



การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยารีดอกซ์เพื่อการเปลี่ยนเอทานอลไปเป็นสารเคมีที่มีมูลค่าเพิ่ม
Development of heterogeneous catalysts for catalytic conversion of ethanol
to value-added chemicals

โดย

บรรเจิด จงสมจิตร

สัญญาเลขที่ GB-A_61_033_21_07

ทุนงบประมาณแผ่นดินปี 2561

คณะวิศวกรรมศาสตร์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

กรุงเทพฯ

มีนาคม 2562

กิตติกรรมประกาศ

โครงการวิจัยนี้ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากจากจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ประจำปี 2561 (สัญญา
เลขที่ GB-A_61_033_21_07 ซึ่งผู้วิจัยขอขอบคุณในการให้ทุนสนับสนุนโครงการวิจัยดังกล่าวมา ณ ที่นี้

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มุ่งเน้นการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีองค์ประกอบของอะลูมิเนียม (Al) และซิลิคอน (Si) ได้แก่ เบต้าซีโอไลท์ (HBZ) อะลูมินาที่มีเฟสผสมระหว่างแกมม่ากับไค (M-Al) และอะลูมินาที่มีเฟสแกมม่า (G-Al) ที่ถูกปรับปรุงด้วยแพลเลเดียม (Pd) เติมลงไป 0.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เพื่อใช้ปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลไปเป็นเอทิลีนและไดเอทิลอีเทอร์ พบว่าเมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้ไปใช้ในช่วงอุณหภูมิ 200 ถึง 400 องศาเซลเซียส ในภาวะการทำปฏิกิริยาภายใต้วัฏภาคแก๊สของเอทานอล พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาเบต้าซีโอไลท์จะให้ผลผลิตของเอทิลีนสูงสุดที่ 99 เปอร์เซ็นต์ ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส โดยพบว่า การปรับปรุงด้วยแพลเลเดียมจะไม่ส่งผลกระทบต่อการผลิตเอทิลีน แต่การปรับปรุงเบต้าซีโอไลท์ด้วยแพลเลเดียมจะช่วยให้ผลผลิตของไดเอทิลอีเทอร์สูงขึ้น โดยได้ผลผลิตของไดเอทิลอีเทอร์ที่สูงที่สุด อยู่ที่ 48 เปอร์เซ็นต์ ที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาเบต้าซีโอไลท์จึงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมสำหรับการเปลี่ยนเอทานอลไปเป็นเอทิลีนและไดเอทิลอีเทอร์

คำสำคัญ (ไทย) เอทานอลดีไฮเดรชัน เบต้าซีโอไลท์ อะลูมินาที่มีเฟสผสม เอทิลีน ไดเอทิลอีเทอร์

Abstract

This study aims to investigate the production of ethylene and diethyl ether from ethanol via catalytic dehydration using Si- and Al-based catalysts with Pd modification. First, six catalysts including H beta zeolite (HBZ), mixed phases of γ - χ - Al_2O_3 (M-Al) and γ - Al_2O_3 (G-Al) with and without Pd modification (0.5 wt%) were prepared. The catalytic dehydration of vaporized ethanol at temperature ranging from 200 to 400 °C was performed over the catalysts. For ethylene production, the most promising catalyst is HBZ (giving ethylene yield of ca. 99% at 400 °C), whereas Pd modification has no significant effect on ethylene production. Considering the production of diethyl ether, it is produced at lower temperature (ca. 250 °C) than that of ethylene. The most active catalyst to produce diethyl ether is HBZ with Pd modification (giving diethyl ether yield of ca. 48% at 250 °C). Thus, increased diethyl ether yield can be achieved with Pd modification at low temperature for the HBZ catalyst.

Keywords: ethanol dehydration, beta-zeolite, mixed phase alumina, ethylene, diethyl ether

สารบัญเรื่อง

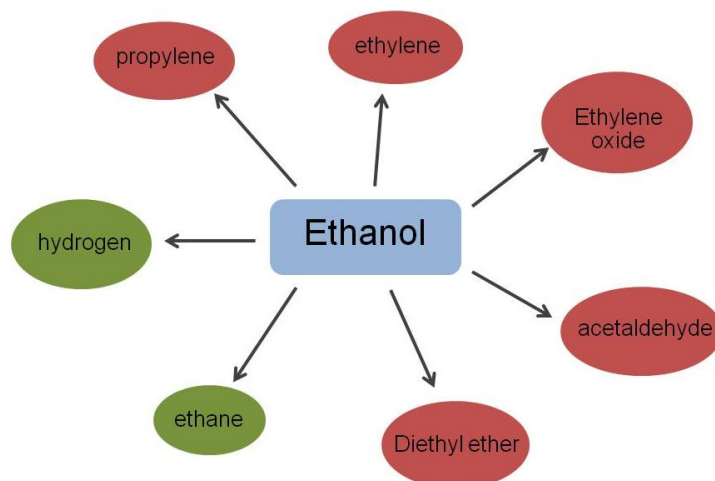
	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	2
บทคัดย่อภาษาไทย	3
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	4
สารบัญเรื่อง	5
สารบัญภาพ	6
บทนำ	7
รายละเอียดผลการวิจัย	16
สรุปและข้อเสนอแนะ	18
บรรณานุกรม	19
ภาคผนวก	22
Reprint บทความวิจัย	
ประวัตินักวิจัย	

สารบัญภาพ

- รูปที่ 1 แสดงสารเคมีที่มีมูลค่าเพิ่มที่สามารถผลิตได้จากเอทานอล (หน้า 7)
- รูปที่ 2 แสดงกลไกการเกิดเอทิลีนโดยปฏิกิริยาจัดน้ำของเอทานอล (หน้า 10)
- รูปที่ 3 กลไกการจัดน้ำออกจากเอทานอลได้ผลิตภัณฑ์เป็นไดเอทิลอีเทอร์ในปฏิกิริยาการแทนที่แบบ S_N1 (หน้า 12)
- รูปที่ 4 กลไกการจัดน้ำออกจากเอทานอลได้ผลิตภัณฑ์เป็นไดเอทิลอีเทอร์ในปฏิกิริยาการแทนที่แบบ S_N2 (หน้า 12)
- รูปที่ 5 ช่วงอุณหภูมิในการเปลี่ยนวัฏภาคของอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ (หน้า 14)
- รูปที่ 6 การคายโมเลกุลของน้ำบนพื้นผิวอะลูมินา (หน้า 15)
- รูปที่ 7 จุดว่องไวของกรดลิวิอิสและเบสลิวิิสบนอะลูมินา (หน้า 15)

บทนำ

จากสภาวะการณ์ในปัจจุบันซึ่งคำนึงถึงผลกระทบต่อด้านพลังงาน สิ่งแวดล้อม และ วัสดุที่มาจากปิโตรเลียมเริ่มน้อยลง ทำให้นักวิจัยต้องหาวัสดุใหม่ ๆ เพื่อตอบโจทย์ ทั้งทางด้านการลดการใช้พลังงาน ความเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม และวัสดุที่สามารถ เกิดขึ้นใหม่ได้ (renewable) ดังนั้นชีวมวล (biomass) จึงเป็นวัสดุที่ดิบที่น่าสนใจ เนื่องจากสามารถนำมาตอบโจทย์เหล่านี้ได้ เช่น การลดการปลดปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์หรือแก๊สเรือนกระจกออกสู่บรรยากาศ นอกจากนี้แล้วชีวมวลดังกล่าว ยังเป็นวัสดุที่มีคุณค่าต่อการนำไปผลิตเป็นเชื้อเพลิงชีวภาพ (biofuel) เช่น เอทานอล เป็นต้น ไบโอเอทานอลได้จากการหมัก (fermentation) ของชีวมวล เช่น กากน้ำตาล ซึ่งมีมากในประเทศไทย อย่างไรก็ตามด้วยการพัฒนาการผลิตที่ดีซึ่งทำให้ ราคาของเอทานอลถูกลง ปัจจุบันแม้ว่าจะมีการนำเอทานอลมาผสมในน้ำมันเชื้อเพลิงซึ่งมีข้อจำกัดการใช้งาน ดังนั้นในอนาคตก็ควรมีงานวิจัยที่มุ่งเน้นการนำเอทานอลไปเป็นวัสดุในการผลิตสารเคมีตัวอื่นๆ ที่มีมูลค่าสูงขึ้น เป็นการเพิ่มทางเลือกในการผลิตสารเคมีบางชนิดซึ่งได้มาจากวัสดุที่ มาจากอุตสาหกรรมปิโตรเลียมซึ่งมีวันหมดไป เช่น เอทิลีนซึ่งได้จากกระบวนการแตกสลาย ด้วยความร้อน (thermal cracking) ของแนฟทา เป็นต้น กระบวนการนี้ต้องใช้พลังงานสูง มีการปลดปล่อยคาร์บอนไดออกไซด์ที่มาก เอทิลีนที่ได้มีสิ่งเจือปน เช่น ซัลเฟอร์ ซึ่งจะต้อง แยกออก เพื่อให้เอทิลีนที่ได้มีความบริสุทธิ์สูงขึ้น และสามารถนำไปใช้กับวัสดุอื่นต่อไปได้ ดังนั้นจะเห็นว่ากระบวนการเตรียมเอทิลีนจากเอทานอลจะเป็นกระบวนการที่สะอาดกว่า (cleaner technology) ซึ่งใช้พลังงานความร้อนที่ต่ำกว่าและมีสิ่งเจือปนที่เป็นพิษน้อยกว่า กระบวนการแบบดั้งเดิม นอกจากการผลิตเอทิลีนจากเอทานอลแล้ว ยังสารเคมีที่มีมูลค่าเพิ่ม อื่นๆ ที่สามารถผลิตได้จากเอทานอลอีกด้วยซึ่งแสดงได้ตามรูปที่ 1 โดยกระบวนการดังกล่าวจะ ต้องผ่านกระบวนการที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ (heterogeneous catalysts)



รูปที่ 1 แสดงสารเคมีที่มีมูลค่าเพิ่มที่สามารถผลิตได้จากเอทานอล

จากที่กล่าวมาข้างต้นจะเห็นว่า การนำเอทานอลมาใช้เป็นวัตถุดิบเพื่อผลิตสารเคมี ที่มีมูลค่าสูงขึ้น โดยผ่านกระบวนการที่ต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานั้น มีความเป็นไปได้และ สามารถเพิ่มศักยภาพในการแข่งขัน โดยผลที่เกิดขึ้นจะช่วยลดพลังงานที่ใช้ในการผลิต (less energy consumption) เป็นการพัฒนาระบบการที่มีความเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม (benign environment) และใช้วัตถุดิบที่ได้จากชีวมวลอีกด้วย ดังนั้น วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัยนี้เพื่อพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์เพื่อใช้ในการเปลี่ยนเอทานอลไปเป็น สารเคมีที่มี มูลค่าเพิ่ม ได้แก่ เอทิลีน ไดเอทิลอีเทอร์ หรืออะซีตัลดีไฮด์

โดยทั่วไปผลิตภัณฑ์ที่มีมูลค่าเพิ่มที่ได้จากเอทานอลที่งานวิจัยนี้มุ่งเน้น คือ เอทิลีน ไดเอทิลอีเทอร์ และอะซีตัลดีไฮด์ โดยที่เอทิลีน (ethylene) จัดเป็นผลิตภัณฑ์ปิโตรเคมีขั้นต้นที่ผลิตได้จากน้ำมันดิบ (crude oil) โดยในปัจจุบันทั่วโลก รวมทั้งประเทศไทยมีความต้องการในปริมาณเพิ่มมากขึ้น เนื่องจาก เอทิลีนเป็น วัตถุดิบตั้งต้น (feedstock) ในอุตสาหกรรมปิโตรเคมี ซึ่งสามารถนำไปผลิตพอลิเมอร์อย่างหลากหลาย เช่น พอลิเอทิลีน (polyethylene) พอลิไวนิลคลอไรด์ (polyvinyl chloride) และพอลิสไตรีน (polystyrene) เป็นต้น นอกจากนี้ในกลุ่มอุตสาหกรรมเคมี เอทิลีนยังเป็นวัตถุดิบตั้งต้นเพื่อผลิต เอทิลีนออกไซด์ (ethylene oxide) เอทิลีนไดคลอไรด์ (ethylene dichloride) และเอทิลเบนซีน (ethylbenzene) เป็นต้น ซึ่ง สารอินทรีย์ที่ผลิตได้จากเอทิลีนเหล่านี้สามารถที่จะผลิตเป็นสารชนิดอื่นๆ ต่อไปได้อย่างมากมาย [1-4] การ ผลิตเอทิลีนโดยปกติสามารถผลิตได้จากน้ำมันดิบ ผ่านกระบวนการแตกสลายด้วยความร้อน (thermal cracking) ซึ่งเป็นปฏิกิริยาคูดความร้อน (endothermic reaction) ต้องการอุณหภูมิสูงในการทำปฏิกิริยา [1] แต่เนื่องจากสถานการณ์ในปัจจุบัน การขยายตัวและการพัฒนาทางเศรษฐกิจเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว ส่งผลให้ ปริมาณการผลิตของอุตสาหกรรมเคมี และปิโตรเคมีสูงขึ้นในขณะที่ความต้องการใช้วัตถุดิบในการผลิตเพิ่มมากขึ้นตามไปด้วย ซึ่งน้ำมันดิบไม่เพียงแต่จะใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตของภาคอุตสาหกรรมเคมีและปิโตรเคมี เท่านั้นแต่ยังนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับยานพาหนะและภาคครัวเรือนอีกด้วย โดยน้ำมันดิบที่ถูกนำขึ้นมาใช้ จะเป็นสิ่งที่ใช้แล้วหมดไปไม่สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ทำให้ปริมาณน้ำมันดิบสำรองของโลกเหลือน้อยลง ใน ขณะที่ราคาน้ำมันดิบเพิ่มสูงขึ้นอย่างต่อเนื่อง [5] ดังนั้น การหาวัตถุดิบเพื่อทดแทนน้ำมันดิบในการผลิตเอทิลีน จึงเป็นสิ่งที่น่าสนใจเป็นอย่างยิ่ง โดยเฉพาะเอทานอล (ethanol) ซึ่งได้จากการหมักของชีวมวล เช่น กากน้ำตาล เป็นทางเลือกหนึ่งที่สามารถนำไปผลิตเอทิลีนได้ เอทานอลเมื่อผ่านปฏิกิริยาขจัดน้ำ (dehydration reaction) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรด เช่น ซีโอไลต์ (zeolite) [1,6] และ อะลูมินา (alumina) [2] สามารถที่จะผลิตเป็นเอทิลีนได้ ซึ่งการผลิตเอทิลีนด้วยเอทานอลนี้จะใช้อุณหภูมิที่ต่ำกว่าเกิด ผลิตเอทิลีนด้วยวิธีการแตกสลายด้วยความร้อนเป็นผลทำให้สามารถลดต้นทุนในการผลิตได้ จากการศึกษา พบว่า ปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอลขึ้นกับอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา [6-8] ผลิตภัณฑ์ที่ได้ ประกอบไป ด้วย เอทิลีน ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์หลักในขณะที่ ไดเอทิลอีเทอร์ (diethyl ether) และอะเซตัลดีไฮด์ (acetaldehyde) เป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียง

ไบโอเอทานอล (bioethanol) คือ แอลกอฮอล์ชนิดหนึ่งที่สามารถผลิตได้จากวัตถุดิบประเภทแป้ง น้ำตาล และเส้นใย เป็นต้น ซึ่งเป็นวัตถุดิบที่ได้จากพืชผลหรือวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตร โดยผ่านกระบวนการทางชีวเคมี เอทานอลสามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้หลากหลาย เช่น เชื้อเพลิงทดแทน ตัวทำละลาย และสารตัวกลางที่ใช้สังเคราะห์สารอินทรีย์ เป็นต้น เอทิลีนและไดเอทิลอีเทอร์ เป็นสารอินทรีย์ชนิดหนึ่งที่สามารถผลิตได้จากเอทานอลโดยผ่านปฏิกิริยาขจัดน้ำ (dehydration reaction) ซึ่งใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรดในการทำปฏิกิริยา

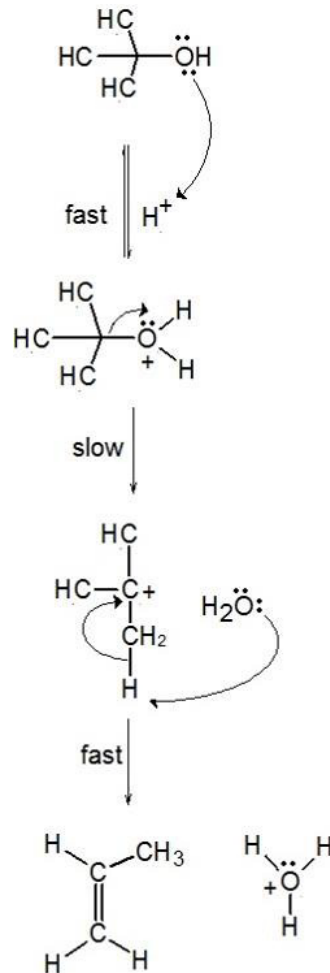
อะลูมินา เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่น่าสนใจเพราะว่า มีขนาดอนุภาคที่ละเอียด มีพื้นที่ผิวที่สูงพื้นผิวว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา มีความเสถียรต่อความร้อนที่ดีมีคุณสมบัติทางเคมีและกายภาพในช่วงกว้าง และยังสามารถช่วยลดการเกิดผลิตภัณฑ์พลอยข้างเคียงอีกด้วย [9] นอกจากนี้ นักวิจัยหลายกลุ่มได้ศึกษาเพื่อปรับปรุงอะลูมินาด้วยการเติมสารลงไป เช่น ไทเทเนียมไดออกไซด์ และเหล็กออกไซด์ เป็นต้น [7,10] รวมไปถึงการสังเคราะห์อะลูมินาออกมาในรูปของการผสมระหว่างวัฏภาคโคเคนและแกมมา เพราะวัฏภาคโคเคนมีความเป็นกรดมากกว่าเมื่อเทียบกับวัฏภาคแกมมาแล้ว [9,11,12] การเตรียมอะลูมินาสามารถทำได้โดยการสังเคราะห์ด้วยวิธีโซลโวเทอร์มอล (solvothermal method) ด้วยตัวทำละลายที่เหมาะสม ซึ่งจะสามารถควบคุมโครงสร้าง ขนาด และความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาได้

โดยในส่วนนี้จะแสดงทฤษฎีเกี่ยวกับปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอลและตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาที่มีการศึกษามาก่อนหน้านี้ ตามลำดับ เอทานอลเป็นสารประกอบอินทรีย์ที่มีหมู่ไฮดรอกซิล (hydroxyl group) ในโมเลกุล ซึ่งเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรดทำให้สามารถที่จะเปลี่ยนหมู่ไฮดรอกซิลให้เป็นโมเลกุลของน้ำหลุดออกมา แต่ในขณะเดียวกันโมเลกุลของเอทานอลที่ถูกดึงโมเลกุลน้ำออกจะจัดเรียงตัวใหม่กลายเป็นโมเลกุลของเอทิลีนหรือไดเอทิลอีเทอร์ [13] ซึ่งในการทำปฏิกิริยาสามารถทำได้ทั้งในวัฏภาคแก๊ส และของเหลว [14] ในช่วงอุณหภูมิ 180-500 องศาเซลเซียส โดยปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอลสามารถเขียนแสดงเป็นสมการเคมีได้ดังสมการที่ (1) และ (2)



จากสมการที่ (1) แสดงปฏิกิริยาการเกิดเอทิลีน ซึ่งเป็นปฏิกิริยาคูดความร้อน ดังนั้น การผลิตเอทิลีน จะต้องใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่สูง แต่ในทางตรงกันข้ามเมื่อใช้อุณหภูมิต่ำในการทำปฏิกิริยา จะทำให้เกิดเป็นไดเอทิลอีเทอร์ เนื่องจากเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน [10] จากการศึกษาที่ผ่านมา ปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอลในระบบที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ต้องการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถผลิตเอทิลีนที่อุณหภูมิต่ำ เพื่อเป็นลดการใช้พลังงานความร้อนเมื่อนำไปประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมจริง ลดการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียง (ลดการเกิดไดเอทิลอีเทอร์ หรือ อะเซตัลดีไฮด์) ซึ่งเลือกเกิดที่อุณหภูมิต่ำ และให้ค่าการเลือกเกิด (selectivity) ของเอทิลีนที่สูง Nowak และ Ziolk (1999) [15] รายงานว่า การเกิดปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอลต้องอาศัยตัวเร่ง

ปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรด โดยอาศัยจุดว่องไวกรดบรอนสเตด (Bronsted acid site) บนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งจุดว่องไวนี้จะให้โปรตอนกับหมู่ไฮดรอกซิลของเอทานอลเพื่อเปลี่ยนให้เป็นโมเลกุลของน้ำ กลไกการเกิดปฏิกิริยา แสดงดังรูปที่ 2



รูปที่ 2 แสดงกลไกการเกิดเอทิลีนโดยปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอล [3]

จากรูปที่ 2 กลไกการเกิดเอทิลีนโดยปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอลจะเกิดผ่านกลไกการกำจัดออกแบบที่ 1 (E1) 3 ขั้นตอนดังนี้ [3]

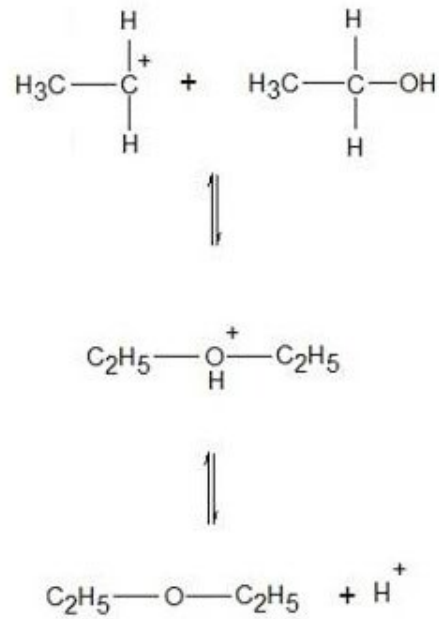
ขั้นตอนที่ 1 : เปลี่ยนหมู่ไฮดรอกซิลของเอทานอลซึ่งเป็น leaving group ที่ไม่ดีให้เป็น leaving group ที่ดี โดยการเติมโปรตอนที่ได้จากตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรด และอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวของอะตอมออกซิเจนจะเป็นเบสลิวิส (Lewis base) ในขั้นตอนนี้เป็นขั้นตอนที่เกิดขึ้นได้อย่างรวดเร็วและสามารถที่จะผันกลับได้

ขั้นตอนที่ 2 : พันธะระหว่างอะตอมคาร์บอนกับออกซิเจน (C-O) จะแตกออกทำให้สูญเสีย leaving group ที่ติดออกไป (โมเลกุลน้ำ) ในขณะที่ตัวมันจะแสดงคาร์โบแคตไอออน (carbocation intermediate) ในขั้นตอนนี้ เป็นขั้นตอนที่เกิดซ้ำซึ่งเป็นขั้นตอนที่กำหนดอัตราการเกิดปฏิกิริยา (rate determining step) (การแตกพันธะ เป็นการดูความร้อน)

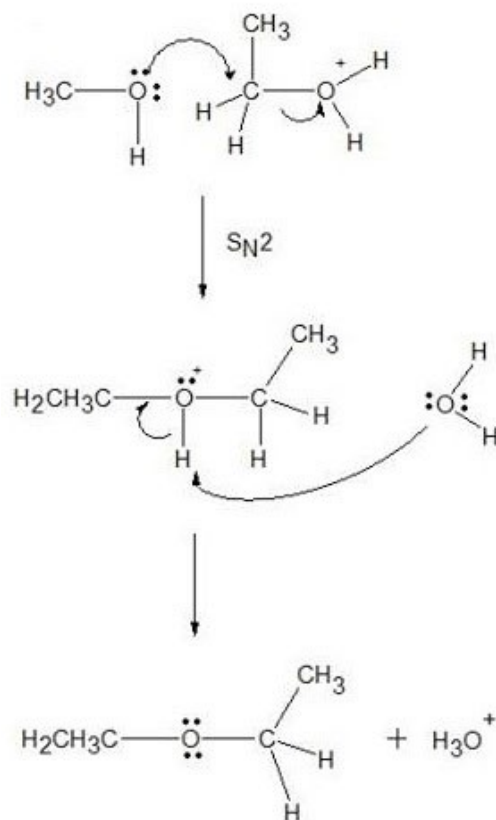
ขั้นตอนที่ 3 : คู่เบส (conjugate base) ของตัวเร่งปฏิกิริยาจะกลับเข้าไปตั้งโปรตอนที่หมู่เมทิลออกไซด์ ทำให้คาร์บอนอะตอมที่อยู่ติดกับคาร์โบแคตไอออน สร้างและจัดเรียงตัวใหม่เป็นพันธะคู่

นอกจากนี้ปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอลยังสามารถเกิดเป็นสารประกอบอีเทอร์ได้ โดยการศึกษา ผ่านมายังไม่สามารถสรุปได้แน่ชัดถึงกลไกการเกิดอีเทอร์ได้ แต่ทำให้ทราบว่าแอลคอกไซด์ (alkoxide) เป็น สารมัธยันต์ที่มีความสำคัญในกลไกการเปลี่ยนโมเลกุลเอทานอลไปเป็นสารประกอบอีเทอร์ [4] ปฏิกิริยานี้เป็น ปฏิกิริยาการแทนที่หมู่ไฮดรอกซิลโดยกลไกการเกิดปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นสามารถอธิบายได้ทั้งกลไกการ เกิดปฏิกิริยาแบบ S_N1 (substitution nucleophilic unimolecular reaction) และกลไกการเกิดปฏิกิริยา แบบ S_N2 (substitution nucleophilic bimolecular reaction) [16] Zhang และ Yu (2013) [4] อธิบาย กลไกการเกิดไดเอทิลอีเทอร์ในปฏิกิริยาการแทนที่แบบ S_N1 ไว้ว่ากลไกจะเกิดขึ้น 2 ขั้นตอน โดยขั้นตอนแรก เอทานอลจะแตกตัวเกิดคาร์โบแคตไอออนขึ้นและเป็นกลไกในการควบคุมอัตราการเกิดปฏิกิริยาซึ่งจะเกิดขึ้น เหมือนกับปฏิกิริยาการกำจัด (E1) ในขั้นตอนที่ 2 ของปฏิกิริยาการเกิดเอทิลีนที่กล่าวมาแล้วข้างต้น หลังจากนั้นคาร์โบแคตไอออนจะเข้าร่วมเกิดพันธะกับนิวคลีโอไฟล์เกิดเป็นสารประกอบไดเอทิลอีเทอร์ขึ้น ซึ่งในกลไกนี้ จะเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว

สำหรับกลไกการเกิดไดเอทิลอีเทอร์ในปฏิกิริยาการแทนที่แบบ S_N2 อิเล็กตรอนคูโดดเดี่ยว (lone pair electrons) ของนิวคลีโอไฟล์เข้าร่วมตัวกับอิเล็กโตรฟิลิกเกิดเป็นสารมัธยันต์ ในเวลาเดียวกันก็มีการ สูญเสียโมเลกุลน้ำออกไป ทำให้มีการจัดเรียงตัวใหม่เกิดเป็นไดเอทิลอีเทอร์ จะเห็นว่าการเกิดไดเอทิลอีเทอร์ใน ปฏิกิริยาการแทนที่แบบ S_N2 นี้จะไม่เกิดคาร์โบแคตไอออนขึ้นในปฏิกิริยา กลไกการเกิดไดเอทิลอีเทอร์ใน ปฏิกิริยาการแทนที่แบบ S_N1 และ S_N2 แสดงในรูปที่ 3 และ 4 ตามลำดับ



รูปที่ 3 กลไกการขจัดน้ำออกจากเอทานอลได้ผลิตภัณฑ์เป็นไดเอทิลอีเทอร์ในปฏิกิริยาการแทนที่แบบ S_N1 [4]



รูปที่ 4 กลไกการขจัดน้ำออกจากเอทานอลได้ผลิตภัณฑ์เป็นไดเอทิลอีเทอร์ในปฏิกิริยาการแทนที่แบบ S_N2

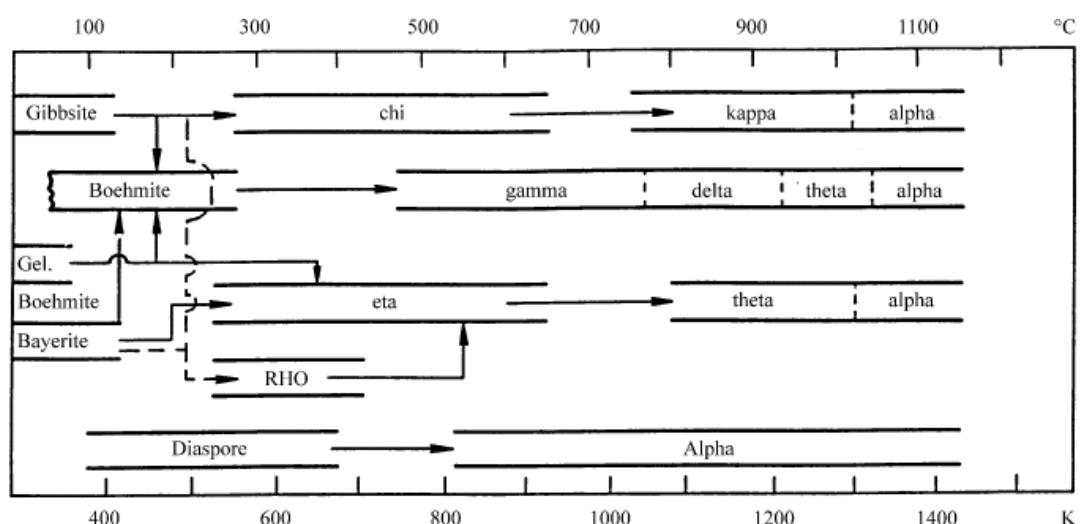
[16]

ปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลเพื่อผลิตเอทิลีน ต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรด โดยการศึกษาที่ผ่านมามีความพยายามที่จะปรับปรุงและพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาอย่างต่อเนื่อง โดยในยุคเริ่มต้น (ค.ศ.1930) ซึ่งใช้กรดฟอสฟอริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ภายหลังจาก Pan (1986) [17] ได้ศึกษาโดยใช้สารฟอสเฟตลงในดินขาว (clay) หรือ ถ่าน (coke) ต่อมา Pearson et al. (1981) [18] ได้ศึกษาถึงปัจจัยต่างๆต่อการเกิดปฏิกิริยา เช่น ความเข้มข้นของเอทานอล อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา และอายุการใช้งานของตัวเร่งปฏิกิริยาการใช้กรดฟอสฟอริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาข้อดี คือ ให้อายุขัยผลผลิตของเอทิลีนที่ดี แต่อย่างไรก็ตาม ตัวเร่งปฏิกิริยามีการเสื่อมสภาพที่ง่ายโดยการเกาะของคาร์บอน ต่อมาตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินา ถูกนำมาใช้ในปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอลเพื่อผลิตเอทิลีน โดยเปรียบเทียบกับดินขาว (clay) พบว่า ดินขาวจะเกิดการเสื่อมสภาพไวกว่าแกมมาอะลูมินา ในขณะที่ดินขาวจะให้อายุขัยผลผลิตของเอทิลีนที่ดีกว่า Zhang et al. (2008) [19] ได้นำแกมมาอะลูมินาไปใช้ในปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอล ที่อุณหภูมิ 475 องศาเซลเซียส ซึ่งให้ 90.1 เปอร์เซ็นต์การเลือกเกิดเอทิลีนแต่เมื่อปรับปรุงแกมมาอะลูมินา ด้วย TiO_2 จะสามารถเพิ่มเปอร์เซ็นต์การเลือกเกิดเอทิลีนให้สูงถึง 99.4 ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ซึ่งรายงานโดย Chen et al. (2007) [20] ในการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินาถึงแม้จะให้ผลของการทำปฏิกิริยาที่ดี แต่ยังคงใช้อุณหภูมิที่สูงสำหรับทำปฏิกิริยา ซีโอไลต์ชนิด HZSM-5 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาอีกชนิดหนึ่งที่น่าสนใจใช้ในปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอล เมื่อเปรียบเทียบกับแกมมาอะลูมินา HZSM-5 สามารถที่จะให้เปอร์เซ็นต์การเลือกเกิดของเอทิลีนและเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนเอทานอลไปเป็นเอทิลีนที่สูง ในสภาวะอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาต่ำกว่า [21-25] โดยความเป็นกรดและความเป็นรูพรุนของซีโอไลต์ เป็นตัวแสดงบทบาทสำคัญในการช่วยทำให้เกิดสารประกอบไฮโดรคาร์บอน [26] แต่ในทางตรงกันข้ามความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาจะส่งเสริมให้เกิดคาร์บอนเกาะบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเช่นเดียวกัน ส่งผลทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพไวอายุการใช้งานสั้น ทำให้มีการปรับปรุงโดยเติมโลหะลงไป เช่น แลน-ทานัม (La) [21] เหล็ก (Fe) [25] และฟอสฟอรัส (P) [22,24] เพื่อปรับปรุงความเป็นกรดของ HZSM-5 ต่อมา Ramesh et al. (2010) [22] ได้รายงานว่าการเติมฟอสฟอรัสจะช่วยลดความเป็นกรดของ HZSM-5 และต่อต้านการเกิดคาร์บอนเกาะติดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ในขณะที่เปอร์เซ็นต์การเลือกเกิดเอทิลีนไม่เปลี่ยนแปลง สำหรับแลนทานัมเมื่อเติมลงไปจะช่วยปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อให้สามารถเกิดปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอลที่อุณหภูมิต่ำ Zhan et al. (2010) [27] ได้ศึกษาและพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด HZSM-5 โดยเติมโลหะแลน-ทานัม และฟอสฟอรัสลงไป พบว่าเมื่อเติม 0.5 เปอร์เซ็นต์ของแลนทานัม และ 2 เปอร์เซ็นต์ของฟอสฟอรัส จะให้ค่าการเลือกเกิดเอทิลีน 99.9 เปอร์เซ็นต์ และค่าการเปลี่ยนแปลงของเอทานอล 100 เปอร์เซ็นต์ ที่อุณหภูมิ 240 องศาเซลเซียส ต่อมา Matachowski et al. (2012) [28] ได้ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา $Ag_3PW_{12}O_{40}$ ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจำพวก heteropolyacids ในปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอลเพื่อผลิตเอทิลีน พบว่าเมื่อเพิ่มความชื้นของอากาศจาก 2 เปอร์เซ็นต์ เป็น 10 เปอร์เซ็นต์ ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส ค่าคอนเวอร์ชันของเอทานอล และค่าการเลือกเกิดของเอทิลีน จะมีค่าเปลี่ยนแปลงจาก 70 เปอร์เซ็นต์ เป็น 100 เปอร์เซ็นต์ และ 100 เปอร์เซ็นต์ เป็น 80 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ

จากที่กล่าวมาข้างต้นสามารถสรุปตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการศึกษาในปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอลแบ่งออกเป็น 4 กลุ่ม [3, 4] คือ

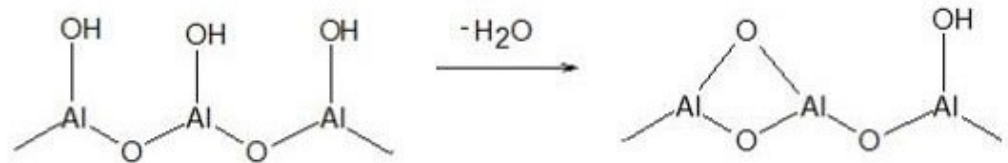
- a) ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดฟอสฟอริก (phosphoric acid catalyst)
- b) ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดสารออกไซด์ (oxide catalyst)
- c) ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดตัวกรองระดับโมเลกุล (molecular sieve catalyst)
- d) ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดเทอโรโพลี (heteropolyacid catalyst)

ทั้งนี้โครงการวิจัยนี้สนใจตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดออกไซด์ โดยเฉพาะอะลูมินา เนื่องจากอะลูมินาเป็นตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการใช้งานกันอย่างกว้างขวาง เนื่องจากมีความเสถียรทางความร้อนสูงและมีสมบัติทางกายภาพ เคมี และสมบัติที่เหมาะสมในการเร่งปฏิกิริยา โดยเฉพาะอย่างยิ่งสมบัติของการมีพื้นที่ผิวมาก และมีรูพรุนเปิด อะลูมินามีทั้งโครงสร้างแบบอสัณฐานและโครงสร้างผลึก มีสูตรทั่วไปคือ Al_2O_3 พื้นที่ผิวมีค่าระหว่าง 100-600 ตารางเมตรต่อกรัม สมบัติเหล่านี้และความเป็นกรดของอะลูมินาขึ้นอยู่กับวิธีการสังเคราะห์ ความบริสุทธิ์ การคายน้ำ และการบำบัดด้วยความร้อน เป็นต้น อะลูมิน ประกอบด้วยอะลูมินาเฟสต่างๆ โดยระบุด้วยอักษรกรีก ได้แก่ เฟสเบต้า (β - Al_2O_3) เฟสแกมมา (γ - Al_2O_3) เฟสเอต้า (ξ - Al_2O_3) เฟสไคน์ (χ - Al_2O_3) เฟสแคปปา (κ - Al_2O_3) เฟสเดลต้า (δ - Al_2O_3) เฟสเอตา (ζ - Al_2O_3) และเฟสแอลฟา (α - Al_2O_3) โดยธรรมชาติของการผลิตอะลูมินาที่เฟสต่างกัน จะขึ้นกับอุณหภูมิในการแคลไซน์ของสารตั้งต้น (กิบไซต์ โบรไมต์ และอื่นๆ) เช่น กิบไซต์ แคลไซน์ในช่วงอุณหภูมิ 280-650 องศาเซลเซียส จะให้อะลูมินาในเฟสไคน์แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิไปในช่วง 750-1150 องศาเซลเซียส เฟสที่ได้จะเป็นอะลูมินาเฟส แคปปา แต่ในขณะที่ โบรไมต์แคลไซน์ที่อุณหภูมิช่วง 480-780 องศาเซลเซียสจะให้อะลูมินาในเฟสแกมมา แต่ถ้าเพิ่มอุณหภูมิในช่วง 780-920 องศาเซลเซียส จะให้อะลูมินาในเฟสเดลตา ดังแสดงในรูปที่ 5

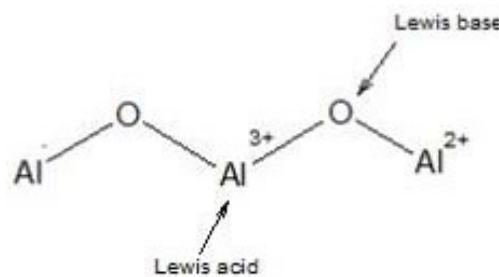


รูปที่ 5 ช่วงอุณหภูมิในการเปลี่ยนวิภาคของอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ [30]

พื้นผิวของอะลูมินาประกอบไปด้วยกรดลิวอิส กรดบรอนสเตด และเบส โดยความเป็นกรดจะได้รับจาก Al^{3+} ไอออน และโมเลกุลของน้ำที่เกิดพันธะกับไอออนบวก (cation) ในขณะที่ความเป็นเบสเกิดขึ้นเนื่องจากหมู่ไฮดรอกไซด์ และ O^{2-} ไอออนเมื่ออะลูมินาสัมผัสความชื้นในอากาศจะดูดซับโมเลกุลของน้ำไว้บนพื้นผิว ซึ่งเมื่อนำไปอบที่อุณหภูมิระหว่าง 100-150 องศาเซลเซียส โมเลกุลของน้ำจะหลุดออกแต่ยังคงอยู่ในรูปของหมู่ไฮดรอกซิล ทำให้บนพื้นผิวเกิดเป็นกรดบรอนสเตดแสดงดังรูปที่ 6 การแคลไซน์ที่อุณหภูมิมากกว่า 600 องศาเซลเซียส ทำให้หมู่ไฮดรอกซิลที่อยู่ใกล้เคียงรวมตัวเกิดเป็นโมเลกุลของน้ำและถูกปล่อยออกมา ทำให้เกิด Al^{3+} บนพื้นผิวของอะลูมินา ซึ่งมีบทบาทเป็นกรดลิวอิส [31] การเกิดกรดลิวอิสบนพื้นผิวของอะลูมินาแสดงดังรูปที่ 7



รูปที่ 6 การคายโมเลกุลของน้ำบนพื้นผิวอะลูมินา



รูปที่ 7 จุดว่องไวของกรดลิวอิสและเบสลิวอิสบนอะลูมินา

แกมมาอะลูมินา ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาหรือตัวรองรับได้ในหลายปฏิกิริยา เช่นปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของอัลคีน ปฏิกิริยารีฟอร์มมิง ไฮโดรทรีตติง (hydrotreating) และการสังเคราะห์เมทานอล เป็นต้น สำหรับปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอล นักวิจัยหลายกลุ่มพยายามศึกษาและพัฒนา โดย Kwak et al. (2011) [32] ซึ่งศึกษาคุณสมบัติของกรดลิวอิสและบรอนสเตดบนพื้นผิวแกมมาอะลูมินาในระนาบ 100 พบว่าทั้งกรดลิวอิส และบรอนสเตด บนพื้นผิวอะลูมินาเป็นสิ่งที่กระตุ้นให้เกิดการขจัดน้ำของแอลกอฮอล์ โดยกรดลิวอิส และบรอนสเตด ขึ้นกับอุณหภูมิที่ใช้ในการแคลไซน์ ต่อมา Mollavali et al. (2009) [33] ได้รายงานว่เมื่อผสมอะลูมินาและซิลิกาเข้าด้วยกันเมื่อเพิ่มอัตราส่วนระหว่าง SiO_2/Al_2O_3 พบว่าจะสามารถเพิ่มความเป็นกรดให้กับตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อเปรียบเทียบกับแกมมาอะลูมินา จะให้ความว่องไวที่ดีกว่า ในปฏิกิริยาขจัดน้ำของเมทานอลเพื่อผลิตได

เมทิลอีเทอร์ ในขณะที่เติมโลหะออกไซด์ เช่น ไนโอเบียมออกไซด์ (Nb_2O_5) [34] ไทเทเนียมออกไซด์ (TiO_2) [20] และโมลิตินัมออกไซด์ (MoO_3) [35] เป็นต้น จะช่วยปรับปรุงสมบัติความเป็นกรดให้กับแกมมาอะลูมินาได้ ต่อมา Shishido et al. (2010) [34] และ Kitano et al. (2013) [35] ได้ศึกษาการเกิดกรดบรอนสเตดบนแกมมาอะลูมินาเมื่อนำไปแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูง (800-900 องศาเซลเซียส) โดยเติม ไนโอเบียมออกไซด์ หรือ โมลิตินัมออกไซด์ ซึ่ง 16 เปอร์เซ็นต์ ไนโอเบียมออกไซด์ ที่อุณหภูมิแคลไซน์ 850 องศาเซลเซียส และ 11 เปอร์เซ็นต์ โมลิตินัมออกไซด์ ที่อุณหภูมิแคลไซน์ 800 องศาเซลเซียส จะมีค่ากรดบรอนสเตดมากที่สุด

จากการศึกษาที่ผ่านมาการปรับปรุงความเป็นกรดของอะลูมินา นอกจากการแคลไซน์และเติมโลหะออกไซด์ลงบนแกมมาอะลูมินา Khom-in et al. (2008) [9] รายงานว่าการผสมระหว่างเฟสแกมมาและโคห์น ด้วยวิธีการสังเคราะห์ทางความร้อนและความดัน (solvothermal synthesis) สามารถเพิ่มความเป็นกรดของอะลูมินาได้ โดยพบว่า 20 เปอร์เซ็นต์ของเฟสโคห์นที่ผสมลงไป จะให้ความเป็นกรดที่สูงที่สุด การสังเคราะห์ด้วยวิธีทางความร้อนและความดันดังกล่าวสามารถที่จะควบคุมโครงสร้าง ขนาด และความเป็นผลึกของอะลูมินาได้ ต่อมา Pansanga (2008) [11] ได้ศึกษาการเตรียมแกมมาอะลูมินาด้วยวิธีทางความร้อนและความดันจะใช้หนึ่งบิวทานอล (1-butanol) เป็นตัวทำละลาย (solvent) โดยก่อนหน้านี้ Mekasuwandumrong (1999) [36] พบว่าเมื่อเปลี่ยนตัวทำละลายจากหนึ่งบิวทานอลเป็นโทลูอีน (toluene) สามารถสังเคราะห์อะลูมินาให้อยู่ในเฟสโคห์น และเมื่อผสมตัวทำละลายทั้งสองเพื่อสังเคราะห์แกมมาอะลูมินา ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จะออกมาในรูปของเฟสผสมระหว่างเฟสแกมมาและเฟสโคห์นตามอัตราส่วนของการผสมตัวทำละลาย

บทสรุปของงานวิจัยโดยสังเขป

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีองค์ประกอบของซิลิกาและอะลูมินา ประกอบด้วยเบต้าซีโอไลท์ ภูมิภาคผสมของแกมมาและโคอะลูมินา และแกมมาอะลูมินา ที่ถูกปรับปรุงด้วยโลหะมีตระกูล ได้แก่ แพลเลเดียม เพื่อนำมาศึกษาคุณสมบัติและประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลเป็นเอทิลีนและไดเอทิลอีเทอร์ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้ได้ถูกวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงคุณลักษณะทางกายภาพโดยวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการกระเจิงของรังสีเอกซ์ (XRD) เพื่อตรวจสอบการเปลี่ยนแปลงหลังตัวเร่งปฏิกิริยาถูกปรับปรุงด้วยแพลเลเดียมพบว่าไม่ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงของพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเนื่องจากถูกปรับปรุงด้วยแพลเลเดียมในปริมาณที่ต่ำ และอาจเป็นผลมาจากแพลเลเดียมมีการกระจายตัวบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดี นอกจากนี้ยังพิสูจน์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM-EDX) พบว่า ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดมีลักษณะที่ไม่ต่างจากก่อนถูกปรับปรุง และยังพบว่าปริมาณของแพลเลเดียมบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นมีปริมาณใกล้เคียงกันทั้งหมด จากนั้นเมื่อทำการวิเคราะห์เพื่อตรวจสอบหาปริมาณพื้นที่ผิวด้วยวิธีการดูดซับคายซ์ก๊าซไนโตรเจนพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเบต้าซีโอไลท์นั้นมีพื้นที่ผิวที่มากที่สุดเท่ากับ 522 ตารางเมตรต่อกรัมของตัวเร่งปฏิกิริยา ตามด้วยภูมิภาคผสมของแกมมาและโคอะลูมินา และแกมมาอะลูมินา โดยเมื่อพิจารณาพื้นที่ผิวของ

ตัวเร่งปฏิกิริยาหลังถูกปรับปรุงด้วยแพลเลเดียมพบว่า ยิ่งไปกว่านั้นยังมีการวิเคราะห์หาปริมาณของกลุ่มไฮดรอกซิลบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละตัวผ่านเทคนิคสเปกโตรสโคปีของอนุภาคอิเล็กทรอนิกส์ที่ถูกลดปล่อยด้วยรังสีเอกซ์ (XPS) พบว่าปริมาณของกลุ่มไฮดรอกซิลที่มีปริมาณสูงที่สุดนั้นได้จากเบต้าซีโอไลท์ทั้งที่ถูกปรับปรุงด้วยแพลเลเดียมและไม่ถูกปรับปรุง (77.9 และ 73.8 เปอร์เซ็นต์ตามลำดับ) ซึ่งสอดคล้องกับการวิเคราะห์หาปริมาณของความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านเทคนิคการคายซับของก๊าซแอมโมเนียโดยการเพิ่มอุณหภูมิ (NH₃-TPD) จากการศึกษาปริมาณตำแหน่งกรดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้พบว่า กราฟการคายซับของก๊าซแอมโมเนียที่ได้แสดงถึงลักษณะของตำแหน่งกรดที่แตกต่างกันและสามารถจำแนกตำแหน่งกรดได้เป็น 2 ชนิด ได้แก่ ตำแหน่งกรดอ่อน (weak acid site) และ ตำแหน่งกรดแก่ (strong acid site) ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาเบต้าซีโอไลท์ทั้งที่ถูกปรับปรุงด้วยแพลเลเดียมและไม่ถูกปรับปรุงมีค่าปริมาณตำแหน่งกรดทั้งหมดสูงที่สุด (1,502 และ 1,517 ไมโครโมลแอมโมเนียต่อกรัมของตัวเร่งปฏิกิริยาตามลำดับ) เมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดที่ศึกษาในงานวิจัยนี้ ซึ่งเป็นที่ทราบว่าปริมาณตำแหน่งกรดซึ่งเป็นคุณสมบัติทางเคมีที่มีความสำคัญสำหรับปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลเป็นเอทิลีนและไดเอทิลอีเทอร์ ถึงแม้ว่าตำแหน่งของกรดแก่ (strong acid site) จะส่งผลต่อการทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยานั้นเสื่อมสภาพลงเนื่องจากง่ายต่อการเกิดผลิตภัณฑ์ที่มีปริมาณคาร์บอนสูงๆ และเกิดจากการก่อตัวของโครงสร้างของคาร์บอนอะตอม

จากการศึกษาความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลในช่วงอุณหภูมิระหว่าง 200 ถึง 400 องศาเซลเซียสด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ขึ้น พบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้ประกอบด้วยเอทิลีน ไดเอทิลอีเทอร์ และ แอซีทัลดีไฮด์โดยค่าการเปลี่ยนแปลงของเอทานอลมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิของปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น จากผลการทดลองพบว่าผลของการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการเติมแพลเลเดียมนั้นมีแนวโน้มที่จะช่วยเพิ่มค่าการเปลี่ยนแปลงของเอทานอล โดยเฉพาะการเกิดปฏิกิริยาในช่วงอุณหภูมิต่ำ (200 ถึง 300 องศาเซลเซียส) กับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอลูมินาเป็นตัวรองรับ ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีเบต้าซีโอไลท์เป็นตัวรองรับนั้นพบว่าค่าการเปลี่ยนแปลงของเอทานอลมีโดยเฉพาะการเกิดปฏิกิริยาในช่วงอุณหภูมิสูง (350 ถึง 400 องศาเซลเซียส) นอกจากนี้ยังพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเบต้าซีโอไลท์ที่ถูกปรับปรุงด้วยแพลเลเดียมและไม่ถูกปรับปรุงนั้นมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีวัฏภาคผสมแกมมาและโคของอะลูมินา และแกมมาอะลูมินาที่ถูกปรับปรุงด้วยแพลเลเดียมและไม่ถูกปรับปรุงเนื่องจากค่าการเปลี่ยนแปลงของเอทานอลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีเบต้าซีโอไลท์เป็นตัวรองรับมีปริมาณของตำแหน่งกรดอ่อนสูงที่สุด เมื่อพิจารณาผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นพบว่าเมื่ออุณหภูมิของการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นจะทำให้ปริมาณการเกิดเอทิลีนเพิ่มขึ้นแต่ปริมาณการเกิดไดเอทิลอีเทอร์กลับลดลง และยังพบอีกว่ายังมีปริมาณของอะเซทัลดีไฮด์เกิดขึ้นเล็กน้อยบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกปรับปรุงด้วยแพลเลเดียม

ผลผลิตร้อยละของไดเอทิลอีเทอร์เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเบต้าซีโอไลท์ที่ถูกปรับปรุงด้วยแพลเลเดียมมีค่ามากที่สุด (48 เปอร์เซ็นต์) ที่อุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยาที่ 250 องศาเซลเซียส สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีวัฏภาคผสมแกมมาและโคของอะลูมินา และแกมมาอะลูมินาที่ถูกปรับปรุงด้วยแพลเลเดียม

สามารถเพิ่มผลผลิตร้อยละเอทิลีนที่อุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยาที่ 400 องศาเซลเซียส (95 และ 80 เปอร์เซ็นต์ตามลำดับ) แต่มีผลน้อยต่อการเกิดไดเอทิลอีเทอร์ ดังนั้นการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแพลเลเดียมมีแนวโน้มช่วยเพิ่มผลผลิตร้อยละของผลิตภัณฑ์สำหรับปฏิกิริยาเอทานอลดีไฮเดรชัน เนื่องจากแพลเลเดียมทำหน้าที่เป็นตัวส่งเสริมให้เกิดการเกิดปฏิกิริยาที่ช่วยเพิ่มความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา

ข้อเสนอแนะของการทดลอง

จากผลการดำเนินงานวิจัยตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ควรนำไปศึกษาเพิ่มเติมเกี่ยวกับอายุการใช้งาน (time on stream) ความสามารถในการนำกลับมาใช้ใหม่ (reuse) นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดสามารถปรับปรุงคุณสมบัติการเร่งปฏิกิริยาในสถานะการศึกษาการเกิดปฏิกิริยาที่ต่างออกไปจากเดิมเพื่อปรับปรุงความไวในการเร่งปฏิกิริยา และผลผลิตร้อยละของเอทิลีนและไดเอทิลอีเทอร์ โดยความรู้ที่ได้จะเป็นประโยชน์ทางการศึกษาโดยการเผยแพร่ในวารสารวิชาการและสามารถนำมาประยุกต์ใช้ทางด้านอุตสาหกรรมต่อไป

บรรณานุกรม

- [1] Bedia J., Barrionuevo R., Rodriguez-Mirasol J. and Corderoj T., "Ethanol dehydration to ethylene on acid carbon catalysts" *Applied Catalysis B: Environmental*. 2011, 103, 302-310.
- [2] Zotov R.A., Molchanov V.V., Volodin A.M. and Bedilo A.F., "Characterization of the active sites on the surface of Al_2O_3 ethanol dehydration catalysts by EPR using spin probes" *Journal of Catalysis* 2011, 278, 71-77.
- [3] Fan D., Dai D.J. and Wu H.S., "Ethylene Formation by Catalytic Dehydration of Ethylene with Industrial Consideration" *Materials* 2013, 6, 101-115.
- [4] Zhang M. and Yu Y. "Dehydration of Ethanol to Ethylene" *Industrial and Engineering Chemistry Research* 2013, 52, 9505-9514.
- [5] Takahashi A., Xia W., Nakamura I., Shimada H. and Fujitani T., "Effects of added phosphorus on conversion of ethanol to propylene over ZSM-5 catalysts" *Applied Catalysis A: General* 2012, 423- 424, 162- 167.
- [6] Lu J, Liu Y. and Li N., "Fe-modified HZSM-5 catalysts for ethanol conversion into light olefins" *Natural Gas Chemistry* 2011, 20, 423-427.
- [7] Zaki T., "Catalytic dehydration of ethanol using transition metal oxide catalysts" *Colloid and Interface Science* 2005, 284, 606-613.
- [8] Ouyang J., Kong F., Su G., Hu Y. and Song Q., "Catalytic Conversion of Bio-ethanol to Ethylene over La-Modified HZSM-5 Catalysts in a Bioreactor" *Catalysis Letters* 2009, 132, 64-74.
- [9] Khom-in J., Prasertthdam P., Panpranot J. and Mekasuwandumrong O., "Dehydration of methanol to dimethyl ether over nanocrystalline Al_2O_3 with mixed γ - and χ -crystalline phases", *Catalysis Community*. 2005, 6, 1955-1958.
- [10] Chen G., Li S., Jiao F., Yuan Q., "Catalytic dehydration of bioethanol to ethylene over TiO_2/γ - Al_2O_3 catalysts in microchannelreactors" *Catalysis Today* 2007, 125, 111-119.
- [11] Pansanga K., Panpranot J., Mekasuwandumrong O., Satayaprasert C., Goodwin, J.R. J.G. and Prasertthdam P., "Effect of mixed γ - and χ -crystalline phases in nanocrystalline Al_2O_3 on the dispersion of cobalt on Al_2O_3 " *Catalysis Communications* 2008, 9, 207-212.
- [12] Meephoka C., Chaisuk C., Samparnpiboon P. and Prasertthdam P., "Effect of phase composition between nano γ - and χ - Al_2O_3 on Pt/ Al_2O_3 catalyst in CO oxidation" *Catalysis Communications* 2008, 9, 546-550.
- [13] Bokade V.V., and Yadav G.D., "Heteropolyacid supported on montmorillonite catalyst for dehydration of dilute bio-ethanol" *Applied Clay Science* 2011, 53, 263-271.
- [14] Varisli D., Dogu T., and Dogu G., "Ethylene and diethyl-ether production by dehydration reaction of ethanol over different heteropolyacid catalysts" *Chemical Engineering Science* 2007, 62, 5349-5352.

- [15] Nowak I. and Ziolek M., "Niobium Compounds: Preparation, Characterization, and Application in Heterogeneous Catalysis" *Chemical Review* 1999, 99, 3603-3624.
- [16] Wade L. G., Jr., "Organic Chemistry", Fifth Edition, prentice-Hall, saddle River. NJ, 2003.
- [17] Pan L. R. "Development review of catalysts for ethanol dehydration to produce ethylene" *Specialty Petrochem.* 1986, 4, 41-64.
- [18] Pearson D. E., Tanner R. D., Picciotto I. D., Sawyer J. S., and Cleveland J. H., Jr. "Phosphoric acid systems. 2. Catalytic conversion of fermentation ethanol to ethylene" *Production Research and Development* 1981, 20 (4), 734-740.
- [19] Zhang D., Wang R., and Yang X. "Effect of P content on the catalytic performance of P-modified HZSM-5 catalysts in dehydration of ethanol to ethylene" *Catalysis Letters* 2008, 124, 384-391.
- [20] Chen G., Li S., Jiao F., and Yuan Q., "Catalytic dehydration of bioethanol to ethylene over $\text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts in microchannel reactors" *Catalysis Today* 2007, 125, 111-119.
- [21] Ouyang J., et al. "Catalytic of Bio-ethanol to ethylene over La-Modified HZSM-5 catalysts in a bioreactor" *Catalysis letters.* 2009, 132, 304-311.
- [22] Ramesh K., et al. "Synthesis characterization and catalytic activity of phosphorus modified H-ZSM-5 Catalysts in selective ethanol dehydration" *Institute of Chemical and Engineering science.* 2010, 49, 4080-4090.
- [23] Hu Y. et al. "Selective dehydration of bio-ethanol to ethylene catalyzed by lanthanum-phosphorous-modified HZSM-5" *Journal of Biotechnology.* 2010, 5, 1186-1191.
- [24] Takahashi A., Xia W., Nakamura I., Shimada H. and Fujitani T., "Effects of added phosphorus on conversion of ethanol to propylene over ZSM-5 catalysts" *Applied Catalysis A: General* 2012, 423- 424, 162- 167.
- [25] Lu J., Liu Y. and Li N., "Fe-modified HZSM-5 catalysts for ethanol conversion into light olefins" *Natural Gas Chemistry.* 2011, 20, 423-427.
- [26] Madeira F.F., Gnep N.S., Magnoux, P., Maury S., Cadran, N. "Ethanol transformation over HFAU, HBEA and HMFI zeolites presenting similar Brønsted acidity", *Applied Catalysis A: General* 2009, 367, 39-46.
- [27] Zhan N., Hu Y., Li H., Yu D., Han Y., and Huang H. "Lanthanum-phosphorous modified HZSM-5 catalysts in dehydration of ethanol to ethylene: A comparative analysis" *Catalysis Communications* 2010, 11, 633-637.
- [28] Matachowski L., Zimowska M., Mucha D., and Machej T., "Ecofriendly production of ethylene by dehydration of ethanol over $\text{Ag}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ salt in nitrogen and air atmospheres" *Applied Catalysis B: Environmental* 2012, 123-124, 448-456.
- [29] Khom-in J; 2007. Synthesis of dimethylether (DME) from dehydration of methanol using $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts. Degree of Master of Engineering program in chemical engineering Faculty of engineering Chulalongkorn University.

- [30] Santos P.S., Santos H.S., and Toledo S.P., "Standard Transition Aluminas. Electron Microscopy Studies" *Materials Research*, 2000, 3, 104-114.
- [31] Wittayakhun J. and Krisadanurak N. 2004. *Catalysis: Fundamentals and Application*, 1st ed., Thammasart university publishing.
- [32] Kwak J.H., Mei D., Peden C.H.F., Rousseau R. and Szanyi J., "(100) facets of γ -Al₂O₃: The Active Surfaces for Alcohol Dehydration Reactions" *Catalysis Letters* 2011, 141, 649-655.
- [33] Mollavali M., Yaripour F., Mohammadi-Jam S., and Atashi H., "Relationship between surface acidity and activity of solid-acid catalysts in vapour phase dehydration of methanol" *Fuel processing Technology* 2009, 90, 1093-1098.
- [34] Shishido T., Kitano T., Teramura K., and Tanaka T., "Generation of Brønsted acid over alumina-supported niobia calcined at high temperatures" *Topic in Catalysis* 2010, 53, 672-677.
- [35] Kitano T., Okazaki S., Shishido T., Teramura K., and Tanaka T., "Bronsted acid generation of alumina-supported molybdenum oxide calcined at high temperature: Characterization by acid-catalyzed reaction and spectroscopic methods" *Molecular Catalysis A: Chemical* 2013, 371, 21-28.
- [36] Mekasuwandumrong O.; 2003. Crystallization and phase transformation behaviors of chi-alumina prepared by the thermal decomposition of alumina isopropoxide in two inert organic solvent. Degree of Doctor of Engineering program in chemical engineering Faculty of engineering Chulalongkorn University.

ภาคผนวก

Reprint ผลงานวิจัย (เอกสารแนบ 1)

Characterization of Different Si- and Al-based Catalysts with Pd Modification and Their Use for Catalytic Dehydration of Ethanol, **Journal of Oleo Science**, (2018), Volume 67 (8), Pages 1005-1014 [Tanutporn Kamsuwan, **Bunjerd Jongsomjit***] (ISI Database) IF = 1.182 (2017)

Characterization of Different Si- and Al-based Catalysts with Pd Modification and Their Use for Catalytic Dehydration of Ethanol

Tanutporn Kamsuwan and Bunjerd Jongsomjit*

Center of Excellence on Catalysis and Catalytic Reaction Engineering, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, THAILAND

Abstract: This study aims to investigate the production of ethylene and diethyl ether from ethanol via catalytic dehydration using Si- and Al-based catalysts with Pd modification. First, six catalysts including H-beta zeolite (HBZ), mixed phases of γ - γ -Al₂O₃ (M-Al) and γ -Al₂O₃ (G-Al) with and without Pd modification (0.5 wt%) were prepared. The catalytic dehydration of vaporized ethanol at temperature ranging from 200 to 400°C was performed over the catalysts. For ethylene production, the most promising catalyst is HBZ (giving ethylene yield of ca. 99% at 400°C), whereas Pd modification has no significant effect on ethylene production. Considering the production of diethyl ether, it is produced at lower temperature (ca. 250°C) than that of ethylene. The most active catalyst to produce diethyl ether is HBZ with Pd modification (giving diethyl ether yield of ca. 48% at 250°C). Thus, increased diethyl ether yield can be achieved with Pd modification at low temperature for the HBZ catalyst. Other catalysts such as M-Al and G-Al can also produce significant amounts of ethylene. To elucidate the effect of Pd modification on these catalysts, different characterization techniques such as nitrogen physisorption (BET and BJH methods), scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and ammonia temperature-programmed desorption were performed and further discussed in more detail.

Key words: ethanol dehydration, ethylene, diethyl ether, Pd modification, Si-Al based catalysts

1 Introduction

In ancient times, the usage of fossil fuels such as higher hydrocarbon compounds for production of ethylene and diethyl ether (DEE) in thermal cracking at high temperature (600-1000°C) tends to create highly energy intensive and emissions of greenhouse gases^{1, 2}. Many researchers agree that the renewable and eco-friendly biomass is interesting for alternative raw materials to produce other petroleum-based chemicals³⁻⁵. At present, ethanol is one of the most important materials in the chemical industry because it can be used as feedstock to produce more valuable chemicals, especially ethylene and DEE. It is known that the catalytic ethanol dehydration has been considered as a benign alternative way to produce ethylene and DEE. This is because ethanol can be produced from fermentation of renewable feedstock (biomass) such as sugarcane, molasses, corns, tapioca, etc. Thus, it can reduce environmental problem by decreasing the CO₂ emission from petrochemi-

cal-based feedstock^{6, 7}. As known, the production of ethylene and DEE is interesting because both chemicals are used as raw materials to produce many products. For instance, ethylene is the starting material to produce a variety of products such as polyethylene, ethyl benzene, ethylene dichloride, and ethylene oxide^{8, 9}. In addition, DEE is considered as a renewable fuel used to enhance the ignition property in diesel and gasoline engines, which presents high cetane (>125) and octane number (>110) and it is used to reduce NOx and smog emissions^{10, 11}. Furthermore, DEE is also commonly used as a solvent in chemical processes for waxes, oils and production of plastics^{11, 12}. In general, the catalytic dehydration of ethanol occurs in the temperature range of ca. 180°C to 500°C. This reaction mainly undergoes via two reaction pathways^{7, 8, 11}. Ethylene can be obtained by the endothermic reaction that is favored by moderate to high temperatures, whereas DEE can be achieved at lower temperature via the exothermic

*Correspondence to: Bunjerd Jongsomjit, Center of Excellence on Catalysis and Catalytic Reaction Engineering, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, THAILAND

E-mail: bunjerd.j@chula.ac.th

Accepted April 20, 2018 (received for review January 4, 2018)

Journal of Oleo Science ISSN 1345-8957 print / ISSN 1347-3352 online

<http://www.jstage.jst.go.jp/browse/jos/> <http://mc.manuscriptcentral.com/jjocs>

reaction^{8, 11, 13-17}. The catalytic dehydration of ethanol essentially requires solid acid catalysts. Thus, acidity and acid strength are the key factors that influence on the catalytic behaviors. Many solid acid catalysts can catalyze this reaction mostly consist of silicon (Si) and aluminium (Al) as key elements^{9, 14} such as zeolite^{3, 13, 15, 17}, alumina¹⁸, montmorillonite clays¹⁶, silica and silica-alumina^{3, 12, 14}. For the best of our knowledge, zeolite and alumina catalysts have been found to be widely employed in this reaction due to their suitable character and high activity. These catalysts have high surface area, high surface acidity, suitable pore structure and adjustable surface catalytic activity^{6, 19}. Although, zeolites, especially for HZSM-5, show the less resistance of coke formation, they exhibit very high catalytic activity at low reaction temperature. Besides HZSM-5, other types of zeolite such as beta zeolites are captivating to employ in dehydration reaction because they have proper acidic property and larger pore size leading to high resistance for the coke formation. The modification of zeolites to enhance the thermal stability were also widely investigated in previous studies^{6, 8}. Chemical promoters including metal oxides, alkali and alkaline earths, halogen groups and noble metals such as Rh, Ru, Pd, Pt, Re, Au, and Ir have been reported to exhibit high catalytic activity^{17, 20-22}. Moreover, there are some works reported on the addition of chemical promoters including metal oxides^{6, 23-30} such as Mo, Zr, Ti, La, Ni, Fe, etc. We had demonstrated that both Ru and Pt can increase the catalytic activity and product yield, especially for diethyl ether¹⁷.

This present research aims to determine the effect of palladium (Pd) modification as a chemical promoter on different solid acid catalysts for enhancement of the catalytic performance in ethanol dehydration, especially to increase ethanol conversion and product yields at low reaction temperature. The Si- and Al- based catalysts including H-beta zeolite (HBZ), mixed phases of γ - χ -Al₂O₃ (M-Al), and γ -Al₂O₃ (G-Al) with Pd modification were studied. The effect of Pd modification on different catalysts is elucidated.

2 Experimental

2.1 Materials and catalyst preparation

The commercial H-beta zeolite (HBZ) catalyst having Si/Al molar ratio of 27 was purchased from Tosoh Corporation. The mixed phases of γ - χ -Al₂O₃ (M-Al), γ -Al₂O₃ (G-Al) catalysts were synthesized using the solvothermal method as reported by Janlamool and Jongsomjit^{19, 31}. Aluminum isopropoxide (AIP) and the mixture of toluene and 1-butanol with volume ratio of 1:1 as Al₂O₃ precursor and organic solvent were used. The synthesis of M-Al was performed in an autoclave at 300°C for 2 h, and then the resulting powder was washed with methanol, dried and calcined in air at 600°C for 6 h. For γ -Al₂O₃ (G-Al), it was

prepared by calcination of aluminum nitrate nonahydrate at 700°C for 6 h. In addition, tetraamminepalladium(II) chloride monohydrate (99.99% Sigma-Aldrich Company Ltd.) was used as Pd source to promote on the catalysts above. The Pd precursor was directly impregnated onto the catalyst sample in order to have the Pd loading of 0.5 wt% in the final catalyst. After that, the Pd modified catalysts were dried overnight in oven at 110°C and calcined in air at 500°C for 2 h to obtain the Pd-modified catalysts (Pd-HBZ, Pd-M-Al and Pd-G-Al). Ethanol (99.99% Merck Company Ltd.) and ultra high purity nitrogen gas [99.99% Linde (Thailand) Public Company Ltd.] were used for the reaction study.

2.2 Catalyst characterization

The physicochemical properties of catalysts were determined by several techniques as follows:

X-ray diffraction (XRD): XRD was used to determine the crystalline structure of catalysts. It was performed using a SIEMENS D-5000 X-ray diffractometer with CuK α ($\lambda = 1.54439 \text{ \AA}$). The XRD spectra were scanned at a rate of 2.4° min⁻¹ in the range of 2 theta degree = 10 to 90°.

N₂ physisorption: N₂ physisorption (at -196°C) was used to measure the surface area (BET method). In addition, the average pore diameter and pore size distribution for all catalysts were determined by the BJH method. It was performed by a Micromeritics Chemisorb 2750 Pulse chemisorption system instrument. The adsorption and desorption isotherms were also obtained and used to identify the pore structures of catalysts.

Scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX): The morphology and elemental distribution of catalysts were investigated by SEM and EDX, respectively. The SEM images were obtained using Hitachi mode S-3400N. All micrographs were taken at the accelerating voltage of 30 kV and magnification ranging from 1,000 to 10,000 magnifications with resolution of 3 nm and the secondary scattering electron (SE) mode. Furthermore, EDX was used to determine the distribution of elements including Si, Al, O, and Pd on the external surface of catalyst granules. EDX was performed using Apollo X Silicon Drift Detector Series by EDAX.

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS): The binding energy of each core atomic orbital in the catalysts was determined by the AMICUS spectrometer using MgK α X-ray radiation (1253.6 eV) and AlK α X-ray radiation (1486.6 eV) at voltage of 15 kV and current of 12 mA. The pressure in the analysis chamber was less than 10⁻⁵ Pa. The small amount of sample was brought to pretreat at 110°C for 24 h before the analysis.

Temperature-programmed desorption of ammonia (NH₃-TPD): The acidity of catalysts was examined by NH₃-TPD using Micromeritics Chemisorb 2750 pulse chemisorption system. In the experiment, 0.10 g of catalyst and 0.03 g of

quartz wool were packed in a U-tube glass, and then the catalyst sample was heated at 500°C in a flow of helium for 1 h. After that, the sample was saturated with 15% of NH₃/He at 40°C for 30 min. To remove the physisorbed ammonia prior to the measurement, the catalyst sample was flushed under helium gas flow at 40°C for 30 min. Finally, the chemisorbed-ammonia was desorbed from the surface of catalyst under helium flow at temperatures ranging from 40 to 600°C. The amount of desorbed ammonia in the effluent as a function of desorbed temperature was detected by the TCD signal.

2.3 Reaction study

The catalytic ethanol dehydration was carried out in a borosilicate glass fixed-bed microreactor with an inside diameter of 0.7 cm and length of 33 cm. To perform the reaction study, 0.05 g of catalyst was packed into the middle of reactor. Then, the catalyst was heated in nitrogen (60 ml/min) to eliminate the humidity on surface of catalyst at 200°C for 1 h. A single syringe pump was used to control injection at a constant flow rate of liquid ethanol equals to 1.45 ml. h⁻¹ [weight hourly space velocity (WHSV) = 22.9 (g_{ethanol}/g_{cat})h⁻¹] through a vaporizer at 120°C. After that, the vaporized ethanol was fed into the reactor. The reaction was operated at the temperature ranging from 200 to 400°C under atmospheric pressure. The ethanol converted and remained, and products formed were analyzed by a Shimadzu GC 8A gas chromatograph with flame ionization detector (FID) using a capillary column [DB-5 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)]. The temperature of injector and detector for analysis were 150°C having nitrogen (pressure of 260 kPa) as carrier gas for gas chromatography (GC).

3 Results and discussion

3.1 Characteristics of catalysts

There were six catalysts including HBZ, M-Al and G-Al with and without Pd modification. All catalysts were characterized upon different techniques. First, the X-ray diffraction (XRD) patterns of all catalysts are shown in Fig. 1. The characteristic sharp peaks of HBZ catalyst are composed of 2θ at 14.6° and 22.4°^{17, 26, 32}. For alumina catalysts, the specific peaks of gamma phase of alumina (G-Al) are located at 46° and 67°^{19, 33}, whereas the XRD peaks for chi phase of alumina (M-Al) are detected at 37°, 43° and 67° as also reported by Janlamoon and Jongsomjit³¹. When considered the effect of Pd modification on the catalysts, it revealed that peaks of Pd species did not appear because the Pd crystallites were present in a highly dispersed form and the loading amount of Pd is very low^{34, 35}.

The morphology of catalysts was obtained by scanning electron microscopy (SEM) and the results are presented in Fig. 2. The Pd-modified catalysts exhibited similar mor-

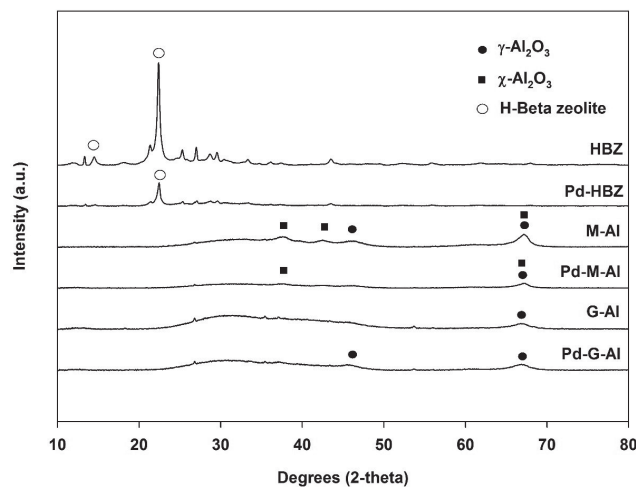


Fig. 1 XRD patterns of all catalysts.

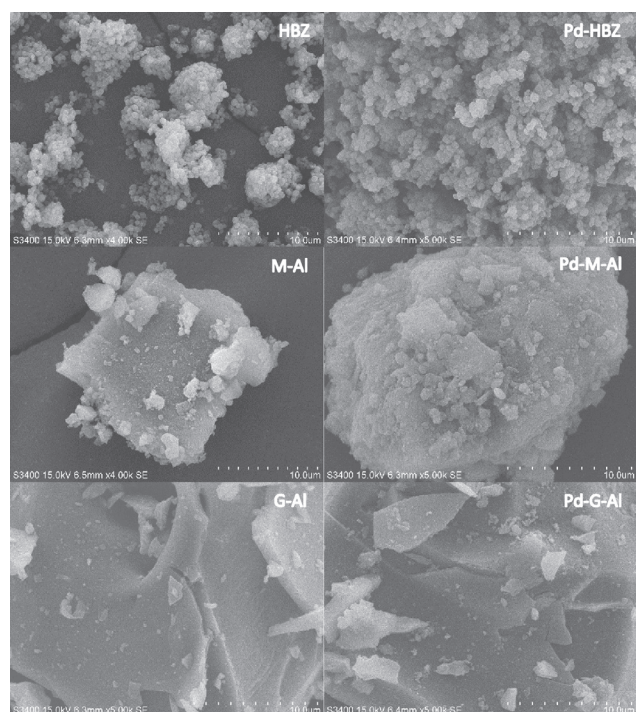


Fig. 2 SEM images of all catalysts.

phology with the corresponding unmodified ones. The Pd distribution on catalysts can be determined using EDX. The elemental distribution results from EDX analysis are illustrated in Table 1. This is used to measure the amounts of elemental composition near surface of catalysts. It was found that the amounts of Pd on surface of Pd-HBZ, Pd-M-Al and Pd-G-Al catalysts were 1.57, 2.10, and 1.72 wt%, respectively. This indicated that the amounts of Pd were slightly different on the outer surface of all catalysts.

The BET surface area (S_{BET}) was also examined by N₂ physisorption and the results are reported in Table 2. It revealed that the highest S_{BET} was found in HBZ (522 m² g⁻¹),

Table 1 Elemental distribution obtained from EDX.

Catalysts	Element							
	% Weight				% Atom			
	Si	Al	O	Pd	Si	Al	O	Pd
HBZ	44.95	3.26	51.78	–	32.28	2.44	65.28	–
Pd-HBZ	43.46	3.14	51.83	1.57	31.46	2.37	65.87	0.30
M-Al	–	61.06	38.94	–	–	48.18	51.82	–
Pd-M-Al	–	60.82	37.08	2.10	–	49.10	50.48	0.43
G-Al	–	62.41	37.42	–	–	49.72	50.28	–
Pd-G-Al	–	63.23	35.05	1.72	–	51.50	48.15	0.35

Table 2 Properties of catalyst samples.

Catalysts	BET Surface Area (m ² /g)	NH ₃ desorption (μmol/g cat.)		Total acidity (μmol/g cat.)
		Weak	Moderate to Strong	
		HBZ	522	
Pd-HBZ	505	763.9	737.9	1502
M-Al	195	386.2	724.1	1110
Pd-M-Al	179	351.1	845.2	1196
G-Al	119	396.0	759.6	1155
Pd-G-Al	149	465.7	733.0	1198

whereas G-Al showed the lowest surface area. This is because pore structure of alumina catalysts exhibits the mesoporous structure, while the zeolite has nearly boundary of micro- and mesoporous structures. Considering the effect of Pd modification on catalysts, it can be observed that Pd modification had only slight effect on Si- and Al-based catalysts. Figure 3 shows the results of pore structure for all catalysts, which were obtained from the N₂ adsorption-desorption isotherms. It indicates that all catalysts exhibited mesoporous structure according to Type IV as classified by IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry). However, M-Al and Pd-M-Al also showed the characteristics of a hysteresis loop obtained over a range of high relative pressures, which is associated with capillary condensation of N₂ taking place in the presence of mesopores⁸. Besides the M-Al and Pd-M-Al, the N₂ sorption isotherms of other catalysts have a close similarity to type IV, although they perform the same characteristics of microporous structure as type I. The pore structure of all Pd-modified catalysts was only slightly different when compared with the unmodified ones. The position line of quantity adsorbed in Fig. 3 by the hysteresis loop for all catalysts has only slight difference.

XPS is one of the most powerful techniques to determine the surface properties of catalysts. Thus, the surface compositions on Pd-modified catalysts were analyzed by XPS technique. Considering the XPS spectra of Pd-modified

catalysts (not shown), it is difficult to observe the binding energy peak of palladium due to its low amount. Nevertheless, some researchers such as Wang *et al.* and Niu *et al.* reported that the binding energies of Pd-modified catalysts are possibly observed between 338-339 eV (for Pd 3d_{3/2}) and 341-343 eV (for Pd 3d_{5/2}), corresponding to the binding energy of PdO^{36,37}. Although the XPS result for Pd was not promising, the EDX technique can determine the existence and dispersion of palladium on Pd-modified catalysts as mentioned earlier. Thus, it is more conclusive to compare the XPS spectra of O 1s in different catalyst samples. The XPS spectra of O 1s for all samples are shown in Fig. 4. After deconvolution, each O 1s spectrum can be divided into three kinds of oxygen species having the binding energy of 530.3, 532.2 and 533.9 eV indicating the lattice oxygen, surface hydroxyl groups and adsorbed oxygen mainly from adsorbed water molecules, respectively^{8, 19, 38}. Moreover, three kinds of oxygen species exhibited the similar FWHM about 2 eV. The relative contents of different oxygen species on the surface of all catalysts were measured as shown in Table 3. The highest signal of hydroxyl groups (Fig. 4) and the amount of hydroxyl groups (Table 3) obtained from HBZ (ca. 73.8%) and Pd-HBZ (ca. 77.9%) were evident, which is related to the acidity as seen from the NH₃-TPD measurement. This phenomenon is also similar with other catalysts, where the amount of hydroxyl groups (50-54%) and total amount of acidity (1110-1198

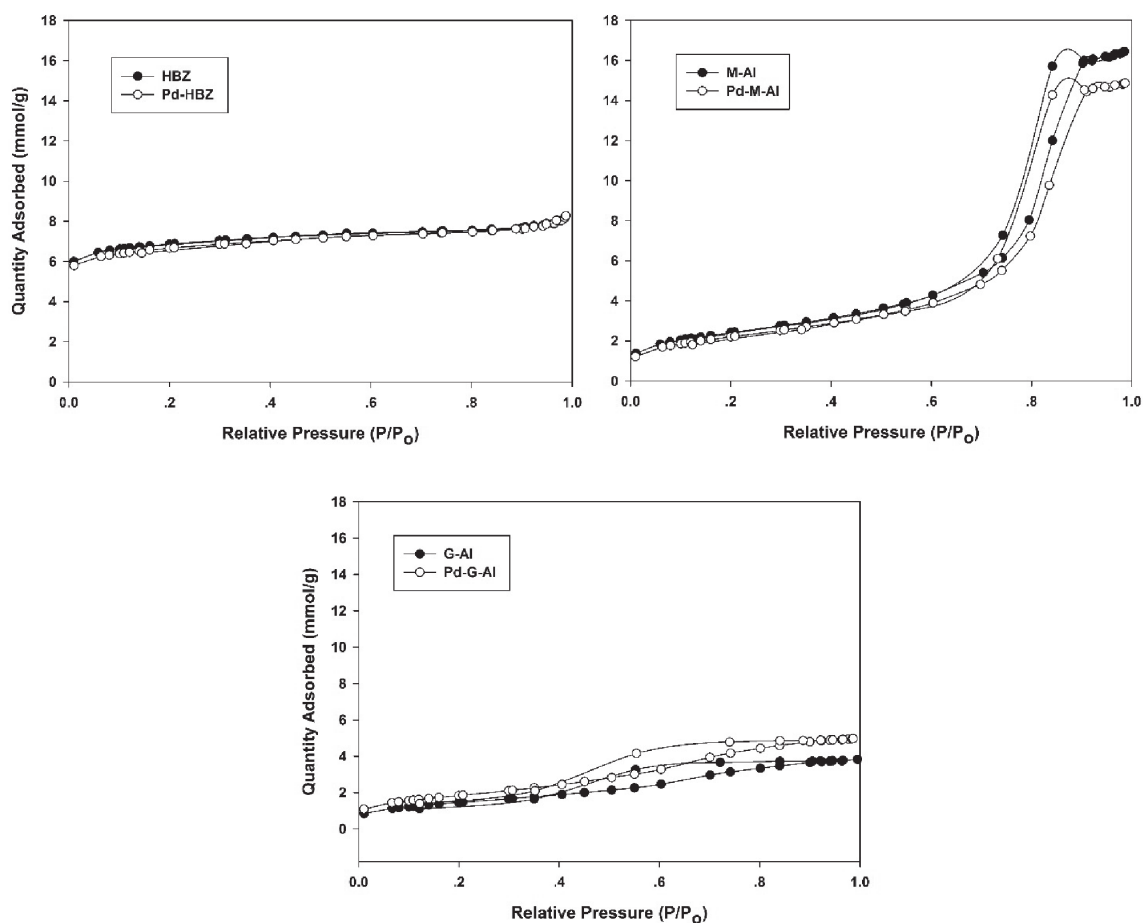


Fig. 3 N₂ adsorption–desorption isotherms.

$\mu\text{mol}_{\text{cat}}^{-1}$) were in the similar trend.

Temperature-programmed desorption (NH₃-TPD) was used to determine the acid strength and surface acidity of all catalysts. The acid strength of all catalysts can be measured by the desorption temperature of ammonia. The NH₃-TPD profiles of catalysts are shown in Fig. 5. For all catalysts, the profiles can be divided into two different types of surface acid sites following the position of desorption peaks. Many researchers noticed that the desorption peak below 250°C is referred to weak acid sites, whereas the moderate to strong acid sites are assigned from the ammonia desorption peak above 250°C^{7, 24, 39}). The characteristic peaks for each catalyst showed that the weak and moderate to strong acid sites have a significant difference in the quantity of acidic sites as depicted in Table 2. The number of acid sites on catalyst can be calculated by integration of desorption peak area of ammonia according to the Gauss curve fitting method. It indicated that the results of weak, moderate to strong and total acidity for all catalysts were not significantly affected by Pd modification. The highest acidity was obtained from HBZ and Pd-HBZ catalysts, especially in terms of the amount of weak and total acidity among those of other catalysts. It should be

noted that HBZ and Pd-HBZ catalysts also showed the higher amount of weak acid than their moderate to strong acid sites. The types of acid site for both weak and strong acid sites, essentially affect the catalytic activity of ethanol dehydration^{4, 40}). In fact, the strong acid sites affect the catalyst deactivation because these sites can easily lead to produce higher hydrocarbon and coke formation^{1, 7}).

3.2 Reaction study

Ethanol dehydration over all catalysts was investigated at reaction temperature from 200 to 400°C in order to determine the effect of Pd promoter on catalytic activity of various solid acid catalysts. Considering ethanol conversion in Fig. 6, it is shown that the ethanol conversion of catalysts increased with increasing the reaction temperature as expected. For the Pd modification over other solid acid catalysts, the modification with Pd tended to enhance the catalytic activity for all catalysts, especially at low reaction temperature (200–300°C) for Pd-HBZ and Pd-M-Al. However, the Pd-modified G-Al catalyst displayed the remarkable increase in ethanol conversion at high reaction temperature (350–400°C). When compared the activity of each catalyst, it was found that HBZ and Pd-HBZ exhibited

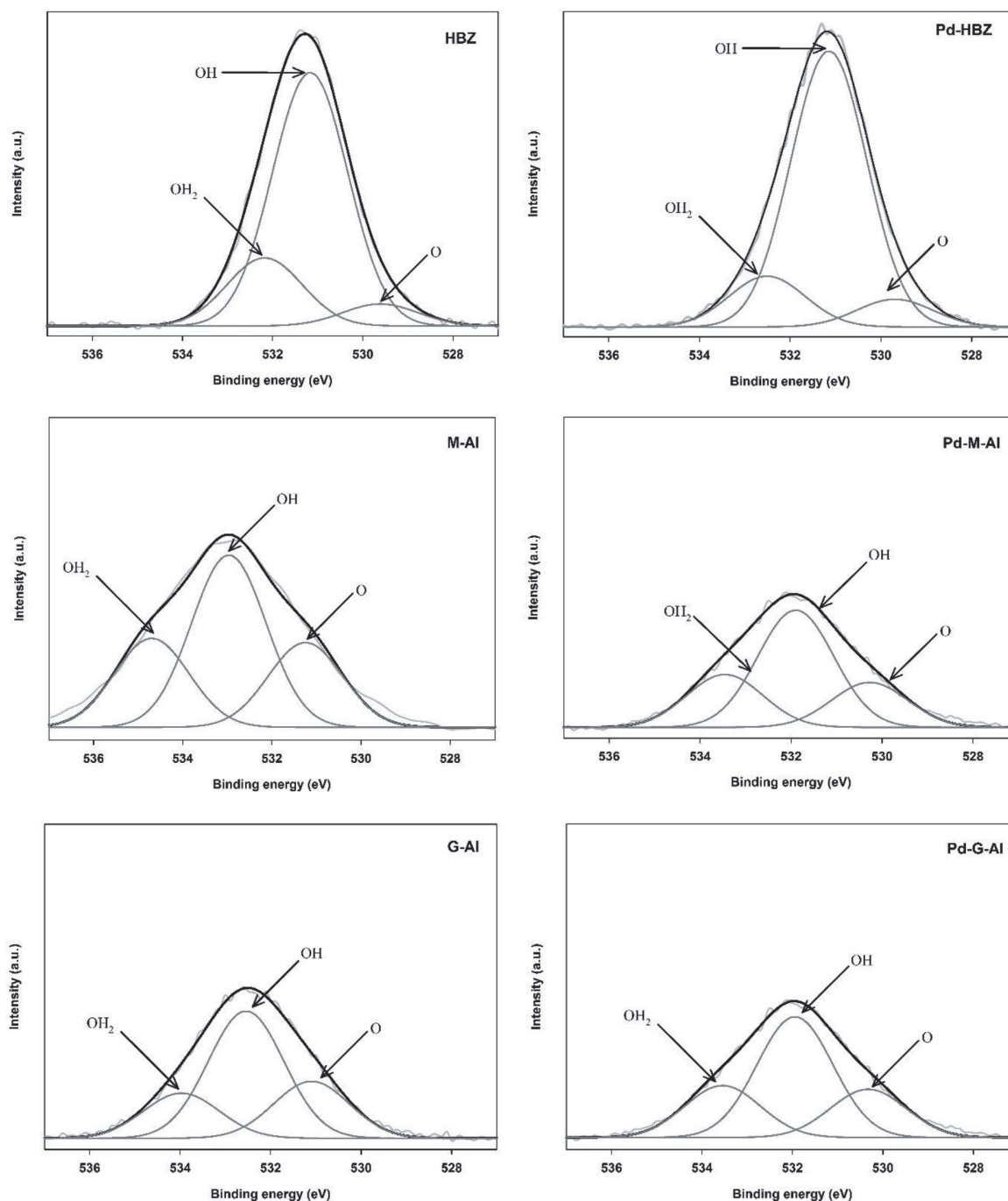


Fig. 4 XPS analysis for O 1s spectra of all catalysts.

the highest ethanol conversion. This can be attributed to the evidence that HBZ and Pd-HBZ have the highest weak acid sites (Table 2), which is the key factor to enhance the catalytic activity in ethanol dehydration^{7, 14, 41}. Considering the product selectivity for all catalysts (Fig. 7), it was found that the selectivity of ethylene increased with increasing the reaction temperature for all catalysts, whereas DEE selectivity decreased with increased temperature. However, the selectivity of acetaldehyde with Pd-modified

catalysts tended to decrease with increasing temperature. According to the decreased DEE selectivity with high temperature, it is likely that ethanol is converted into other by-products such as acetaldehyde. This may be caused by the presence of Pd site on catalysts. Besides acetaldehyde, DEE can be cracked to ethylene at higher reaction temperature. As known, the ethanol molecule is adsorbed on surface catalysts to form ethoxy group, and then it interacts with second ethanol molecule, where DEE is obtained

Table 3 XPS signals distribution of all catalysts.

Catalysts	Binding energy for O 1s (eV)	O 1s area signals (%)		
		H ₂ O	OH	O
HBZ	533.6	19.8	73.8	6.4
Pd-HBZ	533.6	14.3	77.9	7.8
M-Al	532.8	26.1	50.3	23.7
Pd-M-Al	531.7	24.6	54.5	20.9
G-Al	533.2	19.7	55.5	24.8
Pd-G-Al	533.1	23.5	54.6	21.9

in this step. Ethylene is mainly produced when reaction temperature increases by the direct mechanism of ethanol dehydrated to release ethylene. Moreover, DEE can be cracked to ethylene at high temperature resulting in increased selectivity of ethylene, whereas DEE selectivity decreased¹¹. In addition, the product yields of all catalysts are summarized in Table 4. It is interesting for the HBZ catalyst with Pd modification that DEE yield increased after Pd modification having the highest DEE yield of 48% at 250°C. Considering the Pd-modified M-Al and G-Al, it was found that the modification of Pd tended to enhance

ethylene yield, especially at high temperature from 350 to 400°C. Meanwhile, the Pd modification on M-Al and G-Al catalysts resulted in increased ethylene yields compared with those of the unmodified catalysts. The highest ethylene yields of Pd-M-Al and Pd-G-Al catalysts (95% and 80%, respectively) were obtained under reaction temperature of 400°C.

In summary, upon the reaction test for all catalysts, it can be concluded that the addition of palladium into catalysts likely leads to enhance the catalytic activity and product yield, especially for the Pd-modified HBZ catalyst. This catalyst showed a remarkable increase in catalytic activity and DEE yield at temperature range of 200-300°C. When consider the effect of Pd modification on M-Al and G-Al, it was found that the ethylene yield at 300-400°C increased with Pd modification on these catalysts. It appears that Pd modification results in increased ethanol conversion, whereas it has only slight effect on the product selectivity. Based on XPS results, it is likely that increased amount of hydroxyl groups (binding energy of 532.2 eV for O 1s) with Pd modification is the main reason to enhance the catalytic activity. As mentioned in our previous study¹⁹, the amount of hydroxyl groups is related to the acidity i.e.

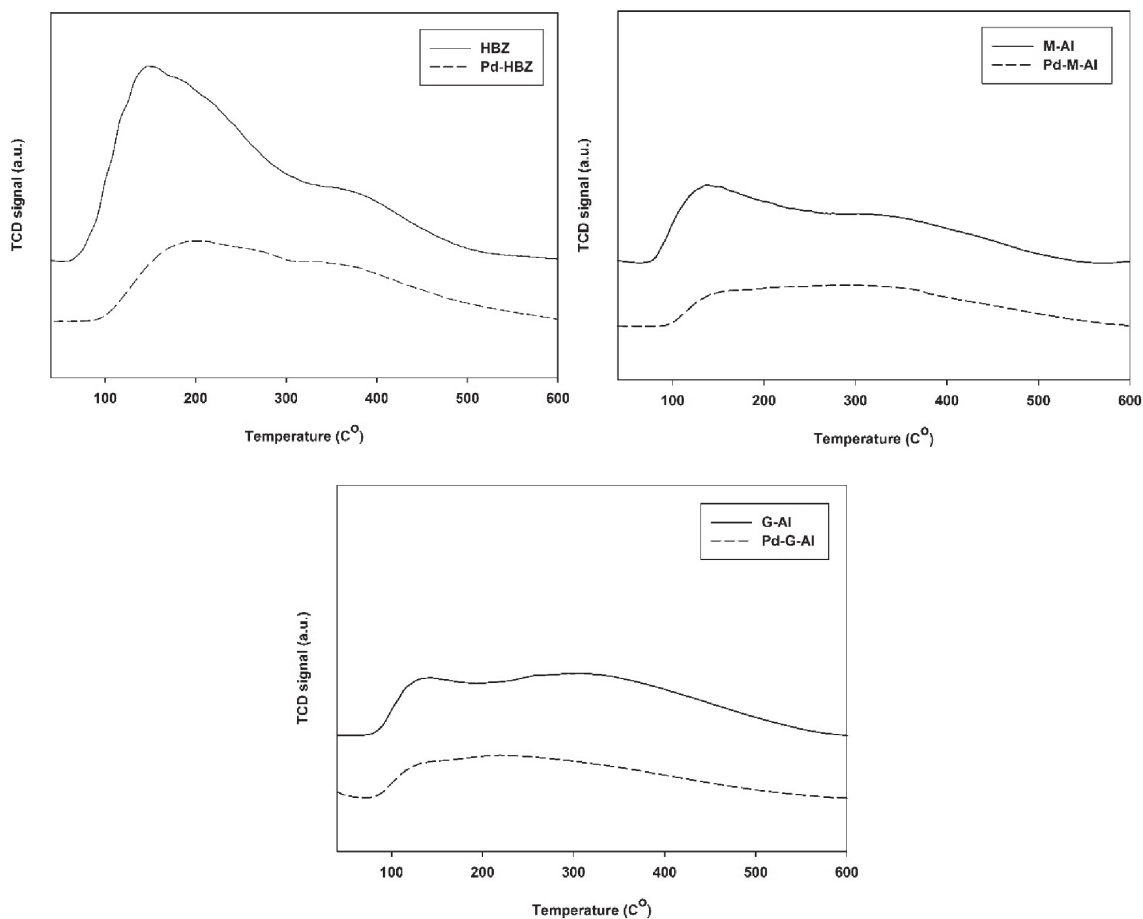


Fig. 5 NH₃-TPD profile of all catalysts.

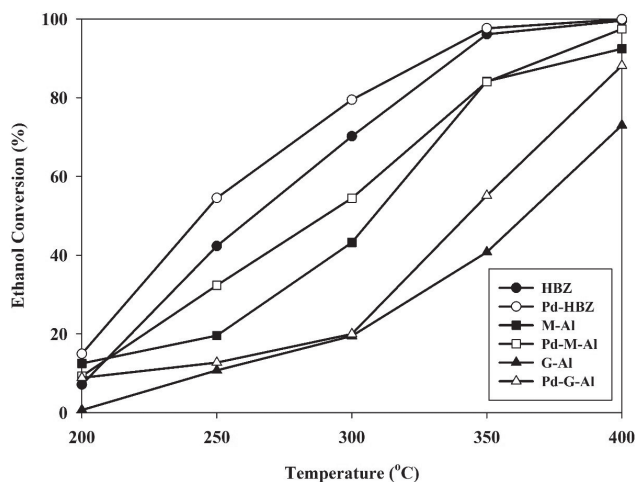


Fig. 6 Ethanol conversion of all catalysts.

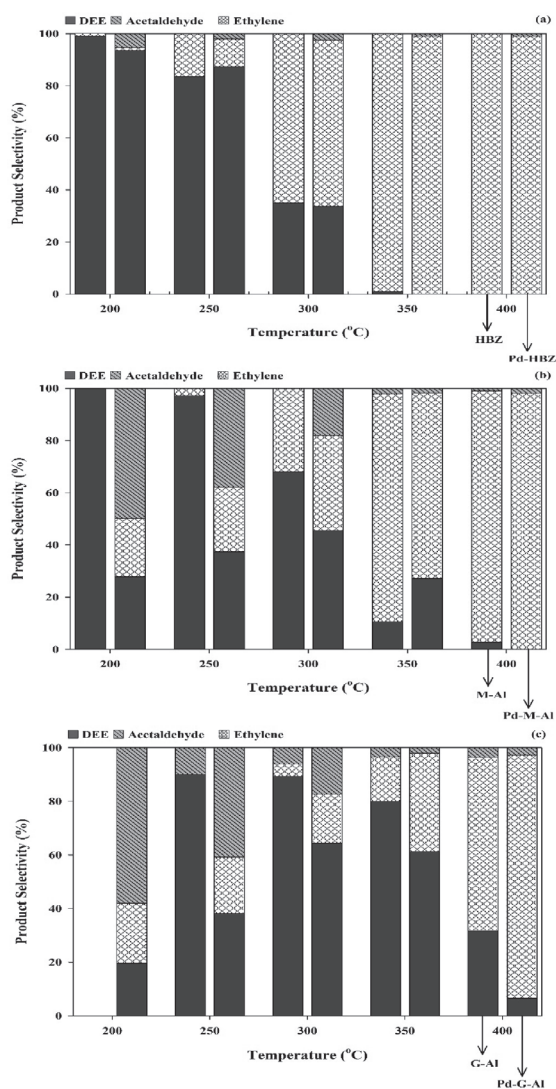


Fig. 7 Product selectivity of all catalysts (a) HBZ and Pd-HBZ, (b) M-Al and Pd-M-Al and (c) G-Al and Pd-G-Al.

Table 4 Ethanol conversion, product selectivity and product yield as a function of reaction temperature.

Catalyst	Temperature (°C)	Product yield (%)		
		DEE	CH ₃ CHO	C ₂ H ₄
HBZ	200	7	0	0
	250	35	0	7
	300	25	0	46
	350	1	0	95
	400	0	0	99
Pd-HBZ	200	14	1	0
	250	48	1	6
	300	27	2	51
	350	0	1	96
	400	0	1	99
M-Al	200	12	0	0
	250	19	0	1
	300	29	0	14
	350	9	2	73
	400	3	1	89
Pd-M-Al	200	3	5	2
	250	12	12	8
	300	25	10	20
	350	23	1	60
	400	0	2	95
G-Al	200	0	0	0
	250	10	1	0
	300	17	1	1
	350	33	1	7
	400	23	3	47
Pd-G-Al	200	2	5	2
	250	5	5	3
	300	13	3	4
	350	34	1	20
	400	6	2	80

Bronsted sites. The effects of Ru and Pt modification on HBZ were also investigated in our previous work¹⁷. It revealed that the roles of noble metals on catalytic activity were quite similar, but Pd modification is the most promising promoter among other noble metals upon the production of both ethylene and DEE by catalytic dehydration of ethanol.

4 Conclusion

The Pd modification is able to increase the catalytic activity. For the HBZ catalyst, Pd modification had no significant effect on ethylene yield. However, it would appear that it had a significant effect on DEE yield and exhibited the highest DEE yield of 48% at 250°C. For the M-Al and G-Al catalysts, it can be concluded that the Pd modification can enhance ethylene yield at 400°C (95% and 80%, respectively), but it hardly affected the DEE yield. In addition, the Pd modification tended to increase acetaldehyde yield for M-Al and G-Al catalysts. Thus, the modification of solid acid catalysts with Pd is necessary to increase product yield for ethanol dehydration because it is able to act as the chemical promoter to increase the catalytic activity.

Acknowledgement

The authors thank the Royal Golden Jubilee Ph.D. scholarship from the Thailand Research Fund (TRF). The authors also thank the Grant for International Research Integration: Chula Research Scholar, Ratchadaphiseksomphot Endowment Fund, Endowment Fund, Grant for Research: Government Budget, Chulalongkorn University (2018), and the National Research Council of Thailand (NRCT) for their financial support of this project.

References

- Zhang, M.; Yu, Y. Dehydration of ethanol to ethylene. *Ind. Eng. Chem. Res.* **52**, 9505-9514 (2013).
- Sheng, Q.; Ling, K.; Li, Z.; Zhao, L. Effect of steam treatment on catalytic performance of HZSM-5 catalyst for ethanol dehydration to ethylene. *Fuel Process. Technol.* **110**, 73-78 (2013).
- Takahara, I.; Saito, M.; Inaba, M.; Murata, K. Dehydration of ethanol into ethylene over solid acid catalysts. *Catal. Lett.* **105**, 249-252 (2005).
- Xiao, Y.; Li, X.; Yuan, Z.; Li, J.; Chen, Y. Catalytic dehydration of ethanol to ethylene on TiO₂/4A zeolite composite catalysts. *Catal. Lett.* **130**, 308-311 (2009).
- Yu, M.; Li, J.; Chang, S.; Zhang, L.; Mao, Y.; Cui, T.; Yan, Z.; Luo, C.; Li, S. Bioethanol production using the sodium hydroxide pretreated sweet sorghum bagasse without washing. *Fuel* **175**, 20-25 (2016).
- Chen, B.; Lu, J.; Wu, L.; Chao, Z. Dehydration of bioethanol to ethylene over iron exchanged HZSM-5. *Chin. J. Catal.* **37**, 1941-1948 (2016).
- Chen, Y.; Wu, Y.; Tao, L.; Dai, B.; Yang, M.; Chen, Z.; Zhu, X. Dehydration reaction of bio-ethanol to ethylene over modified SAPO catalysts. *J. Ind. Eng. Chem.* **16**, 717-722 (2010).
- Soh, J.C.; Chong, S.L.; Hossain, S.S.; Cheng, C.K. Catalytic ethylene production from ethanol dehydration over non-modified and phosphoric acid modified Zeolite H-Y(80) catalysts. *Fuel Process. Technol.* **158**, 85-95 (2017).
- Feng, R.; Hu, X.; Yan, X.; Yan, Z.; Rood, M.J. A high surface area mesoporous γ -Al₂O₃ with tailoring texture by glucose template for ethanol dehydration to ethylene. *Microporous Mesoporous Mater.* **241**, 89-97 (2017).
- Miller Jothi, N.K.; Nagarajan, G.; Renganarayanan, S. Experimental studies on homogeneous charge CI engine fueled with LPG using DEE as an ignition enhancer. *Renew. Energy* **32**, 1581-1593 (2007).
- Phung, T.K.; Busca, G. Diethyl ether cracking and ethanol dehydration: Acid catalysis and reaction paths. *Chem. Eng. J.* **272**, 92-101 (2015).
- Phung, T.K.; Busca, G. Ethanol dehydration on silica-aluminas: Active sites and ethylene/diethyl ether selectivities. *Catal. Commun.* **68**, 110-115 (2015).
- Madeira, F.F.; Gnep, N.S.; Magnoux, P.; Maury, S.; Cadran, N. Ethanol transformation over HFAU, HBEA and HMFI zeolites presenting similar Brønsted acidity. *Appl. Catal. A* **367**, 39-46 (2009).
- Phung, T.K.; Proietti Hernández, L.; Lagazzo, A.; Busca, G. Dehydration of ethanol over zeolites, silica alumina and alumina: Lewis acidity, Brønsted acidity and confinement effects. *Appl. Catal. A* **493**, 77-89 (2015).
- Kamsuwan, T.; Jongsomjit, B. A comparative study of different Al-based solid acid catalysts for catalytic dehydration of ethanol. *Eng. J.* **20**, 63-75 (2016).
- Krutpijit, C.; Jongsomjit, B. Catalytic ethanol dehydration over different acid-activated montmorillonite clays. *J. Oleo Sci.* **65**, 347-55 (2016).
- Kamsuwan, T.; Praserttham, P.; Jongsomjit, B. Diethyl ether production during catalytic dehydration of ethanol over Ru- and Pt-modified H-beta zeolite catalysts. *J. Oleo Sci.* **66**, 199-207 (2017).
- Phung, T.K.; Lagazzo, A.; Rivero Crespo, M.Á.; Sánchez Escribano, V.; Busca, G. A study of commercial transition aluminas and of their catalytic activity in the dehydration of ethanol. *J. Catal.* **311**, 102-113 (2014).
- Janlamool, J.; Jongsomjit, B. Catalytic ethanol dehydration to ethylene over nanocrystalline chi- and gamma-Al₂O₃ catalysts. *J. Oleo Sci.* **66**, 1029-1039 (2017).
- Wan Abu Bakar, W.A.; Ali, R.; Mohammad, N.S. The effect of noble metals on catalytic methanation reaction over supported Mn/Ni oxide based catalysts. *Arab. J. Chem.* **8**, 632-643 (2015).
- Yuan, C.; Liu, H.; Zhang, Z.; Lu, H.; Zhu, Q.; Chen, Y. Alkali-metal-modified ZSM-5 zeolites for improvement of catalytic dehydration of lactic acid to acrylic acid. *Chin. J. Catal.* **36**, 1861-1866 (2015).
- Yang, C.; Zhang, Q.; Li, J.; Gao, R.; Li, Z.; Huang, W.

- Catalytic activity and crystal structure modification of Pd/ γ -Al₂O₃-TiO₂ catalysts with different Al₂O₃ contents. *J. Energy Chem.* **25**, 375-380(2016).
- 23) Phung, T.K.; Proietti Hernández, L.; Busca, G. Conversion of ethanol over transition metal oxide catalysts: Effect of tungsta addition on catalytic behaviour of titania and zirconia. *Appl. Catal. A* **489**, 180-187 (2015).
 - 24) Han, Y.; Lu, C.; Xu, D.; Zhang, Y.; Hu, Y.; Huang, H. Molybdenum oxide modified HZSM-5 catalyst: Surface acidity and catalytic performance for the dehydration of aqueous ethanol. *Appl. Catal. A* **396**, 8-13(2011).
 - 25) Chinniyomphanich, U.; Wongwanichsin, P.; Jitkarnka, S. Sn_xO_y/SAPO-34 as catalysts for catalytic dehydration of bio-ethanol: impacts of oxidation state, interaction, and loading amount. *J. Clean. Prod.* **111**, 25-33 (2016).
 - 26) Sujeerakulkai, S.; Jitkarnka, S. Bio-based hydrocarbons and oxygenates from catalytic bio-ethanol dehydration: comparison between gallium and germanium oxides as promoters on HBeta zeolites with various silica to alumina ratios. *J. Clean. Prod.* **111**, 51-61 (2015).
 - 27) Masiran, N.; Vo, D.-V.N.; Salam, M.A.; Abdullah, B. Improvement on coke formation of CaO-Ni/Al₂O₃ catalysts in ethylene production via dehydration of ethanol. *Procedia Eng.* **148**, 1289-1294(2016).
 - 28) Gobara, H.M.; Mohamed, R.S.; Hassan, S.A.; Khalil, F.H.; El-Sall, M.S. Pt and Ni nanoparticles anchored into metal-organic frameworks MIL-101(Cr) as swift catalysts for ethanol dehydration. *Catal. Lett.* **146**, 1875-1885(2016).
 - 29) Kozlowski, J.T.; Davis, R.J. Sodium modification of zirconia catalysts for ethanol coupling to 1-butanol. *J. Energy Chem.* **22**, 58-64(2013).
 - 30) Gayubo, A.G.; Alonso, A.; Valle, B.; Aguayo, A.T.; Olazar, M.; Bilbao, J. Hydrothermal stability of HZSM-5 catalysts modified with Ni for the transformation of bioethanol into hydrocarbons. *Fuel* **89**, 3365-3372 (2010).
 - 31) Janlamool, J.; Jongsomjit, B. Oxidative dehydrogenation of ethanol over AgLi-Al₂O₃ catalysts containing different phases of alumina. *Catal. Commun.* **70**, 49-52(2015).
 - 32) Jansen, J.C.; Creyghton, E.J.; Njo, S.L.; Koningsveld, H.V.; Bekkum, H.V. On the remarkable behaviour of zeolite Beta in acid catalysis. *Catal. Today* **38**, 205-212(1997).
 - 33) Khom-in, J.; Praserttham, P.; Panpranot, J.; Mekasuwandumrong, O. Dehydration of methanol to dimethyl ether over nanocrystalline Al₂O₃ with mixed γ - and χ -crystalline phases. *Catal. Commun.* **9**, 1955-1958 (2008).
 - 34) Pillai, U.R.; Sahle-Demessie, E. Strontium as an efficient promoter for supported palladium hydrogenation catalysts. *Appl. Catal. A* **281**, 31-38(2005).
 - 35) Phung, T.K.; Radikapratama, R.; Garbarino, G.; Lagazzo, A.; Riani, P.; Busca, G. Tuning of product selectivity in the conversion of ethanol to hydrocarbons over H-ZSM-5 based zeolite catalysts. *Fuel Process. Technol.* **137**, 290-297(2015).
 - 36) Wang, L.; Wang, F.; Wang, J. Effect of K promoter on the stability of Pd/NFY catalysts for acetylene hydrochlorination. *Catal. Commun.* **83**, 9-13(2016).
 - 37) Niu, S.; Guo, W.; Lin, T.-W.; Yu, W.; Wu, Y.; Ji, X.; Shao, L. Nanoscale Pd supported on 3D porous carbon for enhanced selective oxidation of benzyl alcohol. *RSC Adv.* **7**, 25885-25890(2017).
 - 38) Martins, L.; Cardoso, D.; Hammer, P.; Garetto, T.; Pulcinelli, S.H.; Santilli, C.V. Efficiency of ethanol conversion induced by controlled modification of pore structure and acidic properties of alumina catalysts. *Appl. Catal. A* **398**, 59-65(2011).
 - 39) Fang, Y.; Su, X.; Bai, X.; Wu, W.; Wang, G.; Xiao, L.; Yu, A. Aromatization over nanosized Ga-containing ZSM-5 zeolites prepared by different methods: Effect of acidity of active Ga species on the catalytic performance. *J. Energy Chem.* **26**, 768-775(2017).
 - 40) Takahara, I.; Saito, M.; Matsushashi, H.; Inaba, M.; Murata, K. Increase in the number of acid sites of a H-ZSM5 zeolite during the dehydration of ethanol. *Catal. Lett.* **113**, 82-85(2007).
 - 41) Zhan, N.; Hu, Y.; Li, H.; Yu, D.; Han, Y.; Huang, H. Lanthanum-phosphorous modified HZSM-5 catalysts in dehydration of ethanol to ethylene: A comparative analysis. *Catal. Commun.* **11**, 633-637(2010).

ประวัตินักวิจัย

นายบรรเจ็ด จงสมจิตร

ตำแหน่ง ศาสตราจารย์

ที่ทำงาน ภาควิชาวิศวกรรมเคมี
คณะวิศวกรรมศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
เขตพญาไท กรุงเทพฯ 10330

อีเมล bunjerd.j@chula.ac.th โทรศัพท์: 0897697506 โทรสาร: 021286877

ที่อยู่ (ทะเบียนบ้าน) 2/57 หมู่ 5 ต. ท่ามะขาม
อ. เมือง จ. กาญจนบุรี 71000

วันเดือนปีเกิด 9 สิงหาคม 2510

สถานที่เกิด จังหวัดหนองคาย

การศึกษา

ปี	วุฒิการศึกษา	สถาบัน
2545	ปริญญาเอก สาขาวิศวกรรมเคมี Dissertation Title: "Cobalt-support compound formation in alumina-supported cobalt catalysts" Advisor: Professor James G. Goodwin, Jr.	University of Pittsburgh, PA, USA
2542	ปริญญาโท สาขาวิศวกรรมเคมี Thesis Title: "Partial oxidation of methane over vanadia/silica cogel catalysts" Advisor: Professor Robert L. McCormick	Colorado School of Mines, CO, USA
2533	ปริญญาตรี สาขาวิทยาศาสตร์ (เคมี) เกียรตินิยมอันดับสอง	มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

สาขาที่เชี่ยวชาญ การเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ & ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการพอลิเมอไรเซชันของโอเลฟิน

ประสบการณ์การทำงาน

ปี	ตำแหน่ง	สถาบัน/องค์กร
2557-ปัจจุบัน	ศาสตราจารย์	ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
2552-2557	รองศาสตราจารย์	ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

2547-2552	ผู้ช่วยศาสตราจารย์	ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
2545-2547	อาจารย์	ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
2539-2545	นักเรียนทุนรัฐบาล	Colorado School of Mines, CO, USA University of Pittsburg, PA, USA
2533-2539	หัวหน้าแผนกส่งเสริมการผลิต	บริษัท ไทยวนภัณฑ์ จำกัด กลุ่มวัสดุก่อสร้าง เครื่องซีเมนต์ไทย

การฝึกอบรมด้านวิจัย

ช่วงเวลา	กิจกรรม
15 มีนาคม - 31 พฤษภาคม 2548	ฝึกอบรมวิจัยเรื่อง “In situ polymerization via nano-particles-supported metallocene catalysts: a promising way for making polymer nanocomposites” ณ Hiroshima University ฮิโรชิมา ประเทศญี่ปุ่น
19-30 มกราคม 2547	เยี่ยมชมศูนย์วิจัยด้านนาโนเทคโนโลยีในประเทศแถบยุโรป ได้แก่ อิตาลี อังกฤษ เนเธอร์แลนด์ เยอรมันนี และสวิตเซอร์แลนด์
1 สิงหาคม - 31 ธันวาคม 2546	ฝึกอบรมวิจัยเรื่อง “Supported metallocene catalysts for living polymerization of propene” ณ Tokyo Institute of Technology, โตเกียว ประเทศญี่ปุ่น

การสอนและบรรยาย (2545 ถึงปัจจุบัน)

Course code	Course Title	Student
2105373	Chemical engineering kinetics & reactor design	Undergrad
2105636	Heterogeneous catalysis	Grad
2105631	Advanced catalysts for polymer	Grad
2105683	Bioenergy technology	Grad
2105894	Doctoral dissertation seminar	Grad
Soft-skill	English for journal & workshop	Grad
Contribution	How to construct the research work	Teachers

กิจกรรมบริการวิชาการอื่น ๆ

เป็นผู้ประเมินบทความวิจัยต่างประเทศ ดังนี้

สำนักพิมพ์

วารสาร

The American Chemical Society	Journal of Physical Chemistry Industrial & Engineering Chemistry Research Chemical Reviews
Elsevier	Applied Catalysis A: General Catalysis Communications Materials Chemistry and Physics European Polymer Journal Chemical Engineering Journal Polymer Journal of Alloys and Compounds International Journal of Hydrogen Energy Inorganic Chemistry Communications Fuel Processing Technology Journal of Industrial & Engineering Chemistry
Springer	Catalysis Letters Polymer Bulletin
Wiley	Journal of Applied Polymer Science Macromolecular Reaction Engineering
อื่น ๆ	Polymers & Polymer Composites Iranian Polymer Journal

เป็นกองบรรณาธิการ (Editorial Board) วารสาร “Bulletin of Chemical Reaction Engineering and Catalysis”

ประกาศเกียรติคุณ:

ปี	รางวัล
2554	ได้รับรางวัล “ผลงานวิจัยดีเด่น สาขาวิศวกรรมศาสตร์และอุตสาหกรรมวิจัย” (จากสภာวิจัยแห่งชาติ)
2553	ได้รับรางวัล “นักวิจัยดีเด่น สาขาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี” (จากกองทุนรัชดาภิเษกสมโภช จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย)
2552	ได้รับรางวัล “ผลงานวิจัยดีมาก” (จากกองทุนรัชดาภิเษกสมโภช จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย)
2550	ได้รับรางวัล “นักวิจัยรุ่นใหม่ดีเด่น” (จากสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัยและคณะกรรมการอุดมศึกษาแห่งชาติ)
2548	ได้รับรางวัล “ผลงานวิจัยดีมาก” (จากกองทุนรัชดาภิเษกสมโภช จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย)
2547	ได้รับรางวัล “ผลงานวิจัยดีเด่น” (จากกองทุนรัชดาภิเษกสมโภช จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย)

- 2545 ได้รับรางวัล “KOKES Student Award”
(จาก 17th North American Catalysis Conference, Toronto, Canada)
- 2560 เครื่องราชอิสริยาภรณ์อันมีเกียรติยศยิ่งมงกุฎไทย ชั้นทวีติยาภรณ์มงกุฎไทย (ท.ม.)

ทุนวิจัยที่ได้รับ (เฉพาะที่เป็น หัวหน้าโครงการ)

ปี	แหล่งทุน
2559-2561	ทุนเมธีวิจัย กองทุนรัชดาภิเษกสมโภช จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
2558-2559	ทุนวิจัยงบประมาณแผ่นดิน (NRCT)
2557-2560	ทุนองค์ความรู้ใหม่ที่เป็นพื้นฐานต่อการพัฒนา (TRF)
2554-2555	ทุนวิจัยงบประมาณแผ่นดิน (NRCT)
2552-2555	ทุนวิจัยพื้นฐานเชิงยุทธศาสตร์ “นาโนศาสตร์และนาโนเทคโนโลยี” (TRF-CHE)
2554-2555	ทุนวิจัยงบประมาณแผ่นดิน (NRCT)
2550-2553	ทุนพัฒนาการทำงานวิจัยของอาจารย์รุ่นกลางในสถาบันอุดมศึกษา (TRF-CHE)
2550-2552	ทุนวิจัยงบประมาณแผ่นดิน (NRCT)
2548-2550	ทุนพัฒนาการทำงานวิจัยของอาจารย์รุ่นใหม่ในสถาบันอุดมศึกษา (TRF-CHE)
2548-2549	ทุนพัฒนาอาจารย์ใหม่ (NSTDA)
2547-2549	ทุนวิจัยงบประมาณแผ่นดิน (NRCT)
2546-2548	ทุนพัฒนาการทำงานวิจัยของอาจารย์รุ่นใหม่ในสถาบันอุดมศึกษา (TRF-CHE)
2546-2547	ทุนพัฒนาอาจารย์ใหม่ (กองทุนรัชดาภิเษกสมโภช จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย)

International Publication (Bunjerd Jongsomjit)

(Web of Science *h-index* = 20)

Update on February 8, 2019

No.	Title	Journal	Year	Volume & Page number	Author	Impact Factor (JCR-2014)
142	Ethanol dehydrogenation to acetaldehyde over activated carbons-derived from coffee residue	<i>Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis Separation Science and Technology</i>	2019	In press	Jeerati Ob-eye, Piyasan Praserthdam, Bunjerd Jongsomjit	
141	Activated carbon from bacterial cellulose as an effective adsorbent for removing dye from aqueous solution	<i>Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis Separation Science and Technology</i>	2019	In press	Khamkeaw, A, Jongsomjit, B , Robinson, J, Phisalaphong, M.	
140	Carbon based catalyst from pyrolysis of waste tire for catalytic ethanol dehydration to ethylene and diethyl ether	<i>International Journal of Chemical Engineering</i>	2019	Volume 2019, Article ID 4102646, 10 pages	Ekrachan Chaichan, Weeraphat Wiwatthanodom, Bunjerd Jongsomjit	
139	Dehydrogenation of Ethanol to Acetaldehyde over Different Metals	<i>Catalysts</i>	2019	9 (1), Article Number.66, (14 pages)	Jeerati Ob-eye, Piyasan Praserthdam, Bunjerd	3.465

Supported on Carbon Catalysts				Jongsomjit*		
138	Effect of calcination temperature on Mg-Al layered double hydroxides (LDH) as promising catalysts in oxidative dehydrogenation of ethanol to acetaldehyde	<i>Journal of Oleo Science</i>	2019	68 (1), 95-102	Piriya Pinthong, Piyasan Prasertthdam, Bunjerd Jongsomjit*	ISI
137	Influence of Phosphoric Acid Modification on Catalytic Properties of γ - χ Al ₂ O ₃ Catalysts for Dehydration of Ethanol to Diethyl Ether	<i>Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis</i>	2019	14 (1) 1-8	Mutjalin Limlamthong, Nithinart Chitpong, and Bunjerd Jongsomjit*	ISI
135	Rice husk-derived silica as a support for zirconocene/MMAO catalyst in ethylene polymerization	<i>Waste and Biomass Valorization</i>	2019	In press	Sineenart Jamnongphol, Adisak Jaturapiree, Kanjarat Sukrat, Thanunya Saowapark, Ekkrachan Chaichana, Bunjerd Jongsomjit	ISI
134	Catalytic dehydration of ethanol to ethylene and diethyl ether over alumina catalysts containing different phases with boron modification	<i>Journal of Porous Materials</i>	2019	In press	Ekkrachan Chaichana, Nopparat Boonsinvarothai, Nithinart Chitpong and Bunjerd Jongsomjit*	ISI
133	Impact of AlCl ₃ and FeCl ₂ addition on catalytic behaviors of TiCl ₄ /MgCl ₂ /THF catalysts for ethylene polymerization and ethylene/1-hexene copolymerization	<i>Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis</i>	2018	13 (3), 393-404	Thanyathorn Niyomthai, Bunjerd Jongsomjit* , Piyasan Prasertthdam	ISI
132	Oxidative and non-oxidative dehydrogenation of ethanol to acetaldehyde over different VO _x /SBA-15 catalysts	<i>Journal of Environmental Chemical Engineering</i>	2018	6, 6516-6529	Chaowat Autthanit, Piyasan Prasertthdam, Bunjerd Jongsomjit*	ISI
131	Asymmetrical coexistence of associatively and dissociatively adsorbed alcohol species over α -Fe ₂ O ₃ iron oxide nanoparticles	<i>Surface Science</i>	2018	677, 203-212	Dongmin Yun, Chadaporn Krutpijit, Bunjerd Jongsomjit , and José E. Herrera*	ISI
130	Characterization of different Si- and Al-based catalysts with Pd modification and their use for catalytic dehydration of ethanol	<i>Journal of Oleo Science</i>	2018	67 (8), 1005-1014	Tanutporn Kamsuwan Bunjerd Jongsomjit*	ISI
129	Synthesis of mesoporous TiO ₂ with a template free one step reaction of acid-catalyzed TiC	<i>Engineering Journal</i>	2018	22 (3), 11-24	Eakkarat Buapan, Ekkrachan Chaichana, Nithinart Chitpong, Bunjerd Jongsomjit*	ISI
128	Influence of hydrogen on catalytic properties of Ziegler-Natta catalysts prepared by different methods in ethylene polymerization	<i>Advances in Polymer Technology</i>	2018	37 (4) Article ID 21753 (6 pages)	Thanyathorn Niyomthai, Aniroot Ratchadaphet, Bunjerd Jongsomjit , Piyasan Prasertthdam	ISI
127	Hydrogen effects in TiCl ₄ /MgCl ₂ /THF catalysts with second Lewis acid addition on ethylene polymerization behaviors	<i>Polymer Bulletin</i>	2018	75, 3211-3226	Thanyathorn Niyomthai, Bunjerd Jongsomjit , Piyasan Prasertthdam*	ISI
126	Production of ethylene through	<i>Journal of</i>	2018	67 (2), 235-	Chaowat Autthanit,	ISI

	ethanol dehydration on SBA-15 catalysts synthesized by sol-gel and one-step hydrothermal methods	<i>Oleo Science</i>		243)	Bunjerd Jongsomjit*	
125	Ethylene polymerization over TiSSP composites-supported MAO with bis [N-(3-tert-butylsalicylidene) cycloheptylamine] titanium dichloride complex	<i>Iranian Polymer Journal</i>	2017	26 (10), 775-784	Jakrapan Janlamool, Supaporn Khaubunsongserm, Bunjerd Jongsomjit*	ISI
124	Effect of HCl loading and ethanol concentration over HCl-activated clay catalysts for ethanol dehydration to ethylene	<i>Journal of Oleo Science</i>	2017	66 (12), 1355-1364	Chadaporn Krutpijit, Bunjerd Jongsomjit*	ISI
123	Investigation of Alkoxysilanes in the Presence of Hydrogen with Ziegler-Natta Catalysts in Ethylene Polymerization	<i>Engineering Journal</i>	2017	21(7), 171-180	Thanyathorn Niyomthai, Bunjerd Jongsomjit, Piyasan Praserthdam*	ISI
122	Characteristics and catalytic properties of Ni/Ti-Si composite oxide catalysts via CO ₂ hydrogenation	<i>Engineering Journal</i>	2017	21(7), 45-55	Jakrapan Janlamool, Bunjerd Jongsomjit*	ISI
121	Bacterial cellulose supported alumina catalyst for ethanol dehydration	<i>Catalysis Letters</i>	2017	147, 2462-2472	M. Ibnu Abdulwahab, A. Khamkeaw, B. Jongsomjit, M. Phisalaphong*	ISI
120	Catalytic ethanol dehydration to ethylene over nanocrystalline χ - and γ -Al ₂ O ₃ catalysts	<i>Journal of Oleo Science</i>	2017	66 (9), 1029-1039	Jakrapan Janlamool, Bunjerd Jongsomjit*	ISI
119	Differences in characteristics of Zr/SBA-15 and bimetallic Zr-La/SBA-15 prepared by sol-gel and hydrothermal methods	<i>Journal of Porous Materials</i>	2017	24: 1383-1394	Chaowat Autthanit, Bunjerd Jongsomjit*	ISI (1.385) Q2
118	Improvement of cobalt dispersion on Co/SBA-15 and Co/SBA-16 catalysts by ultrasound and vacuum treatments during post-impregnation step	<i>Engineering Journal</i>	2017	21 (1), 17-28	Jittraporn Kruatim, Sasiradee Jantasee, Bunjerd Jongsomjit*	ISI
117	Effect of calcinations temperatures and Mo modification on nanocrystalline (γ - χ) catalysts for catalytic ethanol dehydration	<i>Journal of Nanomaterials</i>	2017	Volume 2017 Article ID 5018384, 9 pages	Thammanoon Inmanee, Piriya Pinthong, Bunjerd Jongsomjit*	ISI (1.758) Q2
116	Diethyl ether production during catalytic dehydration of ethanol over Ru and Pt modified H-beta zeolite catalysts	<i>Journal of Oleo Science</i>	2017	66 (2), 199-207	Tanutporn Kamsuwan, Piyasan Praserthdam, Bunjerd Jongsomjit*	ISI
115	Synthesis of polyethylene/coir-dust hybrid filler via in situ polymerization with zirconocene/MAO catalyst for natural rubber biocomposites	<i>Iranian Polymer Journal</i>	2016	25, 841-848	Chatuma Suttivutnarubet, Adisak Jaturapiree, Ekrachan Chaichana, Piyasan Praserthdam, Bunjerd Jongsomjit*	ISI
114	A comparative study of AlCl ₃ and FeCl ₂ -modified TiCl ₄ /MgCl ₂ /THF catalytic system in the presence of hydrogen for ethylene polymerization	<i>International Journal of Polymer Science</i>	2016	Volume 2016 Article ID 6289326, 9 pages	Thanyathorn Niyomthai, Aniroot Ratchadaphet, Bunjerd Jongsomjit, Piyasan Praserthdam	ISI
113	A comparative study of different Al-based solid acid catalysts for catalytic dehydration of ethanol	<i>Engineering Journal</i>	2016	20 (3), 63-75	Tanutporn Kamsuwan, Bunjerd Jongsomjit*	ISI
112	Effect of Mo-doped mesoporous Al-SSP catalysts for the catalytic dehydration of ethanol to ethylene	<i>Journal of Chemistry</i>	2016	Volume 2016 Article ID 9672408, 8 pages	Titinan Chanchuey, Chaowat Autthanit, Bunjerd Jongsomjit*	0.772
111	Catalytic ethanol dehydration over different acid-activated montmorillonite clays	<i>Journal of Oleo Science</i>	2016	65 (4), 347-355	Chadaporn Krutpijit, Bunjerd Jongsomjit*	0.968
110	A comparative study of solvothermal and sol-gel-derived nanocrystalline alumina catalysts for ethanol dehydration	<i>Journal of nanomaterials</i>	2015	Volume 2015 Article ID 519425, 11 pages	Mingkwan Wannaborworn, Piyasan Praserthdam, and Bunjerd Jongsomjit*	1.644
109	Ethylene/1-hexene copolymerization over different phases titania-supported zirconocene catalyst	<i>Engineering Journal</i>	2015	19 (5), 55-67	Mingkwan Wannaborworn, Thana Sriphaisal, Bunjerd Jongsomjit*	Scopus
108	Oxidative dehydrogenation of ethanol over AgLi-Al ₂ O ₃ catalysts containing different phases of alumina	<i>Catalysis Communications</i>	2015	70, 49-52	Jakrapan Janlamool, Bunjerd Jongsomjit*	3.699
107	Effect of various mixed metal	<i>ASEAN</i>	2014	14 (2), 12-18	Nittaya Sudsong,	Scopus

	chlorides-AlCl ₃ in TiCl ₄ /MgCl ₂ /THF catalytic system on ethylene polymerization	<i>Journal of Chemical Engineering</i>			Wanna Phiwkliang, Bunjerd Jongsomjit, Piyasan Prasertthdam	
106	Observation on different reducing power of cocatalysts on the Ziegler-Natta catalyst containing alkoxide species for ethylene polymerization	<i>Journal of Applied Polymer Science</i>	2014	131 (20) 40884 (5 pages)	Goond Hongmanee, Saovalak, Sripothongnak, Bunjerd Jongsomjit, Piyasan Prasertthdam	1.289
105	Desorption of water from distinct step types on a curved silver crystal	<i>Molecules</i>	2014	19, 10845-10862	Jakrapan Janlamool, Dima Bashlakov, Otto Berg, Piyasan Prasertthdam, Bunjerd Jongsomjit, Ludo B. Juurlink	2.428
104	Synergistic effects of the ZnCl ₂ -SiCl ₄ modified TiCl ₄ /MgCl ₂ /THF catalytic system on ethylene/1-hexene and ethylene/1-octene copolymerization	<i>Chinese Journal of Polymer Science</i>	2014	32 (1), 84-91	Wanna Phiwkliang, Bunjerd Jongsomjit, Piyasan Prasertthdam	0.919
103	Modification effect of spherical zirconia with SiCl ₄ as a support of methylaluminoxane for heterogeneous single-site catalyst	<i>European Polymer Journal</i>	2013	49, 4195-4200	Sasiradee Jantasee, Bunjerd Jongsomjit, Haruki Yano, Takeshi Shiono	2.739
102	Polyethylene/clay nanocomposites produced by in situ polymerization with zirconocene/MAO catalyst	<i>Journal of Nanomaterials</i>	2013	Volume 2013 Article ID 154874, 9 pages	Pimpatima Panupakorn, Ekkrachan Chaichana, Piyasan Prasertthdam, Bunjerd Jongsomjit	1.547
101	Copolymerization of ethylene and 1-hexene with ansa-dimethylsilylene (fluorenyl) (t-butylamido) dimethyltitanium complexes activated by modified methylaluminoxane	<i>Macromolecular Chemistry and Physics</i>	2013	214, 2584-2590	Mingkwan Wannaborworn, Piyasan Prasertthdam, Bunjerd Jongsomjit, Zhengguo Cai, Haruki Yano, Takeshi Shiono	2.428
100	Effect of ZnCl ₂ - and SiCl ₄ -doped TiCl ₄ /MgCl ₂ /THF catalysts for ethylene polymerization	<i>Journal of Applied Polymer Science</i>	2013	130 (3), 1588-1594	Wanna Phiwkliang, Bunjerd Jongsomjit, Piyasan Prasertthdam	1.289
99	Observation of bimodal LLDPE/TiO ₂ nanocomposites produced by in situ polymerization with zirconocene/MMAO catalysts via Ga modification on TiO ₂ nano fillers	<i>Engineering Journal</i>	2013	17 (3), 33-42	Ekkrachan Chaichana, Somsakun Pathomsap, Bunjerd Jongsomjit	Scopus
98	Transesterification of palm oil at near supercritical conditions using sulfonated carbon-based acid catalyst	<i>Chemical Engineering Communications</i>	2013	200, 1542-1552	Phimphitcha Chanchaochai, Panatpong Boonnoun, Navadol Laosiripojana, Motonobu Goto, Bunjerd Jongsomjit, Joongjai Panpranot, Okorn Mekasuwandumrong, Artiwan Shotipruk	0.946
97	Fluorinated bis(phenoxy-imine)titanium complexes with methylaluminoxane for the synthesis of ultra high molecular weight polyethylene	<i>Polymer</i>	2013	54, 3217-3222	Supaporn Khaubunsongserm, Pimpa Hornnirun, Tanin Nanok, Bunjerd Jongsomjit, Piyasan Prasertthdam	3.438
96	Bis [N-(3-tert-butylsalicylidene) cyclooctylamine] titanium dichloride activated with MAO for ethylene polymerization	<i>European Polymer Journal</i>	2013	49, 1753-1759	Supaporn Khaubunsongserm, Bunjerd Jongsomjit, Piyasan Prasertthdam	2.739
95	Characteristics of activated carbons derived from deoiled rice bran residues	<i>Chemical Engineering Communications</i>	2013	200, 1309-1321	Benjapol Niticharoenwong, Artiwan Shotipruk, Okorn Mekasuwandumrong, Joongjai Panpranot, Bunjerd Jongsomjit	0.946
94	Copolymerization of ethylene/1-hexene with zirconocene/MAO catalyst supported on spherical zirconia modified with BCl ₃ , SiCl ₄ and glycerol	<i>Polymer Bulletin</i>	2013	70, 1753-1768	Sasiradee Jantasee, Takeshi Shiono, Bunjerd Jongsomjit	1.532
93	Effect of nanocrystallite size of TiO ₂ in Co/TiO ₂ and TiO ₂ -Ru catalyst on	<i>Korean Journal of</i>	2013	30(1), 50-54	Kitima Pinkaew, Piyasan Prasertthdam,	0.991

	methanation	<i>Chemical Engineering Journal</i>				Bunjerd Jongsomjit*	
92	Copolymerization of ethylene/1-olefin with mesoporous titania-supported zirconocene/MAO catalyst	<i>Chemical Engineering Journal</i>	2012	16 (5), 9-15	Somchart Amornlertprecha, Takeshi Shiono, Bunjerd Jongsomjit*	Scopus	
91	CO ₂ hydrogenation over Co/Al ₂ O ₃ catalysts prepared via a solid-state reaction of fine gibbsite and cobalt precursors	<i>Reaction Kinetics, Mechanisms, Catalysis</i>	2012	107(1), 179-188	Natpakan Srisawad, Wasu Chaitree, Okorn Mekasuwandumrong, Artiwan Shotipruk, Bunjerd Jongsomjit* , Joongjai Panpranot*	0.927	
90	Observation on inhibition of Ti ³⁺ reduction by fumed silica addition in Ziegler-Natta catalyst with in situ ESR	<i>Journal of Industrial and Engineering Chemistry</i>	2012	18, 1888-1892	Jirawat Pinyocheep, Sirachaya Kunjara Na Ayudhya, Bunjerd Jongsomjit* , Piyasan Prasertthdam	1.977	
89	Zirconia modification on nanocrystalline titania-supported cobalt for methanation	<i>Engineering Journal</i>	2012	16 (4), 30-37	Kitima Pinkaew, Okorn Mekasuwandumrong, Joongjai Panpanot, Artiwan Shotipruk, Piyasan Prasertthdam, James G. Goodwin, Jr., Bunjerd Jongsomjit*	Scopus	
88	Effect of cobalt precursors on properties of Co/ClAl ₂ O ₄ catalysts synthesized by solvothermal method	<i>Engineering Journal</i>	2012	16 (4), 6-13	Sirirat Rojanapipatkul, James G. Goodwin, Jr., Piyasan Prasertthdam, Bunjerd Jongsomjit*	Scopus	
87	Effect of Ga- and BCl ₃ -modified silica-supported t-BuNSiMe ₂ (2,7-t-Bu ₂ Flu)] TiMe ₂ /MAO catalyst on ethylene/1-hexene copolymerization	<i>European Polymer Journal</i>	2012	48, 1304-1312	Patcharaporn Kaivalchatchawal, Sutteerawat Samingprai, Takeshi Shiono, Piyasan Prasertthdam and Bunjerd Jongsomjit*	2.739	
86	Catalytic performance of ZnO nanoparticle in formation of LLDPE/ZnO nanocomposites	<i>Iranian Polymer Journal</i>	2012	21, 51-63	Ekrachan Chaichana, Apiwat Ngowthanawat, Okorn Mekasuwandumrong, Joongjai Panpranot, Artiwan Shotipruk, Bunjerd Jongsomjit*	0.936	
85	LLDPE/TiO ₂ nanocomposites produced from different crystallite sizes of TiO ₂ via <i>in situ</i> polymerization	<i>Chinese Science Bulletin</i>	2012	57, 2177-2184	Ekrachan Chaichana, Somsakun Pathomsap, Okorn Mekasuwandumrong, Joongjai Panpranot, Artiwan Shotipruk, Bunjerd Jongsomjit*	1.321	
84	LLDPE synthesis via SiO ₂ -Ga-supported zirconocene/MMAO catalyst	<i>Journal of Industrial and Engineering Chemistry</i>	2012	18, 373-377	Mingkwan Wannaborworn, Piyasan Prasertthdam, Bunjerd Jongsomjit*	1.977	
83	A comparative study of in situ and ex situ impregnation for LLDPE/silica composites production	<i>Engineering Journal</i>	2011	16 (1), 27-36	Ekrachan Chaichana, Takeshi Shiono, Piyasan Prasertthdam, Bunjerd Jongsomjit*	Scopus	
82	Effect of EtOH/MgCl ₂ molar ratios on the catalytic properties of MgCl ₂ -SiO ₂ /TiCl ₄ Ziegler-Natta catalyst for ethylene polymerization	<i>Molecules</i>	2011	16, 8332-8342	Supanan Patthamasang, Bunjerd Jongsomjit* , Piyasan Prasertthdam*	2.386	
81	Effect of Ti oxidation state on ethylene, 1-hexene comonomer polymerization by MgCl ₂ -supported Ziegler-Natta catalysts	<i>Polymer Bulletin</i>	2011	67, 1979-1989	Nichapat Senso, Piyasan Prasertthdam, Bunjerd Jongsomjit* , Toshiaki Taniike, Minoru Terano*	1.532	
80	Ti-Si composite oxide-supported cobalt catalysts for CO ₂ hydrogenation	<i>Journal of Natural Gas Chemistry</i>	2011	20, 558-564	Jakrapan Janlamool, Piyasan Prasertthdam, Bunjerd Jongsomjit*	1.348	
79	Preparation and characterization of CeO ₂ /TiO ₂ nanoparticles by flame spray pyrolysis	<i>Ceramics International</i>	2011	37, 1459-1463	Choowong Chaisuk, Anusara Wehatoranawee, Sirichai Preampiyawat,	1.751	

78	Influence of flame conditions on the dispersion of Pd on the flame spray-derived Pd/TiO ₂ nanoparticles	<i>Powder Technology</i>	2011	210, 328-331	Sirirat Netiphat, Artiwan Shotipruk, Joongjai Panpranot, Bunjerd Jongsomjit, Okorn Mekasuwandumrong [*] Okorn Mekasuwandumrong, Songphon Phothakwanpracha, Bunjerd Jongsomjit, Artiwan Shotipruk, Joongjai Panpranot [*]	2.080
77	The influence of the t-butyl and cyclododecyl substitution based on ansa-fluorenylamidodimethyltitanium derivatives on ethylene/1-hexene copolymerization	<i>Molecules</i>	2011	16, 4122-4130	Patcharaporn Kaivalchatchawal, Piyasan Prasertthdam, Yuuichi Sogo, Zhengguo Cai, Takeshi Shiono, Bunjerd Jongsomjit [*]	2.386
76	Effect of calcination treatment of zirconia on W/ZrO ₂ catalysts for transesterification	<i>Fuel Processing Technology</i>	2011	92, 1537-1542	Nichapat Senso, Bunjerd Jongsomjit [*] , Piyasan Prasertthdam	2.945
75	Effect of Ga modification on different pore size silicas in synthesis of LLDPE by copolymerization of ethylene and 1-hexene with [t-BuNSiMe ₂ Flu]TiMe ₂ /MMAO catalyst	<i>Polymer Bulletin</i>	2011	66, 1301-1312	Ekrachan Chaichana, Supaporn Khaubunsongserm, Piyasan Prasertthdam, Bunjerd Jongsomjit [*]	1.532
74	Effect of nanocrystalline γ -Al ₂ O ₃ structure on the catalytic behaviors of Co/Al ₂ O ₃ in CO hydrogenation	<i>Catalysis Today</i>	2011	164, 302-307	Wasu Chaitree, Sirithan Jiemsirilers, Okorn Mekasuwandumrong, Bunjerd Jongsomjit, Artiwan Shotipruk, Joongjai Panpranot [*]	3.407
73	The influence of comonomer on ethylene/ α -olefins copolymers derived from [Bis(N-(3-tert butylsalicylidene) anilinato)] titanium (IV) dichloride complex	<i>Molecules</i>	2011	16, 1655-1666	Patcharaporn Kaivalchatchawal, Pattiya Suttipitakwong, Sutheerawat Samingprai, Piyasan Prasertthdam, Bunjerd Jongsomjit [*]	2.386
72	Synthesis of LLDPE/TiO ₂ nanocomposites by in situ polymerization with zirconocene /dMMAO catalyst: Effect of [Al]/[Zr] ratios and TiO ₂ phases	<i>Polymer Bulletin</i>	2011	66, 479-490	Wathanyoo Owpradit, Okorn Mekasuwandumrong, Joongjai Panpranot, Artiwan Shotipruk, Bunjerd Jongsomjit [*]	1.532
71	Behavior of in ethylene polymerization of MgCl ₂ -SiO ₂ /TiCl ₄ /THF Ziegler-Natta catalysts with differently treated SiO ₂	<i>Molecules</i>	2011	16, 1323-1335	Nichapat Senso, Bunjerd Jongsomjit, Piyasan Prasertthdam [*]	2.386
70	Observation of different catalytic activity of various 1-olefins during ethylene/1-olefin copolymerization with homogeneous metallocene catalysts	<i>Molecules</i>	2011	16, 373-383	Mingkwan Wannaborworn, Piyasan Prasertthdam, Bunjerd Jongsomjit [*]	2.386
69	Influence of mixed activators on ethylene polymerization and ethylene/1-hexene copolymerization with silica-supported Ziegler-Natta catalyst	<i>Molecules</i>	2010	15, 9323-9339	Nichapat Senso, Supaporn Khaubunsongserm, Bunjerd Jongsomjit, Piyasan Prasertthdam [*]	2.386
68	Application of sulfonated carbon-based catalyst for reactive extraction of 1,3-propanediol from model fermentation mixture	<i>Industrial & Engineering Chemistry Research</i>	2010	49, 12352-12357	Panatpong Boonoun, Navadol Laosiripojana, Chirakarn Muangnapoh, Bunjerd Jongsomjit, Joongjai Panpranot, Okorn Mekasuwandumrong, Artiwan Shotipruk [*]	2.237
67	Investigation of different modifiers for nanocrystal zirconia on W/ZrO ₂ catalysts via esterification	<i>Journal of Industrial and Engineering Chemistry Catalysis Letters</i>	2010	16, 935-940	Supareak Prasertthdam, Peangpit Wongmaneeenil, Bunjerd Jongsomjit [*]	1.977
66	Study on solvent/alkoxide molar ratios on synthesis of zirconia	<i>Journal of Industrial and Engineering Chemistry Catalysis Letters</i>	2010	139, 42-49	Peangpit Wongmaneeenil,	2.242

65	nanoparticles for tungstated zirconia catalysts over esterification Transesterification of palm oil and esterification of palm fatty acid in near- and super-critical methanol with $\text{SO}_4\text{-ZrO}_2$ catalysts	<i>Fuel</i>	2010	89, 2387-2392	Bunjerd Jongsomjit*, Piyasan Praserthdam Akaraphol Petchmala, Navadol Laosiripojana, Bunjerd Jongsomjit, Motonobu Goto, Joongjai Panpranot, Okorn Mekasuwandumrong, Artiwan Shotipruk* Okorn Mekasuwandumrong, Songphon Phothakwanpracha, Bunjerd Jongsomjit, Artiwan Shotipruk, Joongjai Panpranot* Kanokwan Ngaosuan, Bunjerd Jongsomjit, Piyasan Praserthdam*	3.248
64	Liquid-phase selective hydrogenation of 1-heptyne over Pd/TiO ₂ catalyst synthesized by one-step flame spray pyrolysis	<i>Catalysis Letters</i>	2010	136, 167-170	Okorn Mekasuwandumrong, Songphon Phothakwanpracha, Bunjerd Jongsomjit, Artiwan Shotipruk, Joongjai Panpranot* Kanokwan Ngaosuan, Bunjerd Jongsomjit, Piyasan Praserthdam*	2.242
63	The role of zirconia surface on catalytic activity of tungstated zirconia via two-phase esterification of acetic acid and 1-heptanol	<i>Catalysis Letters</i>	2010	136, 134-140	Okorn Mekasuwandumrong, Songphon Phothakwanpracha, Bunjerd Jongsomjit, Artiwan Shotipruk, Joongjai Panpranot* Kanokwan Ngaosuan, Bunjerd Jongsomjit, Piyasan Praserthdam*	2.242
62	Isosynthesis via CO hydrogenation over $\text{SO}_4\text{-ZrO}_2$ catalysts	<i>Journal of Industrial and Engineering Chemistry</i>	2010	16, 411-418	Nicha Tangchupong, Watcharapong Khaodee, Bunjerd Jongsomjit, Navadol Laosiripojana, Piyasan Praserthdam, Suttichai Assabumrungrat* Peangpit Wongmaneevil, Bunjerd Jongsomjit*, Piyasan Praserthdam Ekrachan Chaichana, Supaporn Khaubunsongserm, Piyasan Praserthdam, Bunjerd Jongsomjit*	1.977
61	Solvent effect on synthesis of zirconia support for tungstated zirconia catalysts	<i>Journal of Industrial & Engineering Chemistry Express Polymer Letters</i>	2010	16, 327-333	Assabumrungrat* Peangpit Wongmaneevil, Bunjerd Jongsomjit*, Piyasan Praserthdam Ekrachan Chaichana, Supaporn Khaubunsongserm, Piyasan Praserthdam, Bunjerd Jongsomjit*	1.977
60	Ethylene/1-hexene copolymer derived from [t-butylfluorenylsilyl-amido] dimethyl titanium complex	<i>Express Polymer Letters</i>	2010	4, 94-100	Assabumrungrat* Peangpit Wongmaneevil, Bunjerd Jongsomjit*, Piyasan Praserthdam Ekrachan Chaichana, Supaporn Khaubunsongserm, Piyasan Praserthdam, Bunjerd Jongsomjit*	1.769
59	Effect of calcination temperature on characteristics of sulfated zirconia and its application as catalyst for isosynthesis	<i>Fuel Processing Technology</i>	2010	91, 121-126	Nicha Tangchupong, Watcharapong Khaodee, Bunjerd Jongsomjit, Navadol Laosiripojana, Piyasan Praserthdam, Suttichai Assabumrungrat* Mingkwon Wannaborworn, Bunjerd Jongsomjit*	2.781
58	Ethylene/1-octene copolymerization over Ga-modified SiO_2 -supported zirconocene/MMAO catalyst using in situ impregnation method	<i>Iranian Polymer Journal</i>	2009	18, 969-979	Assabumrungrat* Mingkwon Wannaborworn, Bunjerd Jongsomjit*	0.936
57	Observation on different turnover number in two-phase acid catalyzed esterification of dilute acetic and 1-heptanol	<i>Catalysis Letters</i>	2009	130, 583-587	Supareak Praserthdam, Bunjerd Jongsomjit*	2.242
56	Catalytic behaviors of SiO_2 -supported various aluminoxanes as coactivator in $\text{MgCl}_2/\text{DEP}/\text{TiCl}_4\text{-TEA}$ catalysts for propylene polymerization	<i>Catalysis Communications</i>	2009	10, 1319-1323	Kitti Tangjituabun, Bunjerd Jongsomjit*, Piyasan Praserthdam	2.986
55	Influence of calcination treatment on the activity of tungstated zirconia catalysts towards esterification	<i>Catalysis Communications</i>	2009	10, 1079-1084	Peangpit Wongmaneevil, Bunjerd Jongsomjit, Piyasan Praserthdam* Nithinart Chitpong, Piyasan Praserthdam, Bunjerd Jongsomjit*	2.986
54	A study on characteristics and catalytic properties of $\text{Co}/\text{ZrO}_2\text{-B}$ catalysts towards methanation	<i>Catalysis Letters</i>	2009	128, 119-126	Nithinart Chitpong, Piyasan Praserthdam, Bunjerd Jongsomjit*	2.242
53	A study on isosynthesis via CO hydrogenation over $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ mixed oxide catalysts	<i>Catalysis Communications</i>	2009	10, 494-501	Watcharapong Khaodee, Nicha Tangchupong, Bunjerd Jongsomjit, Piyasan Praserthdam, Suttichai Assabumrungrat* Sireethorn	2.986
52	Investigation of diene addition on	<i>Journal of</i>	2009	209, 520-524	Assabumrungrat* Sireethorn	1.783

	ethylene-propylene (EP) copolymerization with a zirconocene catalyst: effects of diene types and E/P ratios	<i>Materials Processing Technology,</i>			Phoowakeereewiwat, Bunjerd Jongsomjit*, Piyasan Prasertthdam	
51	Surface defect (Ti ³⁺) controlling in the first step on the anatase TiO ₂ nanocrystal by using sol-gel technique	<i>Applied Surface Science</i>	2008	255, 2759-2766	Kongkiat Suriye, Bunjerd Jongsomjit, Chairit Satayaprasert, Piyasan Prasertthdam*	2.103
50	Poisoning of active sites on Ziegler-Natta catalyst for propylene polymerization	<i>Chinese Journal of Polymer Science,</i>	2008	26, 547-552	Kitti Tangjituabun, Sang Yull Kim, Yuichi Hiraoka, Toshiaki Taniike, Minoru Terano*, Bunjerd Jongsomjit, Piyasan Prasertthdam	0.919
49	Effect of supports and solvents on ethylene polymerization with titanium complex consisting of phenoxy-imine ligands/dMMAO catalytic system	<i>Journal of Molecular Catalysis A: Chemical</i>	2008	294, 1-7	Sonthaya Srijumnong, Bunjerd Jongsomjit*, Pattiya Suttipitakwong Piyasan Prasertthdam	2.947
48	A comparative study on synthesis of LLDPE/TiO ₂ nanocomposites using different TiO ₂ by in situ polymerization with zirconocene/dMMAO catalyst	<i>Materials Chemistry and Physics</i>	2008	112, 954-961	Wathanyoo Owpradit Bunjerd Jongsomjit*	2.234
47	Synthesis of cobalt on cobalt-aluminate via solvothermal method and its catalytic properties for carbon monoxide hydrogenation	<i>Catalysis Communications</i>	2008	10, 232-236	Sirirat Rojanapipatkul, Bunjerd Jongsomjit*	2.986
46	Copolymerization of ethylene/1-octene via different pore sized silica-based supported zirconocene/dMMAO catalysts	<i>Catalysis Communications</i>	2008	10, 118-122	Pongsathorn Wongwawattanakul, Bunjerd Jongsomjit*	2.986
45	Effect of various poisoning compounds on activity and stereospecificity of heterogeneous Ziegler-Natta catalyst	<i>Science and Technology of Advanced Materials</i>	2008	9, 024402 (4pp)	Kitti Tangjituabun, Sang Yull Kim, Yuichi Hiraoka, Toshiaki Taniike, Minoru Terano*, Bunjerd Jongsomjit, Piyasan Prasertthdam	3.513
44	Characterization of cobalt dispersed on various micro- and nanoscale silica and zirconia supports	<i>Catalysis Letters</i>	2008	124, 376-383	Sujitra Kittiruangrayab, Tanuchanun Burakorn, Bunjerd Jongsomjit*, Piyasan Prasertthdam	2.242
43	Characterization of cobalt dispersed on the mixed nano-Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ supports	<i>Journal of Materials Processing Technology</i>	2008	206, 352-358	Tanuchnun Burakorn, Joongjai Panpranot, Okorn Mekasuwandumrong, Choowong Chaisak, Piyasan Prasertthdam, Bunjerd Jongsomjit*	1.783
42	A comparative study of SiO ₂ -ZrO ₂ -supported zirconocene/MAO catalysts on ethylene/1-olefin copolymerization	<i>Catalysis Communications</i>	2008	9, 1426-1431	Tipawan Pothirat, Bunjerd Jongsomjit*, Piyasan Prasertthdam	2.986
41	Effect of Zr-modified SiO ₂ -supported metallocene/MAO catalyst on copolymerization of ethylene/1-octene	<i>Catalysis Letters</i>	2008	121, 266-273	Tipawan Pothirat, Bunjerd Jongsomjit*, Piyasan Prasertthdam	2.242
40	Impact of bimodal pore MCM-41-supported zirconocene/dMMAO catalyst on copolymerization of ethylene/1-octene	<i>Catalysis Communications</i>	2008	9, 789-795	Sirinlak Bunchongturakarn, Bunjerd Jongsomjit*, Piyasan Prasertthdam	2.986
39	Impact of temperature ramp during calcination on characteristics of nano-ZrO ₂ and its catalytic activity for isosynthesis	<i>Journal of Molecular Catalysis A: Chemical</i>	2008	280, 35-42	Watcharapond Khaodee, Bunjerd Jongsomjit, Suttichai Assabunrungrat*, Piyasan Prasertthdam, Shigeo Goto	2.947
38	Study of LLDPE/alumina nanocomposites synthesized by in situ polymerization with zirconocene/d-MMAO catalyst	<i>Catalysis Communications</i>	2008	9, 522-528	Chanathip Desharun, Bunjerd Jongsomjit*, Piyasan Prasertthdam	2.986
37	Effect of boron-modified MCM-41-supported dMMAO/zirconocene catalyst on copolymerization of ethylene/1-octene for LLDPE synthesis	<i>Iranian Polymer Journal</i>	2007	16, 549-559	Supaluk Jiamwijitkul, Bunjerd Jongsomjit*, Piyasan Prasertthdam	0.936
36	Impact of boron modification on	<i>Catalysis</i>	2007	118, 195-202	Pimchanok Tupabut,	2.242

	MCM-41-supported cobalt catalysts for hydrogenation of carbon monoxide	<i>Letters</i>			Bunjerd Jongsomjit*, Piyasan Prasertthdam	
35	Observation of bimodal polyethylene derived from TiO ₂ -supported zirconocene/MAO catalyst during polymerization of ethylene and ethylene/1-hexene	<i>Catalysis Letters</i>	2007	117, 177-181	Bunjerd Jongsomjit*, Sutti Ngamposri, Piyasan Prasertthdam	2.242
34	Study of cobalt dispersion onto the mixed nano-SiO ₂ -ZrO ₂ supports and its application as a catalytic phase	<i>Materials Chemistry and Physics</i>	2007	105, 14-19	Bunjerd Jongsomjit*, Sujitra Kittiruangrayab, Piyasan Prasertthdam	2.234
33	Characteristics and catalytic properties of [t-BuNSiMe ₂ Flu]TiMe ₂ /dMMAO catalyst dispersed on various supports towards ethylene/1-octene copolymerization	<i>Applied Catalysis A: General</i>	2007	327, 270-277	Chanintorn Ketloy, Bunjerd Jongsomjit*, Piyasan Prasertthdam	3.903
32	Impact of process variables on properties of polypropylene derived from the supported Ziegler-Natta and metallocene catalysts	<i>Iranian Polymer Journal</i>	2007	16, 123-131	Patinya Pipatpratanporn, Bunjerd Jongsomjit*, Piyasan Prasertthdam	0.936
31	Effect of surface sites of TiO ₂ support on the formation of cobalt-support compound in Co/TiO ₂ catalysts	<i>Catalysis Communications</i>	2007	8, 1772-1780	Kongkiat Suriye, Piyasan Prasertthdam*, Bunjerd Jongsomjit	2.986
30	Effect of nanoscale SiO ₂ and ZrO ₂ as the fillers on the microstructure of LLDPE nanocomposites synthesized via in situ polymerization with zirconocene	<i>Materials Letters</i>	2007	61, 1376-1379	Bunjerd Jongsomjit*, Joongjai Panpranot, Piyasan Prasertthdam	2.307
29	Control of Ti ³⁺ surface defect in TiO ₂ nanocrystal using various calcination atmospheres as the first step for surface defect creation	<i>Applied Surface Science</i>	2007	253, 3849-3855	Kongkiat Suriye, Piyasan Prasertthdam*, Bunjerd Jongsomjit	2.103
28	Effect of nano-SiO ₂ particle size on the formation of LLDPE-SiO ₂ nanocomposite synthesized via in situ polymerization with metallocene catalyst	<i>Chemical Engineering Science,</i>	2007	62, 899-905	Ekrachan Chaichana, Bunjerd Jongsomjit*, Piyasan Prasertthdam	2.379
27	Investigation of isosynthesis via CO hydrogenation over ZrO ₂ and CeO ₂ catalysts: effects of crystallite size, phase composition and acid-base sites	<i>Catalysis Communications</i>	2007	8, 548-556	Watcharapong Khaodee, Bunjerd Jongsomjit*, Suttichai Assabumrungrat*, Piyasan Prasertthdam, Shigeo Goto	2.986
26	Elucidation of reduction behaviors for Co/TiO ₂ catalysts with various rutile/anatase ratios"	<i>Studies in Surface Science and Catalysis</i>	2006	159, 285-288	Bunjerd Jongsomjit*, Tiphapa Wongsalee, Piyasan Prasertthdam	-
25	Characteristics of LLDPE/ZrO ₂ nanocomposite synthesized by the in situ polymerization using a zirconocene/MAO catalyst	<i>Iranian Polymer Journal</i>	2006	15, 431-437	Bunjerd Jongsomjit*, Joongjai Panpranot, Mitsuhiro Okada, Takeshi Shiono, Piyasan Prasertthdam	0.936
24	Effect of α -olefins on copolymerization with [t-BuNSiMe ₂ Flu]TiMe ₂ catalysts	<i>Studies in Surface Science and Catalysis</i>	2006	161, 271-274	Nawaporn Intaragamjon, Takeshi Shiono*, Bunjerd Jongsomjit*, Piyasan Prasertthdam	-
23	The Role of CaO in the Ziegler-Natta Catalyst for Propylene Polymerization	<i>Catalysis Letters</i>	2006	109, 147-152	Kitti Tangjituabun, Bunjerd Jongsomjit Piyasan Prasertthdam*	2.242
22	Roles of ruthenium on reduction behaviors of ruthenium-promoted cobalt/titania Fischer-Tropsch catalyst	<i>Reaction Kinetics and Catalysis Letters</i>	2006	88, 65-71	Bunjerd Jongsomjit*, Chittlada Sakdamnusun, Joongjai Panpranot, Piyasan Prasertthdam	0.927
21	Elucidation of solvent effects on the catalytic behaviors for [t-BuNSiMe ₂ Flu]TiMe ₂ complex during copolymerization of ethylene/1-hexene	<i>Catalysis Communications</i>	2006	7, 721-727	Nawaporn Intaragamjon, Takeshi Shiono*, Bunjerd Jongsomjit*, Piyasan Prasertthdam	2.986
20	Effect of Zirconia-Modified Titania Consisting of Different Phases on Characteristics and Catalytic Properties of Co/TiO ₂ Catalysts	<i>Catalysis Letters</i>	2006	108, 55-61	Tiphapa Wongsalee, Bunjerd Jongsomjit* Piyasan Prasertthdam	2.242
19	Catalytic behaviors of mixed TiO ₂ -	<i>Materials</i>	2006	97, 343-350	Bunjerd Jongsomjit*,	2.234

1	Co-Support Compound Formation in Alumina-Supported Cobalt Catalysts	<i>Journal of Catalysis</i>	2001	204, 98-108	Bunjerd Jongsomjit, Joongjai Panpranot, James G. Goodwin, Jr.	6.002
---	---	-----------------------------	------	-------------	---	-------

ตำรา

บรรเจิด จงสมจิตร. การเร่งปฏิกิริยาโดยเมทัลโลซีน. กรุงเทพมหานคร: ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย. 2550. 153 หน้า. ประกอบการสอนวิชา Advanced Catalysts for Polymer, 2105631 และเผยแพร่ไปยังห้องสมุดสถาบันการศึกษาและแจกจ่ายทั่วไป

Patent

1. กรรมวิธีในการเคลือบฝังตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมบนตัวรองรับเพื่อเพิ่มความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาเซอร์โคโนซีนในระบบของการสังเคราะห์พอลิเมอร์ร่วมของเอทิลีนกับหนึ่งออกทีน (เลขที่อนุสิทธิบัตร 6479) ออกให้ 11 สิงหาคม 2554 หมดอายุ 25 สิงหาคม 2558 ผู้ประดิษฐ์ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.บรรเจิด จงสมจิตร และคณะ

Cooperative Research

Thai Polyethylene Co., Ltd. (Siam Cement Group) on "Development of polymerization catalysts for polyolefins" during May 2015-2020.

	SiO ₂ -supported cobalt Fischer-Tropsch catalysts for carbon monoxide hydrogenation	<i>Chemistry and Physics</i>			Tipnapa Wongsalee, Piyasan Prasertthdam	
18	Differences in characteristics and catalytic properties of Co catalysts supported on micro- and nano-sized zirconia	<i>Catalysis Communications</i>	2006	7, 192-197	Joongjai Panpranot*, Nuttakarn Taochaiyaphum, Bunjerd Jongsomjit, Piyasan Prasertthdam	2.986
17	Application of silica/titania mixed-oxide supported zirconocene catalyst for synthesis of linear low-density polyethylene	<i>Industrial & Engineering Chemistry Research</i>	2005	44, 9059-9063	Bunjerd Jongsomjit*, Sutti Ngamposri, Piyasan Prasertthdam	2.237
16	Characteristics and catalytic properties of Co/TiO ₂ for various rutile:anatase ratios	<i>Catalysis Communications</i>	2005	6, 705-710	Bunjerd Jongsomjit*, Tipnapa Wongsalee, Piyasan Prasertthdam	2.986
15	Impact of diene addition on properties for ethylene-propylene copolymerization with rac-Et[Ind] ₂ ZrCl ₂ /MAO catalyst	<i>Materials Letters</i>	2005	59, 3771-3774	Bunjerd Jongsomjit*, Sireethorn Phoowakeereewiwat, Supakanok Thongyai, Takeshi Shiono, Piyasan Prasertthdam	2.307
14	Impact of Ti ³⁺ present in titania on characteristics and catalytic properties of Co/TiO ₂ catalyst	<i>Industrial & Engineering Chemistry Research</i>	2005	44, 6599-6604	Kongkiat Suriye, Piyasan Prasertthdam*, Bunjerd Jongsomjit	2.237
13	Behaviors of ethylene/norbornene copolymerization with zirconocene catalysts	<i>Iranian Polymer Journal</i>	2005	14, 559-564	Bunjerd Jongsomjit, Apiradee Khotdee, and Piyasan Prasertthdam*	0.936
12	Catalytic activity during copolymerization of ethylene and 1-hexene via mixed TiO ₂ /SiO ₂ -supported MAO with rac-Et[Ind] ₂ ZrCl ₂ metallocene catalyst	<i>Molecules</i>	2005	10, 672-678	Bunjerd Jongsomjit*, Sutti Ngamposri, Piyasan Prasertthdam	2.386
11	Study of cobalt dispersion on titania consisting various rutile:anatase ratios	<i>Materials Chemistry and Physics</i>	2005	92, 572-577	Bunjerd Jongsomjit*, Tipnapa Wongsalee, Piyasan Prasertthdam	2.234
10	LLDPE/nano-silica composites synthesized via in situ polymerization of ethylene/1-hexene with MAO/metallocene catalyst	<i>Journal of Materials Science</i>	2005	40, 2043-2045	Bunjerd Jongsomjit*, Ekkrachan Chaichana, Piyasan Prasertthdam	2.015
9	Role of titania in TiO ₂ -SiO ₂ mixed oxides-supported metallocene catalyst during ethylene/1-octene copolymerization	<i>Catalysis Letters</i>	2005	100, 139-146	Bunjerd Jongsomjit*, Sutti Ngamposri, Piyasan Prasertthdam	2.242
8	Dependence of crystalline phases in titania on catalytic properties during CO hydrogenation of Co/TiO ₂ catalysts	<i>Materials Chemistry and Physics</i>	2005	89, 395-401	Bunjerd Jongsomjit*, Chittlada Sakdamnusun, Piyasan Prasertthdam	2.234
7	Supporting effects of silica-supported methylaluminoxane (MAO) with zirconocene catalyst on ethylene/1-olefin copolymerization behaviors for linear low-density polyethylene (LLDPE) production	<i>Industrial & Engineering Chemistry Research</i>	2004	43, 7959-7963	Bunjerd Jongsomjit*, Paninee Kaewkrajang, Takeshi Shiono, Piyasan Prasertthdam	2.237
6	A Comparative Study of Supporting Effect during Copolymerization of Ethylene/1-Olefins with Silica-Supported Zirconocene/MAO catalyst	<i>Materials Chemistry and Physics</i>	2004	86, 243-246	Bunjerd Jongsomjit*, Piyasan Prasertthdam, Paninee Kaewkrajang	2.234
5	Co-Support Compound Formation in Titania-Supported Cobalt Catalysts	<i>Catalysis Letters</i>	2004	94, 209-215	Bunjerd Jongsomjit*, Chittlada Sakdamnusun, James G. Goodwin, Jr., Piyasan Prasertthdam	2.242
4	A Comparative Study of Ethylene/ α -Olefin Copolymerization with Silane-Modified Silica-Supported MAO using Zirconocene Catalysts	<i>Catalysis Letters</i>	2004	94, 205-208	Bunjerd Jongsomjit*, Paninee Kaewkrajang, Sieghard E. Wanke, Piyasan Prasertthdam	2.242
3	Effect of Zirconia-Modified Alumina on the Properties of Co/ γ -Al ₂ O ₃ Catalysts	<i>Journal of Catalysis</i>	2003	215, 66-77	Bunjerd Jongsomjit, Joongjai Panpranot, James G. Goodwin, Jr.*	6.002
2	Co-Support Compound Formation in Co/Al ₂ O ₃ Catalysts: Effect of Reduction Gas Containing CO	<i>Catalysis Today</i>	2002	77, 191-204	Bunjerd Jongsomjit, James G. Goodwin, Jr.*	3.407