



รายงานการวิจัย

การเปรียบเทียบสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับกับตัวเร่ง  
ปฏิกิริยาโลหะผสมที่ประกอบด้วยแพลทินัมและโลหะอื่น

**Comparison of Properties of Supported Platinum Catalyst with  
Platinum Catalysts Modified with Second Metal**

ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจาก  
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ผลงานวิจัยเป็นความรับผิดชอบของหัวหน้าโครงการวิจัยแต่เพียงผู้เดียว



## รายงานการวิจัย

การเปรียบเทียบสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับกับตัวเร่ง  
ปฏิกิริยาโลหะผสมที่ประกอบด้วยแพลทินัมและโลหะอื่น

**Comparison of Properties of Supported Platinum Catalyst with  
Platinum Catalysts Modified with Second Metal**

คณะผู้วิจัย

หัวหน้าโครงการ

รองศาสตราจารย์ ดร. จตุพร วิทยาคุณ

สาขาวิชาเคมี

สำนักวิชาวิทยาศาสตร์

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ผู้ร่วมวิจัย

1. รองศาสตราจารย์ ดร. นุรักษ์ กฤษดานุรักษ์
2. อาจารย์ ดร. เสาวภา โชติสุวรรณ

ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ปีงบประมาณ 2547

ผลงานวิจัยเป็นความรับผิดชอบของหัวหน้าโครงการวิจัยแต่เพียงผู้เดียว

เมษายน 2550

## กิตติกรรมประกาศ

คณะผู้วิจัยขอขอบคุณศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี สำหรับเครื่องมือในการวิเคราะห์ และความอนุเคราะห์ในการต่อเชื่อมในการสร้างเครื่องมือสำหรับการศึกษาการเร่งปฏิกิริยา และขอบคุณ Professor Bruce C. Gates สำหรับความอนุเคราะห์ในอุปกรณ์การวิจัยและการวิเคราะห์ตัวอย่างด้วยเทคนิคจากแสงซินโครตรอน

การวิจัยนี้ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ปีงบประมาณ 2547

## บทคัดย่อภาษาไทย

งานวิจัยนี้ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมระหว่างแพลทินัมและรูทีเนียมบนตัวรองรับสองชนิด คือ แกมมาอะลูมินา ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) และแมกนีเซียมออกไซด์ ( $\text{MgO}$ ) โดยใช้สัญลักษณ์ PtRu/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  และ PtRu/MgO แทนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ โดยเตรียมจากใช้สารผสมระหว่าง Pt(acac)<sub>2</sub> กับ Ru(acac)<sub>3</sub> และ Pt(cod)Cl<sub>2</sub> กับ Ru(cod)Cl<sub>2</sub> โดยการนำสารคู่ผสมไปละลายในตัวทำละลายที่เหมาะสม (โทลูอีนและไดคลอโรมีเทน ตามลำดับ) จากนั้นทำให้เอ็บซุ่มบนตัวรองรับ ทำให้แห้ง และกำจัดลิแกนด์ออกด้วยการให้ความร้อนในบรรยากาศของไฮโดรเจน จากนั้นนำไปทดสอบการเร่งปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนในเอทิลีน

การวิเคราะห์อันตรกิริยาระหว่างสารตั้งต้นกับตัวรองรับโลหะออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาใช้เทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี เทคนิคการสลายตัวของสารประกอบตั้งต้นบนตัวรองรับโดยเกิดรีดักชันตามอุณหภูมิที่โปรแกรม พบว่าสารประกอบทั้งสองคู่เกิดอันตรกิริยากับหมู่ไฮดรอกซิลของตัวรองรับ การสลายตัวของสารผสมระหว่าง Pt(acac)<sub>2</sub> และ Ru(acac)<sub>3</sub> บนตัวรองรับมีลักษณะที่ไม่เหมือนกับการสลายตัวของสารประกอบเดี่ยว ๆ บนตัวรองรับ แสดงถึงความเป็นไปได้ที่อะตอมแพลทินัมและรูทีเนียมอาจเกิดอันตรกิริยาต่อกันเกิดเป็นโลหะผสม เพื่อทำการพิสูจน์แนวคิดนี้ จึงได้นำตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวไปทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการดูดกลืนรังสีเอกซ์ แต่ไม่พบพันธะ Pt-Ru หรือ Ru-Pt ใดๆ ก็ดี พบว่าอนุภาคโลหะแพลทินัมและรูทีเนียมบนตัวรองรับทั้งสองชนิดมีการกระจายตัวดี กล่าวคือมีเลขโคออร์ดิเนชัน Pt-Pt และ Ru-Ru น้อยกว่า 4 ทำให้คาดว่าจะมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาได้ดี ในทางตรงข้าม การสลายตัวของสารผสมระหว่าง Pt(cod)Cl<sub>2</sub> กับ Ru(cod)Cl<sub>2</sub> มีลักษณะที่คล้ายคลึงกับผลรวมของการสลายตัวของสารประกอบตัวเดียว ซึ่งเป็นการยืนยันว่า ไม่เกิดอันตรกิริยาระหว่างแพลทินัมและรูทีเนียม จึงไม่จำเป็นต้องทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการดูดกลืนรังสีเอกซ์ เหมือนในกรณีแรก การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวนี้ให้การกระจายตัวของโลหะบนตัวรองรับที่ดี เช่นเดียวกับในกรณีแรก ทำให้คาดว่าจะมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาได้ดีเช่นกัน

การทดสอบการเร่งปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนในเอทิลีนโดยตัวเร่งปฏิกิริยา PtRu/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  และ PtRu/MgO ที่เตรียมจากสารตั้งต้นคู่ผสมที่ต่างกัน พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากสารตั้งต้น Pt(acac)<sub>2</sub> และ Ru(acac)<sub>3</sub> มีค่าการผันแปลงประมาณ 4 และ 27% ที่อุณหภูมิ -50 °C และมีพลังงานก่อกัมมันตรังสีปรากฏ เท่ากับ 6.0 และ 8.1 kcal/mol ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากสารตั้งต้น Pt(cod)Cl<sub>2</sub> dy[Ru(cod)Cl<sub>2</sub> มีค่าการผันแปลงเท่า ๆ กัน คือ ประมาณ 5.5% ที่อุณหภูมิ -50 °C และมีพลังงานก่อกัมมันตรังสีปรากฏ เท่ากับ 6.7 kcal/mol ในช่วงเวลา 120 นาที ที่ทำการศึกษาการเร่งปฏิกิริยาตัวเร่งปฏิกิริยา ไม่พบการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาทุกตัว

### บทคัดย่อภาษาอังกฤษ

This research involved preparation, characterization, and testing of bimetallic platinum and ruthenium catalyst on gamma-alumina ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and magnesium oxide (MgO), denoted as PtRu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and PtRu/MgO, respectively. They were prepared by impregnation method from a mixed solution between Pt(acac)<sub>2</sub> and Ru(acac)<sub>3</sub>; and between Pt(cod)Cl<sub>2</sub> and Ru(cod)Cl<sub>2</sub> in toluene and dichloromethane. After impregnation, the materials were dried and the ligands were removed by thermal treatment in hydrogen flow. The resulting PtRu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and PtRu/MgO were tested for ethylene hydrogenation.

The interactions between metal precursors with both supports were studied by infrared (IR) spectroscopy and temperature-programmed reductive decomposition (TPRD). IR results indicated that the metal precursors had interaction with hydroxyl groups of both supports. TPRD pattern of the mixture between Pt(acac)<sub>2</sub> and Ru(acac)<sub>3</sub> on both supports was different from the TPRD patterns of the lone supported metal precursor. Such result suggested a possibility of the existence of the interaction between platinum and ruthenium in the mixture upon impregnation. To confirm the bimetallic contribution, the resulting catalysts were characterized by x-ray absorption techniques. However, the bimetallic bonds, namely, Pt–Ru and Ru–Pt were not detected. The supported platinum and ruthenium particles had good distribution in which the Pt–Pt and Ru–Ru coordination numbers were less than 4 and thus, expected to be active catalysts. On the other hands, TPRD patterns of the supported mixture between Pt(cod)Cl<sub>2</sub> and Ru(cod)Cl<sub>2</sub> were similar to the sum of that of the lone supported metal precursor indicating that the interactions between platinum and ruthenium were not formed and it was not necessary to characterize them by x-ray absorption techniques. The bimetallic catalysts from this precursor pair also had high metal distribution similar to the first pair and expected to be active catalyst.

The obtained PtRu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and PtRu/MgO catalysts prepared from different pair of precursors were tested for the ethylene hydrogenation. The PtRu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and PtRu/MgO catalysts prepared from Pt(acac)<sub>2</sub> and Ru(acac) had conversion approximately 4 and 27% at -50 °C and the apparent activation energies were  $6.0 \pm 0.1$  and  $8.1 \pm 0.1$  kcal/mol, respectively. Both PtRu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and PtRu/MgO catalysts prepared from Pt(cod)Cl<sub>2</sub> and Ru(cod)Cl<sub>2</sub> had conversion approximately 5.5% at the same temperature and the both apparent activation energies was  $6.7 \pm 0.1$  kcal/mol. The deactivation of all bimetallic catalysts was not observed during the 120 min time on stream.

## สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ.....	A
บทคัดย่อภาษาไทย.....	B
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	C
สารบัญ.....	D
สารบัญตาราง.....	E
สารบัญรูป.....	F
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหา.....	1
1.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาผสม PtRu บนตัวรองรับที่เตรียมจากสารประกอบ.....	
อะซิทิลอะซีโทเนต.....	4
1.3 เทคนิคการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	5
1.3.1 เทคนิคการสลายตัวโดยเคมรีดักชันตามอุณหภูมิโปรแกรม.....	6
1.3.2 เทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี.....	6
1.3.3 เทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์.....	7
1.4 วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	8
1.5 ขอบเขตของการวิจัย.....	9
1.6 วิธีการดำเนินการวิจัยโดยย่อ.....	9
1.7 ผลที่คาดว่าจะได้รับ.....	10
บทที่ 2 การทดลอง.....	11
2.1 สารตั้งต้นและตัวรองรับสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	11
2.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	11
2.2.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา PtRu บนตัวรองรับจากสารละลายผสมระหว่าง Pt(acac) <sub>2</sub> และ Ru(acac) <sub>3</sub> .....	11
2.2.2 การเตรียม PtRu/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> และ PtRu/MgO จากสารละลายผสมระหว่าง Pt(cod)Cl <sub>2</sub> และ Ru(cod)Cl <sub>2</sub> .....	11
2.2.3 การเปลี่ยนรูปโลหะในตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมและรูทีเนียม.....	12
2.3 เทคนิคการวิเคราะห์ลักษณะตัวเร่งปฏิกิริยา.....	12

	หน้า
2.3.1 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคสเปกโตรสโกปีของอินฟราเรด.....	12
2.3.2 เทคนิคการสลายตัวแบบมีการรีดิวซ์ของสารประกอบตามอุณหภูมิที่ โปรแกรม.....	12
2.3.3 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EXAFS.....	13
2.4 การเร่งปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของเอทิลีนของตัวเร่งปฏิกิริยา PtRu บนตัว รองรับ.....	14
<b>บทที่ 3 ผลการทดลองและการอภิปรายผลการทดลอง</b>	
ตัวเร่งปฏิกิริยา PtRu ที่เตรียมจาก Pt(acac) <sub>2</sub> และ Ru(acac) <sub>3</sub> .....	16
3.1 การศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา PtRu/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ด้วยเทคนิค FTIR.....	16
3.2 การศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา PtRu/MgO ด้วยเทคนิค FTIR.....	19
3.3 การศึกษาการสลายตัวของสารตั้งต้น Pt(acac) <sub>2</sub> และ Ru(acac) <sub>3</sub> บน $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> และ MgO ด้วยเทคนิคการรีดักชันตามอุณหภูมิที่โปรแกรมไว้.....	21
3.3.1 TPRD ของ Pt(acac) <sub>2</sub> และ/หรือ Ru(acac) <sub>3</sub> บนตัวรองรับ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	22
3.3.2 TPRD ของ Pt(acac) <sub>2</sub> และ/หรือ Ru(acac) <sub>3</sub> บนตัวรองรับ MgO.....	23
3.4 การศึกษา Pt(acac) <sub>2</sub> และ Ru(acac) <sub>3</sub> บน $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ด้วยเทคนิค XANES.....	24
3.5 การศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค EXAFS.....	26
3.5.1 ตัวเร่งปฏิกิริยา PtRu/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	26
3.5.2 ตัวเร่งปฏิกิริยา PtRu/MgO.....	33
3.5.3 เปรียบเทียบลักษณะของ PtRu/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> กับ PtRu/MgO.....	38
3.6 การทดสอบการเร่งปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนในเอทิลีนโดยตัวเร่งปฏิกิริยา PtRu/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> และ PtRu/MgO.....	39
3.6.1 เวลาบนกระแสในปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนในเอทิลีน โดยตัวเร่ง ปฏิกิริยา PtRu/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> และ PtRu/MgO.....	40
3.6.2 พลังงานก่อกัมมันต์ปรากฏ (Apparent activation energy) ของปฏิกิริยา การเติมไฮโดรเจนในเอทิลีนโดยตัวเร่งปฏิกิริยา PtRu/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> และ PtRu/MgO.....	41
<b>บทที่ 4 ผลการทดลองและการอภิปรายผลการทดลอง</b>	
ตัวเร่งปฏิกิริยา PtRu ที่เตรียมจาก Pt(cod)Cl <sub>2</sub> และ Ru(cod)Cl <sub>2</sub> .....	44

	หน้า
4.1 การศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา PtRu/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ด้วยเทคนิค FTIR.....	44
4.2 การศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา PtRu/MgO ด้วยเทคนิค FTIR.....	46
4.3 การศึกษาการสลายตัวของสารตั้งต้น Pt(cod)Cl <sub>2</sub> และ Ru(cod)Cl <sub>2</sub> บน $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> และ MgO ด้วยเทคนิคการรีดักชันตามอุณหภูมิที่โปรแกรมไว้.....	47
4.3.1 TPRD ของ Pt(cod)Cl <sub>2</sub> และ Ru(cod)Cl <sub>2</sub> บนตัวรองรับ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	47
4.3.2 TPRD ของ Pt(cod)Cl <sub>2</sub> และ Ru(cod)Cl <sub>2</sub> บนตัวรองรับ MgO.....	48
4.4 การทดสอบการเร่งปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนในเอทิลีน โดยตัวเร่งปฏิกิริยา PtRu/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	50
4.4.1 เวลาบนกระแสในปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนในเอทิลีน โดยตัวเร่ง ปฏิกิริยา PtRu/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> และ PtRu/MgO.....	50
4.4.2 ผลงานก่อนกัมมันต์ปรากฏของปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนในเอทิลีน โดยตัวเร่งปฏิกิริยา PtRu/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> และ PtRu/MgO.....	51
บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง.....	53
บรรณานุกรม.....	54
ประวัติคณะวิจัย.....	57



## สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 3.1 สรุปข้อมูล EXAFS ของตัวอย่าง PtRu/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ที่เตรียมจากสารละลายผสมระหว่าง Pt(acac) <sub>2</sub> และ Ru(acac) <sub>3</sub> หลังจากการกำจัดลิแกนด์ด้วยแก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 300 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....	27
ตารางที่ 3.2 สรุปข้อมูล EXAFS ของตัวอย่าง PtRu/ MgO ที่เตรียมจากสารละลายผสมระหว่าง Pt(acac) <sub>2</sub> และ Ru(acac) <sub>3</sub> หลังจากการกำจัดลิแกนด์ด้วยแก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 300 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....	33
ตารางที่ 3.3 ค่าพลังงานก่อกัมมันตรังสีปรากฏของปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนในเอทิลีนโดยตัวเร่งปฏิกิริยา PtRu/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> และ ที่เตรียมโดยทำให้ MgO เอิบซุ่มด้วยสารประกอบ Pt(acac) <sub>2</sub> และ Ru(acac) <sub>3</sub> และกำจัดลิแกนด์ด้วยแก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 300 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....	42

## สารบัญรูป

	หน้า
รูปที่ 1.1 ลักษณะการเกิดพันธะในสารประกอบ (a) Pt(acac) <sub>2</sub> และ (b) Ru(acac) <sub>3</sub> .....	4
รูปที่ 1.2 ลักษณะการเกิดพันธะในสารประกอบ (a) Pt(cod)Cl <sub>2</sub> และ (b) Ru(cod)Cl <sub>2</sub> .....	5
รูปที่ 1.3 ลักษณะทั่วไปของสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์.....	7
รูปที่ 1.4 ปฏิกิริยาของเทคนิค EXAFS เกิดจากการดูดกลืนรังสีเอกซ์และทำให้อิเล็กตรอนหลุดออกไปในรูปของคลื่น แล้วกระเจิงกลับเมื่อกระทบกับอะตอมรอบข้าง เกิดเป็น Fine structure ซึ่งมีทั้งการแทรกสอดแบบเสริม (a) และแบบหักล้าง (b).....	8
รูปที่ 2.1 แผนภาพอย่างง่ายของการทดสอบการเร่งปฏิกิริยา โดยแก๊ส A คือเอทิลีน.....	14
รูปที่ 3.1 สเปกตรัมอินฟราเรดในช่วง V <sub>OH</sub> ของวัสดุต่อไปนี้ (1) γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ที่ผ่านการแคลไซน์แล้ว (2) สารประกอบ Pt(acac) <sub>2</sub> และ Ru(acac) <sub>3</sub> บนตัวรองรับ γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> และ (3) ตัวเร่งปฏิกิริยา PtRu/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ที่เตรียมจากการทำให้เอ็บซุ่ม ทำให้แห้งและให้ความร้อนในบรรยากาศของแก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 300 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....	17
รูปที่ 3.2 สเปกตรัมอินฟราเรดในช่วง V <sub>C-C</sub> และ V <sub>C-H</sub> ของวัสดุต่อไปนี้ (1) γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ที่แคลไซน์แล้ว (2) ตัวเร่งปฏิกิริยา PtRu/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ที่เตรียมจากการทำให้เอ็บซุ่ม ทำให้แห้งและให้ความร้อนในบรรยากาศของแก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 300 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง (3) สารประกอบ Pt(acac) <sub>2</sub> และ Ru(acac) <sub>3</sub> ที่ถูกดูดซับบนตัวรองรับ γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> หลังทำให้แห้ง.....	18
รูปที่ 3.3 สเปกตรัมอินฟราเรดในช่วง V <sub>OH</sub> ของวัสดุต่อไปนี้ (1) สารประกอบ Pt(acac) <sub>2</sub> และ Ru(acac) <sub>3</sub> บนตัวรองรับ MgO (2) PtRu/MgO หลังการกำจัดลิแกนด์โดยให้ความร้อนและให้แก๊สไฮโดรเจนไหลผ่านที่อุณหภูมิ 300 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง (3) MgO หลังแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 300 °C.....	20
รูปที่ 3.4 สเปกตรัมอินฟราเรดในช่วงการสั่นของพันธะคาร์บอน-คาร์บอน (V <sub>C-C</sub> ) และช่วงการสั่นของพันธะคาร์บอน-ไฮโดรเจน (V <sub>C-H</sub> ) ของวัสดุต่อไปนี้ (1) สารประกอบ Pt(acac) <sub>2</sub> และ Ru(acac) <sub>3</sub> บนตัวรองรับ MgO (2) ตัวเร่งปฏิกิริยา PtRu/MgO หลังจากให้ความร้อนและให้แก๊สไฮโดรเจนไหลผ่านที่อุณหภูมิ 300 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....	21

- รูปที่ 3.5 รูปแบบการสลายตัวด้วยเทคนิค TPRD ของสารประกอบ (1) Pt(acac)<sub>2</sub> และ Ru(acac)<sub>3</sub> บนตัวรองรับ  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (2) Pt(acac)<sub>2</sub> บนตัวรองรับ  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (3) Ru(acac)<sub>3</sub> บนตัวรองรับ  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>..... 22
- รูปที่ 3.6 รูปแบบการสลายตัวด้วยเทคนิค TPRD ของสารประกอบ (1) Pt(acac)<sub>2</sub> บนตัวรองรับ MgO (2) Pt(acac)<sub>2</sub> และ Ru(acac)<sub>3</sub> บนตัวรองรับ MgO (3) Ru(acac)<sub>3</sub> บนตัวรองรับ MgO (4) ตัวรองรับ MgO ที่ผ่านการแคลไซน์แล้ว..... 24
- รูปที่ 3.7 สเปกตรัม XANES ของตัวอย่างที่เตรียมจากการทำให้ตัวรองรับ  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> เอิบชุ่มด้วยของผสมระหว่าง Pt(acac)<sub>2</sub> และ Ru(acac)<sub>3</sub> ระหว่างการให้แก๊สไฮโดรเจนไหลผ่านจนถึงอุณหภูมิ 100 °C โดย (A) วัดที่พลังงาน Pt L<sub>III</sub> edge..... 25
- รูปที่ 3.7 (ต่อ) สเปกตรัม XANES ของตัวอย่างที่เตรียมโดยทำให้ตัวรองรับ  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> เอิบชุ่มด้วยของผสมระหว่าง Pt(acac)<sub>2</sub> และ Ru(acac)<sub>3</sub> ระหว่างการให้แก๊สไฮโดรเจนไหลผ่านจนถึงอุณหภูมิ 100 °C โดย (B) วัดที่พลังงาน Ru K edge โดยกราฟเส้นที่ 1 คือตัวอย่างวัดที่อุณหภูมิ 25 °C และ กราฟเส้นที่ 2 คือตัวอย่างวัดที่อุณหภูมิ 100 °C..... 26
- รูปที่ 3.8 ผล EXAFS จากการวัดที่พลังงาน Pt L<sub>III</sub> edge ของตัวอย่าง PtRu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่เตรียมโดยทำให้  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> เอิบชุ่มด้วยสารประกอบ Pt(acac)<sub>2</sub> และ Ru(acac)<sub>3</sub> และกำจัดลิแกนด์ด้วยแก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 300 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง (A) ฟังก์ชัน EXAFS จากการทดลอง (เส้นทึบ) และผลรวมของข้อมูลจากอันตรกิริยา Pt-Pt, Pt-O<sub>s</sub>, และ Pt-O<sub>l</sub> จากการวิเคราะห์ (เส้นประ) (B) ฟูเรียทรานฟอร์มของฟังก์ชัน XAFS (*k*<sup>0</sup> weighted) จากการทดลอง (เส้นทึบ) และผลรวมของข้อมูลจากอันตรกิริยา Pt-Pt, Pt-O<sub>s</sub>, และ Pt-O<sub>l</sub> จากการวิเคราะห์ (เส้นประ)..... 28
- รูปที่ 3.8 (ต่อ) ผลจากการวัด EXAFS จากการวัดที่พลังงาน Pt L<sub>III</sub> edge ของตัวอย่าง PtRu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่เตรียมโดยทำให้  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> เอิบชุ่มด้วยสารประกอบ Pt(acac)<sub>2</sub> และ Ru(acac)<sub>3</sub> และกำจัดลิแกนด์ด้วยแก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 300 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง (C) แสดงขนาดของฟูเรียทรานฟอร์มฟังก์ชัน EXAFS จากการทดลอง (เส้นทึบ) (ที่คูณด้วย *k*<sup>1</sup>) และผลรวมของข้อมูลจากอันตรกิริยา Pt-Pt, Pt-O<sub>s</sub>, และ Pt-O<sub>l</sub> จากการวิเคราะห์ (เส้นประ) (D) ฟูเรียทรานฟอร์มของฟังก์ชัน XAFS (ที่คูณด้วย *k*<sup>3</sup>) จากการทดลอง (เส้นทึบ) และผลรวมของข้อมูลจากอันตรกิริยา Pt-Pt, Pt-O<sub>s</sub>, และ Pt-O<sub>l</sub> จากการวิเคราะห์ (เส้นประ)..... 29

- รูปที่ 3.9 ผลจากการวัด EXAFS จากการวัดที่พลังงาน Ru K edge ของตัวอย่าง PtRu/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ที่เตรียมโดยทำให้  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  เอบ่มด้วยสารประกอบ  $\text{Pt}(\text{acac})_2$  และ  $\text{Ru}(\text{acac})_3$  และกำจัดลิแกนด์ด้วยแก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 300 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง (A) ฟังก์ชัน EXAFS จากการทดลอง (เส้นทึบ) และผลรวมของข้อมูลจากอันตรกิริยา Pt-Pt, Pt-O<sub>s</sub>, และ Pt-O<sub>l</sub> จากการวิเคราะห์ (เส้นประ) (B) ฟังก์ชันทรานฟอร์มของฟังก์ชัน XAFS ( $k^0$  weighted) จากการทดลอง (เส้นทึบ) และผลรวมของข้อมูลจากอันตรกิริยา Pt-Pt, Pt-O<sub>s</sub>, และ Pt-O<sub>l</sub> จากการวิเคราะห์ (เส้นประ)..... 30
- รูปที่ 3.9 (ต่อ) ผลจากการวัด EXAFS จากการวัดที่พลังงาน Ru K edge ของตัวอย่าง PtRu/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ที่เตรียมโดยทำให้  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  เอบ่มด้วยสารประกอบ  $\text{Pt}(\text{acac})_2$  และ  $\text{Ru}(\text{acac})_3$  และกำจัดลิแกนด์ด้วยแก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 300 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง (C) แสดงขนาดของฟังก์ชันทรานฟอร์มฟังก์ชัน EXAFS จากการทดลอง (เส้นทึบ) (ที่คูณด้วย  $k'$ ) และผลรวมของข้อมูลจากอันตรกิริยา Pt-Pt, Pt-O<sub>s</sub>, และ Pt-O<sub>l</sub> จากการวิเคราะห์ (เส้นประ) (D) ฟังก์ชันทรานฟอร์มของฟังก์ชัน XAFS (ที่คูณด้วย  $k^3$ ) จากการทดลอง (เส้นทึบ) และผลรวมของข้อมูลจากอันตรกิริยา Pt-Pt, Pt-O<sub>s</sub>, และ Pt-O<sub>l</sub> จากการวิเคราะห์ (เส้นประ) ..... 31
- รูปที่ 3.10 ผล EXAFS จากการวัดที่พลังงาน Pt L<sub>III</sub> edge ของตัวอย่าง PtRu/MgO ที่เตรียมโดยทำให้ MgO เอบ่มด้วยสารประกอบ  $\text{Pt}(\text{acac})_2$  และ  $\text{Ru}(\text{acac})_3$  และกำจัดลิแกนด์ด้วยแก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 300 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง (A) ฟังก์ชัน EXAFS จากการทดลอง (เส้นทึบ) และผลรวมของข้อมูลจากอันตรกิริยา Pt-Pt, Pt-O<sub>s</sub>, และ Pt-O<sub>l</sub> จากการวิเคราะห์ (เส้นประ) (B) ฟังก์ชันทรานฟอร์มของฟังก์ชัน XAFS ( $k^0$  weighted) จากการทดลอง (เส้นทึบ) และผลรวมของข้อมูลจากอันตรกิริยา Pt-Pt, Pt-O<sub>s</sub>, และ Pt-O<sub>l</sub> จากการวิเคราะห์ (เส้นประ)..... 34

- รูปที่ 3.10 (ต่อ) ผล EXAFS จากการวัดที่พลังงาน Pt  $L_{III}$  edge ของตัวอย่าง PtRu/MgO ที่เตรียมโดยทำให้ MgO เือบชุ่มด้วยสารประกอบ Pt(acac)<sub>2</sub> และ Ru(acac)<sub>3</sub> และกำจัดลิแกนด์ด้วยแก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 300 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง (C) แสดงขนาดของฟูเรียร์ทรานฟอร์มฟังก์ชัน EXAFS จากการทดลอง (เส้นทึบ) (ที่คูณด้วย  $k'$ ) และผลรวมของข้อมูลจากอันตรกิริยา Pt-Pt, Pt-O<sub>s</sub>, และ Pt-O<sub>l</sub> จากการวิเคราะห์ (เส้นประ) (D) ฟูเรียร์ทรานฟอร์มฟังก์ชัน XAFS (ที่คูณด้วย  $k^3$ ) จากการทดลอง (เส้นทึบ) และผลรวมของข้อมูลจากอันตรกิริยา Pt-Pt, Pt-O<sub>s</sub>, และ Pt-O<sub>l</sub> จากการวิเคราะห์ (เส้นประ)..... 35
- รูปที่ 3.11 ผล EXAFS จากการวัดที่พลังงาน Ru K edge ของตัวอย่าง PtRu/MgO ที่เตรียมโดยทำให้ MgO เือบชุ่มด้วยสารประกอบ Pt(acac)<sub>2</sub> และ Ru(acac)<sub>3</sub> และกำจัดลิแกนด์ด้วยแก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 300 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง (A) ฟังก์ชัน EXAFS จากการทดลอง (เส้นทึบ) และผลรวมของข้อมูลจากอันตรกิริยา Pt-Pt, Pt-O<sub>s</sub>, และ Pt-O<sub>l</sub> จากการวิเคราะห์ (เส้นประ) (B) ฟูเรียร์ทรานฟอร์มฟังก์ชัน XAFS ( $k^0$  weighted) จากการทดลอง (เส้นทึบ) และผลรวมของข้อมูลจากอันตรกิริยา Pt-Pt, Pt-O<sub>s</sub>, และ Pt-O<sub>l</sub> จากการวิเคราะห์ (เส้นประ)..... 36
- รูปที่ 3.11 (ต่อ) ผล EXAFS จากการวัดที่พลังงาน Ru K edge ของตัวอย่าง PtRu/MgO ที่เตรียมโดยทำให้ MgO เือบชุ่มด้วยสารประกอบ Pt(acac)<sub>2</sub> และ Ru(acac)<sub>3</sub> และกำจัดลิแกนด์ด้วยแก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 300 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง (C) แสดงขนาดของฟูเรียร์ทรานฟอร์มฟังก์ชัน EXAFS จากการทดลอง (เส้นทึบ) (ที่คูณด้วย  $k'$ ) และผลรวมของข้อมูลจากอันตรกิริยา Pt-Pt, Pt-O<sub>s</sub>, และ Pt-O<sub>l</sub> จากการวิเคราะห์ (เส้นประ) (D) ฟูเรียร์ทรานฟอร์มฟังก์ชัน XAFS (ที่คูณด้วย  $k^3$ ) จากการทดลอง (เส้นทึบ) และผลรวมของข้อมูลจากอันตรกิริยา Pt-Pt, Pt-O<sub>s</sub>, และ Pt-O<sub>l</sub> จากการวิเคราะห์ (เส้นประ)..... 37
- รูปที่ 3.12 กัมมันตภาพการเร่งปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนบนเอทิลีนโดย PtRu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (▲) และ PtRu/MgO (■) ที่อุณหภูมิ -50 °C..... 40
- รูปที่ 3.13 กราฟของอาร์เรย์เนี่ยสสำหรับปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนในเอทิลีน โดยตัวเร่งปฏิกิริยา PtRu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (▲) และ PtRu/MgO (■)..... 42

	หน้า
รูปที่ 4.1 สเปกตรัมในช่วง 3100 และ 4000 $\text{cm}^{-1}$ ของ (1) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ที่ทำให้เอิบซุ่มด้วยสารละลายผสม $\text{Pt}(\text{cod})\text{Cl}_2$ และ $\text{Ru}(\text{cod})\text{Cl}_2$ (2) หลังให้ความร้อนในบรรยากาศของไฮโดรเจนที่ 300 C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เพื่อกำจัดลิแกนด์ (3) สเปกตรัมของ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ หลังทำให้แห้ง.....	45
รูปที่ 4.2 สเปกตรัมในช่วง 1100 และ 1700 $\text{cm}^{-1}$ ของ (1) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ที่ทำให้เอิบซุ่มด้วยสารละลายผสม $\text{Pt}(\text{cod})\text{Cl}_2$ และ $\text{Ru}(\text{cod})\text{Cl}_2$ (2) หลังให้ความร้อนในบรรยากาศของไฮโดรเจนที่ 300 C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เพื่อกำจัดลิแกนด์ (3) สเปกตรัมของ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ หลังทำให้แห้ง.....	45
รูปที่ 4.3 สเปกตรัมตัวรองรับ $\text{MgO}$ ในช่วง 3100 และ 4000 $\text{cm}^{-1}$ ของ (1) หลังทำให้แห้ง (2) เอิบซุ่มด้วยสารละลายผสม $\text{Pt}(\text{cod})\text{Cl}_2$ และ $\text{Ru}(\text{cod})\text{Cl}_2$ (3) เอิบซุ่มด้วยสารละลายผสม $\text{Pt}(\text{cod})\text{Cl}_2$ และ $\text{Ru}(\text{cod})\text{Cl}_2$ แล้วให้ความร้อนในบรรยากาศของไฮโดรเจน ที่ 300 C นาน 2 ชั่วโมง (4) เอิบซุ่มด้วยสารละลายผสม $\text{Pt}(\text{cod})\text{Cl}_2$ (5) เอิบซุ่มด้วยสารละลายผสม $\text{Pt}(\text{cod})\text{Cl}_2$ และ $\text{Ru}(\text{cod})\text{Cl}_2$ .....	46
รูปที่ 4.4 รูปแบบการสลายตัวด้วยเทคนิค TPRD ของสารประกอบบนตัวรองรับ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1) สารละลายผสมระหว่าง $\text{Pt}(\text{cod})\text{Cl}_2$ และ $\text{Ru}(\text{cod})\text{Cl}_2$ (2) $\text{Pt}(\text{cod})\text{Cl}_2$ (3) $\text{Ru}(\text{cod})\text{Cl}_2$ .....	48
รูปที่ 4.5 รูปแบบการสลายตัวด้วยเทคนิค TPRD ของสารประกอบบนตัวรองรับ $\text{MgO}$ (1) สารละลายผสมระหว่าง $\text{Pt}(\text{cod})\text{Cl}_2$ และ $\text{Ru}(\text{cod})\text{Cl}_2$ (2) $\text{Pt}(\text{cod})\text{Cl}_2$ (3) $\text{Ru}(\text{cod})\text{Cl}_2$ .....	49
รูปที่ 4.6 กัมมันตภาพการเร่งปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนในเอทิลีนโดย $\text{PtRu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ( $\blacktriangle$ ) และ $\text{PtRu}/\text{MgO}$ ( $\blacksquare$ ) ที่อุณหภูมิ $-50\text{ }^\circ\text{C}$ .....	50
รูปที่ 4.7 กราฟของอาร์เร้นีสสำหรับปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนในเอทิลีนโดยตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{PtRu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .....	52
รูปที่ 4.8 กราฟของอาร์เร้นีสสำหรับปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนในเอทิลีนโดยตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{PtRu}/\text{MgO}$ .....	52

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหา

ตัวเร่งปฏิกิริยาแบ่งเป็น 2 ชนิด ได้แก่ ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ (homogeneous catalyst) ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาและสารที่เกิดปฏิกิริยามีสถานะเดียวกันกับตัวเร่ง ส่วนอีกชนิดคือตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ (heterogeneous Catalysts) ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยามีสถานะต่างจากสารที่ทำปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้กันมากในอุตสาหกรรมเป็นแบบวิวิธพันธ์ ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยามักมีสถานะเป็นของแข็ง ส่วนสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยามีสถานะเป็นของเหลวหรือแก๊ส ข้อได้เปรียบของการเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ คือ สามารถแยกสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาออกจากตัวเร่งปฏิกิริยาได้ง่าย และตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในสถานะของแข็งมีความทนทานต่อสภาวะที่ต้องใช้ความดันและอุณหภูมิสูง อีกทั้งมีอายุการใช้งานยาวนาน โดยทั่วไป งานวิจัยเกี่ยวกับการเร่งปฏิกิริยามักจะมุ่งเน้นเกี่ยวกับการพัฒนากระบวนการ หรือตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อนำไปใช้ในระดับอุตสาหกรรม หรืออาจเป็นการศึกษาเพื่อเพิ่มความเข้าใจในบทบาทของตัวเร่งปฏิกิริยา และกลไกของปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์มีส่วนประกอบหลัก 3 ส่วน คือส่วนที่เร่งปฏิกิริยา (active species) ตัวรองรับ (support) และตัวสนับสนุน (promoter) ส่วนที่เร่งปฏิกิริยาที่ใช้กันมากคือโลหะ (active metal) ซึ่งมักเป็นโลหะทรานซิชัน เนื่องจากมีความสามารถในการนำไฟฟ้าได้ดีและสามารถเร่งปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องกับการให้และรับอิเล็กตรอนได้ดี ส่วนที่สองคือตัวรองรับ เป็นวัสดุที่มีเสถียรภาพสูงทั้งในเชิงกลและทางเคมี มักเป็นวัสดุที่มีพื้นที่ผิวสูงเป็นวัสดุที่ทำให้โลหะมาจับ ซึ่งจะช่วยให้มีการกระจายตัวของอนุภาคโลหะได้ดี ช่วยลดปริมาณการใช้โลหะซึ่งมักจะมีราคาแพง ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพมักจะประกอบด้วยอนุภาคขนาดเล็กมากของโลหะกระจายตัวอยู่บนตัวรองรับ และส่วนประกอบสุดท้ายของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นตัวสนับสนุน ซึ่งช่วยเพิ่มประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยการเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติทางกายภาพ และ/หรือ ทางเคมีของโลหะและ/หรือ ตัวรองรับ

การวิจัยที่มีความสำคัญมากอันหนึ่ง คือการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาได้ดีและลดขั้นตอนของปฏิกิริยา ซึ่งนอกจากจะช่วยลดต้นทุนในการผลิตสารผลิตภัณฑ์แล้ว ยังเป็นการลดมลภาวะที่อาจเกิดขึ้นจากกระบวนการผลิตที่ซับซ้อน การใช้โลหะผสมเป็นการเพิ่มประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาอย่างหนึ่งที่ได้รับความสะดวกเพิ่มขึ้น เนื่องจากโลหะผสมช่วยเพิ่มกัมมันตภาพการเร่งปฏิกิริยา (activity) ซึ่งบอถึงความสามารถในการทำให้สารตั้งต้นเกิดปฏิกิริยา และเพิ่มการเลือกเกิดปฏิกิริยา (selectivity) ซึ่งเป็นการทำให้สารตั้งต้นเกิดปฏิกิริยาที่ต้องการเท่านั้น กล่าวคือเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงน้อยลง การใช้โลหะผสมช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาได้

เพราะโลหะตัวหนึ่งสามารถหดรัดคุณสมบัติที่ขาดไปของโลหะอีกตัวหนึ่งได้ ตัวอย่างเช่น โลหะโคบอลต์และโมลิบดีนัม เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ดีสำหรับปฏิกิริยาการสังเคราะห์แอมโมเนียจากแก๊สไนโตรเจนและไฮโดรเจน เนื่องจากพลังงานการดูดซับของไนโตรเจนมีค่าต่ำมากเกินไปบนโมลิบดีนัมและสูงเกินไปบนโคบอลต์ แต่เมื่อนำโลหะผสมของธาตุทั้งสองชนิดมาผสมกัน ทำให้เปลี่ยนเป็นตัวเร่งที่ดีขึ้น (Jacobson et al., 2001)

แพลทินัม (Platinum, Pt) เป็นโลหะมีสกุลที่สามารถเร่งปฏิกิริยาต่าง ๆ ได้ดี เช่น ปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจน (hydrogenation) ปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน แพลทินัมมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาสูง ซึ่งอาจมีผลเสียคือ ถ้ามีปฏิกิริยาหลายอย่างเกิดขึ้นพร้อมกันจะทำให้ได้ผลิตภัณฑ์หลายตัว ทั้งตัวที่ต้องการ และตัวที่ไม่ต้องการ กล่าวคือการเลือกเกิดปฏิกิริยามีค่าต่ำซึ่งสามารถแก้ไขได้โดยการใส่ตัวสนับสนุนที่เป็นโลหะอื่นลงไป ทำให้การเกิดปฏิกิริยาที่ไม่ต้องการช้าลง ในภาพรวมคือการเกิดปฏิกิริยาของสารตั้งต้นอาจน้อยลง แต่ประสิทธิภาพในการเลือกเกิดจะเพิ่มขึ้น ถือเป็น การเพิ่มประสิทธิภาพของการเร่งปฏิกิริยาได้อีกวิธีหนึ่ง

แพลทินัมเป็นโลหะที่สามารถเกิดเป็นอัลลอยกับโลหะอื่น ๆ ได้ง่าย เช่น โรเดียม (Rhodium, Rh) แพลลาเดียม (Palladium, Pd) รูทีเนียม (Ruthenium, Ru) และโลหะที่ชอบออกซิเจน (oxophilic) อื่น ๆ เช่น เหล็ก ตัวอย่างเช่น การผสมแพลทินัมกับทองบนตัวรองรับอะลูมินาโดยปฏิกิริยารีดอกซ์ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาการสร้างพันธะคู่ (olefin formation) ในเมทิลไซโคลเพนเทน (methylcyclopentane) โดยประสิทธิภาพขึ้นกับอัตราส่วนของโลหะทั้งสองชนิด (Espinosa et al., 2000)

ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม ขึ้นกับการกระจายตัวของโลหะบนตัวรองรับ โครงสร้างและลักษณะทางกายภาพของโลหะ เช่น ขนาดและองค์ประกอบของอนุภาค และอันตรกิริยาระหว่างโลหะกับตัวรองรับ (metal-support interaction) สิ่งที่ต้องพิจารณาในการเลือกชนิดของโลหะที่จะมาผสมกับแพลทินัม คือชนิดของสารประกอบที่ใช้ ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา และความเป็นไปได้ในการเกิดอนุภาคอัลลอย ซึ่งจะมีผลกับการกระจายตัวและสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม (Ichikawa, 2000)

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยามีวิธีที่ง่ายและสะดวกที่สุดคือวิธีทำให้เอิบชุ่ม (impregnation) โดยการเคลือบตัวรองรับ เช่น อะลูมินา (alumina,  $Al_2O_3$ ) แมกนีเซียมออกไซด์หรือแมกนีเซียม (magnesium oxide, MgO) ซิลิกา (silica,  $SiO_2$ ) หรือวิธีการแลกเปลี่ยนไอออนบนตัวรองรับซีโอไลต์ (zeolite) ด้วยสารละลายเกลือของธาตุโลหะที่ต้องการใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ตามด้วยการแคลไซน์ (calcination) ซึ่งเป็นการให้ความร้อนที่อุณหภูมิสูง ซึ่งเราสามารถเปลี่ยนโลหะในรูปต่าง ๆ ให้อยู่ในรูปโลหะที่พร้อมจะเร่งปฏิกิริยาได้โดยการทำปฏิกิริยากับตัวรีดิวซ์ (reducing agent) เช่น ไฮโดรเจน



หรือคาร์บอนมอนอกไซด์ที่อุณหภูมิสูง ภาพรวมของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบนี้คือก้อนโลหะขนาดเล็กมากกระจายเกาะตัวอยู่บนผิวหน้าของตัวรองรับ (Richardson, 1989)

สรุปได้ว่า ทิศทางหนึ่งของการวิจัยในสาขาการเร่งปฏิกิริยาคือการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่ที่มีประสิทธิภาพดีขึ้น ซึ่งจะช่วยลดขั้นตอน เวลาและพลังงานที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา แนวทางหนึ่งคือการนำโลหะสองชนิดมาผสมกัน จะเกิดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดใหม่ที่มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา และความสามารถในการเลือกเร่งปฏิกิริยาคือการใช้โลหะเพียงชนิดเดียว เพื่อให้มีการใช้ปริมาณโลหะน้อยที่สุดเพื่อให้เกิดประสิทธิภาพสูงสุด จึงนำเอาโลหะมาจับบนตัวรองรับซึ่งมีพื้นที่ผิวสูงเพื่อช่วยเพิ่มการกระจายตัวของโลหะ

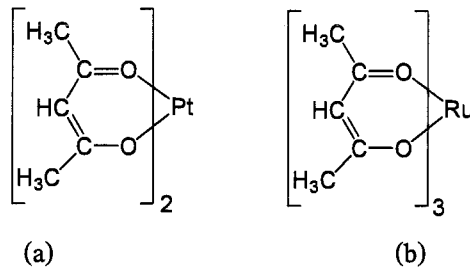
งานวิจัยนี้มุ่งศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ โดยเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับ (supported catalyst) ของโลหะผสมระหว่างแพลทินัม (Pt) และรูทีเนียม (Ru) ซึ่งจะแทนด้วยสัญลักษณ์ PtRu โดยทั่วไปการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาของโลหะผสมทำได้โดยการนำสารละลายผสมของสารประกอบของโลหะทั้งสองมากระจายบนตัวรองรับ แล้วเปลี่ยนรูปให้เป็นอนุภาคโลหะที่กระจายตัวบนตัวรองรับ การวางสารประกอบโลหะผสมบนตัวรองรับทำได้หลายวิธี เช่น การตกตะกอนร่วมของโลหะทั้งสอง (co-precipitation) วิธีการเอ็บซุ่มโดยใช้สารละลายผสมของโลหะทั้งสองพร้อมกันในครั้งเดียว (co-impregnation) การทำให้เอ็บซุ่มด้วยสารละลายของสารประกอบโลหะทีละตัว (sequential impregnation) หรือการดูดซับ (adsorption) แล้วจึงทำปฏิกิริยารีดอกซ์บนผิวหน้า (surface redox reaction) เพื่อเปลี่ยนโลหะให้อยู่ในรูปที่เร่งปฏิกิริยาได้ ตัวอย่างของสารตั้งต้นโลหะที่นิยมใช้ที่มีรายงานในวารสารวิชาการ ได้แก่เกลือผสมต่อไปนี้ (1)  $H_2PtCl_6$  กับ  $RuCl_3$ , (2)  $Pt(NH_4)_2Cl_6$  กับ  $Ru(NH_3)_6Cl_3$ , (3)  $Pt(NO_2)_2(NH_3)_2$  กับ  $Ru(NO)(NO_3)_x$ , (4)  $Pt(NH_3)_4Cl_2$  กับ  $Ru(NH_3)_6Cl_3$  และ (5)  $H_2PtCl_6$  กับ  $Ru(C_5H_5)_2$  (Alerasool and Gonzalez, 1990; Diaz et al., 1995; Martins et al., 2001; Miura et al., 1990; Rajesh et al., 2000; Takasu et al., 2001)

อย่างไรก็ตาม วิธีการเตรียมโดยใช้สารละลายผสมของสารประกอบแพลทินัมและรูทีเนียมดังที่กล่าวในข้างต้น โดยเฉพาะสารที่มีส่วนผสมของเกลือคลอไรด์ มีข้อด้อยคือไม่สามารถควบคุมขนาดของอนุภาค โครงสร้าง องค์ประกอบและปริมาณของโลหะผสมในตัวเร่งปฏิกิริยาได้นอกจากนี้การเปลี่ยนรูปโลหะให้ไปอยู่ในรูปที่เร่งปฏิกิริยาได้ ซึ่งโดยทั่วไปเป็นการเปลี่ยนจากโลหะออกไซด์ให้เป็นโลหะด้วยปฏิกิริยารีดักชันที่อุณหภูมิสูง มักมีผลทำให้การผสมกันของโลหะผสมไม่เป็นแบบแผน โดยอนุภาคของโลหะผสมจะมีขนาดใหญ่ และการกระจายของอนุภาคกว้าง กล่าวคือมีขนาดของอนุภาคหลาย ๆ ขนาด อยู่ด้วยกัน ดังนั้น งานวิจัยนี้จึงได้ศึกษาการเร่งปฏิกิริยาโดยใช้สารตั้งต้นของแพลทินัมและรูทีเนียมที่ไม่มีคลอไรด์เป็นองค์ประกอบ โดยใช้สารประกอบอะซิโตนอะซิโตน (acetyl acetonate ตัวย่อคือ acac และสูตรคือ  $C_5H_7O_2^-$ ) โดยมุ่งหวังที่จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดี

นอกจากนี้ยังได้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้สารประกอบที่มีลิแกนด์ไซโคลออกตาไดเอิน (cyclo-octadiene ตัวย่อคือ cod และสูตรคือ  $C_8H_{16}$ ) เพื่อการเปรียบเทียบ

## 1.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาผสม PtRu บนตัวรองรับที่เตรียมจากสารประกอบอะซิโตนอะซีโตน

เพื่อหลีกเลี่ยงปัญหาจากการเตรียมโดยสารตั้งต้นดังที่กล่าวมา ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม PtRu บนตัวรองรับที่เตรียมจากสารตั้งต้นที่เป็นสารละลายผสมโลหะอินทรีย์ เช่น สารละลายผสมของแพลตาเดียมอะซิโตนอะซีโตน ซึ่งมีสูตรเคมีคือ  $Pt(C_5H_7O_2)_2$  ในที่นี้จะเขียนแทนด้วยสูตร  $Pt(acac)_2$  เพื่อความสะดวก และรูทีเนียมอะซิโตนอะซีโตน ซึ่งมีสูตรเคมีคือ  $Ru(C_5H_7O_2)_3$  ในที่นี้จะเขียนแทนด้วยสูตร  $Ru(acac)_3$  เพื่อความสะดวก สูตรเคมีของสารประกอบทั้งสอง แสดงไว้ในรูปที่ 1.1 โดยในโครงสร้าง อะตอมออกซิเจนในหมู่สารประกอบอะซิโตนอะซีโตน ให้อิเล็กทรอนิกส์แก่โลหะ เพื่อเกิดเป็นพันธะโคออร์ดิเนตโคเวเลนต์ สารประกอบทั้งสองชนิดเหมาะที่จะใช้เป็นสารตั้งต้นในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากสามารถกำจัดลิแกนด์อะซิโตนอะซีโตน ออกได้ง่ายโดยการให้ความร้อนที่อุณหภูมิต่ำกว่าลิแกนด์ตัวอื่นในเกลือโลหะ โดยใน Material Safety Data Sheet ของสารประกอบ  $Pt(cod)Cl_2$  ระบุว่าสารนี้จะสลายตัวที่  $260\text{ }^{\circ}C$



รูปที่ 1.1 ลักษณะการเกิดพันธะในสารประกอบ (a)  $Pt(acac)_2$  และ (b)  $Ru(acac)_3$

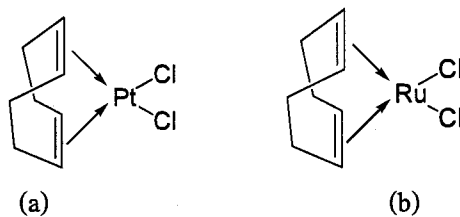
มีรายงานการใช้สารประกอบ อะซิโตนอะซีโตนของโลหะแทรนซิชันหลายตัว ที่สามารถนำมาเป็นสารตั้งต้นในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเดี่ยวหรือโลหะผสมสองตัวบนตัวรองรับ อย่างไรก็ตามยังไม่มีรายงานมากนัก เกี่ยวกับการใช้สารประกอบอะซิโตนอะซีโตนในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา PtRu (Bernas et al., 2004; Coq et al., 1994; Dossi et al., 2003; Plyuto et al., 1999; Renouprez et al., 1998; Walter et al., 1995; Wang et al., 2004)

ตัวอย่างของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมสองตัว คือการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา PtPd/MgO โดยวิธีการเอิบหุ้มสารละลายผสมระหว่าง  $Pt(acac)_2$  และ  $Pd(acac)_2$  และผลของตัวเร่งปฏิกิริยามีแนวโน้มที่จะเกิดโลหะผสมสองตัว ซึ่งสังเกตจากการวิเคราะห์ลักษณะด้วยเทคนิคการสลายตัวแบบมีการรีดิวซ์ของโลหะของสารประกอบตามอุณหภูมิที่โปรแกรม (temperature-programmed reductive

composition ย่อเป็น TPRD) (Dossi et al., 2003) นอกจากนี้ยังมีรายงานการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา โลหะผสมแพลลาเดียมแมงกานีส (PdMn) บนตัวรองรับซิลิกา ( $\text{SiO}_2$ ) เตรียมจากวิธีทำให้เอิบขุ่มของ สารละลายผสมระหว่าง  $\text{Pd}(\text{acac})_2$  และ  $\text{Mn}(\text{acac})_2$  และวิเคราะห์ลักษณะโดยใช้เทคนิค Extended X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy หรือย่อเป็น EXAFS ซึ่งข้อมูลที่ได้ ได้แก่ จำนวนอะตอมแมงกานีสที่ล้อมรอบโลหะแพลลาเดียม (coordination number) มีค่าเท่ากับ 0.2 – 1.4 อะตอม แสดงว่ามีการเกิดเป็นอนุภาคโลหะผสม อย่างไรก็ตามส่วนใหญ่ในอนุภาคของโลหะจะพบ องค์ประกอบที่มีพันธะ Pd-Pd มาก คาดว่าเกิดการจากนำไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิสูงหรือการแคลไซน์ (calcination) และรีดักชันที่อุณหภูมิสูง

ในการวิจัยนี้จะใช้สารผสมระหว่าง  $\text{Pt}(\text{acac})_2$  กับ  $\text{Ru}(\text{acac})_3$  ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา PtRu บนตัวรองรับ  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  และ  $\text{MgO}$  โดยใช้สัญลักษณ์แทนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ เป็น  $\text{PtRu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  และ  $\text{PtRu}/\text{MgO}$  ตามลำดับ นอกจากนี้ยังใช้สารผสมระหว่าง  $\text{Pt}(\text{cod})\text{Cl}_2$  และ  $\text{Ru}(\text{cod})\text{Cl}_2$  ซึ่งมีสูตรโครงสร้างดังรูปที่ 1.2 โดยอะตอมโลหะรับอิเล็กตรอนจากพันธะคู่ของลิแกนด์ไซโคลออกตะไดอีนิก โดยสารประกอบชนิดนี้น่าจะกำจัดลิแกนด์ได้ง่ายเช่นเดียวกัน ในการเตรียมตัวเร่ง  $\text{PtRu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  และ  $\text{PtRu}/\text{MgO}$  ตามลำดับ โดยใน Material Safety Data Sheet ของสารประกอบ  $\text{Pt}(\text{cod})\text{Cl}_2$  ระบุว่าสารนี้จะสลายตัวที่  $285^\circ\text{C}$

งานวิจัยนี้คาดหวังว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ จะมีอนุภาคของโลหะผสมจากโลหะทั้งสอง คู่บนตัวรับที่มีพันธะ Pt-Ru มีการกระจายตัวของอนุภาคโลหะสูง ซึ่งเป็นลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดี โดยจะนำไปทดสอบการเร่งปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนในแก๊สเอทิลีน ซึ่งเป็นปฏิกิริยาที่ไม่ซับซ้อน มีสารผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นเพียงตัวเดียวคือแก๊สอีเทน และสามารถเปรียบเทียบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยากับข้อมูลที่มีผู้รายงานไว้แล้ว



รูปที่ 1.2 ลักษณะการเกิดพันธะในสารประกอบ (a)  $\text{Pt}(\text{cod})\text{Cl}_2$  และ (b)  $\text{Ru}(\text{cod})\text{Cl}_2$

### 1.3 เทคนิคการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

เนื่องจากงานวิจัยนี้ใช้เทคนิคในการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาหลายเทคนิค มีทั้งเทคนิคเชิงความร้อนและสเปกโทรสโกปีเพื่อติดตามการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้นบนตัวรองรับ และการวิเคราะห์

ตัวเร่งปฏิกิริยาหลังจากกำจัดลิแกนด์แล้ว บทนำในส่วนนี้จะกล่าวถึงหลักการของแต่ละเทคนิค โดยสังเขป

### 1.3.1 เทคนิคการสลายตัวโดยเกิดรีดักชันตามอุณหภูมิที่โปรแกรม

เทคนิคการสลายตัวโดยเกิดรีดักชันตามอุณหภูมิที่โปรแกรม (temperature-programmed reductive Decomposition ชื่อย่อคือ TPRD) เป็นเทคนิคที่ใช้ศึกษาการสลายตัวของสารประกอบโลหะอินทรีย์ที่จับอยู่บนตัวรองรับ ระหว่างการให้แก๊สไฮโดรเจนไหลผ่าน การหลุดออกของลิแกนด์จะเกิดขึ้นพร้อมกับการเปลี่ยนแปลงเลขออกซิเดชันของโลหะ จากค่าบวกกลายเป็นศูนย์ นั่นคืออะตอมโลหะเกิดปฏิกิริยารีดักชัน ผลที่ได้คืออนุภาคโลหะบนตัวรองรับ เทคนิคนี้จะวัดปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ถูกใช้ไปตามอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น ซึ่งอุณหภูมิของการสลายตัวจะขึ้นกับธรรมชาติของสารประกอบโลหะอินทรีย์ ซึ่งอาจเกิดขึ้นในขั้นตอนเดียว หรือหลายขั้นตอน นอกจากนี้ถ้ามีการใช้สารละลายผสมของสารประกอบโลหะอินทรีย์หลายชนิดบนตัวรองรับ จะสามารถบอกได้ว่าสารประกอบต่างชนิดกันนั้นเกิดอันตรกิริยาต่อกันหรือไม่ หากเกิดอันตรกิริยาต่อกันจะส่งผลให้ลักษณะช่วงอุณหภูมิ TPRD ของสารผสมบนตัวรองรับ ต่างไปจากลักษณะของสารประกอบเดี่ยวบนตัวรองรับชนิดเดียวกัน ถ้าสารประกอบโลหะอินทรีย์ 2 ชนิดเกิดอันตรกิริยาต่อกัน จะอยู่ติดกันบนตัวรองรับ ถ้าสารประกอบตัวแรกเกิดสลายตัวพร้อมกับเกิดรีดักชันได้ง่ายกว่า เปลี่ยนเป็นอนุภาคโลหะแล้ว อนุภาคโลหะนั้นจะทำหน้าที่เป็นตำแหน่งการดูดซับของไฮโดรเจน ซึ่งจะช่วยให้เกิดการรีดักชันและการสลายตัวของสารประกอบที่สลายตัวได้ยาก เกิดได้ง่ายขึ้น

ในงานวิจัยนี้ใช้เทคนิค TPRD ศึกษาการเปลี่ยนแปลงของสารประกอบคู่ผสมระหว่าง  $\text{Pt}(\text{acac})_2$  กับ  $\text{Ru}(\text{acac})_3$  และระหว่าง  $\text{Pt}(\text{cod})\text{Cl}_2$  กับ  $\text{Ru}(\text{cod})\text{Cl}_2$  บนตัวรองรับ  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  และ  $\text{MgO}$

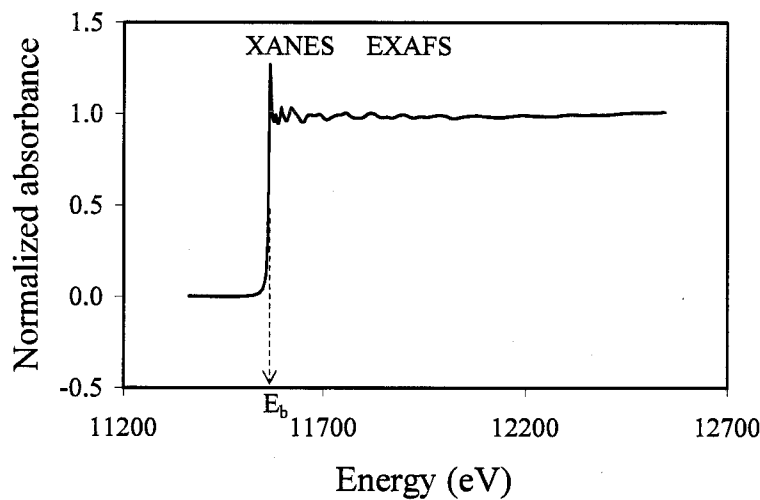
### 1.3.2 เทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี

เทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Infrared spectroscopy) เป็นการศึกษาการเปลี่ยนแปลงการสั่นของพันธะเมื่อเกิดการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด โดยความถี่ของการสั่นขึ้นกับความแข็งแรงของพันธะและชนิดของอะตอมที่เกิดพันธะกัน ในงานวิจัยนี้ใช้เทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปีเพื่อศึกษาการเปลี่ยนแปลงของหมู่ฟังก์ชันบนตัวรองรับ  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  และ  $\text{MgO}$  ได้แก่หมู่ไฮดรอกซิล ( $-\text{OH}$ ) และหมู่ฟังก์ชันของสารตั้งต้นโลหะอินทรีย์ที่ใช้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น พันธะ  $\text{C}-\text{C}$  โดยหลังการกำจัดลิแกนด์แล้ว จะไม่พบความถี่ของการสั่นของหมู่ฟังก์ชันดังกล่าว

### 1.3.3 เทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์

แม้ว่าเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปีและเทคนิค TPRD จะให้ข้อมูลเกี่ยวกับการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้นที่ใช้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา และการเปลี่ยนแปลงของตัวรองรับ แต่ไม่

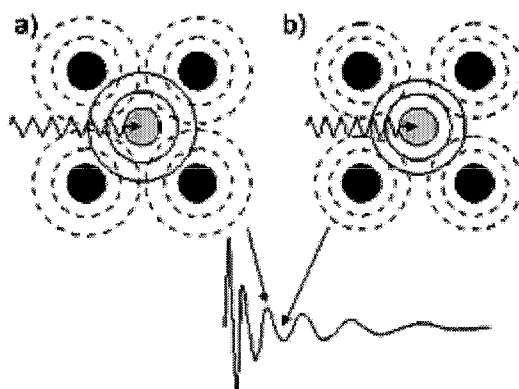
สามารถบอกค่าเลขออกซิเดชันหรือธรรมชาติของอันตรกิริยาระหว่างโลหะกับโลหะ และระหว่างโลหะกับตัวรองรับได้ ซึ่งการศึกษาข้อมูลดังกล่าวต้องใช้เทคนิคอื่น ได้แก่เทคนิค สเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์ (X-ray absorption spectroscopy ซื่อย่อคือ XAS) ซึ่งเป็นการฉายรังสีเอกซ์ไปที่ตัวอย่าง แล้วทำให้เกิดการดูดกลืนรังสีเอกซ์ขึ้นพร้อมกับการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานของอิเล็กตรอน ค่าพลังงานที่มากพอที่จะทำให้อิเล็กตรอนในชั้นพลังงานที่สนใจหลุดออกไป เรียกว่าเอจของการดูดกลืน (Absorption edge) เป็นค่าพลังงานที่อิเล็กตรอนดึงดูดกับนิวเคลียส ( $E_b$ ) ในรูปที่ 1.3 ซึ่งเป็นค่าเฉพาะของแต่ละธาตุ และการขยับของเอจของการดูดกลืนนี้จะสอดคล้องกับการเปลี่ยนแปลงค่าเลขออกซิเดชัน ซึ่งในงานวิจัยนี้มี 2 เทคนิคคือ เทคนิค X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy ซื่อย่อคือ XANES ซึ่งเป็นการศึกษาในช่วงพลังงานที่ใกล้กับเอจของการดูดกลืน ซึ่งสามารถเปรียบเทียบเลขออกซิเดชันของอะตอมที่สนใจได้ และเทคนิค Extended X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy ซื่อย่อคือ EXAFS เป็นการศึกษาในช่วงพลังงานที่อยู่ห่างจากเอจของการดูดกลืน



รูปที่ 1.3 ลักษณะทั่วไปของสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์

เทคนิค EXAFS เกิดจากการให้พลังงานแก่อะตอมทำให้อิเล็กตรอนหลุดออกจากอะตอม และเกิดปรากฏการณ์ดังแสดงในรูปที่ 1.4 เนื่องจากอิเล็กตรอนมีสมบัติเป็นคลื่น เมื่ออิเล็กตรอนหลุดออกไปจากอะตอม จะเกิดคลื่นของอิเล็กตรอนแผ่ออกไปจากอะตอมที่ดูดกลืนรังสีเอกซ์ (absorber) เมื่อคลื่นดังกล่าวกระทบกับอะตอมที่อยู่รอบข้างจะเกิดการสะท้อนหรือกระเจิง (scatter) กลับมายังอะตอมกลาง และเกิดการแทรกสอดกับคลื่นเดิม ซึ่งมีทั้งการแทรกสอดแบบเสริม ทำให้คลื่นมี

แอมพลิจูดสูงขึ้น หรือการแทรกสอดแบบหักล้าง ทำให้คลื่นมีแอมพลิจูดลดลง ซึ่งการเพิ่มหรือลดลงของแอมพลิจูด เรียกว่าเป็น Fine structure จะปรากฏในสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ ดังรูปที่ 1.3 ข้อ มูลที่ได้จากการวิเคราะห์ลักษณะ Fine structure ด้วยสมการ EXAFS ได้แก่ ชนิดและจำนวนของอะตอมที่อยู่รอบข้างอะตอมที่ดูดกลืนรังสีเอกซ์ และความยาวพันธะ ข้อมูลทางอ้อมที่ได้จากเทคนิค EXAFS คือการกระจายตัวของโลหะบนตัวรองรับ เนื่องจากการวิเคราะห์จะทำให้ทราบจำนวนอะตอมที่อยู่รอบข้าง (เลขโคออร์ดิเนชัน) ตัวอย่างเช่น ถ้าศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา Pt บนตัวรองรับ จะทราบว่าอะตอม Pt ถูกล้อมรอบด้วยอะตอม Pt อีกหรือไม่ ถ้าไม่มี แสดงว่า เป็นอะตอมเดี่ยวบนตัวรองรับ ถ้ามีจำนวน Pt ล้อมรอบอยู่น้อย แสดงว่าเป็นอนุภาคโลหะขนาดเล็ก และถ้ามีจำนวน Pt ล้อมรอบอยู่มาก แสดงว่าอนุภาคโลหะมีขนาดใหญ่



รูปที่ 1.4 ปรากฏการณ์ของเทคนิค EXAFS เกิดจากการดูดกลืนรังสีเอกซ์และทำให้อิเล็กตรอนหลุดออกไปในรูปของคลื่น แล้วกระเจิงกลับเมื่อกระทบกับอะตอมรอบข้าง เกิดเป็น Fine structure ซึ่งมีทั้งการแทรกสอดแบบเสริม (a) และแบบหักล้าง (b)

#### 1.4 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1. เพื่อเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม PtRu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> และ PtRu/MgO จากสารละลายผสมระหว่าง Pt(acac)<sub>2</sub> กับ Ru(acac)<sub>3</sub> และระหว่าง Pt(cod)Cl<sub>2</sub> กับ Ru(cod)Cl<sub>2</sub> บนตัวรองรับ  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> และ MgO ตามลำดับ

2. เพื่อวิเคราะห์อันตรกิริยาระหว่างสารตั้งต้นกับตัวรองรับ โลหะออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา PtRu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> และ PtRu/MgO ที่เตรียมจากสารละลายผสม ระหว่าง Pt(acac)<sub>2</sub> กับ Ru(acac)<sub>3</sub> โดยใช้เทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี เทคนิคการสลายตัวของสารประกอบ Pt(acac)<sub>2</sub> กับ Ru(acac)<sub>3</sub> บนตัวรองรับโดยเกิดรีดักชันตามอุณหภูมิที่โปรแกรม

3. เพื่อวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงเลขออกซิเดชันของตัวเร่งปฏิกิริยา PtRu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> และ PtRu/MgO ที่เตรียมจากสารละลายผสม ระหว่าง Pt(acac)<sub>2</sub> กับ Ru(acac)<sub>3</sub> ระหว่างการให้ความร้อนในบรรยากาศของแก๊สไฮโดรเจน (H<sub>2</sub>) ใช้เทคนิค XANES ส่วนอันตรกิริยาระหว่างโลหะที่เตรียมจากสารผสมของ Pt(acac)<sub>2</sub> กับ Ru(acac)<sub>3</sub> กับตัวรองรับศึกษาศึกษาหลังจากกำจัดตัวลิแกนด์ ศึกษาโดยเทคนิค EXAFS เปรียบเทียบผลที่ได้กับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ PtRu บนตัวรองรับที่เตรียมจากสารตั้งต้นอื่น เช่น Pt<sub>3</sub>Ru<sub>6</sub>(CO)<sub>21</sub>( $\mu_3$ -H)( $\mu$ -H)<sub>3</sub> ซึ่งประกอบด้วยพันธะ Pt-Ru ที่รายงานไว้จากงานวิจัยอื่น

4. เพื่อวิเคราะห์อันตรกิริยาระหว่างสารตั้งต้นกับตัวรองรับโลหะออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา PtRu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> และ PtRu/MgO ที่เตรียมจากสารละลายผสม ระหว่าง Pt(cod)Cl<sub>2</sub> กับ Ru(cod)Cl<sub>2</sub> โดยใช้เทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี เทคนิคการสลายตัวโดยแก๊สโครมาโทกราฟี เทคนิคการสลายตัวโดยแก๊สโครมาโทกราฟี เทคนิคการสลายตัวโดยแก๊สโครมาโทกราฟี โปรแกรมของสารประกอบ Pt(cod)Cl<sub>2</sub> กับ Ru(cod)Cl<sub>2</sub> บนตัวรองรับ ตามอุณหภูมิที่โปรแกรม

5. ทดสอบความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยา PtRu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> และ PtRu/MgO ที่เตรียมจากสารละลายผสมระหว่าง Pt(acac)<sub>2</sub> กับ Ru(acac)<sub>3</sub> และ ระหว่าง Pt(cod)Cl<sub>2</sub> กับ Ru(cod)Cl<sub>2</sub> ในการเร่งปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนในเอทิลีน (Ethylene hydrogenation)

### 1.5 ขอบเขตของการวิจัย

1. สารตั้งต้นโลหะสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา คือสารละลายผสมระหว่าง Pt(acac)<sub>2</sub> กับ Ru(acac)<sub>3</sub> และ ระหว่าง Pt(cod)Cl<sub>2</sub> กับ Ru(cod)Cl<sub>2</sub>
2. วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา คือวิธีการทำให้เอิบขุ่ม
4. เทคนิคการวิเคราะห์ลักษณะตัวเร่งปฏิกิริยาที่จะใช้ได้แก่ เทคนิค IR, TPRD, XANES และ EXAFS
5. ปฏิกิริยาที่จะศึกษาการเร่งปฏิกิริยา คือปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนในเอทิลีน

### 1.6 วิธีดำเนินการวิจัย โดยย่อ

เริ่มจากการเตรียมความพร้อมของการวิจัย ได้แก่ การเตรียมพื้นที่การวิจัย การจัดหา/จัดซื้อวัสดุและสารเคมีสำหรับการวิจัย การสรรหาผู้ช่วยวิจัย

ในส่วนของการทดลอง ประกอบด้วย การเตรียมตัวรองรับ ได้แก่  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> และ MgO ให้พร้อม โดยการให้ความร้อนเพื่อกำจัดน้ำที่ดูดซับอยู่บนผิวหน้าและในรูพรุน อาจทำควบคู่ไปกับการดูดด้วยสูญญากาศเพื่อจุดโมเลกุลต่าง ๆ ที่อาจตกค้างอยู่ในรูพรุน จากนั้นเตรียมสารละลายของสารประกอบโลหะตั้งต้น ได้แก่ สารละลายผสมระหว่าง Pt(acac)<sub>2</sub> กับ Ru(acac)<sub>3</sub> และระหว่าง Pt(cod)Cl<sub>2</sub> กับ Ru(cod)Cl<sub>2</sub> จากนั้นนำตัวรองรับมาทำให้เอิบขุ่มด้วยสารละลายทั้งสองคู่ ก่อนนำไปอบให้แห้งเพื่อไล่ตัวทำละลาย ก่อนนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค IR จากนั้นนำไปให้ความร้อนเพื่อ

กำจัดลิแกนด์อะซีทิลอะซีโทเนต บนโลหะทั้งสอง โดยก่อนและหลังการกำจัดลิแกนด์ จะทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค IR, TPRD, XANES และ EXAFS ขั้นตอนต่อไปของการดำเนินการวิจัยคือการนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ คือ PtRu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> และ PtRu/MgO ไปทดสอบการเร่งปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนในเอทีลิน และส่วนสุดท้ายของการดำเนินงานคือการเรียบเรียง วิเคราะห์ข้อมูล และเขียนรายงานการวิจัย

### 1.7 ผลที่คาดว่าจะได้รับ

1. องค์ความรู้จากการวิจัย ได้แก่ การเข้าใจถึงสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาวีธีพันธุ์ที่เป็นโลหะผสม PtRu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> และ PtRu/MgO จากสารละลายผสมระหว่าง Pt(acac)<sub>2</sub> กับ Ru(acac)<sub>3</sub> และ ระหว่าง Pt(cod)Cl<sub>2</sub> กับ Ru(cod)Cl<sub>2</sub> บนตัวรองรับ  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> และ MgO และเปรียบเทียบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนในเอทีลินได้
2. ได้เผยแพร่ผลงานวิจัยในงานประชุมและในวารสารวิชาการ



## บทที่ 2

### การทดลอง

#### 2.1 สารตั้งต้นและตัวรองรับสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา PtRu บนตัวรองรับ ใช้สารตั้งต้นได้แก่ Pt(acac)<sub>2</sub> (ชื่อจากบริษัท Aldrich ความบริสุทธิ์ 97%) และ Ru(acac)<sub>3</sub> (ชื่อจากบริษัท Strem ความบริสุทธิ์ 99%) Pt(cod)Cl<sub>2</sub> และ Ru(cod)Cl<sub>2</sub> (ชื่อจากบริษัท Aldrich ความบริสุทธิ์ 97%) โดยนำมาละลายในตัวทำละลายโดยตรง ตัวรองรับได้แก่  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่มีลักษณะเป็นผง (จากบริษัท Degussa มีพื้นที่ผิวบีอีที (BET) 100 m<sup>2</sup>/g) และ MgO ที่มีลักษณะเป็นผง (จากบริษัท EM Science ความบริสุทธิ์ 97%) ก่อนการใช้งานได้นำตัวรองรับแต่ละตัวมาผสมกับน้ำดีไอออไนซ์ เพื่อทำให้มีลักษณะชุ่มและจับกันเป็นก้อน แล้วนำมาให้ความร้อนที่ 120 °C เป็นเวลาประมาณ 12 ชั่วโมง จากนั้นนำไปแคลไซน์เพื่อกำจัดน้ำที่อุณหภูมิ 400 °C เป็นเวลาประมาณ 2 ชั่วโมง โดยให้มีแก๊สออกซิเจนไหลผ่าน แล้วนำไปดูดด้วยสุญญากาศ ความดันประมาณ 10<sup>-3</sup> ทอร์ เป็นเวลา 14 ชั่วโมง

#### 2.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

##### 2.2.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา PtRu บนตัวรองรับจากสารละลายผสมระหว่าง Pt(acac)<sub>2</sub> และ Ru(acac)<sub>3</sub>

ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ Pt-Ru บนตัวรองรับ ที่ประกอบด้วยโลหะแพลทินัม 1.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักและรูทีเนียม 1.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก บนตัวรองรับ  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> และ MgO เตรียมด้วยวิธีทำให้ตัวรองรับเอิบชุ่มด้วยสารละลายผสมของ Pt(acac)<sub>2</sub> และ Ru(acac)<sub>3</sub> ในตัวทำละลายโทลูอิน จากนั้นกวนส่วนผสมให้เป็นเนื้อเดียวกันเป็นเวลา 1 วัน และระเหยให้แห้งอีก 1 วัน

##### 2.2.2 การเตรียม PtRu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> และ PtRu/MgO จากสารละลายผสมระหว่าง Pt(cod)Cl<sub>2</sub> และ Ru(cod)Cl<sub>2</sub>

ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ Pt-Ru บนตัวรองรับ ที่ประกอบด้วยโลหะแพลทินัม 1.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักและรูทีเนียม 1.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก บนตัวรองรับ  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> และ MgO เตรียมด้วยวิธีทำให้ตัวรองรับเอิบชุ่มด้วยสารละลายผสมของ Pt(cod)Cl<sub>2</sub> และ Ru(cod)Cl<sub>2</sub> ในตัวทำละลาย CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> จากนั้นทำให้ระเหยในสุญญากาศ

### 2.2.3 การเปลี่ยนรูปโลหะในตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมและรูทีเนียม

นำวัสดุที่ได้จากหัวข้อ 2.2 มาทำให้เอิบชุ่มแล้วให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 300 °C โดยมีแก๊สไฮโดรเจนไหลผ่านนาน 2 ชั่วโมงเพื่อกำจัดลิแกนด์ที่ดูดซับในสารตั้งต้นและรีดิวซ์อนุภาคของโลหะ โดยเปลี่ยนรูปของโลหะที่อาจอยู่ในรูปออกไซด์ให้เป็นโลหะ จากนั้นลดอุณหภูมิลง เพื่อนำไปวิเคราะห์ลักษณะหรือนำไปทดสอบการเร่งปฏิกิริยา

## 2.3 เทคนิคการวิเคราะห์ลักษณะตัวเร่งปฏิกิริยา

### 2.3.1 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี

นำตัวรองรับที่เอิบชุ่มด้วยสารละลายของสารตั้งต้น ทั้งก่อนและหลังการเปลี่ยนรูปโลหะด้วยการรีดิวซ์ มาวิเคราะห์การดูดกลืนรังสีอินฟราเรด โดยบันทึกสเปกตรัมอินฟราเรดด้วยเครื่องสเปกโตรมิเตอร์ยี่ห้อ Bruker รุ่น IFS-66v ซึ่งสเปกตรัมมีความละเอียดเท่ากับ 4  $\text{cm}^{-1}$  โดยทำการสแกนตัวอย่างทุกตัว 64 ครั้ง และเครื่องจะนำค่าสัญญาณที่ได้มาเฉลี่ย การเตรียมตัวอย่างสำหรับการวัด ทำโดยนำตัวอย่างที่เป็นผงมาประมาณ 0.1 – 0.2 กรัม บดให้ละเอียดแล้วอัดให้เป็นแผ่นฟิล์มบางที่ค่อนข้างใส จากนั้นนำไปวางตรงกลางระหว่างแผ่น KBr 2 อัน โดยต้องทำในบรรยากาศของแก๊สเฉื่อย เพื่อป้องกันการทำปฏิกิริยากับอากาศ

### 2.3.2 เทคนิคการสลายตัวแบบมีการรีดิวซ์ของสารประกอบตามอุณหภูมิที่โปรแกรม

การสลายตัวแบบมีการรีดิวซ์ของสารประกอบของโลหะแพลทินัมและรูทีเนียมในตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากสารละลายผสมของ Pt(acac)<sub>2</sub> และ Ru(acac)<sub>3</sub> ในบรรยากาศของแก๊สไฮโดรเจน ทำการวิเคราะห์โดยใช้เครื่อง RXM-100 ที่ผลิตโดยบริษัท Advanced Scientific Designs, Inc. (ASDI) ซึ่งเป็นเครื่องมือที่ทำงานได้หลายอย่างทั้งการวิเคราะห์ลักษณะตัวเร่งปฏิกิริยาและการทดสอบการเร่งปฏิกิริยา โดยเครื่องมือนี้สามารถใช้สภาวะที่เป็นระบบสุญญากาศความดันต่ำได้ถึง  $1 \times 10^{-8}$  ทอร์ นำตัวอย่างที่ผ่านการเอิบชุ่มแล้วทำให้แห้งแต่ยังไม่ผ่านการเปลี่ยนรูปด้วยการรีดิวซ์ ประมาณ 250 – 300 มิลลิกรัม บรรจุลงในท่อควอทซ์รูปถ้วย ในบรรยากาศของแก๊สเฉื่อย โดยต้องไล่อากาศและความชื้นออกจากตัวอย่างก่อนบรรจุใส่เครื่องวัดที่สามารถโปรแกรมอุณหภูมิได้ ตัวทำปฏิกิริยาจะถูกทำให้แห้งด้วยระบบสุญญากาศที่ความดันประมาณ  $1 \times 10^{-8}$  ทอร์ และหลังจากนั้นผ่านแก๊สอาร์กอนลงในตัวทำปฏิกิริยาประมาณ 20 นาที จากนั้นเปลี่ยนเป็นแก๊สผสมของไฮโดรเจน 5 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตรในแก๊สอาร์กอนและค่อย ๆ เพิ่มอุณหภูมิเป็น 400 °C ด้วยอัตราเร็ว 10 องศาต่อนาที

### 2.3.3 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XANES

การวิเคราะห์ตัวอย่างด้วยเทคนิค EXAFS ทำที่สถานีทดลองบีมไลน์ X18B ของศูนย์แสงซินโครตรอนแห่งชาติ (NSLS) ห้องปฏิบัติการวิจัยแห่งชาติ ณ บรู๊คฮาเวน (Brookhaven National Laboratory, (BNL) ประเทศสหรัฐอเมริกา วงแหวนกักเก็บอิเล็กตรอนที่มีพลังงาน 2.5 GeV โดยกระแสที่ให้แก่วงแหวนอยู่ในช่วง 110-250 mA การวัด EXAFS ใช้แบบให้ลำแสงรังสีเอกซ์ทะลุผ่านตัวอย่าง (transmission mode) ที่ค่าเฉพาะของ Pt L<sub>III</sub> edge (11564 eV) และ Ru K edge (22117eV) โดยใช้ตัวอย่าง ประมาณ 0.3 กรัม นำมากดให้เป็นแผ่นเวเฟอร์บาง ๆ ภายใต้บรรยากาศของแก๊สอาร์กอน อันตรกิริยาระหว่างโลหะ-โลหะและอันตรกิริยาระหว่างโลหะ-ออกซิเจนที่ผิวหน้าคำนวณโดยใช้ซอฟต์แวร์ FEFF7.0 (Rehr et al., 1991) การฟิตข้อมูลของ EXAFS จะใช้ซอฟต์แวร์ EXAFSPAK (George et al., 2000) ซึ่งเหมาะกับการกระเจิงด้วยอะตอมข้างเคียงเพียงชั้นเดียว (single scattering) ส่วนการกระเจิงแสงแบบหลาย ๆ ทาง (multiple scattering) จะใช้ซอฟต์แวร์ FEFF7.0 คำนวณ ในส่วนของตัวแปรของ EXAFS ในข้อมูลดิบสามารถแยกออกได้โดยใช้ซอฟต์แวร์ EXAFSPAK การทำฟิตติงจะทำในปรภูมิของ r (เมื่อ r คือระยะห่างระหว่างอะตอมที่ถูกดูดกลืน) และปรภูมิ k (เมื่อ k คือเวกเตอร์คลื่น) ซึ่งประยุกต์เป็นค่าของน้ำหนัก  $k^0, k^1, k^3$

ข้อมูลดิบทาง EXAFS ของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม-รูทีเนียมบนตัวรองรับ  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่ผ่านการทรีตด้วยแก๊สไฮโดรเจน ณ อุณหภูมิ 300 °C ได้จากการใช้ฟูเรียร์แปลง Pt L<sub>III</sub> edge ในช่วง  $3.60 < k < 14.30$  ด้วยน้ำหนัก  $k^3$  โดยปราศจากการแก้ค่าที่ถูกต้องของเฟสและมีค่า r ในช่วง  $0.0 < r < 5.0$  Å ส่วนข้อมูล EXAFS ของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม-รูทีเนียมบนตัวรองรับ  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่ผ่านการกำจัดน้ำด้วยความร้อนแล้ว การสแกนค่า k edge ของรูทีเนียมจะใช้ฟูเรียร์แปลงค่าในช่วง  $3.25 < k < 14.75$  โดยปราศจากการแก้ค่าที่ถูกต้องของเฟส และใช้ค่า r ในช่วง  $0.0 < r < 5.0$  Å

ในการวิเคราะห์ข้อมูล EXAFS ของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม-รูทีเนียมบนตัวรองรับ  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่ผ่านการทรีต ที่ได้จาก Pt L<sub>III</sub> และ Ru K edge ใช้ค่าสูงสุดของตัวแปรอิสระ 16 ตัว ตัวเลขทางสถิติของตัวแปรอิสระประมาณจากทฤษฎีของ Nuquist (Stern 1993),  $n = \frac{(2\Delta k \Delta R)}{\pi} + 1$  ซึ่งมีค่าประมาณ 35 และ 30 สำหรับข้อมูลของ Pt L<sub>III</sub> และ Ru K edge ตามลำดับ

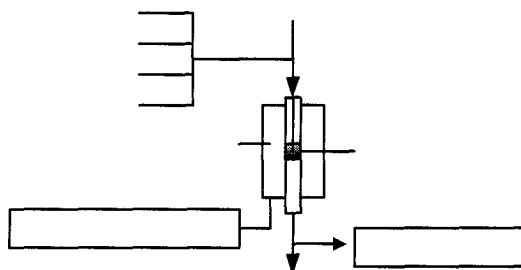
ในการวิเคราะห์ข้อมูล EXAFS ของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม-รูทีเนียมบนตัวรองรับ MgO ที่ทรีตแล้ว สแกนค่า Pt L<sub>III</sub> edge และใช้การแปลงแบบฟูเรียร์ในช่วง  $3.55 < k < 14.50$  ปราศจากการแก้ค่าเฟส และค่า r ในช่วง  $0.0 < r < 5.0$  Å ในส่วนของ Ru K edge จะใช้ฟูเรียร์วิเคราะห์ในช่วง  $3.20 < k < 14.50$  โดยปราศจากการแก้ค่าเฟส และใช้ค่า r ในช่วง  $0.0 < r < 5.0$  Å

ข้อมูลดิบทาง EXAFS ของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม-รูทีเนียมบนตัวรองรับแมกนีเซียมออกไซด์ที่ผ่านการกำจัดลิแกนด์โดยการให้ความร้อนแล้ว ได้จาก Pt L<sub>III</sub> และ Ru K edge จะวิเคราะห์

ด้วยค่าสูงสุดของตัวแปรอิสระ 16 ตัว ตัวเลขทางสถิติของตัวแปรอิสระประมาณจากทฤษฎีของ Nuquist ซึ่งมีค่าประมาณ 36 และ 37 สำหรับข้อมูลของ Pt L<sub>III</sub> และ Ru K edge ตามลำดับ

#### 2.4 การเร่งปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนในเอทิลีนโดยตัวเร่งปฏิกิริยา PtRu บนตัวรองรับ

การทดสอบการเร่งปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนในเอทิลีน มีขั้นตอนโดยสรุปดังนี้ นำตัวเร่งปฏิกิริยามาเจือจางด้วย  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ซึ่งเป็นวัสดุที่เฉื่อยต่อปฏิกิริยาและไม่มีความพรุน เพื่อช่วยให้การแพร่ของแก๊สผ่านตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดได้ดีขึ้น โดยการผสมใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาประมาณ 10 – 20 มิลลิกรัม ผสมกับ  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ประมาณ 600 มิลลิกรัม ก่อนทดสอบปฏิกิริยาจะนำตัวเร่งปฏิกิริยามาเปลี่ยนให้อยู่ในสภาพที่ว่องไวในการเร่งปฏิกิริยา ด้วยการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 300 °C นาน 2 ชั่วโมง โดยมีแก๊สไฮโดรเจนไหลผ่าน จากนั้นบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาลงในท่อปฏิกรณ์ซึ่งเป็นท่อเหล็กไร้สนิมรูปตัวยู (stainless steel U-tube) และทำให้เย็นลงจนถึงอุณหภูมิที่ต้องการภายใต้บรรยากาศของแก๊สฮีเลียมก่อนที่จะให้แก๊สผสมของแก๊สไฮโดรเจนและเอทิลีนไหลผ่าน โดยปรับความดันให้เท่ากับความดันบรรยากาศด้วยแก๊สฮีเลียม หรืออาจกล่าวอีกนัยหนึ่งว่าแก๊สฮีเลียมคือแก๊สตัวพา (carrier) ส่วนสภาวะที่ใช้ในการทดสอบการเร่งปฏิกิริยามีดังนี้ ความดันของแก๊สเอทิลีนมีค่าเท่ากับ 40 ทอร์ ความดันของแก๊สไฮโดรเจนมีค่าเท่ากับ 200 ทอร์ ปรับสมดุลด้วยแก๊สฮีเลียม ซึ่งอัตราการไหลรวมของแก๊สทั้งหมดที่ส่งเข้าไปในท่อปฏิกรณ์เท่ากับ 100 มิลลิลิตร(NTP) ต่อนาที ตัวเร่งปฏิกิริยาประกอบด้วยโลหะแพลทินัม 1.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักและโลหะรูทีเนียม 1.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักและช่วงอุณหภูมิที่ทำการศึกษาคือตั้งแต่ -50 ถึง 90°C โดยจะวิเคราะห์แก๊สผสมที่ผ่านท่อปฏิกรณ์ออกมาด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี (Hewlett-Packard HP 6890) ที่ต่อโดยตรงกับเครื่องปฏิกรณ์และใช้คอลัมน์คาปิลลารีอะลูมินา (50 เมตร x 0.53 เมตร x 15.0 ไมครอน ความหนาของฟิล์ม) และใช้เครื่องตรวจวัดแบบใช้เปลวไฟในการไอออไนซ์ (flame ionization detector) แผนภาพอย่างง่ายของเครื่องมือทดสอบการเร่งปฏิกิริยา แสดงไว้ในรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 แผนภาพอย่างง่ายของการทดสอบการเร่งปฏิกิริยา โดยแก๊ส A คือเอทิลีน

ในรายงานวิจัยนี้จะแบ่งนำเสนอผลการทดลองออกเป็น 2 บท ในบทที่ 3 เป็นการเสนอผลการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากการใช้สารละลายผสมของ  $\text{Pt}(\text{acac})_2$  และ  $\text{Ru}(\text{acac})_3$  มาทำให้เอิบชุ่มบนตัวรองรับ  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  และ  $\text{MgO}$  ประกอบด้วยผลการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{PtRu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$   $\text{PtRu}/\text{MgO}$  ด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี เทคนิคการสลายตัวโดยเกิดรีดักชันตามอุณหภูมิที่โปรแกรมของสารตั้งต้น  $\text{Pt}(\text{acac})_2$  และ  $\text{Ru}(\text{acac})_3$  บนตัวรองรับ การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการดูดกลืนรังสีเอกซ์ และการทดสอบประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนในเอทิลีน

บทที่ 4 เป็นการนำเสนอผลการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากการใช้สารละลายผสมของ  $\text{Pt}(\text{cod})\text{Cl}_2$  และ  $\text{Ru}(\text{cod})\text{Cl}_2$  มาทำให้เอิบชุ่มบนตัวรองรับ  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  และ  $\text{MgO}$  ประกอบด้วยผลการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{PtRu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  และ  $\text{PtRu}/\text{MgO}$  ด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี เทคนิคการสลายตัวแบบมีการรีดิวซ์ตามอุณหภูมิที่โปรแกรมของสารตั้งต้น  $\text{Pt}(\text{cod})\text{Cl}_2$  และ  $\text{Ru}(\text{cod})\text{Cl}_2$  บนตัวรองรับ และการทดสอบประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนในเอทิลีน

### บทที่ 3

#### ผลการทดลองและการอภิปรายผลการทดลอง ตัวเร่งปฏิกิริยา PtRu ที่เตรียมจาก Pt(acac)<sub>2</sub> และ Ru(acac)<sub>3</sub>

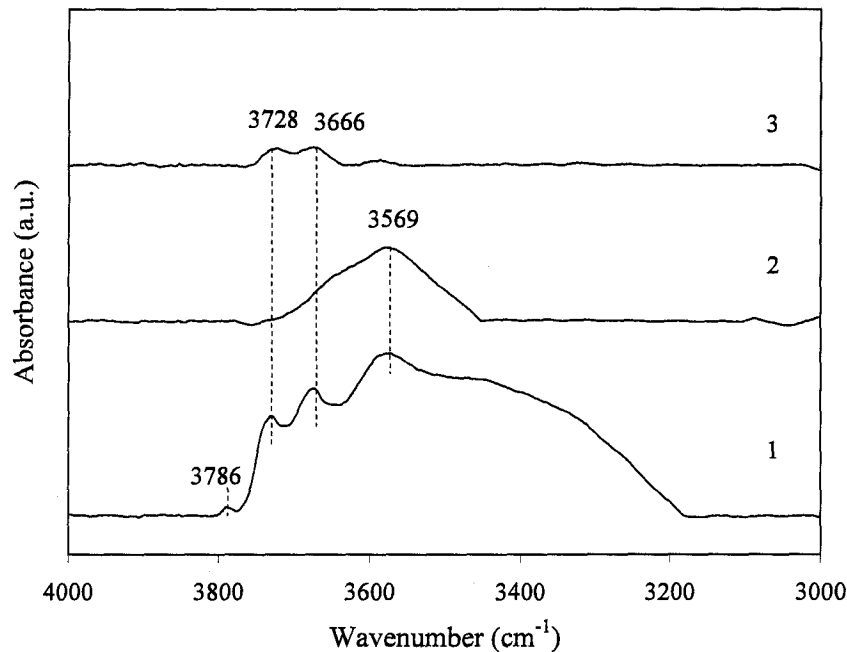
บทนี้เป็น การเสนอผลการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา PtRu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> และ PtRu/MgO โดยใช้ สารละลายผสมของ Pt(acac)<sub>2</sub> และ Ru(acac)<sub>3</sub> ในโทลูอีนมาทำให้เอิบชุ่มบนตัวรองรับ ประกอบด้วย ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปีก่อนและหลังการกำจัดลิแกนด์ ผลการศึกษา ด้วยเทคนิคการสลายตัวโดยเกิดรีดักชันของสารประกอบโลหะตามอุณหภูมิที่โปรแกรม ผลการศึกษา ด้วยเทคนิคการดูดกลืนรังสีเอกซ์ และผลการทดสอบการเร่งปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนในเอทิลีน

#### 3.1 การศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา PtRu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ด้วยเทคนิค FTIR

สเปกตรัมอินฟราเรดของตัวอย่างที่เตรียมจากการใช้สารละลายผสมของ Pt(acac)<sub>2</sub> และ Ru(acac)<sub>3</sub> ในโทลูอีนมาทำให้เอิบชุ่มบนตัวรองรับ  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> และกำจัดตัวทำละลายโดยการระเหยใน สูญญากาศ (evacuation) แสดงไว้ในรูปที่ 3.1 การเปรียบเทียบสเปกตรัม เป็นการเปรียบเทียบเชิง คุณภาพ คือพิจารณาการเปลี่ยนแปลงของสเปกตรัมเท่านั้น ไม่สามารถเปรียบเทียบปริมาณได้ว่าเกิดการ เพิ่มหรือลดของหมู่ฟังก์ชันแต่ละหมู่มากน้อยเท่าใด เนื่องจากปริมาณตัวอย่างที่ใช้ในการวิเคราะห์ แตกต่างกัน และไม่ได้ทำการนอร์มัลไลซ์ (normalize) ข้อมูลที่ได้

สเปกตรัมของ  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่แคลไซน์แล้ว ประกอบด้วยพีกที่เกิดจากการสั่นของหมู่ไฮดรอกซิล ( $V_{OH}$ ) ในตำแหน่ง 3,786(w) 3,728(w) 3,666(w) และ 3,569(w, sh) cm<sup>-1</sup> (เส้นสเปกตรัมที่ 1 ในรูปที่ 3.1) โดยสามพีกแรก เป็นการสั่นของหมู่ไฮดรอกซิลโดดเดี่ยว (isolated hydroxyl groups) (Shelef และ Graham, 1994) ซึ่งอยู่บนผิวหน้าของตัวรองรับ ส่วนพีกกว้างที่ 3,569 แสดงให้เห็นถึงพันธะ ไฮโดรเจนของหมู่ OH (หมายเหตุ สัญลักษณ์ w หมายถึงความเข้มมีค่าน้อย และ sh หมายถึงพีกมี ลักษณะคล้ายบ่า)

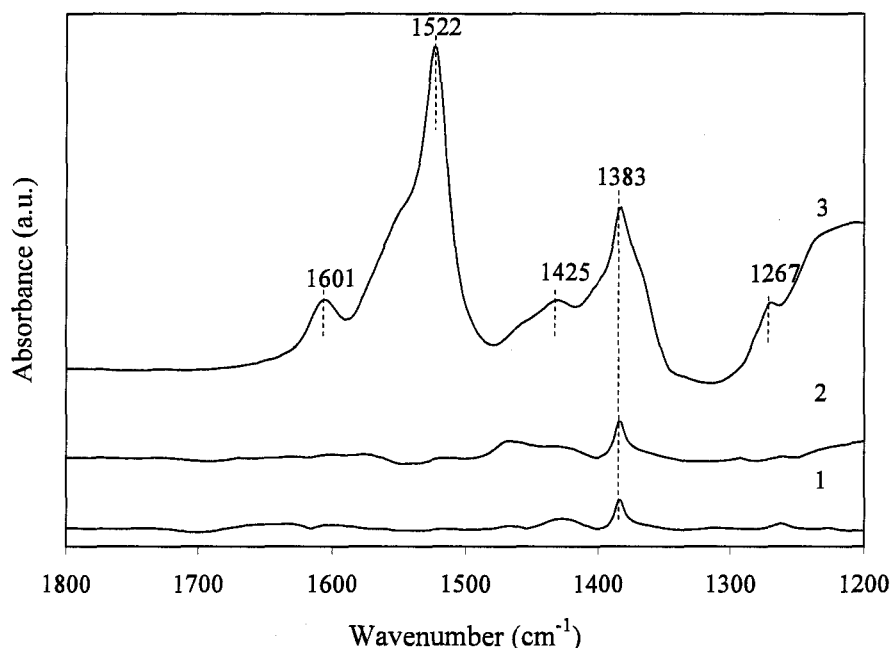
หลังจากทำให้  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> เอิบชุ่มด้วยสารละลายผสมของ Pt(acac)<sub>2</sub> และ Ru(acac)<sub>3</sub> ในโทลูอีน และทำให้แห้งเพื่อกำจัดตัวทำละลาย ความเข้มของพีกอินฟราเรดของหมู่ไฮดรอกซิลโดดเดี่ยว ที่เลขคลื่น 3,728 cm<sup>-1</sup> และ 3,666 cm<sup>-1</sup> (เส้นสเปกตรัมที่ 2 ในรูปที่ 3.1) ลดลงอย่างมีนัยสำคัญ แสดงว่า หมู่ไฮดรอกซิลเกี่ยวข้องกับการเกิดอันตรกิริยาของสารตั้งต้นกับตัวรองรับ  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> นอกจากนี้ ช่วงพีก อินฟราเรดที่ 3,569 cm<sup>-1</sup> แสดงให้เห็นการเกิดพันธะไฮโดรเจนอย่างชัดเจนหลังจากการทำให้เอิบชุ่ม แสดงว่าอันตรกิริยาระหว่างสารตั้งต้นกับพื้นผิวของตัวรองรับคือพันธะไฮโดรเจน



รูปที่ 3.1 สเปกตรัมอินฟราเรดในช่วง  $\nu_{OH}$  ของวัสดุต่อไปนี้ (1)  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ที่ผ่านการแคลไซน์แล้ว (2) สารประกอบ  $\text{Pt}(\text{acac})_2$  และ  $\text{Ru}(\text{acac})_3$  บนตัวรองรับ  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  และ (3) ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{PtRu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ที่เตรียมจากการทำให้เอ็บซุ่ม ทำให้แห้งและให้ความร้อนในบรรยากาศของแก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ  $300^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

การวิเคราะห์  $\text{Pt}(\text{acac})_2$  และ  $\text{Ru}(\text{acac})_3$  บนตัวรองรับ  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ด้วยสเปกตรัมอินฟราเรด พบว่าพีกในช่วงการสั่นของพันธะ คาร์บอน-คาร์บอน ( $\nu_{C-C}$ ) และช่วงการสั่นของพันธะ คาร์บอน-ไฮโดรเจน ( $\nu_{C-H}$ ) ที่เลขคลื่น  $1,601(\text{w})$ ,  $1,522(\text{s})$ ,  $1,425(\text{w})$ ,  $1,383(\text{m})$  และ  $1,267(\text{sh}) \text{ cm}^{-1}$  (เส้นสเปกตรัมที่ 3 รูปที่ 3.2) พีกที่  $1,383 \text{ cm}^{-1}$  เกิดจากการซ้อนเหลื่อมกับตัวรองรับ ซึ่งพีกนี้เป็นพีกของลิแกนด์อะซิโตนอะซิโทเนโทเนต (SADTLER Research Laboratories 1965; The Coblenz Society, 1970) (หมายเหตุ สัญลักษณ์ s หมายถึงความเข้มมีค่ามาก และ สัญลักษณ์ m หมายถึงความเข้มมีค่าปานกลาง)

โดยทั่วไปการดูดซับของสารตั้งต้นที่เป็นสารประกอบอะซิโตนอะซิโทเนโทของโลหะ อาจเกิดผ่านกลไกการแลกเปลี่ยนลิแกนด์ กล่าวคือมีการหลุดออกของหมู่อะซิโตนอะซิโทเนโทเมื่ออะตอมโลหะเข้าจับกับอะตอมออกซิเจนบนตัวรองรับ (ออกซิเจนเป็นลิแกนด์ที่แลกเปลี่ยนกับอะซิโตนอะซิโทเนโท) ทำให้เกิดหมู่อะตอมที่อยู่โดดเดี่ยวและเกิดพันธะโควาเลนต์ และเกิดการสูญเสียลิแกนด์อะซิโตนอะซิโทเนโท จำนวนหนึ่งตัวหรือมากกว่านั้น อย่างไรก็ตามอันตรกิริยาการดูดซับสามารถเกิดขึ้นได้ ระหว่างลิแกนด์อะซิโตนอะซิโทเนโทกับผิวหน้าของตัวรองรับโดยไม่มีการสูญเสียลิแกนด์



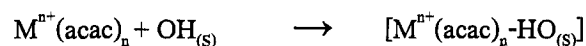
รูปที่ 3.2 สเปกตรัมอินฟราเรดในช่วง  $\nu_{C-C}$  และ  $\nu_{C-H}$  ของวัสดุต่อไปนี้ (1)  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ที่แคลไซน์แล้ว (2) ตัวเร่งปฏิกิริยา PtRu/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ที่เตรียมจากการทำให้เอ็บซุ่ม ทำให้แห้งและให้ความร้อนในบรรยากาศของแก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 300 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง (3) สารประกอบ Pt(acac)<sub>2</sub> และ Ru(acac)<sub>3</sub> ที่ถูกดูดซับบนตัวรองรับ  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  หลังทำให้แห้ง

นักวิจัยจำนวนมากใช้เทคนิค EXAFS ในการวิเคราะห์ลักษณะของอะตอมที่อยู่รอบอะตอมแพลทินัมในตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลทินัมบนตัวรองรับที่เตรียมจาก Pt(acac)<sub>2</sub> (Fiddy, Newton และ Dent et al., 1999; Fiddy, Newton และ Campbell et al., 1999; Womes et al., 2003) เลขโคออร์ดิเนชันของแพลทินัม-ออกซิเจน มีค่าประมาณ 4 กล่าวคือ แพลทินัมเกิดพันธะกับออกซิเจนของตัวรองรับจำนวน 4 อะตอม ซึ่งเหมือนกับสารประกอบตั้งต้นของแพลทินัมที่ดูดซับบนตัวรองรับที่ยังไม่ได้ทำการกำจัดลิแกนด์ แสดงให้เห็นว่า Pt(acac)<sub>2</sub> ดูดซับบนตัวรองรับแบบเดี่ยว ๆ และไม่มีการเคลื่อนตัวมารวมกันเป็นอนุภาคที่มีขนาดใหญ่หลังการกำจัดลิแกนด์ นอกจากนี้ Plyuto และคณะ (1999) ทำการศึกษาการเปลี่ยนแปลงของการดูดซับ Ru(acac)<sub>3</sub> บนอะลูมินา โดยใช้ความร้อน และไม่มีการกำจัดลิแกนด์ อะซิทธิลอะซีโทเนโท แต่ยังไม่มีการใช้สารประกอบผสมของโลหะทั้งสองบนตัวรองรับ

สรุปได้ว่าอันตรกิริยาระหว่างสารตั้งต้นโลหะอะซิทธิลอะซีโทเนโทกับพื้นผิวของ  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ในงานวิจัยครั้งนี้ เกิดจากพันธะไฮโดรเจนระหว่างลิแกนด์อะซิทธิลอะซีโทเนโทและหมู่ไฮดรอกซิลที่



พื้นผิวของตัวรองรับ (OH) กระบวนการดูดซับของโลหะอะซิทิลอะซีโทเนโทกับพื้นผิวของ  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  สามารถอธิบายได้ดังสมการต่อไปนี้



จากสมการข้างต้น จะเห็นว่ามีความเป็นไปได้ที่จะยืนยันกลไกการแลกเปลี่ยนลิแกนด์อะซิทิลอะซีโทเนโทกับออกซิเจนบนผิวหน้าของตัวรองรับโดยใช้เทคนิค EXAFS สเปกโทรสโกปีเพื่อสังเกตเลขโคออร์ดิเนชันของโลหะแพลทินัม-ออกซิเจน

ลิแกนด์อะซิทิลอะซีโทเนโทที่จับอยู่กับโลหะ อาจถูกกำจัดออกได้อย่างสมบูรณ์หลังจากการให้ความร้อนภายใต้การไหลของแก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 300 °C นาน 2 ชั่วโมง เหมือนดังแสดงในสเปกตรัมที่ 2 (รูปที่ 3.1 และ 3.2) ลิแกนด์อะซิทิลอะซีโทเนโทถูกกำจัดจากตัวดูดซับสารตั้งต้นในรูปของอะซิทิลอะซีโตน หรืออาจกลายเป็นไอโซโพรพานอล และอะซีโตน (Kelvin and White, 1991; Dossi et al., 2003)

### 3. 2 การศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา PtRu/MgO ด้วยเทคนิค FTIR

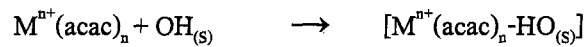
การวิเคราะห์ตัวรองรับ MgO ที่ผ่านการกำจัดหมู่ไฮดรอกซิลบางส่วนโดยการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 300 °C ภายใต้การไหลของแก๊สออกซิเจน ด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปีจะสังเกตเห็นเฉพาะของพีคที่เลขคลื่น 3,764  $\text{cm}^{-1}$  (เส้นสเปกตรัมที่ 3 ในรูปที่ 3.3) แสดงให้เห็นว่ายังมีหมู่ไฮดรอกซิลโคออร์ดิเนตกับ MgO (Alexeev, Shelef et al., 1996)

หลังจากนำสารละลายผสมระหว่าง  $\text{Pt}(\text{acac})_2$  และ  $\text{Ru}(\text{acac})_3$  ในตัวทำละลายโทลูอีนมาทำให้เอิบขุ่มบนตัวรองรับ MgO และทำให้แห้งด้วยสุญญากาศแล้ววิเคราะห์ด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี พบว่าความเข้มสัญญาณของหมู่ไฮดรอกซิลโคออร์ดิเนตที่เลขคลื่น 3,764  $\text{cm}^{-1}$  ลดลงแสดงให้เห็นว่าหมู่ไฮดรอกซิลเหล่านี้เกี่ยวข้องกับอันตรกิริยาระหว่างสารตั้งต้นกับตัวรองรับ ลักษณะพีคสเปกตรัมอินฟราเรดที่กว้างของพันธะไฮโดรเจนจากหมู่ไฮดรอกซิลที่ 3,764  $\text{cm}^{-1}$  ที่พบในตัวอย่างเช่นนี้แสดงให้เห็นถึงอันตรกิริยาระหว่างสารตั้งต้น คือสารประกอบโลหะอะซิทิลอะซีโทเนโทกับตัวรองรับ MgO เป็นพันธะไฮโดรเจน

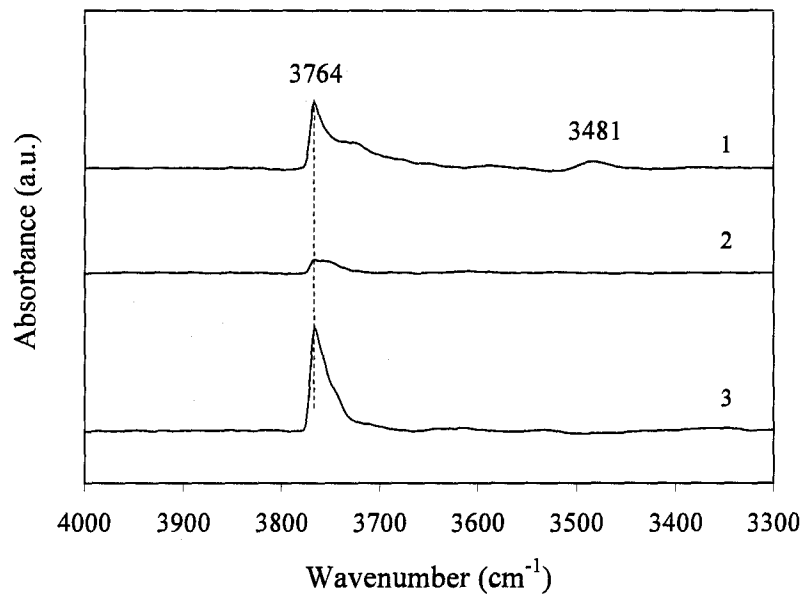
สเปกตรัมอินฟราเรด ในช่วง  $\nu_{\text{C-C}}$  และ  $\nu_{\text{C-H}}$  ของตัวอย่างหลังทำให้เอิบขุ่ม และทำให้แห้งแสดงในเส้นสเปกตรัมที่ 1 (รูปที่ 3.4) พีคอินฟราเรดของตัวอย่างที่เตรียมจากสารประกอบ  $\text{Pt}(\text{acac})_2$  และ  $\text{Ru}(\text{acac})_3$  บนตัวรองรับ MgO หลังทำให้เอิบขุ่มและทำให้แห้ง ประกอบด้วยพีคที่ตำแหน่ง 1,602(m) 1,552(sh) 1,518(s) 1,466(sh) 1,410(w) 1,383(m) 1,151(w) และ 1018(m)  $\text{cm}^{-1}$  ซึ่งเป็น

ตำแหน่งพีคของลิแกนด์อะซิโตนโท (SADTLER. Research Laboratories, 1965; The Coblenz Society, 1970) แสดงว่าสารตั้งต้นจับอยู่บนตัวรองรับโดยไม่เกิดการเปลี่ยนแปลง

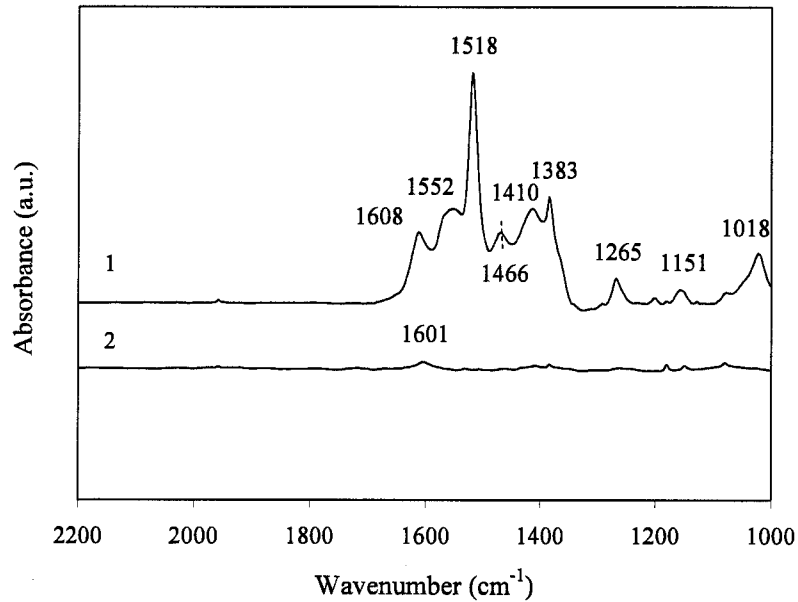
เนื่องจากมีการเปลี่ยนแปลงสเปกตรัมอินฟราเรดในช่วง  $V_{OH}$  และยังมีพีคของลิแกนด์อะซิโตนโทปรากฏอยู่ ดังนั้นอันตรกิริยาระหว่างสารตั้งต้น และพื้นผิวของ MgO เกิดผ่านพันธะไฮโดรเจน น่าจะเกิดจากอันตรกิริยาระหว่างลิแกนด์อะซิโตนโทกับหมู่ไฮดรอกซิลบน MgO ดังเช่นเดียวกับที่เกิดบนอะลูมินา ดังสมการข้างล่าง



หลังจากนำตัวอย่างที่เตรียมจากสารประกอบ  $Pt(acac)_2$  และ  $Ru(acac)_3$  บนตัวรองรับ MgO มาให้ความร้อนที่อุณหภูมิ  $300\text{ }^{\circ}C$  นาน 2 ชั่วโมง ภายใต้การไหลผ่านของแก๊สไฮโดรเจน พบว่าลิแกนด์อะซิโตนโทกำจัดถูกกำจัดออกไปอย่างสมบูรณ์ เนื่องจากไม่ปรากฏพีคของลิแกนด์ในสเปกตรัมอินฟราเรดอีก ลิแกนด์อะซิโตนโทอาจถูกกำจัดออกไปในรูปของอะซิโตนโทน หรือสลายตัวเป็นไอโซโพรพานอล และอะซิโตน (Kenvin และ White, 1991; Dossi et al, 2003)



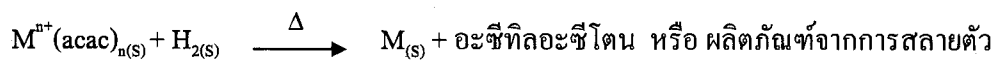
รูปที่ 3.3 สเปกตรัมอินฟราเรดในช่วง  $V_{OH}$  ของวัสดุต่อไปนี้ (1) สารประกอบ  $Pt(acac)_2$  และ  $Ru(acac)_3$  บนตัวรองรับ MgO (2)  $PtRu/MgO$  หลังการกำจัดลิแกนด์โดยให้ความร้อนและให้แก๊สไฮโดรเจนไหลผ่านที่อุณหภูมิ  $300\text{ }^{\circ}C$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง (3) MgO หลังแคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $300\text{ }^{\circ}C$



รูปที่ 3.4 สเปกตรัมอินฟราเรดในช่วงการสั่นของพันธะคาร์บอน-คาร์บอน ( $\nu_{C-C}$ ) และช่วงการสั่นของพันธะคาร์บอน-ไฮโดรเจน ( $\nu_{C-H}$ ) ของวัสดุต่อไปนี้ (1) สารประกอบ  $Pt(acac)_2$  และ  $Ru(acac)_3$  บนตัวรองรับ  $MgO$  (2) ตัวเร่งปฏิกิริยา  $PtRu/MgO$  หลังจากให้ความร้อนและให้เกิดไฮโดรเจนไหลผ่านที่อุณหภูมิ  $300\text{ }^{\circ}C$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

### 3.3 การศึกษาการสลายตัวของสารตั้งต้น $Pt(acac)_2$ และ $Ru(acac)_3$ บน $\gamma-Al_2O_3$ และ $MgO$ ด้วยเทคนิคการรีดักชันตามอุณหภูมิที่โปรแกรมไว้

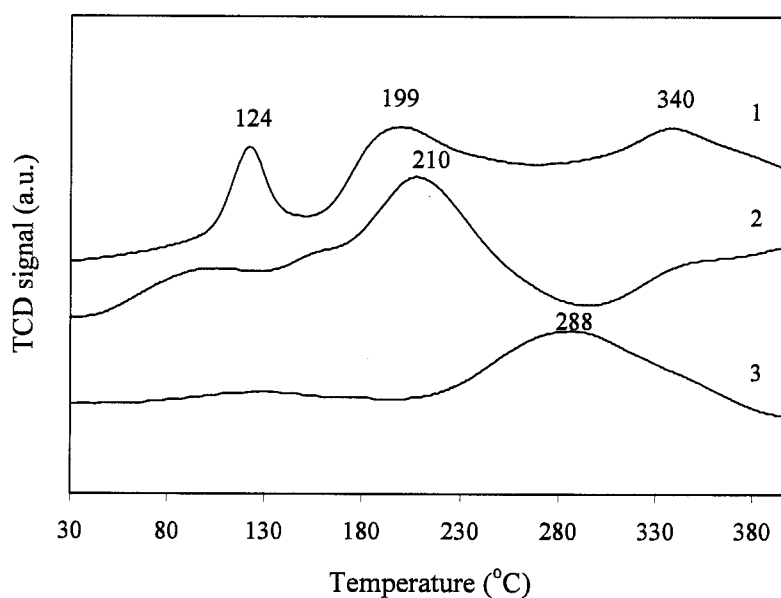
การศึกษาการสลายตัวของสารตั้งต้น  $Pt(acac)_2$  และ  $Ru(acac)_3$  บนตัวรองรับเนื่องจากการรีดักชันตามอุณหภูมิที่โปรแกรมไว้ (TPRD) โดยผ่านแก๊สไฮโดรเจน ทำให้ได้อนุภาคของโลหะแพลทินัมและโลหะรูทีเนียมบนตัวรองรับ  $\gamma-Al_2O_3$  และ  $MgO$  การเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นเขียนได้ดังสมการข้างล่าง เมื่อ  $M$  คือโลหะ  $Pt$  หรือ  $Ru$  และผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสลายตัวน่าจะเป็นไอโซพอรพานอลและอะซีโตนหรือมีเทน (Dossi et al., 2003)



### 3.3.1 TPRD ของ $\text{Pt}(\text{acac})_2$ และ/หรือ $\text{Ru}(\text{acac})_3$ บนตัวรองรับ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

หลังจากทำให้  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  เกิดการเอิบหุ้มน้ำด้วยสารละลายผสมของ  $\text{Pt}(\text{acac})_2$  และ  $\text{Ru}(\text{acac})_3$  ในโทลูอีนและทำให้แห้งในสุญญากาศ แล้วนำไปศึกษาอุณหภูมิการสลายตัวด้วยปฏิกิริยารีดักชันโดยแก๊สไฮโดรเจนด้วยเทคนิค TPRD ผลการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นแสดงในรูปที่ 3.5

การสลายตัวของสารตั้งต้น  $\text{Pt}(\text{acac})_2$  ในเทคนิค TPRD บนตัวรองรับ  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  มีลักษณะพีคที่กว้าง โดยเริ่มเกิดขึ้นตั้งแต่  $50\text{ }^\circ\text{C}$  และมีพีคสูงสุดที่อุณหภูมิ  $210\text{ }^\circ\text{C}$  แสดงว่ามีการสลายตัวหลายขั้นตอน ส่วนการสลายตัวของสารตั้งต้น  $\text{Ru}(\text{acac})_3$  ในเทคนิค TPRD บนตัวรองรับ  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  เริ่มเกิดขึ้นที่อุณหภูมิประมาณ  $220\text{ }^\circ\text{C}$  และมีตำแหน่งสูงที่สุดที่  $288\text{ }^\circ\text{C}$  เมื่อใช้สารละลายผสมของ  $\text{Pt}(\text{acac})_2$  และ  $\text{Ru}(\text{acac})_3$  บนตัวรองรับ  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  พบว่าตำแหน่งของการสลายตัวลดลงมาที่  $124$  และ  $199\text{ }^\circ\text{C}$  ซึ่งน่าจะเป็นการสลายตัวของสารประกอบ  $\text{Pt}(\text{acac})_2$  บนตัวรองรับ ซึ่งจะเห็นว่ามีสลายตัวหลายขั้นตอนเช่นเดิมแต่เกิดที่อุณหภูมิต่ำลง นอกจากนี้ยังพบการสลายตัวที่อุณหภูมิ  $340\text{ }^\circ\text{C}$  ซึ่งน่าจะเป็นการสลายตัวของ  $\text{Ru}(\text{acac})_3$  บนตัวรองรับ  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  สาเหตุที่การสลายตัวจากปฏิกิริยารีดักชันของสารประกอบรูทีเนียมเกิดสูงขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับสารประกอบ  $\text{Ru}(\text{acac})_3$  เพียงตัวเดียวบนตัวรองรับทั้งนี้อาจเป็นเพราะว่าไฮโดรเจนเข้าทำปฏิกิริยากับสารประกอบของแพลทินัมก่อน ซึ่งปฏิกิริยานี้เกิดขึ้นได้ที่อุณหภูมิต่ำ เมื่อปฏิกิริยาเกิดสมบูรณ์แล้วจึงเข้าทำปฏิกิริยากับสารประกอบรูทีเนียม



รูปที่ 3.5 รูปแบบการสลายตัวด้วยเทคนิค TPRD ของสารประกอบ (1)  $\text{Pt}(\text{acac})_2$  และ  $\text{Ru}(\text{acac})_3$  บนตัวรองรับ  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , (2)  $\text{Pt}(\text{acac})_2$  บนตัวรองรับ  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , (3)  $\text{Ru}(\text{acac})_3$  บนตัวรองรับ  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

เมื่อให้แก๊สไฮโดรเจนผ่านตัวอย่างที่ศึกษาด้วยเทคนิค TPRD อีกครั้งหนึ่ง ที่อุณหภูมิ 300 °C นาน 2 ชั่วโมง เพื่อตรวจสอบว่าจะสามารถเกิดปฏิกิริยารีดักชันได้อีกหรือไม่ พบว่าไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงใด ๆ อีก กล่าวคือไม่เกิดการใช้แก๊สไฮโดรเจนอีกเลยตลอดช่วงอุณหภูมิห้องถึง 400°C แสดงให้เห็นว่าอนุภาคแพลทินัมและรูทีเนียมที่ได้จากเทคนิค TPRD ถูกรีดิวซ์อย่างสมบูรณ์ กลายเป็นอนุภาคโลหะบนตัวรองรับเรียบร้อยแล้ว ดังนั้นจะเห็นว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยสารประกอบ  $Pt(acac)_2$  และ  $Ru(acac)_3$  บนตัวรองรับ สามารถกำจัดลิแกนด์ได้อย่างสมบูรณ์ในบรรยากาศของไฮโดรเจนโดยใช้อุณหภูมิไม่สูงนัก การเตรียมด้วยวิธีนี้น่าจะทำให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการกระจายตัวของโลหะบนตัวรองรับดี กล่าวคือ อนุภาคโลหะบนตัวรองรับมีขนาดเล็ก ทั้งนี้การใช้อุณหภูมิสูงจะทำให้เกิดการหลอมรวมตัวของอนุภาคโลหะเป็นอนุภาคขนาดใหญ่ และมีประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาลด

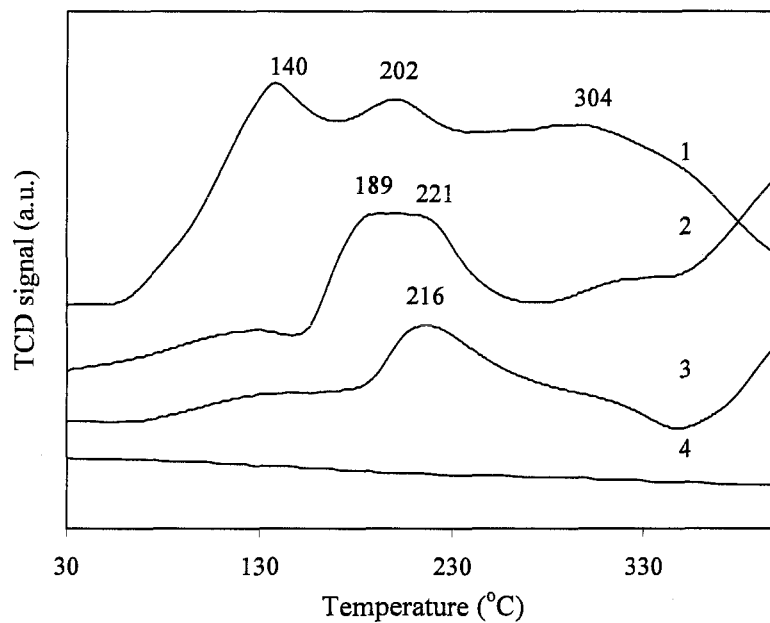
### 3.3.2 TPRD ของ $Pt(acac)_2$ และ/หรือ $Ru(acac)_3$ บนตัวรองรับ MgO

ตัวอย่างที่เตรียมจากการทำให้ตัวรองรับ MgO เอิบซุ่มด้วยสารละลายผสมของ  $Pt(acac)_2$  และ/หรือ  $Ru(acac)_3$  ในไดคลอโรมีเทน และกำจัดตัวทำละลายออกไปแล้ว ได้นำไปศึกษาอุณหภูมิการสลายตัวด้วยปฏิกิริยารีดักชันโดยแก๊สไฮโดรเจนด้วยเทคนิค TPRD ด้วยวิธีการที่เหมือนกับตัวอย่างบนตัวรองรับ  $\gamma-Al_2O_3$  ผลการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นแสดงในรูปที่ 3.6

เนื่องจากไม่แน่ใจว่าตัวรองรับ MgO จะเกิดปฏิกิริยารีดักชันในระหว่างการศึกษา TPRD ได้หรือไม่ จึงได้นำ MgO ที่ผ่านการแคลไซน์มาทดสอบด้วยเทคนิค TPRD ได้ผลดังเส้นกราฟที่ 4 ในรูปที่ 3.6 พบว่าไม่มีการใช้ไฮโดรเจนเลย แสดงว่าตัวรองรับ MgO จะไม่เกิดการรีดักชัน ในระหว่างการทดสอบ TPRD ในสภาวะที่ทำการทดลอง ตั้งแต่อุณหภูมิห้องจนถึงอุณหภูมิ 400 °C

จากรูปที่ 3.6 อุณหภูมิการสลายตัวจากการรีดักชันของสารประกอบ  $Pt(acac)_2$  บนตัวรองรับ MgO (เส้นกราฟที่ 1) มีหลายขั้นตอน เริ่มตั้งแต่อุณหภูมิ ประมาณ 60 °C และมีพีคสูงสุดที่อุณหภูมิ 140, 202 และ 340 °C แสดงว่าการหลุดออกของลิแกนด์เกิดขึ้นได้ที่ละตัว ในทางตรงกันข้าม การสลายตัวของสารประกอบ  $Ru(acac)_3$  บนตัวรองรับ MgO (เส้นกราฟที่ 3) แสดงอุณหภูมิการสลายตัวจากรีดักชันที่ 216 °C แสดงให้เห็นว่าการสลายตัวเกิดเพียงขั้นตอนเดียว เมื่อใช้สารละลายผสมระหว่าง  $Pt(acac)_2$  และ  $Ru(acac)_3$  บนตัวรองรับ MgO (เส้นกราฟที่ 2) พบว่าการสลายตัว เกิดขึ้นที่อุณหภูมิประมาณ 150 °C และมีค่าสูงสุดที่ประมาณ 189 และ 221 °C ซึ่งน่าจะเป็นการเกิดการสลายตัวของสารประกอบ  $Pt(acac)_2$  แล้วจึงเกิดการสลายตัวของสารประกอบ  $Ru(acac)_3$  เนื่องจากการสลายตัวของสารละลายผสม ไม่เหมือนกับผลรวมของการสลายตัวของสารประกอบตัวเดียว แสดงว่าสารประกอบทั้งสองอาจเกิดอันตรกิริยาต่อกัน ซึ่งจะทำให้การวิเคราะห์ต่อไปด้วยเทคนิค EXAFS

สารผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากการสลายตัวของสารประกอบ  $\text{Pt}(\text{acac})_2$  และ  $\text{Ru}(\text{acac})_3$  ในเทคนิค TPRD น่าจะเป็นอะซีโตนและมีเทน ดังที่รายงานโดย Dossi และเพื่อนร่วมงาน (2003) ในระบบที่แตกต่างกัน โดยพวกเขาเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{PtPd/MgO}$  จากสารละลายผสมของ  $\text{Pt}(\text{acac})_2$  และ  $\text{Pd}(\text{acac})_2$  โดยวิธีการให้สารระเหยเป็นไอและเข้าจับบนตัวรองรับ (chemical vapor deposition) และระหว่างการศึกษาเทคนิค TPRD พบว่ามีการแตกตัวของสารตั้งต้น และเกิดสารผลิตภัณฑ์คืออะซีโตนในช่วงอุณหภูมิ 100 – 300 °C และผลิตภัณฑ์หลักคือมีเทนที่อุณหภูมิสูงกว่า 300 °C อย่างไรก็ตามการสลายตัวพร้อมกับการเกิดรีดักชันของสารประกอบเชิงซ้อน โลหอินทรีย์บนตัวรองรับนั้นเป็นเคมีเชิงพื้นผิวที่ซับซ้อน และไม่ได้อยู่ในขอบเขตของงานวิจัยนี้ จึงจะไม่กล่าวถึง



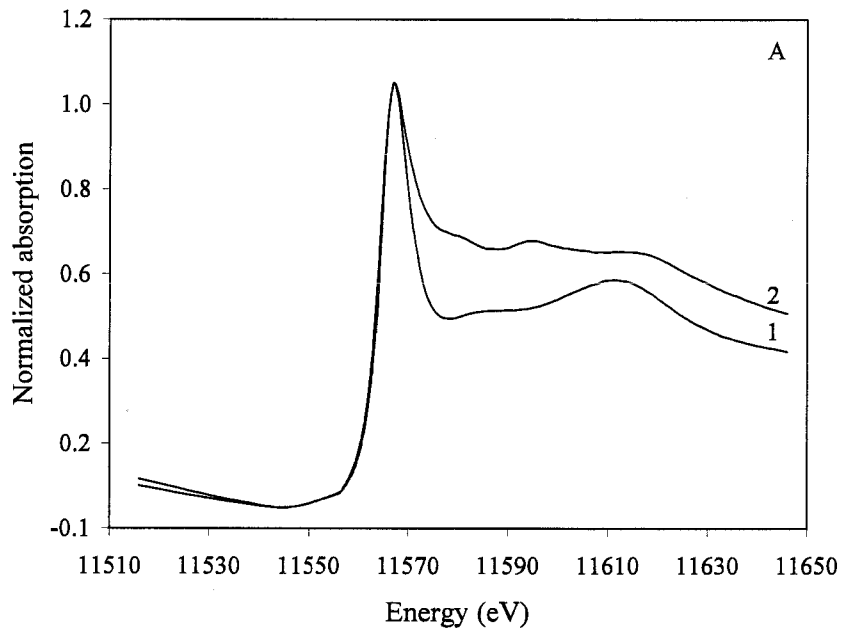
รูปที่ 3.6 รูปแบบการสลายตัวด้วยเทคนิค TPRD ของสารประกอบ (1)  $\text{Pt}(\text{acac})_2$  บนตัวรองรับ  $\text{MgO}$ , (2) สารละลายผสม  $\text{Pt}(\text{acac})_2$  และ  $\text{Ru}(\text{acac})_3$  บนตัวรองรับ  $\text{MgO}$  และ (3)  $\text{Ru}(\text{acac})_3$  บนตัวรองรับ  $\text{MgO}$  (4) ตัวรองรับ  $\text{MgO}$  ที่ผ่านการแคลไซน์แล้ว

### 3.4 การศึกษา $\text{Pt}(\text{acac})_2$ และ $\text{Ru}(\text{acac})_3$ บน $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ด้วยเทคนิค XANES

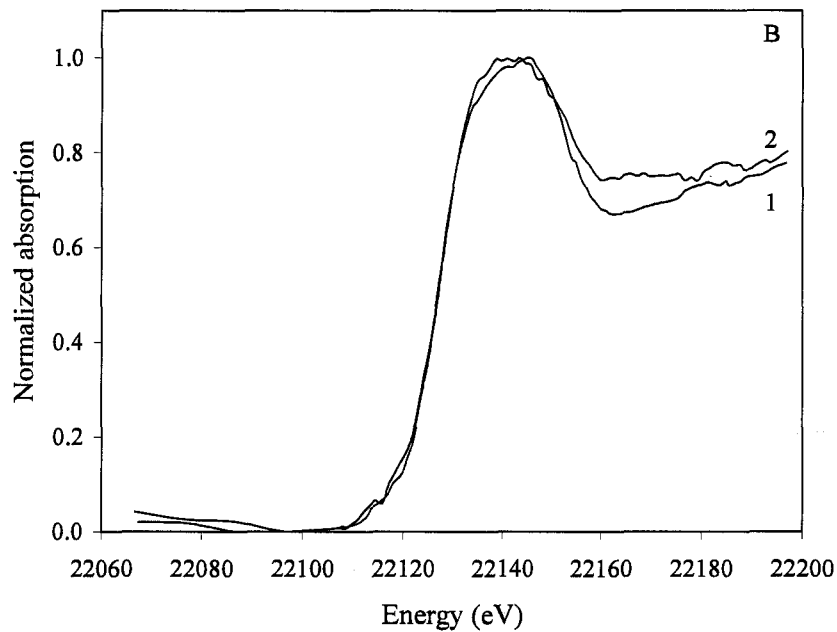
เทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ (X-ray absorption spectroscopy หรือย่อว่า XAS) เช่น เทคนิคสเปกโทรสโกปี X-ray absorption near edge structure (XANES) ใช้ศึกษาการเปลี่ยนแปลงเลขออกซิเดชันของโลหะแพลทินัมและรูทีเนียม เมื่อให้แก๊สไฮโดรเจนไหลผ่านที่อุณหภูมิต่าง ๆ เมื่อนำตัวอย่างที่เตรียมจากการทำให้ตัวรองรับ  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  เอิบชุ่มด้วยสารประกอบ

Pt(acac)<sub>2</sub> และ Ru(acac)<sub>3</sub> และทำให้แห้ง แล้วมาบรรจุในเซลล์สำหรับวัด XAS เรียบร้อยแล้ว ทำการวัดสเปกตรัม XANES โดยใช้พลังงานทั้งที่เป็น Pt L<sub>III</sub> (11564 eV) และ Ru K (22117 eV) edge ในระหว่างการให้ความร้อนจากอุณหภูมิห้องจนถึง 100 °C ภายใต้การไหลของแก๊สไฮโดรเจน สเปกตรัม XANES แสดงในรูปที่ 3.7

การเปลี่ยนแปลงของตัวอย่างระหว่างการไหลของแก๊สไฮโดรเจนจากอุณหภูมิห้องจนถึง 100 °C ที่วัดได้ด้วยเทคนิค XANES จากทั้ง Pt L<sub>III</sub> edge และ Ru K edge จะเห็นว่ากราฟเส้นที่ 2 จะมีความสูงมากกว่ากราฟเส้นที่ 1 แสดงว่ามีการเปลี่ยนแปลงการจัดเรียงของอะตอมโลหะบนตัวรองรับ แต่ตำแหน่งของ edge ไม่เปลี่ยนแปลง แสดงว่าเลขออกซิเดชันของแพลทินัมและรูทีเนียมไม่เปลี่ยนแปลงไปจากเดิม



รูปที่ 3.7 สเปกตรัม XANES ของตัวอย่างที่เตรียมโดยทำให้ตัวรองรับ  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> เือบชุ่มด้วยของผสมระหว่าง Pt(acac)<sub>2</sub> และ Ru(acac)<sub>3</sub> ระหว่างการให้แก๊สไฮโดรเจนไหลผ่านจนถึงอุณหภูมิ 100 °C โดย (A) วัดที่พลังงาน Pt L<sub>III</sub> edge



รูปที่ 3.7 (ต่อ) สเปกตรัม XANES ของตัวอย่างที่เตรียมโดยทำให้ตัวรองรับ  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  เอิบชุ่มด้วยของผสมระหว่าง  $\text{Pt}(\text{acac})_2$  และ  $\text{Ru}(\text{acac})_3$  ระหว่างการให้แก๊สไฮโดรเจนไหลผ่านจนถึงอุณหภูมิ  $100\text{ }^\circ\text{C}$  โดย (B) วัดที่พลังงาน Ru K edge โดยกราฟเส้นที่ 1 คือตัวอย่างวัดที่อุณหภูมิ  $25\text{ }^\circ\text{C}$  และ กราฟเส้นที่ 2 คือตัวอย่างวัดที่อุณหภูมิ  $100\text{ }^\circ\text{C}$

### 3.5 การศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค EXAFS

#### 3.5.1 ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{PtRu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

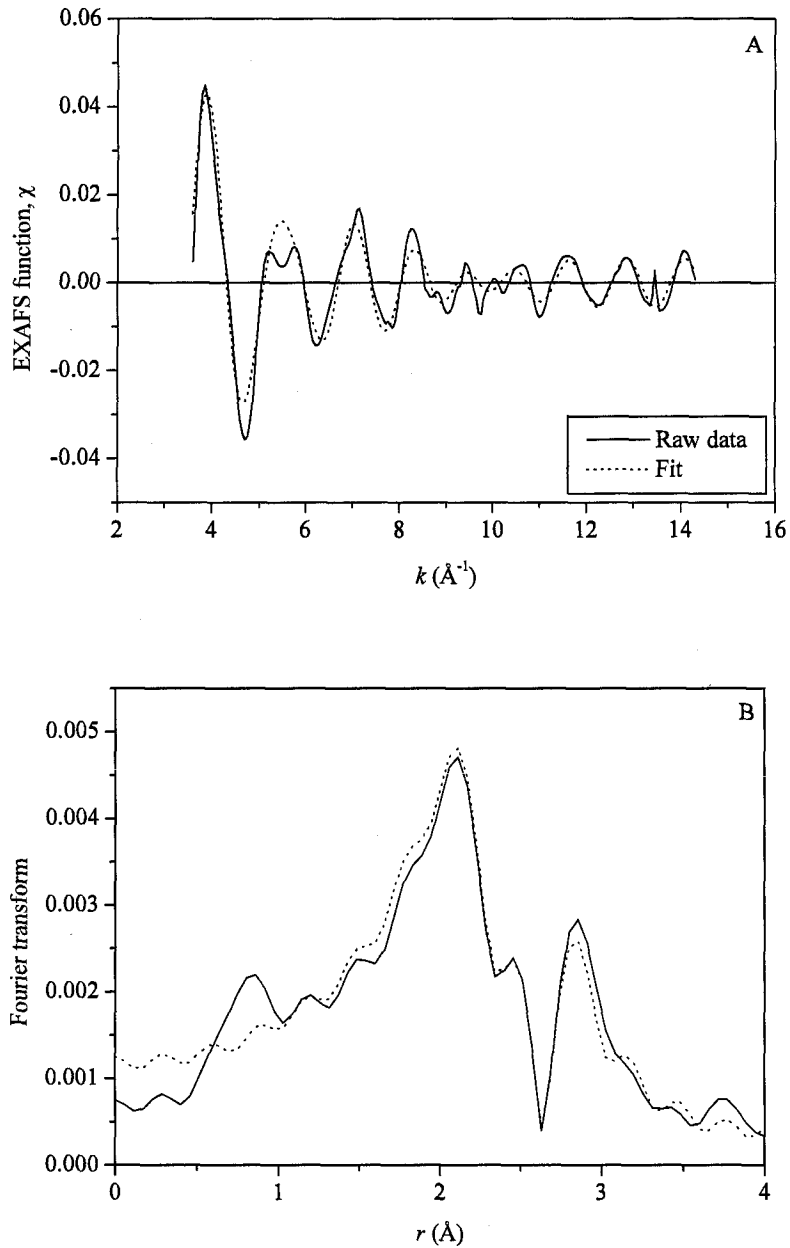
ตัวอย่างที่เตรียมจากการทำให้ตัวรองรับ  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  เอิบชุ่มด้วยสารประกอบ  $\text{Pt}(\text{acac})_2$  และ  $\text{Ru}(\text{acac})_3$  ในโทลูอีน และทำให้แห้ง แล้วผ่านแก๊สไฮโดรเจนนาน 2 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ  $300\text{ }^\circ\text{C}$  เพื่อกำจัดลิแกนด์อะซีทิลอะซีโทเนโทและรีดีวซ์โลหะ การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคสเปกโตรสโคปี EXAFS ทำให้ทราบอันตรกิริยาระหว่างโลหะ-โลหะ และโลหะ-ออกซิเจนของตัวรองรับ ตัวแปรที่ได้จากการวิเคราะห์ข้อมูลของ EXAFS สรุปไว้ในตารางที่ 3.1 ผลลัพธ์จากการวิเคราะห์ผล EXAFS ในปรภูมิ  $k$  และ  $r$  กับค่าน้ำหนัก  $k^0, k^1, k^3$  ดังแสดงในรูปที่ 3.8 และ 3.9 การประมาณค่าที่ถูกต้องของเลขโคออร์ดิเนชัน ( $N$ ) ระยะห่าง ( $R$ ) แฟกเตอร์การแพร่ของเดอบาย ( $\Delta\sigma^2$ ) ความถูกต้องของพลังงานศักย์ภายใน ( $\Delta E_0$ ) มีค่า  $\pm 20\%$ ,  $\pm 1\%$ ,  $\pm 30\%$ ,  $\pm 10\%$  ตามลำดับ



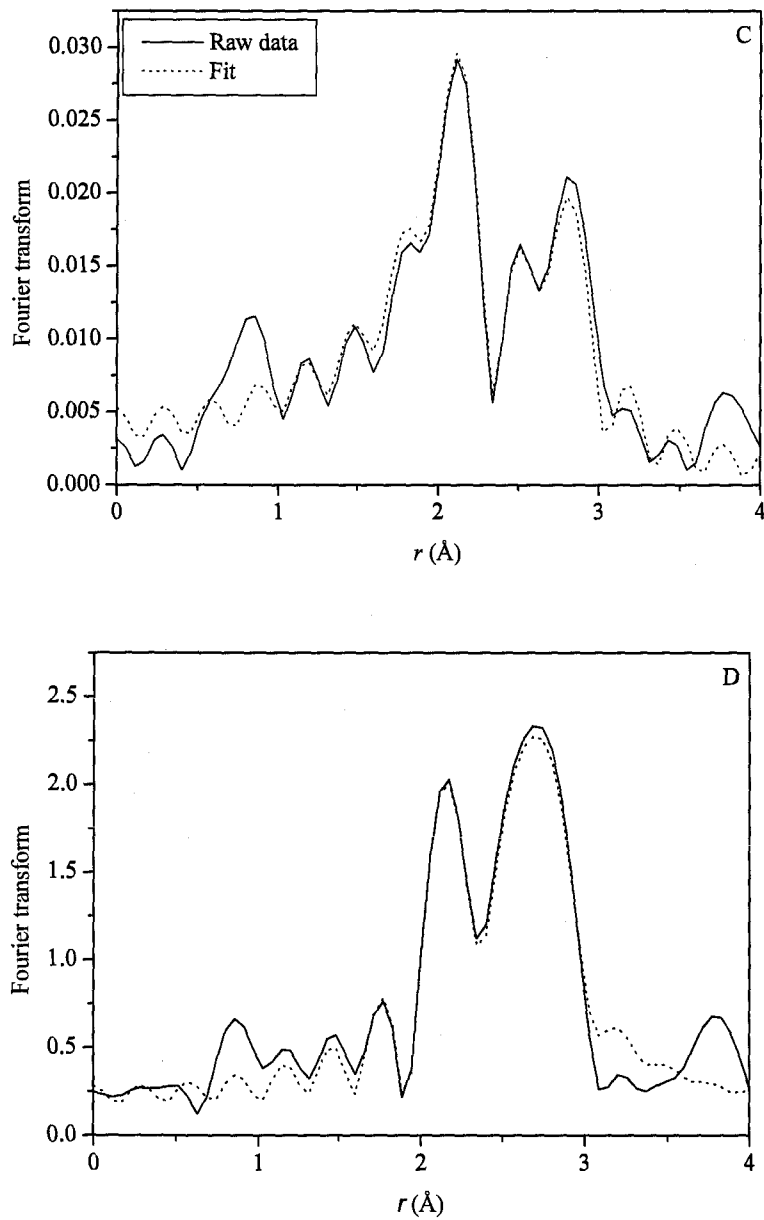
ตารางที่ 3.1 สรุปข้อมูล EXAFS ของตัวอย่าง PtRu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่เตรียมจากสารละลายผสมระหว่าง Pt(acac)<sub>2</sub> และ Ru(acac)<sub>3</sub> หลังจากการกำจัดลิแกนด์ด้วยแก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 300 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

Edge	Shell	<i>N</i>	<i>R</i> (Å)	10 <sup>3</sup> x $\Delta\sigma^2$ (Å <sup>2</sup> )	$\Delta E_0$ (eV)
Pt L <sub>III</sub>	Pt-Pt	2.8 ± 0.1	2.77 ± 0.01	1.1 ± 0.3	7.7 ± 0.4
	Pt-Ru	-	-	-	-
	Pt-O <sub>support</sub>				
	Pt-O <sub>s</sub>	3.4 ± 0.1	2.50 ± 0.01	0.8 ± 0.5	-5.8 ± 0.3
	Pt-O <sub>l</sub>	1.3 ± 0.1	2.95 ± 0.01	-4.5 ± 1.0	8.7 ± 0.6
Ru K	Ru-Ru	3.3 ± 0.1	2.65 ± 0.01	3.9 ± 0.3	-7.3 ± 0.2
	Ru-Pt	-	-	-	-
	Ru-O <sub>support</sub>				
	Ru-O <sub>s</sub>	1.7 ± 0.1	1.98 ± 0.01	14.0 ± 1.1	-3.7 ± 0.5
	Ru-O <sub>l</sub>	0.7 ± 0.1	2.20 ± 0.01	6.5 ± 2.6	-0.8 ± 0.8

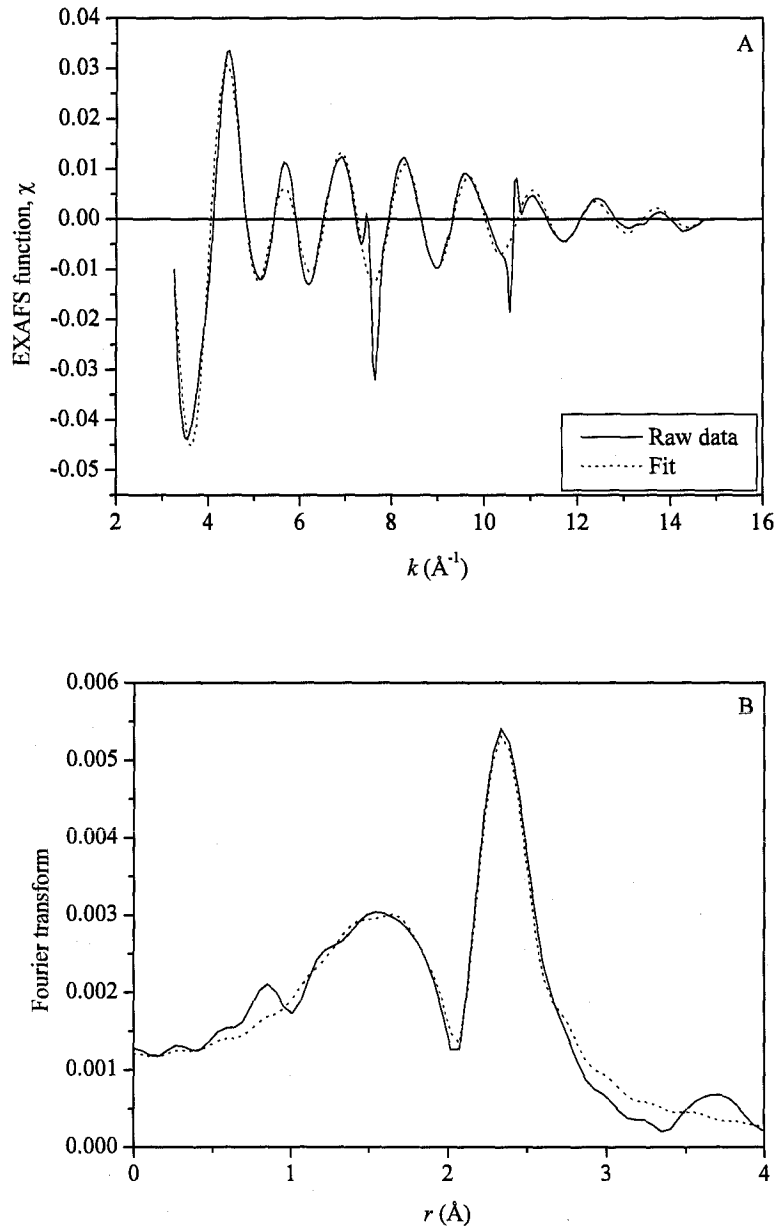
หมายเหตุ : ตัวห้อย s และ l หมายถึงอะตอมที่อยู่ใกล้และไกลตามลำดับ



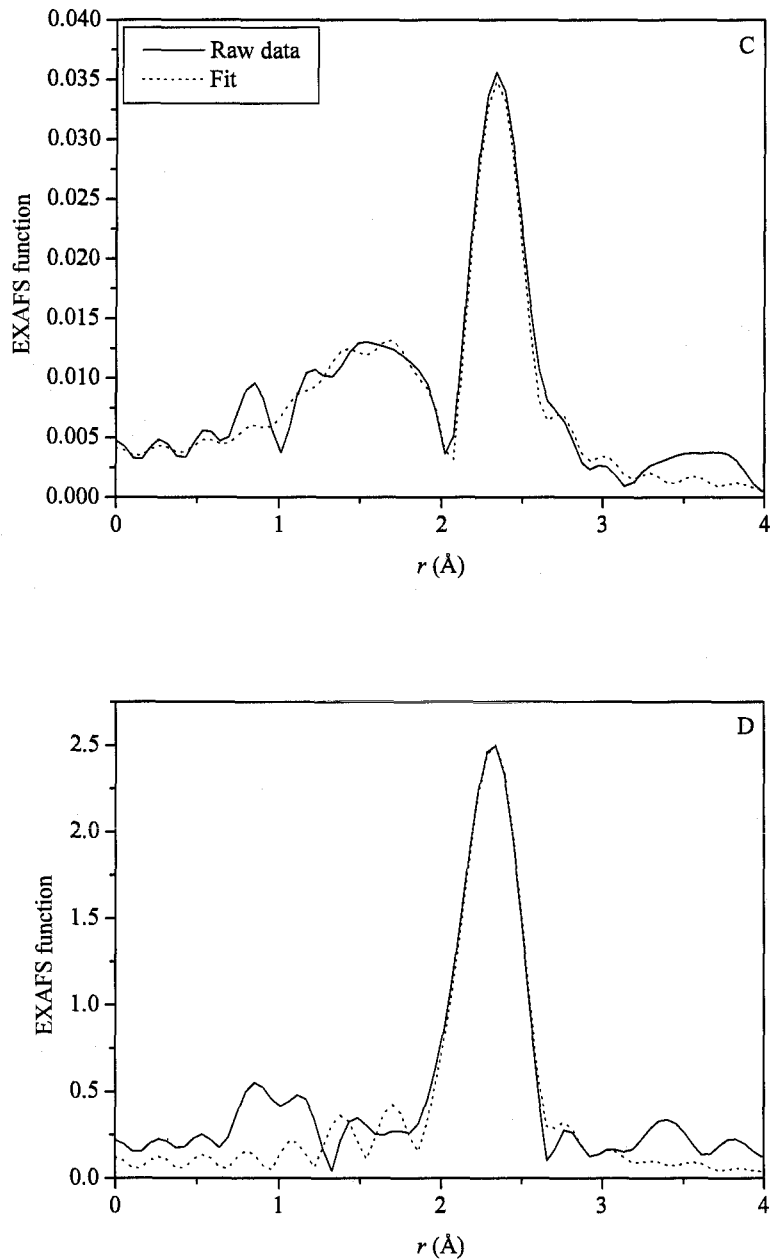
รูปที่ 3.8 ผล EXAFS จากการวัดที่พลังงาน Pt  $L_{III}$  edge ของตัวอย่าง PtRu/ $\gamma$ - $Al_2O_3$  ที่เตรียมโดยทำให้  $\gamma$ - $Al_2O_3$  เอ็มซุ่มด้วยสารประกอบ  $Pt(acac)_2$  และ  $Ru(acac)_3$  และกำจัดลิแกนด์ด้วยแก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ  $300^\circ C$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง (A) ฟังก์ชัน EXAFS จากการทดลอง (เส้นทึบ) และผลรวมของข้อมูลจากอันตรกิริยา Pt-Pt, Pt-O<sub>s</sub>, และ Pt-O<sub>l</sub> จากการวิเคราะห์ (เส้นประ) (B) ฟูเรียร์ทรานฟอร์มของฟังก์ชัน XAFS ( $k^0$  weighted) จากการทดลอง (เส้นทึบ) และผลรวมของข้อมูลจากอันตรกิริยา Pt-Pt, Pt-O<sub>s</sub>, และ Pt-O<sub>l</sub> จากการวิเคราะห์ (เส้นประ)



รูปที่ 3.8 (ต่อ) ผล EXAFS จากการวัดที่พลังงาน Pt L<sub>III</sub> edge ของตัวอย่าง PtRu/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่เตรียมโดยทำให้ γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> เือบชุ่มด้วยสารประกอบ Pt(acac)<sub>2</sub> และ Ru(acac)<sub>3</sub> และกำจัดลิแกนด์ด้วยแก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 300 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง (C) แสดงขนาดของฟูเรียร์ทรานฟอร์มฟังก์ชัน EXAFS จากการทดลอง (เส้นทึบ) (ที่คูณด้วย  $k^3$ ) และผลรวมของข้อมูลจากอันตรกิริยา Pt-Pt, Pt-O<sub>1</sub>, และ Pt-O<sub>2</sub> จากการวิเคราะห์ (เส้นประ) (D) ฟูเรียร์ทรานฟอร์มฟังก์ชัน XAFS (ที่คูณด้วย  $k^3$ ) จากการทดลอง (เส้นทึบ) และผลรวมของข้อมูลจากอันตรกิริยา Pt-Pt, Pt-O<sub>1</sub>, และ Pt-O<sub>2</sub> จากการวิเคราะห์ (เส้นประ)



รูปที่ 3.9 ผล EXAFS จากการวัดที่พลังงาน Ru K edge ของตัวอย่าง PtRu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่เตรียมโดยทำให้  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> เอ็มซุ่มด้วยสารประกอบ Pt(acac)<sub>2</sub> และ Ru(acac)<sub>3</sub> และกำจัดลิแกนด์ด้วยแก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 300 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง (A) ฟังก์ชัน EXAFS จากการทดลอง (เส้นทึบ) และผลรวมของข้อมูลจากอันตรกิริยา Pt-Pt, Pt-O<sub>s</sub>, และ Pt-O<sub>l</sub> จากการวิเคราะห์ (เส้นประ) (B) ฟูเรียร์ทรานฟอร์มของฟังก์ชัน XAFS ( $k^0$  weighted) จากการทดลอง (เส้นทึบ) และผลรวมของข้อมูลจากอันตรกิริยา Pt-Pt, Pt-O<sub>s</sub>, และ Pt-O<sub>l</sub> จากการวิเคราะห์ (เส้นประ)



รูปที่ 3.9 (ต่อ) ผล EXAFS จากการวัดที่พลังงาน Ru K edge ของตัวอย่าง PtRu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่เตรียมโดยทำให้  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> เอิบหุ้มด้วยสารประกอบ Pt(acac)<sub>2</sub> และ Ru(acac)<sub>3</sub> และกำจัดลิแกนด์ด้วยแก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 300 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง (C) แสดงขนาดของฟูเรียร์ทรานฟอร์มฟังก์ชัน EXAFS จากการทดลอง (เส้นทึบ) (ที่คูณด้วย  $k'$ ) และผลรวมของข้อมูลจากอินตรกิริยา Pt-Pt, Pt-O<sub>s</sub>, และ Pt-O<sub>l</sub> จากการวิเคราะห์ (เส้นประ) (D) ฟูเรียร์ทรานฟอร์มฟังก์ชัน XAFS (ที่คูณด้วย  $k'$ ) จากการทดลอง (เส้นทึบ) และผลรวมของข้อมูลจากอินตรกิริยา Pt-Pt, Pt-O<sub>s</sub>, และ Pt-O<sub>l</sub> จากการวิเคราะห์ (เส้นประ)

ข้อมูล EXAFS ของตัวอย่างหลังจากการกำจัดลิแกนด์โดยการผ่านด้วยแก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 300 °C นาน 2 ชั่วโมง ในตารางที่ 3.1 แสดงให้เห็นค่าเลขโคออร์ดิเนชันเฉลี่ยของ Pt-Pt มีค่าเท่ากับ  $2.8 \pm 0.1$  และค่าเลขโคออร์ดิเนชันเฉลี่ยของ Ru-Ru มีค่าเท่ากับ  $3.3 \pm 0.1$  แสดงว่าขนาดอนุภาคของโลหะแต่ละชนิดมีขนาดเล็ก จับกับอะตอมรอบข้างประมาณ 3 อะตอม หรือกล่าวอีกอย่างหนึ่งคือ มีการกระจายตัวดีบนตัวรองรับ ความยาวพันธะ Pt-Pt และ Ru-Ru มีค่าเท่ากับ  $2.77 \pm 0.01$  Å และ  $2.65 \pm 0.1$  Å ตามลำดับ อย่างไรก็ตาม ไม่พบค่าโคออร์ดิเนชันระหว่าง Pt-Ru และ Ru-Pt บนตัวรองรับ  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  แสดงว่าอะตอม Pt และ Ru ไม่เกิดพันธะกันหลังจากการกำจัดลิแกนด์ ในบรรยากาศของแก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 300 °C นาน 2 ชั่วโมง

เมื่อเปรียบเทียบผลการศึกษากับข้อมูลจากเอกสารอ้างอิง พบว่า ถ้าเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/SiO<sub>2</sub> จาก Pt(acac)<sub>2</sub> และศึกษาการเปลี่ยนแปลงของอะตอมแพลทินัมระหว่างการผลิตรีดักชัน แบบ in situ ด้วยไฮโดรเจน ที่อุณหภูมิประมาณ 300 °C พบว่า เลขโคออร์ดิเนชันของแพลทินัมมีค่ามากกว่า กล่าวคือ ค่าโคออร์ดิเนชัน Pt-Pt มีค่าประมาณ 6 เนื่องจากอันตรกิริยาระหว่างแพลทินัมกับซิลิกามีค่าน้อย ดังนั้นถ้าใช้  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ในงานวิจัยนี้ น่าจะเป็นเหตุผลที่ทำให้มีการเกิดการรวมตัวของอะตอมโลหะน้อยกว่า กล่าวคือ น่าจะมีค่าเลขโคออร์ดิเนชันน้อยกว่า เนื่องจากแพลทินัมเกิดอันตรกิริยาที่แข็งแรงกับ  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

ข้อมูลจาก EXAFS แสดงให้เห็นว่าอนุภาคโลหะแพลทินัมและรูทีเนียมเกิดพันธะกับออกซิเจนของตัวรองรับ โดยค่าโคออร์ดิเนชันของพันธะ Pt-O<sub>l</sub> และ Ru-O<sub>l</sub> ในชั้นแรกมีค่าเท่ากับ  $3.4 \pm 0.1$  และ  $1.7 \pm 0.1$  ตามลำดับ และมีความยาวพันธะ Pt-O<sub>l</sub> และ Ru-O<sub>l</sub> เท่ากับ  $2.50 \pm 0.01$  และ  $1.98 \pm 0.01$  ตามลำดับ นอกจากนี้ยังพบออกซิเจนที่อยู่ในชั้นที่ 2 คือพันธะ Pt-O<sub>2</sub> และ Ru-O<sub>2</sub> มีค่าโคออร์ดิเนชันเท่ากับ  $1.3 \pm 0.1$  และ  $0.7 \pm 0.1$  ตามลำดับ และมีความยาวพันธะ  $2.95 \pm 0.01$  และ  $2.20 \pm 0.01$  ตามลำดับ

ในงานวิจัยนี้ แม้ว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา PtRu/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  จะไม่ได้ตัวรองรับที่มีพันธะระหว่างโลหะ Pt และ Ru แต่ก็ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการกระจายตัวของโลหะทั้งสองชนิดบนตัวรองรับสูงกว่าที่มีผู้เคยรายงานไว้ เลขโคออร์ดิเนชันที่มีค่ามากกว่าของแพลทินัมบนตัวรองรับซิลิกาที่เตรียมจาก Pt(acac)<sub>2</sub> ระหว่างที่ทำการรีดักชันในแก๊สไฮโดรเจน อุณหภูมิประมาณ 300 °C โดยดูการเปลี่ยนแปลงจากเทคนิค EXAFS โดยตรง (in situ energy dispersive EXAFS (EDE)) (Fiddy, Newton, Dent et al., 1999; Fiddy, Newton, Campbel et al., 1999) พบว่าเลขโคออร์ดิเนชันของ Pt-Pt เพิ่มมากขึ้นถึงประมาณ 6 ที่อุณหภูมิ 300 °C ดังนั้นตัวอย่างตัวเร่งปฏิกิริยา PtRu/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ที่เตรียมจากการเอิบหุ้มของสารละลายผสม Pt(acac)<sub>2</sub> และ Ru(acac)<sub>3</sub> ไม่เกิดเป็นอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมระหว่างแพลทินัมและรูทีเนียมบนตัวรองรับ แต่อย่างไรก็ตามอนุภาคของโลหะทั้งสองมีการกระจายตัวของอนุภาคสูง

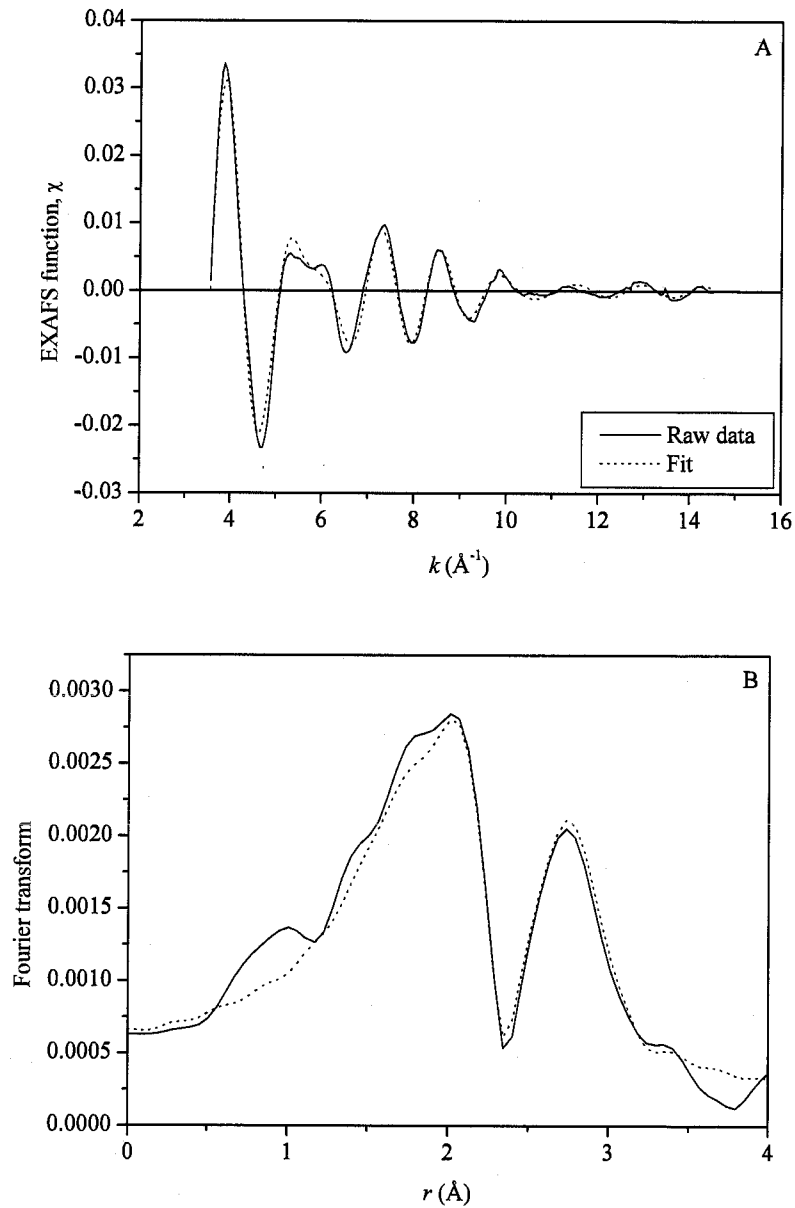
### 3.5.2 ตัวอย่างปฏิกิริยา PtRu/MgO

ตัวอย่างตัวเร่งปฏิกิริยา PtRu/MgO ที่เตรียมโดยทำให้ MgO เือบหุ้มด้วยสารประกอบ Pt(acac)<sub>2</sub> และ Ru(acac)<sub>3</sub> ในโทลูอีน และกำจัดลิแกนด์ acac โดยให้ความร้อน ที่อุณหภูมิ 300 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ภายใต้การไหลของแก๊สไฮโดรเจนพร้อมกับการรีดิวซ์โลหะที่มีเลขออกซิเดชัน เป็นบวกให้มีออกซิเดชันเป็นศูนย์ เมื่อวิเคราะห์ด้วยเทคนิคสเปกโตรสโคปี EXAFS จะทราบอันตรกิริยาระหว่างโลหะ-โลหะ และโลหะ-ออกซิเจนของตัวรองรับ ตัวแปรที่ได้จากการวิเคราะห์ข้อมูลของ EXAFS สรุปไว้ในตารางที่ 3.2 ผลลัพธ์จากการวิเคราะห์ผล EXAFS ในปรภูมิ k และ r กับค่าน้ำหนัก  $k^0$ ,  $k^1$ ,  $k^3$  ดังแสดงในรูปที่ 3.10 และ 3.11 การประมาณค่าที่ถูกต้องของเลขโคออร์ดิเนชัน (N) ระยะห่าง (R) แฟกเตอร์การแพร่ของเดอบาย ( $\Delta\sigma^2$ ) ความถูกต้องของพลังงานศักย์ภายใน ( $\Delta E_0$ ) มีค่า  $\pm 20\%$ ,  $\pm 1\%$ ,  $\pm 30\%$ ,  $\pm 10\%$  ตามลำดับ

ตารางที่ 3.2 สรุปข้อมูล EXAFS ของตัวอย่าง PtRu/ MgO ที่เตรียมจากสารละลายผสมระหว่าง Pt(acac)<sub>2</sub> และ Ru(acac)<sub>3</sub> หลังจากการกำจัดลิแกนด์ด้วยแก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 300 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

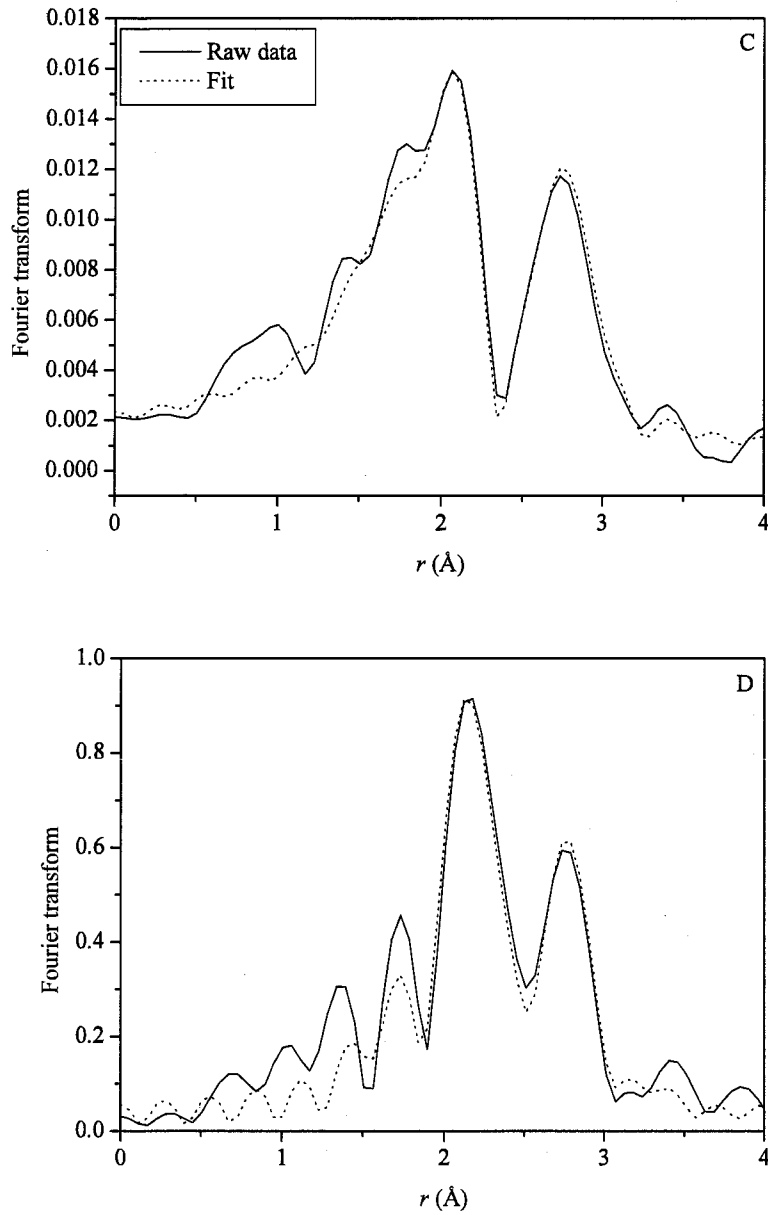
Edge	Shell	N	R (Å)	$10^3 \times \Delta\sigma^2$ (Å <sup>2</sup> )	$\Delta E_0$ (eV)
Pt L <sub>III</sub>	Pt-Pt	1.0 ± 0.1	3.07 ± 0.01	3.3 ± 0.5	-5.8 ± 0.6
	Pt-Ru	-	-	-	-
	Pt-O <sub>support</sub>				
	Pt-O <sub>s</sub>	0.4 ± 0.1	1.98 ± 0.01	4.9 ± 1.4	7.0 ± 0.6
	Pt-O <sub>1</sub>	2.6 ± 0.1	2.51 ± 0.01	0.5 ± 0.2	2.1 ± 0.1
	Pt-O <sub>12</sub>	4.3 ± 0.1	3.17 ± 0.01	-0.3 ± 0.3	-11.9 ± 0.1
Ru K	Ru-Ru	3.5 ± 0.1	2.69 ± 0.01	4.4 ± 0.3	-2.8 ± 0.2
	Ru-Pt	-	-	-	-
	Ru-O <sub>support</sub>				
	Ru-O <sub>s</sub>	2.5 ± 0.1	2.01 ± 0.01	8.6 ± 0.5	-2.8 ± 0.2
	Ru-O <sub>1</sub>	0.9 ± 0.1	2.53 ± 0.01	-3.5 ± 1.0	15.0 ± 0.4
	Ru-O <sub>12</sub>	1.1 ± 0.1	2.96 ± 0.01	1.6 ± 1.8	-3.5 ± 0.6

หมายเหตุ : ตัวห้อย s และ 1 หมายถึงอะตอมที่อยู่ใกล้และไกลตามลำดับ

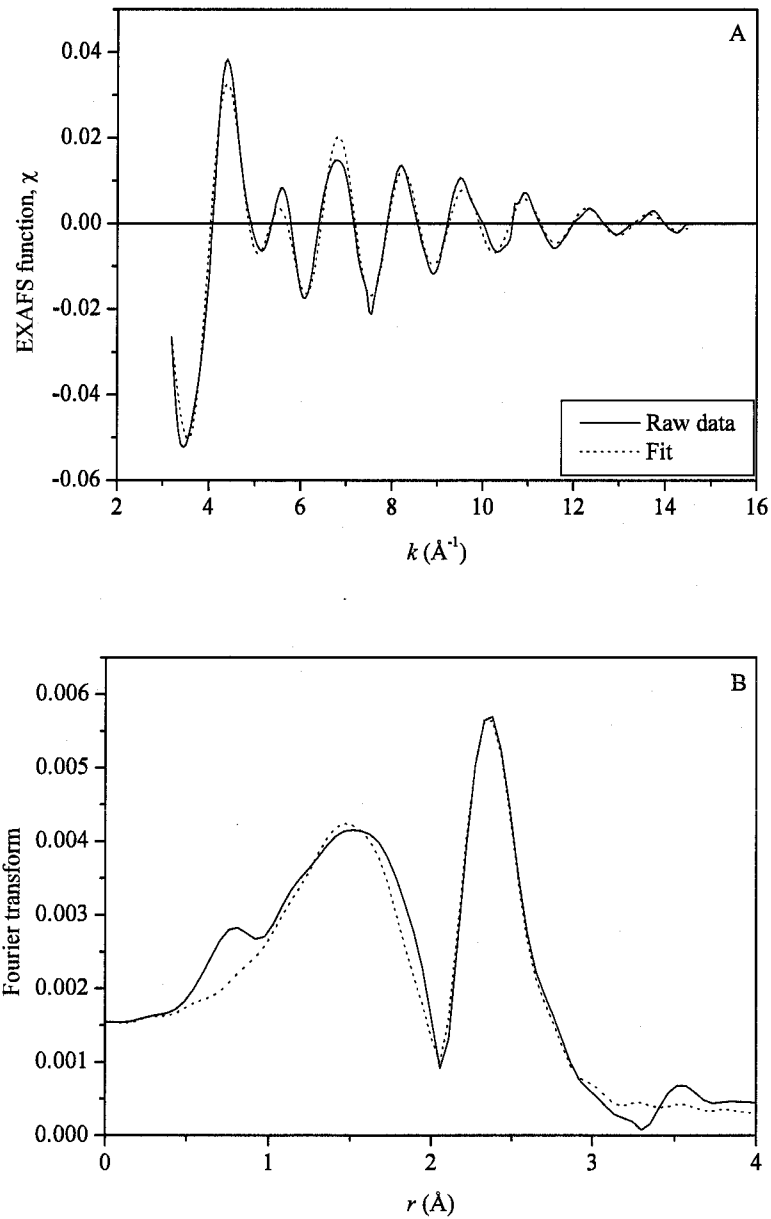


**รูปที่ 3.10** ผล EXAFS จากการวัดที่พลังงาน Pt  $L_{III}$  edge ของตัวอย่าง PtRu/MgO ที่เตรียมโดยทำให้ MgO เอบนด้วยสารประกอบ  $Pt(acac)_2$  และ  $Ru(acac)_3$  และกำจัดลิแกนด์ด้วยแก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง (A) ฟังก์ชัน EXAFS จากการทดลอง (เส้นทึบ) และผลรวมของข้อมูลจากอันตรกิริยา Pt-Pt, Pt-O<sub>s</sub>, และ Pt-O<sub>l</sub> จากการวิเคราะห์ (เส้นประ) (B) ฟูเรียทรานฟอร์มของฟังก์ชัน XAFS ( $k^0$  weighted) จากการทดลอง (เส้นทึบ) และผลรวมของข้อมูลจากอันตรกิริยา Pt-Pt, Pt-O<sub>s</sub>, และ Pt-O<sub>l</sub> จากการวิเคราะห์ (เส้นประ)

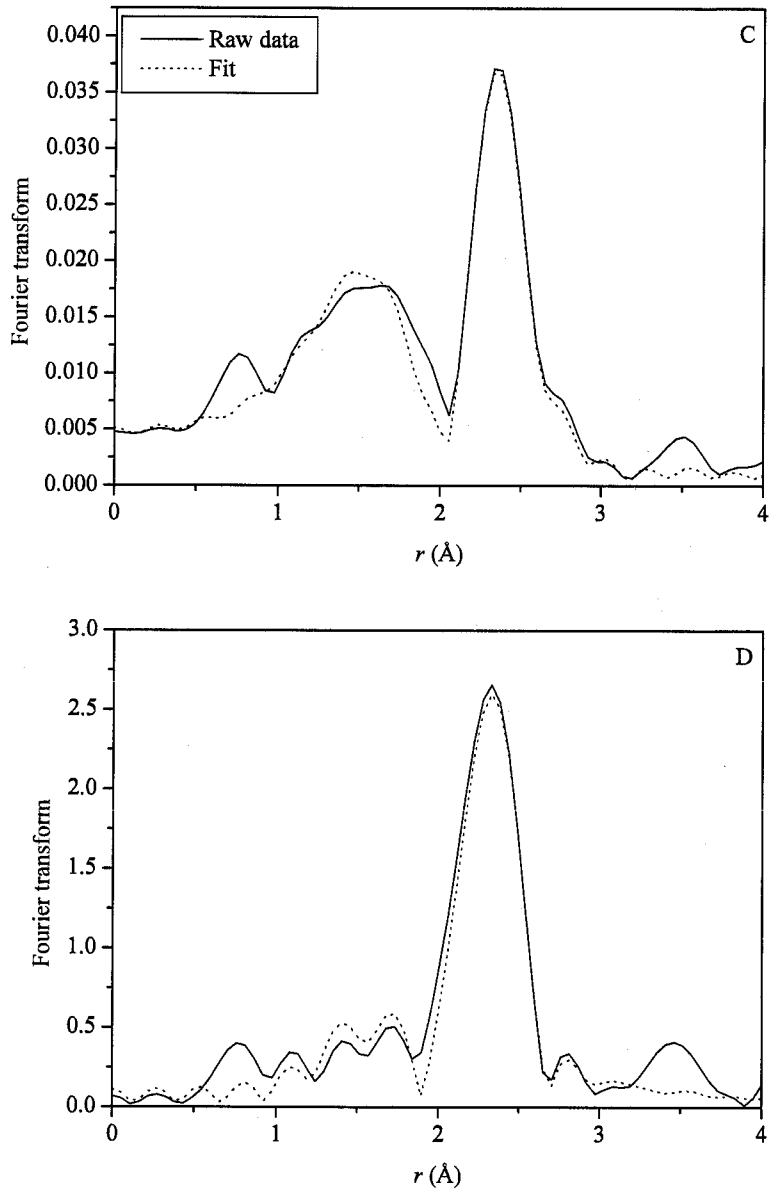




**รูปที่ 3.10** (ต่อ) ผล EXAFS จากการวัดที่พลังงาน Pt  $L_{III}$  edge ของตัวอย่าง PtRu/MgO ที่เตรียมโดยทำให้ MgO เือบ่มด้วยสารประกอบ  $Pt(acac)_2$  และ  $Ru(acac)_3$  และกำจัดลิแกนด์ด้วยแก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 300 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง (C) แสดงขนาดของฟูเรียร์ทรานฟอร์มฟังก์ชัน EXAFS จากการทดลอง (เส้นทึบ) (ที่คูณด้วย  $k'$ ) และผลรวมของข้อมูลจากอันตรกิริยา Pt-Pt, Pt-O<sub>s</sub>, และ Pt-O<sub>l</sub> จากการวิเคราะห์ (เส้นประ) (D) ฟูเรียร์ทรานฟอร์มฟังก์ชัน XAFS (ที่คูณด้วย  $k''$ ) จากการทดลอง (เส้นทึบ) และผลรวมของข้อมูลจากอันตรกิริยา Pt-Pt, Pt-O<sub>s</sub>, และ Pt-O<sub>l</sub> จากการวิเคราะห์ (เส้นประ)



รูปที่ 3.11 ผล EXAFS จากการวัดที่พลังงาน Ru K edge ของตัวอย่าง PtRu/MgO ที่เตรียมโดยทำให้ MgO เือบหุ้มด้วยสารประกอบ  $\text{Pt}(\text{acac})_2$  และ  $\text{Ru}(\text{acac})_3$  และกำจัดลิแกนด์ด้วยแก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ  $300^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง (A) ฟังก์ชัน EXAFS จากการทดลอง (เส้นทึบ) และผลรวมของข้อมูลจากอันตรกิริยา Pt-Pt, Pt-O<sub>s</sub>, และ Pt-O<sub>l</sub> จากการวิเคราะห์ (เส้นประ) (B) ฟูเรียร์ทรานฟอร์มของฟังก์ชัน XAFS ( $k^0$  weighted) จากการทดลอง (เส้นทึบ) และผลรวมของข้อมูลจากอันตรกิริยา Pt-Pt, Pt-O<sub>s</sub>, และ Pt-O<sub>l</sub> จากการวิเคราะห์ (เส้นประ)



รูปที่ 3.11 (ต่อ) ผล EXAFS จากการวัดที่พลังงาน Ru K edge ของตัวอย่าง PtRu/MgO ที่เตรียมโดยทำให้ MgO เือบหุ้มด้วยสารประกอบ  $\text{Pt}(\text{acac})_2$  และ  $\text{Ru}(\text{acac})_3$  และกำจัดลิแกนด์ด้วยแก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ  $300\text{ }^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง (C) แสดงขนาดของฟูเรียร์ทรานฟอร์มฟังก์ชัน EXAFS จากการทดลอง (เส้นทึบ) (ที่คูณด้วย  $k'$ ) และผลรวมของข้อมูลจากอันตรกิริยา Pt-Pt, Pt-O<sub>s</sub>, และ Pt-O<sub>i</sub> จากการวิเคราะห์ (เส้นประ) (D) ฟูเรียร์ทรานฟอร์มฟังก์ชัน XAFS (ที่คูณด้วย  $k^3$ ) จากการทดลอง (เส้นทึบ) และผลรวมของข้อมูลจากอันตรกิริยา Pt-Pt, Pt-O<sub>s</sub>, และ Pt-O<sub>i</sub> จากการวิเคราะห์ (เส้นประ)

หลังการกำจัดลิแกนด์ด้วยการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 300 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เพื่อกำจัดลิแกนด์ บนอะตอม Pt และ Ru และศึกษาด้วยเทคนิค EXAFS ได้ข้อมูลเกี่ยวกับสิ่งแวดล้อมของอะตอมโลหะทั้งสอง ดังแสดงในตารางที่ 3.2 เลขโคออร์ดิเนชันของ Pt-Pt และ Ru-Ru มีค่าเท่ากับ  $1.0 \pm 0.1$  และ  $3.5 \pm 0.1$  ตามลำดับ และความยาวพันธะ Pt-Pt และ Ru-Ru มีค่าเท่ากับ  $3.07 \pm 0.01$  Å และ  $2.69 \pm 0.01$  Å ตามลำดับ การที่เลขโคออร์ดิเนชันมีค่าน้อย แสดงว่าหลังการกำจัดลิแกนด์แล้ว โลหะทั้งสองชนิด มีการกระจายตัวบนตัวรองรับดี การที่เลขโคออร์ดิเนชันของ Ru-Ru มากกว่าของ Pt-Pt แสดงว่ารูทีเนียมมีอันตรกิริยากับผิวหน้าของตัวรองรับต่ำกว่าแพลททินัม จึงสามารถเคลื่อนเข้ามารวมตัวกันเป็นอนุภาคที่ใหญ่ขึ้นได้ดีกว่าแพลทินัม การเตรียมตัวเร่ง PtRu/MgO ในงานวิจัยนี้ ได้ค่าเลขโคออร์ดิเนชันของ Pt-Pt ต่ำกว่าที่พบในงานของ Wang และคณะ (2004) ซึ่งมีค่าเท่ากับ 7.0 จากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/MgO ที่คล้ายคลึงกัน คือเตรียมจากสารตั้งต้น Pt(acac)<sub>2</sub> แล้วทำการรีดิวซ์ที่อุณหภูมิ 300 °C โดยงานของ Wang พบว่าความยาวพันธะ Pt-Pt มีค่าสั้นกว่าที่พบในงานวิจัยนี้ กล่าวคือเท่ากับ 2.76 Å

นอกจากนี้ ตัวเร่งปฏิกิริยา PtRu/MgO ที่เตรียมจากการทำให้ MgO เือบหุ้มด้วยสารประกอบ Pt(acac)<sub>2</sub> กับ Ru(acac)<sub>3</sub> และกำจัดลิแกนด์ด้วยแก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 300 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ไม่เกิดการสร้างพันธะ Pt-Ru และ Ru-Pt ซึ่งหมายถึงสารประกอบทั้งสองชนิดไม่ได้เคลื่อนเข้ามาใกล้กันเพื่อเกิดพันธะ ทั้งนี้อาจเป็นเพราะแรงดึงดูดระหว่างสารตั้งต้น Pt(acac)<sub>2</sub> และ Ru(acac)<sub>3</sub> กับตัวรองรับ MgO มีความแข็งแรง ทำให้ไม่เกิดการเคลื่อนที่บนผิวหน้า

ข้อมูลจาก EXAFS แสดงให้เห็นว่าอนุภาคโลหะแพลทินัมและรูทีเนียมเกิดพันธะกับออกซิเจนของตัวรองรับ โดยค่าโคออร์ดิเนชันของพันธะ Pt-O<sub>s</sub> และ Ru-O<sub>s</sub> ในชั้นแรกมีค่าเท่ากับ  $0.4 \pm 0.1$  และ  $3.5 \pm 0.1$  ตามลำดับ และมีความยาวพันธะ Pt-O<sub>s</sub> และ Ru-O<sub>s</sub> เท่ากับ  $1.98 \pm 0.01$  และ  $2.01 \pm 0.01$  ตามลำดับ นอกจากนี้ยังพบออกซิเจนที่อยู่ชั้นที่ 2 คือพันธะ Pt-O<sub>l</sub> และ Ru-O<sub>l</sub> มีค่าโคออร์ดิเนชันเท่ากับ  $1.3 \pm 0.1$  และ  $0.7 \pm 0.1$  ตามลำดับ และมีความยาวพันธะ  $2.95 \pm 0.01$  และ  $2.20 \pm 0.01$  ตามลำดับ และพบอันตรกิริยาในชั้นที่สองและสาม

### 3.5.3 เปรียบเทียบลักษณะของ PtRu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> กับ PtRu/MgO

ข้อมูลที่ได้จากเทคนิค EXAFS ของตัวเร่งปฏิกิริยา PtRu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> กับ PtRu/MgO ที่เตรียมจากสารประกอบ Pt(acac)<sub>2</sub> กับ Ru(acac)<sub>3</sub> ด้วยเทคนิคการทำให้เือบหุ้มจะเห็นว่าเลขโคออร์ดิเนชัน Pt-Pt บนตัวรองรับ  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $2.8 \pm 0.1$ ) มีค่ามากกว่าเลขโคออร์ดิเนชัน Pt-Pt บนตัวรองรับ MgO ( $1.0 \pm 0.1$ ) นอกจากนี้ ความยาวพันธะ Pt-Pt บนตัวรองรับ  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> มีค่าเท่ากับ  $2.77 \pm 0.01$  Å ซึ่งแข็งแรงกว่า ความยาวพันธะ Pt-Pt บนตัวรองรับ MgO ซึ่งมีค่าเท่ากับ  $3.07 \pm 0.01$  Å แสดงว่าอันตรกิริยาระหว่างแพลทินัมกับอะตอมแพลทินัมข้างเคียงบนตัวรองรับ  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> แข็งแรงกว่าอันตรกิริยา

ระหว่างแพลทินัมกับอะตอมแพลทินัมข้างเคียงบนตัวรองรับ MgO เมื่ออันตรกิริยากับโลหะด้วยกัน แข็งแรงจะมีอันตรกิริยากับตัวรองรับน้อยลง ซึ่งสอดคล้องกับอันตรกิริยา Pt-O บนตัวรองรับ  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ซึ่งมีค่าน้อยกว่าบนตัวรองรับ MgO (กล่าวคือระยะทาง Pt-O มีค่าเท่ากับ  $2.50 \pm 0.01$  Å และ  $1.98 \pm 0.01$  Å บนตัวรองรับ  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> และ MgO ตามลำดับ) อย่างไรก็ตาม การกระจายตัวของแพลทินัมบนตัวรองรับ  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (มีค่าโคออร์ดิเนชัน  $2.8 \pm 0.1$ ) ไม่ดีเท่ากับการกระจายตัวบนตัวรองรับ MgO (มีค่าโคออร์ดิเนชัน  $1.0 \pm 0.1$ )

เมื่อพิจารณาเลขโคออร์ดิเนชัน Ru-Ru บนตัวรองรับ  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $3.3 \pm 0.1$ ) จะเห็นว่าไม่แตกต่างจากค่าเลขโคออร์ดิเนชัน Ru-Ru บนตัวรองรับ MgO ( $3.5 \pm 0.1$ ) อย่างมีนัยสำคัญ แสดงว่ามีการกระจายตัวของอนุภาครูทีเนียมไม่แตกต่างกัน และความยาวพันธะ Ru-Ru ก็มีค่าใกล้เคียงกัน กล่าวคือมีค่าเท่ากับ  $2.65 \pm 0.01$  Å และ  $2.69 \pm 0.01$  Å บนตัวรองรับ  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> และ MgO ตามลำดับ ส่วนอันตรกิริยากับออกซิเจนบนตัวรองรับ คือ Ru-O ก็มีค่าใกล้เคียงกัน กล่าวคือมีค่าเท่ากับ  $1.98 \pm 0.01$  Å และ  $2.01 \pm 0.01$  Å บนตัวรองรับ  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> และ MgO

ข้อมูลจากเทคนิค EXAFS ของตัวเร่งปฏิกิริยา PtRu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> กับ PtRu/MgO ที่เตรียมจากสารประกอบ Pt(acac)<sub>2</sub> กับ Ru(acac)<sub>3</sub> ด้วยเทคนิคการทำให้เอิบซุ่ม ซึ่งให้เห็นว่าการเตรียมด้วยวิธีนี้ไม่ทำให้เกิดการสร้างพันธะกันระหว่างอะตอมแพลทินัมและรูทีเนียม กล่าวคือ ไม่พบพันธะ Pt-Ru หรือ Ru-Pt ในตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสอง ทั้งนี้อาจเป็นเพราะสารประกอบที่ใช้มีความเข้มข้นน้อย ทำให้ปริมาณของโลหะแต่ละตัวบนตัวรองรับมีค่าน้อย โอกาสที่จะเคลื่อนเข้ามาเกิดพันธะกันจึงเป็นไปได้ยาก ปรากฏการณ์เช่นนี้ไม่ใช่เรื่องแปลกสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีนี้ ดังนั้นถ้าต้องการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีพันธะระหว่างอะตอมแพลทินัมและรูทีเนียม อาจต้องเปลี่ยนสารตั้งต้น หรือใช้เทคนิคอื่น

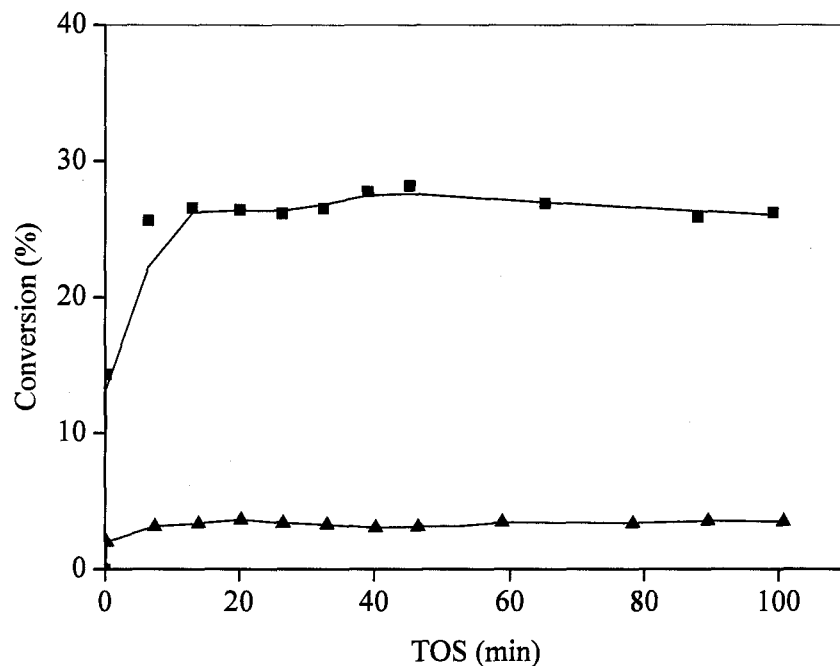
### 3.6 การทดสอบการเร่งปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนในเอทิลีนโดยตัวเร่งปฏิกิริยา PtRu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> และ PtRu/MgO

ปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนในเอทิลีน เป็นปฏิกิริยาที่ใช้ทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาอย่างง่าย เนื่องจากเป็นปฏิกิริยาที่ไม่ซับซ้อน มีสารผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นคืออีเทนตัวเดียวเท่านั้น ในงานวิจัยนี้ต้องการทดสอบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา สามารถเร่งปฏิกิริยาได้หรือไม่ และ การใช้ตัวรองรับที่ต่างกันมีผลต่อการเร่งปฏิกิริยาอย่างไร

### 3.6.1 เวลาบนกระแสน้ำในปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนในเอทิลีนโดยตัวเร่งปฏิกิริยา

#### PtRu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> และ PtRu/MgO

การทดสอบการเร่งปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนในเอทิลีนโดยตัวเร่งปฏิกิริยา PtRu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> และ PtRu/MgO ทำโดยการหาค่ากัมมันตภาพ (activity) ทำในท่อปฏิกรณ์รูปถ้วยที่ทำจากเหล็กไร้สนิมที่ความดันบรรยากาศ โดยใช้ความดันของแก๊สเอทิลีนเท่ากับ 40 ทอร์ ความดันแก๊สไฮโดรเจน 200 ทอร์ และมีแก๊สฮีเลียมเป็นแก๊สตัวพา อัตราการไหลรวมของแก๊สที่ป้อนเข้าท่อปฏิกรณ์เท่ากับ 100 มิลลิลิตร (NTP) ต่อ นาที ปริมาณโลหะทั้งแพลทินัมและรูทีเนียมในตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองมีค่าเท่ากับ 1.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ช่วงอุณหภูมิในการศึกษาคือ -50 ถึง -40 °C และระหว่างการศึกษารักษาอุณหภูมิของตัวเร่งปฏิกิริยาให้อยู่ในช่วงอุณหภูมิที่ต้องการ โดยมีการเปลี่ยนแปลงไม่เกิน  $\pm 1$  °C เหตุที่ต้องศึกษาที่อุณหภูมิต่ำ เพื่อให้สามารถเห็นความแตกต่างในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่ง PtRu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> และ PtRu/MgO ได้ หรือกล่าวอีกอย่างคือถ้าทำการวัดที่อุณหภูมิสูง จะไม่สามารถบอกความแตกต่างในการเร่งปฏิกิริยาได้ เนื่องจากปฏิกิริยาน่าจะเกิดได้อย่างสมบูรณ์บนตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองและให้ค่าการผันแปร (conversion) เป็น 100%



รูปที่ 3.12 กัมมันตภาพการเร่งปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนในเอทิลีนโดย PtRu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (▲) และ PtRu/MgO (■) ที่อุณหภูมิ -50 °C

กัมมันตภาพการเร่งปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนบนเอทิลีนโดยตัวเร่งปฏิกิริยา PtRu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> และ PtRu/MgO ในรูปฟังก์ชันของเวลาในกระแส (Time on stream หรือย่อเป็น TOS) แสดงในรูปที่ 3.12 จะเห็นว่าการเร่งปฏิกิริยาในตอนต้นมีค่าการผันแปลงเพิ่มขึ้น และเริ่มมีค่าคงที่ตั้งแต่เวลาประมาณ 10 นาที และไม่สังเกตพบการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองในช่วงของการทดสอบ 100 นาที แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนบนเอทิลีน

เมื่อเปรียบเทียบระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสอง ที่มีปริมาณโลหะเท่ากันบนตัวรองรับต่างชนิดกัน ที่อุณหภูมิ -50 °C พบว่า PtRu/MgO มีประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาสูงกว่า PtRu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ประมาณ 7 เท่า แสดงว่าชนิดของตัวรองรับก็มีผลกับความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา

### 3.6.2 พลังงานก่อกัมมันตรังสีปรากฏ (Apparent activation energy) ของปฏิกิริยาการเติม

#### ไฮโดรเจนในเอทิลีนโดยตัวเร่งปฏิกิริยา PtRu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> และ PtRu/MgO

พลังงานก่อกัมมันตรังสีปรากฏของปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนบนเอทิลีน บนตัวเร่งปฏิกิริยา PtRu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> และ PtRu/MgO ได้จากการเก็บข้อมูลที่ค่า TOS ประมาณ 25 นาที เช่นเดียวกับที่กล่าวในหัวข้อ 3.5.1 โดยมวลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ประมาณ 10 – 20 มิลลิกรัม ช่วงอุณหภูมิที่ศึกษาคือระหว่าง -50 ถึง -9 °C และระหว่างการศึกษาได้รักษาอุณหภูมิของตัวเร่งปฏิกิริยาให้อยู่ในช่วงอุณหภูมิที่ต้องการ โดยมีการเปลี่ยนแปลงไม่เกิน  $\pm 1$  °C

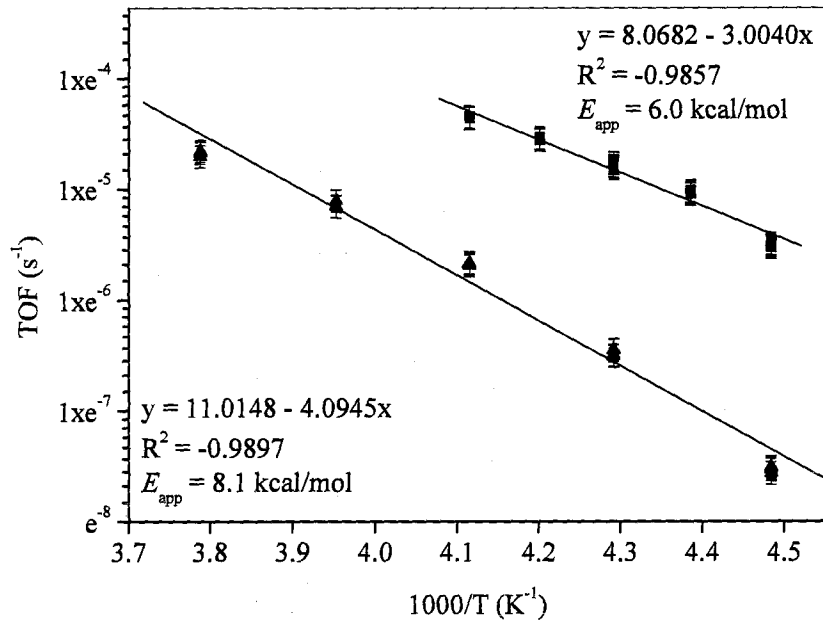
กัมมันตภาพของการเร่งปฏิกิริยาแสดงในเทอมของความถี่ผันเวียน (Turnover frequency หรือตัวย่อคือ TOF) ซึ่งแสดงให้เห็นถึงจำนวนของโมเลกุลที่เกิดปฏิกิริยาต่อตำแหน่งก่อกัมมันตรังสีต่อวินาที (Fogler, 1999) โดยสมมติว่าอนุภาคของโลหะกระจายตัวอย่างดีบนตัวรองรับทำให้สารตั้งต้นคือเอทิลีนเข้าถึงทุกอะตอมของโลหะได้ ซึ่งการหาค่าความถี่ผันเวียนคำนวณได้จากการใช้สมการข้างล่าง โดยค่า TOF มีหน่วยเป็น s<sup>-1</sup>

$$\text{TOF (s}^{-1}\text{)} = \frac{\text{Conversion (\%)} \times (\text{Mol of input C}_2\text{H}_4)}{(\text{Catalyst weight}) \times [\text{Metal loading (\%)/MW}_{\text{metal}}] \times \text{Dispersion (\%)}}$$

กราฟของอาร์รี่เนียสที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง TOF ที่อยู่ในรูปของลอการิทึมธรรมชาติ (Natural logarithm) กับฟังก์ชันส่วนกลับของอุณหภูมิดังแสดงในรูปที่ 3.13 และค่าพลังงานก่อกัมมันตรังสีปรากฏ คำนวณได้จากความชันของกราฟ

เนื่องจากกัมมันตภาพในการเร่งปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนในเอทิลีนโดยตัวเร่งปฏิกิริยา PtRu/MgO มีการเปลี่ยนแปลงเกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์เมื่อใช้อุณหภูมิมากกว่า -30 °C ดังนั้นจึงเก็บ

รวบรวมข้อมูลในอุณหภูมิช่วง -50 ถึง -30 °C เนื่องจากกัมมันตภาพการเร่งปฏิกิริยาของ PtRu/MgO มีค่ามากกว่าของ PtRu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ทำให้ค่าพลังงานก่อกัมมันตร์ปรากฏมีค่าต่ำกว่า ( $6.0 \pm 0.1$  kcal/mol กับ  $8.1 \pm 0.1$  kcal/mol) พลังงานก่อกัมมันตร์ที่ปรากฏของปฏิกิริยาที่คำนวณจากความชันของกราฟ เส้นตรงในรูปที่ 3.13 แสดงไว้ในตารางที่ 3.3



รูปที่ 3.13 กราฟของอาร์เรเนียสสำหรับปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนในเอทิลีน โดยตัวเร่งปฏิกิริยา PtRu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (▲) และ PtRu/MgO (■)

ตารางที่ 3.3 ค่าพลังงานก่อกัมมันตร์ปรากฏของปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนในเอทิลีนโดยตัวเร่งปฏิกิริยา PtRu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> และ PtRu/MgO ที่เตรียมโดยทำให้ตัวรองรับเอบซุ่มด้วยสารประกอบ Pt(acac)<sub>2</sub> และ Ru(acac)<sub>3</sub> และกำจัดลิแกนด์โดยการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 300 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมงในบรรยากาศของแก๊สไฮโดรเจน

สารตั้งต้น	ตัวรองรับ	กัมมันตภาพ TOF x 10 <sup>4</sup> (s <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	พลังงานก่อกัมมันตร์ ปรากฏ(kcal/mol)	อุณหภูมิ (°C)
Pt(acac) <sub>2</sub> + Ru(acac) <sub>3</sub>	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.5 ± 0.1	8.1 ± 0.1	-50 to -9
Pt(acac) <sub>2</sub> + Ru(acac) <sub>3</sub>	MgO	83.9 ± 1.7	6.0 ± 0.1	-50 to -30

<sup>a</sup>Reaction at -40 °C,  $P_{C_2H_4} = 40$  Torr and  $P_{H_2} = 200$  Torr



ผลการทดลองจากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา PtRu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> และ PtRu/MgO โดยการทำให้ตัวรองรับเอิบชุ่มด้วยสารประกอบ Pt(acac)<sub>2</sub> และ Ru(acac)<sub>3</sub> และกำจัดลิแกนด์โดยให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 300 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมงในบรรยากาศของแก๊สไฮโดรเจน เมื่อศึกษาด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี พบว่าสารตั้งต้นจับบนตัวรองรับโดยเกิดพันธะกับหมู่ไฮดรอกซิลบนผิวหน้าของตัวรองรับ ข้อมูลจากเทคนิค TPRD ทำให้พบว่ามีความเป็นไปได้ที่โลหะ Pt และ Ru จะเกิดพันธะกัน แต่การศึกษาด้วยเทคนิค XAS ไม่มีการเกิดพันธะระหว่างโลหะทั้งสอง แต่ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการกระจายตัวของโลหะทั้งสองชนิดเป็นอย่างดี กล่าวคือได้อนุภาคโลหะขนาดเล็กบนตัวรองรับ ทั้งนี้ตัวเร่งปฏิกิริยา PtRu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> และ PtRu/MgO สามารถเร่งปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนในเอทิลีนได้ โดย PtRu/MgO มีประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาสูงกว่า PtRu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ประมาณ 7 เท่า ที่อุณหภูมิ -50 °C

## บทที่ 4

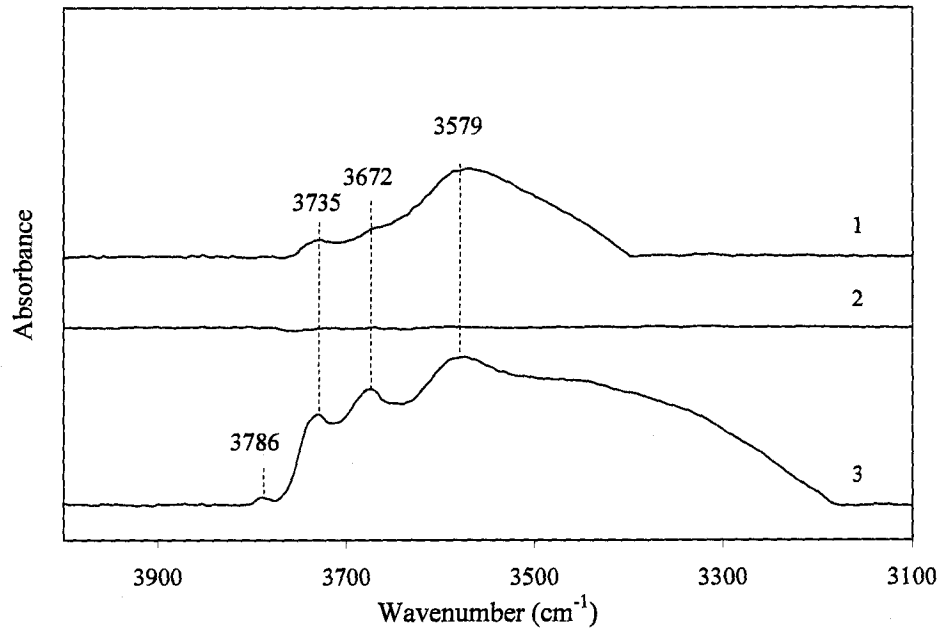
### ผลการทดลองและการอภิปรายผลการทดลอง

#### ตัวเร่งปฏิกิริยา PtRu ที่เตรียมจาก Pt(cod)Cl<sub>2</sub> และ Ru(cod)Cl<sub>2</sub>

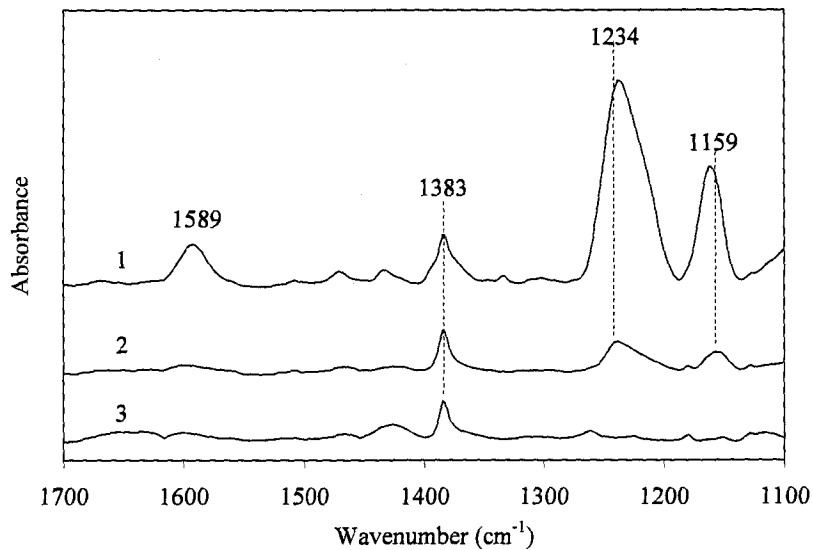
บทนี้เป็นการเสนอผลการทดลองเกี่ยวกับตัวเร่งปฏิกิริยา PtRu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> และ PtRu/MgO ที่เตรียมจากการใช้สารละลายผสมของ Pt(cod)Cl<sub>2</sub> และ Ru(cod)Cl<sub>2</sub> ในไดคลอโรอีเทนมาทำให้เอิบซุ่มบนตัวรองรับ ประกอบด้วยผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปีก่อนและหลังการกำจัดลิแกนด์ ผลการศึกษาด้วยเทคนิคการสลายตัวโดยเกิดรีดักชันของสารประกอบ โลหะตามอุณหภูมิที่โปรแกรม และผลการทดสอบการเร่งปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนในเอทีเอส

#### 4.1 การศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา PtRu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ด้วยเทคนิค FTIR

เมื่อนำตัวรองรับ  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ไปทำให้เอิบซุ่มด้วยสารละลายผสม Pt(cod)Cl<sub>2</sub> และ Ru(cod)Cl<sub>2</sub> แล้วนำไปทำให้แห้งด้วยการระเหยในสุญญากาศ ก่อนนำมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีของอินฟราเรด ได้ข้อมูลดังแสดงในรูปที่ 4.1 ที่แสดงเฉพาะในช่วง  $\nu_{OH}$  ที่มีเลขคลื่นระหว่าง 3,100 และ 4,000 cm<sup>-1</sup> เมื่อเปรียบเทียบสเปกตรัมของตัวรองรับที่มีสารประกอบ Pt(cod)Cl<sub>2</sub> และ Ru(cod)Cl<sub>2</sub> บนตัวรองรับ (สเปกตรัม 1) กับสเปกตรัมของตัวรองรับ (สเปกตรัม 3) พบว่าความเข้มของพีคที่มีเลขคลื่นเท่ากับ 3,672 และ 3,429 cm<sup>-1</sup> ซึ่งเป็นตำแหน่งของหมู่ไฮดรอกซิลมีค่าลดลง แสดงว่าสารประกอบ Pt(cod)Cl<sub>2</sub> และ Ru(cod)Cl<sub>2</sub> เกิดอันตรกิริยากับหมู่ไฮดรอกซิลของ  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> นอกจากนี้ความเข้มของการดูดกลืนที่เลขคลื่นระหว่าง 3,400 และ 3,200 cm<sup>-1</sup> ที่เคยปรากฏบนตัวรองรับ หายไป แสดงว่ามีการสูญเสียหมู่ไฮดรอกซิลระหว่างการทำให้  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> เอิบซุ่มด้วยสารละลายผสม Pt(cod)Cl<sub>2</sub> และ Ru(cod)Cl<sub>2</sub> เมื่อนำตัวรองรับที่เอิบซุ่มไปให้ความร้อนในบรรยากาศของไฮโดรเจนที่ 300 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เพื่อกำจัดลิแกนด์ แล้วทำการวิเคราะห์อีกครั้ง ได้สเปกตรัมที่ 2 ซึ่งไม่พบพีคในตำแหน่งไฮดรอกซิลทั้งหมด ดังนั้นอาจเป็นไปได้ที่การให้ความร้อนในบรรยากาศของไฮโดรเจนทำให้หมู่ไฮดรอกซิลที่เกิดอันตรกิริยาอยู่กับสารประกอบ Pt(cod)Cl<sub>2</sub> และ Ru(cod)Cl<sub>2</sub> หลุดออกไปพร้อมกับลิแกนด์ที่จับอยู่บนแพลทินัมและรูทีเนียม ทำให้เหลือเพียงอนุภาคของแพลทินัมและรูทีเนียมบนตัวรองรับ ซึ่งจะทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากชนิดของสารประกอบที่หลุดออกไปจากผิวหน้าของตัวรองรับนั้น ไม่ได้อยู่ในขอบเขตของการศึกษา จึงไม่ได้ทำการพิสูจน์เอกลักษณ์



รูปที่ 4.1 สเปกตรัมในช่วง 3,100 และ 4,000  $\text{cm}^{-1}$  ของ (1)  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ที่ทำให้เอิบซุ่มด้วยสารละลายผสม  $\text{Pt}(\text{cod})\text{Cl}_2$  และ  $\text{Ru}(\text{cod})\text{Cl}_2$  (2) หลังให้ความร้อนในบรรยากาศของไฮโดรเจนที่ 300  $^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เพื่อกำจัดลิแกนด์ (3) สเปกตรัมของ  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  หลังทำให้แห้ง

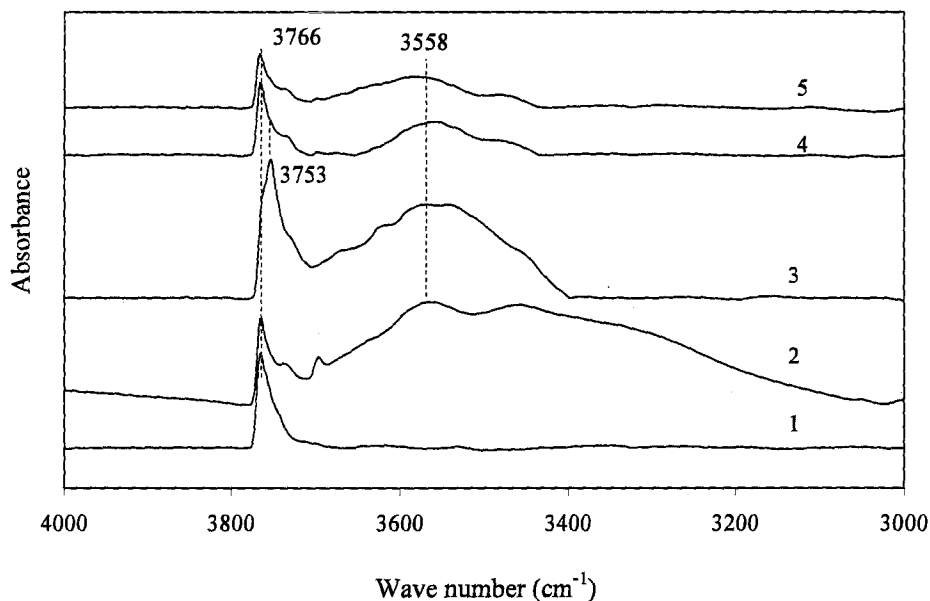


รูปที่ 4.2 สเปกตรัมในช่วง 1,100 และ 1,700  $\text{cm}^{-1}$  ของ (1)  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ที่ทำให้เอิบซุ่มด้วยสารละลายผสม  $\text{Pt}(\text{cod})\text{Cl}_2$  และ  $\text{Ru}(\text{cod})\text{Cl}_2$  (2) หลังให้ความร้อนในบรรยากาศของไฮโดรเจนที่ 300  $^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เพื่อกำจัดลิแกนด์ (3) สเปกตรัมของ  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  หลังทำให้แห้ง

เมื่อพิจารณาสเปกตรัมในช่วง  $1,100$  ถึง  $1,700$   $\text{cm}^{-1}$  ซึ่งแสดงในรูปที่ 4.2 โดยเปรียบเทียบสเปกตรัมของตัวรองรับที่มีสารประกอบ  $\text{Pt}(\text{cod})\text{Cl}_2$  และ  $\text{Ru}(\text{cod})\text{Cl}_2$  บนตัวรองรับ (สเปกตรัม 1) กับสเปกตรัมของตัวรองรับ (สเปกตรัม 3) จะเห็นว่าตำแหน่งพีคที่เป็นของสารประกอบตั้งต้น ได้แก่ พีคที่ตำแหน่ง  $1,159$ ,  $1,234$  และ  $1,589$   $\text{cm}^{-1}$  เมื่อนำตัวรองรับที่เอิบชุ่มดังกล่าวไปให้ความร้อนในบรรยากาศของไฮโดรเจนที่  $300$   $^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เพื่อกำจัดลิแกนด์ แล้วทำการวิเคราะห์อีกครั้ง ได้ผลดังแสดงในสเปกตรัมที่ 2 ซึ่งพบว่าพีคทั้งสามมีความเข้มลดลงอย่างเห็นได้ชัด เนื่องจากลิแกนด์หลุดออกไป อย่างไรก็ตาม พีคของสารตั้งต้นดังกล่าวยังคงปรากฏอยู่ ดังนั้นในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ต้องให้ความร้อนนานกว่า 2 ชั่วโมง เพื่อให้แน่ใจว่าสารตั้งต้นเกิดการสลายตัวอย่างสมบูรณ์

#### 4. 2 การศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา PtRu/MgO ด้วยเทคนิค FTIR

เมื่อนำตัวรองรับ MgO ไปทำให้เอิบชุ่มด้วยสารละลายผสม  $\text{Pt}(\text{cod})\text{Cl}_2$  และ  $\text{Ru}(\text{cod})\text{Cl}_2$  แล้วนำไปทำให้แห้งโดยการระเหยในสุญญากาศ แล้ววิเคราะห์ด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี และพิจารณาการเปลี่ยนแปลงเฉพาะในช่วง  $\nu_{\text{OH}}$  เลขคลื่นระหว่าง  $3,000$  และ  $4,000$   $\text{cm}^{-1}$  ได้ข้อมูลดังแสดงในสเปกตรัมที่ 2 ในรูปที่ 4.3 โดยเปรียบเทียบสเปกตรัมของตัวรองรับ MgO ที่ทำให้แห้งแล้ว (สเปกตรัม 1)



รูปที่ 4.3 สเปกตรัมตัวรองรับ MgO ในช่วง  $3,100$  และ  $4,000$   $\text{cm}^{-1}$  ของ (1) หลังทำให้แห้ง (2) เอิบชุ่มด้วยสารละลายผสม  $\text{Pt}(\text{cod})\text{Cl}_2$  และ  $\text{Ru}(\text{cod})\text{Cl}_2$  (3) เอิบชุ่มด้วยสารละลายผสม  $\text{Pt}(\text{cod})\text{Cl}_2$  และ  $\text{Ru}(\text{cod})\text{Cl}_2$  แล้วให้ความร้อนในบรรยากาศของไฮโดรเจน ที่  $300$   $^{\circ}\text{C}$  นาน 2 ชั่วโมง (4) เอิบชุ่มด้วยสารละลายผสม  $\text{Pt}(\text{cod})\text{Cl}_2$  (5) เอิบชุ่มด้วยสารละลายผสม  $\text{Pt}(\text{cod})\text{Cl}_2$  และ  $\text{Ru}(\text{cod})\text{Cl}_2$

จะเห็นว่า มีพีคที่กว้างมากเกิดขึ้นในช่วงเลขคลื่นประมาณ 3,700 ถึง 3,100  $\text{cm}^{-1}$  ซึ่งแสดงว่าเป็นพีคที่เกิดจากสารตั้งต้น เมื่อนำไปให้ความร้อนในบรรยากาศของไฮโดรเจนที่ 300 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เพื่อกำจัดลิแกนด์ แล้วทำการวิเคราะห์อีกครั้ง ได้สเปกตรัมที่ 3 ซึ่งยังมีพีคที่มีลักษณะกว้างในช่วงเลขคลื่นประมาณ 3,700 ถึง 3,100  $\text{cm}^{-1}$  ซึ่งช่วงพีคดังกล่าว มีลักษณะใกล้เคียงกับสเปกตรัมของสารประกอบ  $\text{Pt}(\text{cod})\text{Cl}_2$  ที่อยู่บน  $\text{MgO}$  (สเปกตรัมที่ 5) และสเปกตรัมของสารประกอบ  $\text{Ru}(\text{cod})\text{Cl}_2$  ที่อยู่บน  $\text{MgO}$  (สเปกตรัมที่ 4) แสดงว่าสถานะที่ใช้ในการทดลองยังไม่สามารถกำจัดลิแกนด์ที่อยู่บนแพลทินัมและรูทีเนียมได้หมด ดังนั้นในการทดลอง ต้องให้ความร้อนเพื่อการกำจัดลิแกนด์นานกว่า 2 ชั่วโมง

#### 4.3 การศึกษาการสลายตัวของสารตั้งต้น $\text{Pt}(\text{cod})\text{Cl}_2$ และ $\text{Ru}(\text{cod})\text{Cl}_2$ บน $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ และ $\text{MgO}$ ด้วยเทคนิค TPRD

การศึกษการสลายตัวของสารตั้งต้น  $\text{Pt}(\text{cod})\text{Cl}_2$  และ  $\text{Ru}(\text{cod})\text{Cl}_2$  บนตัวรองรับเนื่องจากการรีดักชันตามอุณหภูมิที่โปรแกรมไว้ในบรรยากาศของแก๊สไฮโดรเจน ทำให้ได้อนุภาคของโลหะแพลทินัมและโลหะรูทีเนียมบนตัวรองรับ  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  และ  $\text{MgO}$  การเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นเขียนได้ดังสมการข้างล่าง เมื่อ M คือโลหะ Pt หรือ Ru โดยการศึกษาไม่ได้ทำการวิเคราะห์เอกลักษณ์ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสลายตัว เนื่องจากไม่อยู่ในขอบเขตของงานที่ต้องการศึกษา

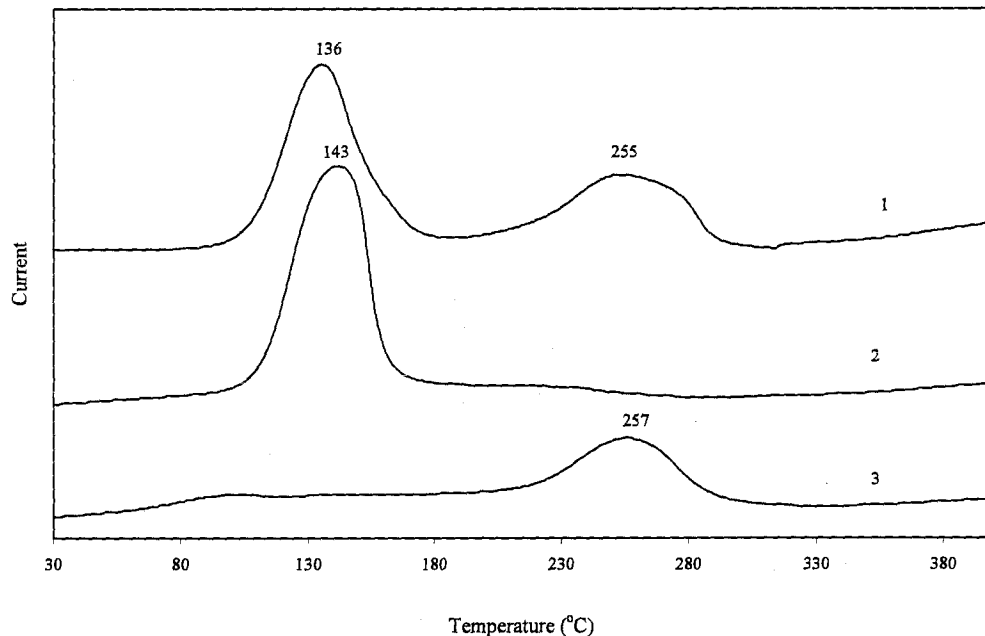


##### 4.3.1 TPRD ของ $\text{Pt}(\text{cod})\text{Cl}_2$ และ $\text{Ru}(\text{cod})\text{Cl}_2$ บนตัวรองรับ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

หลังจากทำให้  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  เอิบชุ่มด้วยสารละลายผสมของ  $\text{Pt}(\text{cod})\text{Cl}_2$  และ  $\text{Ru}(\text{cod})\text{Cl}_2$  ใน  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  และทำให้แห้งในสุญญากาศ แล้วนำไปศึกษาอุณหภูมิการสลายตัวโดยปฏิกิริยารีดักชันกับแก๊สไฮโดรเจนด้วยเทคนิค TPRD ผลการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นแสดงในรูปที่ 4.4

รูปแบบการสลายตัวของสารตั้งต้น  $\text{Pt}(\text{cod})\text{Cl}_2$  ในเทคนิค TPRD บนตัวรองรับ  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  แสดงโดยกราฟเส้นที่ 2 ในรูปที่ 4.4 พีคมีลักษณะกว้าง โดยเริ่มเกิดขึ้นที่อุณหภูมิประมาณ 100 ถึง 160 °C และมีตำแหน่งสูงสุดที่ 143 °C แสดงว่ามีการสลายตัวเพียงขั้นตอนเดียว ส่วนการสลายตัวของสารตั้งต้น  $\text{Ru}(\text{cod})\text{Cl}_2$  ในเทคนิค TPRD บนตัวรองรับ  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (กราฟเส้นที่ 3) เริ่มเกิดขึ้นตั้งแต่ 220 ถึง 300 °C และมีพีคสูงสุดที่อุณหภูมิ 257 °C แสดงว่ามีการสลายตัวเพียงขั้นตอนเดียวเช่นเดียวกัน จากข้อมูลดังกล่าว สรุปได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจาก  $\text{Pt}(\text{cod})\text{Cl}_2$  บนตัวรองรับ  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ใช้อุณหภูมิในการทำให้สารตั้งต้นเกิดการสลายตัว และกำจัดลิแกนด์ที่อุณหภูมิต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจาก  $\text{Ru}(\text{cod})\text{Cl}_2$  บนตัวรองรับชนิดเดียวกัน

เมื่อใช้สารละลายผสมของ  $\text{Pt}(\text{cod})\text{Cl}_2$  และ  $\text{Ru}(\text{cod})\text{Cl}_2$  บนตัวรองรับ  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (กราฟเส้นที่ 1) พบว่ามีการสลายตัวสองตำแหน่ง โดยตำแหน่งแรกมีอุณหภูมิสูงสุดที่  $136^\circ\text{C}$  ใกล้เคียงกับอุณหภูมิการสลายตัวของสารประกอบ  $\text{Pt}(\text{cod})\text{Cl}_2$  ตัวเดียวบนตัวรองรับ  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ส่วนตำแหน่งที่สองมีอุณหภูมิสูงสุดที่  $255^\circ\text{C}$  ใกล้เคียงกับอุณหภูมิการสลายตัวของสารประกอบ  $\text{Ru}(\text{cod})\text{Cl}_2$  ตัวเดียวบนตัวรองรับ  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  การที่ตำแหน่งการสลายตัวของ  $\text{Pt}(\text{cod})\text{Cl}_2$  และ  $\text{Ru}(\text{cod})\text{Cl}_2$  ไม่แตกต่างจากอุณหภูมิการสลายตัวของสารประกอบที่อยู่เดี่ยว ๆ แสดงว่าสารประกอบทั้งสองไม่มีการเคลื่อนตัวมาเกิดอันตรกิริยาต่อกัน นั่นหมายความว่า จะไม่เกิดพันธะ Pt-Ru จากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา PtRu/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ด้วยสารตั้งต้นคู่นี้ และไม่จำเป็นต้องทำการวิเคราะห์ลักษณะด้วยเทคนิคการดูดกลืนรังสีเอกซ์



รูปที่ 4.4 รูปแบบการสลายตัวด้วยเทคนิค TPRD ของสารประกอบบนตัวรองรับ  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (1) สารละลายผสมระหว่าง  $\text{Pt}(\text{cod})\text{Cl}_2$  และ  $\text{Ru}(\text{cod})\text{Cl}_2$  (2)  $\text{Pt}(\text{cod})\text{Cl}_2$  (3)  $\text{Ru}(\text{cod})\text{Cl}_2$

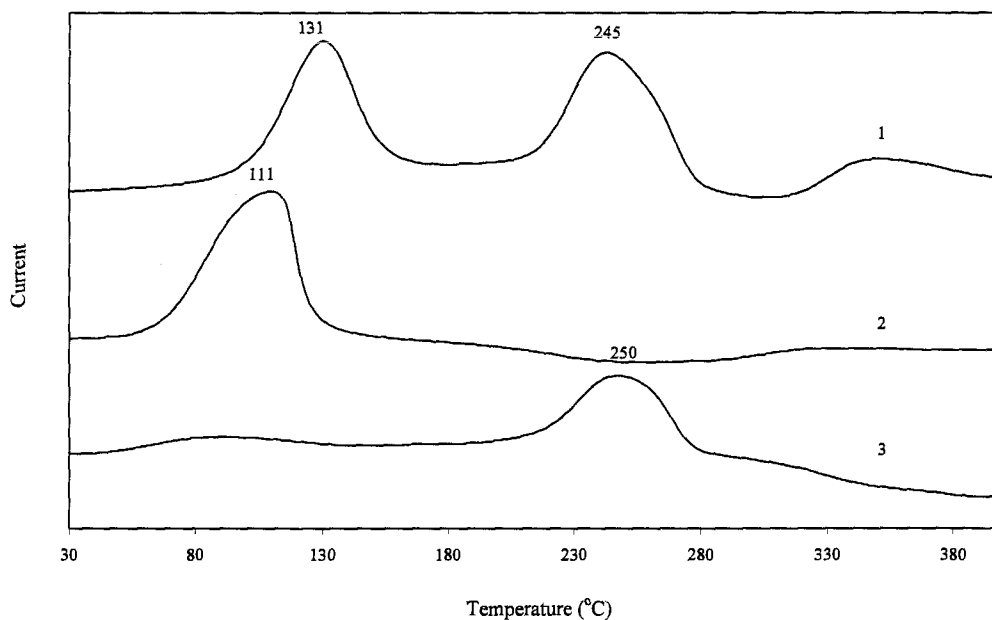
#### 4.3.2 TPRD ของ $\text{Pt}(\text{cod})\text{Cl}_2$ และ $\text{Ru}(\text{cod})\text{Cl}_2$ บนตัวรองรับ $\text{MgO}$

หลังจากทำให้  $\text{MgO}$  เอิบซุ่มด้วยสารละลายผสมของ  $\text{Pt}(\text{cod})\text{Cl}_2$  และ  $\text{Ru}(\text{cod})\text{Cl}_2$  ใน  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  และทำให้แห้งในสุญญากาศ แล้วนำไปศึกษาอุณหภูมิการสลายตัวด้วยปฏิกิริยารีดักชันกับแก๊สไฮโดรเจนด้วยเทคนิค TPRD ผลการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นแสดงในรูปที่ 4.5

รูปแบบการสลายตัวของสารตั้งต้น  $\text{Pt}(\text{cod})\text{Cl}_2$  โดยเทคนิค TPRD บนตัวรองรับ  $\text{MgO}$  กราฟเส้นที่ 2 ในรูปที่ 4.5 มีลักษณะพีคที่กว้าง คล้ายกับที่พบบนตัวรองรับ  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  โดยมีอุณหภูมิสูงสุด

ที่ 111 °C แสดงว่ามีการสลายตัวเพียงขั้นตอนเดียว ส่วนการสลายตัวของสารตั้งต้น  $\text{Ru}(\text{cod})\text{Cl}_2$  มีพีคสูงสุดที่อุณหภูมิ 250 °C แสดงว่ามีการสลายตัวเพียงขั้นตอนเดียวเช่นเดียวกัน จากข้อมูลดังกล่าวสรุปได้ว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาจาก  $\text{Pt}(\text{cod})\text{Cl}_2$  บนตัวรองรับ  $\text{MgO}$  ใช้อุณหภูมิในการทำให้สารตั้งต้นเกิดการสลายตัวและกำจัดลิแกนด์ที่อุณหภูมิต่ำกว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาจาก  $\text{Ru}(\text{cod})\text{Cl}_2$  บนตัวรองรับชนิดเดียวกัน

เมื่อใช้สารละลายผสมของ  $\text{Pt}(\text{cod})\text{Cl}_2$  และ  $\text{Ru}(\text{cod})\text{Cl}_2$  บนตัวรองรับ  $\text{MgO}$  พบว่ามีตำแหน่งของการสลายตัวสองตำแหน่ง โดยตำแหน่งแรกมีอุณหภูมิสูงสุดที่ 131 °C ใกล้เคียงกับอุณหภูมิการสลายตัวของสารประกอบ  $\text{Pt}(\text{cod})\text{Cl}_2$  ตัวเดียวบนตัวรองรับ  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  แต่สูงกว่าบนตัวรองรับ  $\text{MgO}$  ส่วนตำแหน่งที่สองมีอุณหภูมิสูงสุดที่ 245 °C ใกล้เคียงกับอุณหภูมิการสลายตัวของสารประกอบ  $\text{Ru}(\text{cod})\text{Cl}_2$  ตัวเดียวทั้งบนตัวรองรับ  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  และ  $\text{MgO}$  การที่ตำแหน่งการสลายตัวของ  $\text{Pt}(\text{cod})\text{Cl}_2$  และ  $\text{Ru}(\text{cod})\text{Cl}_2$  ไม่แตกต่างจากอุณหภูมิการสลายตัวของสารประกอบที่อยู่เดี่ยว ๆ มากนัก แสดงว่าสารประกอบทั้งสองไม่เคลื่อนตัวมาเกิดอันตรกิริยาต่อกัน นั่นหมายความว่าจะไม่เกิดพันธะ Pt-Ru จากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{PtRu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ด้วยสารตั้งต้นคู่นี้ และไม่จำเป็นต้องทำการวิเคราะห์ลักษณะด้วยเทคนิคการดูดกลืนรังสีเอกซ์



รูปที่ 4.5 รูปแบบการสลายตัวด้วยเทคนิค TPRD ของสารประกอบบนตัวรองรับ  $\text{MgO}$  (1) สารละลายผสมระหว่าง  $\text{Pt}(\text{cod})\text{Cl}_2$  และ  $\text{Ru}(\text{cod})\text{Cl}_2$  (2)  $\text{Pt}(\text{cod})\text{Cl}_2$  (3)  $\text{Ru}(\text{cod})\text{Cl}_2$

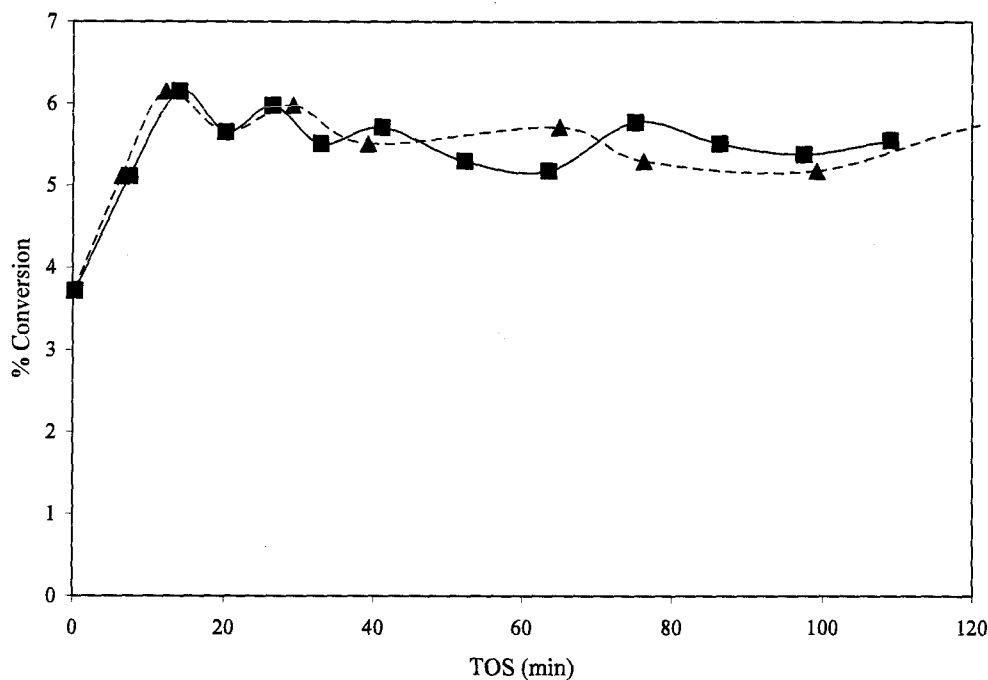
#### 4.4 การทดสอบการเร่งปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนในเอทิลีนโดยตัวเร่งปฏิกิริยา PtRu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

ปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนบนเอทิลีน เป็นปฏิกิริยาที่ใช้ทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาอย่างง่าย เนื่องจากเป็นปฏิกิริยาที่ไม่ซับซ้อน มีสารผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นคืออีเทนตัวเดียวเท่านั้น ในงานวิจัยนี้ต้องการทดสอบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา สามารถเร่งปฏิกิริยาได้หรือไม่ และ การใช้ตัวรองรับที่ต่างกันมีผลต่อการเร่งปฏิกิริยาอย่างไร

##### 4.4.1 เวลาบนกระแสในปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนในเอทิลีนโดยตัวเร่งปฏิกิริยา

###### PtRu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> และ PtRu/MgO

การทดสอบการเร่งปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนในเอทิลีนโดยตัวเร่งปฏิกิริยา PtRu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> และ PtRu/MgO ที่เตรียมจากสารละลายผสมระหว่าง Pt(cod)Cl<sub>2</sub> และ Ru(cod)Cl<sub>2</sub> เพื่อหาค่ากัมมันตภาพ ใช้วิธีการและสภาวะเช่นเดียวกันกับการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาในบทที่ 3 (หัวข้อ 3.5.1) กัมมันตภาพการเร่งปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนในเอทิลีนโดยตัวเร่งปฏิกิริยา PtRu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> และ PtRu/MgO ในรูปฟังก์ชันของเวลาในกระแส (time on stream หรือย่อเป็น TOS) แสดงในรูปที่ 4.6



รูปที่ 4.6 กัมมันตภาพการเร่งปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนในเอทิลีนโดย PtRu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (▲) และ PtRu/MgO (■) ที่อุณหภูมิ -50 °C



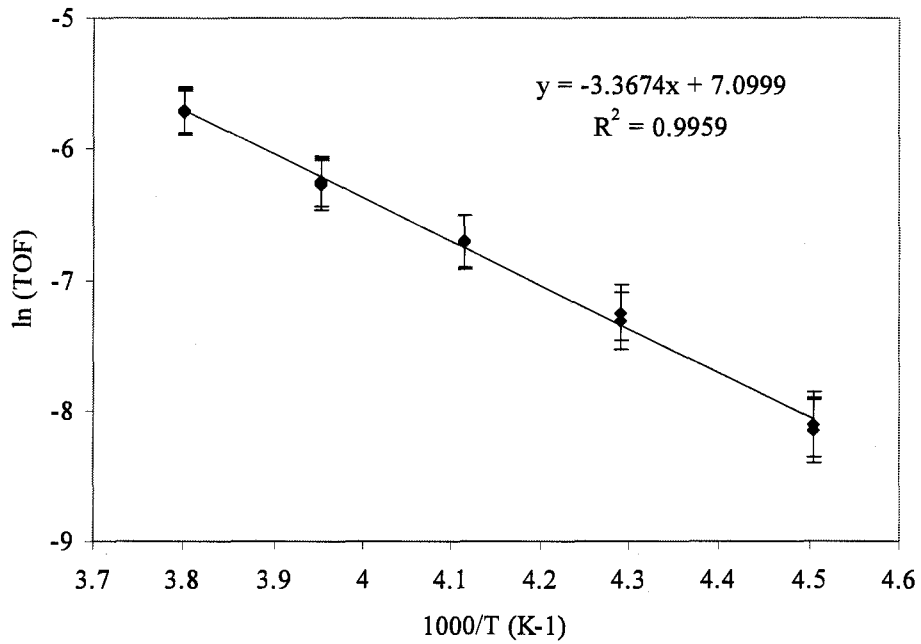
จะเห็นว่าการเร่งปฏิกิริยาในตอนต้นมีค่าการผันแปรเพิ่มขึ้น และเริ่มมีค่าคงที่ตั้งแต่เวลาประมาณ 10 นาที และไม่สังเกตเห็นการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองในช่วงของการทดสอบ 110 นาที แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนบนเอทิลีน เมื่อเปรียบเทียบระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสอง ซึ่งต่างก็มีปริมาณโลหะเท่ากันบนตัวรองรับต่างชนิดกัน ตั้งแต่เริ่มต้นทำการวัดที่อุณหภูมิ  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  พบว่ากัมมันตภาพการเร่งปฏิกิริยามีค่าใกล้เคียงกัน แสดงว่าชนิดของตัวรองรับไม่มีผลกับความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา

#### 4.4.2 พลังงานก่อกัมมันตรังสีปรากฏของปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนในเอทิลีนโดยตัวเร่งปฏิกิริยา PtRu/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ และ PtRu/MgO

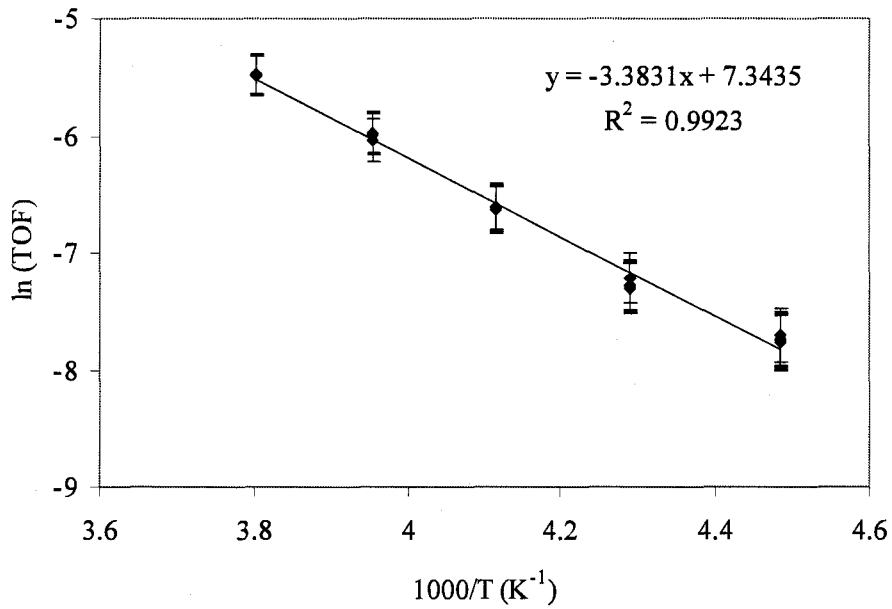
พลังงานก่อกัมมันตรังสีปรากฏของปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนในเอทิลีนโดยตัวเร่งปฏิกิริยา PtRu/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  และ PtRu/MgO หาได้จากการเก็บข้อมูลค่า TOS เช่นเดียวกับที่กล่าวในหัวข้อ 3.5.1 และการคำนวณค่า TOF ก็ใช้วิธีเดียวกันโดยสมมติว่าอนุภาคของโลหะกระจายตัวอย่างดีบนตัวรองรับทำให้สารตั้งต้น คือเอทิลีนเข้าถึงทุกอะตอมของโลหะได้

กราฟของอาร์เรเนียสที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง TOF ที่อยู่ในรูปของลอกกาลิทึมธรรมชาติกับฟังก์ชันส่วนกลับของอุณหภูมิดังแสดงในรูปที่ 4.7 และ 4.8 สำหรับ PtRu/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  และ PtRu/MgO ตามลำดับ และค่าพลังงานก่อกัมมันตรังสีปรากฏ คำนวณได้จากความชันของกราฟ มีค่าเท่ากับ  $6.7 \pm 0.1\text{ kcal/mol}$  สำหรับทั้งสองกรณี เนื่องจากมีค่ากัมมันตภาพที่ใกล้เคียงกันมาก

ผลการทดลองจากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา PtRu/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  และ PtRu/MgO จากการทำให้ตัวรองรับเอ็บซุ่มด้วยสารประกอบ Pt(cod)Cl<sub>2</sub> และ Ru(cod)Cl<sub>2</sub> และกำจัดลิแกนด์โดยการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมงในบรรยากาศของแก๊สไฮโดรเจน จากการศึกษาด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี พบว่าสารตั้งต้นจับบนตัวรองรับโดยเกิดพันธะกับหมู่ไฮดรอกซิลบนผิวหน้าของตัวรองรับ ข้อมูลจากเทคนิค TPRD แสดงให้เห็นว่าสารตั้งต้นทั้งสองชนิด ไม่เกิดอันตรกิริยาต่อกันในระหว่างการเตรียม แต่คาดว่าจะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการกระจายตัวของโลหะทั้งสองชนิดดี ตัวเร่งปฏิกิริยา PtRu/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  และ PtRu/MgO เร่งปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนในเอทิลีนได้ โดย PtRu/MgO มีประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาใกล้เคียงกับ PtRu/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ที่อุณหภูมิ  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$



รูปที่ 4.7 กราฟอาร์เรนีซของปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนในเอทิลีนโดยตัวเร่งปฏิกิริยา PtRu/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



รูปที่ 4.8 กราฟอาร์เรนีซของปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนในเอทิลีนโดยตัวเร่งปฏิกิริยา PtRu/MgO

## บทที่ 5

### สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม PtRu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> และ PtRu/MgO โดยเตรียมจากสารผสมระหว่าง Pt(acac)<sub>2</sub> กับ Ru(acac)<sub>3</sub> และระหว่าง Pt(cod)Cl<sub>2</sub> กับ Ru(cod)Cl<sub>2</sub> โดยนำสารคู่ผสมไปละลายในตัวทำละลายที่เหมาะสม (โทลูอีนและไดคลอโรมีเทน ตามลำดับ) จากนั้นนำไปทำให้เอิบชุ่มบนตัวรองรับ ทำให้แห้ง และกำจัดลิแกนด์ออกโดยการให้ความร้อนในบรรยากาศของไฮโดรเจน จากนั้นนำไปทดสอบการเร่งปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนในเอทิลีน

การวิเคราะห์อันตรกิริยาระหว่างสารตั้งต้นกับตัวรองรับโลหะออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาใช้เทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี เทคนิคการสลายตัวของสารประกอบตั้งต้นบนตัวรองรับโดยเกิดรีดักชันตามอุณหภูมิที่โปรแกรม พบว่าสารประกอบทั้งสองคู่เกิดอันตรกิริยากับหมู่ไฮดรอกซิลของตัวรองรับ การสลายตัวของสารผสมระหว่าง Pt(acac)<sub>2</sub> และ Ru(acac)<sub>3</sub> บนตัวรองรับมีลักษณะที่ไม่เหมือนกับการสลายตัวของสารประกอบเดี่ยว ๆ บนตัวรองรับ แสดงถึงความเป็นไปได้ที่จะยอมแลกเปลี่ยนและรูทีเนียมอาจเกิดอันตรกิริยาต่อกันเกิดเป็นโลหะผสม เพื่อทำการพิสูจน์แนวคิดนี้ จึงได้นำตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวไปทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการดูดกลืนรังสีเอกซ์ แต่ไม่พบพันธะ Pt-Ru หรือ Ru-Pt ใดๆ ก็ดี พบว่าอนุภาคโลหะแพลทินัมและรูทีเนียมบนตัวรองรับทั้งสองชนิดมีการกระจายตัวดี กล่าวคือมีเลขโคออร์ดิเนชัน Pt-Pt และ Ru-Ru น้อยกว่า 4 ทำให้คาดว่าจะมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาได้ดี ในทางตรงข้าม การสลายตัวของสารผสมระหว่าง Pt(cod)Cl<sub>2</sub> และ Ru(cod)Cl<sub>2</sub> มีลักษณะที่คล้ายคลึงกับผลรวมของการสลายตัวของสารประกอบตัวเดียว ซึ่งเป็นการยืนยันว่า ไม่เกิดอันตรกิริยาระหว่างแพลทินัมและรูทีเนียม จึงไม่จำเป็นต้องทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการดูดกลืนรังสีเอกซ์ เหมือนในกรณีแรก การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยด้วยสารตั้งต้นคู่นี้ให้การกระจายตัวของโลหะบนตัวรองรับที่ดีเช่นเดียวกับในกรณีแรก ทำให้คาดว่าจะมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาได้ดีเช่นกัน

การทดสอบการเร่งปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนในเอทิลีนโดยตัวเร่งปฏิกิริยา PtRu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> และ PtRu/MgO ที่เตรียมจากสารตั้งต้นคู่ผสมที่ต่างกัน พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากสารตั้งต้น Pt(acac)<sub>2</sub> และ Ru(acac)<sub>3</sub> มีค่าการผันแปรประมาณ 4 และ 27% ที่อุณหภูมิ -50 °C และมีพลังงานก่อกัมมันตรังสีปรากฏ เท่ากับ 6.0 ± 0.1 และ 8.1 ± 0.1 kcal/mol ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากสารตั้งต้น Pt(cod)Cl<sub>2</sub> และ Ru(cod)Cl<sub>2</sub> มีค่าการผันแปรเท่า ๆ กัน คือ ประมาณ 5.5% ที่อุณหภูมิ -50 °C และมีพลังงานก่อกัมมันตรังสีปรากฏ เท่ากับ 6.7 ± 0.1 kcal/mol ในช่วงเวลา 120 นาที ที่ทำการศึกษา การเร่งปฏิกิริยาตัวเร่งปฏิกิริยา ไม่พบการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาทุกตัว

## บรรณานุกรม

- Alerasool, S. and Gonzalez, R. D. (1990). Preparation and characterization of supported Pt-Ru bimetallic clusters: strong precursor-support interaction. **Journal of Catalysis** 124: 204-216.
- Alexeev, O., Shelef, M. and Gates, B. C. (1996). MgO-supported platinum-tungsten catalysts prepared from organometallic precursors: platinum clusters isolated on dispersed tungsten. **Journal of Catalysis** 164: 1-15.
- Bernas, A., Kumar, N., Laukkanen, P., Väyrynen, J., Salmi, T. and Murzin, D. Y. (2004). Influence of ruthenium precursor on catalytic activity of Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in selective isomerization of linoleic acid to *cis*-9,*trans*-11- and *trans*-10,*cis*-12-conjugated linoleic acid. **Applied Catalysis A: General** 267: 121-133.
- Coq, B., Kumbhar, P. S., Moreau, C., Moreau, P. and Figueras, F. (1994). Zirconia-supported monometallic Ru and bimetallic Ru-Sn, Ru-Fe catalysts: role of metal support interaction in the hydrogenation of cinnamaldehyde. **Journal of Physical Chemistry** 98 (40): 10180-10188.
- Diaz, G., Garin, F., Maire, G., Alerasool, S. and Gonzalez, R. D. (1995). Hydrogenolysis of methylcyclopentane and isomerization of 2-methylpentane over well characterized silica-supported platinum-ruthenium catalysts. **Applied Catalysis A** 124: 33-46.
- Dossi, C., Pozzi, A., Reccia, S., Fusi, A., Psaro, R. and Dal Santo, V. (2003). An organometallic route to mono and bimetallic Pt and Pt-Pd catalysts supported on magnesium oxide: thermoanalytical investigation and catalytic behavior in MCP conversion. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical** 204-205: 465-472.
- Espinosa, G., Del Angel, G., Barbier, J., Bosch, P., Lara, V. and Acosta, D. (2000) Catalytic behavior and active site structure of PtAu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bimetallic catalysts prepared by surface redox reactions, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical** 164: 253-262.
- Fiddy, S. G., Newton, M. A., Dent, A. J., Salvini, G., Corker, J. M., Turin, S., Campbell, T. and Evans, J. (1999). In situ energy dispersive EXAFS (EDE) of low loaded Pt(acac)<sub>2</sub>/H<sub>1</sub> SiO<sub>2</sub> catalyst precursors on a timescale of seconds and below. **Chemical Communications** (9): 851-852.
- Fiddy, S. G., Newton, M. A., Campbell, T., Dent, A. J., Harvey, I., Salvini, G., Turin, S. and Evans, J. (1999). Particle development and characterization in Pt(acac)<sub>2</sub> and Pt(acac)<sub>2</sub>/GeBu<sub>4</sub> derived

- catalysts supported upon porous and mesoporous SiO<sub>2</sub>: effect of reductive environment, and support structure. **Physical Chemistry Chemical Physics** 4: 827-834.
- Fogler, H. S. (1999). **Elements of Chemical Reaction Engineering**. (3<sup>rd</sup> ed.). New Jersey: Prentice-Hall. pp. 587.
- George, G. N., George, J. S. and Pickering, I. J. (2000). EXAFSPAK: A Suite of Computer Programs for Analysis of X-ray Absorption Spectra. Stanford Synchrotron Radiation Laboratory, Stanford Linear Accelerator Center. Available: <http://www-ssrl.slac.stanford.edu/exafspak.html> (downloaded 2004).
- Ichikawa, M. (2000). "Ship-in-Bottle" catalyst technology. **Platinum Metals Reviews** 44 (1): 3-14.
- Jacobson, C. J. H., Dahl, S., Clausen, B. S., Bahn, S., Logadottir, A. and Norskov, J. K. (2001) Catalyst design by interpolation in periodic table: Bimetallic ammonia synthesis catalysts, **Journal of American Chemical Society**, 123: 8404-8405.
- Kevin J. C. and White, M. G. (1991). Preparation and characterization of supported mononuclear metal complexes as model catalysts. **Langmuir** 7 (6): 1198-1205.
- 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. **Journal of Physical Chemistry B** 105 (42): 10303-10307.
- 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. **Journal of Catalysis** 124: 194-203.
- Plyuto, Y. V., Babich, I. V., Sharanda, L. F., de Wit, A. M. and Mol, J. C. (1999). Thermolysis of Ru(acac)<sub>3</sub> supported on silica and alumina. **Thermochemica Acta** 335: 87-91.
- Rajesh, B., Thampi, K. R., Bonard, J. -M. and Viswanathan, B. (2000). Preparation of a Pt-Ru bimetallic system supported on carbon nanotubes. **Journal of Materials Chemistry** 10: 1757-1759.
- Richardson, J. T. (1989) **Principles of Catalyst Development**, Plenum Press.
- Rehr, J. J., Mustre de leon, J., Zabinsky, S. I. and Albers, R. C. (1991). Theoretical X-ray absorption fine structure standards. **Journal of the American Chemical Society** 113 (14): 5135.

- Renouprez, A. J., Trillat, J. F., Moraweck, B., Massardier, J. and Bergeret, G. (1998). Pd-Mn silica supported catalysts: 1. Formation of the bimetallic particles. **Journal of Catalysis** 179: 390-399.
- Stern, E. A. (1993). Number of relevant independent points in x-ray-absorption fine-structure spectra. **Physical Review B** 48 (13): 9825-9827.
- 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. **Chemical Communications** (4): 341-342.
- Walter, C. G., Coq, B., Figueras, F. and Boulet, M. (1995). Competitive reaction of methylcyclohexane and n-hexane over alumina-supported platinum, iridium and ruthenium catalysts. **Applied Catalysis A: General** 133: 95-102.
- Wang, X., Sigmon, S. M., Spivey, J. J. and Lamb, H. H. (2004). Supported and particle size effects on direct NO decomposition over platinum. **Catalysis Today** 96: 11-20.
- SADTLER Research Laboratories. (1965). **The SADTLER Standard Spectra: High Resolution Spectra of Inorganic and Related Compounds**. Philadelphia: SADTLER Research Laboratories.
- The Coblenz Society. (1970). **Joint Committee on Atomic and Molecular Physical Data Evaluated Infrared Reference Spectrum**. Norwalk.
- Xu, Z., Rheingold, A. L. and Gates, B. C. (1993).  $[\text{Pt}_6(\text{CO})_{12}]^{2-}$  and  $[\text{Pt}_9(\text{CO})_{18}]^{2-}$  supported on magnesia: synthesis and spectroscopic characterization. **Journal of Physical Chemistry** 97 (37): 9465-9469.

## ประวัติผู้ร่วมวิจัย

### 1. หัวหน้าโครงการ

ชื่อ : รองศาสตราจารย์ ดร. จตุพร วิทยาคุณ  
ที่ทำงาน : สาขาวิชาเคมี สำนักวิชาวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี  
111 ถ. มหาวิทยาลัย ต. สุรนารี อ. เมือง จ. นครราชสีมา 30000  
โทรศัพท์ : 044-224-256 โทรสาร 044-224-193 Email jatuporn@sut.ac.th  
ประวัติการศึกษา  
พ. ศ. 2534 วท. บ. เกียรตินิยมอันดับ 2 (เคมี) มหาวิทยาลัยขอนแก่น  
พ. ศ. 2538 M.S. (Chemistry) Colorado School of Mines, USA  
พ. ศ. 2543 Ph. D. (Chemistry) University of Wisconsin - Madison, USA

### ผลงานตีพิมพ์ระดับนานาชาติ

- Chotisuwan, S., Wittayakun, J., Lobo-Lapidus, R., Gates, B. C., MgO-supported cluster catalysts with Pt-Ru interactions prepared from  $Pt_3Ru_6(CO)_{21}(\mu_3-H)(\mu-H)_3$ . *Catalysis Letters* **2007**, 115 (3-4), 99-107.
- Chotisuwan, S., Wittayakun, J., Gates, B. C.,  $Pt_3Ru_6$  Clusters Supported on  $g-Al_2O_3$ : Synthesis from  $Pt_3Ru_6(CO)_{21}(\mu_3-H)(\mu-H)_3$ , Structural Characterization, and Catalysis of Ethylene Hydrogenation and n-Butane Hydrogenolysis. *Journal of Physical Chemistry B* **2006** 110, 12459-12469.
- Chotisuwan, S., Wittayakun, J., Gates, B. C., EXAFS characterization of supported PtRu/MgO prepared from a molecular precursor and organometallic mixture. *Studies in Surface Science and Catalysis* **2006** 159, 209-212.
- Wittayakun, J., Grisdanurak, N., Nuntaitawegon, B., Kinger, G., and, Vinek, H., NO Reduction by Carbon Monoxide Over Cobalt on Zeolite Beta. *ASEAN Journal of Chemical Engineering* **2005** 5(2), 147-155.
- Mednikov E. G., Wittayakun, J., Dahl, L. F., Synthesis and stereochemical/ electrochemical analyses of cuboctahedral-based  $Pd_{23}(CO)_x(PR_3)_{10}$  clusters ( $x=20$  with  $R_3 = Bu_{3(n)}$ ,  $Me_2Ph$ ;  $x=20, 21, 22$  with  $R_3 = Et_3$ ): Geometrically analogous  $Pd_{23}(PEt_3)_{(10)}$  fragments with variable carbonyl ligations and resulting implications. *Journal of Cluster Science* **2005** 16 (3), 429-454.

Wittayakun, J., Grisdanurak, N., Kingler, G., and Vinek, H. Adsorption Behavior of NO and CO and Their Reaction over Cobalt on Zeolite Beta., *Korean Journal of Chemical Engineering* **2004** 21(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  $\text{Pd}_{23}$  core-geometries. *Journal of Chemical Society, Dalton Transactions*, **2003**, 1686-1692.

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 Journal of Chemical Engineering* **2003** 20(5), 950-955.

**Book**

จตุพร วิทยาคูณ และ นุรักษ์ กฤษดานุรักษ์, *การเร่งปฏิกิริยา: พื้นฐานและการประยุกต์* โรงพิมพ์มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์, ISBN 974-570-989-1, 2004.



## 2. ผู้ร่วมโครงการ

ชื่อ : รองศาสตราจารย์ ดร. นุรักษ์ กฤษดานุรักษ์  
 ที่ทำงาน ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์  
 รังสิต คลองหลวง ปทุมธานี 12121 Email gnurak@engr.tu.ac.th

### ประวัติการศึกษา

พ. ศ. 2531 วศ. บ. เกียรตินิยมอันดับ 2 (วิศวกรรมเคมี)

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี

พ. ศ. 2539 Ph. D. (Chemical Engineering and Petroleum Refining)

Colorado School of Mines, USA

### ผลงานตีพิมพ์ระดับนานาชาติ

- Chiarakorn, S., Areerob T. and Grisdanurak, N. Influence of functional silanes on hydrophobicity of MCM-41 synthesized from rice husk *Science and Technology of Advanced Materials*, **2007**, 8(1-2), 110-115
- Rattanawong O, Kaewsichan L, Grisdanurak N, Yuasa A, Sorption of oil emulsified in water on oil palm fibers *Korean Journal of Chemical Engineering*, **2007**, **24**(1), 67-71
- Khunprasert, P., Grisdanurak, N., Thaveesri, J., Danutra, V. and Puttitavorn, W. Radiographic film waste management in Thailand and cleaner technology for silver leaching *Journal of Cleaner Production*, In Press, Corrected Proof, Available online 1 September **2006**.
- Wittayakun, J., Grisdanurak, N., Kinger, G., and Vinek, H., Adsorption Behavior of NO and CO and Their Reaction over Cobalt on Zeolite Beta, *Korean Journal of Chemical Engineering*, **2004**, 21(5), 950-955.
- 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 Journal of Chemical Engineering*, **2003**, 20(5), 950-955.
- Praserthdam, P.; Grisdanurak, N.; Yuangsawadikul, W., Coke formation over Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in C<sub>3</sub>, C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> Alkane Dehydrogenation, *Chemical Engineering Journal*, **2000**, 77(3), 215-219.

### Book

จตุพร วิทยาคุณ และ นุรักษ์ กฤษดานุรักษ์, *การเร่งปฏิกิริยา: พื้นฐานและการประยุกต์* โรงพิมพ์ มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์, ISBN 974-570-989-1, 2004.

### 3. ผู้ร่วมวิจัย

ชื่อ อาจารย์ดร. เสาวภา โชติสุวรรณ

ที่ทำงาน แผนกเคมี ภาควิชาวิทยาศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี

มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขตปัตตานี

181 หมู่ที่ 6 ถ. เจริญประดิษฐ์ ต. รุสะมิแล อ. เมือง จ. ปัตตานี 94000

โทรศัพท์ 073-311845 โทรสาร 073-312201 Email: csaowapa@yahoo.com

ประวัติการศึกษา

พ. ศ. 2536 วท. บ. (เคมีอุตสาหกรรม) มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

พ. ศ. 2539 วท. ม. (เคมี) มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

พ. ศ. 2548 วท. ค. (เคมี) มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ผลงานตีพิมพ์ระดับนานาชาติ

Chotisuwan, S., Wittayakun, J., Lobo-Lapidus, R., Gates, B. C., MgO-supported cluster catalysts with Pt-Ru interactions prepared from  $\text{Pt}_3\text{Ru}_6(\text{CO})_{21}(\mu_3\text{-H})(\mu\text{-H})_3$ . *Catalysis Letters* **2007** accepted.

Chotisuwan, S., Wittayakun, J., Gates, B. C.,  $\text{Pt}_3\text{Ru}_6$  Clusters Supported on  $\text{g-Al}_2\text{O}_3$ : Synthesis from  $\text{Pt}_3\text{Ru}_6(\text{CO})_{21}(\mu_3\text{-H})(\mu\text{-H})_3$ , Structural Characterization, and Catalysis of Ethylene Hydrogenation and n-Butane Hydrogenolysis. *Journal of Physical Chemistry B* **2006** 110, 12459-12469.

Chotisuwan, S., Wittayakun, J., Gates, B. C., EXAFS characterization of supported PtRu/MgO prepared from a molecular precursor and organometallic mixture. *Studies in Surface Science and Catalysis* **2006** 159, 209-212.