

ABSTRACT

The implementation of combinatorial methods has extended its horizon from its beginning in the peptide and pharmaceutical industries to new fields, among them, heterogeneous catalysis. This work demonstrates an example of how the application of high-throughput technology speeds up research work in the screening of catalysts for the hydrogenation of methyl laurate to dodecanol.

Proprietary supported catalysts were prepared using single incipient wetness impregnation (SIWI) and double incipient wetness impregnation (DIWI). Component of catalyst comprises of a variation of main metal of copper and a second metal of iron or zinc on silica mesoporous support.

Precursors comprises of metal nitrate salts, as well as 1: 1 molar ratio of metal nitrate with citric acid (nitrate-citrate precursor); with citric acid ligands. Optimal combination of metals content in catalysts were calculated to varied between 5.0-40.0 percent by weight and atomic ratio of the main metal to the second metal (at/at ratio) is varied at 1:1, 1:3, and 3:1.

Catalysts are calcined in air and reduced under hydrogen before being subjected into the hydrogenation reaction of methyl laurate at 100 bar and 523 K for 4 hours in the 12 parallel high throughput reactors. A total of 781 silica-supported solids have been prepared. All catalysts were synthesized and performances validated at an elevated time. Of all previous mentioned, 28 catalysts were carefully chosen and reported in this work based on relatively superior activity.

The most active catalyst B14 and B11 gives an overall yield of 52.90% and 49.10% respectively whereas activities given by 9 different commercial catalysts tested as benchmark varied between 8-61%. Therefore, proprietary catalysts developed have been observed to be able to perform nearly at the same level of commercially available catalysts for this process and upon fully-optimized, might have the potential to replace copper-chromite catalysts in the future fatty alcohol production.

Performed catalysts were DIWI materials prepared with the newer citrate-nitrate route at at/at Cu:M2 ratio 3:1. This indicated the beneficial influence of the type of precursors used alongside the loading of active metal (especially copper). Result is in agreement of the effectiveness of copper metal in catalyzing this reaction, and the addition of a 2nd metal (zinc or iron) is attributed to a real promoting effect.

On this basis, 10 catalysts from the Cu-Zn and Cu-Fe series have been screened and subsequently have been characterized. Due attention has been given to the best catalytic materials B14 and B11. The active catalysts B14 and B11 are composed of zinc-or iron modified support oxide and a nanostructured Cu particle that is generated from nanostructured precursor oxides. It is obvious that the nitrate method gave rise to a much coarser agglomeration of precipitates than the citrate-nitrate method, and such materials are demonstrated to be inactive in the hydrogenolysis reaction. The diverse influence of at/at Cu:M2 ratio which in favour to 3:1 loading has been identified. In future, details of the synthesis protocol such as pH of treatment, concentration of complexing agent, calcinations conditions and reactivity of support with the M2 additive should be pre-determined in dedicated experiments.

It is apparent that the practiced combination of high throughput screening with selective high-level characterization is a very powerful strategy to improve the performance of a given catalyst system based on a firm understanding of the critical parameters of the system.

ABSTRAK

Penggunaan kaedah kombinasi telah berkembang daripada industri peptida dan farmasi ke arena baru, antaranya pemangkinan heterogen. Kerja ini memberikan satu contoh aplikasi teknologi 'high-throughput' dalam mempercepatkan kajian untuk menghasilkan mangkin yang boleh digunakan dalam proses hidrogenasi metil laurat kepada dodekanol.

Mangkin telah disediakan menggunakan kaedah pengisitepuan (SIWI) dan gandaan pengisitepuan (DIWI) untuk mendapatkan peratus logam yang tinggi di atas penyokong silika. Mangkin terdiri daripada unsur kuprum dengan unsur logam kedua iaitu ferum atau zink.

Bahan permulaan terdiri daripada logam nitrat, dan juga campuran logam nitrat asid sitrik dalam nisbah 1:1; dengan asid sitrik bertindak sebagai ligan. Kadar kombinasi optimal antara kuprum dan ferum dalam mangkin telah dikira dalam lingkungan 5-40.0 peratus oksida logam dan nisbah atom antara logam pertama dengan logam kedua (nisbah at/at) adalah 1:1, 1:3 dan 3:1.

Seterusnya, mangkin dikeringkan dan dioksidakan dalam udara sebelum mengalami proses penurunan dalam aliran hidrogen. Selepas itu, mangkin telah digunakan dalam tindakbalas hidrogenasi metil laurat pada 100 bar dan suhu 523 K untuk 4 jam dalam 12 reaktor selari automasi. Sebanyak 781 mangkin telah disintesis dan dianalisa aktiviti dalam masa yang singkat. Daripada semua di atas, 28 mangkin telah dipilih berdasarkan aktiviti dan dilaporkan dalam kerja ini.

Mangkin yang paling aktif B14 and B11 menunjukkan aktiviti sebanyak 52.90% dan 49.10% masing-masing, manakala 9 mangkin komersial yang diuji bersama mangkin yang dihasilkan menunjukkan aktiviti dalam lingkungan 8-61%. Ini menunjukkan bahawa mangkin baru yang dihasilkan mempunyai aktiviti yang setara dengan mangkin komersial di pasaran kini. Selepas pengoptimuman, mangkin ini mungkin dapat menggantikan penggunaan mangkin kuprum-kromium dalam penghasilan dodekanol di masa hadapan.

Mangkin yang dihasilkan dengan kaedah gandaan pengisitepuan dan citrat-nitrat menunjukkan aktiviti dan selektiviti yang lebih tinggi. Ini menonjolkan peranan penting yang dimainkan oleh kuantiti metal aktif (terutamanya kuprum) dan faktor penggunaan bahan permulaan. Keputusan ini menyokong pernyataan penggunaan unsur kuprum sebagai bahan efektif dalam proses ini, dan penambahan unsur kedua (zink atau ferum) dalam sistem mangkin telah memberikan kesan positif.

Berdasarkan semua ini, 10 mangkin daripada siri Cu-Zn and Cu-Fe telah dipilih dan disalurkan ke dalam litar pencirian. Perhatian diberikan kepada mangkin terbaik B14 dan B11. Keputusan pencirian menunjukkan bahawa kejayaan kerja sintesis banyak bergantung terhadap pemilihan bahan permulaan dalam mencapai nanostruktur yang dikehendaki. Mangkin B14 dan B11 yang aktif terdiri daripada silika yang telah diubah oleh zink-atau ferum, dan mempunyai nanostruktur kuprum yang dihasilkan daripada bahan permulaan yang juga terdiri daripada oksida yang nanostruktur. Adalah jelas bahawa kaedah nitrat menghasilkan mangkin yang mempunyai stuktur yang lebih kasar dan besar berbandingkan kaedah citrat-nitrat; dan mangkin ini tidak aktif dalam proses hydrogenolisis. Dalam mangkin yang lain, nisbah at/at Cu:M2 yang lebih baik pada 3:1 telah dikenalpasti. Pada masa hadapan, protokol sintesis seperti nilai pH,

kepekatan agen kompleks, keadaan pengoksidaan dan reaktiviti penyokong terhadap penambahan M2 perlu diambil kira dalam eksperimen.

Adalah jelas bahawa penggunaan kombinasi saringan 'high throughput' dengan pemilihan bahan untuk pencirian merupakan strategi yang mantap dalam usaha meningkatkan aktiviti mangkin. Ini berdasarkan pemahaman mendalam terhadap parameter kritikal sistem mangkin.