

สุภัทรา ขบวนการ : สมบัติของโคบอลต์บนซีโอไลต์และแมงกานีสบนแมกนีเซียมออกไซด์ ที่กระจายตัวสูง (PROPERTIES OF HIGHLY DISPERSED COBALT ON ZEOLITES AND MANGANESE ON MAGNESIUM OXIDE)

อาจารย์ที่ปรึกษา : รองศาสตราจารย์ ดร. จตุพร วิทยาคูณ, 191 หน้า.

ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์วาย (NaY) โดยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล เพื่อใช้เป็นตัวรองรับสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา สภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการสังเคราะห์คือการบ่มที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 1 วัน และตกผลึกที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 วัน การเปลี่ยนสภาวะในการสังเคราะห์ทำให้ซีโอไลต์วายเกิดการแปรสภาพเป็นซีโอไลต์พี (NaP) โดยสามารถยืนยันการแปรสภาพด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ระยะเวลาในการบ่มส่งผลต่อการแปรสภาพของ ซีโอไลต์วายเพียงเล็กน้อย ในขณะที่ระยะเวลาในการตกผลึกส่งผลกระทบต่อมากกว่า สำหรับซีโอไลต์ที่สังเคราะห์โดยการบ่ม 1 วันและใช้เวลาในการตกผลึก 4 วันนั้น ประกอบด้วยซีโอไลต์พีเป็นส่วนใหญ่ และซีโอไลต์ที่สังเคราะห์โดยการตกผลึกเป็นเวลา 5 วัน ไม่ปรากฏฟิสิกของซีโอไลต์วายเหลืออยู่

ในการนำซีโอไลต์วายมาเป็นตัวรองรับสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโคบอลต์ (Co/NaY) และใช้เร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิโนไลซิสของนอร์มัลบิวเทน โดยเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยากับตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับซีโอไลต์ ZSM-5 (Co/ZSM-5) พบว่า ค่าการแปลงผันเมื่อใช้ Co/ZSM-5 สูงกว่า ดังนั้นจึงศึกษาการเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ Co/ZSM-5 เพียงตัวเดียวเนื่องจากโลหะโคบอลต์ คือรูปที่สามารถเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิโนไลซิสของนอร์มัลบิวเทน ดังนั้นจึงได้ศึกษาความสามารถในการดูดซับของโคบอลต์ ในตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส โดยใช้เทคนิค X-ray absorption near edge structure พบว่า ปริมาณการดูดซับของโคบอลต์และค่าการแปลงผันของนอร์มัลบิวเทนมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณของโคบอลต์ในตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น เมื่อเติมแพลลาเดียมปริมาณร้อยละ 1 โดยน้ำหนักลงในตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเดี่ยวโคบอลต์ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่ที่ได้นั้น ทำให้ความสามารถในการดูดซับและค่าการแปลงผันในปฏิกิริยาไฮโดรจิโนไลซิสไม่เปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยสำคัญ ผลลัพธ์ที่ได้จากปฏิกิริยาไฮโดรจิโนไลซิสของนอร์มัลบิวเทน โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นโลหะเดี่ยวโคบอลต์บนตัวรองรับซีโอไลต์ ZSM-5 (Co/ZSM-5) มีเพียงมีเทน และผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาดังกล่าวโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นโลหะคู่บนตัวรองรับซีโอไลต์ ZSM-5 (CoPd/ZSM-5) นั้นประกอบด้วยมีเทนเป็นองค์ประกอบหลัก และมีอีเทนและโพรเพนในปริมาณเล็กน้อย

อีกส่วนหนึ่งของงานนี้คือการปรับปรุงความมีแบบแผนและการกระจายตัวของแมงกานีสบนแมกนีเซียมออกไซด์ (MgO) โดยเตรียมจากสารตั้งต้นที่เป็นสารเชิงซ้อนโลหะอินทรีย์ โดยใช้เทคนิคการเคลือบไอเคมี (chemical vapor deposition) สารประกอบ  $Mn_2(CO)_{10}$   $Mn(CO)_5H$

และ  $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{CH}_3$  เมื่อนำมาวางบนตัวรองรับ แล้ววิเคราะห์สเปกตรัมที่สเปกโตรมิเตอร์อินฟราเรด และอิเล็กตรอนพาราแมกเนติกเรโซแนนซ์ พบว่าสเปกตรัมบนพื้นผิวของตัวอย่างที่เตรียมจาก  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  และ  $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{H}$  ประกอบด้วยสารประกอบแมงกานีสคาร์บอนิลหลายชนิดผสมกัน การบำบัดตัวอย่างดังกล่าวในสภาวะออกซิเจนที่อุณหภูมิห้องพบว่า เหลือเพียงแมงกานีสไตรคาร์บอนิลตัวเดียวบนพื้นผิวของ  $\text{MgO}$  และเลขออกซิเดชันของแมงกานีสในตัวอย่างหลังจากบำบัดด้วยออกซิเจนนั้นมีค่ามากกว่าสอง ในขณะที่ตัวอย่างที่เตรียมจาก  $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{CH}_3$  และแมกนีเซียมออกไซด์นั้น มีเพียงแมงกานีสเตตระคาร์บอนิล บนพื้นผิวและการบำบัดตัวอย่างนี้ในออกซิเจนที่อุณหภูมิห้องไม่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทั้งในด้านของเลขออกซิเดชัน และจำนวนลิแกนด์คาร์บอนิล



SUPATTRA KHABUANCHALAD : PROPERTIES OF HIGHLY  
DISPERSED COBALT ON ZEOLITES AND MANGANESE ON  
MAGNESIUM OXIDE. THESIS ADVISOR : ASSOC. PROF. JATUPORN  
WITTAYAKUN, Ph.D. 191 PP.

ZEOLITE NaY/ZEOLITE ZSM-5/COBALT/PALLADIUM/*n*-BUTANE  
HYDROGENOLYSIS/MANGANESE CARBONYL/MAGNESIUM OXIDE

Zeolite NaY was synthesized by a hydrothermal method and used as a catalyst support. The optimum synthesis condition was 1-day aging time at room temperature and 1-day crystallization time at 100°C. By variation of the synthesis conditions, zeolite NaY transformed to zeolite NaP. The change in the zeolite phase was confirmed by powder X-ray diffraction. The aging time showed a slight effect on the transformation but the crystallization time, with a fixed aging time at 1 day, caused a significant transformation. The NaY phase was not observed after a crystallization time of 4 days and zeolite with NaP as a major phase was obtained after crystallization of 5 days.

The zeolite NaY was used as a support for cobalt catalysts (Co/NaY) in *n*-butane hydrogenolysis and compared to that supported on zeolite ZSM-5 (Co/ZSM-5). The conversion of *n*-butane from Co/NaY was lower than that from Co/ZSM-5, consequently, further study was done only over Co/ZSM-5. Because metallic cobalt is an active form in *n*-butane hydrogenolysis, the reducibility of cobalt catalysts was determined by X-ray absorption near edge structure. In monometallic catalysts (1, 4, 7 and 10 wt% Co/ZSM-5), the reducibility and conversion of *n*-butane

hydrogenolysis increased with the cobalt content. Addition of 1 wt% Pd to the monometallic cobalt did not significantly enhance the reducibility and catalytic activity. Monometallic cobalt catalysts produced only methane whereas bimetallic ones produced trace amount of ethane and propane with methane as main product.

Another part of this work focused on improvement of uniformity and dispersion of manganese supported on magnesium oxide (MgO) prepared from organometallic complexes as metal precursor by chemical vapor deposition.  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ ,  $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{H}$  and  $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{CH}_3$  compounds were deposited on MgO and the resulting surface species were characterized by X-ray absorption, electron paramagnetic resonance, and infrared spectroscopies. Deposition of  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ ,  $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{H}$  on MgO resulted in mixed manganese carbonyl species. Treatment of sample prepared from  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  and  $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{H}$  on MgO in flowing  $\text{O}_2$  at room temperature resulted in formation of manganese tricarbonyl species with the oxidation state of manganese higher than +2. In contrast, chemical vapor deposition of  $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{CH}_3$  on MgO led to the formation of only one surface species, manganese tetracarbonyl, in which the manganese was cationic. The oxidation state and number of carbonyl ligand of manganese remained unchanged after this sample was treated in  $\text{O}_2$ .

School of Chemistry

Academic Year 2011

Student's Signature \_\_\_\_\_

Advisor's Signature \_\_\_\_\_