

เสาวภา โชติสุวรรณ : การเตรียม การวิเคราะห์ลักษณะและสมรรถนะการเร่งปฏิกิริยาของ
ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Ru บนตัวรองรับที่เตรียมจากคลัสเตอร์ของโลหะ (PREPARATION,
CHARACTERIZATION AND CATALYTIC PERFORMANCE OF
SUPPORTED Pt-Ru CATALYSTS PREPARED FROM A METAL
CLUSTER) อาจารย์ที่ปรึกษา : ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.จตุพร วิทยาคุณ, 247 หน้า.
ISBN 974-533-381-6

วิทยานิพนธ์นี้กล่าวถึงการเตรียม การวิเคราะห์ลักษณะ และการทดสอบสมรรถนะการเร่ง
ปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่แพลตตินัมนรูทีเนียมที่มีการกระจายตัวสูงบนตัวรองรับซึ่งเตรียม
โดยการดูดซับคลัสเตอร์ $Pt_3Ru_6(CO)_{21}(\mu_3-H)(\mu-H)_3$ จากไดคลอโรโรมีเรนบนตัวรองรับอะลูมินา
แมกนีเซียและไทเทเนีย จะสังเกตการเปลี่ยนแปลงของคลัสเตอร์ตั้งต้นและอันตรกิริยากับผิวหน้า
ของตัวรองรับหลังจากการดูดซับได้จากการวิเคราะห์ลักษณะของตัวอย่างที่ผ่านการทำให้แห้งภายใต้
สูญญากาศด้วยอินฟราเรด (IR) และเอกซ์เทนเดดเอกซ์เรย์แอบซอร์ปชันไฟน์สตรักเจอร์ (EXAFS)
สเปกโทรสโกปี การดูดซับของคลัสเตอร์ตั้งต้นบนตัวรองรับทุกตัวเป็นเชิงเคมีและไม่สามารถสกัด
กลับออกมาได้อีกด้วยตัวทำละลายไดคลอโรมีเรน หลังการดูดซับบนอะลูมินา แกนโลหะของคลัส
เตอร์ยังคงสภาพเดิม แต่เมื่ออยู่บนแมกนีเซียและไทเทเนียจำนวนพันธะระหว่างแพลตตินัมกับ
รูทีเนียมจะลดลง นอกจากนี้ลิแกนด์ไฮโดรเจนออกไซด์ออกไปได้ระหว่างการดูดซับ การดูดซับ
ของคลัสเตอร์บนอะลูมินาเกิดจากอันตรกิริยาระหว่างโลหะของสารตั้งต้นและออกซิเจนที่ผิว
ตัวรองรับ และเกิดจากอันตรกิริยาระหว่างออกซิเจนของลิแกนด์คาร์บอนิลและหมู่ไฮดรอกซิลที่ผิว
ตัวรองรับและ/หรือที่ตำแหน่งกรด Al^{3+} ได้เช่นเดียวกัน ส่วนอันตรกิริยาบนแมกนีเซียและไทเทเนีย
เกิดระหว่างออกซิเจนของลิแกนด์คาร์บอนิลของสารตั้งต้นกับหมู่ไฮดรอกซิลที่ผิวตัวรองรับโดย
เกิดเป็นหมู่คาร์บอเนตและคาร์บอกซิเลต จะสังเกตเห็นพันธะไฮโดรเจนในการดูดซับบนแมกนีเซีย
ส่วนบนไทเทเนียจะสังเกตเห็นว่าอะตอมรูทีเนียมมีการสูญเสียลิแกนด์คาร์บอนิลบางส่วน อย่างไรก็ตาม
ก็ตามลิแกนด์คาร์บอนิลบนสารตั้งต้นที่ถูกดูดซับบนตัวรองรับจะหลุดออกอย่างสมบูรณ์เมื่อให้ความ
ความร้อน ณ อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมงในบรรยากาศของฮีเลียม เป็นผลทำให้
อนุภาคโลหะคู่แพลตตินัมนรูทีเนียมบนตัวรองรับมีการกระจายตัวสูง ความยาวเฉลี่ยของพันธะ
โลหะ-โลหะในตัวเร่งปฏิกิริยาแพลตตินัมนรูทีเนียมบนตัวรองรับอะลูมินา แมกนีเซียและ
ไทเทเนียมีค่าตามลำดับดังนี้ พันธะแพลตตินัม-แพลตตินัม เท่ากับ 2.64, 2.69 และ 2.65 อังสตรอม
พันธะแพลตตินัม-รูทีเนียม เท่ากับ 2.68, 2.69 และ 2.69 อังสตรอม และพันธะรูทีเนียม-รูทีเนียม
เท่ากับ 2.62, 2.63 และ 2.65 อังสตรอม ส่วนเลขโคออร์ดิเนชันเฉลี่ยของโลหะ-โลหะในตัวเร่ง

ปฏิกิริยาแพลตินั่มรูทีเนียมบนตัวรองรับอะลูมินา แมกนีเซียและไทเทเนียมมีค่าตามลำดับดังนี้ แพลตินั่ม-แพลตินั่ม เท่ากับ 1.7, 1.3 และ 1.8 แพลตินั่ม-รูทีเนียม เท่ากับ 2.2, 0.9 และ 1.9 รูทีเนียม-รูทีเนียม เท่ากับ 2.1, 2.6 และ 2.4 และรูทีเนียม-แพลตินั่ม เท่ากับ 1.0, 1.1 และ 0.9

ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลตินั่มรูทีเนียมบนตัวรองรับที่เตรียมจาก $\text{Pt}_3\text{Ru}_6(\text{CO})_{21}(\mu_3\text{-H})(\mu\text{-H})_3$ สามารถเร่งปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนในเอธิลีนและปฏิกิริยาการแตกตัวของนอร์มอลบิวเทนเมื่อเติมไฮโดรเจนได้ พลังงานก่อกัมมันต์ปรากฏสำหรับปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนในเอธิลีนของตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับอะลูมินา แมกนีเซียและไทเทเนียมเท่ากับ 8.4, 7.6 และ 8.1 กิโลแคลอรีต่อโมล ตามลำดับ ในขณะที่พลังงานก่อกัมมันต์ปรากฏสำหรับปฏิกิริยาการแตกตัวของนอร์มอลบิวเทนเท่ากับ 30.9, 15.5 และ 28.2 กิโลแคลอรีต่อโมล

ได้เปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาแพลตินั่มรูทีเนียมที่เตรียมจาก $\text{Pt}_3\text{Ru}_6(\text{CO})_{21}(\mu_3\text{-H})(\mu\text{-H})_3$ บนตัวรองรับอะลูมินาและแมกนีเซียกับตัวเร่งปฏิกิริยาแพลตินั่มรูทีเนียมที่เตรียมจากสารผสมของ $\text{Pt}(\text{acac})_2$ และ $\text{Ru}(\text{acac})_3$ แม้ว่างานนี้จะเป็นงานแรกที่เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลตินั่มรูทีเนียมบนตัวรองรับจากสารผสมของ $\text{Pt}(\text{acac})_2$ และ $\text{Ru}(\text{acac})_3$ แต่กลับไม่พบพันธะแพลตินั่ม-รูทีเนียมบนวัสดุที่ได้หลังจากนำตัวอย่างไปกำจัดลิแกนด์ด้วยความร้อนในบรรยากาศของไฮโดรเจน ณ อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลตินั่มรูทีเนียมที่เตรียมจากสารผสมของสารตั้งต้นโลหะอินทรีย์นี้สามารถเร่งปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนในเอธิลีนได้และมีพลังงานก่อกัมมันต์ปรากฏอยู่ในช่วงเดียวกัน

สาขาวิชาเคมี

ปีการศึกษา 2547

ลายมือชื่อนักศึกษา.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

SAOWAPA CHOTISUWAN : PREPARATION, CHARACTERIZATION
AND CATALYTIC PERFORMANCE OF SUPPORTED Pt-Ru
CATALYSTS PREPARED FROM A METAL CLUSTER.
THESIS ADVISOR : ASST. PROF. JATUPORN WITTAYAKUN, Ph.D.
247 PP. ISBN 974-533-381-6

This thesis reported the preparation, characterization and catalytic performance of supported bimetallic PtRu catalysts with extremely high dispersion prepared by adsorption of $\text{Pt}_3\text{Ru}_6(\text{CO})_{21}(\mu_3\text{-H})(\mu\text{-H})_3$ cluster from CH_2Cl_2 onto $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, MgO and TiO_2 . Changes in cluster precursor and interaction with the support surface after adsorption of the vacuum-dry samples were observed by infrared (IR) and extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) spectroscopy. The cluster precursor adsorbed chemically in the form of bimetallic carbonyl species on all supports and was unable to be re-extracted by CH_2Cl_2 solvent. However, the metal cluster core remained intact only on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and decreased in Pt-Ru contributions were observed on the adsorption on MgO and TiO_2 . It was possible that loss of hydrides took place during adsorption. The precursor adsorbed on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ support by interactions between cluster metal and surface oxygen as well as with oxygen of CO ligands and surface hydroxyl groups and/or Al^{3+} acid sites. Interactions on MgO and TiO_2 also occurred via oxygen of CO ligands of precursor and surface hydroxyl groups forming adsorbed carbonates and carboxylates species. Hydrogen bonding was observed on MgO and partial decarbonylation from Ru atoms was observed on TiO_2 . Carbonyl ligands of adsorbed precursor could be completely removed in He flow at 300°C for 2 hours resulting in high dispersion of supported bimetallic PtRu

particles. The average metal-metal bond distances of catalysts supported on γ -Al₂O₃, MgO and TiO₂ were: Pt-Pt, 2.64, 2.69 and 2.65 Å; Pt-Ru, 2.68, 2.69 and 2.69 Å; Ru-Ru, 2.62, 2.63 and 2.65 Å, respectively. The average metal-metal coordination numbers for PtRu catalysts supported on γ -Al₂O₃, MgO and TiO₂ were: Pt-Pt, 1.7, 1.3 and 1.8; Pt-Ru 2.2, 0.9 and 1.9; Ru-Ru, 2.1, 2.6 and 2.4; Ru-Pt, 1.0, 1.1 and 0.9, respectively.

Supported PtRu catalysts prepared from Pt₃Ru₆(CO)₂₁(μ ₃-H)(μ -H)₃ were active for both ethylene hydrogenation and *n*-butane hydrogenolysis. The apparent activation energies for ethylene hydrogenation for catalysts on γ -Al₂O₃, MgO and TiO₂ were 8.4, 7.6 and 8.1 kcal/mol, while the apparent activation energies for *n*-butane hydrogenolysis were 30.9, 15.5 and 28.2 kcal/mol.

Supported PtRu catalysts prepared from Pt₃Ru₆(CO)₂₁(μ ₃-H)(μ -H)₃ supported on γ -Al₂O₃ and MgO were compared with those prepared from a mixture of Pt(acac)₂ and Ru(acac)₃. Although this was the first report for supported PtRu catalysts prepared from Pt(acac)₂ and Ru(acac)₃, the resulting materials did not contain any Pt-Ru bonds after treatment in H₂ flow at 300°C. The catalysts prepared from the mixture of organometallic precursors were also active for ethylene hydrogenation with similar range of apparent activation energies.

School of Chemistry

Academic Year 2004

Student's Signature.....

Advisor's Signature.....

Co-advisor's Signature.....