



รายงานการวิจัย

การเปรียบเทียบคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งเตรียมจากสารประกอบ
ของโลหะคลัสเตอร์ นิกเกิล แพลทินัม รูทีเนียม กับการเตรียมจากสาร
ประกอบของโลหะ

Comparison in Properties of Heterogeneous Catalysts Prepared
from Clusters and Salts of Nickel, Platinum, and Ruthenium

คณะผู้วิจัย

หัวหน้าโครงการ

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. จตุพร วิทยาคูณ
สาขาวิชาเคมี สำนักวิชาวิทยาศาสตร์

ผู้ร่วมวิจัย

รองศาสตราจารย์ ดร. นุรักษ์ กฤษดานุรักษ์

ผู้ช่วยวิจัย

1. นายจิรชนม์ มฤตจินดา
2. นางสาวเสาวภา โชติสุวรรณ

ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ปีงบประมาณ 2545

ผลงานวิจัยเป็นความรับผิดชอบของหัวหน้าโครงการวิจัยแต่เพียงผู้เดียว

19 เมษายน 2547

กิตติกรรมประกาศ

คณะผู้วิจัยขอขอบคุณศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี Professor Yutaka MORIKAWA, Mr. Tohru MORI และ Mr. Arhit Neramittagapong จาก Chemical Resources Laboratory, Tokyo Institute of Technology ประเทศญี่ปุ่นสำหรับความอนุเคราะห์ในการให้คำปรึกษาและการใช้เครื่องมือวิเคราะห์สำหรับงานวิจัยในส่วนที่สอง

การวิจัยครั้งนี้ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ปีงบประมาณ 2545

บทคัดย่อภาษาไทย

งานวิจัยนี้แบ่งออกเป็น 2 ส่วน โดยส่วนแรกเป็นการเปรียบเทียบสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ที่เตรียมจากการจุ่มเคลือบ โดยใช้คลัสเตอร์ $[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2[\text{Ni}_6(\text{CO})_{12}]$ กับเกลืออนิกเกิล ในเตารีด และส่วนที่สองเป็นการศึกษาสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม PtRu บนตัวรองรับ อลูมินา ซิลิกาอสัณฐาน และ MCM-41

ในส่วนแรกพบว่า การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ทั้งจากคลัสเตอร์และจากเกลือให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการกระจายตัวของอนุภาคโลหะดี มีพื้นที่ผิวเท่า ๆ กัน จึงไม่สามารถบอกความแตกต่างได้จากเทคนิค XRD และ SEM แต่จากการศึกษาการเกิดรีดักชันพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากคลัสเตอร์มีอุณหภูมิของการเกิดรีดักชันต่ำกว่าในกรณีที่เตรียมจากเกลือ ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากอันตรกิริยาระหว่างนิกเกิลกับตัวรองรับอลูมินาแข็งแรงน้อยกว่า นอกจากนี้พบว่านิกเกิลบางส่วนอาจแพร่เข้าไปในอลูมินาและเกิดพันธะกันอย่างแข็งแรงเกิดเป็นนิกเกิลอลูมินเนตซึ่งรีดิวซ์ได้ยาก

ในส่วนที่สองพบว่าแพลทินัมจับอยู่บนตัวรองรับแข็งแรงกว่าและสามารถดูดซับไฮโดรเจนได้ดีกว่ารูธีนีเยม ใน $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ มีการกระจายตัวของแพลทินัมดีกว่าบนซิลิกาอสัณฐาน และ MCM-41 ในขณะที่รูธีนีเยมกระจายตัวไม่คืบบนตัวรองรับทุกตัว ทำให้การดูดซับไฮโดรเจนของรูธีนีเยมมีค่าต่ำมาก เมื่อนำโลหะทั้งสองมาจับบนตัวรองรับเดียวกันพบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณของรูธีนีเยมจะทำให้การดูดซับไฮโดรเจนโดยรวมน้อยลงเมื่อเทียบกับแพลทินัม ซึ่งเป็นไปตามสมมติฐาน จากการศึกษาการเกิดปฏิกิริยารีดักชันพบว่า การเตรียมจากเกลือของโลหะผสมไม่มีการเกิดอัลลอยของโลหะ และไม่เห็นการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิรีดักชันมากนัก

บทคัดย่อภาษาอังกฤษ

This research was divided into two parts. The first part was the comparison of properties of Ni/Al₂O₃, prepared from nickel cluster and nickel nitrate while the second part is the characterization of Pt-Ru catalysts on various supports including alumina, amorphous silica and MCM-41.

In the first part Ni/Al₂O₃ catalysts from both precursors contained good metal dispersion with similar surface area and were indistinguishable by XRD and SEM. However, the temperature programmed reduction study revealed that the reduction temperature of nickel in Ni/Al₂O₃ prepared from cluster was lower than that prepared from metal salt. This was due to the weaker interaction between nickel and alumina support. In addition, nickel partially migrated into support bulk and form nickel aluminate which was harder to reduce.

In the second part platinum had stronger interaction with all support compared with ruthenium and had higher hydrogen adsorption. The platinum dispersion in Pt/Al₂O₃ was better than on amorphous silica and MCM-41 support. When platinum and ruthenium were mixed and deposited on support, it was found that the capacity of hydrogen adsorption was decreased from monometallic platinum. By impregnation technique of mixed platinum and ruthenium salt, Pt-Ru alloy formation was not significant and the reduction of both metals were not changed much from the monometallic cases.

สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ.....	A
บทคัดย่อภาษาไทย.....	B
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	C
สารบัญ.....	D
สารบัญตาราง.....	G
สารบัญรูป.....	H
บทที่ 1 บทนำ	
1.1 บทนำ.....	2
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	4
1.3 ขอบเขตของงาน.....	4
บทที่ 2 ภาพรวมของคลัสเตอร์เชิงเคมี	
2.1 ภาพรวมของโลหะคลัสเตอร์ ประโยชน์ในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา	5
2.2 คลัสเตอร์นิกเกิลคาร์บอนิล.....	8
บทที่ 3 การสังเคราะห์คลัสเตอร์ การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Al ₂ O ₃ และการวิเคราะห์ลักษณะ	
3.1 การสังเคราะห์ [N(CH ₃) ₄] ₂ [Ni(CO) ₁₂]	9
3.2 ตัวรองรับอลูมินา.....	11
3.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	12
3.3.1 การเตรียม Ni/Al ₂ O ₃ จากนิกเกิล ไนเตรต.....	13
3.3.2 การเตรียม Ni/Al ₂ O ₃ จากคลัสเตอร์.....	13
3.4 เทคนิคการวิเคราะห์ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา	
3.4.1 การวิเคราะห์ลักษณะของคลัสเตอร์ด้วยเทคนิคการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด.....	14
3.4.2 การวิเคราะห์ปริมาณโลหะด้วยเทคนิคฟลูออเรสเซนส์ของรังสีเอ็กซ์.....	14
3.4.3 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์.....	15
3.4.4 การหาพื้นที่ผิวโดยใช้เทคนิค Brunauer-Emmett-Teller.....	15
3.4.5 การวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด.....	15
3.4.6 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคเชิงความร้อน.....	16
บทที่ 4 ผลการทดลองและการอภิปรายผลของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Al ₂ O ₃	
4.1 การวิเคราะห์ [N(CH ₃) ₄] ₂ [Ni ₆ (CO) ₁₂] และ Ni/Al ₂ O ₃ ด้วยเทคนิค FT-IR.....	17

4.2 การวิเคราะห์ปริมาณโลหะด้วยเทคนิคฟลูออเรสเซนส์ของรังสีเอ็กซ์.....	19
4.3 การวิเคราะห์ Ni/Al ₂ O ₃ ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์.....	20
4.4 การวิเคราะห์ลักษณะ Ni/Al ₂ O ₃ ด้วยการหาพื้นที่ผิวจากเทคนิค BET.....	22
4.5 การวิเคราะห์ลักษณะ Ni/Al ₂ O ₃ โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด.....	23
4.6 การวิเคราะห์ Ni/Al ₂ O ₃ ด้วยเทคนิครีดักชันตามอุณหภูมิที่โปรแกรม.....	25
บทที่ 5 ความรู้เบื้องต้นเกี่ยวกับตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Ru	
5.1 พื้นหลังของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม.....	30
5.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมบนตัวรองรับ.....	31
5.3 ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Ru บนตัวรองรับ.....	31
5.4 การวิเคราะห์ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Ru บนตัวรองรับ.....	33
บทที่ 6 การเตรียมและวิเคราะห์ลักษณะตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Ru บนตัวรองรับ	
6.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	35
บทที่ 7 ผลการทดลองและการอภิปรายผลการศึกษาคตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Ru บนตัวรองรับ	37
7.1 การขึ้นชั้นปริมาณโลหะและการวัดการกระจายตัวของโลหะ	
7.1.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเดี่ยว Pt และ Ru และตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม Pt-Ru บนอลูมินา.....	37
7.1.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเดี่ยว Pt และ Ru และตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม Pt-Ru บนซิลิกา กอสัญฐานและ MCM-41.....	38
7.2 การวิเคราะห์ความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Ru ด้วยเทคนิค XRD.....	41
7.2.1 การวิเคราะห์ความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา PtRu/Al ₂ O ₃ ด้วยเทคนิค XRD	41
7.2.2 การวิเคราะห์ความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา PtRu/SiO ₂ ด้วยเทคนิค XRD	42
7.2.3 การวิเคราะห์ความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา PtRu/MCM-41 ด้วยเทคนิค XRD...	43
7.3 การวิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา PtRu ด้วยเทคนิค TPR	
7.3.1 การวิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา PtRu/Al ₂ O ₃ ด้วยเทคนิค TPR.....	44
7.3.2 การวิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา PtRu/SiO ₂ ด้วยเทคนิค TPR.....	46
7.3.3 การวิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา PtRu/MCM-41 ด้วยเทคนิค TPR.....	47
บทที่ 8 สรุป	49
8.1 สรุปเกี่ยวกับตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Al ₂ O ₃	49
8.2 สรุปเกี่ยวกับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม PtRu บนตัวรองรับ.....	4+
บรรณานุกรม.....	50
ประวัติคณะผู้วิจัย.....	54

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 2.1 ความยาวพันธะและความถี่ของการสั่นของ CO ที่จับบนโลหะคลัสเตอร์.....	6
ตารางที่ 2.2 ตัวอย่างปฏิกิริยาที่ใช้คลัสเตอร์ที่ประกอบด้วยโลหะชนิดเดียวเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	7
ตารางที่ 4.1 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักของนิกเกิลจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRF.....	20
ตารางที่ 4.2 พื้นที่ผิว BET ของตัวรองรับอลูมินาและตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนอลูมินา ทั้งที่เตรียมจากคลัสเตอร์และจากเกลือของนิกเกิล.....	23
ตารางที่ 4.3 แสดงช่วงอุณหภูมิของการเกิดรีดักชันจากเทคนิค TPR.....	29
ตารางที่ 5.1 ตัวอย่างปฏิกิริยา Pt-Ru บนตัวรองรับที่เตรียมจากสารที่ไม่ใช่คลัสเตอร์ของโลหะ.....	32
ตารางที่ 7.1 ปริมาณโลหะและการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt, Ru และ Pt-Ru สัดส่วนต่าง ๆ บนตัวรองรับอลูมินา.....	37
ตารางที่ 7.2 ปริมาณโลหะและการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt, Ru และ Pt-Ru สัดส่วนต่าง ๆ บนตัวรองรับซิลิกาอสัณฐานและ MCM-41.....	39
ตารางที่ 7.3 ขนาดอนุภาคของแพลทินัมและรูทีเนียมที่คำนวณได้จากการกระจายตัวของโลหะ.....	41

สารบัญรูป

	หน้า
รูปที่ 2.1 ตัวอย่างของคลัสเตอร์ที่มีคาร์บอนิตเป็นลิแกนด์ (a) $Os_3(CO)_{12}$ (b) $Pt_{12}(CO)_{21}$ และ (c) $Rh_4(CO)_{12}$	7
รูปที่ 2.2 โครงสร้างของคลัสเตอร์ (a) $[Ni_5(CO)_{12}]^{2-}$ และ (b) $[Ni_6(CO)_{12}]^{2-}$ วงกลมที่บิคือนิกเกิล และวงกลมโปร่งคือคาร์บอนและออกซิเจน.....	8
รูปที่ 3.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคู่ด้วยเทคนิคการจุ่มเคลือบจากสารละลายที่มีโลหะที่ต้องการบนตัวรองรับที่มีรูพรุน.....	13
รูปที่ 3.2 องค์ประกอบของเซลล์ตัวอย่างและการบรรจุสำหรับการวิเคราะห์สารละลายด้วยเทคนิคการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด.....	14
รูปที่ 4.1 สเปกตรัม FTIR ของคลัสเตอร์ $[N(CH_3)_4]_2[Ni_6(CO)_{12}]$ ในสารละลายอะซิโตนไตรล์.....	18
รูปที่ 4.2 สเปกตรัม FTIR ของตัวรองรับอลูมินาที่ผสมกับ KBr และอัดเป็นแผ่น.....	18
รูปที่ 4.3 สเปกตรัม FTIR ของตัวรองรับอลูมินาหลังการจุ่มเคลือบด้วยสารละลายของ $[N(CH_3)_4]_2[Ni_6(CO)_{12}]$ ผสมกับ KBr และอัดเป็นแผ่น.....	19
รูปที่ 4.4 สเปกตรัม XRD ของตัวรองรับอลูมินา.....	21
รูปที่ 4.5 สเปกตรัม XRD ของ 10% Ni/Al ₂ O ₃ (a) เตรียมจากนิกเกิลไนเตรคเฮกซะไฮเดรต (b) เตรียมจาก $[N(CH_3)_4]_2[Ni_6(CO)_{12}]$	21
รูปที่ 4.6 สเปกตรัม XRD ของ 15% Ni/Al ₂ O ₃ (a) เตรียมจากนิกเกิลไนเตรคเฮกซะไฮเดรต (b) เตรียมจาก $[N(CH_3)_4]_2[Ni_6(CO)_{12}]$	22
รูปที่ 4.7 ภาพถ่าย SEM ของตัวรองรับอลูมินาที่กำลังขยาย (a) 500 เท่า และ (b) 5,000 เท่า.....	24
รูปที่ 4.8 ภาพถ่าย SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา 4% Ni/Al ₂ O ₃ ที่เตรียมจากนิกเกิลไนเตรค และแคลไซน์ที่ (a) 350°C และ (b) 450°C.....	24
รูปที่ 4.9 ภาพถ่าย SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา 4% Ni/ Ni/Al ₂ O ₃ ที่เตรียมจาก ของ $[N(CH_3)_4]_2[Ni_6(CO)_{12}]$ และแคลไซน์ที่ (a) 350°C และ (b) 450°C.....	25
รูปที่ 4.10 ผลจากการรีดิวซ์สารอ้างอิง NiO ด้วยไฮโดรเจน.....	26
รูปที่ 4.11 รูปแบบการรีดิวซ์ด้วยไฮโดรเจนของ 10%Ni/Al ₂ O ₃ ที่เตรียมจากนิกเกิลไนเตรคเฮกซะไฮเดรต..	27
รูปที่ 4.12 รูปแบบการรีดิวซ์ด้วยไฮโดรเจนของ 50%Ni/ Al ₂ O ₃ ที่เตรียมจากนิกเกิลไนเตรคเฮกซะไฮเดรต.	28
รูปที่ 4.13 ผลจากปฏิกิริยารีดักชันโดยไฮโดรเจนของ 30% Ni/ Al ₂ O ₃ ที่เตรียมจากคลัสเตอร์และแคลไซน์ที่ 450°C.....	29

รูปที่ 7.1	สเปกตรัม XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับบนอลูมินาหลังจากการรีดิวซ์ด้วยไฮโดรเจน (a) Ru/ Al ₂ O ₃ , (b) Pt-Ru/ Al ₂ O ₃ ; 1:2 Pt/Ru, (c) Pt-Ru/ Al ₂ O ₃ ; 4:5 Pt/Ru, (d) Pt-Ru/ Al ₂ O ₃ ; 1:1 Pt/Ru, และ (e) Pt/ Al ₂ O ₃	42
รูปที่ 7.2	สเปกตรัม XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับซิลิกาอสัณฐาน หลังจากการรีดิวซ์ด้วยไฮโดรเจน (a) Ru/SiO ₂ , (b) Pt-Ru/SiO ₂ ; 1:2 Pt/Ru, (c) Pt-Ru/SiO ₂ ; 4:5 Pt/Ru, (d) Pt-Ru/SiO ₂ ; 1:1 Pt/Ru และ (e) Pt/SiO ₂	43
รูปที่ 7.3	สเปกตรัม XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับ MCM-41 หลังจากการรีดิวซ์ด้วยไฮโดรเจน (a) Ru/MCM-41, (b) Pt-Ru/MCM-41; 1:2 Pt/Ru, (c) Pt-Ru/MCM-41; 1:1 Pt/Ru และ (d) Pt/MCM-41	44
รูปที่ 7.4	ลักษณะการเกิดรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt, Ru และ Pt-Ru บนตัวรองรับอลูมินา.....	45
รูปที่ 7.5	ลักษณะการเกิดรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt, Ru และ Pt-Ru บนตัวรองรับซิลิกาอสัณฐาน.....	47
รูปที่ 7.6	ลักษณะการเกิดรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt, Ru และ Pt-Ru บนตัวรองรับ MCM-41.....	48

บทที่ 1

บทนำ

1.1 บทนำ

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้อย่างแพร่หลายในอุตสาหกรรมคือตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ และมากกว่าครึ่งหนึ่งของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้ใช้ในโรงงานอุตสาหกรรมเคมี อย่างไรก็ตามตัวเร่งปฏิกิริยามักจะมีราคาสูง มีหลากหลายรูปแบบ ดังนั้นการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาจึงยังคงเป็นสาขาการวิจัยอันหนึ่งที่มีการศึกษาค้นคว้าอย่างมาก นักวิจัยจำนวนมากพยายามมองหาตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสมบัติตามที่ต้องการได้แก่ 1) มีความว่องไว (activity) และการเลือกเร่งปฏิกิริยาที่ต้องการ (selectivity) ได้ดี 2) มีเสถียรภาพเชิงความร้อน มีสมบัติเชิงกลและสมบัติทางเคมีตามที่ต้องการ และ 3) มีอายุการใช้งานยาวนาน เทคโนโลยีต่างๆ เช่น เทคนิคการเตรียม โลหะที่ใช้เป็นสารตั้งต้น สภาวะของปฏิกิริยา ฯลฯ สามารถนำมาประยุกต์เพื่อปรับปรุงคุณสมบัติของตัวเร่งเหล่านี้ให้ดีขึ้น

งานวิจัยนี้จะแบ่งออกเป็น 2 ส่วน ส่วนแรกครอบคลุมเรื่องการเตรียมและการศึกษาลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนอลูมินา ($\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$) ที่เตรียมจากโลหะตั้งต้นที่เป็นคลัสเตอร์ของโลหะนิกเกิล (nickel cluster) และเกลือของโลหะนิกเกิล ส่วนที่ 2 เป็นการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาจากโลหะสองชนิดคือ แพลทินัมและรูทีเนียม (Pt-Ru) บนตัวรองรับอลูมินาและซิลิกา

สำหรับในส่วนแรก เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะนิกเกิลบนตัวรองรับอลูมินา โดยทั่วไปมักใช้กับปฏิกิริยาบางประเภท เช่น การสังเคราะห์ก๊าซไฮโดรคาร์บอน การเติมไฮโดรเจนในสารประกอบโรมาติก ปฏิกิริยาแตกกิ่ง (cracking) ปฏิกิริยาการเปลี่ยนไอโซเมอร์ (isomerization) ของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน และกระบวนการ steam reforming ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้มักจะเตรียมด้วยวิธีจุ่มเคลือบ (impregnation) การจับ (deposition) การตกตะกอน (precipitation) หรือการตกตะกอนร่วม (coprecipitation) จากนั้นนำไปทำให้แห้ง แล้วแคลไซน์ (calcine) ซึ่งเป็นการให้ความร้อนที่อุณหภูมิสูง เปลี่ยนสภาวะของโลหะให้อยู่ในสภาพพร้อมเร่งปฏิกิริยา โดยการใช้คาร์บอนไดออกไซด์ หรือกรดอะซิติก สภาวะที่ใช้ระหว่างแต่ละขั้นตอนนี้จะมีผลต่อลักษณะและโครงสร้างของวัสดุที่จัดเตรียมได้ ในการวิจัยนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาจะเตรียมโดยเทคนิคการจุ่มเคลือบ ซึ่งกระบวนการจุ่มเคลือบเริ่มจากการเติมสารละลายเกลือที่มีไอออนของโลหะที่ต้องการในตัวเร่งปฏิกิริยาของตัวรองรับ ซึ่งการเติมจะต้องทำให้มีการกระจายตัวของสารละลายตัวรองรับอย่างสม่ำเสมอ โดยใช้ความเข้มข้นของสารละลายที่มีปริมาณโลหะตามที่ต้องการ สารละลายที่เติมลงไปจะซึมเข้าไปในรูพรุนของตัวรองรับ ซึ่งโดยทั่วไปการซึมเข้าไปจะถูกปิดกั้นเนื่องจากมีอากาศในรูพรุน ทำให้การกระจายตัว

อาจไม่สม่ำเสมอซึ่งถือเป็นลักษณะพิเศษของตัวเร่งปฏิกิริยาของโลหะมีตระกูล อย่างไรก็ตาม นิกเกิลไม่ใช่โลหะมีตระกูลเพราะคุณสมบัติของเนื้อโลหะ การกระจายตัวของโลหะนิกเกิลบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยาอาจไม่เป็นระเบียบนักเนื่องจากกระบวนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

ถ้าต้องการเพิ่มสัดส่วนและความสามารถในการเลือกเกิดปฏิกิริยาที่สูงขึ้นเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีต้องมีการกระจายตัวของอนุภาคโลหะดี ซึ่งเป็นสมบัติที่ต้องการในตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับ นอกจากนี้ผลของการรีดิวซ์ที่ต้องการอุณหภูมิที่สูงกว่าเปรียบเทียบกับโลหะออกไซด์ในสภาวะที่ไม่มีตัวรองรับ พบว่ามีผลทำให้เกิดการหลอมรวมกันเป็นก้อนใหญ่ (agglomeration) และทำให้เกิดเม็ดโลหะที่มีขนาดใหญ่ขึ้น และมีผลทำให้ลดการกระจายตัวของโลหะและทำให้ความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาลดลง

โดยทั่วไป ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Al_2O_3 เตรียมจากการหดยคสารละลายเกลือไนเตรตด้วยวิธีการจุ่มเคลือบ เมื่อเปรียบเทียบกับการเตรียมบนซีโอไลต์ ในปี 1997 Jenty และผู้ร่วมงาน รายงานว่าโลหะออกไซด์จะอยู่ผิวรอบนอกของผลึกบน Ni-ZSM-5 พบว่าอุณหภูมิการรีดิวซ์เกิดที่ 573 K และ 773 K อุณหภูมิทั้งสองค่าเกิดจากการรีดิวซ์ของอนุภาคโลหะนิกเกิลขนาดเล็กภายในรูพรุน และโลหะนิกเกิลขนาดใหญ่ที่เกาะอยู่โพรงด้านนอกของซีโอไลต์

คลัสเตอร์ของโลหะเป็นสารประกอบที่เกิดจากอะตอมของโลหะหลาย ๆ อะตอมมาจับกัน ในขณะที่ประกอบที่เป็นเกลือของโลหะประกอบด้วยอะตอมโลหะเพียงอะตอมเดียว ซึ่งทั้งคลัสเตอร์และเกลือสามารถใช้เป็นสารตั้งต้นในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาได้ อย่างไรก็ตามวัสดุที่เตรียมเมื่อใช้คลัสเตอร์มีแนวโน้มที่จะแสดงสมบัติที่เป็นที่ต้องการได้ดี เช่น มีการกระจายตัวของโลหะดีด้วยขนาดอนุภาคที่เล็กมาก ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีสมบัติที่ดี ลักษณะดังกล่าวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากคลัสเตอร์จึงน่าสนใจมาก งานวิจัยนี้จึงเริ่มนำคลัสเตอร์ของนิกเกิลมาใช้เป็นสารตั้งต้นในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยเทคนิคอื่น

ความว่องไวต่อปฏิกิริยาของนิกเกิลคลัสเตอร์, Ni_n^+ จะขึ้นกับขนาดของอนุภาคของคลัสเตอร์ ถ้าขนาดของคลัสเตอร์ลดลงและระดับการกระจายตัวของอนุภาคในตัวเร่งปฏิกิริยาที่เกิดจากคลัสเตอร์บนตัวรองรับจะดีขึ้น เนื่องจากอนุภาคที่เล็กจะมีความไม่สมบูรณ์ของผลึกอนุภาคหรือมีโครงสร้างทางควมหน้าต่างไปจากโครงสร้างของอนุภาคขนาดใหญ่ ทำให้สมบัติทางเคมีและลักษณะการเร่งปฏิกิริยาบนผิวหน้าแตกต่างกัน นิกเกิลคลัสเตอร์เริ่มเป็นที่สนใจเนื่องจากสามารถทำให้เสถียรได้ด้วยการจับกับ R_3NX และพบว่าสามารถเร่งปฏิกิริยาการเข้าคู่กัน (coupling) แบบ Heck และ Suzuki ได้

ในงานวิจัยนี้สนใจที่จะใช้คลัสเตอร์ของนิกเกิลซึ่งมีสูตรโมเลกุลคือ $[N(CH_3)_2]_2[Ni_6(CO)_{12}]$ เพื่อใช้เป็นสารตั้งต้นในการเตรียม Ni/Al_2O_3 ซึ่งวัสดุที่ได้จะถูกนำไปวิเคราะห์ลักษณะทั้งทางกายภาพและเคมีเปรียบเทียบกับวัสดุที่เตรียมจากเกลือของนิกเกิล

ในส่วนที่สองของงานวิจัยนี้ จุดประสงค์ในตอนเริ่มต้นคือต้องการเปรียบเทียบคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ประกอบด้วยโลหะสองชนิด คือ แพลทินัมและรูทีเนียม (Pt-Ru) ซึ่งเตรียมจากคลัสเตอร์ของ Pt-Ru และจากเกลือของโลหะผสม อย่างไรก็ตามงานวิจัยนี้ต้องการเปลี่ยนแปลงไปจากเดิม เนื่องจากยังไม่สามารถทำการสังเคราะห์คลัสเตอร์ของโลหะผสม Pt-Ru เนื่องจากขาดอุปกรณ์ที่จำเป็นในการสังเคราะห์ เช่น UV-lamp และ ตู้สุญญากาศ ซึ่งมีราคาสูงกว่างบประมาณของงานวิจัยนี้ ในส่วนที่สองของงานวิจัยนี้จึงปรับเหลือเพียงการเตรียมและการวิเคราะห์ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Ru ซึ่งเตรียมจากการผสมเกลือของโลหะทั้งสองเข้าด้วยกัน ผลที่ได้แสดงถึงความเข้าใจเบื้องต้นและสามารถนำไปเปรียบเทียบกับผลของตัวเร่งปฏิกิริยาจากคลัสเตอร์ในการวิจัยในภายภาคหน้า

แพลทินัมเป็นตัวปฏิกิริยาที่ดีสำหรับปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่ไม่อิ่มตัว ตัวเร่งปฏิกิริยาจากแพลทินัมหลายตัวได้ถูกนำมาศึกษาและพัฒนาใช้ในอุตสาหกรรม เพราะแพลทินัมเป็นโลหะที่มีความว่องไวสูงในการเร่งปฏิกิริยา บางครั้งจะเป็นตัวเร่งหลายปฏิกิริยาในเวลาเดียวกันและให้การเลือกเกิดปฏิกิริยาที่ต่ำต่อผลผลิตที่ต้องการ เพื่อปรับปรุงความสามารถในการเลือกเร่งปฏิกิริยาโดยไม่ให้ความว่องไวลดลง นอกจากนี้การเพิ่มประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาอาจทำได้โดยการนำแพลทินัมไปผสมกับโลหะตัวอื่นในรูปของโลหะผสม ในงานวิจัยนี้เลือกใช้รูทีเนียมเนื่องจากเป็นโลหะอีกตัวหนึ่งที่มีความว่องไวต่อการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

การศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาจะเน้นที่การเลือกสารตั้งต้นที่แตกต่างกัน วัตถุประสงค์ของการวิจัย คือ

1. เพื่อเข้าใจเทคนิคของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้คลัสเตอร์ของนิกเกิลเป็นสารตั้งต้น
2. เพื่อเปรียบเทียบคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากสารตั้งต้นที่เป็นคลัสเตอร์ของนิกเกิลและจากเกลือของนิกเกิล
3. เพื่อหาอุณหภูมิในการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่เตรียมจาก $[N(CH_3)_4]_2[Ni_x(CO)_{12}]$ บนตัวรองรับอลูมินา
4. เพื่อเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Ru จากสารละลายผสมของเกลือ Pt และ Ru บนตัวรองรับออกไซด์ ได้แก่ อลูมินา ($\gamma-Al_2O_3$) ซิลิกาอสัณฐาน (Amorphous SiO_2) และ ซิลิกาชนิดรูพรุนขนาดกลาง MCM-41
5. ศึกษาการเกิดรีดักชัน และผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Ru บนตัวรองรับ

1.3 ขอบเขตของงาน

1.3.1 ขอบเขตของงานในส่วนที่ 1

1. นิกเกิลคลัสเตอร์จะเตรียมภายใต้บรรยากาศของไนโตรเจนเพื่อหลีกเลี่ยงการเสื่อมสภาพเนื่องจากออกซิเจนในอากาศ
2. เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลจะใช้ปริมาณโลหะคือ 0.5, 2.0, 2.5, 2.5, 4.0, 5.0, 7.5, 10.0 และ 15.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักบนตัวรองรับอลูมินาโดยวิธีการจุ่มเคลือบเพื่อให้ได้ลักษณะที่หลากหลาย ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณโลหะสูงบางตัวจะนำไปใช้ในการทดลองปฏิกิริยารีดักชัน
3. อุณหภูมิของการแคลไซน์สำหรับสารตั้งต้นทั้งจากคลัสเตอร์และจากเกลือได้แก่ 350 450 และ 550°C เพื่อหาอุณหภูมิที่เหมาะสม

1.3.1 ขอบเขตของงานในส่วนที่ 2

1. ตัวเร่งปฏิกิริยาที่รองรับ Pt-Ru จะเตรียมด้วยเทคนิคการจุ่มเคลือบจากเกลือของโลหะผสม
2. บนตัวรองรับออกไซด์สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Ru ได้แก่ อลูมินา ซิลิกาอสัณฐาน และ ซิลิกาชนิดรูพรุนขนาดกลาง MCM-41
3. เทคนิคที่ใช้ในการวัดคุณลักษณะสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Ru คือ X-Ray Fluorescence, X-Ray Diffraction, Temperature-Programmed Desorption และ Temperature-Programmed Reduction (TPD)

บทที่ 2

ภาพรวมของคลัสเตอร์เชิงเคมี

2.1 ภาพรวมของโลหะคลัสเตอร์ ประโยชน์ในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

โลหะคลัสเตอร์เป็นสารเชิงซ้อนที่ประกอบด้วยพันธะโลหะอย่างน้อย 3 พันธะซึ่งมีรูปแบบเป็นสามเหลี่ยมหรือใหญ่กว่า (Adams and Cotton, 1998) โครงสร้างของอนุภาคโลหะมักจะมีรูปแบบเป็นคลัสเตอร์ที่มีโลหะจัดเรียงตัวกันแบบสมมาตร และมีโมเลกุลเล็ก ๆ ของธาตุหมู่หลักมาจับเป็นลิแกนด์ ลักษณะดังกล่าวของคลัสเตอร์คล้ายคลึงกับอนุภาคของโลหะที่มีโมเลกุลของสารตั้งต้นหรือผลิตภัณฑ์จับอยู่ ดังนั้นคลัสเตอร์จึงเป็นแบบจำลองในการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากโดยธรรมชาติแล้ว ขนาดโมเลกุลของคลัสเตอร์จะอยู่ระหว่างเป็นสารประกอบของนิวเคลียสเดี่ยวและโลหะบริสุทธิ์ ทำให้น่าสนใจในมุมมองของการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา ลักษณะการกระจายตัวของโลหะอะตอมในคลัสเตอร์เป็นคุณสมบัติที่ต้องการเหมือนกับโลหะอื่นที่ทราบกันดีในกระบวนการวิวิหพันธุ์ สัณยภาพของโลหะคลัสเตอร์ในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยามีวิวิหพันธุ์เป็นแรงผลักดันสำคัญในสู่ความก้าวหน้าในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อให้เข้าใจถึงสัณยภาพเชิงเคมีของคลัสเตอร์ในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จะขอกล่าวถึงหลักการพื้นฐานเกี่ยวกับคลัสเตอร์ดังนี้

คลัสเตอร์แบ่งออกเป็น 2 ชนิด ตามธรรมชาติและชนิดของลิแกนด์ที่มาจับอยู่กับอะตอมโลหะ ชนิดแรกเป็นแบบไม่มีลิแกนด์ จึงสามารถแยกชนิดของโมเลกุลคลัสเตอร์ได้ เรียกว่า คลัสเตอร์เปลือย (naked cluster) ซึ่งจะต้องอยู่ในตัวกลางที่เฉื่อย ชนิดที่ 2 พบว่าเป็นโลหะคลัสเตอร์ที่มีลิแกนด์ โดยสามารถแยกชนิดของลิแกนด์ได้ เป็นคลัสเตอร์ที่มีลิแกนด์เป็นเฮไลด์ (halide cluster) คลัสเตอร์ที่มีลิแกนด์เป็นคาร์บอนิล (carbonyl cluster) และคลัสเตอร์ที่มีลิแกนด์เป็นโมเลกุลอินทรีย์ (organometallic cluster)

นอกจากนี้หากพิจารณาตามเลขออกซิเดชันของอะตอมโลหะในคลัสเตอร์จะสามารถแยกคลัสเตอร์ออกเป็น คลัสเตอร์ที่อะตอมโลหะมีค่าเวเลนซ์ที่สูงและต่ำตามลำดับ คลัสเตอร์ที่มีค่าเวเลนซ์สูงโลหะอะตอมจะจับตัวกันเป็นโครงสร้างตาข่าย และมักมีเลขออกซิเดชันประจุบวก อย่างไรก็ตามเลขออกซิเดชันของโลหะในคลัสเตอร์มักจะต่ำกว่าในค่าเลขออกซิเดชันของสารประกอบเชิงซ้อนที่มีโลหะเพียงอะตอมเดียว สำหรับคลัสเตอร์ที่มีค่าเวเลนซ์ต่ำเป็นชนิดที่โลหะอะตอมมีเลขออกซิเดชันเป็นศูนย์หรือลบ ซึ่งจะมีเสถียรภาพอยู่ได้เมื่อนีลิแกนด์มาล้อมรอบ ลิแกนด์ของโลหะคลัสเตอร์มีหลายชนิดมีรูปร่างแตกต่างกันไปตามชนิดของโมเลกุล ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่มีสารประกอบอินทรีย์ ถ้าจะแบ่งชนิดของคลัสเตอร์ตามชนิดของลิแกนด์ สามารถสรุปได้เป็นกลุ่มดังนี้

ลิแกนด์ที่สำคัญคือ คาร์บอนิล หรือคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) ซึ่งอะตอมคาร์บอนเป็นอะตอมที่จับกับโลหะโดยโครงสร้างของ CO ที่จับอยู่กับโลหะคลัสเตอร์ มีลักษณะพันธะ 3 แบบคือ

แบบที่คาร์บอนจับกับอะตอมโลหะเพียงอะตอมเดียว (terminal CO) แบบที่คาร์บอนจับกับอะตอมโลหะ 2 อะตอม (edge-bridging) และ แบบที่คาร์บอนจับกับอะตอมโลหะ 3 อะตอม (triangular face bridging) โดยช่วงความถี่ของการสั่นของการจับแบบต่าง ๆ แทนด้วยสัญลักษณ์ $\nu(\text{CO})$ แสดงไว้ในตารางที่ 2.1

ตาราง 2.1 ความยาวพันธะ และ ความถี่ของการสั่นของ CO ที่จับบนโลหะคลัสเตอร์แบบต่าง ๆ

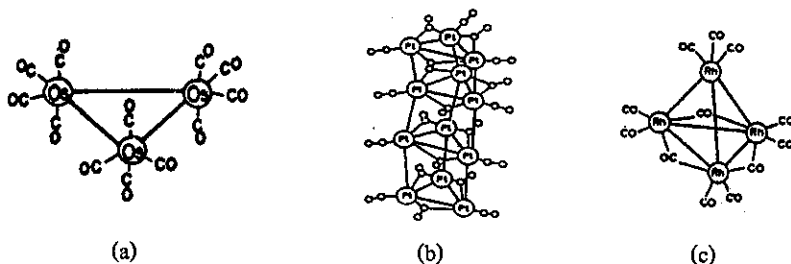
ลักษณะการจับกับโลหะ	ความยาวพันธะ C-O(Å)	ความถี่ของการสั่น $\nu(\text{C-O})$ (cm^{-1})
Terminal	1.12-1.19	2150-1950 (1850)
Edge-bridging	1.165-1.20	1900-1750 (1650)
Face-bridging	1.19-1.22	1800-1700 (1600)

เนื่องจากคลัสเตอร์ที่ถูกล้อมรอบด้วยลิแกนด์จัดเป็นสารประกอบที่อึดตัวซึ่งจะไม่ว่องไวเมื่อนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นถ้าจะทำคลัสเตอร์ให้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ว่องไวขึ้น จะต้องทำให้คลัสเตอร์อยู่ในรูปที่ไม่อึดตัว โดยการกำจัดลิแกนด์ เช่น การสลายพันธะระหว่างโลหะและคาร์บอนจาก CO หรือการสลายพันธะโลหะ เป็นการสร้างไซต์ (site) หรือออร์บิทัลอิสระบนอะตอมของโลหะ เป็นการเปลี่ยนให้คลัสเตอร์มีความว่องไวต่อปฏิกิริยาขึ้นเนื่องจากอะตอมโลหะสามารถเกิดพันธะอีกได้เนื่องจากมีออร์บิทัลอิสระ ปัญหาหลักของการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้คลัสเตอร์ที่มีหมู่คาร์บอนิลเป็นลิแกนด์ คือสถานะที่ต้องใช้ในการทำให้เกิดไซต์ที่ไม่อึดตัวสำหรับให้โมเลกุลมาจับอย่าง เช่น โมเลกุลของก๊าซไฮโดรเจน อะเซทิลีน และโอเลฟิน ยังมีข้อโต้แย้งเกี่ยวกับกลไกของการแลกเปลี่ยนหรือแทนที่ในคลัสเตอร์ที่มีคาร์บอนิลเป็นลิแกนด์ ซึ่งการศึกษายากหลังพบว่า การแลกเปลี่ยนหรือแทนที่นั้นเกิดผ่านกลไกที่มีการแตกของพันธะโลหะ ความคล้ายคลึงของไซต์ที่ว่องไวในตัวเร่งที่ประกอบด้วยโลหะเดี่ยวตัวอื่นบ่งบอกถึงการไม่อึดตัวไม่อึดตัวของโลหะอะตอมกลางในเชิงโคออร์ดิเนชัน กล่าวคือสามารถรับอิเล็กตรอนเพิ่มจากลิแกนด์ได้อีก

อย่างไรก็ตามข้อได้เปรียบอันหนึ่งของการใช้คลัสเตอร์เป็นสารตั้งต้นในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา คือ การกำจัดลิแกนด์ออกจากคลัสเตอร์สามารถทำได้ภายใต้สภาวะความดันและอุณหภูมิปานกลาง ตัวอย่างของตัวเร่งปฏิกิริยาคลัสเตอร์โลหะเดี่ยวประกอบด้วย CO ลิแกนด์ที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสดงไว้ในตารางที่ 2.2 และรูปที่ 2.1 แสดงตัวอย่างโลหะคลัสเตอร์บางชนิดที่ประกอบด้วยคาร์บอนิลลิแกนด์

ตารางที่ 2.2 ตัวอย่างปฏิกิริยาที่ใช้คลัสเตอร์ที่ประกอบด้วยโลหะชนิดเดียวเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (Ichikawa, 1992)

ชนิดของปฏิกิริยา	คลัสเตอร์ที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา
Hydrogenation	$\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}(\mu_3\text{-CCH}_3)$, $\text{Co}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-CCH}_3)$
Hydrogenation of benzene	$\text{Os}_{10}(\text{CO})_{24}(\text{C}_6\text{H}_6)$
Fischer-Tropsch reaction	$[\text{Fe}_4(\text{CO})_{14}(\text{C})]$, $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-CH}_2)$
NO reduction with CO and H_2	$\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu_3\text{-O})$
Methanation	$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$, $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$
Water-gas shift reaction	$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}\text{-KOH}$, $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}\text{-KOH}$



รูปที่ 2.1 ตัวอย่างของคลัสเตอร์ที่มีคาร์บอนิลเป็นลิแกนด์ (a) $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ (b) $\text{Pt}_{12}(\text{CO})_{21}$ และ (c) $\text{Rh}_6(\text{CO})_{12}$ (Ichikawa, 1992)

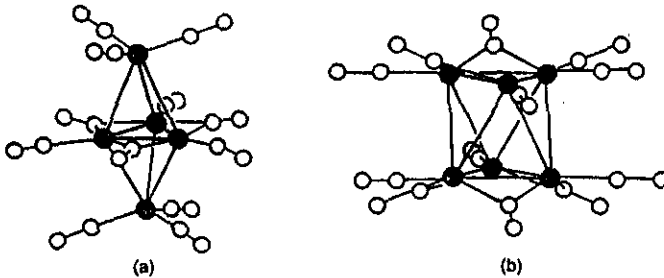
ยังมีลิแกนด์ชนิดอื่นที่พบในการศึกษาโครงสร้างของคลัสเตอร์ที่มีพันธะกับโลหะ เช่น โมเลกุลไฮโซไซยาไนด์ (RNC) เป็นลิแกนด์ที่สามารถจับได้กับโลหะทรานสิชัน ซึ่งมีโครงสร้างเชิงอิเล็กทรอนิกส์คล้ายกับคาร์บอนมอนอกไซด์ นอกจากนี้ยังมีลิแกนด์ที่เป็นโมเลกุลไฮโดรคาร์บอน โมเลกุลเล็ก ๆ เช่น ไซลีน ไดอินที่เป็น โมเลกุลเส้นตรงหรือวงแหวน เตตราอินที่เป็นวง

ในเทคโนโลยีที่ใช้การเร่งปฏิกิริยา มีวิธีการมากมายที่ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น การจุ่มเคลือบ การแลกเปลี่ยนไอออน การตกตะกอน ในการวิจัยนี้จะใช้การเตรียมแบบจุ่มเคลือบ สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากคลัสเตอร์ โดยใช้สารละลายของโลหะคลัสเตอร์ หลังจากการทำให้แห้งแล้วลิแกนด์จะถูกกำจัดออกไปด้วยความร้อนในบรรยากาศของก๊าซเฉื่อย ปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นระหว่างการจุ่มเคลือบอาจครอบคลุมถึงการดูดซับทางเคมี (Chemisorption) ของโลหะคลัสเตอร์บนพื้นผิว คลัสเตอร์ที่มีศักยภาพที่จะใช้เป็นสารตั้งต้นในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการจุ่มเคลือบนี้ส่วนใหญ่จะเป็นคลัสเตอร์ที่ละลายได้ในตัวทำละลายอินทรีย์ ตัวอย่าง สารประกอบ

ไฮโดรเจนผสมกับคลัสเตอร์คาร์บอนิล เช่น $\text{HFeCo}_3(\text{CO})_{12}$ และ/หรือ $\text{H}_2\text{FeRu}_3(\text{CO})_{13}$ สามารถให้โปรตอนกับไซค์ของตัวรองรับที่เป็นเบสได้ ในทำนองเดียวกันไอออนจะสามารถจับกับไซค์ที่เป็นกรดของตัวรองรับ เช่น อลูมินา ซิลิกา หรือ อื่น ๆ อนุภาคโลหะที่เกิดจากจากคลัสเตอร์จะเกาะยึดกับตัวรองรับด้วยพันธะไฮออนิก โดยออกไซค์หรือตัวรองรับจะมีผลโดยตรงกับชนิดของโลหะ โดยโมเลกุลที่มาจับบนพื้นผิวมีเสถียรภาพกับอุณหภูมิที่ไม่สูงนักในสิ่งแวดล้อมที่มีก๊าซไฮโดรเจน คาร์บอนมอนอกไซด์ และ คาร์บอนไดออกไซด์ และโมเลกุลเหล่านั้นจะสลายตัวออกไปจากผิวหน้าที่อุณหภูมิสูง

2.2 คลัสเตอร์นิกเกิลคาร์บอนิล

ในราวปี คศ. 1960 คลัสเตอร์นิกเกิลที่มีลิแกนด์เป็นคาร์บอนิลได้รับความสนใจเป็นอย่างมาก โดยมีการสังเคราะห์คลัสเตอร์หลายชนิดจากปฏิกิริยาปฏิกิริยารีดักชันของเตตราคาร์บอนิลนิกเกิล (tetracarbonylnickel) ซึ่งมีสูตรโมเลกุลคือ $\text{Ni}(\text{CO})_4$ โดยผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นแอนไอออนที่ประกอบด้วยอะตอมโลหะหลายอะตอม เช่น $[\text{Ni}_2(\text{CO})_6]^{2-}$, $[\text{Ni}_3(\text{CO})_9]^{2-}$, $[\text{Ni}_5(\text{CO})_9]^{2-}$ และ $[\text{Ni}_6(\text{CO})_{12}]^{2-}$ รูปที่ 2.2 แสดงตัวอย่างของคลัสเตอร์ $[\text{Ni}_5(\text{CO})_9]^{2-}$ และ $[\text{Ni}_6(\text{CO})_{12}]^{2-}$ นอกจากนี้ยังมีการสังเคราะห์อนุพันธ์ของคลัสเตอร์เหล่านี้โดยเปลี่ยนลิแกนด์จากคาร์บอนิลเป็นไฮไดร



รูปที่ 2.2 โครงสร้างของคลัสเตอร์ (a) $[\text{Ni}_5(\text{CO})_9]^{2-}$ และ (b) the $[\text{Ni}_6(\text{CO})_{12}]^{2-}$ วงกลมทึบคือนิกเกิล และวงกลมโปร่งคือคาร์บอนและออกซิเจน

การสังเคราะห์คลัสเตอร์คาร์บอนิลสามารถทำได้ 4 แบบ คือ 1) การใช้ความร้อนทำให้โมเลกุลของสารตั้งต้นจับกันเป็นคลัสเตอร์ (thermal condensation) 2) การทำให้โมเลกุลของสารตั้งต้นจับกันเป็นคลัสเตอร์โดยใช้ปฏิกิริยารีดอกซ์ (redox condensation) 3) การสูญเสียคาร์บอนมอนอกไซด์บางส่วนออกไปโดยใช้เบสเป็นตัวกระตุ้น (base-promoted carbon monoxide loss) (d) การใช้ปฏิกิริยา oxidative coupling กับสารตั้งต้นที่เป็นแอนไอออน วิธีการสังเคราะห์คลัสเตอร์ที่ประสบความสำเร็จสูงมักจะเป็นการทำให้โมเลกุลของสารตั้งต้นจับกันเป็นคลัสเตอร์โดยใช้ปฏิกิริยารีดอกซ์ ซึ่งจะใช้ในการสังเคราะห์คลัสเตอร์ $[\text{Ni}_6(\text{CO})_{12}]^{2-}$ เพื่องานวิจัยนี้

บทที่ 3

การสังเคราะห์คลัสเตอร์ การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ และการวิเคราะห์ลักษณะ

ในบทนี้จะกล่าวถึงรายละเอียดของวิธีการสังเคราะห์คลัสเตอร์นิกเกิลคาร์บอนิล รายละเอียดเกี่ยวกับตัวรองรับอลูมินา การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีจุ่มเคลือบ และศึกษาลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา

โดยทั่วไปโลหะนิกเกิลจะมีเสถียรภาพในอากาศหรือน้ำที่อุณหภูมิปกติ สามารถละลายได้ดีในกรดได้ง่าย เป็นของแข็งสีขาว มักมีโครงสร้างเป็นแบบ Rock salt สามารถเตรียมได้เมื่อให้ความร้อนแก่เกลือนิกเกิลที่มีประจุ 2+ กับแอนไอออนจำพวก ไฮดรอกไซด์ คาร์บอเนต ออกซาลेट หรือไนเตรต นิกเกิลไม่ละลายน้ำแต่ละลายในกรดและสารละลายแอมโมเนียเกิดเป็นสารประกอบของแอมมีน

ในการเตรียมคลัสเตอร์ $[\text{Ni}_6(\text{CO})_{12}]^{2-}$ จะใช้นิกเกิลคาร์บอนิล ซึ่งมีสูตรโมเลกุลคือ $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ซึ่งมีจุดเดือดไม่สูงนักซึ่งเก็บที่อุณหภูมิต่ำ เนื่องจากที่อุณหภูมิห้องไอของ $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ทำปฏิกิริยาผิวของภาชนะกลายเป็น $\text{Ni}(\text{CO})_3$ ที่อุณหภูมิ 298-323 K เมื่อเพิ่มอุณหภูมิจนถึง 373 K ผลต่อมาจะเกิดการหลุดออกของหมู่คาร์บอนิลและเกิดการจับตัวกันของนิกเกิลเป็นอนุภาคเล็ก ๆ ของโลหะนิกเกิล

โลหะคลัสเตอร์คาร์บอนิลบนตัวรองรับมักจะนำมาใช้เป็นสารตั้งต้นของโลหะคลัสเตอร์ที่มีตัวรองรับ การเตรียมเริ่มจากคลัสเตอร์เกิดเป็นการกระจายโมเลกุลของโลหะคาร์บอนิลคลัสเตอร์บนตัวรองรับ โลหะออกไซด์ก่อนทำให้แห้งและให้ความร้อนเพื่อกำจัดลิแกนด์คาร์บอนิล

3.1 การสังเคราะห์ $[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2[\text{Ni}_6(\text{CO})_{12}]$

คลัสเตอร์ที่ใช้ในงานวิจัยนี้คือ $[\text{Ni}_6(\text{CO})_{12}]^{2-}$ ซึ่งเป็นแอนไอออน โดยจะสังเคราะห์ในรูปเกลือของเตตราเมทิลแอมโมเนียม ซึ่งสูตรโมเลกุลคือ $[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2[\text{Ni}_6(\text{CO})_{12}]$ โดยการสังเคราะห์นั้นได้รับความอนุเคราะห์จากศาสตราจารย์ Lawrence F. Dahl แห่ง University of Wisconsin-Madison ประเทศสหรัฐอเมริกา ให้ใช้ห้องปฏิบัติการและสารตั้งต้นนิกเกิลคาร์บอนิล โดยวิธีการสังเคราะห์ได้ดัดแปลงจากวิธีการที่ Longgoni และคณะ ได้คิดค้นขึ้น ทุกขั้นตอนของการทดลองจะทำในบรรยากาศของไนโตรเจนเพื่อหลีกเลี่ยงการสลายตัวของนิกเกิลคาร์บอนิลและผลกระทบบอื่น

การสังเคราะห์เริ่มจากการหยด $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 94 กรัม จากขวดที่แช่ในถาดน้ำแข็งอย่างช้า ๆ ผ่านท่อแอสตันเลสสตีลไปยังสารละลายที่มี NaOH 17.6 กรัม ใน DMSO 300 มิลลิลิตร ก่อน โดยใช้เวลาในการหยด 3-4 ชั่วโมง จากนั้นเติมน้ำกลั่นที่ไล่อากาศออกแล้ว 10 มิลลิลิตร ช้า ๆ เป็นเวลา 60 นาที แล้วกวนสารละลายต่อไปเรื่อยๆ เป็นเวลา 30 นาที หลังจากนั้นเติมน้ำกลั่นอีก 100 มิลลิลิตร ในช่วงเวลาเวลา 30 นาที ในขั้นแรกนี้จะเกิด $[\text{Ni}_6(\text{CO})_{12}]^{2-}$ ซึ่งจะเปลี่ยนเป็น $[\text{Ni}_6(\text{CO})_{12}]^{2-}$ ในภายหลัง

กวนต่อไปเป็นเวลา 30 นาทีจากนั้นเติมน้ำกลั่น 600 มิลลิลิตร ลงไปที่เวลา 90 นาที และกวนต่อเป็นเวลา 48 ชั่วโมง เมื่อเติมสารละลาย $N(CH_3)_4$ 40.4 กรัม ในน้ำกลั่นที่กำจัดออกซิเจนออกแล้ว 150 มิลลิลิตร จะเกิดการตกตะกอน $[N(CH_3)_4]_2[Ni_3(CO)_{12}]$ ซึ่งมีสีแสดคล้ำ กวนต่อไปเป็นเวลา 30' นาที ก่อนที่จะกลายเป็นของแข็ง จากนั้นกรองและล้างด้วยน้ำกลั่นที่กำจัดออกซิเจนแล้วหลายครั้งจนน้ำที่ล้างใส

หลังจากการกรองและล้างแล้ว ของแข็งที่ได้ถูกนำมาตกผลึกซ้ำเพื่อเพิ่มความบริสุทธิ์ด้วยการนำมาละลายในอะซิโตนแล้วเติมไดออกซีโทลีนเทอร์ลงไปในสีหน้าสารละลายอะซิโตนอย่างช้า ๆ จากนั้นจึงกรองอีกครั้งและนำไปทำให้แห้งในบรรยากาศของไนโตรเจนและสูญญากาศ สุดท้ายเก็บคลัสเตอร์ที่ได้ไว้ภายใต้บรรยากาศของไนโตรเจนเพื่อรักษาเสถียรภาพ

เพื่อยืนยันการสังเคราะห์โลหะคลัสเตอร์ $[N(CH_3)_4]_2[Ni_3(CO)_{12}]$ นำตัวอย่างไปวิเคราะห์ด้วยการวัดรังสีอินฟราเรดของ CO ลิแกนด์ด้วยเครื่อง Infrared Spectrophotometer (FTIR) ในช่วง $2200-1600\text{ cm}^{-1}$ ใช้อะซิโตนไนไตรต์ เป็นตัวทำละลาย และผลที่ได้จะนำไปเปรียบเทียบกับค่ามาตรฐาน (Cotton และคณะ, 1999; Longoni และคณะ, 1976)

ในช่วง 10 ปีที่ผ่านมา มีนักวิจัยทางด้านเคมีคลัสเตอร์ไม่มากนักแม้จะมีผู้ที่พยายามศึกษาพอสมควร แต่ความเข้าใจเกี่ยวกับคลัสเตอร์คาร์บอนิลยังต้องแก้ไขเนื่องจากความซับซ้อนของระบบการศึกษา มีการวิจัยเกี่ยวกับการเปลี่ยนแปลงภายในโมเลกุลของคลัสเตอร์ $[Ni_3(CO)_{12}]^{2-}$ ในสารละลายเตตระไฮโดรฟิวเรน และอะซิโตนไนไตรต์ ภายใต้บรรยากาศของคาร์บอนมอนอกไซด์หรือก๊าซสังเคราะห์ ($CO/H_2 = 1:2$) ที่อุณหภูมิ 100°C ความดันบรรยากาศ 20 atm พบว่าปฏิกิริยาของ $Ni_3(CO)_{12}^{2-}$ ทั้งภายใต้บรรยากาศของ CO หรือ CO/H_2 จะเกิดการสลายตัวให้ $Ni(CO)_4$ นอกจากนี้คลัสเตอร์ $[Ni_3(CO)_{12}]^{2-}$ สามารถเปลี่ยนไปเป็น $[Ni_3(CO)_x]^{2-}$ (Bettie และคณะ, 1993)

สำหรับงานวิจัยอื่น ๆ ได้มีการศึกษาโลหะ Ir_4 , Ir_6 ซึ่งเตรียมด้วยการกำจัดลิแกนด์ CO ที่อุณหภูมิต่ำ 30°C ซึ่งได้ผลที่ดีเมื่อเทียบกับโลหะทรานสิชันตัวอื่น (West และคณะ, 2001) ปฏิกิริยาที่นิยมใช้ตัวเร่งปฏิกิริยามักจะมีความว่องไวที่ดีกับการเติมไฮโดรเจนของเบนซีน ที่มีปริมาณโลหะอยู่ในช่วง 0.4-3% (Molina และ Poncelet, 2001)

3.2 ตัวรองรับอลูมินา

อลูมินาใช้กันอย่างกว้างขวางในอุตสาหกรรมเพราะมีราคาไม่แพง มีโครงสร้างที่เสถียร และเตรียมให้มีขนาดและการกระจายตัวของรูพรุนได้หลากหลาย ทั้งนี้อลูมินาไม่ใช่เป็นเพียงตัวรองรับที่ดี แต่ยังมีคุณสมบัติที่มีความว่องไวร่วมกับโลหะ

โดยทั่วไปอลูมินาที่มีรูพรุนจะถูกผลิตขึ้นด้วยการควบคุมปฏิกิริยาการกำจัดน้ำ จากอลูมินัมไฮดรอกไซด์ ($Al(OH)_3$) หรือ อลูมินัมออกไซด์ไฮดรต ($AlOOH$) อลูมินัมไฮดรอกไซด์จะปรากฏ

อยู่ในรูปโครงสร้างที่แตกต่างกันหลายแบบ ทั้งกิบไซต์ (gibbsite) เมเยอไรต์ (bayerite) และ นอร์ดสแตนด์ (nordstrandite) (Farrau และ Bathomew, 1997)

อลูมินามีหลายเฟส คือ แอลฟา (α) แกมมา (γ) และ นิว (η) ซึ่งทุกแบบใช้เป็นตัวรองรับได้ เฟสแอลฟาจะมีพื้นที่ผิวต่ำซึ่งได้จากปฏิกิริยาการออกซิเดชันบางส่วน (partial oxidation) อีกสองตัวโดยเฉพาะเฟสแกมมา มักจะนำมาใช้เนื่องจากมีพื้นที่ผิวสูง ทนต่ออุณหภูมิสูงและมีความเสถียร ความสามารถอีกอย่างของ อลูมินาเฟสแกมมา คือการเป็นตัวรองรับสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาในคะตะไลติกคอนเวอร์เตอร์สำหรับการบำบัดไอเสียจากการเผาไหม้ของเครื่องยนต์ โดยใช้อลูมินาเคลือบไปบนเซรามิกส์ที่เป็นโครงแบบรังผึ้งหรือ โมโนลิธ (monolith) นอกจากนี้อลูมินาที่มีพื้นที่ผิวสูงมักจะถูกใช้เป็นตัวรองรับสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาในอุตสาหกรรมปิโตรเคมี อลูมินาเป็นตัวรองรับที่ดีของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโลหะเช่น โคบอลต์ (Co) นิกเกิล (Ni) และ/หรือ โมลิบดีนัม (Mo) เป็นองค์ประกอบได้ ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้จะใช้กับปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจน หรือบางครั้งอาจใช้กับปฏิกิริยาออกซิเดชัน

อลูมินาเฟสแกมมาจะมีความพรุนสูง มีความว่องไวสูง และไม่ได้เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติ จึงน่าสนใจอย่างมากเมื่อมีพื้นที่ผิวสูงและมีความเสถียรในช่วงอุณหภูมิที่สนใจสำหรับปฏิกิริยาต่างๆ (Satterfield, 1991) อลูมินาจะเตรียมจากการเปลี่ยนรูปของเฟสแอลฟาที่อุณหภูมิสูง มีพื้นที่ผิว BET อยู่ในช่วง 300-400 ตารางเมตรต่อกรัม และใช้เป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยากันอย่างแพร่หลาย สิ่งหนึ่งที่ตั้งใจเห็นบนอุณหภูมิที่เกิดการจัดรูป แต่บางทีอาจเกิดจากเหตุผลมากมายที่ทำให้โครงสร้างของออกไซด์แตกต่างไป ขึ้นพื้นฐานอาจแยกออกระหว่างชนิดของเฟสแกมมาที่มีโครงสร้างแบบ cubic close-packed รายละเอียดของโครงสร้างพื้นผิวของอลูมินาเฟสแกมมา อาจอธิบายได้ว่า เมื่อมีน้ำมาจับอยู่บนหน้า 100 ของโครงสร้างจนเต็ม จะทำให้ผิวหน้ามีหมู่ OH จับอยู่เป็นชั้นเดียวบนผิวหน้า การกำจัดน้ำออกทำให้หมู่ OH สองกลุ่มมาจับตัวกันแบบสุ่ม ก่อนหลุดออกไปเป็นน้ำ โครงสร้างจึงค่อนข้างซับซ้อน ผิวหน้าของอลูมินาจึงมักเต็มไปด้วยไฮดรอกซิล (Erth, Knozinger, และ Weitkamp, 1997)

ได้มีการวิจัยเกี่ยวกับการใช้อุณหภูมิในการรีดิวซ์อลูมินาที่รองรับนิกเกิล โดยในงานวิจัยของ Schwarz และ Huang พบว่าการรีดิวซ์นิกเกิลออกไซด์เพื่อเกิดเป็นผลึกของนิกเกิลทำได้ง่ายขึ้น และนิกเกิลอลูมินาที่จะเกิดขึ้นด้วยจะทำให้การกระจายตัวของอะตอมนิกเกิลเป็นชั้นเดียวบนโครงสร้างของอลูมินา นอกจากนี้การดูดซับไฮโดรเจนและความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาของนิกเกิล 2 ชนิด มีความแตกต่างกัน และพบว่าความว่องไวและการเลือกของตัวเร่งปฏิกิริยาแปรผันเป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิรีดักชัน (Hu และ Schwarz, 1989)

อลูมินาเฟสแกมมามีความเป็นกรดทั้งแบบบรอนสเตดและลิวอิส และความเป็นเบสแบบลิวอิส ประจุไฟฟ้าจะอยู่ในรูปของการแลกเปลี่ยน แคทไอออนและแอนไอออน ขึ้นอยู่กับ pH อลูมินาเฟสแกมมา จะมีรูพรุนที่มีขนาดกลาง (mesoporosity) ด้วยพื้นที่ผิวจำเพาะระหว่าง 50 และ 300 ตา

รางเมตรต่อกรัม และปริมาตรรูพรุนจำเพาะมากกว่า 0.6 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัมขึ้นไป ตามกระบวนการที่พิเศษ อลูมินาเฟสเกมมาที่มีรูพรุนสูงสามารถเตรียมให้มีปริมาตรรูพรุนมากถึง 0.9 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม อลูมินาเฟสเกมมาไม่เพียงแต่ใช้เป็นตัวรองรับแต่ยังใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยรูปแบบตามธรรมชาติสำหรับปฏิกิริยาไล่น้ำในแอลกอฮอล์ ตามธรรมชาติของคุณสมบัติพื้นผิว

อลูมินาเฟสแอลฟา ซึ่งอาจเรียกว่า คอร์รันดัม (corundum) เป็นวัสดุที่มีความพรุนต่ำและมีพื้นผิวต่ำจึงมักใช้ด้านการทำเซรามิกส์ตามท้องตลาดด้วยพื้นที่ผิวประมาณ 3-5 ตารางเมตรต่อกรัม ความพรุน 50% และเม็ดอนุภาค 2-4 mm.

อลูมินาที่ใช้ในการวิจัยนี้เป็นชนิดเกมมา ความหนาแน่น 0.4 กรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร และปริมาตรรูพรุนเป็น 0.72 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม พื้นที่ผิวโดยประมาณคือ 350 ตารางเมตรต่อกรัม ผลิตได้จากโซเดียมอลูมิเนตและอลูมิเนียมซัลเฟตผสมกันตามด้วยการตกตะกอน การฉีกแผ่น การล้าง และการแคลไซน์ ที่อุณหภูมิ 723 K

ปริมาตรรูพรุนของตัวรองรับอลูมินาหาได้จากการค่อย ๆ หยดน้ำไปบนอลูมินาและเขย่าอย่างต่อเนื่อง ปริมาณน้ำที่ทำให้อลูมินาชุ่มพอดี (incipient wetness) จะมีค่าเท่ากับปริมาตรของรูพรุนโดยประมาณ และปริมาตรดังกล่าวเป็นปริมาตรของเหลวที่ใช้สำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบจุ่มเคลือบ ซึ่งการใช้คลัสเตอร์นิกเกิลเป็นสารตั้งต้นนั้นจะใช้ตัวทำละลายอะซิโตนด้วยปริมาตรที่เท่ากันเพื่อละลายโลหะตั้งต้นสำหรับการจุ่มเคลือบ ค่าเฉลี่ยของปริมาตรของเหลวที่ใช้ในการจุ่มเคลือบสำหรับอลูมินาที่ใช้คือ 2 มิลลิลิตร/กรัม

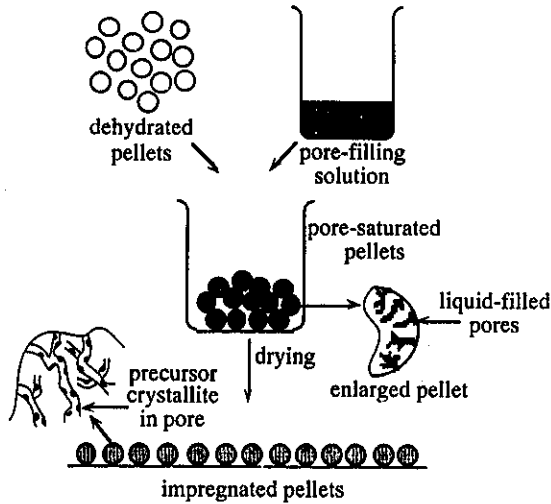
3.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

การจุ่มเคลือบเป็นเทคนิคธรรมดาสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ค่า incipient wetness ของตัวรองรับกับสารละลายตั้งต้นและจะนำไปทำให้แห้งและแคลไซน์ทันทีที่บรรจุตัวรองรับแล้ว ผังการเตรียมจะแสดงไว้ในรูปที่ 3.1 Incipient wetness หรือ ปริมาตรรูพรุนในการจุ่มเคลือบจะขึ้นกับตัวรองรับ

เนื่องจากโลหะที่เป็นองค์ประกอบที่ทำหน้าเร่งปฏิกิริยาจะทำหน้าที่ได้เมื่ออยู่ในสถานะของโลหะ ดังนั้นขั้นตอนที่สำคัญของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคือการรีดิวซ์ ซึ่งจะทำการหลังจากการแคลไซน์ ซึ่งบ่อยครั้งที่ตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกรีดิวซ์ก่อนการใช้งานหลังจากที่บรรจุเข้าไปในเครื่องปฏิกรณ์ เพื่อลดความซับซ้อนของขั้นตอน

ตัวเร่งปฏิกิริยาในส่วนของงานวิจัยนี้คือนิกเกิลบนอลูมินา ($\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$) ในงานวิจัยนี้จะเตรียมด้วยวิธีจุ่มเคลือบโดยใช้สารละลายของสารละลายนิกเกิลอะซิเตต และสารละลายในตัวทำละลายอะซิโตนของคลัสเตอร์ $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2[\text{Ni}_6(\text{CO})_{12}]$ บนตัวรองรับอลูมินา สภาวะการเตรียมจะ

ต่างกันเล็กน้อยเนื่องจากคลัสเตอร์จะสลายตัวได้ง่ายเมื่อสัมผัสกับออกซิเจนในอากาศ ดังนั้นการจุ่มเคลือบโดยใช้คลัสเตอร์จะทำในบรรยากาศของก๊าซเฉื่อยซึ่งในที่นี้จะใช้ก๊าซไนโตรเจน



รูปที่ 3.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการจุ่มเคลือบจากสารละลายที่มีโลหะที่ต้องการบนตัวรองรับที่มีรูพรุน

3.3.1 การเตรียม $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ จากนิกเกิลไนเตรด

ก่อนการเตรียมตัวเร่ง $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ จะอบตัวรองรับอลูมินาที่อุณหภูมิ 100°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมงเพื่อไล่ความชื้นก่อนทำการจุ่มเคลือบโดยละลายนิกเกิลไนเตรดเฮกซะไฮเดรต ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ในเมทานอล โดยปริมาณโลหะนิกเกิลที่ใช้จะเป็น 0.5 1.0 2.0 และ 4.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก โดยละลายในเมทานอล 2 มิลลิลิตร นอกจากนี้ ได้เตรียม $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ที่มีโลหะ 30.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เพื่อเป็นวัสดุตัวอย่างสำหรับตัวอย่างที่มีค่าบรรจสูง เพื่อให้เป็นอุณหภูมิของการรีดิวซ์ได้ชัดเจน หลังการจุ่มเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาจะนำไปทำให้แห้งที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 4 ชั่วโมง และแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 350 , 450 และ 550°C ในเตาเผา

3.3.2 การเตรียม $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ จากสารตั้งต้นคลัสเตอร์

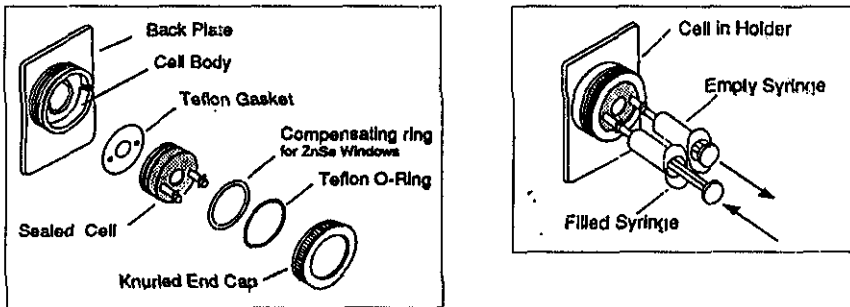
การเตรียมโดยใช้คลัสเตอร์นี้เริ่มจากสารละลาย $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Ni}_6(\text{CO})_{12}]$ ในอะซิโตน 2 มิลลิลิตรภายใต้บรรยากาศของไนโตรเจน โดยต้องไล่อากาศออกจากอะซิโตนก่อนด้วยด้วยไนโตรเจน เป็นเวลา 30 นาที ต่อมาเขาสารละลายลงใน อลูมินาที่แห้ง ปริมาณของโลหะนิกเกิลที่ใช้จะเท่ากับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยการใช้นิกเกิลไนเตรด หลังจากนั้น ทำให้แห้งโดยผ่านก๊าซไนโตรเจน เป็นเวลา 20 นาที และสุดท้ายทำการแคลไซน์ ที่อุณหภูมิ 200 , 350 หรือ 450°C

3.4 เทคนิคการวิเคราะห์ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา

3.4.1 การวิเคราะห์ลักษณะของคลัสเตอร์ด้วยเทคนิคการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด

การวิเคราะห์ลักษณะของคลัสเตอร์ $[N(CH_3)_2][Ni_6(CO)_6]$ ด้วยเทคนิคการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดโดยใช้ฟูเรียร์ทรานสฟอร์ม (Fourier Transform Infrared spectroscopy, FTIR) จะใช้เครื่องสเปกโตรมิเตอร์ GX Perkin-Elmer ณ ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารีเพื่อแสดงหมู่ของคาร์บอนิลในคลัสเตอร์ที่เพิ่งเตรียมได้ การวิเคราะห์นี้มีความสำคัญมากเพราะคลัสเตอร์อาจเสื่อมสภาพอย่างช้า ๆ ในอากาศ การวิเคราะห์จะใช้คลัสเตอร์ที่ละลายในสารละลายอะซิโตนในไคล์และคลัสเตอร์หลังจากการจุ่มเคลือบบรรจุบนตัวรองรับอลูมินา ซึ่งผสมกับ KBr

การวิเคราะห์เครื่อง FTIR ด้วยตัวอย่างของเหลว ใช้เซลล์ FT04 Spectrometers ในการวัดเซลล์ตัวอย่างสำหรับสารละลายจะมีชิ้นส่วนและการประกอบดังแสดงในรูปที่ 3.2 การเติมสารละลายตัวอย่างจะใช้เข็มฉีดยาฉีดสารละลายเข้าไปในช่องใส่สาร โดยก่อนการบรรจุสารละลายต้องไล่อากาศออกก่อนโดยผ่านก๊าซไนโตรเจนเข้าไปก่อนสักครู่หนึ่ง ของเหลวตัวอย่างจะเติมเข้าไปด้วยเข็มฉีดยาด้านซ้าย เข็มฉีดยาด้านขวาจะใช้เพื่อป้องกันไม่ให้อากาศย้อนกลับเข้าไปในเซลล์



รูปที่ 3.2 องค์ประกอบของเซลล์ตัวอย่างและการบรรจุสำหรับการวิเคราะห์สารละลายด้วยเทคนิคการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด

ในกรณีตัวอย่างที่เป็นของแข็งจะเตรียมโดยการผสมสารตัวอย่าง 1-2 มิลลิกรัม กับผงโปแตสเซียมโบรไมด์ (KBr) โดยการบดจนเป็นเนื้อเดียว และอัดเป็นแผ่นบางด้วยเครื่องอัดไฮดรอลิกโดยใช้แรงอัด 10 ตัน การวิเคราะห์สารตัวอย่างใช้อัตรากวัด 12 ครั้งต่อนาที

3.4.2 การวิเคราะห์ปริมาณโลหะด้วยเทคนิคฟลูออเรสเซนซ์ของรังสีเอ็กซ์

องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละตัวหาได้จากการวิเคราะห์ปริมาณโลหะด้วยเทคนิคฟลูออเรสเซนซ์ของรังสีเอ็กซ์ (X-ray fluorescence, XRF) โดยใช้เครื่อง Oxford ED 2000 ณ ศูนย์

เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารีเพื่อขึ้นปริมาณของโลหะ และตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวอย่างจะนำไปอบแห้งและใส่เข้าไปในภาชนะพลาสติกให้ครอบคลุมส่วนด้านล่างที่ปิดด้วยฟิล์มบางๆ ผงของตัวอย่างที่บรรจุแล้วจะนำไปใส่ในช่องภาค เครื่องมือ ใส่ได้ 12 ตัวอย่างต่อการวิเคราะห์ 1 ครั้ง สักส่วนองค์ประกอบและความเข้มข้นของตัวอย่างจะออกมาในรูปของเปอร์เซ็นต์น้ำหนักของธาตุแต่ละชนิด

3.4.3 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction, XRD) ในงานวิจัยนี้ ใช้เครื่อง Bruker axs D5005 ณ ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี การเตรียมตัวอย่างทำได้โดยการบดให้เป็นผงละเอียดเป็นเนื้อเดียวและอัดเป็นแผ่นบนที่บรรจุตัวอย่าง รังสีเอ็กซ์ที่ใช้เกิดจาก $\text{Cu K}\alpha$ ที่ใช้กระแสไฟฟ้า 40 mA และพลังงาน 40 kV มุมของการตกกระทบในการวิเคราะห์มีค่า 2 θ ระหว่าง 1 และ 90 องศาที่อัตรา 0.06 องศาต่อวินาที ค่าที่บันทึกคือความเข้มของสัญญาณการเลี้ยวเบนกับมุมการสะท้อน ในการหาขนาดของอนุภาคจะใช้การวิเคราะห์การกว้างออกของพีก ซึ่งการกว้างออกจะเพิ่มขึ้นเมื่ออนุภาคมีขนาดเล็กลงหรือมีความเป็นอสัณฐาน (amorphous) มากขึ้น

3.4.4 การหาพื้นที่ผิวโดยใช้เทคนิค Brunauer-Emmett-Teller

การวัดพื้นที่ผิวที่เฉพาะ (specific surface area) ใช้วิธี single-point BET โดยใช้การดูดซับของไนโตรเจนในระบบสุญญากาศระดับสูง (high-vacuum) โดยทำการทดลองที่ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี มหาวิทยาลัยขอนแก่น การวัดไอโซเทอร์มการดูดซับโดยใช้ก๊าซไนโตรเจน ที่อุณหภูมิ -76°C กระบวนการแรกเริ่มต้นที่การไล่อากาศ (degas) เพื่อกำจัดสิ่งแปลกปลอมที่พื้นผิวและในปริมาตรรูพรุนของตัวอย่าง ความดันที่ต้องการในขั้นตอนนี้คือ 250 ไมโครเมตรปรอท หลังจากการไล่อากาศและก่อนการดูดซับจะบันทึกน้ำหนักที่แท้จริงของตัวอย่าง (ประมาณ 0.1 กรัม) ปริมาตรของการดูดซับก๊าซไนโตรเจน จะถูกนอร์มอลไลซ์ (normalized) ให้เป็นค่าของสภาวะอุณหภูมิและความดันมาตรฐาน ข้อมูลที่ได้คือพื้นที่ผิวและการกระจายตัวของรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา

3.4.5 การวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

การวิเคราะห์โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscopy, SEM) กระทำโดยใช้เครื่อง JEOL(JSM-6400) ซึ่งประกอบด้วยพลังงานในการเร่งอิเล็กตรอน 15-40 kV โดยการเตรียมตัวอย่างเริ่มจากการอบแห้งในตู้อบที่อุณหภูมิ 110°C และไปรยบนเทปสองหน้าที่ติดอยู่บนแท่นตัวอย่างทองเหลือง ตัวอย่างที่ใช้ไปรยจะเล็กน้อยเนื่องจากส่วเกินถูกเป่าทิ้งโดยใช้สเปร์ยอากาศ และตัวอย่างที่อยู่บนแท่นตัวอย่างทองเหลืองจะถูกทำให้แห้งอีกครั้งที่ด้วยหลอดไฟที่ให้ความร้อนด้วยอุณหภูมิ 70°C ก่อนที่จะเคลือบด้วยทองคำบาง ๆ เพื่อนำไฟฟ้าโดยใช้เทคนิค sputtering ทองคำจะช่วยให้การวิเคราะห์ชัดเจนขึ้นและเพิ่มการยึดติดกันเป็นก้อน บางครั้งสารตัวอย่างอาจมีความไวต่อแสงอิเล็กตรอนทำให้เกิดการแยกกันของอนุภาค

เมื่อโดยฉายด้วยอิเล็กตรอนที่มีความต่างศักย์สูงที่ส่องกราดตัวอย่างในระหว่างการวิเคราะห์ นอก
จากนี้การขับไปมาของอนุภาคจะเป็นปรากฏการณ์ที่ธรรมดาซึ่งจะพบได้ระหว่างการวิเคราะห์และ
จะเห็นได้ชัดเจนเมื่อใช้กำลังขยายสูง ซึ่งการขับจะเกิดพร้อม ๆ กับแรงวันเดอร์วาลส์อ่อน ๆ
ระหว่างโมเลกุล การวิเคราะห์ลักษณะโดยใช้ SEM กับตัวอย่างทั้งหมดในงานวิจัยนี้ ดำเนินการ ณ
ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

3.4.6 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคเชิงความร้อน

ตัวเร่งปฏิกิริยาถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิคเชิงความร้อน (Thermogravimetric Analysis, TGA) ได้แก่เทคนิค การรีดิวซ์ตามอุณหภูมิที่ถูกโปรแกรม (temperature-programmed reduction, TPR) ในการทดลองใช้ตัวอย่างประมาณ 20 mg บรรจุในถาดตัวอย่างแพลตินัมในช่องใส่ตัวอย่างที่เป็นเตาให้ความร้อนซึ่งมีการไหลเวียนของก๊าซเฉื่อยและก๊าซที่ต้องการ เช่น ออกซิเจนและไฮโดรเจน ก่อนการทดลองตัวอย่างจะถูกไล่ความชื้นโดยการให้ความร้อนในบรรยากาศของไนโตรเจนหรือฮีเลียม ในการรีดิวซ์ตัวอย่างจะใช้ก๊าซไฮโดรเจน 5% ในฮีเลียม สำหรับขั้นตอนการรีดักชันคือการทำปฏิกิริยากันระหว่างโลหะออกไซด์กับไฮโดรเจน เกิดเป็นโลหะและน้ำที่จะถูกก๊าซตัวพาพัดออกไปทำให้น้ำหนักของตัวอย่างลดลง โดยน้ำหนักที่ลดลงจะถูกบันทึกตามอุณหภูมิหรือเวลา เครื่องที่ใช้วิเคราะห์คือ เครื่อง TGA (Shimadzu TGA-50) ของภาควิชาวิศวกรรมเคมี มหาวิทยาลัยขอนแก่น รายละเอียดของการตั้งโปรแกรมอุณหภูมิจะเป็นดังนี้

ตัวอย่างจะให้ความร้อนจากอุณหภูมิห้องจนถึง 450°C เป็นเวลาอย่างต่ำ 1.5 ชั่วโมงจนกระทั่งน้ำหนักไม่เปลี่ยนแปลง ในขั้นตอนนี้จะทำการไล่ความชื้นในรูปพ่นด้วยก๊าซฮีเลียม เพื่อให้แน่ใจว่าไม่มีผลของน้ำเข้ามาในกระบวนการรีดักชันและจากนั้นจะทำให้เย็นลงที่อุณหภูมิห้องภายใต้บรรยากาศของฮีเลียม จากนั้นจะทำให้อุณหภูมิเพิ่มขึ้นประมาณ 550°C สำหรับการรีดักชันด้วยอัตรา $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ภายใต้อัตราการไหลของก๊าซ 20 มิลลิลิตร/วินาที

บทที่ 4

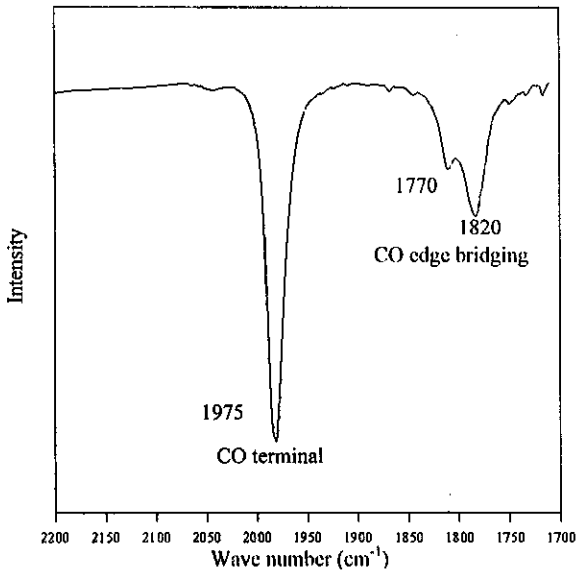
ผลการทดลองและการอภิปรายผลของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$

บทนี้เป็นการแสดงผลการทดลองเกี่ยวกับตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ที่เตรียมด้วยวิธีจุ่มเคลือบของสารตั้งต้นนิกเกิลคลอไรด์ $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2[\text{Ni}_6(\text{CO})_{12}]$ บนตัวรองรับบอลูมินา เปรียบเทียบกับเกลือนิกเกิลในเตรด โดยแสดงผลการวิเคราะห์ลักษณะด้วยเทคนิคต่าง ๆ ดังที่กล่าวไว้ในบทที่ 3

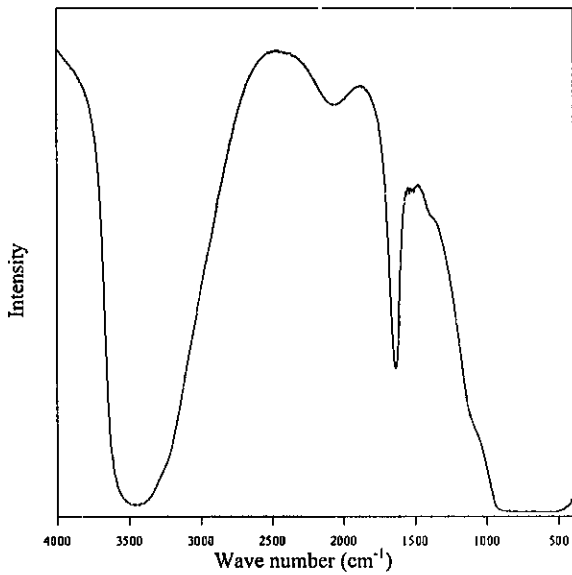
4.1 การวิเคราะห์ $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2[\text{Ni}_6(\text{CO})_{12}]$ และ $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ด้วยเทคนิค FTIR

คลัสเตอร์นิกเกิลคาร์บอนิล $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2[\text{Ni}_6(\text{CO})_{12}]$ ที่สังเคราะห์และตกผลึกขึ้นเพื่อเพิ่มความสามารถจากประเทศสหรัฐอเมริกา ถูกเก็บไว้ในภาชนะปิดภายใต้บรรยากาศของไนโตรเจน ผลึกของคลัสเตอร์มีสีแสดหรือ ละเอียดได้ในสารละลายอินทรีย์ที่มีขั้ว เช่น อะซิโตน อะซิโตนไนไตร์ ไดเมทิลฟอมาไมด์ (DMF) หรือ ไดเมทิลซัลฟอกไซด์ (DMSO) ถ้าสัมผัสอากาศเป็นเวลานานจะเกิดการออกซิไดซ์ด้วยออกซิเจนในอากาศเปลี่ยนไปเป็นนิกเกิลออกไซด์ (NiO) ซึ่งจะมีสีเขียวหรือเทา เนื่องจากเป็นสารประกอบที่ไวต่ออากาศจึงต้องระวังอย่างมากที่จะไม่ให้เสื่อมสภาพหรือเปลี่ยนไป ในการวัดด้วยเครื่อง FT-IR วิเคราะห์การดูดกลืนรังสีในช่วงเลขคลื่น 2200 และ 1600 cm^{-1} ซึ่งแสดงช่วงของคาร์บอนิลลิแกนด์ของคลัสเตอร์คาร์บอนิล คลัสเตอร์จะนำไปละลายในสารละลายอะซิโตนไนไตร์ภายใต้บรรยากาศของไนโตรเจนและเติมเข้าไปในเซลล์เพื่อนำไปทดลอง อะซิโตนไนไตร์ถูกเลือกมาใช้ในการทดลองนี้เนื่องจากไม่มีพันธะ C=O และสามารถดูดซับรังสีอินฟราเรดได้ดีและแทรกแซงด้วยคาร์บอนิลลิแกนด์ในคลัสเตอร์ การกระจายรังสีที่วิเคราะห์ได้จะแสดงไว้ในรูปที่ 4.1 พบว่าจะมีพีคขึ้นชัดเจนที่ 1975 cm^{-1} ซึ่งจะสอดคล้องกับการจับกับอะตอมโลหะแบบเทอร์มินัล เมื่อพีคที่ 1770 cm^{-1} และ 1820 cm^{-1} จะสอดคล้องกับการจับของลิแกนด์คาร์บอนิลกับโลหะสองอะตอม พีคทั้งหมดเหล่านี้ก็จะสอดคล้องกับงานวิจัยที่ผ่านมาและเป็นสิ่งยืนยันว่าสารตั้งต้นที่ใช้ยังคงเป็น $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2[\text{Ni}_6(\text{CO})_{12}]$ คลัสเตอร์ การทดลอง IR ก็เพื่อยืนยันว่าคลัสเตอร์ยังไม่เกิดการสลายตัว

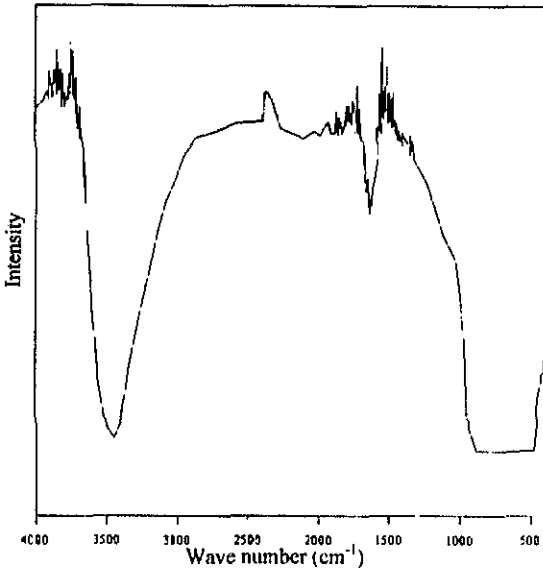
ในการเตรียมตัวทำละลายจากคลัสเตอร์ $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2[\text{Ni}_6(\text{CO})_{12}]$ จะนำคลัสเตอร์ไปละลายในสารละลายอะซิโตนและจุ่มเคลือบบนตัวรองรับบอลูมินาภายใต้บรรยากาศของไนโตรเจน หลังจากที่ทำให้แห้งด้วยไนโตรเจนแล้วสารตัวอย่างจะนำไปคดและผสมด้วยผง KBr แล้วอัดให้เป็นแผ่นบาง แล้วนำไปวิเคราะห์ด้วย FTIR อีกครั้งหนึ่ง โดยเปรียบเทียบกับ การดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของตัวรองรับบอลูมินาดังแสดงในรูปที่ 4.2 และ 4.3 จะเห็นว่าตำแหน่งของพีคของอลูมินาหลังการจุ่มเคลือบด้วยสารละลายของคลัสเตอร์ไม่แตกต่างจากพีคของอลูมินาบริสุทธิ์ ทั้งนี้เนื่องจากความเข้มข้นของสารละลายคลัสเตอร์มีค่าต่ำ อย่างไรก็ตามของผสมระหว่างอลูมินากับสารละลายคลัสเตอร์หลังการจุ่มเคลือบยังมีสีแสดแสดงว่าคลัสเตอร์ยังไม่สลายตัวหลังการจุ่มเคลือบ



รูปที่ 4.1 สเปกตรัม FTIR ของคลัสเตอร์ $[N(CH_3)_4]_2[Ni_6(CO)_{12}]$ ในสารละลายอะซิโตนไดรอล



รูปที่ 4.2 สเปกตรัม FTIR ของคั้วรองรับอลูมินาที่ผสมกับ KBr และอัดเป็นแผ่น

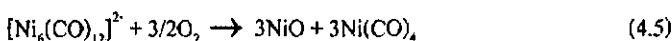


รูปที่ 4.3 สเปกตรัม FTIR ของตัวรองรับอนุภาคนิกเกิลหลังการจุ่มเคลือบด้วยสารละลายของ $[N(CH_3)_4]_2[Ni_6(CO)_{12}]$ ผสมกับ KBr และอัดเป็นแผ่น

หลังจากนั้นส่วนที่เหลือของอนุภาคนิกเกิลที่ถูกจุ่มเคลือบแล้วด้วยสารละลายของคลัสเตอร์จะถูกนำไปแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 350-450 และ 550°C เพื่อไล่ลิแกนด์คาร์บอนิล จนถึงแม้ลิแกนด์คาร์บอนิลจะสลายตัวได้ง่าย แต่การแคลไซน์ยังต้องการอุณหภูมิสูงไปเพื่อไล่แคตไอออน $[N(CH_3)_4]^+$ ที่จับอยู่กับคลัสเตอร์ จากข้อมูลเชิงกายภาพและเคมีจาก Material Safety Data Sheet ของ $N(CH_3)_4Cl$ ซึ่งเดิมเข้าไประหว่างการสังเคราะห์ $[N(CH_3)_4]_2[Ni_6(CO)_{12}]$ พบว่ามันจะสลายตัวที่อุณหภูมิสูงกว่า 300°C หลังการแคลไซน์วัสดุจะมีสีเทาหมายถึงนิกเกิลคลัสเตอร์จะสลายเป็นนิกเกิลออกไซด์อย่างไรก็ตาม การวัด IR ของตัวอย่างที่แคลไซน์แล้วอีกครั้งเพื่อยืนยันการกำจัดหมู่คาร์บอนิลพบว่าไม่มีพีคของลิแกนด์คาร์บอนิล

4.2 การวิเคราะห์ปริมาณโลหะด้วยเทคนิคฟลูออเรสเซนส์ของรังสีเอกซ์

ในการยืนยันปริมาณของโลหะนิกเกิลหลังจากที่เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาจากคลัสเตอร์ สารตัวอย่างจะถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRF ข้อมูลจากการวิเคราะห์แสดงไว้ในตารางที่ 4.1 ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาของ 1.7%, 2.8%, และ 4.6% wt ซึ่งจะแบ่งการแคลไซน์ออกเป็น 3 อุณหภูมิ พบว่าค่าที่ได้จะมีการสูญหายไปจากตัวเร่งที่เตรียมได้ ทั้งนี้เนื่องจากสารตั้งต้นคลัสเตอร์ $[Ni_6(CO)_{12}]^{2-}$ สลายตัวอย่างช้าๆ เมื่อเปิดสู่อากาศจะเปลี่ยนเป็นนิกเกิลออกไซด์และนิกเกิลคาร์บอนิลดังที่แสดงในสมการที่ 4.5 (Beattie และคณะ 1995)



ตารางที่ 4.1 เปอร์เซ็นต้นน้ำหนักของนิกเกิลจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRF

ตัวอย่าง	อุณหภูมิของการแคลไซน์ (°C)		
	250	350	450
1.7% Ni/Al ₂ O ₃	1.6026	1.5936	1.6385
2.8% Ni/Al ₂ O ₃	2.5200	2.7894	2.7018
4.6% Ni/Al ₂ O ₃	4.0767	4.5236	4.4806

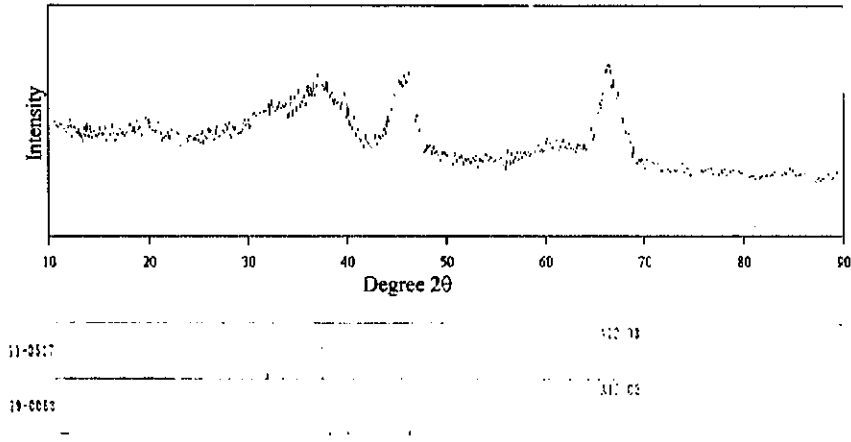
ในกระบวนการเตรียม ตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกแคลไซน์หลังจากจุ่มเคลือบและทำให้แห้งภายใต้บรรยากาศของไนโตรเจนเพื่อลดการสลายตัวของคลัสเตอร์ก่อนที่จะทำการแคลไซน์ การเตรียมโดยปกติ ตัวอย่างของตัวเร่งทั้งหมดจะย้ายอย่างระมัดระวังไปที่เครื่องแก้วที่มีฝาปิดที่ได้ทำการไล่อากาศด้วยก๊าซไนโตรเจนไว้แล้ว อย่างไรก็ตามบางครั้งตัวเร่งสีแดง-น้ำตาลที่ถูกเก็บไว้และปิดด้วยพาราฟิล์มแล้วทิ้งไว้ทั้งคืนจะเปลี่ยนเป็นสีเขียว-ขาวของนิกเกิลออกไซด์ในคอนแทค เพราะว่าออกซิเจนเพียงส่วนน้อยสามารถที่จะสลายสารตั้งต้นคลัสเตอร์เป็นนิกเกิลคาร์บอนิลซึ่งกลายเป็นไอได้ง่ายและแพร่สู่บรรยากาศ นอกจากนี้ ระหว่างที่ทำการแคลไซน์ขวดแก้วจะปิดไว้ด้วยอลูมิเนียมฟอยล์ แล้วเจาะรูเพื่อยอมให้ CO ผ่านออกไป อันที่จริงแล้วตัวเร่งปฏิกิริยาอาจเจอกับออกซิเจนด้านในเตาเผาซึ่งเป็นสาเหตุของการเสื่อมสภาพ อย่างไรก็ตามการสลายตัวของคลัสเตอร์หลังการจุ่มเคลือบไม่น่าจะมีผลต่อการกระจายตัวของนิกเกิลบนตัวรองรับ

4.3 การวิเคราะห์ Ni/Al₂O₃ ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

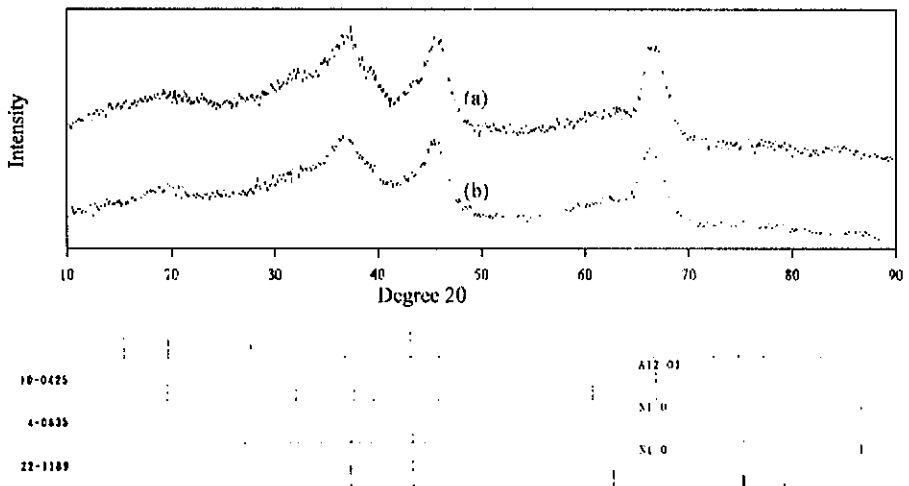
รูปที่ 4.4 แสดงสเปกตรัมการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ของตัวรองรับอลูมินา พบว่ามีพีคหลัก 3 พีคที่มุม 2θ เท่ากับ 38 45 และ 68 องศา ซึ่งตำแหน่งพีคจะตรงกับตำแหน่งของฟิสิกอลูมินาที่มีอยู่ในฐานข้อมูลของเครื่องมือ สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณนิกเกิลต่ำที่เตรียมในงานวิจัยนี้ ทั้งจากวิธีการจุ่มเคลือบจากเกลือนิกเกิลไนเตรดและจากสารตั้งต้นคลัสเตอร์ $[N(CH_3)_4]_2[Ni_6(CO)_{12}]$ สเปกตรัมที่ได้ไม่ต่างจากสเปกตรัมของอลูมินา เนื่องจากปริมาณของโลหะที่ใช้น้อยเกินไป ทำให้มีการกระจายของโลหะบนตัวรองรับที่ดี ทำให้พีคของนิกเกิลถูกกลืนไปกับพีคของอลูมินา

อย่างไรก็ตาม พีคของนิกเกิลสามารถเห็นได้ในสารมาตรฐานที่มีปริมาณโลหะสูง รูปที่ 4.5 แสดงสเปกตรัมของตัวเร่งปฏิกิริยา 10% Ni/Al₂O₃ ที่เตรียมด้วยวิธีการจุ่มเคลือบจากเกลือนิกเกิลไนเตรดและจากสารตั้งต้นคลัสเตอร์ $[N(CH_3)_4]_2[Ni_6(CO)_{12}]$ พีคจะปรากฏที่ 38 45 และ 68 องศา คล้ายกับที่พบในรูปแบบของตัวรองรับอลูมินา เหตุผลที่เกิดขึ้นอาจอธิบายได้คือ การที่พีคของนิกเกิลไม่ปรากฏอาจเนื่องมาจากปริมาณนิกเกิลที่ใช้ต่ำเกินไปหรือมีการกระจายตัวที่มากบนตัวรองรับ ส่วนหนึ่งที่สามารถ

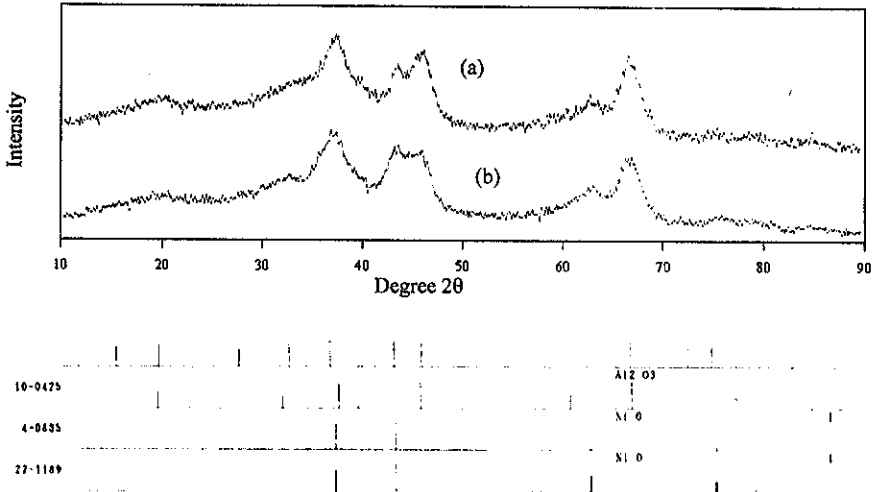
อธิบายอาจมาจากขนาดของอนุภาคนิกเกิลและนิกเกิลออกไซด์ที่อยู่บนตัวรองรับอลูมินา เนื่องจากขนาดของอนุภาคนิกเกิลออกไซด์เพิ่มขึ้นเป็นสัดส่วนกับ Ni/Al และมีเมื่อปริมาณของนิกเกิลบนตัวรองรับมีมากขึ้น พีคของนิกเกิลออกไซด์จะปรากฏชัดเจนขึ้น (Vos et al., 2001)



รูปที่ 4.4 สเปกตรัม XRD ของตัวรองรับอลูมินา



รูปที่ 4.5 สเปกตรัม XRD ของ 10% Ni/Al₂O₃ (a) เตรียมจากนิกเกิลไนเตรดเฮกซะไฮเดรต (b) เตรียมจาก [N(CH₃)₄]₂[Ni₃(CO)₁₂]



รูปที่ 4.6 สเปกตรัม XRD ของ 15% Ni/Al₂O₃ (a) เตรียมจากนิกเกิลไนเตรดเฮกซะไฮเดรต (b) เตรียมจาก [Ni(CH₃)₄]₂[Ni₆(CO)₁₂]

อันตรกิริยาระหว่างนิกเกิลและอลูมินา ที่อุณหภูมิแคลไซน์ต่ำประมาณ 330°C จะมืองค์ประกอบที่เกิดจากออกไซด์ผสม 2 ชนิด ชนิดแรกคือส่วนที่ประกอบด้วยนิกเกิลออกไซด์ (NiO) เป็นหลักบนอลูมินา ส่วนชนิดที่สองมีส่วนประกอบหลักคืออลูมินาและมีแคตไอออนของนิกเกิลอยู่ด้วย ซึ่งลักษณะเช่นนี้จะทำให้เกิดเฟสนิกเกิลอะลูมิเนียม ซึ่งในการศึกษามักจะสรุปไว้ว่าการบอกความแตกต่างระหว่าง NiAl₂O₄ และ Al₂O₃ นั้นทำได้ยาก เพราะตำแหน่งของพีคของเฟสเหล่านี้ซ้อนทับกัน

สเปกตรัม XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ปริมาณสูงกว่าของนิกเกิล (15 wt%) จะแสดงในรูปที่ 4.6 แสดงให้เห็นถึง พีคที่เพิ่มเข้ามาที่ 43 และ 63 จาก 10% Ni/ Al₂O₃ เนื่องจากอนุภาคของนิกเกิลใหญ่ขึ้น แม้จะไม่ชัดเจนนักแต่ก็จะเป็นไปตามคำอธิบายข้างต้น

4.4 การวิเคราะห์ลักษณะของ Ni/Al₂O₃ ด้วยการหาพื้นที่ผิวจากเทคนิค BET

พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่หาจากเทคนิค BET เป็นสมบัติทางกายภาพที่สำคัญอย่างหนึ่ง เนื่องจากเป็นตัวบ่งถึงพื้นที่ที่สารจะมาสัมผัสกับตัวเร่ง โดยวัสดุที่มีพื้นที่ผิวสูงจะมีไซต์ที่ไวต่อปฏิกิริยามาก ภาควิชาวิจัยนี้ใช้อลูมินาที่ใช้มีพื้นที่ผิวประมาณ 250 ตารางเมตรต่อกรัม ส่วนผลการหาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบน อลูมินานั้น แสดงไว้ในตารางที่ 4.2 โดยตัวอย่างทั้งหมดทั้งที่เตรียมจากเกลือและคลัสเตอร์จะมีพื้นที่ผิวอยู่ในช่วง 190-200 ตารางเมตรต่อกรัม และ 195-180 ตารางเมตรต่อกรัม ตามลำดับ จากการศึกษพบว่าพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งที่เตรียมจากคลัสเตอร์และเกลือของนิกเกิลมีพื้นที่ผิวต่ำ

กว่าของอลูมินา แม้ว่าเปลี่ยนแปลงจะไม่มากนักแต่ก็แสดงให้เห็นว่าการเพิ่มปริมาณโลหะจะทำให้พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง เนื่องจากผิวหน้าของตัวรองรับถูกจับด้วยโลหะหรือออกไซด์ของโลหะ ซึ่งอาจมีการปิดกั้นรูพรุนของตัวรองรับด้วย เมื่อปริมาณของโลหะมากขึ้น อนุภาคโลหะจะมีขนาดใหญ่ขึ้นทำให้เกิดการปิดกั้นรูพรุนมากขึ้น ส่งผลให้พื้นที่ผิวลดลง

เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปทดสอบการเร่งปฏิกิริยาแล้ว พบว่าพื้นที่ผิวไม่มีการเปลี่ยนแปลงที่ชัดเจน แสดงว่าการจับของอนุภาคโลหะ निकิลบนตัวรองรับมีความแข็งแรง และไม่มีการเคลื่อนที่มาหลอมรวมตัวกันในระหว่างการใช้งาน

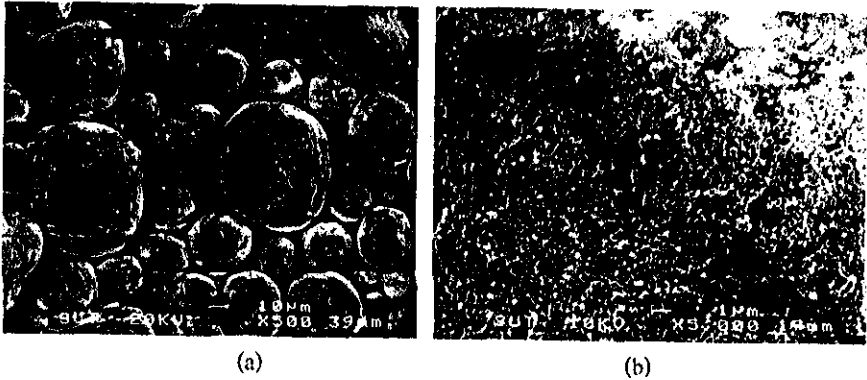
ตารางที่ 4.2 พื้นที่ผิว BET ของตัวรองรับอลูมินาและตัวเร่งปฏิกิริยานิกิลบนอลูมินา ทั้งที่เตรียมจากคลัสเตอร์ และจากเกลือของนิกิล

ตัวอย่าง	น้ำหนัก (กรัม)	พื้นที่ผิว (m^2/g)
อลูมินา	0.3172	251.3
0.5%Ni/Al ₂ O ₃ , จากคลัสเตอร์	0.1520	198.02
%1Ni/Al ₂ O ₃ , จากคลัสเตอร์	0.0948	192.29
%2Ni/Al ₂ O ₃ , จากคลัสเตอร์	0.0753	188.97
%4Ni/Al ₂ O ₃ , จากคลัสเตอร์	0.0572	190.91
%0.5Ni/Al ₂ O ₃ , จากเกลือ	0.0694	194.95
%1Ni/Al ₂ O ₃ , จากเกลือ	0.1185	191.72
%2Ni/Al ₂ O ₃ , จากเกลือ	0.0752	187.63
%4Ni/Al ₂ O ₃ , จากเกลือ	0.0726	181.60

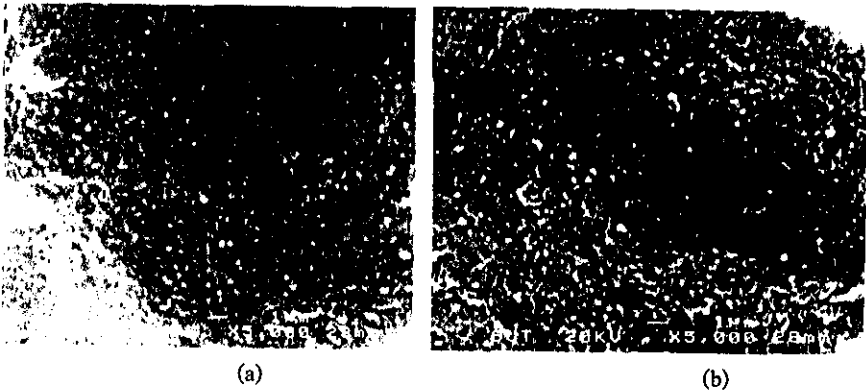
4.5 การวิเคราะห์ลักษณะของ Ni/Al₂O₃ โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

รูปที่ 4.7 (a) แสดงภาพของอนุภาคตัวรองรับอลูมินาที่กำลังขยาย 500 เท่าซึ่งจะเห็นรูปร่างของอนุภาคที่มีลักษณะเป็นทรงกลม ส่วนในรูปที่ 4.7 (b) เป็นภาพที่กำลังขยาย 5,000 เท่า ซึ่งแสดงให้เห็นลักษณะรูพรุนของผิวหน้าอลูมินา ซึ่งจะใช้เปรียบเทียบกับผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยานิกิลบนอลูมินา รูปที่ 4.8 (a) และ (b) แสดงลักษณะผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา 4%Ni/Al₂O₃ ที่เตรียมจากเกลือของนิกิล และผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 350 และ 450 °C ตามลำดับ ส่วน รูปที่ 4.9 (a) และ (b) แสดงลักษณะผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา 4%Ni/Al₂O₃ ที่เตรียมจากคลัสเตอร์และผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 350 และ 450 °C เช่นกัน เมื่อเปรียบเทียบกับลักษณะผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งมีปริมาณโลหะเท่ากัน พบว่ายังไม่

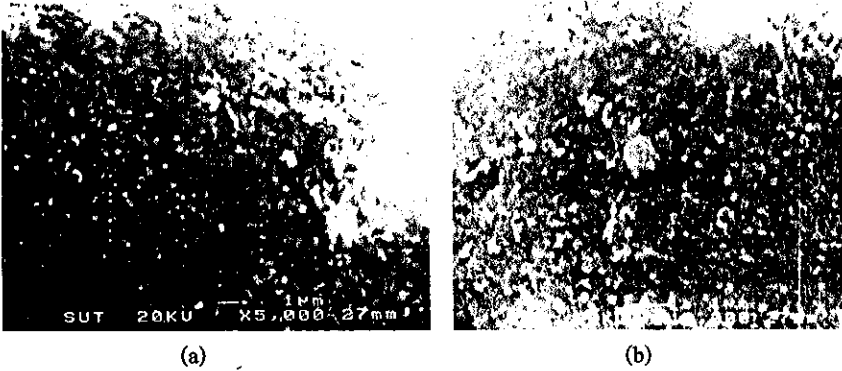
สามารถบอกความแตกต่างเกี่ยวกับขนาดของอนุภาคได้ ทั้งนี้อาจเป็นเพราะปริมาณโลหะที่ใช้ยังมีค่าต่ำ ทำให้มีการกระจายตัวดี



รูปที่ 4.7 ภาพถ่าย SEM ของตัวรองรับอลูมินาที่กำลงยชาย (a) 500 เท่า และ (b) 5,000 เท่า



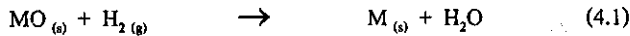
รูปที่ 4.8 ภาพถ่าย SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา 4% Ni/Al₂O₃ ที่เตรียมจากนิกเกิลไนเตรต และแคลไซน์ที่
(a) 350°C และ (b) 450°C



รูปที่ 4.9 ภาพถ่าย SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา 4% Ni/Al₂O₃ ที่เตรียมจาก [N(CH₃)₄]₂[Ni₆(CO)₁₂] และแคลไซน์ที่ (a) 350°C และ (b) 450°C

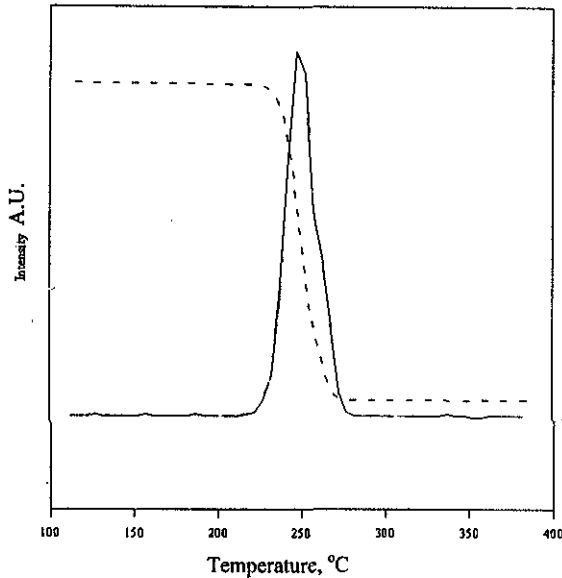
4.6 การวิเคราะห์ Ni/Al₂O₃ ด้วยเทคนิครีดักชันตามอุณหภูมิโปรแกรม

เทคนิครีดักชันตามอุณหภูมิที่โปรแกรม เป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์หาอุณหภูมิที่โลหะออกไซด์ในตัวเร่งปฏิกิริยาถูกรีดิวซ์ โดยในการศึกษานี้ใช้ก๊าซไฮโดรเจน โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างกรรีดิวซ์คือการทำปฏิกิริยาของโลหะออกไซด์กับไฮโดรเจน เกิดเป็นโลหะและน้ำ ดังแสดงในสมการที่ 4.1



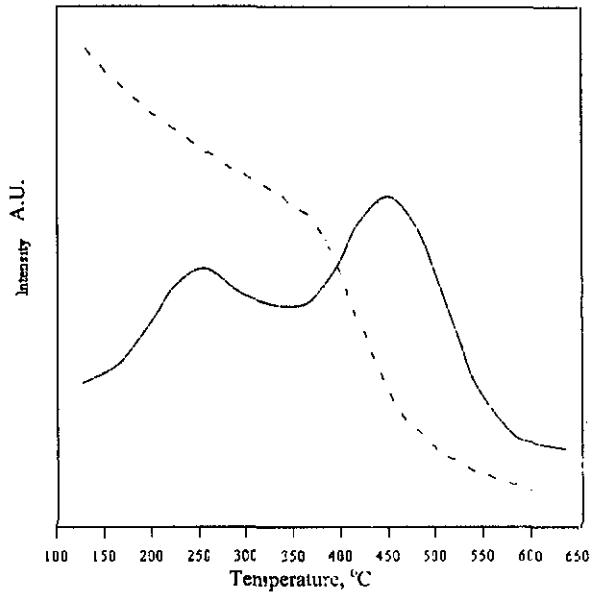
โลหะออกไซด์ที่อยู่บนตัวรองรับต่างชนิดกัน เช่น อลูมินา หรือ ซิลิกา จะมีอุณหภูมิการรีดิวซ์ที่ต่างจากโลหะออกไซด์ที่ไม่ได้อยู่บนตัวรองรับ ขึ้นอยู่กับธรรมชาติของอันตรกิริยาระหว่างตัวรองรับกับออกไซด์

รูปที่ 4.10 แสดงอุณหภูมิการเกิดรีดักชันของสารอ้างอิง NiO ที่เตรียมจากการแคลไซน์นิกเกิลในเตลดอกเซไฮดรตที่อุณหภูมิ 400°C ส่วน รูปที่ 4.11 แสดงอุณหภูมิการเกิดรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับอลูมินา โดยเส้นประเป็นน้ำหนักที่ลดลงตามอุณหภูมิเนื่องจากการสูญเสียออกไซด์ในรูปของน้ำ ดังสมการที่ 4.1 ส่วนเส้นทึบเป็นอนุพันธ์ของเส้นที่เทียบกับอุณหภูมิ โดยอนุพันธ์จะทำให้เห็นจุดที่เกิดการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักมากที่สุด จะเห็นว่าตัวอย่างอ้างอิงมีการลดลงของน้ำหนักอย่างชัดเจน โดยกราฟของอนุพันธ์มีค่าสูงสุดประมาณ 250°C น้ำหนักที่ลดลงของสารอ้างอิง NiO ที่ไม่ได้อยู่บนตัวรองรับมีค่าเท่ากับ 22.5% ซึ่งใกล้เคียงกับค่าการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของ NiO ไปเป็น Ni จากการคำนวณตามทฤษฎีคือ 21.1%



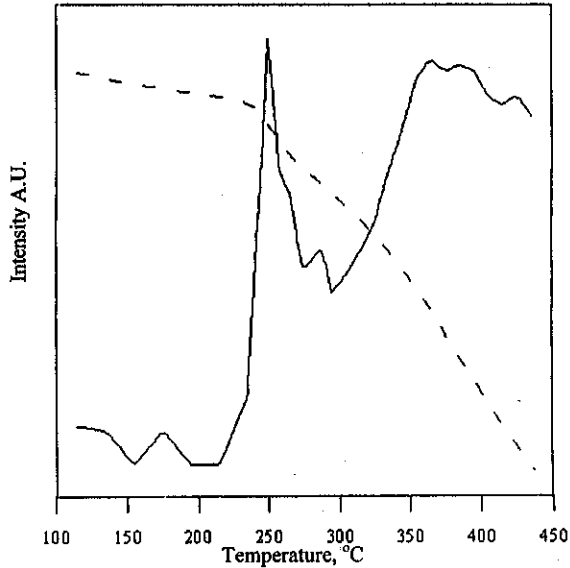
รูปที่ 4.10 ผลจากการรีดิวซ์สารอ้างอิง NiO ด้วยไฮโดรเจน

ส่วนการลดลงของน้ำหนักของ $10\% \text{Ni Al}_2\text{O}_3$ ที่แสดงในรูปที่ 4.11 มีการเปลี่ยนแปลง 2 ช่วงคือ ตั้งแต่เริ่มต้นจนถึง 350°C และ หลังจาก 350°C จนถึง 550°C โดยกราฟของอนุพันธ์มีพีคที่ 2 ตำแหน่งคือที่ประมาณ 250 และ 450°C แสดงให้เห็นว่ารูปแบบของนิกเกิลออกไซด์บนตัวรองรับอลูมินาอย่างน้อย 2 แบบ โดยแบบแรกเป็นอนุภาคนิกเกิลออกไซด์ การที่พีคกว้างกว่าพีคของสารอ้างอิงอาจเนื่องมาจากมีความหลากหลายของขนาดอนุภาคนิกเกิล โดยอนุภาคที่มีขนาดเล็กจะถูกรีดิวซ์สมบูรณ์ได้เร็วกว่าอนุภาคที่มีขนาดใหญ่ ส่วนรูปแบบที่สองของนิกเกิลอาจเป็นการรวมตัวกันระหว่างอลูมินากับนิกเกิลเป็นนิกเกิลอลูมินेट [NiAlO_2] ซึ่งถูกรีดิวซ์ได้ยากกว่า เนื่องจากมีการเคลื่อนที่ของนิกเกิลเข้าไปในอลูมินา การเปลี่ยนแปลงเช่นนี้จะทำให้นิกเกิลในรูปแบบนี้ไม่ไวต่อการเร่งปฏิกิริยา เพราะเข้าถึงได้ยาก ผลการรีดิวซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา ที่มีน้ำหนักของนิกเกิลเป็น 5, 10 และ 15 % Ni มีรูปแบบที่คล้ายคลึงกัน



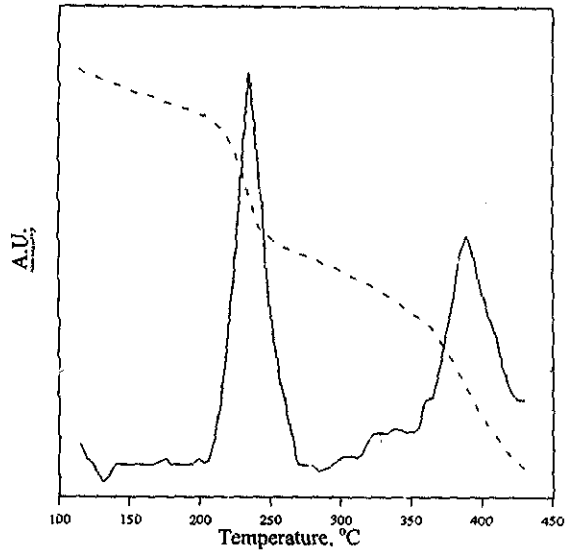
รูปที่ 4.11 รูปแบบการรีดิวซ์ด้วยไฮโดรเจนของ 10%Ni Al₂O₃ ที่เตรียมจากนิกเกิลไนเตรดเฮกซะไฮเดรต

นอกจากนี้ได้ทำการศึกษาการเกิดรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณนิกเกิลสูงคือ 50%Ni/Al₂O₃ เพื่อยืนยันคำอธิบายของการเกิดรีดักชันของนิกเกิลบนอนุภาคนิกเกิล รูปที่ 4.12 แสดงน้ำหนักที่ลดลงของตัวเร่งปฏิกิริยา (เส้นประ) และอนุพันธ์เทียบกับอุณหภูมิ (เส้นทึบ) จากกราฟจะเห็นว่าการเปลี่ยนแปลงที่ชัดเจน หลังจากอุณหภูมิถึง 240 °C และมีน้ำหนักลดลงอย่างต่อเนื่องตลอดการทดลอง ทั้งนี้เนื่องจากตัวอย่างมีขนาดอนุภาคของนิกเกิลออกไซด์ที่ใหญ่ แม้ว่าวิธีการรีดิวซ์ที่มีว่องไวจะเกิดขึ้นก่อนอย่างรวดเร็ว แต่การรีดิวซ์เกิดสมบูรณ์ได้ช้าเนื่องจากไฮโดรเจนแพร่เข้าไปภายในแกนกลางของอนุภาคได้ยาก และเมื่อนิกเกิลในปริมาณมากทำให้มีการเคลื่อนตัวของนิกเกิลไปรวมกับตัวรองรับอนุภาคนิกเกิลมากขึ้น ทำให้การรีดิวซ์เกิดได้ช้าขึ้น



รูปที่ 4.12 รูปแบบการรีดิวซ์ด้วยไฮโดรเจนของ 50%Ni/Al₂O₃ ที่เตรียมจากนิกเกิลในเตรตเฮกซะไฮเดรต

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากคลัสเตอร์ของนิกเกิล เนื่องจากที่ปริมาณโลหะต่ำ ๆ ไม่สามารถสังเกตเห็นการเปลี่ยนแปลงจากปฏิกิริยารีดักชันได้ จึงใช้ปริมาณโลหะที่สูงคือ 30%Ni/Al₂O₃ และผลกาทดลองแสดงไว้ในรูปที่ 4.13 จากตำแหน่งพิกของอนุพันธ์ของการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักจะมีพิกเกิดขึ้น 2 พิก คือ ที่ 235 และ 385 °C พิกแรกเป็นการรีดักชันของอนุภาคนิกเกิลออกไซด์ ส่วนพิกที่สองเป็นพิกที่เกิดจากการเคลื่อนของนิกเกิลเข้าไปในโครงสร้างของอลูมินา การที่พิกแรกค่อนข้างชัดเจน แสดงว่าอนุภาคมีการกระจายของขนาดอนุภาคที่แคบและมีขนาดเล็ก จึงเกิดการรีดิวซ์ได้ง่าย และตำแหน่งของพิกเกิดขึ้นที่อุณหภูมิต่ำกว่าตัวอย่างที่เตรียมจากนิกเกิลในเตรตเล็กน้อย แสดงว่านิกเกิลที่เตรียมจากคลัสเตอร์ถูกรีดิวซ์ได้ง่ายกว่า ส่วนพิกที่สองเป็นการรีดิวซ์ของนิกเกิลอลูมินेट แสดงว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาจากคลัสเตอร์ก็ยังมีเคลื่อนที่ของนิกเกิลเข้าไปในโครงสร้างของอลูมินาเช่นเดิม การลดการเคลื่อนที่ของนิกเกิลอาจทำได้โดยการเปลี่ยนตัวรองรับ



รูปที่ 4.13 ผลจากปฏิกิริยารีดักชันโดยไฮโดรเจนของ 30% Ni/Al₂O₃ ที่เตรียมจากคลัสเตอร์และแคลไซน์ที่ 450°C

ตารางที่ 4.3 แสดงช่วงของการเกิดรีดักชันของตัวอย่างบางตัวจากวิธีการเดียวกัน จากการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากเกลือของนิกเกิลในแคตริค มีช่วงการรีดิวซ์ที่กว้างกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากคลัสเตอร์ และมีอุณหภูมิของการรีดิวซ์ที่สูงกว่า ทั้งนี้เนื่องมาจากผลของอันตรกิริยาระหว่างโลหะกับตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณนิกเกิลต่ำจะมีอุณหภูมิของการรีดิวซ์เพียงค่าเดียว แสดงว่าการเคลื่อนที่ของนิกเกิลเข้าไปในตัวรองรับอลูมินาจะเกิดมากขึ้นเมื่อมีปริมาณนิกเกิลสูง ซึ่งผลก็คือทำให้เกิดนิกเกิลอลูมินาที่มีอุณหภูมิของการรีดิวซ์ที่สูงกว่า และการรีดิวซ์จะเกิดได้ไม่สมบูรณ์

ตารางที่ 4.3 แสดงช่วงอุณหภูมิของการเกิดรีดักชันจากเทคนิค TPR

ตัวอย่าง	อุณหภูมิ, °C		
	จุดสูงสุด	จุดเริ่มต้น	จุดสุดท้าย
NiO	247	225	275
10%Ni/Al ₂ O ₃ , เกลือ	420	340	500
50%Ni/Al ₂ O ₃ , เกลือ	250, 420	225, 340	280, 430
30%Ni/Al ₂ O ₃ , คลัสเตอร์	235, 385	205, 350	270, 425

บทที่ 5

ความรู้เบื้องต้นเกี่ยวกับตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Ru

เนื่องจากการสังเคราะห์โลหะผสมคลัสเตอร์ไม่สามารถทำได้ในขณะนี้ เนื่องจากขาดแคลนอุปกรณ์อย่างที่ไม่สามารถซื้อได้ด้วยทุนวิจัยนี้ เนื่องจากมีราคาแพง เช่น ตู้สังเคราะห์ด้วยแสงอัลตราไวโอเล็ต และตู้แก๊สเฉื่อย ที่สองของงานวิจัยครอบคลุมเพียงส่วนของการเตรียมและการวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Ru ที่เตรียมได้จากเกลือของโลหะเท่านั้น

ในบทนี้จะกล่าวถึงความรู้เบื้องต้นเกี่ยวกับของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโลหะสองชนิดผสมกันอยู่ โดยจะเน้นตัวเร่งที่ประกอบด้วย Pt และ Ru ตามด้วยการอธิบายหลักของการเตรียมและการวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Ru ที่บรรจุอยู่บนตัวรองรับออกไซด์จากสารประกอบเชิงซ้อนผสมของ Pt และ Ru ด้วยเทคนิคการจุ่มเคลือบ เทคนิคที่จะใช้ในการศึกษาคุณสมบัติทางด้านเคมีและทางด้านกายภาพประกอบด้วย เทคนิคฟลูออเรสเซนซ์ของรังสีเอ็กซ์ (XRF) ในการวิเคราะห์ปริมาณของธาตุที่เป็นองค์ประกอบ เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) และเทคนิครีดักชันตามอุณหภูมิที่โปรแกรม (TPR).

5.1 พื้นหลังของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม

โดยทั่วไปตัวเร่งปฏิกิริยามีวิวิธพันธ์ประกอบด้วยส่วนที่เป็นตัวเร่งความว่องไวในการทำปฏิกิริยา ส่วนที่เติมเข้าไปช่วยในการเพิ่มความว่องไวและความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวรองรับ ที่มีพื้นที่ผิวสูงซึ่งทำให้เกิดการกระจายตัวได้ดีและทำให้ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา มีความเสถียรมากขึ้น เมื่อส่วนที่มีความว่องไวอย่างเช่น โลหะและโลหะออกไซด์อยู่ในรูปผลึกขนาดเล็กมีเส้นผ่าศูนย์กลางประมาณ 1-50 นาโนเมตรจะกระจายตัวบนผิวของตัวรองรับ ซึ่งพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีค่ามาก ทำให้มีจำนวนของไซต์ที่ว่องไวมาก ทำให้มีการดูดซับและทำปฏิกิริยาได้มากขึ้น (Farrauto และ Bartholomew, 1997).

แพลทินัมเป็นโลหะมีตระกูลที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยากันอย่างแพร่หลายทั้งตัวเร่งปฏิกิริยาอนุพันธ์และตัวเร่งปฏิกิริยามีวิวิธพันธ์อีกด้วย ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ประกอบด้วยแพลทินัมสามารถเร่งปฏิกิริยาได้มากมาย เช่น ปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจน ปฏิกิริยาการกำจัดไฮโดรเจน และปฏิกิริยาออกซิเดชัน นอกจากนี้แพลทินัมยังสามารถรวมเข้าด้วยกันกับโลหะชนิดอื่น เช่น โรเดียม รูทีเนียม เกิดเป็นโลหะสองชนิดอยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยา การผสมกับโลหะอื่นทำให้สามารถปรับความสามารถและลักษณะการเร่งปฏิกิริยา

รูทีเนียมเป็นโลหะที่อยู่หมู่เดียวกันกับแพลทินัม มักใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเดี่ยวในปฏิกิริยาหลายชนิด เช่น ปฏิกิริยา Fischer-Tropsch และ ปฏิกิริยา ethane hydrogenolysis นอกจากนี้ยังใช้ในตัวเร่ง

ปฏิกิริยาโลหะผสม เช่น Pt-Ru สำหรับการแลกเปลี่ยนโปรตอนของซลต์เมมเบรนเชื้อเพลิง และ DMFC (Chrzanowski and Wieckowski, 1998; Boxall และคณะ, 2001; Tess และคณะ, 2000; Braccini และคณะ, 2000; Hamnett และคณะ, 1990) การที่รูทีเนียมอยู่ร่วมกับแพลทินัมในตัวเร่งปฏิกิริยา จะช่วยลดการเกิดพันธะ Pt-CO ที่แข็งแรงเกินไปทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพ (Braccini และคณะ, 2000)

ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมบนตัวรองรับจะขึ้นอยู่กับ การกระจายตัวของโลหะ โครงสร้าง และลักษณะรูปร่างของอนุภาคโลหะ อันตรกิริยาระหว่างอนุภาคโลหะกับตัวรองรับซึ่งมีผลต่อการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยา การเลือกสารประกอบของโลหะตั้งต้นเพื่อนำมาเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา การเลือกชนิดของโลหะ ตัวรองรับ และวิธีการเตรียมเป็นส่วนหนึ่งของการออกแบบเพื่อควบคุมสมบัติต่าง ๆ ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม เช่นการกระจายตัวและโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา (Ichikawa, 2000)

5.2 วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมบนตัวรองรับ

การเลือกวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมขึ้นอยู่กับสารตั้งต้นและชนิดของตัวรองรับ สารที่นิยมใช้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะสองชนิดมักเป็นเกลือผสมของโลหะที่ต้องการ เช่น H_2PtCl_6 และ $RuCl_3$ สำหรับตัวเร่ง Pt-Ru นอกจากนี้ยังมีวิธีการใหม่ที่นำเอาโลหะอินทรีย์หรือโมเลกุลของสารประกอบหรือสารละลายของโลหะผสมคลัสเตอร์มาใช้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา นิยามของโลหะคลัสเตอร์คือสารประกอบที่มีโลหะ 2 หรือ 3 อะตอมจับกันอยู่ด้วยพันธะโลหะ-โลหะ (Cotton และคณะ, 1999)

เมื่อผสมสารละลายเกลือของโลหะเพื่อใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองตัวแล้ว สามารถเอาไปจับกับตัวรองรับได้โดยวิธีการตกตะกอนหรือการจุ่มเคลือบ การจุ่มเคลือบแบบทำซ้ำ การดูดซับหรือการรีดิวคชันผิวหน้า ข้อจำกัดของวิธีเหล่านี้ก็คือความยากในการควบคุมขนาดของอนุภาค โครงสร้าง องค์ประกอบ และ สัดส่วนของตัวเร่งโลหะสองชนิด (Shirai และคณะ, 1999) ยิ่งไปกว่านั้นการรีดิวคชันที่อุณหภูมิสูงจะเป็นสาเหตุทำให้อนุภาคมีขนาดอนุภาคที่ใหญ่และมีการกระจายของขนาดอนุภาคมาก

5.3 ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Ru บนตัวรองรับ

มีการรายงานในการนำไปประยุกต์ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับ ที่ใช้โลหะชนิดที่สองเข้ามารวม หรือเพิ่มเข้าไปด้วย ตัวอย่างเช่น Pt-CuO/SiO₂ เติมด้วย TiO₂ และตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Au ซึ่งจะใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการบำบัดแก๊สไอเสีย สำหรับการกำจัด NO_x จากการเผาไหม้ (Ballinger และ Chen, 2001; Chandler และ Pignolet, 2001). อีกตัวอย่างหนึ่งคือตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Re ที่ใช้ใน

ปฏิกิริยารีฟอร์มมิง (Reforming) ของพาราฟินและเนฟทาซีน และปฏิกิริยารีฟอร์มมิงของแก๊สมีเทนด้วยคาร์บอนไดออกไซด์

ตารางที่ 5.1 ตัวอย่างตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Ru บนตัวรองรับที่เตรียมจากสารที่ไม่ใช่คลัสเตอร์ของโลหะ

แหล่งของ Pt และ Ru	ชนิดตัวรองรับ	วิธีการเตรียม	อุณหภูมิการรีดิวซ์ใน H ₂ (K)	ขนาดอนุภาคเฉลี่ย (nm)	เอกสารอ้างอิง
H ₂ PtCl ₆ และ RuCl ₃	Carbon black	การดูดซับ	473	6.5	Hamnett, 1990
H ₂ PtCl ₆ และ RuCl ₃	Carbon black	การจุ่มเคลือบทีละตัว	523	N/A	Lin et al., 1999
H ₂ PtCl ₆ และ RuCl ₃	Carbon nanotubes	การดูดซับ	823	1.6	Rajesh et al., 2000
H ₂ PtCl ₆ และ RuCl ₃	Carbon black	การดูดซับ	773	7-9	Roth, 2001
H ₂ PtCl ₆ และ RuCl ₃ ; Pt(NH ₃) ₄ (NO ₃) ₂ และ Ru(NH ₃) ₆ Cl ₃	SiO ₂	การจุ่มเคลือบร่วมกัน	723	5.8-7.7; 1.4-2.0	Diaz, 1995
Pt(NH ₃) ₄ (NO ₃) ₂ และ Ru(NH ₃) ₆ Cl ₃	SiO ₂	การจุ่มเคลือบร่วมกัน	673	1.4-2.0	Alerasool, 1990
Pt(NO ₂) ₂ (NH ₃) ₂ และ Ru(NO)(NO ₃) _x	Carbon black	การจุ่มเคลือบร่วมกัน	723	1.9-3.5	Takasu, 2001
H ₂ PtCl ₆ และ Ru(C ₅ H ₇) ₂	SiO ₂	การจุ่มเคลือบทีละตัว	600	N/A	Miura, 1990
Pt(NH ₃) ₄ Cl ₃ และ Ru(NH ₃) ₆ Cl ₃	NaY	การแลกเปลี่ยนไอออน	723	N/A	Martins, 2001

การมีองค์ประกอบที่เป็นรูปแบบเดียวกัน มีช่วงของขนาดอนุภาคของสารองค์ประกอบแคบและมีการกระจายตัวของอนุภาคบนตัวรองรับสูง สามารถทำได้เมื่อใช้ตัวรองรับที่เป็นคาร์บอนชนิดต่าง ๆ

(เช่น คาร์บอนแบล็ก หรือ ฟูลเลอร์ริน) ซึ่งแสดงเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยระหว่าง 1.0 และ 1.5 นาโนเมตร. องค์ประกอบ Pt/Ru ของอนุภาคนาโนจะคล้ายกับขนาดของสารตั้งต้นที่ 1:5 และ 2:4 ตามลำดับ จากการหาเลขโคออดิเนชันของโลหะจากเทคนิค EXAFS เผยให้เห็นว่า Pt จะจับตัวบนผิวอนุภาคและอนุภาคนาโนขนาดเล็กระดับนาโนสามารถเกิดได้จากโลหะที่มาจากสารตั้งต้นมากกว่าหนึ่งโมเลกุล (Hills และคณะ, 1999; Nashner และคณะ, 1997; Nashner และคณะ, 1998).

ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Ru บนตัวรองรับจะมีอุณหภูมิรีดักชันด้วยไฮโดรเจน ในช่วง 473 และ 823 K มีอนุภาคเฉลี่ยประมาณ 1.4-7.7 nm แต่เมื่อเตรียมจากคลัสเตอร์จะมีอุณหภูมิการรีดักชันด้วยไฮโดรเจนประมาณ 673 K และ CO ถูกกำจัดออกไปที่อุณหภูมิ 473 K เพื่อเกิดเป็นอนุภาคของโลหะที่มีช่วงการกระจายตัวของขนาดที่แคบมากและมีค่าเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยต่ำ (Hills และคณะ, 1999; Nashner และคณะ, 1997; 1998) จากตารางที่ 2 แสดงชนิดของตัวรองรับที่ใช้สำหรับตัวเร่ง Pt-Ru ซึ่งมีหลายชนิด ได้แก่ คาร์บอน ซิลิกา และ ซีโอไลต์ แต่ไม่มีการใช้ตัวรองรับของ γ - Al_2O_3 และ MCM-41 ดังนั้นจึงน่าสนใจที่จะใช้ตัวรองรับเหล่านี้ในงานวิจัย งานวิจัยครั้งนี้เลือกอัตราส่วน Pt/Ru ที่แตกต่างกัน 3 ค่า คือ 1:1, 1:2, และ 4:5 บนตัวรองรับอนุภาคนาโน ซิลิกาอสัญฐาน และ MCM-41 เพื่อให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะสองชนิด Pt-Ru บนตัวรองรับดังกล่าว

5.4 การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Ru บนตัวรองรับ

การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับสามารถทำได้โดยใช้เทคนิคทางสเปกโทรสโกปีได้แก่ การใช้เทคนิคฟลูออเรสเซนซ์ของรังสีเอ็กซ์ (XRF) ในการวิเคราะห์ปริมาณของธาตุที่เป็นองค์ประกอบ เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) ใช้วิเคราะห์ความเป็นผลึกของตัวเร่งและการหาขนาดอนุภาค โดยใช้สูตรของ Scherrer สำหรับขนาดผลึกที่ต่ำกว่า 100 นาโนเมตร ซึ่งถ้าขนาดของอนุภาคต่ำกว่านี้ พิกจะกว้าง เนื่องจากการแทรกสอดกันของรังสีเอ็กซ์ที่ไม่สมบูรณ์ (Niemantsverdrict, 2000)

การรีดักชันของโลหะออกไซด์ภายใต้บรรยากาศของไฮโดรเจนสามารถหาได้โดยเทคนิค รีดักชันตามอุณหภูมิที่โปรแกรม (TPR) ผลของ TPR แสดงถึงอุณหภูมิที่ใช้ทำให้เกิดการรีดักชันที่สมบูรณ์และสามารถบ่งบอกว่าโลหะสองชนิดในตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะจะคงอยู่หรือไม่ ถ้าโลหะสองชนิดอย่างเช่น Pt และ Ru อยู่รวมกัน อุณหภูมิการรีดักชันของโลหะจะแตกต่างไปจากอุณหภูมิการรีดักชันของโลหะเดี่ยว สำหรับกรณีนี้จะให้ผลต่างของอุณหภูมิที่ต่ำลงเพราะไฮโดรเจนบน Pt ในอนุภาคเดียวกันสามารถเคลื่อนไปรีดิวซ์รูทีเนียมได้ ทำให้อุณหภูมิการรีดักชันของรูทีเนียมต่ำลง

เทคนิคการดูดซับไฮโดรเจนเป็นเทคนิคที่ใช้หาการกระจายตัวของโลหะบนตัวรองรับ ขนาดพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา หรือขนาดอนุภาค สามารถคำนวณได้จากการดูดซับไฮโดรเจนด้วยการประมาณ

พื้นผิวอนุภาคโลหะ เทคนิคนี้สามารถทดสอบหาความจุของไฮโดรเจนที่เกิดการดูดซับแบบชั้นเดียวของโลหะบนตัวรองรับ อัตราส่วนของการดูดซับจะแปรผันโดยตรงกับพื้นที่ผิวของตัวเร่ง ถ้าสมมติว่าในการดูดซับโมเลกุลของไฮโดรเจน จะมีการแตกตัวออกเป็นอะตอมไฮโดรเจน 2 อะตอม แต่ละตัวเกาะอยู่บนไซท์ของโลหะเพียง 1 ไซท์ เทคนิคการดูดซับก๊าซด้วยไฮโดรเจนหรือแก๊สอื่น ๆ สามารถใช้ได้กับโลหะหลายชนิดบนตัวรองรับรวมทั้งหมดเช่น Pt, Pd, Rh, Ru, Ir, Fe, Ni และ Co (Farrautao และ Bartholomew, 1997)

บทที่ 6

การเตรียมและการวิเคราะห์ลักษณะตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Ru บนตัวรองรับ

บทนี้เป็นส่วนที่สองของงานวิจัยซึ่งเป็นการเตรียมและวิเคราะห์ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมระหว่างแพลตตินัมและรูทีเนียม (Pt-Ru) บนตัวรองรับที่เป็นออกไซด์หลายชนิด จากสารประกอบของแพลตตินัมและรูทีเนียม โดยเทคนิคการเตรียมคือการจุ่มเคลือบ ส่วนการศึกษาสมบัติต่าง ๆ ของตัวเร่งปฏิกิริยาใช้เทคนิคหลายอย่าง เช่น สเปกโทรสโกปีฟลูออเรสเซนส์ของรังสีเอ็กซ์ (X-ray fluorescence spectroscopy ชื่อย่อคือ XRF) เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction spectroscopy ชื่อย่อคือ XRD) และการรีดักชันตามอุณหภูมิที่ถูกโปรแกรม (temperature-programmed reduction ชื่อย่อคือ TPR).

6.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวรองรับที่ใช้ในงานวิจัยส่วนนี้มี 4 ชนิดคือ ซิลิกอนไดออกไซด์ (SiO_2) ที่มีรูพรุนขนาดกลางมีชื่อเรียกว่า MCM-41 ซิลิกอนไดออกไซด์ที่เป็นซิลิกาอสัณฐาน (Amorphous silica) และอลูมิเนียมออกไซด์ (Al_2O_3)

ซิลิกอนไดออกไซด์ที่มีรูพรุนขนาดกลางมีชื่อเรียกว่า MCM-41 เตรียมจากวิธีการที่มีการรายงานไว้โดย Kumar และผู้ร่วมงาน. ในปี ค.ศ. 2001 และวิธีการของ Suriyakrai และคณะ. ในปี ค.ศ. 2002 ส่วนซิลิกาอสัณฐานเป็นตัวอย่างที่ได้มาจากญี่ปุ่น (JRC-SiO-6) และ Al_2O_3 ที่มีพื้นที่ผิว $150 \text{ m}^2/\text{g}$ ซื้อมาจากบริษัท Aldrich ตัวรองรับทั้งหมดจะถูกแคลไซน์ก่อนที่อุณหภูมิ 400°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง สำหรับซิลิกา เนื่องจากมีขนาดอนุภาคใหญ่ จึงต้องบดและร่อนให้มีขนาดระหว่าง 40 ถึง 60 ไมครอนก่อนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับที่ประกอบด้วยโลหะชนิดเดียว คือ Pt และ Ru และที่ประกอบด้วยโลหะผสม Pt-Ru เตรียมจากวิธีการจุ่มเคลือบโดยการหยดสารละลายของ $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ หรือ $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ไปบนตัวรองรับแต่ละชนิด โดยปริมาณโลหะที่ใช้มีค่า 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และแปรค่าอัตราส่วนของ Pt:Ru โดยโมล ให้เป็น 1:1 4:5 และ 1:2 อบให้แห้งแล้วแคลไซน์ในเตาอบแบบมuffle ที่อุณหภูมิ 400°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

6.2 การวิเคราะห์ลักษณะตัวเร่งปฏิกิริยา

ปริมาณโลหะของตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับแต่ละชนิดได้รับการตรวจสอบอีกครั้งด้วยเทคนิค XRF โดยใช้เครื่อง Shimadzu EDX-700 ในการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาประมาณ 40 มิลลิกรัม

จะถูกบดให้เป็นเนื้อเดียว แล้วอัดให้เป็นแผ่นบางด้วยความดัน 150-250 kg_f/cm² ก่อนนำไปเข้าเครื่องวิเคราะห์

การศึกษาการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) ใช้เครื่อง Rigaku RAD 1 VB เพื่อศึกษาความเป็นผลึกของโลหะและการประมาณขนาดของอนุภาคโลหะ

การวัดการกระจายตัวของโลหะทำได้โดยการศึกษาการดูดซับแก๊สไฮโดรเจน ณ อุณหภูมิห้องโดยใช้ 10% H₂ ในไนโตรเจน ในการศึกษาดังกล่าวใช้ตัวอย่างประมาณ 1 มิลลิกรัมใส่ลงในหลอดรูปตัวยูที่ทำได้ด้วยควอทซ์และต่อกับตัววัดที่วัดการนำความร้อนได้ (TCD detector) ตัวอย่างจะถูกรีดิวซ์ก่อนด้วยแก๊สไฮโดรเจนที่ 450°C เป็นเวลาหนึ่งชั่วโมง ก่อนที่จะไล่ไฮโดรเจนออกไปด้วยแก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิเดียวกัน แล้วปล่อยให้เย็นตัวลงมาที่อุณหภูมิห้อง ก่อนที่จะทำการวัดการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนด้วยการฉีด 10% H₂ ในไนโตรเจน

นอกจากนี้ยังมีการวิเคราะห์ลักษณะตัวอย่างด้วยการรีดิวซ์ตามอุณหภูมิที่กฎโปรแกรม โดยการใช้ 10% H₂ ในแก๊สอาร์กอน การทดลองนี้ใช้ตัวอย่างประมาณ 100 มิลลิกรัม ใส่ลงในหลอดรูปตัวยูที่ทำด้วยควอทซ์ ต่อกับตัววัด TCD ก่อนการรีดิวซ์ตัวอย่างจะถูกทำให้ร้อนที่อุณหภูมิ 250°C ในบรรยากาศของไนโตรเจน เป็นเวลา 30 นาที ก่อนที่จะลดอุณหภูมิลงเหลือ -70°C โดยน้ำแข็งแห้งไนเมธานอล แล้วจึงทำการรีดิวซ์ด้วย 10% H₂ ใน Ar จนถึง 500°C

บทที่ 7

ผลการทดลองและการอภิปรายผลการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Ru บนตัวรองรับ

7.1 การยืนยันปริมาณโลหะและการวัดการกระจายตัวของโลหะ

7.1.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเดี่ยว Pt และ Ru และตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม Pt-Ru บน Al_2O_3 ปริมาณโลหะของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt, Ru และ Pt-Ru บนตัวรองรับหลังจากการอบที่ 120°C และแคลไซน์ที่ 400°C ด้วยเทคนิค XRF แสดงไว้ในตารางที่ 7.1. ปริมาณโลหะมีค่าประมาณ 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาทุกตัว และค่าที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRF ไม่แตกต่างจากค่าที่คำนวณไว้ก่อนการจุ่มเคลือบ ซึ่งความสามารถในการควบคุมปริมาณโลหะถือว่าเป็นข้อดีอย่างหนึ่งของการเตรียมด้วยเทคนิคนี้

ตารางที่ 7.1 ปริมาณโลหะและการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt, Ru และ Pt-Ru สัดส่วนต่าง ๆ บนตัวรองรับอลูมินา

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อัตราส่วน โดยโมล Pt:Ru	Pt / wt%	Ru / wt%	อุณหภูมิที่ใช้ แคลไซน์ ($^\circ\text{C}$)	อัตราส่วน H/M	อัตราส่วน H/Pt
Ru/ Al_2O_3	0:1	-	0.99	400	0.008	-
Ru/ Al_2O_3	0:1	-	0.99	120	0.025	-
Pt-Ru/ Al_2O_3	1:2	0.60	0.66	400	0.316	0.982
Pt-Ru/ Al_2O_3	1:2	0.60	0.66	120	0.245	0.760
Pt-Ru/ Al_2O_3	4:5	0.56	0.33	400	0.546	1.161
Pt-Ru/ Al_2O_3	4:5	0.56	0.33	120	0.407	0.865
Pt-Ru/ Al_2O_3	1:1	0.69	0.33	400	0.419	0.812
Pt-Ru/ Al_2O_3	1:1	0.69	0.33	120	0.425	0.818
Pt/ Al_2O_3	1:0	1.12	-	400	0.771	0.771
Pt/ Al_2O_3	1:0	1.12	-	120	0.660	0.660

อัตราส่วนไฮโดรเจนต่อโลหะ (H/M) และไฮโดรเจนต่อโลหะแพลทินัม (H/Pt) คำนวณได้จากการวัดการดูดซับของแก๊สไฮโดรเจน จะเห็นว่าในตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเดียวนั้น แพลทินัมดูดซับ

ไฮโดรเจนได้ดีกว่ารูทีเนียม และตัวเร่งปฏิกิริยา Ru/Al₂O₃ ที่อบแห้งที่อุณหภูมิ 120°C ดูดซับไฮโดรเจนได้มากกว่าตัวอย่างที่แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400°C การเปลี่ยนแปลงดังกล่าวเป็นผลมาจากความร้อนซึ่งอาจทำให้มีการเปลี่ยนแปลงอันตรกิริยาระหว่างโลหะ Ru และตัวรองรับอลูมินา การดูดซับที่น้อยลงอาจเนื่องมาจากการที่อนุภาคเล็ก ๆ ของโลหะเคลื่อนมารวมตัวกันเป็นอนุภาคที่ใหญ่ขึ้น ทำให้พื้นที่ผิวของการดูดซับน้อยลง การที่อนุภาคโลหะสามารถเคลื่อนที่มารวมกันได้ง่ายแสดงว่าแรงดึงดูดระหว่างโลหะกับตัวรองรับมีค่าน้อย อีกกรณีหนึ่งที่เป็นไปได้คือการแทรกตัวของรูทีเนียมเข้าไปในตัวรองรับอลูมินาทำให้ไม่มีโอกาสสัมผัสกับแก๊สไฮโดรเจนได้

ในทางตรงกันข้าม ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนอลูมินาที่แคลไซน์ที่ 400°C มีค่าการดูดซับไฮโดรเจนสูงกว่าตัวอย่างที่อบที่ 120°C จะเห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมไม่มีการรวมตัวกันเป็นก้อนที่ใหญ่ขึ้นหลังจากได้รับพลังงานความร้อนในช่วงดังกล่าว อีกทั้งสามารถดูดซับไฮโดรเจนได้มากขึ้น แสดงว่าไม่มีการแทรกตัวของแพลทินัมลงไปในตัวรองรับ

การดูดซับของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม Pt-Ru บนตัวรองรับมีค่ามากกว่าการดูดซับไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยา Ru/Al₂O₃ แต่ต่ำกว่าการดูดซับของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/Al₂O₃ แสดงให้เห็นว่าการดูดซับส่วนใหญ่เกิดบนแพลทินัม แนวโน้มการดูดซับไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Ru ที่มีอัตราส่วนโมล Pt:Ru 1:2 และ 4:5 จะตรงกันข้ามกับการดูดซับของ Ru/Al₂O₃ กล่าวคือการดูดซับของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกแคลไซน์ที่ 400°C มีค่าสูงกว่าตัวอย่างที่อบที่ 120°C ซึ่งเป็นแนวโน้มที่คล้ายกับแพลทินัมแม้ว่าจะมีอัตราส่วนโมลของรูทีเนียมมากกว่า ทั้งนี้อาจเป็นเพราะแพลทินัมเป็นโลหะที่อยู่ด้านนอกของอนุภาคโลหะผสมและทำหน้าที่ดูดซับไฮโดรเจน

เมื่ออัตราส่วนโมลของ Pt:Ru เป็น 1:1 การดูดซับไฮโดรเจนของตัวอย่างที่อบที่อุณหภูมิ 120°C มีค่าสูงกว่าตัวอย่างที่แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400°C เล็กน้อย ทั้งนี้อาจเป็นเพราะโลหะทั้งสองชนิดแยกออกจากกันขึ้นเมื่อได้รับความร้อน กลายเป็นอนุภาคแพลทินัม และอนุภาครูทีเนียมที่แยกกันอยู่ ทำให้พื้นที่ผิวของแพลทินัมที่ทำหน้าที่เป็นตัวดูดซับไฮโดรเจนลดลง การดูดซับจึงลดลงด้วย

7.1.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเดี่ยว Pt และ Ru และตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม Pt-Ru บนซิลิกา

อสังฐาน MCM-41

ตารางที่ 7.2 แสดงปริมาณโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้รับการยืนยันจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRF และการดูดซับไฮโดรเจนและการกระจายตัวของโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเดี่ยวและโลหะผสมบนตัวรองรับซิลิกาอสังฐาน และ MCM-41 เนื่องจาก MCM-41 เป็นรูปแบบหนึ่งของซิลิกา การดูดซับไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยาบน MCM-41 จึงคล้ายคลึงกับตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับที่เป็นซิลิกาที่เป็นอสังฐาน

จากการวิเคราะห์ปริมาณโลหะในตัวอย่างทุกตัวด้วยเทคนิค XRF พบว่ามีค่าไม่แตกต่างจากค่าที่คำนวณไว้ก่อนการจุ่มเคลือบมากนัก ซึ่งเป็นการยืนยันข้อดีของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคู่เทคนิคการจุ่มเคลือบ

ตารางที่ 7.2 ปริมาณโลหะและการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt, Ru และ Pt-Ru สัดส่วนต่าง ๆ บนตัวรองรับซิลิกาอสัณฐาน MCM-41

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อัตราส่วน โดยโมล Pt:Ru	Pt / wt%	Ru / wt%	อุณหภูมิที่ ใช้แคลไซน์ (°C)	อัตราส่วน H/M	อัตราส่วน H/Pt
Ru/ SiO ₂	0:1	-	0.93	400	0.030	-
Ru/ SiO ₂	0:1	-	0.93	120	0.018	-
Pt-Ru/ SiO ₂	1:2	0.47	0.55	400	0.139	0.452
Pt-Ru/ SiO ₂	1:2	0.42	0.39	120	0.182	0.509
Pt-Ru/ SiO ₂	4:5	0.49	0.30	400	0.120	0.261
Pt-Ru/ SiO ₂	4:5	0.49	0.30	120	0.294	0.641
Pt-Ru/ SiO ₂	1:1	0.49	0.23	400	0.081	0.154
Pt-Ru/ SiO ₂	1:1	0.49	0.23	120	0.323	0.618
Pt/ SiO ₂	1:0	0.94	-	400	0.418	0.418
Pt/ SiO ₂	1:0	1.04	-	120	0.480	0.480
Ru/MCM-41	0:1	-	0.94	400	0.000	-
Pt-Ru/MCM-41	1:2	0.55	0.56	400	0.111	0.325
Pt-Ru/MCM-41	4:5	0.61	0.43	400	0.122	0.287
Pt-Ru/MCM-41	1:1	0.64	0.35	400	0.221	0.452
Pt-Ru/MCM-41	1:1	0.64	0.35	120	0.340	0.714
Pt/MCM-41	1:0	1.10	-	400	0.463	0.463
Pt/MCM-41	1:0	1.10	-	120	0.540	0.540

แนวโน้มการดูดซับไฮโดรเจนของตัวอย่างที่เป็นโลหะเดี่ยวไม่แตกต่างจากตัวอย่างบนอลูมินา กล่าวคือ การดูดซับไฮโดรเจนของรูทีเนียมมีค่าน้อยกว่าการดูดซับของแพลทินัม และการดูดซับ

ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมมีค่าอยู่ระหว่างการดูดซับของตัวเร่งปฏิกิริयरูทีเนียมและแพลทินัม อย่างไรก็ตามจะเห็นว่า การดูดซับไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนซัลฟิดิกแอตทิวชัน และ MCM-41 ที่อบที่อุณหภูมิ 120°C มีค่ามากกว่าตัวอย่างที่แคลไซน์ที่ 400°C แสดงว่าอนุภาคเล็ก ๆ ของแพลทินัมที่อยู่บนซัลฟิดิกแอตทิวชันมารวมตัวเป็นอนุภาคที่ใหญ่ขึ้น แสดงว่าแรงดึงดูดระหว่างโลหะและตัวรองรับมีค่าไม่มากนัก น้อยกว่าเมื่อเทียบกับตัวรองรับอลูมินา

จากตารางที่ 7.1 และ 7.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเดี่ยวแพลทินัมมีการกระจายตัวสูงที่สุดเมื่ออยู่บนตัวรองรับอลูมินา หลังจากการแคลไซน์ที่ 400°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ในทำนองเดียวกัน ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม Pt-Ru บนตัวรองรับอลูมินาก็มีการกระจายตัวที่ดีกว่าตัวรองรับโลหะผสมบนตัวรองรับอื่น ๆ การกระจายตัวของรูทีเนียมบนตัวรองรับทุกชนิดที่คำนวณจากการดูดซับไฮโดรเจน มีค่าต่ำมากเมื่อเทียบกับแพลทินัม ทั้งนี้เนื่องจากการทดลองการใช้ไฮโดรเจนเป็นแก๊สตัวพาของไฮโดรเจน รูทีเนียมสามารถดูดซับไฮโดรเจนได้ก็จะทำให้ไม่สามารถดูดซับไฮโดรเจนได้มากนัก นอกจากนี้การใช้เกลือคลอไรด์ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา อาจทำให้มีคลอไรด์ตกค้างบนผิวหน้าของรูทีเนียมและป้องกันการดูดซับไฮโดรเจน

จากข้อมูลการดูดซับไฮโดรเจนจะเห็นว่าไซต์ที่ทำหน้าที่ดูดซับไฮโดรเจนสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม Pt-Ru คือแพลทินัม การกระจายตัวของโลหะผสมเป็นการสะท้อนให้เห็นการกระจายตัวของแพลทินัม การที่มีรูทีเนียมอยู่ด้วยจะทำให้ประสิทธิภาพการดูดซับไฮโดรเจนน้อยลง ซึ่งอาจมีผลต่อสมบัติการเร่งปฏิกิริยา ขนาดของอนุภาคโลหะ (d) ในตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเดี่ยวสามารถคำนวณได้อย่างคร่าว ๆ จากการกระจายของโลหะ (ค่า D หรือ H/M) โดยคำนวณได้จากสมการต่อไปนี้

$$\text{สำหรับแพลทินัม} \quad d(\text{nm}) = 116/D(\%)$$

$$\text{สำหรับรูทีเนียม} \quad d(\text{nm}) = 134/D(\%)$$

ผลของการคำนวณแสดงไว้ใน ตารางที่ 7.3 จะเห็นว่ารูทีเนียมบนตัวรองรับทุกชนิดมีขนาดอนุภาคใหญ่กว่า 44 nm ในขณะที่แพลทินัมบนอลูมินามีขนาดอนุภาคเล็กอยู่ในช่วง 1.5-1.8 nm แพลทินัมบนซัลฟิดิกแอตทิวชันมีขนาดอนุภาคอยู่ในช่วง 2.1 - 2.8 nm ซึ่งจะเห็นว่า การกระจายตัวที่ดีทำให้มีขนาดอนุภาคที่เล็กและมีพื้นที่ผิวที่สูง

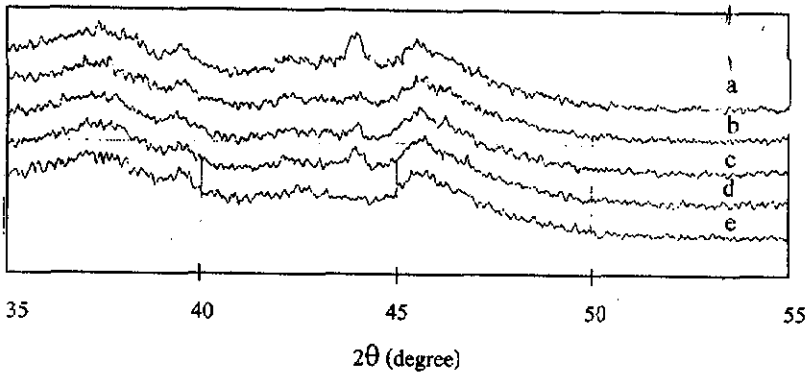
ตารางที่ 7.3 ขนาดอนุภาคของแพลทินัมและรูทีเนียมที่คำนวณได้จากการกระจายตัวของโลหะ

ตัวเร่งปฏิกิริยา	Pt/wt%	Ru/wt%	อุณหภูมิแคลไซน์ (°C)	ขนาดอนุภาค (nm)
Ru/Al ₂ O ₃	-	0.99	400	156.9
Ru/Al ₂ O ₃	-	0.99	120	53.0
Pt/Al ₂ O ₃	1.12	-	400	1.5
Pt/Al ₂ O ₃	1.12	-	120	1.8
Ru/SiO ₂	-	0.93	400	44.5
Ru/SiO ₂	-	0.93	120	75.9
Pt/SiO ₂	0.94	-	400	2.8
Pt/SiO ₂	1.04	-	120	2.4
Ru/MCM-41	-	0.94	400	-
Pt/MCM-41	1.10	-	400	2.5
Pt/MCM-41	1.10	-	120	2.1

7.2 การวิเคราะห์ความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Ru บนตัวรองรับด้วยเทคนิค XRD

7.2.1 การวิเคราะห์ความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Ru/Al₂O₃ ด้วยเทคนิค XRD

รูปที่ 7.1 แสดงสเปกตรัม XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับอลูมินาหลังจากการรีดิวซ์ด้วยแก๊สไฮโดรเจนในช่วง 35 – 55 องศา เปรียบเทียบกับสเปกตรัมของตัวรองรับอลูมินาบริสุทธิ์หลังการรีดิวซ์แล้วรูทีเนียมแสดงพีค 2θ ที่ตำแหน่ง 44.0 องศา การที่สังเกตเห็นพีคได้อย่างชัดเจน แสดงให้เห็นว่าอนุภาคของรูทีเนียมมีขนาดใหญ่ ส่วนแพลทินัมนั้น ไม่สามารถสังเกตพีคได้เนื่องจากมีขนาดอนุภาคเล็กและมีการกระจายตัว ซึ่งข้อมูลนี้สอดคล้องกับข้อมูลต่าง ๆ ที่ได้จากการดูดซับไฮโดรเจน สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม จะสังเกตเห็นเพียงพีคของรูทีเนียม แต่ไม่สามารถมองเห็นพีคของแพลทินัมได้ แสดงว่าขนาดอนุภาकरูทีเนียมมีขนาดใหญ่ ส่วนขนาดอนุภาคของแพลทินัมมีขนาดเล็กและมีการกระจายตัวที่ดี นอกจากนี้พีคของรูทีเนียมที่ 44.0 องศาไม่มีการเลื่อนตำแหน่ง ทำให้ได้ข้อสรุปว่าไม่มีการเกิดเป็นอัลลอย Pt-Ru ในตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมนี้

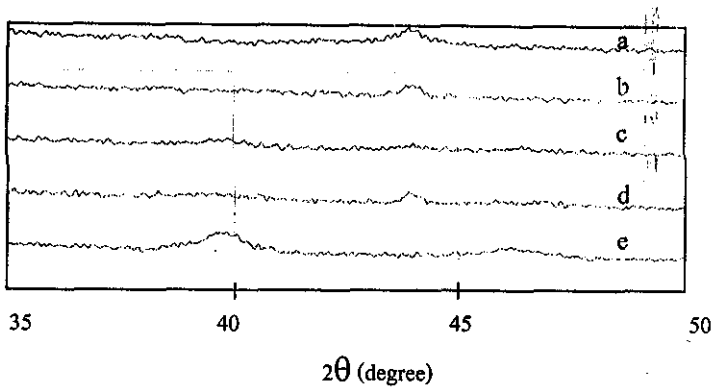


รูปที่ 7.1 สเปกตรัม XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับบนอลูมินาหลังจากการรีดิวซ์ด้วยไฮโดรเจน (a) Ru/Al₂O₃, (b) Pt-Ru/Al₂O₃; 1:2 Pt/Ru, (c) Pt-Ru/Al₂O₃; 4:5 Pt/Ru, (d) Pt-Ru/Al₂O₃; 1:1 Pt/Ru, และ (e) Pt/Al₂O₃

7.2.2 การวิเคราะห์ความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/Ru/SiO₂ ด้วยเทคนิค XRD

สเปกตรัม XRD ของซิลิกาอสัญฐานจะมีเพียงพีกที่กว้างที่ประมาณ 22 องศา ซึ่งไม่ได้นำมาเสนอในที่นี้ แต่จะนำเสนอเพียงสเปกตรัมที่อยู่ในช่วงของโลหะเท่านั้น โดยสเปกตรัมของตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับซิลิกาอสัญฐาน ในช่วง 2θ 35-50 องศา แสดงไว้ในรูปที่ 7.2. หลังจากการรีดิวซ์ด้วยไฮโดรเจนแล้ว รูทีเนียมแสดงพีก 2θ ที่ 44.0 องศา เหมือนกับตัวรองรับอลูมินา ในขณะที่แพลทินัมแสดงพีกที่ 39.5 และ 46.0 องศา แสดงว่าขนาดของแพลทินัมบนซิลิกามีขนาดใหญ่กว่าบนอลูมินา ขนาดอนุภาคของแพลทินัมและรูทีเนียมบนซิลิกามีค่าประมาณ 7.7-7.9 nm และ 45 nm ตามลำดับ สเปกตรัมของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Ru/SiO₂ ที่มีอัตราส่วนโดยโมลของโลหะเท่ากับ 1:2 แสดงพีกเพียงพีกเดียวซึ่งเป็นของรูทีเนียม ในขณะที่ อัตราส่วน 4:5 ปรากฏพีกเล็ก ๆ ทั้งของแพลทินัมและรูทีเนียม และ อัตราส่วน 1:1 แสดงเพียงพีกของรูทีเนียม และพีกที่กว้างมากของแพลทินัมที่ 39.5 องศา

เมื่อเปรียบเทียบกับผลจากตารางที่ 7.2 และ ตารางที่ 7.1 การกระจายตัวของโลหะบนตัวรองรับซิลิกามีค่าต่ำกว่าการกระจายตัวบนตัวรองรับอลูมินา เนื่องจากอันตรกิริยาระหว่างโลหะกับตัวรองรับที่ต่ำกว่า ขนาดอนุภาคของแพลทินัมไม่เปลี่ยนแปลงมากนักหลังจากการแคลไซน์ โดยมีค่า 2.4 และ 2.8 nm สำหรับตัวเร่งที่อบที่ 120°C และที่แคลไซน์ที่ 400°C

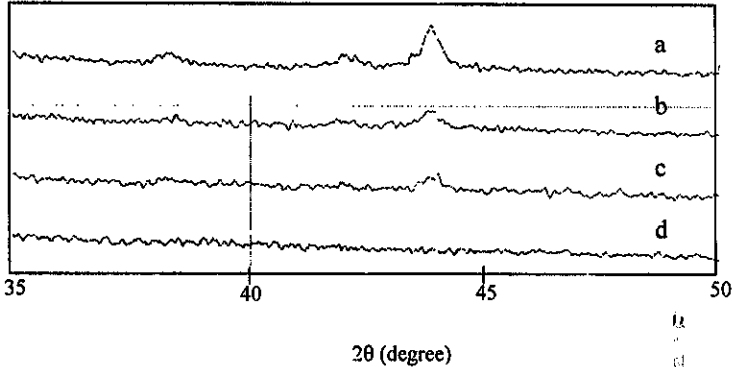


รูปที่ 7.2 สเปกตรัม XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับซิลิกาอสัณฐานหลังจากการรีดิวซ์ด้วยไฮโดรเจน (a) Ru/SiO₂, (b) Pt-Ru/SiO₂; 1:2 Pt/Ru, (c) Pt-Ru/SiO₂; 4:5 Pt/Ru, (d) Pt-Ru/SiO₂; 1:1 Pt/Ru และ (e) Pt/SiO₂

7.2.3 การวิเคราะห์ความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา PtRu/MCM-41 ด้วยเทคนิค XRD

สเปกตรัม XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับ MCM-41 แสดงไว้ใน รูปที่ 7.3 เนื่องจากฟลักซ์ของตัวรองรับ MCM-41 มีค่ามุม 2θ อยู่ระหว่าง 1 และ 8 องศา จึงไม่มีการซ้อนทับกับฟลักซ์ของโลหะ เนื่องจาก MCM-41 เป็นรูปหนึ่งของซิลิกา ดังนั้นอันตรกิริยาระหว่างโลหะกับตัวรองรับน่าจะเหมือนกับในกรณีของซิลิกาอสัณฐาน อย่างไรก็ตาม หลังจากการรีดิวซ์ด้วยไฮโดรเจนแล้วรูทีเนียมบน MCM-41 แสดงฟลักซ์ 2θ ที่ตำแหน่ง 38.3, 42.1 และ 44 องศา ซึ่งจะเห็นว่าแตกต่างจากฟลักซ์ของซิลิกาอสัณฐาน แสดงว่าอันตรกิริยาน่าจะต่างกันด้วย ดังนั้นจึงไม่น่าแปลกใจเลยว่าการกระจายตัวของแพลทินัมบนซิลิกาอสัณฐานและบน MCM-41 มีความแตกต่างในรายละเอียด ซึ่งความแตกต่างของรูปแบบของแพลทินัมนั้น อาจทดสอบได้ด้วยเทคนิคอื่น คือ การศึกษาการรีดิวซ์ด้วยไฮโดรเจน หรืออาจใช้เครื่องมือขั้นสูง เช่น การเกิดโฟโตอิเล็กตรอนจากรังสีเอ็กซ์ (X-ray photoelectron spectroscopy ชื่อย่อคือ XPS) แต่เนื่องจากยังไม่มีเครื่องมือดังกล่าว และ ไม่ได้อยู่ในแผนการวิจัยจึงไม่ได้ทำการศึกษา

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโลหะเดี่ยวแพลทินัมบน MCM-41 นั้น ไม่สามารถสังเกตเห็นฟลักซ์ของแพลทินัมได้ แสดงว่าการกระจายตัวของแพลทินัมบน MCM-41 สึกว่าการกระจายตัวบนซิลิกาอสัณฐาน สำหรับตัวอย่างที่เป็นโลหะผสม มีเพียงฟลักซ์ของรูทีเนียมเท่านั้นที่ปรากฏ



รูปที่ 7.3 สเปกตรัม XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับ MCM-41 หลังจากการรีดิวซ์ด้วยไฮโดรเจน (a) Ru/MCM-41, (b) Pt-Ru/MCM-41; 1:2 Pt/Ru, (c) Pt-Ru/MCM-41; 1:1 Pt/Ru และ (d) Pt/MCM-41

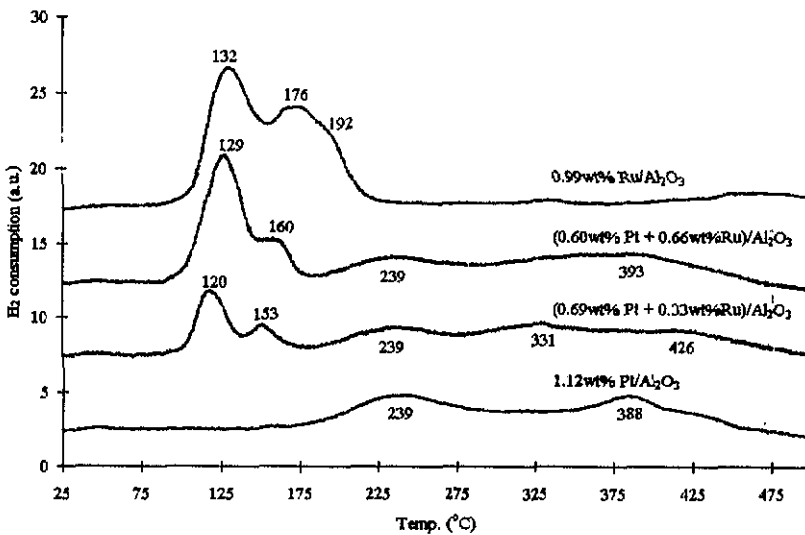
จาก ตารางที่ 7.2 การกระจายตัวและขนาดของอนุภาคของโลหะรูทีเนียมบนตัวรองรับ MCM-41 ไม่แตกต่างจากบนตัวรองรับซิลิกาสูงฐานมากนัก การกระจายตัวของ Ru/MCM-41 มีค่าเป็นศูนย์เนื่องจากไม่สามารถวัดการดูดซับไฮโดรเจนได้ ส่วนการกระจายตัวของแพลทินัมในตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเดี่ยวและโลหะผสมบนตัวรองรับ MCM-41 มีค่าประมาณ 0.46 และขนาดอนุภาคประมาณ 2.5 nm ความแตกต่างเพียงเล็กน้อยอาจเกิดจากความแตกต่างของรูปแบบซิลิกาทำให้มีอันตรกิริยาระหว่างตัวรองรับกับโลหะต่างกัน

7.3 การวิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Ru ด้วยเทคนิค TPR

7.3.1 การวิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา PtRu/Al₂O₃ ด้วยเทคนิค TPR

ผลของการศึกษาสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับอลูมินาด้วยเทคนิครีดักชันตามอุณหภูมิที่โปรแกรม (temperature programmed reduction ชื่อย่อคือ TPR) แสดงไว้ในรูปที่ 7.4 สำหรับรูทีเนียม มีพีคการรีดักชันที่กว้างอย่างน้อย 3 พีค ที่อุณหภูมิ 132, 176 และ 192°C ซึ่งแสดงว่ารูทีเนียมออกไซด์ในตัวเร่งปฏิกิริยามีรูปแบบที่ต่างกันอย่างน้อย 3 รูปแบบ ลักษณะของพีคที่กว้างเช่นนี้แสดงถึงขนาดของอนุภาคออกไซด์ที่ใหญ่ พื้นที่ใต้พีคสัมพันธ์กับปริมาณไฮโดรเจนที่ใช้ในการรีดิวซ์ออกไซด์ ในตัวอย่าง 1%Ru/Al₂O₃ พีครีดักชันพีคแรกสูงที่สุด มีลักษณะสมมาตรและกว้าง การที่พีคมีลักษณะสมมาตรแสดงว่าเป็นรูทีเนียมออกไซด์ที่มีเลขออกซิเดชันเดียว ส่วนลักษณะกว้างแสดงถึงการกระจายตัวของขนาดอนุภาคที่มีช่วงกว้าง ส่วนพีคที่สองและพีคที่สามอยู่ติดกันและมีความกว้าง การเกิดรีดักชันที่อุณหภูมิสูงขึ้นและแสดงว่าเป็นเลขออกซิเดชันที่มีความเสถียรมากกว่า

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม Pt-Ru/ Al_2O_3 มีปริมาณรูธีนีเยมน้อยกว่าปริมาณรูธีนีเยมในตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเดี่ยวทำให้มีปริมาณการใช้ไฮโดรเจนน้อยกว่า อุณหภูมิเริ่มต้นในการรีดิวซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม Pt-Ru ที่มีอัตราส่วนโมลเป็น 1:2 และ 1:1 จะใกล้เคียงกับในตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีเพียงรูธีนีเยม โดยอุณหภูมิของการเกิดรีดักชันของรูธีนีเยม คือ 129 และ 160°C สำหรับอัตราส่วน 1:2 และ 120 และ 153°C สำหรับอัตราส่วน 1:1 ตามลำดับ อย่างไรก็ตามอุณหภูมิของการเกิดการรีดักชันของรูธีนีเยมในตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม ต่ำลงเล็กน้อย เนื่องจากปริมาณรูธีนีเยมน้อยลง จึงมีขนาดอนุภาคที่เล็กลง และเกิดรีดักชันสมบูรณ์ที่อุณหภูมิต่ำลง



รูปที่ 7.4 ลักษณะการเกิดรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt, Ru และ Pt-Ru บนตัวรองรับอลูมินา

นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยา 1.1%Pt/ Al_2O_3 มีผลของการรีดักชันที่อุณหภูมิ 239 และ 388°C ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่สูงกว่าการเกิดรีดักชันของรูธีนีเยม โดยการรีดักชันจะเริ่มที่อุณหภูมิประมาณ 180°C การที่มีผลของการรีดักชัน 2 พิคแสดงว่ามีการเกิดแพลทินัมออกไซด์สองแบบ พิคแรกน่าจะเป็นของอนุภาคออกไซด์ที่ไม่อยู่ติดกับตัวรองรับอลูมินา กว้างคือเป็นส่วนบนของอนุภาค ส่วนพิคที่สองน่าจะเกิดจากแพลทินัมออกไซด์ส่วนที่อยู่ติดกับอลูมินาซึ่งไฮโดรเจนเข้าถึง ได้ยากกว่า พิคที่กว้างเนื่องจากช่วงของอนุภาคมีขนาดใหญ่ ซึ่งถือเป็นข้อเสียของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบจุ่มเคลือบคือไม่สามารถควบคุมขนาดของอนุภาคได้.

เมื่อผสมแพลทินัมกับรูทีเนียมในตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Ru/Al₂O₃ พิกการเกิดรีดักชันของรูทีเนียมไม่เปลี่ยนแปลงไปและพิกการเกิดรีดักชันของแพลทินัมจะไม่เลื่อนไปที่อุณหภูมิต่ำ ปรากฏการณ์นี้แสดงว่าแพลทินัมและรูทีเนียมเป็นอิสระต่อกันบนตัวรองรับอลูมินา กล่าวคือไม่เกิดเป็นโลหะผสม ทำให้ได้ข้อสรุปอีกข้อจากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา PtRu/Al₂O₃ จากโลหะผสมของเกลือ โดยการจุ่มเกลือว่าไม่สามารถทำให้เกิดโลหะผสมแพลทินัมและรูทีเนียมได้

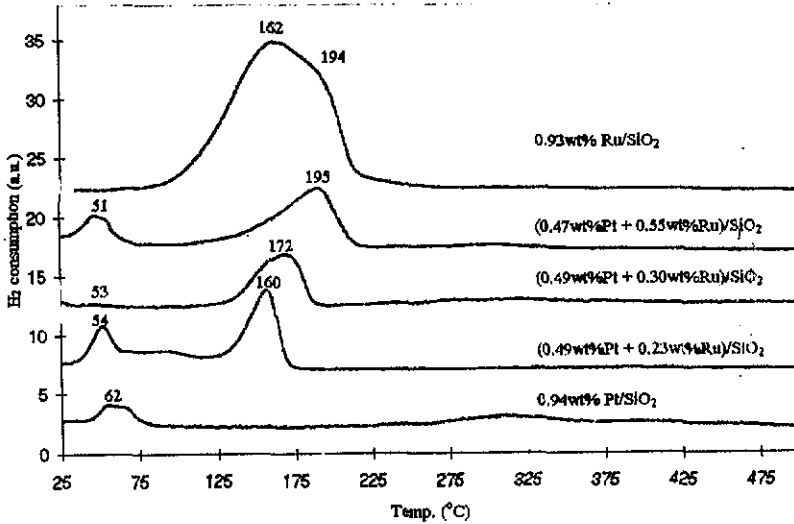
7.3.2 การวิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Ru/SiO₂ ด้วยเทคนิค TPR

รูปแบบการเกิดรีดักชันของของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเดี่ยวและโลหะผสมบนตัวรองรับซิลิกาอสัญฐาน ด้วยกาทรทดลองที่สภาวะเดียวกัน แสดงไว้ดังรูปที่ 7.5 การเกิดรีดักชันของรูทีเนียมให้พิกที่กว้างและซ้อนทับกัน มีค่าสูงสุดที่อุณหภูมิประมาณ 162 และ 194°C แสดงว่ามีรูทีเนียมออกไซด์อย่างน้อย 2 แบบ และรูทีเนียมมีอนุภาคขนาดใหญ่ สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเดี่ยวแพลทินัมนั้นไม่สามารถสังเกตเห็นการเกิดรีดักชันได้ ทั้งนี้เนื่องจากออกไซด์ของแพลทินัมจะถูกรีดิวซ์ที่อุณหภูมิต่ำกว่าที่สภาวะทำการทดลอง เป็นที่ทราบกันดีว่า อันตรกิริยาระหว่าง PtO₂ กับซิลิกามีค่าน้อยและสามารถรีดิวซ์ได้ง่าย

เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเดี่ยว 1 Wt%Ru มีปริมาณรูทีเนียมสูงกว่าในตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม Pt-Ru อุณหภูมิของการเกิดรีดักชันของรูทีเนียมในตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเดี่ยวจะสูงกว่าของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Ru ที่มีอัตราส่วนโมลเป็น 1:2, 4:5, และ 1:1 จะแสดงพิกของการเกิดรีดักชันของรูทีเนียมเพียงพิกเดียวที่อุณหภูมิ 195, 172 และ 160°C ตามลำดับ จะเห็นว่าเมื่อปริมาณรูทีเนียมในตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงพิกการเกิดรีดักชันของรูทีเนียมจะขยับไปที่อุณหภูมิต่ำลง แสดงถึงความเป็นไปได้ว่ามีรูทีเนียมออกไซด์เพียงรูปแบบเดียวในระบบตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม โดยการรีดิวซ์รูทีเนียมออกไซด์จะง่ายขึ้นเมื่อมีปริมาณโลหะน้อยลง

เมื่อนำลักษณะการเกิดรีดักชันของแพลทินัมบนซิลิกาอสัญฐานไปเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาดัรรองรับชนิดอื่น จะเห็นความแตกต่างกล่าวคือแพลทินัมบนซิลิกาแสดงพิกการรีดักชันที่ 49°C ซึ่งจะต่ำกว่ารูทีเนียม เมื่อผสมแพลทินัมกับรูทีเนียมในตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม การเริ่มเกิดรีดักชันของรูทีเนียมจะเลื่อนไปอุณหภูมิที่สูงขึ้นเล็กน้อย ส่วนการเกิดรีดักชันของแพลทินัมจะเลื่อนไปที่อุณหภูมิต่ำลง

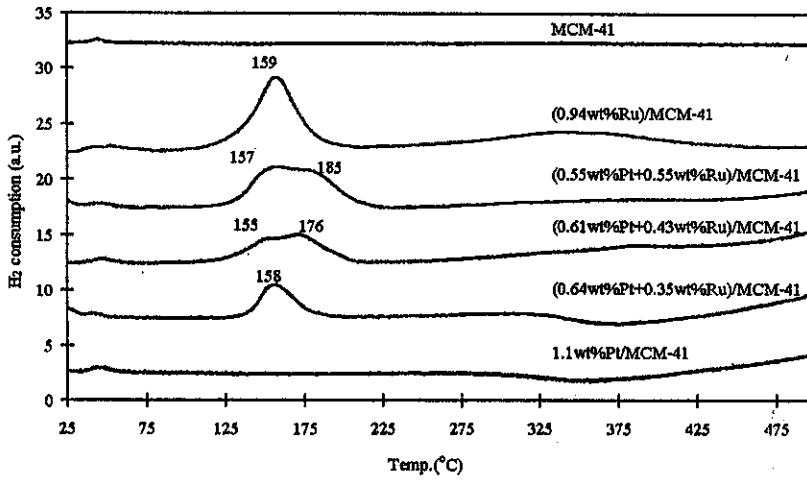
จากผลการทดลองที่ได้นี้สามารถสรุปได้ว่าออกไซด์ของแพลทินัมบนตัวรองรับซิลิกา จะถูกรีดิวซ์ได้ง่ายกว่ารูทีเนียมบนตัวรองรับซิลิกา ซึ่งจะหมายความว่ามีความแข็งแรงกระทำภายในต่อกันอย่างอ่อนๆ ระหว่าง แพลทินัมและซิลิกา



รูปที่ 7.5 ลักษณะการเกิดรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt, Ru และ Pt-Ru บนตัวรองรับซิลิกาอสัณฐาน

7.3.3 การวิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา PtRu/MCM-41 ด้วยเทคนิค TPR

รูปแบบการเกิดรีดักชันของของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเดี่ยวและโลหะผสมบนตัวรองรับ 1CM-41 แสดงไว้ในรูปที่ 7.6 รูธเนียมจะมีพีคอยู่ 2 ตำแหน่งคือที่ 159°C และพีคที่กว้างมากที่สุดที่ 356°C : ซึ่งพีคที่สองน่าจะเป็นพีคที่เกิดจากการรีดิวซ์ตัวรองรับ ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมที่มีอัตราส่วนโดยมวลของ Pt-Ru เท่ากับ 1:2 และ 4:5 แสดงพีคการรีดักชันของรูธเนียมที่ซ้อนกันอยู่ 2 พีคคือที่ 157°C และ 186°C สำหรับ 1:2 และ 155°C และ 176°C สำหรับ 4:5 ตามลำดับ แสดงว่ามีรูธเนียมออกไซด์อย่างน้อย 2 ชนิด ในตัวอย่างดังกล่าว อย่างไรก็ตามมีเพียงตัวอย่างที่มีสัดส่วน โมลเป็น 1:1 เท่านั้นที่มีพีคการรีดักชันเพียงพีคเดียวที่ 158°C ส่วนการเกิดรีดักชันของแพลทินัมน่าจะเกิดที่อุณหภูมิประมาณ 0°C ซึ่งสังเกตได้ยาก



รูปที่ 7.6 ลักษณะการเกิดรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt, Ru และ Pt-Ru บนตัวรองรับ MCM-41

บทที่ 8

สรุป

8.1 สรุปเกี่ยวกับตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Al₂O₃

1. โครงสร้างของคลัสเตอร์ $[N(CH_3)_2]_2[Ni_6(CO)_{12}]$ สามารถยืนยันได้โดยใช้เทคนิค FTIR ซึ่งแสดงให้เห็นว่าคลัสเตอร์มีเสถียรภาพดี กล่าวคือไม่เกิดการสลายตัวด้วยตัวเองไว้ในบรรยากาศของแก๊สไนโตรเจน
2. ผลจากเทคนิค XRD แสดงให้เห็นว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งจากคลัสเตอร์และจากเกลือโดยวิธีการจุ่มเคลือบมีการกระจายตัวของโลหะดีบนตัวรองรับอลูมินา แต่เมื่อมีปริมาณโลหะมากขึ้น ตั้งแต่ 15 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จะเริ่มสังเกตเห็นของ โลหะได้
3. การสังเกตผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งจากเกลือและคลัสเตอร์ด้วยเทคนิค SEM ไม่สามารถบอกความแตกต่างได้ เนื่องจากอนุภาคของโลหะมีขนาดเล็กเกินไปสำหรับกำลังขยายที่ใช้
4. พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากคลัสเตอร์ไม่แตกต่างจากพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากเกลือของโลหะ โดยพื้นที่ผิวจะลดลงเมื่อปริมาณโลหะที่ใช้มีค่ามากขึ้น
5. การศึกษาการรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา 30wt% of Ni/Al₂O₃ ด้วยไฮโดรเจน พบว่า ตัวเร่งที่เตรียมจากคลัสเตอร์ มีอุณหภูมิการรีดิวซ์ที่ต่ำกว่าตัวเร่งที่เตรียมจากเกลือ ประมาณ 10°C แต่ไม่สามารถบอกความแตกต่างในกรณีที่มีปริมาณโลหะต่ำ
6. เมื่อมีปริมาณ โลหะหนักเกิดสูงสามารถเกิดนิกเกิลออกไซด์ได้ง่ายขึ้น ซึ่งสารดังกล่าวมีเสถียรภาพสูงและรีดิวซ์ได้ยาก

8.2 สรุปเกี่ยวกับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม Pt-Ru บนตัวรองรับ

1. แพลทินัมกระจายตัวบนอลูมินาได้ดีกว่าบนตัวรองรับที่เป็นซิลิกาอสัญฐาน MCM-41
2. รูธเรเนียมมีการดูดซับ ไฮโดรเจนต่ำเมื่อเทียบกับแพลทินัม และการดูดซับไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะผสมมีค่าระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเดี่ยวรูธเรเนียมและแพลทินัม
3. แพลทินัมมีแรงดึงดูดกับอลูมินามากกว่ากับซิลิกาอสัญฐานและ MCM-41 ให้โอกาสน้อยกว่าที่จะเกิดการรวมตัวเป็นก้อนโลหะที่ใหญ่ขึ้น
4. พิศการรีดิวซ์ของรูธเรเนียมไม่ขึ้นกับชนิดของตัวรองรับ แต่ในกรณีของแพลทินัมจะขึ้นกับตัวรองรับ

บรรณานุกรม

A. บรรณานุกรมสำหรับส่วนที่ 1

1. Adams, R. D., Cotton, F. A. **Catalysis by Di- and Polynuclear Metal Cluster Complexes.** Canada: Wiley-VCH Inc, 1998.; 1-5: 95-97.
2. Ichikawa, M. **Metal Cluster Compound as Molecular for Tailored Metal Catalyst in Advanced Catalysis** 1992; 38: 283.
3. Guillermo, G-M. **Cluster Chemistry.** Germany: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1993; Chapter 2, p.54-61.
4. Cotton, A. F., Wilkinson G., Murillo Carlos A., Bochman M. **Advance Inorganic Chemistry. 6th Edition New York: Wiley-VCH Inc, p665-668**
5. Longoni, G., Chini, P., and Cavalieri, A. **Inorganic Chemistry, Vol.15, No.12, 1976: 3025.**
6. Farrauto, R. J., Bartholomew, C. H. **Fundamentals of Industrial Catalytic Process.** New York: Champ&hall, 1997; p.7-12: p.89-94.
7. Cesteros, Y., Salagre, P., Medina, F., Sueiras, J.E. **Effect of the Alumina Phase and its Modification on Ni/Al₂O₃ Catalysts for the Hydrochlorination of 1,2,4-trichlorobenzene.** App. Cat. B, Environmental 22, 1999: 135-47.
8. Satterfield, C. N., **Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice 2nd Ed.,** McGraw-Hill, Inc., 1991; 22-27.
9. Ertl, G., Knozinger, H. K., Weitkamp, J. **Handbook of Heterogenous Catalysis Vol.1: 80-82.**
10. Hu, J., and Schwarz, J.A. **Effect of Thermal Treatment on the Reducibility of Alumina-Supported Nickel Catalysts,** App. Cat., 51, 1989: 223-33.
11. Beattie, J. K., Hambley, T. W., Masters, A. F., and Meyer, J. T. **Interconversions of Nickel Carbonyl Cluster Anions,** Inorganica Chimica Acta, 213, 1993: 49-55.
12. Gates, B. C. **Supported Metal Catalysts,** J. Mol. Cat. A., Chemical 163, 2000: 55-65.
13. West, J., Williams, B. P., Young, N., Rhodes, C., and Hutchings, G. J. **Ni- and Zn-promotion of γ -Al₂O₃ for the Hydrolysis of COS under mild conditions,** Cat. Com. 2, 2001: 135-38.

14. Molina, R., and Poncelet, G. **Hydrogenation of Benzene over Alumina-Supported Nickel Catalysts Prepared from Ni(II) Acetylacetonate**, *J. of Cat.* 199, 2001: 162-70.
15. Vos, B., Poels, E. and Bliiek, A. **Impact of Calcination Conditions on the Structure of Alumina-Supported Nickel Particles**, *J. of Cat.* 198, 2001: 77-88.
16. Ma, Q., Klier, K., Cheng, H., Mitchell, J. W., and Hayes, K. S. **Interaction between Catalyst and Support. 2. Low Coverage of Co and Ni at the Alumina Surface**, *J. Phys. Chem. B*, 2001: 2215-21.
17. จตุพร วิชาคุณ, "เอกสารประกอบการสอนวิชา Catalysis", สำนักวิชาวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี พ.ศ. 2544.
18. Zhu, T., Flytzani-Stephanopoulos, M. **Catalytic Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas over Ni-CeO₂**, *Ap. Cat. A*, General 208, 2001: 403-17.
19. Tang, S. B., Qiu, F. L., Lu, S. J. **Effect of Supports on the Carbon Deposition of Nickel Catalysts for Methane Reforming with CO₂**, *Cat. Today* 24, 1995: 253-55.

B. บรรณานุกรมสำหรับส่วนที่ 2

1. Alerasool, S, and Gonzalez, R. D. (1990). Preparation and characterization of supported Pt-Ru bimetallic clusters: strong precursor-support interaction. *J. Catal.* 124: 204-216.
2. Ballinger, T. H. and Chen, H. -Y. (2001). The horizons of Platinum metals catalysis. *Platinum Metals Rev.* 45 (4): 164-165.
3. Boxall, D. L., Deluga, G. A., Kenik, E. A., King, W. D. and Lukehart, C. M. (2001). Rapid synthesis of a Pt₁Ru₁/carbon nanocomposited using microwave irradiation: a DMFC anode catalyst of high relative performance. *Chem. Mater.* 13 (3): 891-900.
4. Braccini, C., Indovina, V., De Rossi, S. and Giorgi, L. (2000). Anodic catalysts for polymer electrolyte fuel cells: the catalytic activity of Pt/C, Ru/C and Pt-Ru/C in oxidation of CO by O₂. *Catalysis Today.* 55: 45-49.
5. Chandler, B. D. and Pignolet, L. H. (2001). DRIFTS studies of carbon monoxide coverage on highly dispersed bimetallic Pt-Cu and Pt-Au catalysts. *Catalysis Today.* 65: 39-50.

6. Chrzanowski, W. and Wieckowski, A. (1998). Surface structure effects in Platinum/Ruthenium methanol oxidation electrocatalysis. *Langmuir*. 14 (8): 1967-1970.
7. Cotton, F. A., Wilkinson, G., Murillo, C. A. and Bochmann, M. (1999). **Advanced Inorganic Chemistry** (6th ed). John Wiley & Sons, New York. pp 652.
8. Diaz, G., Garin, F., Maire, G., Alerasool, A. and Gonzalez, R.D. (1995). Hydrogenolysis of methylcyclopentane and isomerization of 2-methylpentane over well characterized silica-supported platinum-ruthenium catalysts. *Appl. Catal. A: General*. 124: 33-46.
9. Farrautao, R.J. and Bartholomew, C. H. (1997). **Industrial Catalytic processes**. Blachie Academic & Professional, London. pp 88, 145-147.
10. Hamnett, A., Kennedy, B. J. and Wagner, F. E. (1990). Pt-Ru anodes for methanol electrooxidation: a Ruthenium-99 Mossbauer study. *J. Catal.* 124: 30-40.
11. Hills, C. W., Nashner, M. S., Frenkel, A. I., Shapley, J. R. and Nuzzo, R. G. (1999). Carbon support effects on bimetallic Pt-ru nanoparticles formed from molecular precursors. *Langmuir*. 15 (3): 690-700.
12. Ichikawa, M. (2000). "Ship-in-Bottle" catalyst technology. *Platinum Metals Rev.* 44 (1): 3-14.
13. Kumar, D., Schumacher, K., du Fresne von Hohenesche, C., Grün, M. and Unger, K. K. (2001). MCM-41, MCM-48 and related mesoporous adsorbents: their synthesis and characterization. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 187-188: 109-116.
14. Lin, S. D., Hsiao, T-C.; Chang, J-R. and Lin, A. S. (1999). Morphology of Carbon Supported Pt-Ru Electrocatalyst and the CO Tolerance of Anodes for PEM Fuel Cells. *J. Phys. Chem. B*. 103 (1): 97-103.
15. Martins, R. L., Baldanza, M. A. S. and Schmal, M. (2001). An infrared study of NO and CO adsorption on zeolite-supported Ru and Ru-Pt catalysts. *J. Phys. Chem. B*. 105 (42): 10303-10307.
16. Miura, H., Taguchi, H., Sugiyama, K., Matsuda, T. and Gonzalez, R. D. (1990). The Control of Metal Precursor Mobilities as a Variable in the Preparation of Supported Pt-Ru Bimetallic Clusters: The Use of Ruthenocene. *J. Catal.* 124: 194-203.

17. Nashner, M. S., Frenkel, A. I., Adler, D. L., Shapley, J. R. and Nuzzo, R. G. (1997). Structure characterization of carbon-supported platinum-ruthenium nanoparticles from molecular cluster precursor $\text{PtRu}_5\text{C}(\text{CO})_{16}$. *J. Am. Chem. Soc.* 119 (33): 7760-7771.
18. Nashner, M. S., Frenkel, A. I., Somerville, D., Hills, C. W., Shapley, J. R. and Nuzzo, R. G. (1998). Core shell inversion during nucleation and growth of bimetallic Pt/Ru nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* 120 (32): 8093-8101.
19. Niemantsverdriet, J. W. (2000). *Spectroscopy in Catalysis* (2nd ed.). Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany.
20. Rajesh, B., Thampi, K. R., Bonard, J. -M. and Viswanathan, B. (2000). Preparation of a Pt-Ru bimetallic system supported on carbon nanotubes. *J. Mater. Chem.* 10: 1757-1759.
21. Roth, C., Martz, N. and Fuess, H. (2001). Characterization of different Pt-Ru catalysts by X-ray diffraction and transmission electron microscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3:315-319.
22. Shirai, M., Yang, O. -B., Weber, W. A. and Gates, B. C. (1999). Rh-Pt clusters and aggregates on MgO ; catalysts for toluene hydrogenation. *J. Catal.* 182 (1): 274-277.
23. Suriyakrai, W., Wittayakun, J. and Grisdanurak, N. (2002). Adsorption Behavior of Chlorinated Volatile Organic Compounds in an Aqueous Solution by Mesoporous Molecular Sieves. In *The 3rd National Symposium on Graduate Research* (pp 335-336). Nakhon Ratchasima, Thailand: Suranaree University of Technology.
24. Takasu, Y., Itaya, H., Iwazaki, T., Miyoshi, R., Ohnuma, T., Sugimoto, W. and Murakami, Y. (2001). Size effects of ultrafine Pt-Ru particles on the electrocatalytic oxidation of methanol. *Chem. Commun.* 341-342.
25. Tess, M. E., Hill, P. L., Torraca, K. E., Kerr, M. E., Abboud, K. A. and McElwee-White, L. (2000). Bimetallic Pt/Ru complexes as catalysts for the electrooxidation of methanol. *Inorg. Chem.* 39 (17): 3942-3944.

ประวัติผู้ร่วมวิจัย

หัวหน้าโครงการ

ชื่อ นายจตุพร วิทยาคุณ
ตำแหน่ง ผู้ช่วยศาสตราจารย์
ที่ทำงาน

สาขาวิชาเคมี สำนักวิชาวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี
111 ถ. มหาวิทยาลัย ต. สุรนารี อ. เมือง จ. นครราชสีมา 30000
โทรศัพท์ 044-224-256 โทรสาร 044-224-193 Email jatporn@ccs.sut.ac.th

การศึกษา

- พ. ศ. 2534 วท.บ. (เคมี) มหาวิทยาลัยขอนแก่น (ทุน พสวท)
- พ. ศ. 2538 M. S. (Chemistry) Colorado School of Mines ประเทศสหรัฐอเมริกา (ทุนทบวงมหาวิทยาลัยตามความต้องการของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี)
- พ. ศ. 2543 Ph. D. (Chemistry) University of Wisconsin-Madison ประเทศสหรัฐอเมริกา (ทุนทบวงมหาวิทยาลัยตามความต้องการของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี และทุนผู้ช่วยวิจัยจากมหาวิทยาลัยวิสคอนซิน เมดิสัน)
- พ. ศ. 2546 ทุนวิจัยหลังปริญญาเอกทางด้านการเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ ณ Vienna University of Technology ประเทศออสเตรีย

งานวิจัยที่สนใจ

1. การเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์โดยโลหะทรานสิชันบนตัวรองรับ โดยศึกษาเทคนิคการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา การวิเคราะห์ลักษณะทั้งทางกายภาพและเคมี และนำไปทดสอบการเร่งปฏิกิริยาต่าง ๆ
2. การสังเคราะห์และวิเคราะห์ลักษณะของวัสดุที่มีความพรุน เพื่อใช้เป็นตัวดูดซับ หรือเป็นตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยา
3. การสังเคราะห์และวิเคราะห์ลักษณะของสารประกอบอนินทรีย์และออร์แกโนเมทัลลิก

ผลงานตีพิมพ์และกิจกรรมย้อนหลัง 3 ปี

International papers

Grisdanurak, N., Chiarakorn, S., Wittayakun, J., Utilization of Mesoporous Molecular Sieves Synthesized from Natural Source Rice Husk Silica to Chlorinated Volatile Organic Compounds (CVOC) Adsorption, Korean J. Chem. Eng., 2003, 20(5), 950-955.

Mednikov, E. G., Ivanov, S. A., Wittayakun, J., Dahl, L. F. Metal-ligated induced structural interconversion between $\text{Pd}_{23}(\text{CO})_{20}(\text{PEt}_3)_{10}$ and $\text{Pd}_{23}(\text{CO})_{20}(\text{PEt}_3)_8$ possessing highly dissimilar Pd_{23} core-geometries, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2003, 1686-1692.

International Proceeding

Wittayakun, J., Nunthaitawegon, B., Grisdanurak, N., Kingler, G. and Vinek, H., NO_x Reduction by Carbon Monoxide by Cobalt on Zeolite Beta, Proceeding, Regional Symposium on Chemical Engineering, Manila, Philippines, 1-3 December 2003

Pomted, P., Wittayakun, J. and Grisdanurak, N., Lanthanum Oxide Modified Mesoporous Silica on Catalytic Decomposition of Ethanol, Proceeding, Regional Symposium on Chemical Engineering, Manila, Philippines, 1-3 December 2003

Wittayakun, J., Mahachanon, K. and Grisdanurak, N., Adsorption of Sulfur Dioxide by Copper Oxide Supported on Alumina and Mordenite, Proceeding, Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering (APCChE 2002), 29 September – 3 October 2002, Christchurch, New Zealand

Chiarakorn, S., Grisdanurak, N. and Wittayakun, J., Utilization of Mesoporous Molecular Sieves Synthesized from Natural Sources Rice Husk Silica to CVOCs Adsorption, Proceeding, Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering (APCChE 2002), 29 September – 3 October 2002, Christchurch, New Zealand

ผู้ร่วมวิจัย

ชื่อ นายอนุรักษ์ กฤษดาอนุรักษ์

ตำแหน่ง รองศาสตราจารย์

การศึกษา

1988 B.Eng. (Honors, Chemical Engineering), King Mongkut's Institute of Technology Thonburi, Thailand

1996 Ph.D. (Chemical Engineering and Petroleum Refining), Colorado School of Mines, USA

2000-2001 Advanced Chemistry and Chemical Engineering (Adsorption), Tokyo
Institute of Technology, Japan

งานวิจัยที่สนใจ

Bimetallic Catalysis, Ethanol Decomposition, Clean Technology, Mesoporous synthesis and characterization, Hydrodechlorination of CVOCs, Waste audit

ผลงานตีพิมพ์

1. Grisdanurak, N., Chiarakorn, S., Wittayakun, J., Utilization of Mesoporous Molecular Sieves Synthesized from Natural Source Rice Husk Silica to Chlorinated Volatile Organic Compounds (CVOC) Adsorption, *Korean J. Chem. Eng.*, **2003**, *20(5)*, 950-955.
2. Grisdanurak, N., Mori, T., Somsri, S., Gas phase catalytic hydrodechlorination of trichlorometane to hydrocarbons over mesoporous MCM-41, *Proceeding, 30th International Conference of Slovak Society of Chemical Engineering, Tatransk Matliare, Slovak Republic*, **2003**.
3. Wittayakun, J.; Watcharasiribanlue, S.; Grisdanurak, N.; Mahachanon, K.; Removal of Sulfur Dioxide from Flue Gas by Copper Supported on Activated Carbon *Journal of Engineering Chaimai Univeristy*, *10(1)*, 9-14, **2002**.
4. Prasertdam, P.; Grisdanurak, N.; Yuangsawadikul, W., Coke formation over Pt-Sn/Al₂O₃ in C₃, C₅-C₈ Alkane Dehydrogenation, *Chemical Engineering Journal*, **2000**, *77(3)*, 215-219.
5. Grisdanurak, N.; Prasertdam, P.; Neramittakapong, A., Effect of Lanthana on SiO₂-supported Pd Catalysts over Catalytic Conversion Ethanol to Syngas 2nd Asia-Pacific Congress on Catalysis, Sydney, Australia. January 31- February 3, 2000.
6. Grisdanurak, N.; Rojanawijit, W.; and Suksamai, W., Alternative Diesel Fuel from the Conversion of Palm Oil, *Proceeding, Regional Symposium of Chemical Engineering, Manila, Phillippines* 13-17 October 1998.
7. Wittayakun, J.; Cowley, S.W.; and Grisdanuak, N. Ethanol Decomposition over Lanthana modified Platinum Catalysts : *The Journal of Science, Khon Kaen University* No.25 Vol.2 **1997** (124-133).
8. Grisdanurak, N.; Wirojanagud, W.; and Wittayakun, J., Natural Gas Release From a Containment : A Basic Approach *KKU Engineering Journal* No.25 Vol.2 **1997** (97-104).