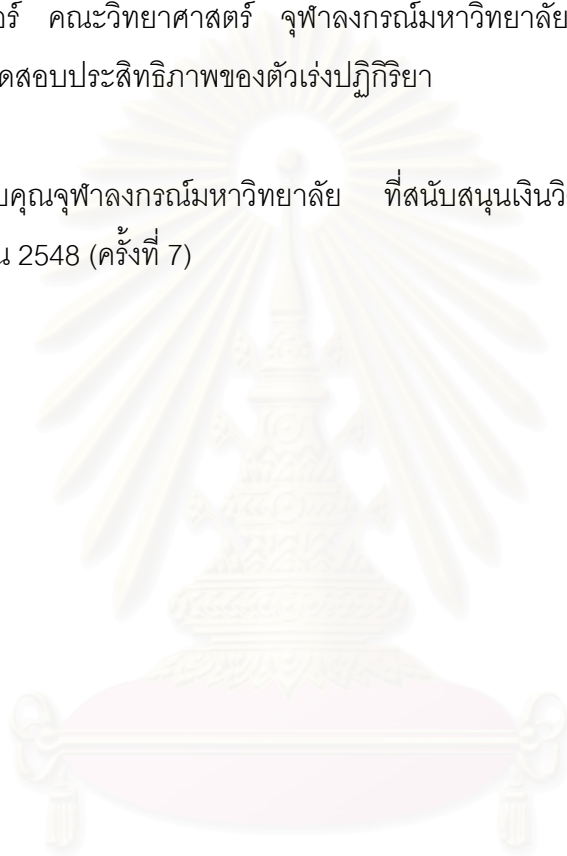
พฤษภาคม พ.ศ. 2551

สถาบันวิจัยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบคุณ นายพิสิษฐ์ จันทรสวรรณ นางสาวศรินภา อานามนารถ นิสิตปริญญาโท และนางสาวรวงคณา กันจันะ นิสิตปริญญาเอก หลักสูตรปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ทำการทดลองเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาและทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

ผู้วิจัยขอขอบคุณจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่สนับสนุนเงินวิจัย กองทุนรัชดาภิเษกสมโภช ปีงบประมาณ 2548 (ครั้งที่ 7)



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ชื่อโครงการวิจัย ไอโซเมอไรเซชันของเฮกเซนเร่งปฏิกิริยาด้วยโลหะบนตัวรองรับมอร์ดีไนต์
ชื่อผู้วิจัย รองศาสตราจารย์ ดร. วิมลรัตน์ ตระการพุกฤษ
เดือนและปีที่ทำวิจัยเสร็จ พฤษภาคม 2551

บทคัดย่อ

ในงานวิจัยนี้ ได้สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแทรนซิชัน Pt หรือ Pd ร่วมกับ Ga หรือ Zn บนตัวรองรับมอร์ดีไนต์ ที่ได้ทำการปรับสภาพความเป็นกรดให้ลดลง ด้วยการใส่ K วิธีการใส่โลหะชนิดต่างๆ ใช้วิธีที่ต่างกัน 2 วิธี ทำการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค XRD (X-ray diffraction), IR (infrared spectroscopy), ICP-AES (Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry), BET (Brunauer –Emmett-Teller method) และ Temperature programmed desorption (TPD) ทดสอบประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปของนอร์มัลเฮกเซน โดยศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อปฏิกิริยา ได้แก่ อุณหภูมิ เวลา อัตราเร็วการป้อนสารตั้งต้น Time on stream ปริมาณโลหะ และวิธีการใส่โลหะ ตรวจสอบสารตั้งต้นที่เหลือและผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิค GC และ GC/MS หาปริมาณโค้กที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิค Thermogravimetric analysis (TGA) ผลการเปรียบเทียบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา สรุปได้ว่า ชนิดและปริมาณโลหะที่ใส่มีผลต่อ %conversion และสัดส่วนผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นมีหลายแบบ โดยเกิด ปฏิกิริยา isomerization เป็นส่วนใหญ่ และ BTX (อะโรแมติก) ในปริมาณที่น้อย การปรับสภาพความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการเติม K มีผลต่อปฏิกิริยา ในงานวิจัยนี้ ได้ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาผสม โดยเฉพาะสารที่มี Ga เป็นองค์ประกอบ พบว่าสามารถเพิ่ม BTX ให้สูงขึ้นได้ จากการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาผสมระหว่าง ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5%Pt/2.0%Ga/3%K/MOR กับ Ga-MCM41 สามารถทำให้ปริมาณ BTX เพิ่มขึ้นมาก

Project Title Isomerization of Hexane Catalyzed by Metal on Mordenite Support

Name of the Investigator Associate Professor Dr. Wimonrat Trakarnpruk

Year May 2008

Abstract

In this research, the catalysts of transition metal, Pt or Pd together with Ga or Zn on mordenite which has been reduced its acidity as support were synthesized, using different metals and with two different metal loading methods. They were characterized by several techniques: XRD (X-ray diffraction), IR (infrared spectroscopy), ICP-AES (Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry), BET (Brunauer–Emmett-Teller method) and temperature programmed desorption (TPD). The catalysts were used for the conversion of n-hexane. Parameters influencing the reaction were investigated: temperature, time, feeding rate, time on stream, %metal and metal loading method. The remaining hexane and products were detected and quantified by GC and GC/MS. %Coke was determined by Thermogravimetric analysis (TGA). The results of the comparison of catalyst activity show that %conversion and products depends on type and amount of metal loaded. Many reactions occurred with isomerization as the main reaction with small amount of BTX (aromatic product). The reaction was affected by modification of acidity of the catalysts by adding K. In this work, the catalyst admixture especially with compound containing Ga was tested the activity. The results on the 0.5%Pt/2.0%Ga/3%K/MOR mixed with Ga-MCM41 can increase BTX amount.

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	ii
บทคัดย่อภาษาไทย	iii
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	iv
สารบัญ	v
รายการตารางประกอบ	vi
รายการภาพประกอบ	vii
1. บทนำ	1
2. การวิจัยที่เกี่ยวข้อง	2
3. วัตถุประสงค์ของการวิจัย	5
4. วิธีการศึกษา	5
4.1 สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับมอร์ดีไนต์	7
4.2 สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา Ga/Al ₂ O ₃	10
4.3 เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาผสม	11
4.4 การตรวจพิสูจน์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับมอร์ดีไนต์	11
4.5 ประกอบสร้างรีแอกเตอร์	12
4.6 การเตรียมสารตัวอย่างเพื่อทดสอบประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยา	12
4.7 การทดสอบประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยา	12
4.8 วิเคราะห์ coke ที่เกิดบนตัวเร่งปฏิกิริยา	14
4.9 Regeneration ของตัวเร่งปฏิกิริยา	14
5. ผลการวิจัย	14
5.1 การสังเคราะห์และการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับมอร์ดีไนต์	14
5.2 ผลของการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับมอร์ดีไนต์	18
5.3 ความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยาและการเกิดโค้ก	32

5.4 Regeneration ของตัวเร่งปฏิกิริยา	33
5.5 ผลของการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาผสม	35
6. ข้อสรุป	36
บรรณานุกรม	38



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รายการตารางประกอบ

ตารางที่		หน้า
1	สัญลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียม	8
2	%Selectivity ต่อผลิตภัณฑ์	13
3	พื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา	17
4	ผลของชนิดของโลหะ Pt หรือ Pd	19
5	ผลของวิธีใส่โลหะ Pt แบบ IWI และ IE	21
6	ผลของการใส่ Ga ต่อ conversion ของเฮกเซนและผลิตภัณฑ์	22
7	ผลของอุณหภูมิต่อ conversion ของเฮกเซนและผลิตภัณฑ์	23
8	ผลของ time on stream ต่อ conversion ของเฮกเซนและผลิตภัณฑ์	24
9	ผลของอัตราเร็วของแก๊สพา ต่อ conversion ของเฮกเซนและผลิตภัณฑ์	25
10	ผลของปริมาณโลหะ Pt, Ga ต่อ conversion ของเฮกเซนและผลิตภัณฑ์	27
11	ผลของชนิดโลหะ Pt, Pd ต่อ conversion ของเฮกเซนและผลิตภัณฑ์	28
12	ผลของการใส่โลหะ Ga หรือ Zn (1%)	29
13	ผลของการใส่โลหะ Ga หรือ Zn (2%)	29
14	ผลของวิธีการใส่ K	31
15	ความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยา	32
16	ผลของการ regenerate ตัวเร่งปฏิกิริยา	34
17	ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาผสม 0.5%Pt/2.0%Ga/5%K/MOR +Ga/Al ₂ O ₃	35
18	ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาผสม 0.5%Pt/2.0%Ga/5%K/MOR + MCM-41 และ Ga-MCM-41	36

รายการภาพประกอบ

รูปที่		หน้า
1	ภาพอุปกรณ์ สำหรับทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา	12
2	X-ray diffraction (XRD) patterns	15
3	สเปกตรัม FTIR	16
4	ผลของชนิดของโลหะ Pt หรือ Pd ต่อ conversion ของเฮกเซนและผลิตภัณฑ์	19
5	ผลของวิธีใส่โลหะ Ptแบบ IWI และ IE ต่อ conversion ของเฮกเซนและผลิตภัณฑ์	21
6	ผลของการใส่ Ga ต่อ conversion ของเฮกเซนและผลิตภัณฑ์	22
7	ผลของอุณหภูมิ ต่อ conversion ของเฮกเซนและผลิตภัณฑ์	23
8	ผลของ time on stream	25
9	ผลของอัตราเร็วของแก๊สพา	26
10	ผลของปริมาณโลหะ Pt, Ga ต่อ conversion ของเฮกเซนและผลิตภัณฑ์	27
11	ผลของชนิดโลหะ Pt, Pd ต่อ conversion ของเฮกเซนและผลิตภัณฑ์	28
12	ผลของการใส่โลหะ Ga หรือ Zn (1%)	29
13	ผลของการใส่โลหะ Ga หรือ Zn (2%)	29
14	ผลของวิธีการใส่ K	31
15	ความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังจาก 8 ชั่วโมง	33
16	ผลของการ regenerate ตัวเร่งปฏิกิริยา	34

1. บทนำ

ปัจจุบัน ประเทศไทยประสบปัญหาพลังงานเชื้อเพลิง ที่ต้องนำเข้าจากต่างประเทศด้วยมูลค่าที่สูงมาก โดยเฉพาะสำหรับใช้ในยานพาหนะ แม้ว่าจะมีแหล่งแก๊สธรรมชาติในประเทศ แต่ การนำมาใช้ประโยชน์ยังอยู่ในวงจำกัด ดังนั้น หากสามารถเปลี่ยนให้เป็นรูปอื่นที่มีมูลค่ามากขึ้น จะเป็นประโยชน์ต่อประเทศอย่างมาก แก๊สธรรมชาติประกอบด้วยแอลเคนชนิดเบา ได้แก่ มีเทน อีเทน โพรเพน บิวเทน การวิจัยเพื่ออัพเกรดแอลเคนเหล่านี้เป็นไฮโดรคาร์บอนที่มีมูลค่ามากขึ้นจึงนับว่ามีความสำคัญต่อการพัฒนาประเทศ

ปฏิกิริยาอะโรมาไทเซชัน (aromatization) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม สามารถเปลี่ยนรูปสารประกอบแอลเคน เช่น อีเทน บิวเทน หรือ แนพทาซีนิดเบา (light naphtha) เช่น เฮกเซน เฮพเทน ไปเป็นอะโรแมติกไฮโดรคาร์บอน เช่น เบนซีน ทอลูอิน และไซลีน หรือที่เรียกว่า BTX (Benzene, Toluene, Xylene) ซึ่งเพิ่มค่าออกเทนของน้ำมันเชื้อเพลิง และเปลี่ยนรูปสารประกอบแอลเคนเป็นสารอื่นที่ใช้เป็นสารตั้งต้นในอุตสาหกรรมปิโตรเคมี¹ กล่าวคือ เบนซีนใช้ในการผลิตพอลิสไตรีน ทอลูอินใช้ในการผลิตพอลิยูรีเทน พาราไซลีนใช้ในการเตรียมพอลิเอทิลีน เทเรพทาเลต โดยทั่วไป แนพทาซีนิดหนัก (heavy naphtha) สามารถถูกเปลี่ยนเป็นอะโรแมติกไฮโดรคาร์บอนได้โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลทินัมบนตัวรองรับอลูมินา แต่สำหรับแอลเคนพบว่าไม่สามารถใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทนี้ได้² มีรายงานการวิจัยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ ที่มีโลหะแทรนซิชันอยู่บนตัวรองรับชนิดต่างๆ เช่น ซีโอไลต์ ซิลิกา อลูมินา คาร์บอน เป็นต้น³ จากการศึกษาค้นคว้างานวิจัยที่เคยมีรายงานไว้ พบว่า การทำปฏิกิริยาอะโรมาไทเซชันของแอลเคน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา แบ่งได้เป็นสองประเภท ประเภทแรกคือ ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทไบฟังก์ชันนัล (bifunctional, acid-metal catalyst) โดยตัวเร่งปฏิกิริยาประกอบด้วยโลหะติดอยู่บนตัวรองรับที่มีความเป็นกรด โลหะทำหน้าที่ dehydrogenation ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทที่สอง คือประเภทโมโนฟังก์ชันนัล (monofunctional, only-metal catalyst) ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ประกอบด้วยโลหะ โดยตัวรองรับไม่มีความเป็นกรด เนื่องจากกลไกปฏิกิริยาประกอบด้วยขั้นตอนการเปลี่ยนรูปแอลเคนให้มีพันธะคู่ตามด้วยการจัดตัวใหม่ให้เป็นวงอะโรแมติก ซึ่งมักเกิดขึ้นผ่านตัวกลางคาร์โบแคทไอออนที่ตำแหน่งเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้น การปรับบทบาทหรือหน้าที่ของโลหะและตัวรองรับให้พอเหมาะหรือสมดุลกัน มีความสำคัญอย่างยิ่งในการได้ผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ นั่นคือมีความเลือกจำเพาะสูง⁴

2. การวิจัยที่เกี่ยวข้อง

มีรายงานวิจัยหลายฉบับที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 ในการเปลี่ยนรูปของแอลเคน ได้แก่ โลหะซิงค์ (Zn) สำหรับเปลี่ยนรูปอีเทน⁵ โพรเพน⁶ โลหะแกดเลียม (Ga) สำหรับเปลี่ยนรูปโพรเพน⁷ โลหะรีเนียม (Re) สำหรับเปลี่ยนรูปอีเทน⁸

มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ประกอบด้วยโลหะ Pt บนตัวรองรับที่ปรับสภาพความเป็นกรด ตัวอย่างเช่น โลหะ Pt บนตัวรองรับซีโอไลต์ชนิด KL⁹ ซึ่งใช้วิธีเตรียมต่างกัน ได้แก่ การทำ ion exchange กับสารประกอบ Pt ตามด้วยการทำ impregnation ด้วย KCl (KCl/Pt = 2) และใช้วิธี incipient wetness impregnation กับสารประกอบ Pt และ KCl จากผลการทดลองพบว่า ที่อุณหภูมิ 470 องศาเซลเซียส ที่ความดัน 0.5 MPa H₂/hexane = 6 เวลาในการทำปฏิกิริยานาน 3 ชั่วโมง ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยวิธีแรกให้ผลดีกว่า คือ ให้ 97 %conversion และ 75 %selectivity ต่อ benzene จากผลการทดลองที่ได้ สรุปว่า KCl ช่วยป้องกันไม่ให้อนุภาค Pt เกิด sintering ที่อุณหภูมิสูง และ KCl ช่วยหน่วง hydrocracking และ hydroisomerization จึงทำให้ได้ benzene มาก

นอกจากนี้ ยังมีรายงานเกี่ยวกับวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบอื่น เช่น การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ Pt ที่เติมลงบนซีโอไลต์ชนิด KL ด้วยวิธีการให้ความร้อนแก่สารประกอบโลหะ Pt ให้ระเหิดกลายเป็นไอ ไปเกาะบนตัวรองรับซีโอไลต์ เพื่อใช้ในปฏิกิริยาอะโรแมไทเซชันของนอร์มัลออกเทน¹⁰

มีรายงานการศึกษาว่า การเติมสารเติมแต่งบางชนิด ที่ทำหน้าที่เป็น promoter หรืออาจเรียกว่า activating agent ได้แก่ ออกไซด์ของ Ga และ Zn ลงไปบนซีโอไลต์ ZSM-5 สามารถเร่งปฏิกิริยาอะโรแมไทเซชันของแอลเคน ได้ผลิตภัณฑ์อะโรแมติกในปริมาณที่สูงขึ้น เนื่องจากว่า สารดังกล่าวช่วยเพิ่มความสามารถในการเกิด dehydrogenation ของตัวเร่งปฏิกิริยา ได้สปีชีส์ allylic ที่มีความว่องไวสูง ทำให้เกิดปฏิกิริยาอะโรแมไทเซชันได้ดีขึ้น แต่ก็มีสารเติมแต่งบางชนิด ที่กลับลดประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น ออกไซด์ของ Fe และ Cr โดยทำให้เกิดปฏิกิริยา cracking เพิ่มขึ้น¹¹ เป็นที่เชื่อกันว่าระหว่างกระบวนการเปลี่ยนรูปของแอลเคนไปเป็นอะโรแมติกไฮโดร คาร์บอน โลหะ Ga และ Zn ที่เติมลงไปช่วยเร่งการรวมตัวของไฮโดรเจนที่พื้นผิว ซึ่งเกิดขึ้นจากปฏิกิริยา

dehydrogenation และ dehydrocyclization ซึ่งถ้าหากไม่มีกระบวนการแยกไฮโดรเจนที่เกิดขึ้น ออกไป จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นแอลคีน¹²

รายงานผลการศึกษากการใช้ตัวรองรับซีโอไลต์ ZSM-5 ในการเร่งปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปของ เฮกเซน ที่อุณหภูมิสูง 450-540 องศาเซลเซียส พบว่าให้ผลิตภัณฑ์เป็นอะโรแมติกในปริมาณ 38%¹³

การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ Pt 0.5 % รองรับบนมอร์ดีไนต์ ที่อุณหภูมิ 275 องศาเซลเซียส พบว่า ได้ผลิตภัณฑ์เป็นอะโรแมติกในปริมาณต่ำ เพราะเกิดผลิตภัณฑ์ คือ dimethylbutane และ methylpentane ซึ่งได้จากปฏิกิริยา cracking ของเฮกเซน เนื่องจากมอร์ดีไนต์มีความเป็นกรด¹⁴

วิธีการใส่โลหะลงบนตัวรองรับก็ทำให้ได้ผลที่ต่างกัน เช่น มีรายงานการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ Zn บนซีโอไลต์ ZSM-5 ด้วยวิธีการต่างกัน สองวิธี คือ ion exchange และ impregnation และศึกษาปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปเฮกเซน พบว่าเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนรูปเฮกเซน ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธี ion exchange ให้ผลดีกว่าที่เตรียมด้วยวิธี impregnation กล่าวคือ วิธีแรก ให้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนรูปเฮกเซน 47% วิธีหลังให้ 41% ที่อุณหภูมิ 420 องศาเซลเซียส¹⁵ อย่างไรก็ตาม ก็มีรายงานอีกหลายฉบับ ที่ระบุว่าวิธี impregnation และ solid state ion exchange ให้ผลดี^{6, 12, 8}

จากการสืบค้นงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาอะโรแมไทเซชันของเฮกเซน พบว่า มีรายงานผลการวิจัยอยู่หลายฉบับ แต่ส่วนใหญ่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ที่มีการใส่โลหะ Pt (และ/หรือ Pd) เท่านั้น¹⁶ สำหรับการใส่โลหะชนิดอื่นพบว่ามีรายงานน้อย ตัวอย่างเช่น ตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 (Si/Al molar ratio = 14) เมื่อใส่ โลหะ Zn (0.3 mmol Zn/g) พบว่า %conversion ของเฮกเซนกลับลดลง เมื่อเทียบกับที่ไม่ได้ใส่ Zn และให้อะโรแมติก 11% ที่อุณหภูมิ 420 องศาเซลเซียส¹⁷ หรือการศึกษาโดยใช้วิธีการคำนวณ ตัวอย่างเช่น งานวิจัยของ Mikhailov ใช้วิธีการคำนวณเพื่อศึกษาถึงผลการใส่ Ga ใน ZSM5 ต่อประสิทธิภาพในการเปลี่ยนรูปของอีเทนเป็นเอโรมาติก พบว่า Ga ช่วยเร่งปฏิกิริยาในขั้นตอน dehydrogenation¹⁸

ในอุตสาหกรรม การเปลี่ยนรูปของไฮโดรคาร์บอน เป็นผลิตภัณฑ์อื่นๆ ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ประเภท chlorided alumina ซึ่งมีข้อเสียคือ จะไวต่อสิ่งเจือปนต่างๆในสารป้อน (feed) จึงได้เปลี่ยนมาใช้ตัวรองรับซีโอไลต์ และมอร์ดีไนต์ ในงานวิจัยนี้ เป็นศึกษาการใช้มอร์ดีไนต์ ที่เติมโลหะ เนื่องจากมีรายงานการศึกษามอร์ดีไนต์ ที่ไม่มีการเติมโลหะ เช่น งานวิจัยของ Roldan

และคณะ ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยามอร์ดีไนต์ 0.5%Pt/HMOR (Si/Al = 90)¹⁹ หรืองานของ Viswanadham และคณะ พบว่า มอร์ดีไนต์ที่มีสมบัติความเป็นกรด (H-MOR) ที่ไม่ได้ใส่โลหะใดๆ จะเสื่อมประสิทธิภาพ (deactivate) เร็ว ปฏิกิริยาของเฮกเซนในสถานะของเหลวจะเกิดได้ช้า ได้ conversion เพียง 5% ในเวลา 20 ชั่วโมง²⁰

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยามอร์ดีไนต์ที่มีการใส่โลหะ Pt หรือ Pd ตัวอย่างเช่น มีรายงานการวิจัยของ Farcasiu และคณะ ใช้ Pt-HMOR ผลปรากฏว่า ได้ %conversion ที่ต่ำ เพียง 6% ที่ อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส²¹ นอกจากนี้ มีงานวิจัยของ Hallo และคณะ ที่สรุปผลการทดลองว่า เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.4% Pt/HMOR ทำการทดลองที่อุณหภูมิ 210 องศาเซลเซียส จะได้ 17 %conversion ได้ผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่เป็นไอโซเมอร์ของเฮกเซน คือ มีความเลือกจำเพาะต่อ isoalkane 99.8%²² ในการทดลองของ Yashima และคณะ ที่ใช้ มอร์ดีไนต์ ที่มีการใส่ Pt 0.5% เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ก็ให้ผลที่คล้ายกัน ที่ภาวะอุณหภูมิ 275 องศาเซลเซียส ได้ผลิตภัณฑ์เป็น dimethylbutane และ methylpentane รวมทั้ง cracking product โดยไม่พบผลิตภัณฑ์ที่เป็น แอโรมาติก²³

ในงานวิจัยนี้ จะทำการปรับสภาพความเป็นกรดของมอร์ดีไนต์ เนื่องจากว่า มีรายงานการวิจัยพบว่า สามารถปรับปรุงโครงสร้างของมอร์ดีไนต์ ให้เหมาะสมมากขึ้น ตัวอย่างเช่น Tromp และคณะ รายงานการศึกษาการดัดแปลงโครงสร้างของมอร์ดีไนต์ ด้วยการกำจัดอลูมิเนียม โดยการชะด้วยกรด (acid leaching) พบว่า ความเลือกจำเพาะต่อผลิตภัณฑ์จะเปลี่ยนไป แม้ว่า ผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่ยังคงเป็น isomerized alkanes เนื่องจากการชะอลูมิเนียมออกด้วยกรด จะทำให้โครงสร้างถูกทำลายไปบางส่วน โพรง แบบ side pocket กว้างขึ้น สารตั้งต้นจึงเข้าถึง ตำแหน่ง Bronsted acid sites ของมอร์ดีไนต์ ได้ง่ายขึ้น²⁴

สำหรับความพยายามในการดัดแปรสภาพความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการเติมโลหะหมู่ 1 มีรายงานของ Becue และคณะที่พบว่า การใส่โลหะ Na ด้วยวิธี ion exchange ลงใน β -zeolite และใส่ Pt 0.5% เพื่อใช้เร่งปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปของเฮกเซน ที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส และความดัน 1 บาร์ จะได้ conversion = 56% ให้ผลิตภัณฑ์ต่างๆ ความเลือกจำเพาะต่อไอโซเมอร์ของเฮกเซน 72% ความเลือกจำเพาะต่อเบนซีน 10%²⁵

งานวิจัยอีกฉบับหนึ่ง ที่เกี่ยวข้องกับผลของการใส่โลหะ Na คือ งานวิจัยของ Yuvaraj และคณะ ซึ่งได้ทำการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/NaMOR ที่สังเคราะห์ขึ้นจากสารตั้งต้น NaMOR (Si/Al

= 9) ที่มีปริมาณ Na = 4% และทำการเติม Pt ด้วยวิธี ion exchange พบว่า การมี Na ช่วยลดการเกาะตัวกันของอนุภาค Pt²⁶

นอกจากนี้ ยังมีรายงานการใช้ซีโอไลต์ประเภทอื่นที่มี Na ตัวอย่างเช่น งานวิจัยของ Kumar และคณะ สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา Na-MCM-22 ซึ่งเป็นซีโอไลต์ที่มีโพรงแบบ 10 membered-ring มีลักษณะสองมิติ ขนาดของโพรงกว้างประมาณ 7 อังสตรอม มีการใส่โลหะ Pd และใช้เร่งปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปของเฮกเซน ที่อุณหภูมิ 530 องศาเซลเซียส พบว่า Pd-Na-MCM-22 ให้ % conversion สูงกว่า Pd-H-MCM-22 กล่าวคือ ได้ 16% conversion ความเลือกจำเพาะต่ออะโรแมติก 3.5%²⁷

3. วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1. สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลนทินัมชนิดต่างๆบนตัวรองรับซีโอไลต์ชนิดมอร์ดีไนต์ ตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิคที่เหมาะสม
2. ศึกษาปัจจัยต่างๆที่เกี่ยวข้องในการเร่งปฏิกิริยาการผลิตอะโรแมติไฮโดรคาร์บอน จากนอร์มัลเฮกเซน เพื่อหาภาวะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยา และตรวจวัดปริมาณผลิตภัณฑ์
3. เปรียบเทียบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด

4. วิธีการวิจัย

สารเคมี

- มอร์ดีไนต์ อัตราส่วนโดยโมล Si/Al = 90 พื้นที่ผิว 500 ตารางเมตร/กรัม จากบริษัท Zeolyst International Co. Ltd ประเทศสหรัฐอเมริกา
- นอร์มัลเฮกเซน
- สารประกอบ $(\text{NH}_3)_4\text{PtCl}_2$
- $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$
- $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$
- ZnCl_2
- Al_2O_3
- KCl

- MCM41 และ Ga-MCM41 ได้รับความอนุเคราะห์ จาก Japan Institute of Science and Technology (JAIST) ประเทศญี่ปุ่น

เครื่องมือวิเคราะห์

- Powder X-ray diffraction, XRD
ใช้เครื่องมือ Rigaku, DMAX 2002/ Ultima Plus diffractometer ที่ติดตั้งด้วย rotating anode ใช้แผ่นกรองเป็นนิกเกิล ใช้รังสีเอ็กซ์จากเป้าโลหะ Cu วัดในช่วงมุม 2-30 องศา ด้วยอัตราเร็วการสแกน 2 องศาต่อนาที
- FT-IR spectroscopy
ใช้เครื่องมือ Nicolet FT-IR Impact 410 spectrometer มีความละเอียด $\pm 4 \text{ cm}^{-1}$ โดยอัดสารตัวอย่างผสมกับ potassium bromide (KBr) เป็น pellet
- Nitrogen adsorption (Brunauer –Emmett-Teller method, BET)
ใช้เครื่องมือ Quantachrome Autosorb-1 nitrogen adsorptometer เพื่อหาพื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุน โดยใช้การดูดซับของแก๊สไนโตรเจนบนพื้นผิวของสารตัวอย่าง ที่อุณหภูมิ -196 องศาเซลเซียส
- Temperature programmed desorption (TPD)
ใช้เครื่องมือ BEL-CAT เพื่อวัดความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้หลักการการดูดซับ (adsorption) ของแก๊สแอมโมเนียบนสารตัวอย่าง แล้วให้ความร้อน เพื่อดูดการคายออก (desorption) โดยติดตามอุณหภูมิที่เกิด desorption การเพิ่มอุณหภูมิด้วยอัตราเร็ว 15 องศาเซลเซียส ต่อนาที
- Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES)
เพื่อวิเคราะห์ชนิดและปริมาณของโลหะ Pt ในตัวเร่งปฏิกิริยา ด้วย Perkin Elmer Plasma-1000 inductively coupled plasma atomic emission spectrometer (ICP-AES) ที่ศูนย์เครื่องมือจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

- Thermogravimetric analysis (TGA)

เพื่อหาปริมาณ coke ที่เกิดขึ้น โดยใช้เครื่องมือ Netzsch STA 409 thermobalance ของ TA Instruments ใช้อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส/นาที อัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจน 20 ลูกบาศก์เซนติเมตร/นาที

- Gas chromatography

ใช้เครื่องมือ Varian CP-3800 gas chromatograph วิเคราะห์แก๊สไฮโดรคาร์บอน มีคอลัมน์ Alumina-PLOT เส้นผ่านศูนย์กลาง 0.53 มิลลิเมตร ยาว 50 เมตร

ใช้เครื่องมือ Shimadzu GC-8A gas chromatograph วิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ของเหลว มีคอลัมน์ DB-1 เส้นผ่านศูนย์กลาง 0.32 มิลลิเมตร ยาว 30 เมตร

- Gas chromatography/Mass spectrometry

ใช้เครื่องมือ GC/MS Shimadzu QP5000 เพื่อหาชนิดของสารผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น

4.1 สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับมอร์ดีไนต์

ทำการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับมอร์ดีไนต์ โดยใช้วิธีการใส่โลหะ Pt (หรือ Pd) บนตัวรองรับ ที่ต่างกัน 2 วิธี ได้แก่ Incipient wetness impregnation (IWI) และ Ion exchange (IE) และการใส่ K มีลำดับการใส่ 2 แบบ คือ เต็มโลหะ Pt (หรือ Pd) ก่อนเติม K หรือเติม K ก่อนเติมโลหะ ให้สัญลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ ดังแสดงในตารางที่ 1

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 1 สัญลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียม

Incipient wetness impregnation (IWI)
1. เติมโลหะก่อนเติม K
1.0%Pt/5%K/MOR
1.0%Pt/5%K/MOR
1.0%Pt/1.0%Ga/5%K/MOR
1.0%Pd/1.0%Ga/5%K/MOR
0.5%Pt/1.0%Ga/5%K/MOR
0.5%Pt/2.0%Ga/5%K/MOR
0.5%Pt/1.0%Zn/5%K/MOR
0.5%Pt/2.0%Zn/5%K/MOR
2. เติม K ก่อนเติมโลหะ
1.0%Pt/1.0%Ga/MOR-5%K
Ion exchange (IE)
0.9%Pt (IE)/5%K/MOR

วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้ คือ

4.1.1. วิธี Incipient wetness impregnation (IWI)

ในวิธี IWI นี้ ก่อนที่จะใส่ Pt (หรือ Pd) ได้ปรับความเป็นกรดของมอร์ดีไนต์ โดยใส่โลหะ K ซึ่งมีลำดับการใส่เป็น 2 แบบคือ

ก. เติมโลหะ Pt (หรือ Pd) ก่อนเติม K

ข. เติม K ก่อนเติมโลหะ Pt (หรือ Pd)

ก. เติมโลหะ Pt (หรือ Pd) ก่อนเติม K

ตัวอย่างวิธีการสังเคราะห์

ซึ่งน้ำหนักเททราเอมีนแพลทินัมคลอไรด์ $(\text{NH}_3)_4\text{PtCl}_2$ 0.0856 กรัม หรือแพลเลเดียมอะซิเตต $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 0.1059 กรัม ละลายในน้ำกลั่น 3 ลูกบาศก์เซนติเมตร ค่อยๆหยดสารละลายนี้ลงบนมอร์ดีไนต์ ที่อบแห้ง น้ำหนัก 4.9144 กรัม (คิดเป็นปริมาณโลหะ 1% เมื่อเทียบกับน้ำหนักมอร์ดีไนต์) เขย่าให้เข้ากัน หลังจากนั้น นำไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 110

องศาเซลเซียส ซ้ำมคีน และทำการเผา ในเตาเผา ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

หลังจากนั้น หยดสารละลายโพแทสเซียมคลอไรด์ KCl ปริมาตร 5 ลูกบาศก์เซนติเมตร (ปริมาณของ KCl คิดเป็น 5% โดยน้ำหนักของมอร์ดีไนต์) เขย่าให้เข้ากัน หลังจากนั้น นำไปอบแห้ง ที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส ซ้ำมคีน และทำการเผาในเตาเผาที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้นี้ ให้สัญลักษณ์ดังนี้

1.0%Pt /5%K/MOR

1.0%Pd 5%K/MOR

สำหรับกรณี ที่ใช้ Pt 0.5% ทำการสังเคราะห์ในทำนองเดียวกัน ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้นี้ให้สัญลักษณ์ ดังนี้

0.5%Pt /5%K/MOR

กรณีเติม Ga (หรือ Zn) ให้นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใส่ Pt (หรือ Pd) แล้ว มาเติมโลหะ Ga โดยชั่งน้ำหนัก แกลเลียมไนเตรท $Ga(NO_3)_3$ หรือ $ZnCl_2$ คิดเป็นปริมาณโลหะ Ga หรือ Zn เท่ากับ 1.0%โดยน้ำหนักของมอร์ดีไนต์ ละลายในน้ำกลั่น 3 ลูกบาศก์เซนติเมตร แล้วค่อยๆหยดลงบน ตัวเร่งปฏิกิริยา เขย่าให้เข้ากัน หลังจากนั้น นำไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส ซ้ำมคีน และทำการเผา ในเตาเผา ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง หลังจากนั้น หยดสารละลาย โพแทสเซียมคลอไรด์ KCl ปริมาตร 5 ลูกบาศก์เซนติเมตร (ปริมาณของ KCl คิดเป็น 5% โดยน้ำหนักของมอร์ดีไนต์) เขย่าให้เข้ากัน หลังจากนั้น นำไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส ซ้ำมคีน และทำการเผา ในเตาเผา ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้นี้ ให้สัญลักษณ์ดังนี้

1.0%Pt/1.0%Ga /5%K/MOR

1.0%Pd/1.0%Ga /5%K/MOR

ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาข้างต้น คือ *0.5%Pt /5%K/MOR* เติม Ga (หรือ Zn) 1.0 และ 2.0% ในทำนองเดียวกัน ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้นี้ให้สัญลักษณ์ดังนี้

0.5%Pt/1.0%Ga /5%K/MOR

0.5%Pt/1.0%Zn /5%K/MOR

0.5%Pt/2.0%Ga /5%K/MOR

0.5%Pt/2.0%Zn /5%K/MOR

ข. เติม K ก่อนเติมโลหะ Pt (หรือ Pd)

ตัวอย่างวิธีการสังเคราะห์

เตรียมสารละลาย โพแทสเซียมคลอไรด์ KCl ความเข้มข้น 5% โดยน้ำหนักเทียบกับมอร์ดีไนต์ หยดลงบนมอร์ดีไนต์ที่อบแห้ง น้ำหนัก 4.9144 กรัม เขย่าให้เข้ากัน กรองอบแห้งที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส ซ้ำมคืน และทำการเผาในเตาเผาที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง จะได้มอร์ดีไนต์ที่มีไอออนโพแทสเซียม ให้สัญลักษณ์เป็น MOR-5%K หลังจากนั้น ทำการเติมโลหะ Pt และ Ga ด้วยวิธีที่ทำมาข้างต้น ใน ข้อ ก. ในปริมาณ 1% ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้นี้ ให้สัญลักษณ์เป็น

1.0%Pt/1.0%Ga/MOR-5%K

4.1.2. วิธี Ion exchange (IE)

ในสารแขวนลอยของมอร์ดีไนต์ 4.9144 กรัม ในน้ำ 100 ลูกบาศก์เซนติเมตร ค่อยๆ เติมสารละลายน้ำของเททราเอมีนแพลทินัมคลอไรด์ $(\text{NH}_3)_4\text{PtCl}_2$ 0.0856 กรัม ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส กวนเป็นเวลา 24 ชั่วโมง กรอง และล้างด้วยน้ำกลั่น หลายครั้ง อบแห้งที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส ซ้ำมคืน

หลังจากนั้น จึงทำการเติม K ด้วยวิธี Impregnation โดยนำตัวเร่งปฏิกิริยามาหยดสารละลาย โพแทสเซียมคลอไรด์ KCl ปริมาตร 5 ลูกบาศก์เซนติเมตร (ปริมาณของ KCl คิดเป็น 5% โดยน้ำหนักของมอร์ดีไนต์) เขย่าให้เข้ากัน หลังจากนั้น นำไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส ซ้ำมคืน และทำการเผา ในเตาเผา ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้นำไปวิเคราะห์หาปริมาณ Pt พบว่า มี 0.9% ตัวเร่งปฏิกิริยานี้ให้สัญลักษณ์เป็น

0.9%Pt (IE)/5%K/MOR

4.2 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา Ga/Al₂O₃

ละลาย $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ 0.63 กรัม ในน้ำกลั่น 3 ลูกบาศก์เซนติเมตร ค่อยๆ หยดสารละลายนี้ลงบนอลูมินา (Al_2O_3) ที่อบแห้ง น้ำหนัก 2.87 กรัม (คิดเป็นปริมาณ Ga 18%) เขย่าให้เข้ากัน หลังจากนั้น นำไปอบที่ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และเผาที่ 550 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

4.3 เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาผสม

0.5%Pt/2.0%Ga/5%K/MOR + Ga/Al₂O₃

ผสม 0.5%Pt/2.0%Ga/5%K/MOR กับ Ga/Al₂O₃ ในสัดส่วนโดยน้ำหนัก 4:1

0.5%Pt/2.0%Ga/5%K/MOR + MCM 41

ผสม 0.5%Pt/2.0%Ga/5%K/MOR กับ MCM41 ในสัดส่วนโดยน้ำหนัก 4:1

0.5%Pt/2.0%Ga/5%K/MOR + Ga-MCM 41

ผสม 0.5%Pt/2.0%Ga/5%K/MOR กับ Ga- MCM41 ในสัดส่วนโดยน้ำหนัก 4:1

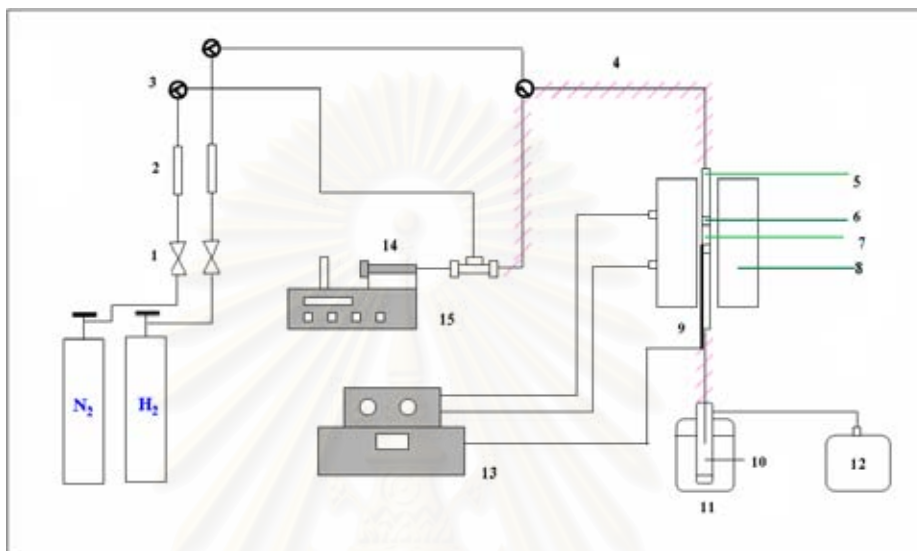
4.4 การตรวจพิสูจน์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับมอร์ดีไนต์

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้น ทำการตรวจพิสูจน์ด้วยเทคนิคดังนี้

- โครงสร้างของสาร ด้วยเทคนิค X-ray diffraction (XRD)
- หาปริมาณของโลหะด้วยเทคนิค Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES)
- หาพื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุน ด้วยเทคนิค BET
- หาหมู่ฟังก์ชันด้วย FT-IR spectroscopy

4.5 ประกอบสร้างรีแอกเตอร์

ได้ประกอบสร้างรีแอกเตอร์ ดังแสดงในรูปที่ 1



รูปที่ 1. ภาพอุปกรณ์ สำหรับทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

- | | | |
|-------------------------------|-------------------------------|-------------------|
| 1. วาล์ว | 2. ตัวควบคุมการไหลของแก๊ส | 3. วาล์วสามทาง |
| 4. สายให้ความร้อน | 5. รีแอกเตอร์ | 6. quartz wool |
| 7. ตัวเร่งปฏิกิริยา | 8. เตาไฟฟ้า | 9. เทอร์โมคัพเพิล |
| 10. อุปกรณ์กักสารด้วยความเย็น | 11. ขวดใส่น้ำแข็งแห้ง/อะซิโตน | 12. ถุง Tedlar |
| 13. เครื่องควบคุมอุณหภูมิ | 14. ไชริง | 15. Syringe pump |

4.6 การเตรียมสารตัวอย่างเพื่อทดสอบประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยา

นำตัวเร่งปฏิกิริยามาอัดเป็นแผ่นด้วยเครื่องอัดไฮดรอลิก โดยใช้ความดันต่ำ (3 ตัน) แล้วตัดเป็นชิ้นเล็กๆ (ประมาณ $2 \times 2 \times 0.7$ มิลลิเมตร)

4.7 การทดสอบประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยา

บรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา น้ำหนัก 1 กรัม ลงในรีแอกเตอร์ ที่ทำจากแก้วควอทซ์ ที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 10 มิลลิเมตร ให้ความร้อนจนถึงอุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราเร็ว การเพิ่มอุณหภูมิ 1 องศาเซลเซียส/นาที ทำการแอคติเวทตัวเร่งปฏิกิริยาก่อน โดยการผ่านแก๊ส

ไนโตรเจนด้วยอัตราเร็ว 20 มิลลิลิตร/นาที ตามด้วยแก๊สไฮโดรเจนอัตราเร็ว 20 มิลลิลิตร/นาที ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง หลังจากนั้น ทิ้งให้อุณหภูมิลดต่ำลงถึงอุณหภูมิที่จะทำปฏิกิริยา

ฉีดนอร์มัลเฮกเซนโดยใช้ Milton Roy syringe pump โดยมีแก๊สไนโตรเจนเป็นแก๊สพา เข้าสู่รีแอคเตอร์ ควบคุมความเร็วของแก๊สพา 10 หรือ 20 มิลลิลิตร/นาที อัตราเร็วในการป้อนนอร์มัลเฮกเซน 1 มิลลิลิตร/นาที ตรวจวัดอุณหภูมิด้วย thermocouple ที่ติดอยู่ตรงกลางของเตาท่อนำแก๊สในช่วงก่อนเข้าเตาและหลังจากออกจากเตาต้องพันด้วยสายไฟให้ความร้อนเพื่อป้องกันการควบแน่นของแก๊ส

ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นซึ่งออกจากรีแอคเตอร์จะถูกกักโดยควบแน่นอยู่ในขวดเก็บสารที่หล่อเย็นด้วยน้ำแข็งแห้งและอะซิโตน เป็นผลิตภัณฑ์ของเหลว สำหรับผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊ส ซึ่งไม่สามารถควบแน่นได้ จะถูกดักเก็บไว้ในถุง Tedlar ทำการตรวจวิเคราะห์ชนิดผลิตภัณฑ์ทั้งของเหลวและแก๊สด้วย gas chromatography (GC) และ Gas chromatography/Mass spectrometry (GC/MS) ในแต่ละการทดลอง ทำซ้ำอย่างน้อย สองครั้ง แล้วรายงานค่าเฉลี่ย

$$\%conversion = \frac{\text{น้ำหนักของนอร์มัลเฮกเซนเริ่มต้น} - \text{นอร์มัลเฮกเซนที่เหลือ}}{\text{น้ำหนักของนอร์มัลเฮกเซนเริ่มต้น}} \times 100$$

$$\%Selectivity = \frac{\text{น้ำหนักของผลิตภัณฑ์นั้น}}{\text{น้ำหนักของผลิตภัณฑ์ทั้งหมด}} \times 100$$

%Selectivity ต่อผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น รายงานเป็นกลุ่มผลิตภัณฑ์ ดังแสดงสรุปในตารางที่ 2

ตารางที่ 2 %Selectivity ต่อผลิตภัณฑ์

%Selectivity	ชนิดผลิตภัณฑ์
Cracking products	C1-C3 (methane, ethane, propane)
Olefins	C1-C4 olefins
Isocracking	isobutane
Isomerization products	C6 isomers (2,2-dimethylbutane, 2,3-dimethylbutane, iso-hexane)
BTX	benzene, toluene, xylene

4.8 วิเคราะห์ coke ที่เกิดบนตัวเร่งปฏิกิริยา

วิเคราะห์หาปริมาณ coke ด้วยเทคนิค TG รวมทั้งวิธีการชั่งน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนและหลังจากทำปฏิกิริยา ผลต่างน้ำหนักคือปริมาณ coke ที่เกิดขึ้น

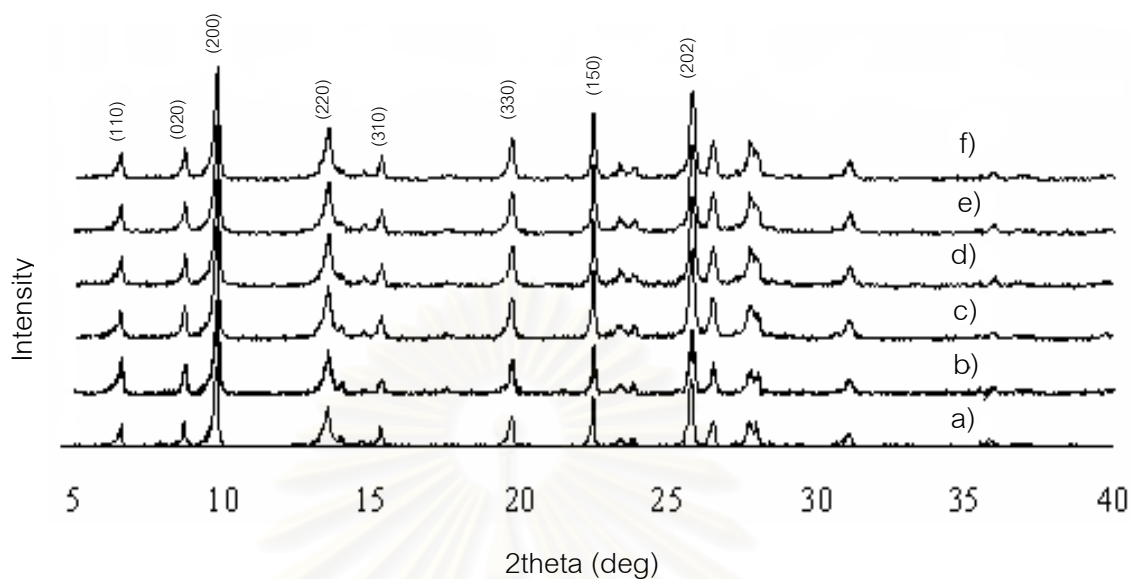
4.9 Regeneration ของตัวเร่งปฏิกิริยา

นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แล้ว มา regenerate โดยทำการเผาที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง เพื่อกำจัด coke ที่เกิดขึ้น แล้วนำไปทดสอบการเร่งปฏิกิริยาอีกครั้ง

5. ผลการวิจัย

5.1 การเตรียมและการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับมอร์ดีไนต์

ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับมอร์ดีไนต์ที่เตรียมได้ นำมาวิเคราะห์ลักษณะ ด้วยเทคนิค XRD และ FTIR โดยเปรียบเทียบกับ มอร์ดีไนต์ ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 2 และ 3

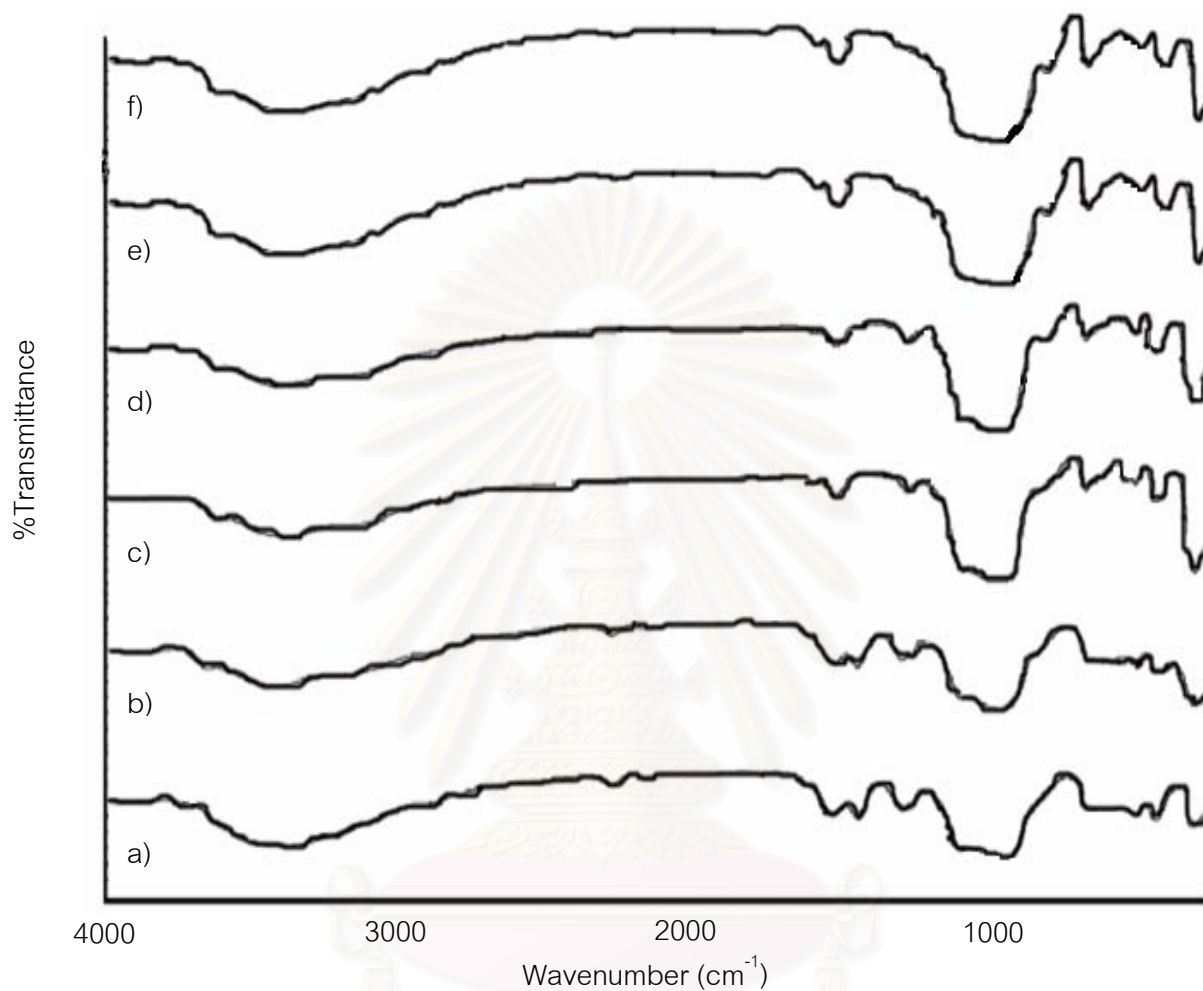


รูปที่ 2 X-ray diffraction (XRD) patterns ของ

- (a) MOR
- (b) 1.0%Pt/5%K/MOR
- (c) 1.0%Pt/1.0%Ga/5%K/MOR
- (d) 1.0%Pt/1.0%Zn/5%K/MOR
- (e) 1.0%Pt/1.0%Ga/MOR-5%K
- (f) 0.9%Pt (IE)/5%K/MOR

จากเทคนิค XRD ปรากฏฟีกของมอร์ดีไนต์ ที่ตำแหน่ง มุม $2\theta = 9.8, 22.1$ องศา เป็น ฟีกจากระนาบ (200) และ (150)^{28,29}

แม้จะเติมโลหะลงไป ก็ไม่ปรากฏฟีกใหม่ หรือการเปลี่ยนตำแหน่งของฟีกเกิดขึ้น ซึ่งแสดงให้เห็นว่า โครงสร้างของมอร์ดีไนต์ ยังคงเดิม ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลง เนื่องจากปริมาณโลหะที่เติมมีน้อยมาก ทำให้ไม่สามารถตรวจวัดได้ด้วยเทคนิค XRD มีรายงานวิจัยว่าไม่สามารถตรวจพบฟีกของ Pt จาก XRD เช่นเดียวกัน³⁰



รูปที่ 3 สเปกตรัม FTIR ของ

- (a) MOR
- (b) 1.0%Pt/5%K/MOR
- (c) 1.0%Pt/1.0%Ga/5%K/MOR
- (d) 1.0%Pt/1.0%Zn/5%K/MOR
- (e) 1.0%Pt/1.0%Ga/MOR-5%K
- (f) 0.9%Pt (IE)/5%K/MOR

จากรูป เห็น IR peak จากมอร์ดีไนต์ ซึ่งปรากฏที่ประมาณ $3400-3600\text{ cm}^{-1}$ ซึ่งเป็น O-H stretching ที่ 1454 cm^{-1} ซึ่งเป็น O-H bending และ 1073 cm^{-1} ซึ่งเป็น Si-O stretching³¹ เมื่อใส่โลหะลงไป สเปกตรัม IR มีลักษณะไม่เปลี่ยนแปลง เนื่องจากปริมาณโลหะที่เติมมีน้อย ไม่สามารถตรวจวัดได้ด้วยเทคนิค IR

นอกจากนี้ ได้ทำการวัดพื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุน ของตัวเร่งปฏิกิริยา ด้วยเทคนิค BET ได้ผลดังแสดงในตารางที่ 3

ตารางที่ 3 พื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยา	พื้นที่ผิว (ตารางเมตร/ กรัม)	ปริมาตรรูพรุน (ลูกบาศก์เซนติเมตร/ กรัม)	ขนาดรูพรุน (นาโนเมตร)
MOR	551	0.35	2.56
<u>Impregnation</u>			
1.0%Pt/MOR	547	0.34	2.59
1.0%Pd/MOR	547	0.32	2.58
1.0%Pt/5%K/MOR	531	0.30	2.31
1.0%Pt/1.0%Ga/5%K/MOR	531	0.33	2.47
1.0%Pd/1.0%Ga/5%K/MOR	527	0.28	2.46
0.5%Pt/1.0%Ga/5%K/MOR	536	0.30	2.36
0.5%Pt/2.0%Ga/5%K/MOR	531	0.29	2.25
0.5%Pt/1.0%Zn/5%K/MOR	524	0.28	2.22
0.5%Pt/2.0%Zn/5%K/MOR	519	0.26	2.22
1.0%Pt/1.0%Ga/MOR-5%K	518	0.26	2.43
<u>Ion exchange</u>			
0.9%Pt (IE)/5%K/MOR	545	0.35	2.68

หลังจากใส่โลหะทั้ง Pt (หรือ Pd) และ Ga (หรือ Zn) ลงบนตัวรองรับ พบว่า พื้นที่ผิวลดลง โดยเฉพาะอย่างยิ่ง การใส่ K ด้วยวิธี impregnation ทำให้พื้นที่ผิวลดลงอย่างชัดเจน ทั้งนี้เนื่องจาก

การสะสมของโลหะออกไซด์บนพื้นผิวของตัวรองรับ นอกจากนี้ ปริมาตรรูพรุนก็ลดลง เมื่อปริมาณโลหะเพิ่มขึ้น

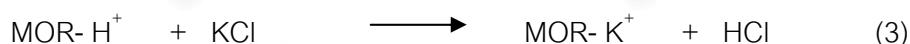
กรณีการใส่โลหะด้วยวิธี ion exchange ก็ให้ผลในทางเดียวกัน คือ พื้นผิวลดลง ซึ่งสอดคล้องกับที่มีรายงานไว้ กรณีเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยามอร์ดีไนต์ที่แลกเปลี่ยนไอออน (ion exchange) ด้วย Pt^{2+} พบว่าโลหะสะสมอยู่ใน channel และอยู่ที่ผนังของมอร์ดีไนต์²⁶

ในกรณีการใส่โลหะ Pt ด้วยวิธี ion exchange ได้ตรวจวิเคราะห์ปริมาณโลหะในตัวเร่งปฏิกิริยา ด้วยเทคนิค ICP พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt(IE)/5%K MOR มีปริมาณ Pt = 0.9% ซึ่งใกล้เคียงกับที่เตรียมขึ้นด้วยวิธี impregnation (ซึ่งใส่โลหะ 1.0%) และสอดคล้องกับที่มีรายงานไว้ว่า การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใส่ Pt ปริมาณ 0.5-5% ลงใน มอร์ดีไนต์ จะพบ Pt ในปริมาณที่ใกล้เคียงกับปริมาณที่ใส่²⁶

ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเมื่อมีการใส่โลหะในรูปเกลือ เช่น $(NH_3)_4PtCl_2$ ในตัวรองรับมอร์ดีไนต์ และทำการเผาในอากาศ แสดงได้ดังในสมการ (1-2)



เมื่อเติมโลหะ K ลงไป เกิดปฏิกิริยากับตำแหน่งที่เป็นกรดของมอร์ดีไนต์ ดังแสดงในสมการ (3)



5.2 ผลของการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับมอร์ดีไนต์

ทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยศึกษาตัวแปรที่เกี่ยวข้อง ได้แก่

- ชนิดของโลหะ Pt (หรือ Pd)
- วิธีใส่โลหะ Pt
- การใส่ Ga
- ผลของอุณหภูมิ
- ผลของ Time on stream
- ผลของอัตราเร็วของแก๊สพา

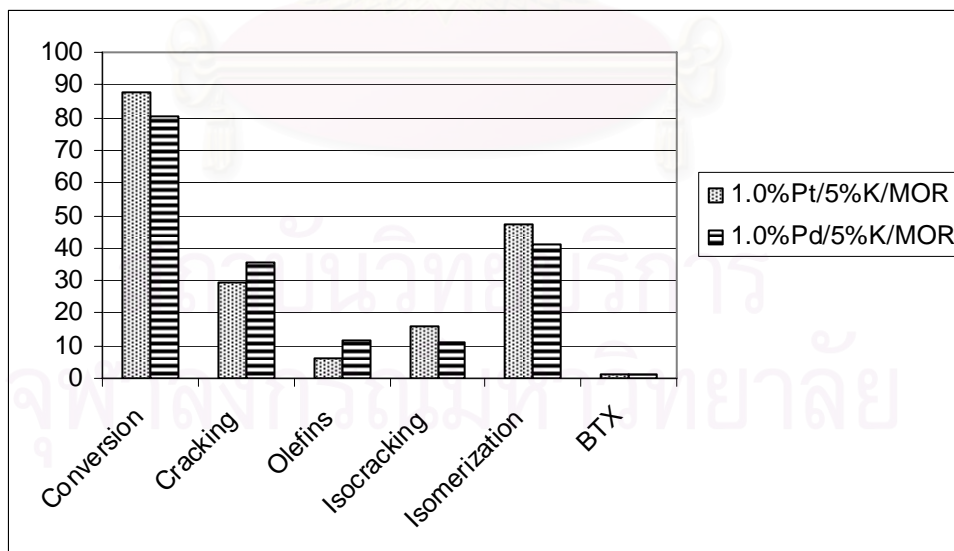
- ผลของปริมาณของโลหะ
- วิธีการใส่ K

5.2.1 ชนิดของโลหะ Pt (หรือ Pd)

ทดสอบการเกิดปฏิกิริยาโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใส่โลหะ Pt หรือ Pd ใน 5%K mordenite (น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม) อัตราเร็วแก๊สพา (ไนโตรเจน) 20 มิลลิลิตร/นาที อัตราเร็วในการป้อนนอร์มัลเฮกเซน 1 มิลลิลิตร/นาที อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ได้ผลดังแสดงในตารางที่ 4 และรูปที่ 4

ตารางที่ 4 ผลของชนิดของโลหะ Pt หรือ Pd ต่อ conversion ของเฮกเซนและผลิตภัณฑ์

%	1.0%Pt/5%K/MOR	1.0%Pd/5%K/MOR
conversion	87.5	80.5
cracking product	29.4	35.4
olefins	5.9	11.9
isocracking	16.1	10.9
isomerization	47.3	41.4
BTX	1.4	1.0



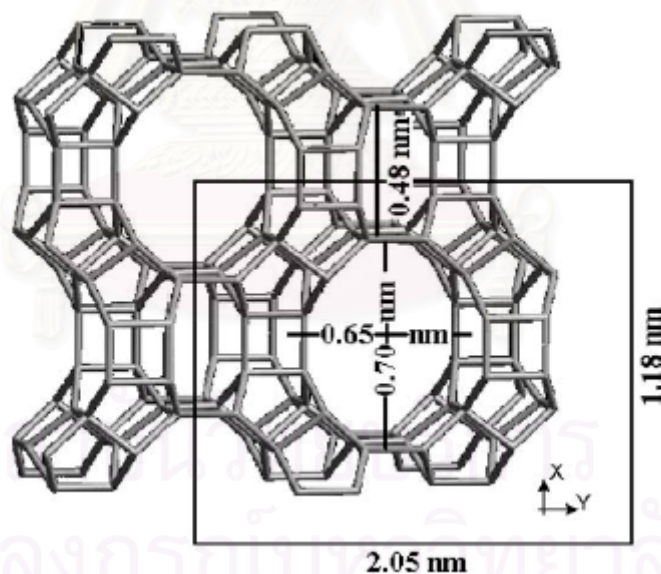
รูปที่ 4 ผลของชนิดของโลหะ Pt หรือ Pd ต่อ conversion ของเฮกเซน และผลิตภัณฑ์

ผลการทดลองที่ได้ แสดงให้เห็นว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยวิธี impregnation ของโลหะ Pt หรือ Pd ปริมาณ 1.0% ในมอร์ดีไนต์ที่มี 5%K ปรากฏว่า Pt ให้ประสิทธิภาพในการเปลี่ยนเฮกเซนได้ดีกว่าโลหะ Pd ซึ่งสอดคล้องกับที่มีรายงานในเอกสารอ้างอิง³²

สำหรับผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น พบว่า Pd ให้ cracking และ olefins ในปริมาณมากกว่า Pt ขณะที่ Pt เกิดผลิตภัณฑ์ isomerization มากกว่า

เพื่อเปรียบเทียบ ในงานวิจัยนี้ ยังได้ทำการทดลองโดยไม่ใส่ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย ผลปรากฏว่าได้ %conversion = 0

การที่ผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่ เป็น cracking product, isomerization เนื่องจากมอร์ดีไนต์เป็นซีโอไลต์ที่มีขนาดและลักษณะของโพรงที่แตกต่างจากของ HZSM5 กล่าวคือ มอร์ดีไนต์มีโครงสร้าง channel แบบ one dimension แบ่งเป็น channel ชนิด 12 membered ring ขนาด 0.65 x 0.70 nm วางตัวขนานกันตามแกน Z และ channel ที่เชื่อมต่อกันด้วย side pocket ขนาด 8 membered ring ที่มีขนาดความกว้าง 0.48 nm²⁶ ดังรูป



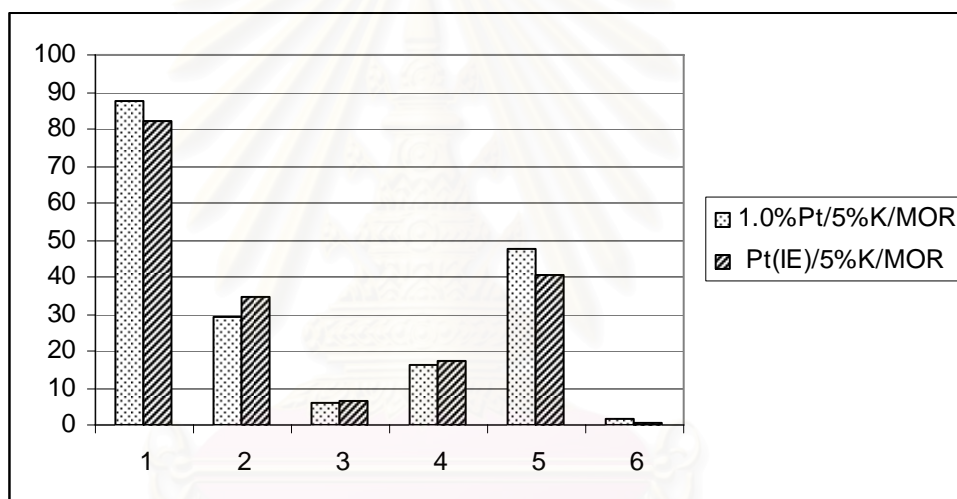
5.2.2 วิธีใส่โลหะ Pt

ทดสอบผลการใส่โลหะ Pt ด้วยวิธีต่างกัน คือ แบบ IWI (incipient wetness impregnation) และ IE (ion exchange) ใช้น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม อัตราเร็วแก๊สพา (ไนโตรเจน) 20 มิลลิลิตร/นาที อัตราเร็วในการป้อนนอร์มัลเฮกเซน 1 มิลลิลิตร/นาที อุณหภูมิ

400 องศาเซลเซียส ได้ผลดังแสดงในตารางที่ 5 และรูปที่ 5

ตารางที่ 5 ผลของวิธีการใส่ Pt

	แบบ IWI	แบบ IE
%	1.0%Pt/5%K/MOR	0.9% Pt(IE)/5%K/MOR
conversion	87.5	82.3
cracking product	29.4	34.5
olefins	5.9	6.5
isocracking	16.1	17.5
isomerization	47.3	40.7
BTX	1.4	0.8



รูปที่ 5 ผลของวิธีใส่โลหะ Pt แบบ IWI และ IE ต่อ conversion ของเฮกเซน และผลิตภัณฑ์

ผลการทดลองแสดงว่า วิธีการใส่ Pt แบบ impregnation (IWI) ให้ %conversion, %isomerization และ %BTX มากกว่าวิธี ion exchange ทั้งนี้อาจเนื่องจากปริมาณของโลหะ Pt ในวิธี impregnation (IWI) (1.0%) ที่มีมากกว่าในวิธี ion exchange (0.9%) สาเหตุอีกประการหนึ่งของการที่สัดส่วนผลิตภัณฑ์มีความแตกต่างกัน อาจเนื่องมาจากลักษณะหรือการกระจายตัวของโลหะที่ต่างกันเมื่อใช้วิธีการเตรียมที่แตกต่างกัน

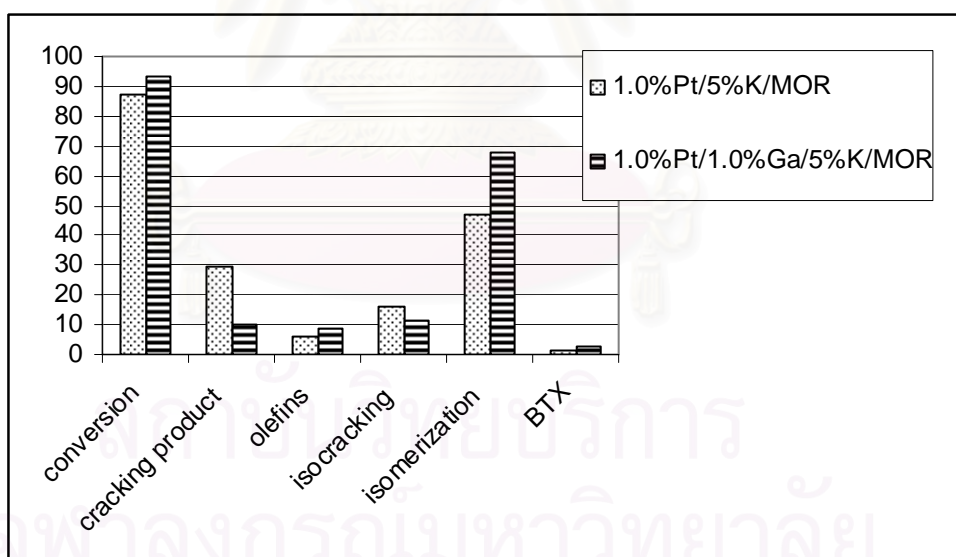
ในการทดลองต่อไป จึงได้เลือกวิธีการใส่ Pt แบบ IWI สำหรับการทดลองต่อไป

5.2.3 การใส่ Ga

ทดสอบผลของการใส่ Ga ด้วย คือเปรียบเทียบระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยา 1.0%Pt/5%K/MOR กับ 1.0%Pt/1.0%Ga/5%K/MOR ใช้น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม อัตราเร็วแก๊สพา (ไนโตรเจน) 20 มิลลิลิตร/นาที อัตราเร็วในการป้อนนอร์มัลเฮกเซน 1 มิลลิลิตร/นาที อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ได้ผลดังแสดงในตารางที่ 6 และรูปที่ 6

ตารางที่ 6 ผลของการใส่ Ga ต่อ conversion ของเฮกเซนและผลิตภัณฑ์

	ไม่ใส่ Ga	ใส่ Ga
%	1.0%Pt/5%K/MOR	1.0%Pt/1.0%Ga/5%K/MOR
conversion	87.5	93.6
cracking product	29.4	10.1
olefins	5.9	8.8
isocracking	16.1	11.3
isomerization	47.3	68.1
BTX	1.4	2.5



รูปที่ 6 ผลของการใส่ Ga

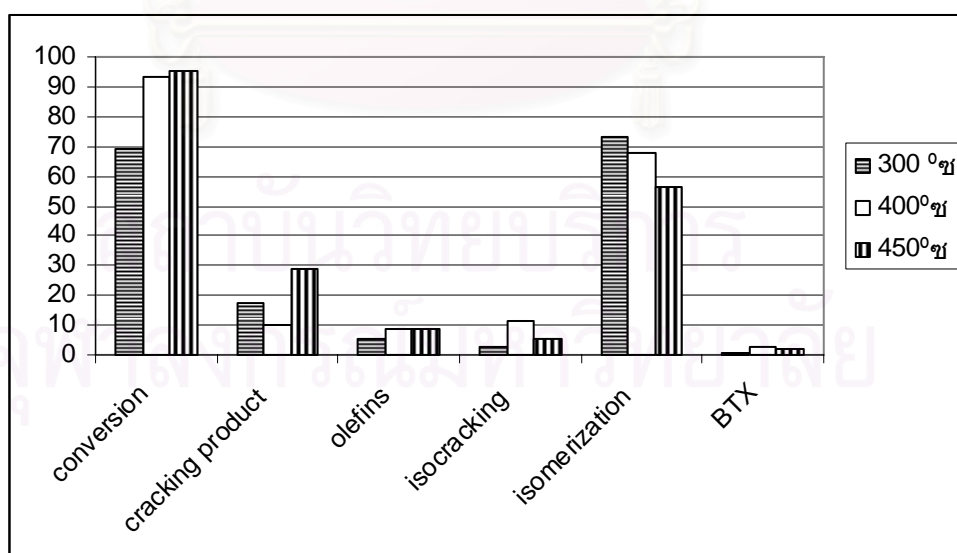
ผลการทดลองแสดงว่า การใส่ Ga ร่วมด้วย ทำให้ได้ %conversion, %olefins, %isomerization และ % BTX สูงขึ้น บทบาทหรือหน้าที่ของ Ga คือ ช่วยเร่งปฏิกิริยา dehydrogenation และ dehydrocyclization

5.2.4 ผลของอุณหภูมิ

ทดสอบการเกิดปฏิกิริยาโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 1.0%Pt/1.0%Ga/5%K/MOR (1 กรัม) อัตราเร็วแก๊สพา (ไนโตรเจน) 20 มิลลิลิตร/นาที อัตราเร็วในการป้อนนอร์มัลเฮกเซน 1 มิลลิลิตร/นาที โดยแปรเปลี่ยนอุณหภูมิ ในช่วง 300-450 องศาเซลเซียส ได้ผลดังแสดงในตารางที่ 7 และรูปที่ 7

ตารางที่ 7 ผลของอุณหภูมิต่อ conversion ของเฮกเซนและผลิตภัณฑ์

1.0%Pt/1.0%Ga/5%K/MOR			
อุณหภูมิ			
%	300 °ซ	400°ซ	450°ซ
conversion	68.8	93.6	95.3
cracking product	17.6	10.1	28.9
olefins	5.3	8.8	8.4
isocracking	2.8	11.3	5.6
isomerization	73.4	68.1	56.1
BTX	0.9	2.5	2.1



รูปที่ 7 ผลของอุณหภูมิต่อ conversion ของเฮกเซนและผลิตภัณฑ์

จากผลการทดลองแสดงว่า %conversion ของนอร์มัลเฮกเซนจะเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ เนื่องจากปฏิกิริยาส่วนใหญ่ที่เกิดขึ้น เป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน (endothermic reaction) ได้แก่ ปฏิกิริยา cracking, dehydrogenation

เมื่อเพิ่มอุณหภูมิสูงกว่า 300 องศาเซลเซียส ผลิตภัณฑ์ olefins รวมทั้งผลิตภัณฑ์ cracking, isocracking และ BTX เพิ่มขึ้น

แต่ที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส ผลิตภัณฑ์ isomerization กลับลดลง ทั้งนี้เนื่องจากปฏิกิริยา hydrogen transfer ของแอลคีนถูกยับยั้ง เพราะเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน

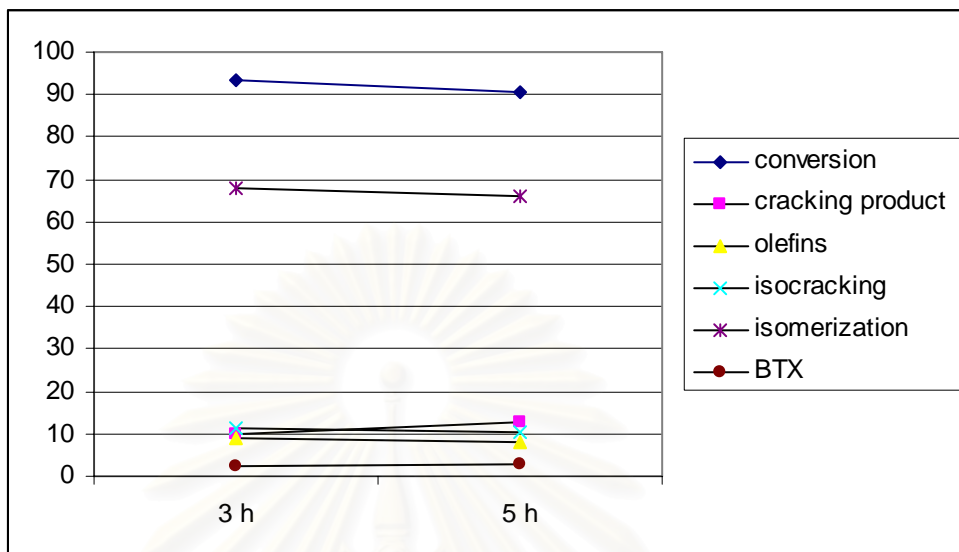
จากผลการทดลองนี้ พบว่ายังได้ผลิตภัณฑ์ BTX ในปริมาณน้อย ซึ่งก็สอดคล้องกับที่มีรายงานไว้ ซึ่งใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ Pt 0.5% รองรับบนมอร์ดีไนต์ ที่อุณหภูมิ 275 องศาเซลเซียส ได้ BTX ในปริมาณต่ำ เนื่องด้วยมอร์ดีไนต์มีความเป็นกรด²³ แต่ในงานวิจัยนี้ ได้ลดความเป็นกรดลงด้วยการเติม K แต่ยังไม่ปรากฏว่าได้ BTX น้อย จึงคาดว่า อาจเนื่องจากปริมาณ K ที่เติมลงไปมาก ทำให้สะสมอยู่ภายใน channel ของมอร์ดีไนต์ซึ่งกีดขวางการเข้าไปใน channel ของเฮกเซน นอกจากนี้ ยังอาจเนื่องจากการเกิดโค้ก ตามที่มีรายงานไว้สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา platinum-ion exchanged gallium-silicate bifunctional catalysts³³

5.2.5 ผลของ time on stream

ได้ทำการทดสอบผลของ time on stream คือระยะเวลาที่เฮกเซนเกิดปฏิกิริยา 3 และ 5 ชั่วโมง โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 1.0%Pt/1.0%Ga/5%K/MOR น้ำหนัก 1 กรัม อัตราเร็วแก๊สพา (ไนโตรเจน) 20 มิลลิลิตร/นาที่ อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 400 องศาเซลเซียส ได้ผลดังแสดงในตารางที่ 8 และรูปที่ 8

ตารางที่ 8 ผลของ time on stream ต่อ conversion ของเฮกเซนและผลิตภัณฑ์

%	1.0%Pt/1.0%Ga/5%K/MOR	
	3 ชั่วโมง	5 ชั่วโมง
conversion	93.6	90.6
cracking product	10.1	12.6
olefins	8.8	8.2
isocracking	11.3	10.6
isomerization	68.1	66.1
BTX	2.5	2.6



รูปที่ 8 ผลของ time on stream

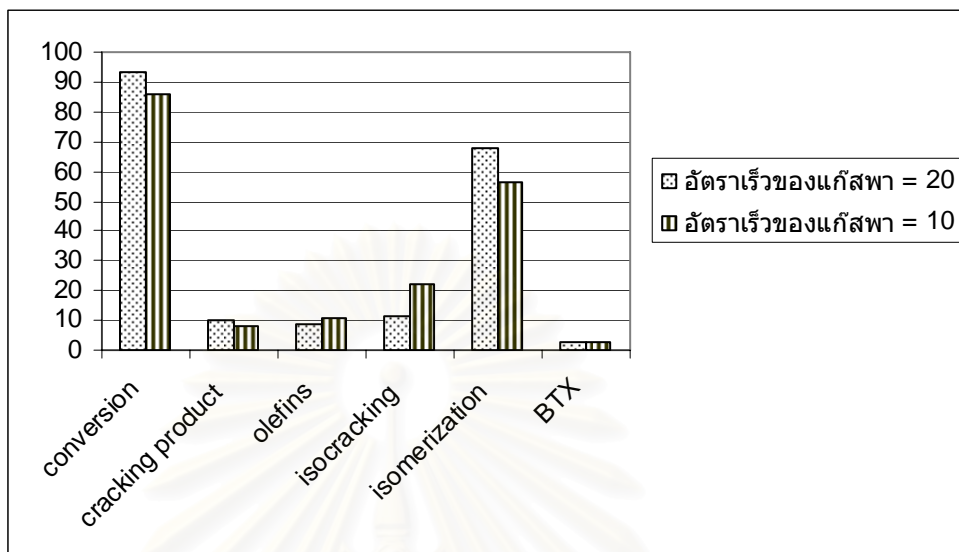
จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าเวลา 3 หรือ 5 ชั่วโมง ผลของ conversion และชนิดของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นก็ไม่แตกต่างกันนัก ซึ่งแสดงให้เห็นว่า ระบบเข้าสู่สมดุลในระยะเวลาที่ใช้ในการทดลอง 3 ชั่วโมง

5.2.6 ผลของอัตราเร็วของแก๊สพา

ทดสอบติดตามผลของอัตราเร็วของแก๊สพา (ไนโตรเจน) ที่ต่างกัน คือ 10 และ 20 มิลลิลิตร/นาที ได้ผลดังแสดงในตารางที่ 9 และรูปที่ 9

ตารางที่ 9 ผลของอัตราเร็วของแก๊สพา

1.0%Pt/1.0%Ga/5%K/MOR		
%	อัตราเร็วแก๊สพา = 20 มิลลิลิตร/นาที	อัตราเร็วแก๊สพา = 10 มิลลิลิตร/นาที
conversion	93.6	86.2
cracking product	10.1	8.2
olefins	8.8	10.5
isocracking	11.3	22.3
isomerization	68.1	56.1
BTX	2.5	2.9



รูปที่ 9 ผลของอัตราเร็วของแก๊สพา

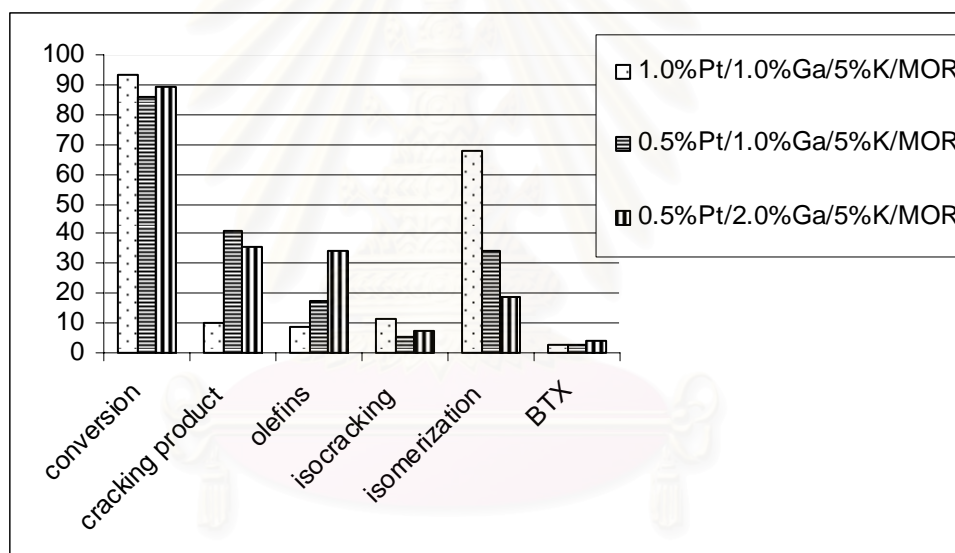
จากผลการทดลองที่ได้ แสดงให้เห็นว่า เมื่อใช้อัตราเร็วของแก๊สพาที่ 10 มิลลิลิตร/นาที ซึ่งหมายถึง ระยะเวลาที่เฮกเซนสัมผัสกับตัวเร่งปฏิกิริยาได้นานกว่าเมื่อใช้อัตราเร็วของแก๊สพาที่ 20 มิลลิลิตร/นาที แต่เวลารวมในการทำปฏิกิริยาลดลง ปรากฏว่าได้ %conversion ลดลง ในการทดลองต่อไป จึงเลือกใช้อัตราเร็วแก๊สพา (ไนโตรเจน) 20 มิลลิลิตร/นาที

5.2.7 ผลของปริมาณของโลหะ

ทดสอบการเกิดปฏิกิริยาโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณ Pt และ Ga ต่างกัน น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม อัตราเร็วแก๊สพา (ไนโตรเจน) 20 มิลลิลิตร/นาที อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 400 องศาเซลเซียส อัตราเร็วในการป้อนนอร์มัลเฮกเซน 1 มิลลิลิตร/นาที ได้ผลดังแสดงในตารางที่ 10 และรูปที่ 10

ตารางที่ 10 ผลของปริมาณ Pt, Ga ต่อ conversion ของเฮกเซนและผลิตภัณฑ์

%	1.0%Pt/1.0%Ga/5%K/MOR	0.5%Pt/1.0%Ga/5%K/MOR	0.5%Pt/2.0%Ga/5%K/MOR
conversion	93.6	86.2	89.5
cracking product	10.1	40.9	35.9
olefins	8.8	17.4	34.1
isocracking	11.3	5.4	7.3
isomerization	68.1	34.4	18.6
BTX	2.5	2.5	4.1



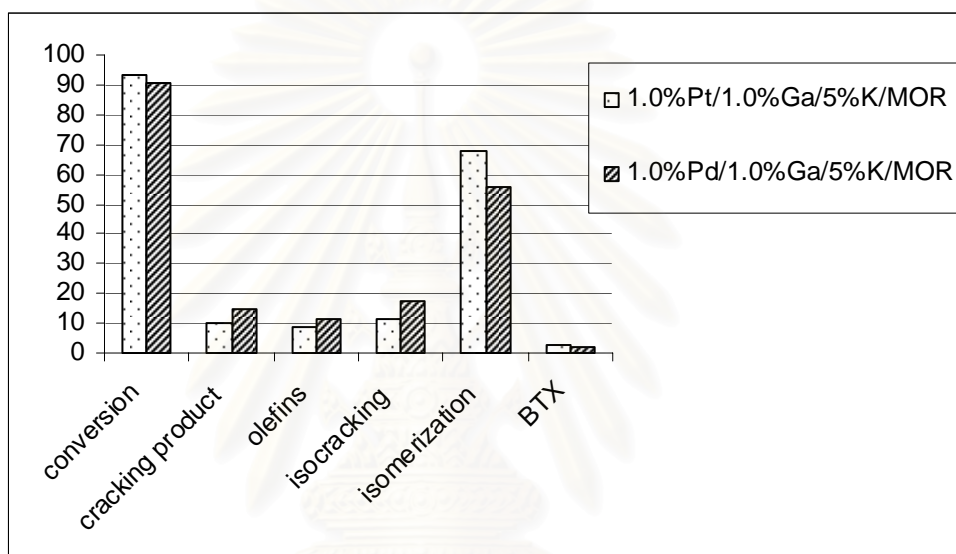
รูปที่ 10 ผลของปริมาณโลหะ Pt, Ga ต่อ conversion ของเฮกเซนและผลิตภัณฑ์

ผลการทดลองแสดงว่า %conversion และสัดส่วนของผลิตภัณฑ์ขึ้นกับปริมาณของ Pt และ Ga เมื่อใส่ Ga มากขึ้น จะได้ olefin และ BTX มากขึ้น และตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณ Pt 1% ให้ isomerization product มากกว่าเมื่อใช้ Pt 0.5%

นอกจากนี้ ได้เปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา Pd กับ Pt ที่ภาวะการทดลองเดียวกัน ได้ผลดังแสดงในตารางที่ 11 และรูปที่ 11

ตารางที่ 11 ผลของชนิดโลหะ Pt, Pd ต่อ conversion ของเฮกเซนและผลิตภัณฑ์

%	1.0%Pt/1.0%Ga/5%K/MOR	1.0%Pd/1.0%Ga/5%K/MOR
conversion	93.6	90.5
cracking product	10.1	14.6
olefins	8.8	11.3
isocracking	11.3	17.4
isomerization	68.1	55.5
BTX	2.5	1.9



รูปที่ 11 ผลของชนิดโลหะ Pt, Pd ต่อ conversion ของเฮกเซนและผลิตภัณฑ์

ผลการทดลองแสดงว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มี Pt ให้ %conversion สูงกว่า Pd เล็กน้อย และเมื่อพิจารณาชนิดของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มี Pt ให้ผลิตภัณฑ์ที่เป็น isomerization product และ BTX สูงกว่า ผลที่ได้สอดคล้องกับที่มีรายงานไว้ว่าโลหะ Pt ว่องไวต่อปฏิกิริยา hydroisomerization³²

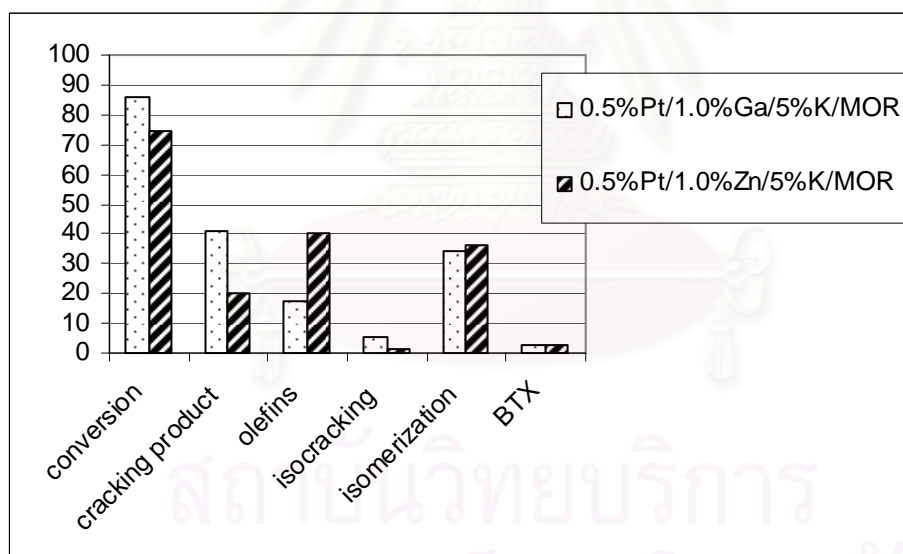
ในการทดลองต่อไป เป็นการทดสอบเปรียบเทียบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มี Ga กับ Zn และเปรียบเทียบปริมาณที่ใส่ต่างกัน (1.0-2.0%) ใช้น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม อัตราเร็วแก๊สพา (ไนโตรเจน) 20 มิลลิลิตร/นาที อัตราเร็วในการป้อนนอร์มัลเฮกเซน 1 มิลลิลิตร/นาที อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ได้ผลดังแสดงในตารางที่ 12-13 และรูปที่ 12-13

ตารางที่ 12 ผลของชนิดโลหะ Ga หรือ Zn (1.0%)

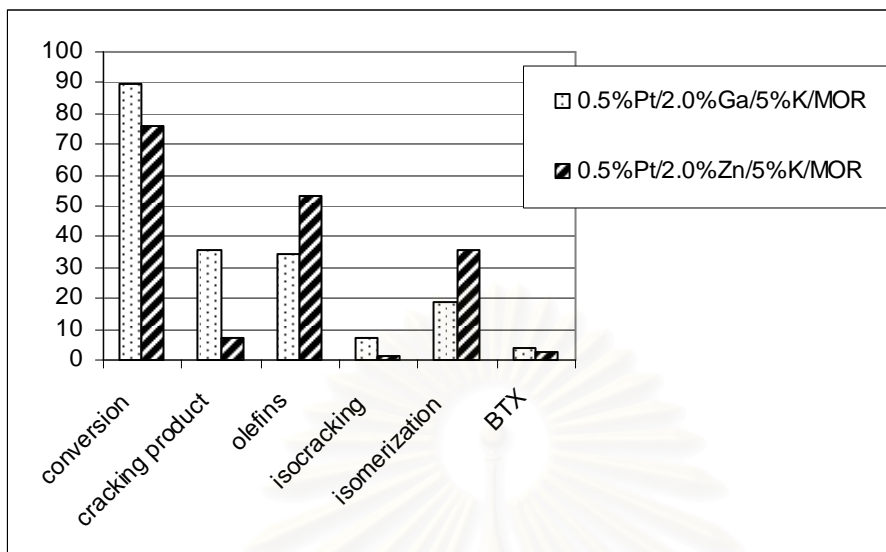
%	0.5%Pt/1.0%Ga/5%K/MOR	0.5%Pt/1.0%Zn/5%K/MOR
conversion	86.2	74.3
cracking product	40.9	20.4
olefins	17.4	40.5
isocracking	5.4	1.1
isomerization	34.4	36.2
BTX	2.5	2.5

ตารางที่ 13 ผลของชนิดโลหะ Ga หรือ Zn (2.0%)

%	0.5%Pt/2.0%Ga/5%K/MOR	0.5%Pt/2.0%Zn/5%K/MOR
conversion	89.5	75.9
cracking product	35.9	7.3
olefins	34.1	53.1
isocracking	7.3	1.4
isomerization	18.6	35.8
BTX	4.1	2.9



รูปที่ 12 ผลของการใส่โลหะ Ga หรือ Zn (1%)



รูปที่ 13 ผลของการใส่โลหะ Ga หรือ Zn (2%)

ผลการทดลองแสดงว่า Ga ให้ %conversion สูงกว่า Zn และให้ผลิตภัณฑ์ cracking มากกว่า เมื่อใช้ Zn ได้ผลิตภัณฑ์ olefin มากกว่า เมื่อเพิ่มปริมาณโลหะเป็น 2.0% พบว่า ความแตกต่างยิ่งเห็นได้ชัดเจน และ Ga ให้ผลิตภัณฑ์ที่เป็น BTX ที่มากกว่า Zn

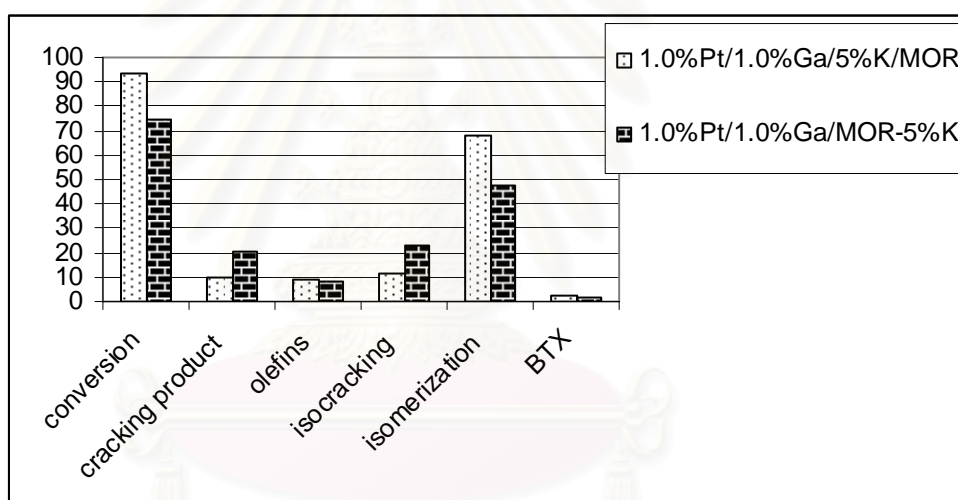
มีรายงานวิจัย ที่ระบุว่า ในการเปลี่ยนรูปของ butane ตัวเร่งปฏิกิริยา gallosilicates ที่มี Ga มาก จะให้ผลิตภัณฑ์ที่เป็น aromatic สูงกว่าที่มี Ga ปริมาณน้อย³⁴

5.2.8 วิธีการใส่ K

ในการทดลองที่กล่าวมาทั้งหมดข้างต้น ใช้วิธีการใส่ K ก่อนการใส่โลหะต่างๆ ในการทดลองต่อไป ได้เปรียบเทียบวิธีการใส่ K หลังการใส่โลหะ (1.0%Pt/1.0%Ga/MOR-5%K) ใช้ น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม อัตราเร็วแก๊สพา (ไนโตรเจน) 20 มิลลิลิตร/นาที่ อัตราเร็วในการป้อนนอร์มัลเฮกเซน 1 มิลลิลิตร/นาที่ อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ได้ผลดังแสดงในตารางที่ 14 และรูปที่ 14

ตารางที่ 14 ผลของวิธีการใส่ K

	ใส่ K หลังใส่ Pt, Ga	ใส่ K ก่อนใส่ Pt, Ga
%	1.0%Pt/1.0%Ga/5%K/MOR	1.0%Pt/1.0%Ga/MOR-5%K
conversion	93.6	74.6
cracking product	10.1	20.6
olefins	8.8	8.1
isocracking	11.3	22.6
isomerization	68.1	47.2
BTX	2.5	1.6



รูปที่ 14 ผลของวิธีการใส่ K

จากผลการทดลองที่ได้ พบว่าวิธีการใส่ K ก่อนการใส่โลหะ (1.0%Pt/1.0%Ga/MOR-5%K) ทำให้ได้ %conversion ลดลง และ ผลิตภัณฑ์ที่เป็น BTX ลดลง ความแตกต่างที่สังเกตพบจากการทดลอง อาจเนื่องมาจากความแตกต่างของ acidity ของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยเมื่อวัดด้วยเทคนิค Temperature programmed desorption (TPD) เพื่อวัดความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้หลักการการดูดซับ (adsorption) ของแก๊สแอมโมเนียบนสารตัวอย่าง แล้วให้ความร้อน เพื่อคายแก๊สที่ดูดซับออก (desorption) โดยติดตามอุณหภูมิที่เกิด desorption ของ ammonia แสดงให้เห็นว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการใส่ K ก่อนการใส่โลหะมีจำนวน strong acid site (ตำแหน่ง desorption peak ที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส) ที่น้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการใส่ K หลังการ

ใส่โลหะ นอกจากนี้ ยังอธิบายได้จากผลการวัดพื้นที่ผิว (ตารางที่ 3) ซึ่งเห็นได้ว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใส่ K ก่อนการใส่โลหะ 1.0%Pt/1.0%Ga/MOR-5%K มีพื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุน ขนาดของรูพรุน ลดลงเป็น 518 ตารางเมตร/กรัม, 0.26 ลูกบาศก์เซนติเมตร/กรัม, 2.43 นาโนเมตร, ตามลำดับ เมื่อเปรียบเทียบกับการใส่โลหะก่อนใส่ K (531 ตารางเมตร/กรัม, 0.33 ลูกบาศก์เซนติเมตร/กรัม, 2.47 นาโนเมตร, ตามลำดับ) ทั้งนี้แสดงถึงการอุดตันของรูพรุนจากการเติม K

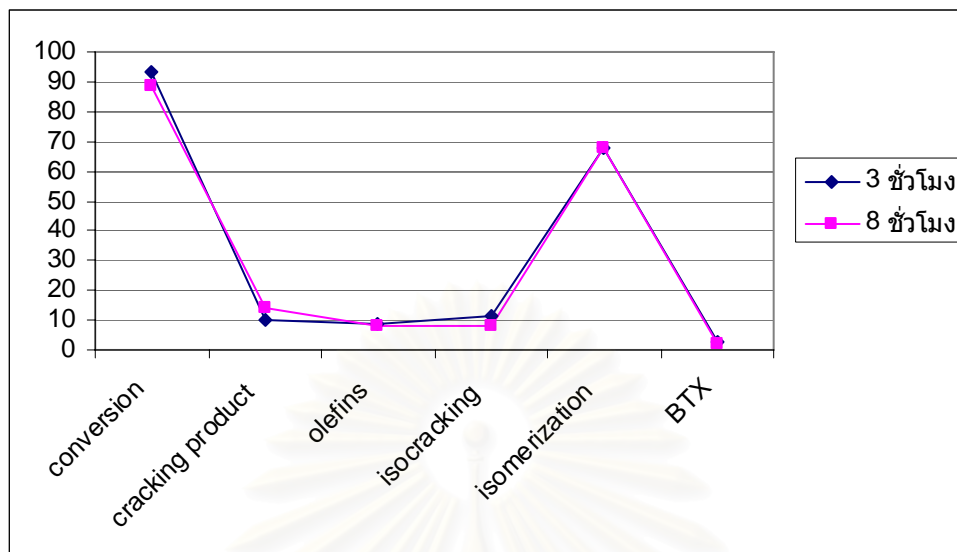
เพื่อเป็นการยืนยันว่า ปริมาณของโลหะ K ที่ใส่ลงไปในมอร์ดีไนต์มีผลต่อประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาและผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น ได้ทดลองเพิ่มเติม คือ สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มี K อยู่ในปริมาณที่น้อยลงจากเดิม คือ K 3% ด้วยวิธีการสังเคราะห์อย่างเดียวกับที่สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มี K5% ปรากฏผลว่า สามารถเพิ่มปริมาณ BTX จาก 2.5 เป็น 5.3%

5.3 ความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยาและการเกิดโค้ก

ทดสอบความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยา และวัดปริมาณโค้กที่เกิดขึ้นเมื่อเวลาผ่านไป เป็น 8 ชั่วโมง โดยใช้น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม อัตราเร็วแก๊สพา (ไนโตรเจน) 20 มิลลิลิตร/นาที่ อัตราเร็วในการป้อนนอร์มัลเฮกเซน 1 มิลลิลิตร/นาที่ อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เวลา 8 ชั่วโมงแสดงในตารางที่ 15 และรูปที่ 15 เทียบกับเวลา 3 ชั่วโมง

ตารางที่ 15 ความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยา

%	เวลา 8 ชั่วโมง
conversion	88.3
cracking product	14.4
olefins	8.2
isocracking	8.1
isomerization	67.8
BTX	2.2
Coke	5.2



รูปที่ 15 ความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังจาก 8 ชั่วโมง

ผลการทดลอง แสดงให้เห็นว่า หลังจากทำปฏิกิริยาผ่านไปนาน 8 ชั่วโมง %Conversion ลดลง เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาถูก deactivate โดยการเกิด coke บนผิวตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งอาจเกิดที่โลหะแล้วเคลื่อนย้ายไปยังตัวรองรับ การเกิด coke ทำให้ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา ลดลง ปริมาณโค้กที่เกิดขึ้นเมื่อเวลาผ่านไป นาน 8 ชั่วโมง แม้จะเพิ่มเป็น 5.2% ก็ยังถือว่าน้อย ทั้งนี้อาจเนื่องจากผลของการเติม K ลงไป ซึ่งจะช่วยลด acidity ของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังที่มีรายงานไว้ว่า ผลการเติม Na ลงในตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/Al_2O_3 ที่เร่งปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปของ light paraffins พบว่า สามารถลดปริมาณโค้กที่เกิดขึ้นได้³⁶

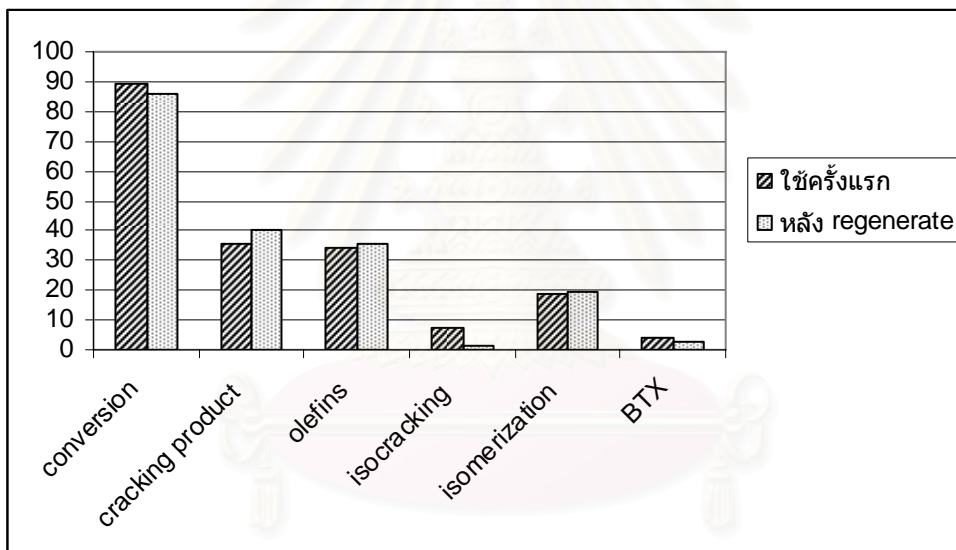
5.4 Regeneration ของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดี ควรสามารถนำมา regenerate และใช้ใหม่ได้ ดังนั้น จึงได้ทำการ ทดสอบ regeneration ตัวเร่งปฏิกิริยา โดยภายหลังจากใช้ครั้งแรก นำมาเผาที่ 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง แล้วทำการทดสอบอีกครั้งหนึ่ง ได้ผลดังแสดงในตารางที่ 16 และ

รูปที่ 16

ตารางที่ 16 ผลของการ regenerate ตัวเร่งปฏิกิริยา

%	0.5%Pt/2.0%Ga/5%K/MOR	
	ใช้ครั้งแรก	หลัง regenerate
conversion	89.5	85.8
cracking product	35.9	40.5
olefins	34.1	35.8
isocracking	7.3	1.4
isomerization	18.6	19.6
BTX	4.1	2.8



รูปที่ 16 ผลของการ regenerate ตัวเร่งปฏิกิริยา

ผลการทดลองพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยายังคงประสิทธิภาพ เพราะสามารถกำจัด coke ออก โดยทำการเผาในบรรยากาศ ที่ 350 องศาเซลเซียส เกิดปฏิกิริยา ดังนี้³⁷



5.5 ผลของการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาผสม

จากผลการทดลองข้างต้น พบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้ยังมี BTX ในปริมาณที่น้อย จึงได้ทดลองเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบผสม โดยผสมสารอื่น และจากผลการทดลองที่ได้ดังกล่าวมาแล้วข้างต้น พบว่า Ga ส่งผลดีต่อการเร่งปฏิกิริยาเพื่อให้ได้ปริมาณ BTX สูงขึ้น ดังนั้น สารอื่นที่นำมาผสมจึงเลือกที่มี Ga อยู่ด้วย เพื่อดูว่าสามารถเพิ่มผลิตภัณฑ์ BTX ได้หรือไม่ โดยทดสอบการเร่งปฏิกิริยาของเฮกเซน โดยใช้ภาวะทดลองเดียวกันกับที่ใช้ในตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเดียว ตัวเร่งปฏิกิริยาผสม ที่ทดสอบมีดังนี้

0.5%Pt/2.0%Ga/5%K/MOR ผสมกับ Ga/Al₂O₃ ในสัดส่วนโดยน้ำหนัก 4:1

0.5%Pt/2.0%Ga/5%K/MOR ผสมกับ MCM41 ในสัดส่วนโดยน้ำหนัก 4:1

0.5%Pt/2.0%Ga/5%K/MOR ผสมกับ Ga-MCM41 ในสัดส่วนโดยน้ำหนัก 4:1

ผลแสดงในตารางที่ 17, 18 และ 19

ตารางที่ 17 ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาผสม

0.5%Pt/2.0%Ga/5%K/MOR (0.8 กรัม) + Ga/Al₂O₃ (0.2 กรัม)

%	Ga/Al ₂ O ₃ + 0.5%Pt/2.0%Ga/5%K/MOR	Ga/Al ₂ O ₃ (0.2 กรัม)
conversion	80.8	40.0
BTX	2.6	0

จากตารางที่ 17 จะเห็นว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5%Pt/2.0%Ga/5%K/MOR (0.8 กรัม) เมื่อผสมกับ Ga/Al₂O₃ (0.2 กรัม) ให้ผลิตภัณฑ์ที่เป็น BTX ในปริมาณ 2.6% ซึ่งต่ำกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5%Pt/2.0%Ga/5%K/MOR (1 กรัม) ที่ให้ ผลิตภัณฑ์ 4.1% BTX การใช้ Ga/Al₂O₃ ไม่สามารถเปลี่ยนรูปของเฮกเซนไปเป็น BTX

ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาผสมระหว่าง 0.5%Pt/2.0%Ga/5%K/MOR ผสมกับ MCM41 ในสัดส่วนโดยน้ำหนัก 4:1 ที่แสดงในตารางที่ 18 พบว่าให้ผลิตภัณฑ์ BTX เพิ่มขึ้น เป็น 8.8% และเมื่อผสมกับ Ga-MCM41 ในสัดส่วนโดยน้ำหนัก 4:1 พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาผสมนี้จะให้ผลิตภัณฑ์ BTX สูงขึ้นอย่างชัดเจน คือได้ 30.2% เมื่อเปรียบเทียบกับการใช้ Ga-MCM41 เพียงอย่างเดียว ซึ่งให้ผลิตภัณฑ์ BTX 21.4% ผลการทดลองนี้ แสดงให้เห็นว่า ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาผสม มีลักษณะเป็น synergistic effect ผลการทดลองนี้สอดคล้องกับที่มีรายงานไว้เกี่ยวกับประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยา aromatization ของเฮกเซน ที่ใช้ Ga-MCM41 พบว่าปริมาณ BTX เกิดมากขึ้นตามปริมาณ Ga ใน framework และนอก framework ของ MCM41³⁸

ตารางที่ 18 ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาผสม

0.5%Pt/2.0%Ga/5%K/MOR (0.8 กรัม) + MCM-41 (0.2 กรัม)

0.5%Pt/2.0%Ga/5%K/MOR (0.8 กรัม) + Ga-MCM-41 (0.2 กรัม)

%	MCM-41 + 0.5%Pt/2.0%Ga/5%K/MOR	Ga-MCM-41 + 0.5%Pt/2.0%Ga/5%K/MOR	Ga-MCM-41
conversion	76.2	75.5	72.1
BTX	8.8	30.2	21.4

6. ข้อสรุป

ในงานวิจัยนี้ ได้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนมอร์ดีไนต์ ด้วยวิธีการใส่โลหะ Pt (หรือ Pd) รวมถึงการใส่โลหะ K เพื่อปรับสภาพความเป็นกรดของมอร์ดีไนต์ให้เหมาะสม และได้ทำการตรวจสอบลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ด้วยเทคนิคต่างๆที่เหมาะสม พบว่า โครงสร้างมอร์ดีไนต์ไม่เปลี่ยนแปลงไปจากเดิม จากผลการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในการเปลี่ยนรูปของนอร์มัลเฮกเซน พบว่า ผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่ เกิดขึ้นจากปฏิกิริยา cracking และ isomerization ซึ่งถูกควบคุมหรือกำหนดด้วยลักษณะโพรง และความเป็นกรดของตัวรองรับ

สิ่งที่งานวิจัยนี้มีความแตกต่างจากงานวิจัยก่อนหน้า คือ ในงานวิจัยนี้ มีการใส่โลหะสองชนิด ที่ทำหน้าที่ต่างกัน คือ Pt และ Ga (หรือ Zn) ไปพร้อมกัน โลหะทั้งสองชนิดเป็นศูนย์กลางที่ว่องไวสำหรับ dehydrogenation และมีกรดบนตัวรองรับมอร์ดีไนต์ที่ช่วยเร่งปฏิกิริยา oligomerization, cyclization และ aromatization ซึ่งเห็นผลได้จากงานวิจัยนี้ และการปรับ

สภาพกรดของตัวรองรับ โดยการเติมโลหะ K สามารถทำให้ได้สัดส่วนผลิตภัณฑ์ที่ต่างไป โดยเชื่อว่า เกิด interaction ระหว่างโลหะและตัวรองรับมอริดีไนต์

การที่ผลการทดลองนี้ ได้ผลิตภัณฑ์ ที่เป็น BTX ในปริมาณไม่มากนัก ทั้งนี้เนื่องจาก โครงสร้างของ mordenite มีลักษณะของโพรง channel แบบ one-dimensional แม้ว่าจะมีขนาดที่ใหญ่พอให้เฮกเซนเข้าไปในโพรงของมอริดีไนต์ได้ แต่ลักษณะของโพรงมีผลต่อการเกิดผลิตภัณฑ์ BTX ซึ่งมีปริมาณน้อยกว่าเมื่อเทียบกับกรณีใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 อย่างไรก็ตาม จากการสืบค้นงานวิจัยเมื่อไม่นานมานี้ ก็ได้พบว่า Lukyanov รายงานถึงซีโอไลต์ชนิดที่มีโพรงแบบ one-dimensional channel เช่น TON ซึ่งมีโพรง (ขนาด โพรง 0.46 nm x 0.57 nm) ที่ไม่ขัดขวางการเกิด bimolecular hydrogen transfer reaction พบว่า สามารถให้ผลิตภัณฑ์ที่เป็น aromatics ได้ดี³⁹

ในงานวิจัยนี้ ได้พยายามเพิ่มปริมาณผลิตภัณฑ์ BTX โดยใช้สารอื่นๆ ผสมกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ให้ผลดีที่สุดในงานวิจัยนี้ คือ 0.5%Pt/2.0%Ga/5%K/MOR พบว่า เมื่อผสมกับ Ga-MCM41 ให้ผลิตภัณฑ์ BTX เพิ่มขึ้นเป็น 33.8%

ผลที่ได้จากงานวิจัยนี้ แม้ว่าจะได้ผลิตภัณฑ์ ส่วนใหญ่จากปฏิกิริยา isomerization มากกว่าผลิตภัณฑ์ ที่เป็น BTX แต่ผลิตภัณฑ์ที่ได้ก็เป็นประโยชน์ เช่นกัน สามารถช่วยเพิ่มค่าออกเทน (octane number) แก่น้ำมัน ซึ่งเป็นที่ต้องการสำหรับอุตสาหกรรมการกลั่นน้ำมัน

ข้อเสนอแนะสำหรับการวิจัยต่อไป คือ ควรทดลองผสมสารที่มีความเป็นเบสชนิดอื่น เช่น Mg(Al)O เพื่อปรับสภาพความเป็นกรดของตัวรองรับมอริดีไนต์ให้เหมาะสมยิ่งขึ้น และแปรเปลี่ยนพารามิเตอร์ที่เกี่ยวข้องให้เหมาะสม

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บรรณานุกรม

1. Seddon, D. "Paraffins Oligomerization to Aromatics" *Catal. Today*, 6, 1990, 351-372.
2. Chatterjee, A.; Bhattacharya, D.; Chatterjee, M.; Iwasaki, T. "Suitability of Using ZSM-5 over Other Medium Pore Zeolites for n-Hexane Aromatization- a Density Functional Study" *Micropor. Mesopor. Mater.* 32, 1999, 189-198.
3. (a) Calero, S.; Schenk, M.; Dubbeldam, D.; Maesen, T.; Smit, B. "The Selectivity of n-Hexane Hydroconversion on MOR-, MAZ-, and FAU-type Zeolites" *J. Catal.* 228, 2004, 121-129. (b) Solymosi, F.; Szechenyi, A. "Aromatization of n-Butane and 1-Butene over Supported Mo₂C Catalyst" *J. Catal.* 223, 2004, 221-231.
1. (c) Trunschke, A.; Hoang, D.L.; Radnik J.; Brzezinka, K-W.; Bruckner, A.; Lieske, H. "Transition Metal Oxide/Carbon Composite Catalysts for n-Alkane Aromatization: Structure and Catalytic Properties" *Appl. Catal. A: Gen.* 208, 2001, 381-392.
4. Bouchy, C.; Schmidt, I.; Anderson, J.R.; Jacobsen, J.H.; Derouane, E.G.; Derouane-Abd Hamid, S.B. *J. Mol. Catal. A: Gen.* 163, 2000, 283-291.
5. Hagen, A.; Roessner, F.; "Ethane to Aromatic Hydrocarbons: Past, present, future" *Catal. Rev. Sci. Engg.* 42, 2000, 403-411.
6. Nicolaidis, C.P.; Sincadu, N.P.; Scurrill, M.S. "NAS (Novel Aluminosilicates) as Catalysts for the Aromatisation of Propane, Studies of Zinc and Gallium Modified Zeolite-based Systems Having Various Extents of XRD Crystallinity" *Catal. Today* 71, 2002, 429-435.
7. Choudhary, T.V.; Kinage, A.K.; Banerjee, S.; Choudhary, V.R. "Effect of Temperature on the Product Selectivity and Aromatics Distribution in Aromatization of Propane Over H-GaAIMFI Zeolite" *Micropor. Mesopor. Mater.* 70, 2004, 37-42.

8. Krog, A.; Hagen, A.; Hansen, T.W.; Christensen, C. H.; Schmidt, I. "Re-HZSM-5: a New Catalyst for Ethane Aromatization with Improved Stability" *Catal. Commun.* 4, 2003, 627-630.
9. Dai, L-X.; Sakashita, H.; Tatsumi, T. "Effect of KCl Addition Method on the Pt/KL Catalyst for the Aromatization of Hexane" *J. Catal.* 147, 1994, 311-321.
10. Jongpatiwut, S.; Sackamduang, P.; Rirksomboon, T.; Osuwan, S.; Resasco, D. "n-Octane Aromatization on a Pt/KL Catalyst Prepared by Vapor-phase Impregnation" *J. Catal.* 218, 2003, 1-11.
11. (a) Bhattacharya, D.; Sivasanker, S. "Aromatization of n-Hexane over H-ZSM-5: Influence of Promoters and Added Gas" *Appl. Catal. A: Gen.* 141, 1996, 105-115. (b) Choudhary, V. R.; Devadas, P., Banerjee, S. "Aromatization of Propene and n-Butene over H-Galloaluminosilicate (ZXM5 type) Zeolite" *Appl. Catal. A: Gen.* 231, 2002, 243-251.
12. Lubango, L. M.; Scurrrell, M.S. "Light Alkanes Aromatization to BTX over Zn-ZSM-5 Catalysts Enhancements in BTX Selectivity by Means of a Second Transition Metal Ion" *Appl. Catal. A: Gen.* 235, 2002, 265-272.
13. Bhattacharya, D., Sivasanker, S. "A Comparison of Aromatization Activities of the Medium Pore Zeolites, ZSM-5, ZSM-22 and EU-1" *J. Catal.* 153, 1995, 353-355.
14. Yashima, T.; Wang, Z.B.; Kamo, A.; Yoneda, T.; Komatsu, T. "Isomerization of n-Hexane over Platinum Loaded Zeolite Catalysts" *Catal. Today*, 29, 1996, 279-283.
15. Rojasova, E.; Smieskova, A.; Hudec, P.; Zidec, Z. "Role of Zinc in Zn-loaded ZSM-5, Zeolites in the Aromatization of n-Hexane" *Collection of Czechoslovak Chem. Commun.* 64, 1999, 168-176.
16. (a) Smiesková, A., Rojasová, E., Hudec, P., Šabo, L. "Aromatization of light alkanes over ZSM-5 catalysts: Influence of the particle properties of the zeolite" *Appl. Catal. A: Gen.* 268, 2004, 235-240. (b) Pan, L., Tang, X. "Studies on aromatization of n-hexane, n-heptane and methylcyclopentane over modified

- HZSM-5" *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section)* 1996, 12 (1), 15-16.
17. Smieskova, A., Rojasova, E., Hudec, P., Sabo, L. "Aromatization of Light Alkanes over ZSM-5 Catalysts Influence of the Particle Properties of the Zeolite". *Applied Catal. A: Gen.* 2004, 268, 235-240.
 18. Mikhailov, M. N., Mishin, I. V., Kustov, L. M., Lapidus, A. L. "Structure and Reactivity of Pt/GaZSM5 Aromatization Catalyst". *Microporous and Mesoporous Materials*. Available on line.
 19. Roldan, R., Romero, F. J., Jimenez-Sanchidrian, C. "Influence of Acidity and Pore Geometry on the Product Distribution in the Hydroisomerization of Light Paraffins on Zeolites". *Appl. Catal. A: Gen.* 2006, 288, 104-115.
 20. Viswanadham, N., Dixit, L., Gupta, J. K., Garg, M. O. "Effect of Acidity and Porosity Changes of Dealuminated Mordenites on n-Hexane Isomerization". *J. Mol. Catal. A:Chem.* 2006, 258, 15-21.
 21. Farcasiu, D., Lee, K-H. "The Liquid-phase Reaction of Hexane on Acid Mordenite". *Catal. Commun.* 2001, 1, 5-9.
 22. Hollo, A., Hancsok, J., Kallo, D. "Kinetics of Hydroisomerization of C5-C7 Alkanes and Their Mixtures over Platinum Containing Mordenite". *Applied Catalysis A: General* 2002, 229, 93-102.
 23. Yashima, T., Wang, Z. B., Kamo, A., Yoneda, T., and Komatsu, T. "Isomerization of n-hexane over platinum loaded zeolite catalysts". *Catalysis Today*, 29 (1996), 279-283.
 24. Tromp, M., Bokhoven, J.A., Oostenbrink, M. T., Bitter, J. H., Jong, K. P., Koningsberger, D. C. "Influence of the Generation of Mesopores on the Hydroisomerization Activity and Selectivity of n-Hexane over Pt/Mordenite". *J. Catal.* 2000, 190, 209-214.
 25. Becue, T., Maldonado-Hodar, F. J., Antunes, A. P., Silva, J. M., Ribeiro, M. F., Massiani, P., Kermarec, M. "Influence of Cesium in Pt/NaCs□ on the Physico-

- Chemical and Catalytic Properties of the Pt Clusters in the Aromatization of n-Hexane". *J. Catal.* 1999, 181, 244-255.
26. Yuvaraj, S., Chang, T-H., Yeh, C-T. "Segregation of Platinum from Mordenite Channels on Calcination and Reduction Pretreatments". *J. Catal.* 2004, 221, 466-473.
27. Kumar, N., Byggningsbacka, R., Korpi, M., Lindfors, L-E., Salmi, T. "Synthesis and Characterization of Pd-MCM-22 and Pt-SAPO-11 Catalysts for Transformation of n-Butane to Aromatic Hydrocarbons". *Appl. Catal. A: Gen.* 2002, 227, 97-103.
28. Breck, D.W. *Zeolite molecular sieves: structure chemistry and use*. New York: John Wiley & Sons, 1974.
29. Lenoir, C.; Rohr, F.; Stocker, M.; Ruiz, P. "Insight in the mechanism of deactivation of a Pt-mordenite (MOR) catalyst during the isomerization of n-pentane". *C. R. Chimie* 8, 2005, 465-474.
30. Villegas, J. I.; Kumar, N.; Heikkila, T.; Smieskova, A.; Hudec, P.; Salmi, T.; Murzin, D. Y. "A highly stable and selective Pt-modified mordenite catalyst for the skeletal isomerization of n-butane". *Appl. Catal. A: Gen.* 2005, 284, 223-230.
31. Ostroumov, M.; Corona-Chavez, P. "Mineralogical study of mordenite from the Sierra Madre del Sur, Southwestern Mexico". *Revista Mexicana de Ciencias Geologicas*, 2003, 20, 133.
32. Paàl, Z.; Tètènyi, P. "Reactions of hexanes over palladium black catalyst". *Appl. Catal.* 1, 1981, 9-21
33. Inui, T.; Makino, Y.; Okazumi, F.; Nagano, S.; Miyamoto, A. "Selective Aromatization of Light parafins on platinum-ion exchanged gallium-silicate bifunctional catalysts". *Ind. Eng. Chem. Res.* 1987a, 26, 647.
34. Ishaq, M.; Arsala Khan, M.; Yashima, T. "Aromatization of butane over gallosilicates". *Fuel Processing Technol.* 1999, 60, 3, 173-184

35. De Cola, P. L.; Roger Gläser, R.; Weitkamp, J. "Non-oxidative propane dehydrogenation over Pt-Zn-containing zeolites". *Appl. Catal. A: Gen.* 306, 7 2006, 85-97.
36. Bocanegra, S. A.; Castro, A. A.; Guerrero-Ruiz, A.; Scelza, O. A.; de Miguel, S. R. "Characteristics of the metallic phase of Pt/Al₂O₃ and Na-doped Pt/Al₂O₃ catalysts for light paraffins dehydrogenation". *Chem. Eng. J.* 118, 2006, 161-166.
37. Li, C.L.; Novaro, O.; Munoz, E.; Boldu, J.L.; Bokhimi, X.; Wang, J.A.; Lopez, T.; Gomez, R. "Coke deactivation of Pd/H-mordenite catalysts used for C5/C6 hydroisomerization". *Appl. Catal. A: Gen.* 2000, 199, 211-219.
38. Takeguchi, T.; Kim, J-B.; Kang, M.; Inui, T.; Cheuh, W-T.; Haller, G. L. "Synthesis and characterization of alkali-free, Ga-substituted MCM-41 and its performance for n-hexane conversion". *J. Catal.* 1998, 175, 1-6.
39. Lukyanov, D. b., Vazhnova, T. "Aromatization activity of gallium containing MFI and TON zeolite catalysts in n-butane conversion: Effects of gallium and reaction conditions". *Applied Catalysis A: General* 316 (2007) 61-67.