



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ ปฏิริยาออกซิเดชันของเมทเทนเป็นไฮโดรคาร์บอนโมเลกุลใหญ่ขึ้นบนตัวเร่ง
ปฏิริยาซีโอไลต์ที่อุณหภูมิต่ำ

ผศ.ดร. พิบูลย์ พันธุ์

31 พฤษภาคม พ.ศ. 2550

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ ปฏิริยาออกซิเดชันของเมทเทนเป็นไฮโดรคาร์บอนโมเลกุลใหญ่ขึ้นบนตัวเร่ง
ปฏิริยาซีโอไลต์ที่อุณหภูมิต่ำ

คณะผู้วิจัย

สังกัด

นายพิบูลย์ พันธุ์

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์

มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

สนับสนุนโดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

สารบัญ

สารบัญ	2
บทคัดย่อ/Abstract	3
Executive summary	5
เนื้อหางานวิจัย	8
ผลที่ได้จากโครงการ (Output)	13
ภาคผนวก	14
ภาคผนวกที่ 1 Investigation of ethylene dimerization over faujasite zeolite by the ONIOM method <i>Chemphyschem</i> 2005 , 6(7), 1333-1339. (impact factor = 3.607)	15
ภาคผนวกที่ 2 Structures and reaction mechanisms of propene oxide isomerization on H-ZSM-5: An ONIOM study <i>Journal of Physical Chemistry B</i> 2006 , 110(51), 25950. (impact factor = 4.033)	23
ภาคผนวกที่ 3 Nanocavity effects on N ₂ O decomposition on different types of Fe-zeolites (Fe-FER, Fe-BEA, Fe-ZSM-5 and Fe-FAU): A Combined Theoretical and Experimental Study <i>Chemical Engineering Communications</i> (2007) accepted (impact factor = 0.397)	32
ภาคผนวกที่ 4 The Adsorption of Saturated and Unsaturated Hydrocarbons on Nanostructured Zeolites (H-MOR, and H-FAU): An ONIOM Study <i>Journal of Molecular Catalysis A: Chemical</i> (2007) accepted (impact factor = 2.348)	44

บทคัดย่อ

เมทเทนเป็นองค์ประกอบหลักในแก๊สธรรมชาติที่พบอยู่มากมายทั่วโลก แต่การนำมาใช้ประโยชน์ยังมีข้อจำกัด และในภาวะปัจจุบันที่ราคาน้ำมันมีมูลค่าสูงขึ้นและทรัพยากรน้ำมันและแก๊สธรรมชาติลดน้อยลงทุกที การใช้ทรัพยากรธรรมชาติเหล่านี้ให้คุ้มค่าและเกิดประโยชน์มากที่สุดจึงเป็นเรื่องสำคัญ การเปลี่ยนเมทเทนเป็นไฮโดรคาร์บอนโมเลกุลใหญ่จะเป็นการเพิ่มมูลค่าขึ้นหลายเท่า โครงการวิจัยนี้ศึกษาปฏิกิริยาการออกซิไดซ์เมทเทนและเปลี่ยนให้เป็นสารไฮโดรคาร์บอนขนาดใหญ่ขึ้นด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้ ซึ่งประกอบด้วย $\text{MO}_x\text{-H-ZSM-5}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Mo}, \text{V}, \text{Co}$) โดยใช้ N_2O เป็นตัวออกซิเดนซ์ พบว่า Co-H-ZSM-5 เมื่อทำปฏิกิริยาจะได้เพียงออกไซด์ของคาร์บอนเป็นผลิตภัณฑ์เท่านั้น ในขณะที่โลหะ $\text{Fe}, \text{Mo}, \text{V}$ ใน H-ZSM-5 สามารถเปลี่ยนเมทเทนเป็นไฮโดรคาร์บอนโมเลกุลใหญ่ได้ แต่ในอัตราส่วนที่น้อย และตัวเร่งปฏิกิริยายังเสื่อมสภาพเร็วเนื่องจากเกิดคาร์บอนตกสะสมบนตัวเร่งปฏิกิริยา ใน Fe-H-ZSM-5 ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาขึ้นกับการกระจายตัวของโลหะเป็นอย่างมาก การใส่โลหะหลักเพิ่มโดยไม่สามารถควบคุมการกระจายตัวที่ดี จะทำให้ความจำเพาะในการเลือกเกิดปฏิกิริยาเป็นไฮโดรคาร์บอนโมเลกุลใหญ่ลดลง ในสภาวะทดลองที่ 500°C อัตราส่วน $\text{CH}_4:\text{N}_2\text{O} = 2$ พบว่าเมทเทนเกิดปฏิกิริยาประมาณ 20-30% และมีความจำเพาะในการเลือกเกิดปฏิกิริยาเป็นไฮโดรคาร์บอนโมเลกุลใหญ่ 20-30% โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นคาดว่าเกิดการเปลี่ยนแปลงจากเมทเทนเป็นอีเทน จากนั้นเกิดปฏิกิริยาต่อเนื่องเป็นสารโมเลกุลใหญ่ขึ้น C_4 , C_6 และ เบนซีน โทลูอิน และไซลีน พบว่าปฏิกิริยาการเกิดเป็น aromatics ขึ้นกับขนาดของรูพรุนของซีโอไลต์เป็นอย่างมาก โดยจะเกิดขึ้นดีที่สุด ใน ZSM-5 ส่วนซีโอไลต์ที่มีรูพรุนใหญ่กว่านี้ (Mordenite, Beta, Faujasite) จะไม่พบผลิตภัณฑ์ aromatics

Abstract

The conversion of methane to higher hydrocarbons is of great benefit for the effective utilization of natural gas. This research studied the partial oxidation of methane and conversion to higher hydrocarbons in $\text{MO}_x/\text{H-ZSM-5}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Mo}, \text{V}, \text{Co}$) using N_2O as an oxidant. It was found that $\text{Co}/\text{H-ZSM-5}$ solely converted methane to carbon oxides. $\text{Fe}, \text{Mo}, \text{V}/\text{H-ZSM-5}$ could partially oxidize methane and convert to higher hydrocarbons. For $\text{Fe}/\text{H-ZSM-5}$, the catalytic activity depended strongly on the metal dispersion. Addition of poorly dispersed irons had an adverse effect on the selectivity. Under the reaction condition at 500°C , $\text{CH}_4/\text{N}_2\text{O}$ ratio of 2, the methane conversion was in a range of 20-30% and the selectivity to hydrocarbons was in a range of 20-30%. The reaction mechanism was proposed to proceed through the activation of methane and conversion to ethylene. Then, ethylene would be dimerized and oligomerized to produce higher hydrocarbons ($\text{C}_2, \text{C}_4, \text{C}_6$) and be aromatized to benzene, and subsequently methylated to toluene and xylene. The aromatization reaction strongly depended on the pore structures of zeolites. The ZSM-5 zeolite was found to be the most active catalysts for production of the aromatic products while in larger pore zeolites (Mordenite, Beta, Faujasite), aromatic products were not found in a significant amount.

หน้าสรุปโครงการ (Executive Summary)

ทุนส่งเสริมนักวิจัยรุ่นใหม่

โครงการ ปฏิริยาออกซิเดชันของเมทเทนเป็นไฮโดรคาร์บอนโมเลกุลใหญ่ขึ้นบนตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่อุณหภูมิต่ำ

(Methane partial oxidation to higher hydrocarbons over zeolite catalysts at low temperature)

หัวหน้าโครงการ: ผศ.ดร. พิบูลย์ พันธุ์

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์

มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

นักวิจัยที่ปรึกษา: ศ.ดร. จำรัส ลิ้มตระกูล

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์

มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

สาขาวิชาที่ทำการวิจัย Physical Chemistry, Heterogeneous Catalysis

ปัญหาที่ทำการวิจัย และความสำคัญของปัญหา

เมทเทนเป็นสารองค์ประกอบหลักในแก๊สธรรมชาติแต่ไม่สามารถนำมาใช้งานได้อย่างเต็มประสิทธิภาพ เนื่องจากปัญหาในเรื่องความปลอดภัยและค่าใช้จ่ายในการขนส่ง ประกอบกับเมทเทนเป็นสารที่มีความเสถียรและไม่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา ดังนั้นการเปลี่ยนเมทเทนให้เป็นสารเคมีที่มีประโยชน์และมีมูลค่าสูงขึ้นจึงเป็นปัญหาที่สำคัญและน่าสนใจอย่างมากในการวิจัยด้านตัวเร่งปฏิกิริยา และจะทำให้เกิดประโยชน์มหาศาลจากการนำแก๊สธรรมชาติมาใช้ให้เกิดประโยชน์และมีมูลค่าเพิ่มขึ้น แต่ปฏิกิริยาการเปลี่ยนเมทเทนโดยตรงให้เป็นสารอื่นที่มีประโยชน์ เช่น เมทานอล เอทิลีน หรือ น้ำมันเชื้อเพลิง มีข้อจำกัดที่ conversion/selectivity ต่ำ ต่อมาได้มีการค้นพบว่าเหล็กที่อยู่ในซีโอไลต์ (Fe-ZSM-5) มีความสามารถพิเศษที่คล้ายกับสมบัติของเอนไซม์ Methane Monooxygenase (MMO) ที่สามารถเปลี่ยนเมทเทนให้เป็นเมทานอลได้ที่อุณหภูมิห้อง ดังนั้นการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยานี้จึงเป็นที่สนใจมากและจะมีประโยชน์อย่างยิ่งต่อความเข้าใจในขบวนการ partial oxidation ของเมทเทนเป็น เมทานอล หรือ oxygenated intermediates และเกิดปฏิกิริยาต่อเนื่องในรูปของซีโอไลต์เป็นสารไฮโดรคาร์บอนโมเลกุลใหญ่ขึ้น และนำไปสู่การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพ โครงการวิจัยนี้ทำการศึกษาปฏิกิริยาระหว่าง CH_4 และ N_2O บน $\text{MO}_x\text{-H-ZSM-5}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Mo}, \text{V}, \text{Co}$) และศึกษากลไกของการ

เกิดปฏิกิริยาโดยใช้วิธีการคำนวณทางเคมีคอมพิวเตอร์ควบคู่ไปกับผลการศึกษาทดลองซึ่งจะทำให้การศึกษาเป็นไปอย่างมีประสิทธิภาพ

วัตถุประสงค์

1. ศึกษาผลของชนิดของโลหะต่อปฏิกิริยาการออกซิไดส์เมทเทนเป็นไฮโดรคาร์บอนขนาดใหญ่ขึ้นในตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ ZSM-5
2. ศึกษากลไกของการออกซิไดส์เมทเทนเป็นไฮโดรคาร์บอนขนาดใหญ่ขึ้นในตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ ZSM-5

สรุปผลการดำเนินการของโครงการ

จากการอาศัยผลจากการทดลองมาใช้ร่วมกับการจำลองแบบโมเลกุลและปฏิกิริยาเคมีโดยใช้เทคนิค ONIOM ทำให้สามารถสร้างแบบจำลองโมเลกุลที่มีความสอดคล้องกับผลการศึกษาทดลอง และทำให้สามารถศึกษากลไกของการเกิดปฏิกิริยา พบว่า Co-H-ZSM-5 เมื่อทำปฏิกิริยาจะได้เพียงออกไซด์ของคาร์บอนเป็นผลิตภัณฑ์เท่านั้น ในขณะที่โลหะ Fe, Mo, V ใน H-ZSM-5 สามารถเปลี่ยนเมทเทนเป็นไฮโดรคาร์บอนโมเลกุลใหญ่ได้ แต่ในอัตราส่วนที่น้อย และตัวเร่งปฏิกิริยายังเสื่อมสภาพเร็วเนื่องจากเกิดคาร์บอนตกสะสมบนตัวเร่งปฏิกิริยา ใน Fe-H-ZSM-5 ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาขึ้นกับการกระจายตัวของโลหะเป็นอย่างมาก การใส่โลหะเหล็กเพิ่มโดยไม่สามารถควบคุมการกระจายตัวที่ดี จะทำให้ความจำเพาะในการเลือกเกิดปฏิกิริยาเป็นไฮโดรคาร์บอนโมเลกุลใหญ่ลดลง ในสภาวะทดลองที่ 500°C อัตราส่วน $\text{CH}_4:\text{N}_2\text{O} = 2$ พบว่าเมทเทนเกิดปฏิกิริยาประมาณ 20-30% และมีความจำเพาะในการเลือกเกิดปฏิกิริยาเป็นไฮโดรคาร์บอนโมเลกุลใหญ่ 20-30% โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นคาดว่าเกิดการเปลี่ยนแปลงจากเมทเทนเป็นอีเทน จากนั้นเกิดปฏิกิริยาต่อเนื่องเป็นสารโมเลกุลใหญ่ขึ้น C_4 , C_6 และ เบนซีน โทลูอีน และไซลีน พบว่าปฏิกิริยาการเกิดเป็น aromatics ขึ้นกับขนาดของรูพรุนของซีโอไลต์เป็นอย่างมาก โดยจะเกิดขึ้นดีที่สุดใน ZSM-5 ส่วนซีโอไลต์ที่มีรูพรุนใหญ่กว่านี้ (Mordenite, Beta, Faujasite) จะไม่พบผลิตภัณฑ์ aromatics

ในด้านการศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยา เนื่องจากกลไกปฏิกิริยามีความซับซ้อน และมีหลายขั้นตอน จึงได้แบ่งการศึกษาเป็นขั้นตอนดังนี้

- 1) โครงสร้างของตำแหน่งที่เกิดปฏิกิริยา และปฏิกิริยา partial oxidation ของเมทเทนด้วย N_2O บน Fe/ZSM-5 ได้ศึกษาสมบูรณ์ในโครงการระยะที่ 1 (Chemphyschem, 2004, 9(12), 1901., J. Mol. Catal. A, 2005, 239(1-2), 103.)

- 2) ปฏิกิริยา Partial oxidation ของ เมทเทนด้วย N_2O บนซีโอไลต์ชนิดต่างๆ เพื่อเปรียบเทียบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยานี้ด้วยซีโอไลต์ชนิดต่างๆ
- 3) ปฏิกิริยาระหว่าง ethylene 2 โมเลกุลรวมตัวกันเป็น butene บนซีโอไลต์
- 4) ศึกษาอันตรกิริยาระหว่างไฮโดรคาร์บอนต่างๆ ที่เกิดขึ้นได้แก่ Alkanes และ Alkenes จาก C_2-C_4 กับซีโอไลต์ เพื่อศึกษาผลของ confinement effect ของซีโอไลต์ที่มีผลต่อปฏิกิริยาและการดูดซับในซีโอไลต์
- 5) ปฏิกิริยา Isomerization of Propene oxide ซึ่งอาจจะเป็น Oxygenated Intermediate ที่เกิดจากปฏิกิริยาภายใต้สภาวะที่มี N_2O
- 6) ปฏิกิริยาการแตกพันธะของ Methane แบบ Heterolytic เนื่องจากมีรายงานว่าปฏิกิริยาของ Methane บน Ag/ZSM-5 ต่างจากบน Fe/ZSM-5 (ซึ่งเป็นแบบ Homolytic) ดังนั้นจึงได้ศึกษาอันตรกิริยาและการกระตุ้นการแตกพันธะของ Methane แบบ Heterolytic บน Ag/ZSM-5 เกิดเป็น H^- และ CH_3^+ ซึ่งจะเปลี่ยนเป็น AgH และ Methoxide บนพื้นผิวของซีโอไลต์ และศึกษาการเกิดปฏิกิริยา Coupling ของ Methoxide ที่เกิดขึ้นกับ Ethylene เป็น Propene

7) เนื้อหางานวิจัย

ปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทเทนเป็นไฮโดรคาร์บอนโมเลกุลใหญ่ขึ้นบนตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่อุณหภูมิต่ำ

1. บทนำ

Methane เป็นองค์ประกอบหลักในแก๊สธรรมชาติพบอยู่เป็นปริมาณมากทั่วโลก แต่ไม่สามารถนำมาใช้งานได้อย่างเต็มประสิทธิภาพ เนื่องจากปัญหาในเรื่องความปลอดภัยและค่าใช้จ่ายในการขนส่ง ประกอบกับ Methane เป็นสารที่มีความเสถียรและไม่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา ดังนั้นการเปลี่ยน Methane ให้เป็นสารเคมีที่มีประโยชน์และมีมูลค่าสูงขึ้นจึงเป็นปัญหาที่สำคัญและน่าสนใจอย่างมากในการวิจัยด้านตัวเร่งปฏิกิริยา และจะทำให้เกิดประโยชน์มหาศาลจากการนำแก๊สธรรมชาติมาใช้ให้เกิดประโยชน์และมีมูลค่าเพิ่มขึ้น แม้ว่าปฏิกิริยาการเปลี่ยน Methane โดยตรงให้เป็นสารอื่นที่มีประโยชน์เป็นสิ่งที่ทำได้ยาก เนื่องจาก Methane มีความเสถียรสูงกว่าผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น ทำให้เกิดปัญหาเรื่องการเกิดปฏิกิริยาต่อเนื่องจนกลายเป็นคาร์บอนออกไซด์และน้ำในที่สุด ปฏิกิริยาจึงมีข้อจำกัดที่ conversion/selectivity ต่ำ ถ้าหากจะทำปฏิกิริยาโดยไม่มีสาร Oxidizing agent พบว่า Methane สามารถเปลี่ยนเป็นสาร Aromatic ได้แต่ต้องใช้อุณหภูมิสูงกว่า 700°C ขึ้นไป และยังมีปัญหาเรื่องการเกิดคาร์บอนตกสะสมบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้ตัวเร่งสูญเสียสภาพไป โครงการวิจัยนี้ทำการศึกษาปฏิกิริยาการเปลี่ยน Methane เป็นสารไฮโดรคาร์บอนโมเลกุลใหญ่ขึ้น ในโครงสร้างของซีโอไลต์ เนื่องจากความจำกัดของรูพรุนขนาดเล็ก และความเป็นกรดของซีโอไลต์ จะช่วยส่งเสริมปฏิกิริยาจาก Oxygenated Intermediates ที่เกิดในรูพรุนของซีโอไลต์เกิดปฏิกิริยาต่อเนื่อง จาก Methoxide เป็น Ethylene และจาก Ethylene เป็นสารไฮโดรคาร์บอนโมเลกุลใหญ่ และ Aromatics โดยใช้ N_2O เป็น Oxidizing agent เนื่องจากสามารถเกิดปฏิกิริยาได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่าการใช้ Oxygen และศึกษาปฏิกิริยา[α MO_x -H-ZSM-5 (M= Fe, Mo, V, Co) โดยใช้วิธีการคำนวณทางเคมีคอมพิวเตอร์ควบคู่ไปกับผลการศึกษาทดลองซึ่งจะทำให้การศึกษาเป็นไปอย่างมีประสิทธิภาพ

2. ผลการศึกษาและการวิเคราะห์ผล

ปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทเทนเป็นไฮโดรคาร์บอนโมเลกุลใหญ่ขึ้นบนตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ เชื่อว่าเกิดผ่านกลไกในลักษณะของ Bifunctional Catalyst คือตัวเร่งมีตำแหน่งที่ทำหน้าที่ในการเร่งปฏิกิริยาได้ 2 อย่างที่เป็นอิสระต่อกัน ในที่นี้คือ โลหะทำหน้าที่ในการออกซิเดชันของเมทเทน

2.1 ปฏิกริยาระหว่าง CH_4 และ N_2O บนซีโอไลต์ชนิดต่างๆ

จากการศึกษาความสามารถในการเร่งปฏิกริยาระหว่าง CH_4 และ N_2O บนซีโอไลต์ชนิดต่างๆ ได้แก่ Fe-FER, Fe-ZSM-5, Fe-BEA, และ Fe-FAU โดยใช้เทคนิค Temperature Programmed Reaction พบว่าลำดับความสามารถในการเร่งปฏิกริยาเป็นดังนี้ $\text{Fe-FER} > \text{Fe-BEA} > \text{Fe-ZSM-5} \gg \text{Fe-FAU}$ และจากการศึกษาทางทฤษฎีด้วยการจำลองระบบแบบด้วยวิธีการ ONIOM (B3LYP/6-31G(d,p):UFF) พบว่าความสามารถในการเร่งปฏิกริยาที่แท้จริง (intrinsic activity) เป็นดังนี้ $\text{Fe-FER} > \text{Fe-BEA} \sim \text{Fe-ZSM-5}$ (Activation Energy = 24.9, 28.0, 28.0 kcal/mol ตามลำดับ) แม้ว่าค่าพลังงานกระตุ้นใน Fe-FAU จะมีค่าใกล้เคียงกับ Fe-BEA และ Fe-ZSM-5 (Activation energy = 27.3 kcal/mol) แต่เนื่องจากมีข้อมูลทางโครงสร้างยืนยันว่าใน Fe-FAU โลหะจะอยู่ในตำแหน่งที่เสถียรที่สุดในวงหกเหลี่ยมขนาดเล็กที่สารเคมี (CH_4 และ N_2O) ไม่สามารถเข้าถึงได้ ดังนั้นจึงเร่งปฏิกริยาได้น้อยที่สุดเนื่องจากข้อจำกัดในเรื่องการแพร่ และจึงไม่สามารถเปรียบเทียบ intrinsic activity ได้ ส่วนกรณีที่อยู่ในสภาวะการทดลองพบว่า Fe-BEA เป็นตัวเร่งปฏิกริยาที่ดีกว่า Fe-ZSM-5 ทั้งที่ intrinsic activity มีค่าเท่าๆกัน นั้นเป็นผลเนื่องมาจากรูพรุนของซีโอไลต์ Fe-BEA มีขนาดใหญ่กว่าของ Fe-ZSM-5 ทำให้การถ่ายเทมวลสารด้วยการแพร่เป็นไปได้ง่ายกว่า ปฏิกริยาจึงเกิดขึ้นได้ดีกว่า จากผลการศึกษาจะเห็นได้ว่าปฏิกริยาในซีโอไลต์มีความซับซ้อนและผลของรูปร่างและขนาดของรูพรุนมีผลต่อการเกิดปฏิกริยาเป็นอย่างมาก ในการพิจารณาต้องคำนึงถึงทั้ง intrinsic activity และ mass transfer limitation ดังนั้นความเข้าใจในผลของความจำกัดของรูพรุนของซีโอไลต์ (Confinement Effect) ต่ออันตรกริยา และปฏิกริยาในซีโอไลต์จึงเป็นสิ่งสำคัญ

2.2 การเปลี่ยน CH_4 เป็นไฮโดรคาร์บอนโดยใช้ N_2O เป็นตัว Oxidant

จากการศึกษาในข้อ 2.1 ทำให้ทราบว่า ความสามารถในการเร่งปฏิกริยาระหว่าง CH_4 และ N_2O บนซีโอไลต์ Fe-FER, Fe-ZSM-5, Fe-BEA มีประสิทธิภาพใกล้เคียงกัน และจากการวิเคราะห์สารผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นโดยละเอียด พบว่า นอกจาก CO_x ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์หลักแล้ว ยังพบสารประกอบไฮโดรคาร์บอน ทั้งในกลุ่มของ Light Alkenes ($\text{C}_2\text{-C}_4$) และ Aromatics (Benzene, Toluene, Xylene) ในปริมาณพอสมควร ดังตารางที่ 1

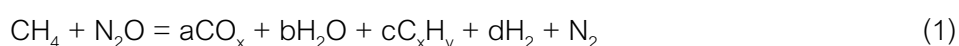
Table1 Methane and nitrous oxide conversion and hydrocarbon product selectivity and yield from the partial oxidation of methane on various zeolite catalysts at 500°C (5%CH₄: 2.5%N₂O in He with a total flow rate of 100 ml/min)

	CH ₄ conversion (%)	N ₂ O conversion (%)	(C ₂ -C ₄) selectivity (%)	Aromatics selectivity (%)	Hydrocarbon yield (%)
Fe-FER	25	91	8.7	-	2.2
Fe-ZSM-5	28	100	4.3	27	8.8
Fe-MOR	32	99	8.7	-	2.8
Fe-BEA	22	100	2.4	-	0.5
Fe-FAU	4	10	12	-	0.5

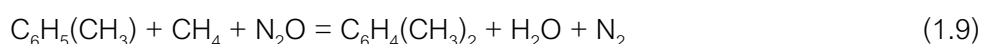
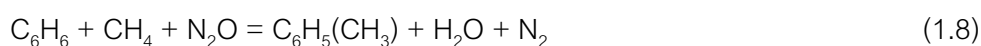
พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมคือ Fe-ZSM-5 ให้สารผลิตภัณฑ์ที่เป็น Aromatics ค่อนข้างมาก (Benzene, Toluene, Xylene) เนื่องจากมีรูพรุนขนาดเหมาะสม ในขณะที่ซีโอไลต์ Fe-FER ซึ่งเป็นซีโอไลต์ที่มีรูพรุนขนาดเล็กให้สารผลิตภัณฑ์เป็น Alkenes ขนาดเล็ก (ส่วนใหญ่เป็น Ethylene) และ Aromatics เพียงเล็กน้อย ในขณะที่ Fe-BEA และ Fe-MOR ให้สารผลิตภัณฑ์เป็น ไฮโดรคาร์บอนในปริมาณน้อยมาก และ Fe-FAU เกิดปฏิกิริยาได้น้อยที่สุด (CH₄ และ N₂O conversion มีค่าต่ำที่สุด) ปริมาณผลิตภัณฑ์เป็นไฮโดรคาร์บอนได้มากที่สุดใน Fe-ZSM-5 ประมาณ Selectivity=30% Methane conversion=30% โดยใช้อุณหภูมิ 500°C และอัตราส่วนของ CH₄/N₂O=2

การศึกษาทางทฤษฎีของกลไกปฏิกิริยาและกระบวนการที่เกี่ยวข้องในการเปลี่ยน CH₄ เป็นไฮโดรคาร์บอนโมเลกุลใหญ่ขึ้นโดยใช้ N₂O เป็นตัว Oxidizing Agent

ปฏิกิริยารวมที่เกิดขึ้นคือ



โดยที่ปฏิกิริยาคาดว่าเกิดขึ้นผ่านหลายขั้นตอน





ปฏิกิริยาที่ (1.1) และ (1.2) เป็นปฏิกิริยาออกซิเดชันของ CH_4 ซึ่งเกิดขึ้นได้ง่ายทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่เป็น CO_x ปฏิกิริยาที่ (1.3)-(1.9) เป็นปฏิกิริยาที่ต้องการ ปฏิกิริยาที่ (1.3) เป็นปฏิกิริยา Oxidative Coupling of Methane ซึ่งเมื่อเกิดขึ้นแล้วจะสามารถเกิดปฏิกิริยาต่อเนื่องไปเป็นไฮโดรคาร์บอนโมเลกุลใหญ่ขึ้นได้ และปฏิกิริยาที่ (1.8) และ (1.9) คือปฏิกิริยา Methylation ของวง Aromatics โดยคาดว่าหากมี N_2O อยู่ในปฏิกิริยาจะทำให้สมดุลทาง Thermodynamics ของปฏิกิริยานี้ดีขึ้น เนื่องจากการสลายตัวของ N_2O และการเกิด H_2O ในสารผลิตภัณฑ์

ในการศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาเนื่องจากกลไกของปฏิกิริยามีความซับซ้อนมาก จึงได้แบ่งการศึกษาออกเป็นส่วนๆ ในปฏิกิริยาย่อยต่างๆ โดยเริ่มต้นจากการศึกษาผลของผลของความจำกัดของรูพรุนของซีโอไลต์ต่ออันตรกิริยาและการดูดซับสารไฮโดรคาร์บอนในซีโอไลต์ เพื่อหาแบบจำลองที่เหมาะสมในการศึกษาปฏิกิริยาของไฮโดรคาร์บอนชนิดต่างๆ ในซีโอไลต์ ผลการศึกษาที่ได้เป็นดังนี้

2.3 ผลของความจำกัดของรูพรุนของซีโอไลต์ (Confinement Effect) ต่ออันตรกิริยาและการดูดซับสารไฮโดรคาร์บอนในซีโอไลต์

เพื่อที่จะศึกษาผลของ Confinement Effect ของซีโอไลต์ต่อโมเลกุลไฮโดรคาร์บอนในซีโอไลต์ จึงได้ทำการจำลองแบบระบบด้วยวิธีการ ONIOM(MP2/6-31G(d,p):UFF//B3LYP/6-31G(d,p):UFF) โดยเลือกเปรียบเทียบระหว่างซีโอไลต์ชนิด H-MOR และ H-FAU เนื่องจากมีลักษณะรูพรุนที่เป็นท่อตรง และ H-FAU มีรูพรุนที่มีขนาดใหญ่มากกว่า H-MOR จากการคำนวณพบว่าด้วยระเบียบวิธีการดังกล่าวนี้ สามารถคำนวณค่าพลังงานการดูดซับของ Linear Alkanes (C_2 - C_4) ได้ถูกต้องสอดคล้องกับผลการทดลองเป็นอย่างดี และยังสามารถคำนวณค่าพลังงานการดูดซับของ Ethylene ใน H-FAU ได้ถูกต้องด้วย แสดงว่าด้วยระเบียบวิธีการนี้สามารถคำนวณอันตรกิริยาระหว่าง ตำแหน่ง Brønsted acid ของซีโอไลต์กับ หมู่ alkyl และ π -electron ของ alkene ได้อย่างถูกต้อง และยังสามารถคำนวณผลของ Confinement Effect ของซีโอไลต์ซึ่งมาจากแรง van der Waals เป็นส่วนใหญ่ได้อย่างถูกต้อง จากการศึกษาจึงได้แบบจำลองที่เหมาะสมในการศึกษาปฏิกิริยาของไฮโดรคาร์บอนในซีโอไลต์ และสามารถอธิบายผลของ Confinement Effect ได้ และยังสามารถทำนายค่าพลังงานการดูดซับของ Alkenes ซึ่งไม่สามารถทดลองวัดค่าได้ เนื่องจากปฏิกิริยาระหว่าง Alkenes กับ Brønsted acid ของซีโอไลต์ โดยมีค่าดังนี้ -9.4, -11.3, -12.5 kcal/mol สำหรับ ethene, propene, และ 1-butene ใน H-FAU ตามลำดับ และมีค่า -10.1, -13.8, -17.4 kcal/mol สำหรับ ethene, propene, และ 1-butene ใน H-MOR ตามลำดับ

2.4 ปฏิกริยาระหว่าง Ethylene บน Brønsted acid ของซีโอไลต์

โครงการวิจัยนี้ทำการศึกษากลไกปฏิกิริยา Dimerization of Ethylene บน H-FAU ด้วยระเบียบวิธี ONIOM3(MP2/6-311++G(d,p):HF/6-31G(d):UFF) พบว่ากลไกปฏิกิริยาเป็นแบบ Stepwise เกิดผ่านการดูดซับของ Ethylene บน Brønsted acid ของซีโอไลต์ และซีโอไลต์ให้โปรตอนกับ Ethylene กลายเป็น Ethoxide เกาะอยู่บนซีโอไลต์ โดยผ่าน transition state ที่คล้ายกับ carbenium ion จากนั้นเกิดการสร้างพันธะ C-C ระหว่าง Ethoxide กับ Ethylene เกิดเป็น Butoxide บนซีโอไลต์ ซึ่งอาจจะหลุดจากโครงสร้างซีโอไลต์เป็น Butene หรือเกิดปฏิกิริยาต่อเนื่องกับ Ethylene เป็นโมเลกุลใหญ่ขึ้นต่อไป

2.5 ปฏิกิริยา Isomerization of Propene oxide บน Brønsted acid ของซีโอไลต์

โครงการวิจัยนี้ยังทำการศึกษากลไกปฏิกิริยา Isomerization of Propene oxide บน Brønsted acid ของซีโอไลต์ ซึ่งอาจจะเป็นปฏิกิริยาหนึ่งที่เกิดขึ้นจาก Oxygenated intermediates ที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทเทนเป็นไฮโดรคาร์บอนโมเลกุลใหญ่ โดยใช้ระเบียบวิธี ONIOM(B3LYP/6-31G(d,p):UFF) พบว่ากลไกปฏิกิริยาเป็นแบบ Stepwise เกิดผ่านการดูดซับของ Propene oxide บน Brønsted acid ของซีโอไลต์ และซีโอไลต์ให้โปรตอนกับ Propene oxide และเกิดการแตกวง epoxide จากนั้นเกิด 1,2-hydride shift ได้เป็นสารประกอบคาร์บอนิล และพบว่าโครงสร้างของซีโอไลต์มีผลต่อการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ โดยจะได้เป็น Propanal ได้ง่ายกว่า Acetone เนื่องจากมี Steric effect น้อยกว่า จากการคำนวณได้ค่าพลังงานกระตุ้นเท่ากับ 38.5 และ 42.4 kcal/mol สำหรับ Propanal และ Acetone ตามลำดับ

2.6 ปฏิกิริยาการแตกพันธะของ Methane แบบ Heterolytic บน Ag/ZSM-5

เนื่องจากมีรายงานการวิจัยว่า ปฏิกิริยาของ Methane บน Ag/ZSM-5 เกิดผ่านการแตกพันธะแบบ Heterolytic ได้เป็น H- และ CH₃⁺ ซึ่งเปลี่ยนเป็น AgH และ Methoxide บนซีโอไลต์ จากนั้นสามารถเกิดการ Coupling กับ Methane เป็น Ethylene หรือ ถ้าในปฏิกิริยามี Ethylene อยู่จะเกิดการ Coupling กับ Ethylene เป็น Propene โครงการวิจัยนี้จึงได้ทำการศึกษากลไกปฏิกิริยานี้ด้วย เพราะอาจเป็นอีกกลไกหนึ่งในการกระตุ้นใน Methane แตกพันธะและเกิดปฏิกิริยาต่อไป พบว่าการแตกพันธะของ Methane ต้องใช้พลังงานกระตุ้นสูงมาก และโลหะ Ag ช่วยลดพลังงานกระตุ้นลงได้มากเมื่อเทียบกับโลหะ Na หรือ ในสถานะที่ไม่มีโลหะ (ใช้ Brønsted acid ของซีโอไลต์ โดยตรง) Methoxide ที่เกิดขึ้นไม่เสถียรจึงวิ่งไวต่อการทำปฏิกิริยาต่อไป สามารถทำปฏิกิริยากับ Ethylene ได้อย่างรวดเร็ว กลายเป็น Propene และ AgH ที่เกิดขึ้นสามารถทำปฏิกิริยากับ Brønsted acid ของซีโอไลต์ และเปลี่ยนกลับมาเป็น Ag ตั้งต้นได้เหมือนเดิม งานในส่วนนี้อยู่ในขั้นตอนตรวจสอบความถูกต้องของผลการคำนวณที่ได้ และจัดทำรายงานเพื่อลงพิมพ์ในวารสารวิชาการ

ผลงานที่ได้จากโครงการ (Output)

ผลงานวิจัยที่ตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ

1. S. Namuangruk, **P. Pantu** and J. Limtrakul "Investigation of ethylene dimerization over faujasite zeolite by the ONIOM method." *Chemphyschem* **6(7)**, 1333 (2005). (impact factor = 3.607)
2. S. Namuangruk, P. Khongpracha, **P. Pantu** and J. Limtrakul "Structures and reaction mechanisms of propene oxide isomerization on H-ZSM-5: An ONIOM study." *Journal of Physical Chemistry B* **110(51)**, 25950 (2006). (impact factor = 4.033)
3. **P. Pantu**, B. Boekfa, B. Sunpetch, and J. Limtrakul "Nanocavity effects on N₂O decomposition on different types of Fe-zeolites (Fe-FER, Fe-BEA, Fe-ZSM-5 and Fe-FAU): A Combined Theoretical and Experimental Study" *Chemical Engineering Communications* (2007) accepted (impact factor = 0.397)
4. **P. Pantu**, B. Boekfa, and J. Limtrakul "The Adsorption of Saturated and Unsaturated Hydrocarbons on Nanostructured Zeolites (H-MOR, and H-FAU): An ONIOM Study" *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* (2007) accepted (impact factor = 2.348)

ภาคผนวก

ผลงานวิจัยที่ตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ

ภาคผนวกที่ 1

Investigation of ethylene dimerization over faujasite zeolite by the ONIOM method

Chemphyschem 2005, 6(7), 1333-1339. (impact factor = 3.607)

Investigation of Ethylene Dimerization over Faujasite Zeolite by the ONIOM Method**

Supawadee Namuangruk, Piboon Pantu, and Jumras Limtrakul*[a]

Ethylene dimerization was investigated by using an 84T cluster of faujasite zeolite modeled by the ONIOM3(MP2/6-311++G(d,p):HF/6-31G(d):UFF) method. Concerted and stepwise mechanisms were evaluated. In the stepwise mechanism, the reaction proceeds by protonation of ethylene to form the surface ethoxide and then C–C bond formation between the ethoxide and the second ethylene molecule to give the butoxide product. The first step is rate-determining and has an activation barrier of

30.06 kcal mol⁻¹. The ethoxide intermediate is rather reactive and readily reacts with another ethylene molecule with a smaller activation energy of 28.87 kcal mol⁻¹. In the concerted mechanism, the reaction occurs in one step of simultaneous protonation and C–C bond formation. The activation barrier is calculated to be 38.08 kcal mol⁻¹. Therefore, the stepwise mechanism should dominate in ethylene dimerization.

Introduction

Acid-catalyzed alkene dimerization and oligomerization are important reactions in industrial chemical processes because they result in C–C bond formation leading to higher hydrocarbons and thus can be used for the production of fuels and lubricants from light alkenes.^[1,2] Acidic zeolites have received considerable attention as alternatives to conventional acid catalysts because zeolites can be regenerated and reused. Therefore, unlike conventional acid catalysts, zeolite catalysts do not cause problems of handling and disposal of corrosive wastes. Moreover, many reactions catalyzed by zeolites have gained benefits from size and shape selectivity of the nanosized pores of the zeolites. Linear alkenes are produced by oligomerization of light alkenes in zeolite pores^[3–5] due to the constraints of the zeolite pore systems. Therefore, understanding the interactions of alkenes with acidic zeolites and dimerization and oligomerization in zeolite pore systems is of fundamental importance, because they are key steps in many important reactions catalyzed by zeolites,^[6] for example, alkene oligomerization, alkylation of benzene with alkenes, and methanol-to-gasoline conversion.

Generally, the reaction is considered to proceed by the protonation of the alkene molecule by the Brønsted acid site of the zeolite to give a carbenium cation which subsequently reacts with another alkene molecule to form a dimer complex. Recently, Zecchina et al.^[7] studied oligomerization of ethylene and propylene on H-mordenite using FTIR spectroscopy and reported that the reactions proceed in a stepwise manner. The reactions start with the protonation of adsorbed alkenes and then chain propagation by insertion of monomeric alkenes. Svelle et al.^[8] theoretically investigated the dimerization of linear alkenes (ethylene, propylene, and butene) by acidic zeolite and suggested that in addition to the stepwise mechanism, the concerted mechanism should also be considered.

Theoretical studies can offer a practical means to elucidate the reaction mechanism at the molecular level and support and/or guide experimental investigations. To accurately study reactions inside zeolites, the pore structure of the zeolite must

be taken into account, since the confinement effect^[9] of the zeolite micropores plays important roles in reactions taking place inside zeolites.^[10] One can employ large clusters or periodic ab initio calculations for accuracy, but these methods are computationally expensive and even impractical when very large zeolites are concerned. For example, faujasite (H-FAU) zeolites, which are of major importance in many industrial reactions, have a unit cell of 576 atoms, which limits the use of periodic calculation. The recent development of hybrid methods, such as embedded cluster or combined quantum mechanics/molecular mechanics (QM/MM) methods, as well as the more general ONIOM (our own *n*-layered integrated molecular orbital and molecular mechanics) method^[11] has brought obtaining accurate results on larger systems within reach. Recent theoretical studies^[12–15] have shown that the ONIOM scheme can be efficiently used for characterizing the reactivity of active sites inside zeolites.

Here we present a theoretical study on the mechanism of ethylene dimerization in faujasite zeolite. To account for the steric constraint of the zeolite pore structure, we applied the ONIOM3 method to the 84T cluster representing the two interconnecting supercages of faujasite zeolite in which the reactions can occur. We investigated two different mechanisms of this reaction: stepwise and concerted. The stepwise mechanism involves formation of an alkoxide species in the first step and the reaction of the alkoxide with a second ethylene molecule to form an ethylene dimer adsorbed on the acid site as a butoxide species. The concerted mechanism involves simultaneous protonation and reaction of two ethylene molecules to

[a] S. Namuangruk, Dr. P. Pantu, Prof. Dr. J. Limtrakul
Laboratory for Computational and Applied Chemistry
Physical Chemistry Division, Chemistry Department
Kasetsart University, Bangkok 10900 (Thailand)
Fax: (+66) 294-28900 ext. 324
E-mail: fscjrl@ku.ac.th

[**] ONIOM=our own *n*-layered integrated molecular orbital and molecular mechanics.

give the butoxide product in one step. The effects of zeolite pore structure on the energetics of the reaction coordinates and on the reaction mechanism are discussed.

Results and Discussion

Recent studies^[9,10] have shown that van der Waals interactions between adsorbed hydrocarbons and the zeolite walls contribute significantly to the energetics of adsorption/desorption and reactions in zeolite. Hence, small quantum cluster calculations which basically neglect these interactions can give erroneous results. However, hybrid methods such as QM/MM and ONIOM can reasonably describe these interactions^[12–15] with only a small increase in computational demand. Therefore, we used the ONIOM method to investigate ethylene dimerization inside faujasite zeolite.

Zeolite Model

The effect of the zeolite nanostructured pore channel was taken into account by using the three-layered ONIOM method, which divides the faujasite structure into three layers (Figure 1). The innermost layer consists of the 3T acidic site and the reactive species, which were modeled with the MP2 method for accuracy in computing interaction energies during the reaction course. The intermediate layer consists of the 12T ring of the faujasite zeolite pore opening where the acidic site is located. This intermediate layer was modeled by the Hartree–Fock method for computational efficiency in calculating the weak electronic interactions. The outermost layer is the 84T extended structure of faujasite zeolite, modeled with the UFF force field to account for the effect of zeolite environment on the adsorbed species inside the pores, which is mainly due to van der Waals interactions.

This ONIOM3 model has successfully been employed for studying adsorptions of ethylene, benzene, and ethylbenzene in zeolite and alkylation of benzene with ethylene in the zeolite.^[12,13] The model produced a reasonable structure of faujasite zeolite which compared well with the structure obtained for the fully optimized 20T cluster at the B3LYP/6-31G(d,p) level^[13] (see Table 1) and was also in agreement with the experimental structure, for example, the computed Al–H distance of 2.462 Å is comparable to the NMR measured value of 2.48 ± 0.04 Å.^[16] The computed adsorption energies for ethylene, benzene, and ethylbenzene (–8.73, –13.91, and –20.11 kcal mol^{–1}, respectively) closely match the experimental data (–9.0, –14.0 and –20.4 kcal mol^{–1}, respectively).^[17–19] Moreover, this model has recently been used for studying the alkylation of benzene with ethylene^[12] and has proved to be an accurate and practical model for exploring the structure, adsorption, and mechanisms of reactions taking place inside zeolite pores. Therefore, we used this model to study the ethylene dimerization inside faujasite zeolite.

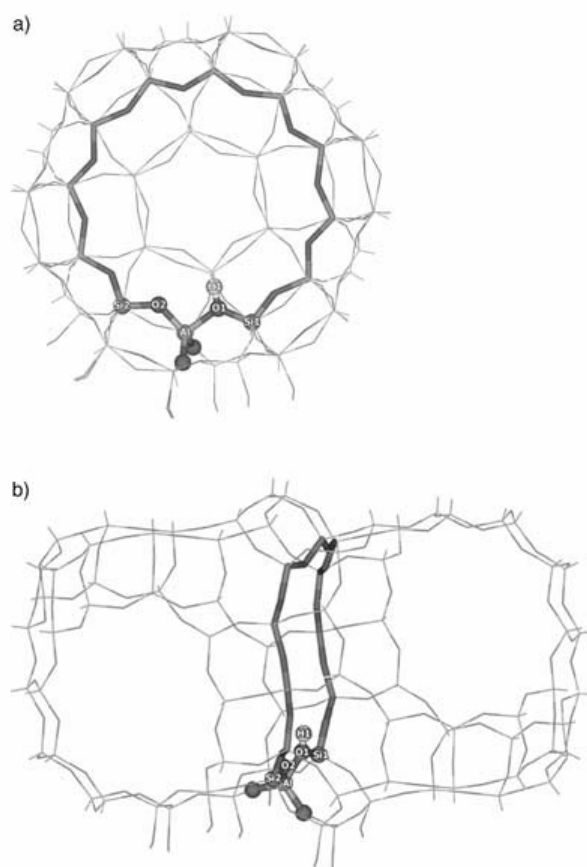


Figure 1. ONIOM3 layer of 84T cluster models of faujasite. Atoms belonging to the 12T quantum cluster are drawn as balls and sticks. a) Front view, b) side view.

Table 1. ONIOM3 optimized distances [Å] and angles [°] of the isolated zeolite 84T clusters, ethylene adsorption complex, first transition state (TS1), and ethoxide intermediate of steps 1 and 2 on faujasite (FAU)

	84T (20T) ^[a] clusters	Ethylene adsorption	TS1	Ethoxide intermediate
Distances				
Al–H1	2.462 (2.508)	2.471	2.655	–
C1–C2	1.335	1.344	1.397	1.502
C1–H1	–	2.048	1.204	1.084
C2–H1	–	2.119	–	–
O1–H1	0.970 (0.969)	0.996	1.462	–
C2–O2	–	–	2.223	1.521
Al–O1	1.876 (1.914)	1.856	1.755	1.698
Al–O2	1.694 (1.700)	1.699	1.773	1.878
Si1–O1	1.669 (1.704)	1.658	1.614	1.595
Si2–O2	1.606 (1.608)	1.601	1.625	1.681
Angles				
Si1–O1–Al	123.7 (123.4)	123.5	122.0	118.1
Si2–O2–Al	130.4 (129.9)	131.8	132.9	132.8

[a] Parameters obtained from our previous study^[13] of the 20T full quantum cluster optimized at the B3LYP/6-31G(d,p) level of theory.

Dimerization of Ethylene in Faujasite Zeolite

The dimerization and oligomerization of light alkenes have been extensively studied experimentally.^[1–7] However, as far we know, only one theoretical study has been reported.^[8] Two possible mechanisms have been proposed: stepwise and concerted. In this study, these mechanisms for the dimerization of ethylene are evaluated by using the ONIOM approach, and the effects of the extended zeolite framework on the reaction mechanisms are discussed.

Stepwise Mechanism

In this mechanism, first an ethylene molecule is adsorbed on the active site through a π bond. Then, the adsorbed ethylene is protonated and an ethoxide intermediate is formed. Subsequently, a second ethylene molecule interacts with the ethoxide intermediate to give the dimerized product [Eqs. (1)–(3)]:

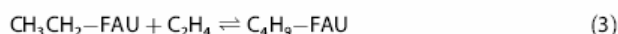


Figure 2a shows the calculated energy profile for steps 1 and 2, and Table 1 lists selected geometric parameters of the intermediates and transition state. Interaction of the double bond of ethylene with the zeolite Brønsted acid (Figure 2a) leads to formation of the π adduct. The adsorption energy is calculated to be $-8.73 \text{ kcal mol}^{-1}$, which compares well with the experimental estimate of $-9.0 \text{ kcal mol}^{-1}$.^[17] The optimized geometric parameters of the weakly adsorbed π complex are very similar to those of the isolated structures. The $\text{C1}=\text{C2}$ bond length is slightly increased by 0.009 \AA , and the Brønsted O1-H1 bond is slightly lengthened, by 0.026 \AA . The acidic proton H1 points to the center of the $\text{C1}=\text{C2}$ bond of adsorbed ethylene with almost equal H1-C1 and H1-C2 distances. This weakly adsorbed π complex can be activated by protonation of the adsorbed molecule by the acidic proton. Because the carbenium ion of protonated ethylene is not stable, it can rapidly transform into an ethoxide intermediate. The carbenium-like structure is only found as the transition state between the adsorbed π complex and the ethoxide intermediate. Normal mode analysis reveals one imaginary frequency at -619.0 cm^{-1} associated with the transition state (Figure 2b), which corresponds to movement along the reaction coordinate where the zeolite proton is moving toward the ethylene carbon atom and the $\text{C1}=\text{C2}$ bond of ethylene is elongated. At the transition state, the H1 proton is located closer to the ethylene carbon atom ($\text{C1-H1 } 1.204 \text{ \AA}$) than the zeolite oxygen atom ($\text{O1-H1 } 1.462 \text{ \AA}$), and significant lengthening of the $\text{C1}=\text{C2}$ bond from 1.344 to 1.397 \AA indicates formation of the carbenium ion. The energy barrier and apparent activation energy for this step are calculated to be 30.06 and $21.33 \text{ kcal mol}^{-1}$, respectively. The computed apparent activation energy is in agreement with the experimental estimates of the apparent activation energy for isotope exchange of ethylene in zeolites of $15\text{--}20 \text{ kcal mol}^{-1}$.^[17]

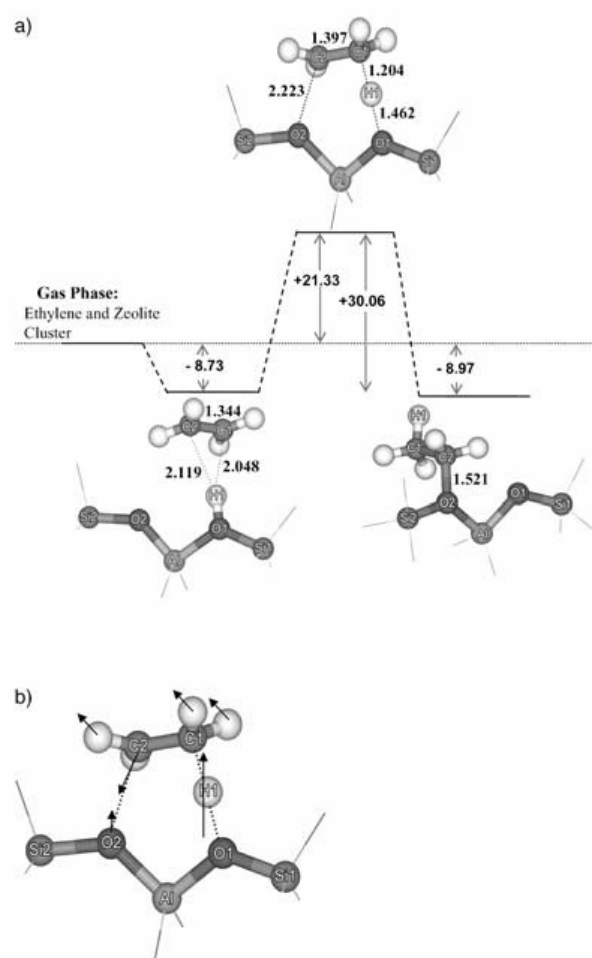


Figure 2. a) Calculated energy profile for the stepwise mechanism in steps 1 and 2 of ethylene dimerization. b) Vibrational movement corresponding to the imaginary frequency at the transition structure of step 2.

and the computed values also compare well with other theoretical calculations^[8,20,21] at different levels of theory.

Herein, the resulting ethoxide is as reactive as the adsorbed ethylene and the protonation process is almost thermoneutral (only exothermic by $0.24 \text{ kcal mol}^{-1}$). However, most quantum cluster calculations reported that the ethoxide species in zeolites were significantly more stable than the adsorbed π adduct and the reactions were significantly exothermic.^[20–22] Recent studies^[23–25] using large quantum clusters, QM/MM, or periodic DFT calculations have concluded that stability of alkoxide intermediates formed in the zeolite structure is very sensitive to the geometry of the active site, in that the steric constraints of the zeolite pore walls can weaken the covalent bond between the alkoxide and the zeolite and thus destabilize the alkoxide intermediates. In this study, the formation of the ethoxide species is associated with significant structural changes of the zeolite. For instance, the Al-O2 and Si2-O2 bond lengths are increased by 0.184 and 0.075 \AA , respectively and the Si2-O2-Al bond angle is increased by 2.4° to the value of 132.8° . Boronat et al.^[25] studied intermediates of the

reactions of alkenes with various acid sites in mordenite zeolite and found good correlations between relative stability of the ethoxide and its covalent bond length and bond angle with which it is bonded to the zeolite. Our ethoxide geometries, that is, the Si1-O2-Al bond angle of 132.8° and the covalent C2-O2 bond length of 1.521 \AA , and relative stability correspond well with the correlations found by Boronat et al.^[29] Therefore, the observed destabilized ethoxide species in this ONIOM3 model should be the result of the geometry of the zeolite and the effect of zeolite environment.

In the next step, another ethylene molecule can react with the reactive ethoxide species formed inside the zeolite pore. The reaction profile of the reaction between the ethoxide intermediate and the second ethylene molecule to form a butoxide is shown in Figure 3 a, and the geometric parameters are listed in Table 2. The second ethylene molecule is adsorbed on the ethoxide intermediate and forms the ethylene-ethoxide complex. This complex is more stable than the ethoxide intermediate and has an adsorption energy of $-12.83 \text{ kcal mol}^{-1}$. The co-adsorption of another ethylene molecule to some degree weakens the covalent ethoxide bonds, as seen from the lengthening of the C2-O2 bond from 1.521 to 1.530 \AA . Then, the reaction proceeds by breaking of the covalent bond between the ethoxide species and the zeolite and formation of a new C-C bond to the second ethylene molecule. The transition state for this reaction step has been identified, and the vibrational motion (Figure 3 b) associated with the imaginary frequency shows that the reaction involves concerted bond

Table 2. ONIOM3 optimized distances [\AA] and angles [$^\circ$] of the ethylene-alkoxide adsorption complex, second transition state (TS2), and product butoxide of step 3 on faujasite (FAU)

Parameters	Ethylene-alkoxide	TS2	Butoxide
Distances			
C1-C2	1.507	1.493	1.524
C2-C3	3.675	2.304	1.527
C3-C4	1.337	1.354	1.510
O1-C4	3.988	3.588	1.506
C2-O2	1.530	2.209	4.794
Al-O1	1.702	1.739	1.866
Al-O2	1.882	1.776	1.698
Si1-O1	1.595	1.595	1.670
Si2-O2	1.684	1.611	1.599
Angles			
Si1-O1-Al	118.7	121.2	120.5
Si2-O2-Al	132.3	135.8	133.4

breaking of O2-C2 and formation of the bond between C2 and C3. The transition-state structure shows that the covalent bond of the ethoxide with the zeolite oxygen atom is broken with a large increase of the C2-O2 bond length from 1.530 to 2.209 \AA , and C2 is located about midway between the zeolite oxygen atom O2 and C3 of ethylene, where a new bond is forming. The C=C bond length of the second ethylene molecule is also significantly increased from 1.337 to 1.354 \AA . The activation barrier for this step is calculated to be $28.87 \text{ kcal mol}^{-1}$, which is significantly lower than the values reported by

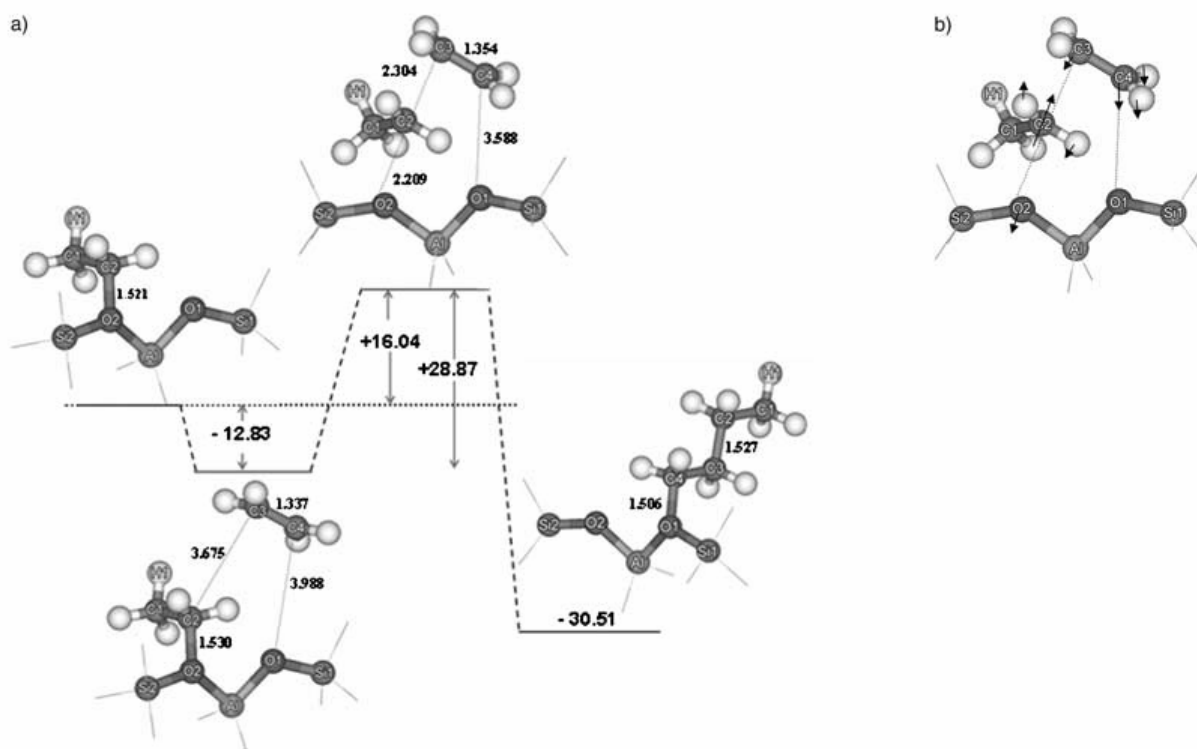


Figure 3. a) Calculated energy profile for the stepwise mechanism in step 3 of ethylene dimerization. b) Vibrational movement corresponding to the imaginary frequency at the transition structure of step 3.

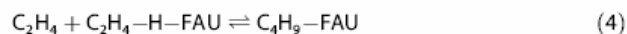
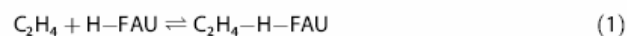
Svelle et al.^[8] (44.74 kcal mol⁻¹). The discrepancy can be attributed to the difference in the relative stability and the weaker alkoxide bond found in this model as reflected by different alkoxide bond lengths (1.53 vs. 1.47 Å). Svella et al. used a small quantum cluster which represented a generic acidic zeolite but did not include the effect of the constraints of the zeolite pore. As a result, the ethoxide formed on the acid site was not subject to any steric interactions with the zeolite pore walls, so that it was bonded tightly to the acid site and became a stable intermediate. In contrast, in this ONIOM3 model, the ethoxide formed in the zeolite pore structure is destabilized by steric interactions with the zeolite walls and becomes a reactive species.

The butoxide produced by dimerization of ethylene is formed with a covalent bond to the zeolite framework. The overall reaction is highly exothermic by $-39.48 \text{ kcal mol}^{-1}$. The butoxide product in this study is significantly less stable than that in the quantum cluster studies ($-50.24 \text{ kcal mol}^{-1}$).^[8] This is also possibly due to steric interactions of the butoxide with the zeolite walls.

Concerted Mechanism

Alternatively, the dimerization mechanism can be considered to proceed in a concerted manner. In this mechanism, protonation and C-C bond formation between the second ethylene molecule and the π -bonded adsorbed ethylene molecule

occur simultaneously to give the butoxide product without formation of the ethoxide intermediate [Eqs. (1) and (4)]:



The energy profile of the reaction is shown in Figure 4a, and selected geometrical parameters are listed in Table 3. The initial step starts with the adsorption of an ethylene molecule to give the weak π -adsorption complex. Then, another ethylene molecule is weakly co-adsorbed onto the π complex by interaction of a carbon atom with the oxygen atoms of the zeolite. The C4–O1 and C4–O2 distances are calculated to be 3.724 and 3.849 Å, respectively. These weak interactions result in a small binding energy of $-5.53 \text{ kcal mol}^{-1}$, which is lower than the binding energy of the π complex of $-8.73 \text{ kcal mol}^{-1}$. The next step is the concerted protonation of the the π -adsorbed ethylene molecule by the zeolite proton and simultaneous formation of a C–C bond between the two ethylene molecules. At the transition state, the acidic proton of the zeolite has partially protonated the carbon atom of the ethylene molecule, as indicated by the shorter distance of H1 to the ethylene carbon atom than to O1 of the zeolite (1.181 vs. 1.558 Å), while the C–C bond between the ethylene molecules is forming. The C1=C2 and C3=C4 bond lengths are increasing and the new bonds between C2 and C3 and C4 and O1 are forming, leading to the formation of the butoxide. The frequency analysis (Figure 4b)

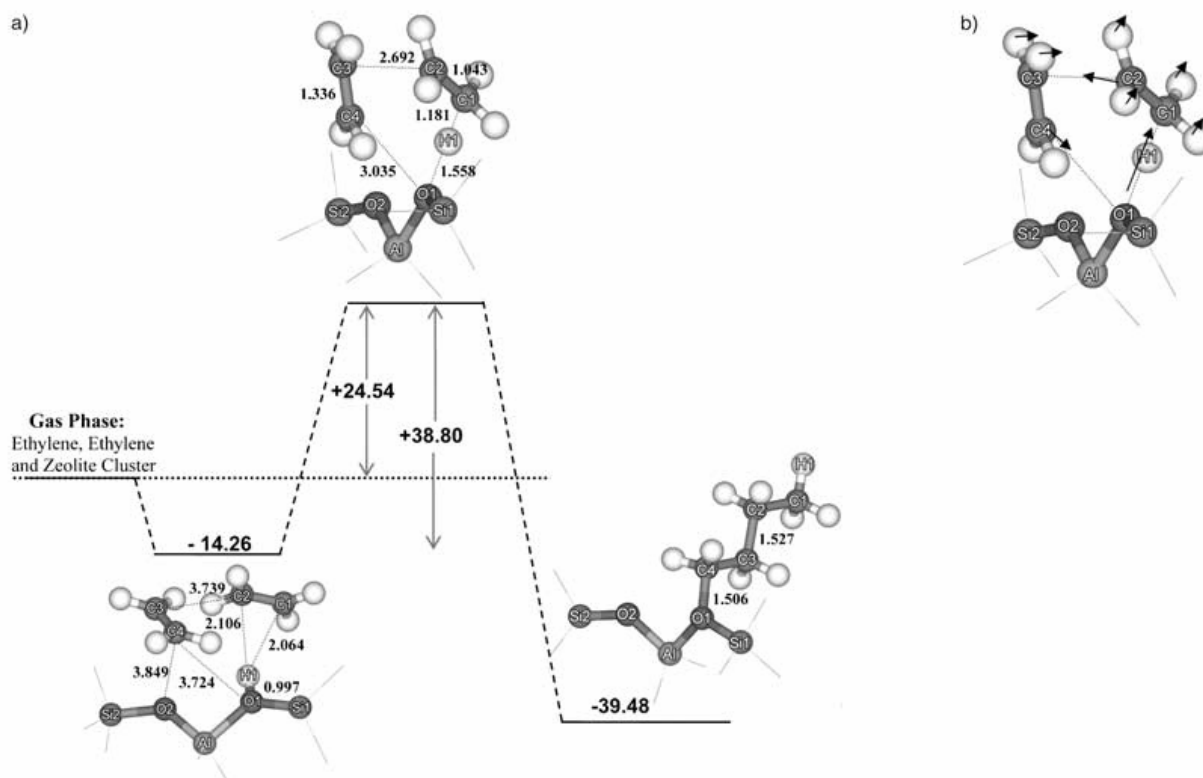


Figure 4. a) Calculated energy profile for the concerted mechanism of ethylene dimerization. b) Vibrational movement corresponding to the imaginary frequency at the transition structure.

Table 3. ONIOM3 optimized distances [Å] and angles [°] of the isolated molecule, co-adsorption complex, transition state (TS), and product butoxide of concerted dimerization of ethylene on faujasite (FAU).

Parameters	Co-adsorption Complex	Transition State	Butoxide
Distances			
C1–C2	1.344	1.403	1.524
C2–C3	3.739	2.692	1.527
C3–C4	1.336	1.346	1.510
C4–O1	3.724	3.035	1.506
C4–O2	3.849	3.256	2.929
C1–H1	2.064	1.181	1.088
C2–H1	2.106	2.075	2.170
O1–H1	0.997	1.558	5.919
Al–O1	1.858	1.769	1.866
Al–O2	1.701	1.743	1.698
Si1–O1	1.659	1.612	1.670
Si2–O2	1.602	1.597	1.599
Angles			
Si1–O1–Al	123.4	121.6	120.5
Si2–O2–Al	131.4	135.5	133.4

shows vibrational movement of atoms at the transition state which corresponds well with the concerted mechanism as described above, and also shows that the C4 atom is moving toward O1 of the zeolite, that is, the butoxide product forms a covalent bond to O1 where the acidic proton was previously located. The partially protonated transition-state structure was also reported by Svelle et al.^[8] for concerted dimerization of ethylene, but in their report the distance between the second ethylene molecule and the zeolite acid site appears to be farther than in our study. The activation energy is evaluated to be 38.80 kcal mol⁻¹, which agrees well with the value of 39.3 kcal mol⁻¹ reported by Svelle et al. at comparable level of theory [MP2/6-311G(d,p)//B3LYP/6-31G(d)]. It has been pointed out that for acid-catalyzed reactions, the activation energy of the reaction step involving protonation depends on the degree of proton transfer at the transition state.^[22,25] Generally, longer O1–H1 and shorter H1–C1 distances indicate more advanced proton transfer and higher activation energy. In this mechanism, the transition state has a significant degree of proton transfer, and thus the activation energy is mainly due to removal of the acidic proton from the zeolite. Therefore, it is not unexpected that the activation energies obtained from the quantum cluster and ONIOM calculations are comparable.

For convenient comparison, the complete energetic profiles of both possible mechanisms are shown on the same diagram (Figure 5). In the stepwise mechanism, the protonation of the

adsorbed ethylene is a rate-determining step with an activation barrier of 30.06 kcal mol⁻¹. The resulting ethoxide is destabilized by van der Waals interactions with the zeolite walls and thus active for further reactions. The subsequent reaction of the ethoxide with another ethylene molecule is more facile than the protonation step, and the activation barrier for this step is 28.87 kcal mol⁻¹. For the concerted mechanism, the activation barrier is calculated to be 38.80 kcal mol⁻¹, which is significantly higher than the energy barrier of the rate-determining step of the stepwise mechanism. Moreover, the relative energy of the transition state of the concerted mechanism is higher than both transition states in the stepwise mechanism. The zeolite environment included by the ONIOM method affects the stability of the adsorbed species inside the zeolite and, most importantly, significantly alters the stability of the surface alkoxide species, which appears to be a key intermediate for this reaction. Therefore, from the energetics of the reactions and relative stability of transition states, it can be concluded that the stepwise mechanism should dominate the overall reaction of the dimerization of ethylene, which is in

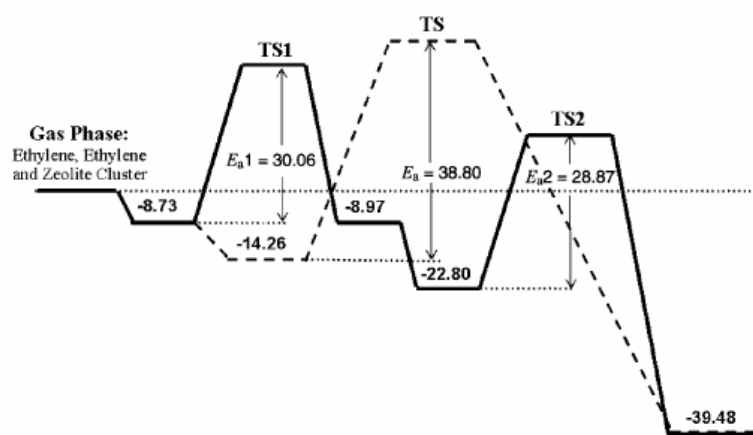


Figure 5. Calculated energy profiles for the stepwise (—) and concerted (----) reaction mechanisms of ethylene dimerization.

agreement with the experimental results of Zecchina et al.^[7] that dimerization of ethylene and propylene over H-mordenite and H-ZSM-5 proceeds in stepwise manner via alkoxide intermediates.

Conclusions

Ethylene dimerization over faujasite zeolite has been investigated by using the ONIOM3 method. Two mechanisms, stepwise and concerted, have been evaluated. For the stepwise mechanism, the reaction starts with protonation of the first ethylene molecule to form the ethoxide intermediate followed by C–C bond formation between ethoxide and the second ethylene molecule. The activation barrier of the first step is 30.06 kcal mol⁻¹, slightly higher than that of the second step (28.87 kcal mol⁻¹) and it is expected to be the rate-determining step. For the concerted mechanism, no ethoxide intermediate

occurs during the reaction (protonation and C–C bond formation occur simultaneously at one transition state). The activation barrier of the concerted mechanism ($38.08 \text{ kcal mol}^{-1}$) is higher than that of the rate-determining step of the stepwise mechanism ($30.06 \text{ kcal mol}^{-1}$). Therefore, the stepwise mechanism occurs faster than the concerted mechanism for ethylene dimerization.

Computational Details

The structure of the 84T cluster, including 297 atoms of the two interconnecting supercages forming a nanosized chemical reactor in which the adsorbates can be trapped, was taken from the lattice structure of faujasite zeolite.^[26] The ONIOM3 scheme in which the whole model is subdivided into three layers was adopted for computational efficiency. The inner layer representing the active region and consisting of the reactive molecules and the 3T cluster $\text{H}_3\text{SiOAl}(\text{OH})_2\text{O}(\text{H})\text{SiH}_3$ (Figure 1), which is considered the smallest unit required to represent the acid site of zeolite, was treated with the MP2/6-31G(d,p) method. The extended framework environment was included by using less expensive levels of theory, namely, the Hartree–Fock and molecular mechanics force field (UFF) methods.^[27] The HF/3-21G method was used for completing the 12T window where the active site is located. The rest of the extended framework was treated with the UFF force field to reduce the required computational time and to practically represent the confinement effect of the zeolite pore structure.

All calculations were performed with the Gaussian98 code.^[28] During structure optimization, only the active site region $[\text{=SiO}(\text{H})\text{Al}(\text{O})_2\text{OSi=}]$ and the adsorbates were allowed to relax. For all transition states, vibrational spectra were calculated to ensure the correct number of imaginary frequencies, that is, one imaginary frequency corresponding to the motion of atoms for each transition structure. This calculation confirmed that the transition state formed involved the desired reaction. To obtain more reliable interaction energies, single-point energy calculations at the ONIOM(MP2/6-311++G(d,p):HF/6-31G(d):UFF)//ONIOM (MP2/6-31G(d,p):HF/3-21G:UFF) level were carried out, and corrections for basis set superposition error (BSSE) were also taken into account.

Acknowledgements

This work was supported in part by grants from the Thailand Research Fund (TRF Senior Research Scholar to J.L.) and the Kasetsart University Research and Development Institute (KURDI), as well as the Ministry of University Affairs under the Science and Technology Higher Education Development Project (MUA-ADB funds). Support from the Dow Chemical Company (USA) is also acknowledged.

Keywords: ab initio calculations • dimerization • reaction mechanisms • transition states • zeolites

- [1] C. T. O'Connor, M. Kojima, *Catal. Today* 1990, 6, 329–349.
- [2] J. F. Knifton, J. R. Sanderson, P. E. Dai, *Catal. Lett.* 1994, 28, 223–230.
- [3] J. P. Van den Berg, J. P. Wolthuisen, A. D. H. Clague, G. R. Hays, R. Huis, J. H. C. Van Hooff, *J. Catal.* 1983, 80, 130–138.
- [4] C. S. H. Chen, R. F. Bridger, *J. Catal.* 1996, 161, 687–693.

- [5] S. Jeong, K. J. Fisher, R. F. Howe, G. D. Willett, *Microporous Mesoporous Mater.* 1998, 22, 369–377.
- [6] a) D. M. Bibby, R. F. Howe, G. D. McLellan, *Appl. Catal. A* 1992, 93, 1–34; b) A. Corma, *Chem. Rev.* 1995, 95, 559–614; c) I. Kiricsi, H. Förster, G. Tasi, J. B. Nagy, *Chem. Rev.* 1999, 99, 2085–2114; d) O. Klepel, A. Loubentsov, W. Bohlmann, H. Papp, *Appl. Catal. A* 2003, 255, 349–354.
- [7] a) G. Spoto, S. Bordiga, G. Ricchiardi, D. Scarano, A. Zecchina, E. Borello, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1994, 90, 2827–2835; b) F. Geobaldo, G. Spoto, S. Bordiga, C. Lamberti, A. Zecchina, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1997, 93, 1243–1249.
- [8] S. Svelle, S. Kolboe, O. Swang, *J. Phys. Chem. B* 2004, 108, 2953–2962.
- [9] E. G. Derouane, C. D. Chang, *Microporous Mesoporous Mater.* 2000, 35–36, 425–433.
- [10] a) P. E. Sinclair, A. H. de Vries, P. Sherwood, C. R. A. Catlow, R. A. van Santen, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1998, 94, 3401–3408; b) M. Brändle, J. Sauer, *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120, 1556–1570; c) L. A. Clark, M. Sierka, J. Sauer, *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 2136–2141.
- [11] a) M. Svensson, S. Humbel, R. D. J. Froese, T. Matsubara, S. Sieber, K. Morokuma, *J. Phys. Chem.* 1996, 100, 19357–19363; b) S. Dapprich, I. Komaromi, K. S. Byun, K. Morokuma, M. J. Frisch, *J. Mol. Struct.* 1999, 461, 1–21.
- [12] S. Namuangruk, P. Pantu, J. Limtrakul, *J. Catal.* 2004, 225, 523–530.
- [13] S. Kasuriya, S. Namuangruk, P. Treesukul, M. Tirtowidjojo, J. Limtrakul, *J. Catal.* 2003, 219, 320–328.
- [14] P. Pantu, S. Pabchanda, J. Limtrakul, *ChemPhysChem* 2004, 5, 1901–1906.
- [15] a) A. Damin, S. Bordiga, A. Zecchina, C. Lamberti, *J. Chem. Phys.* 2002, 117, 226–237; b) F. Bonino, A. Damin, G. Ricchiardi, M. Ricci, G. Spano, R. D'Aloisio, A. Zecchina, C. Lamberti, C. Prestipino, S. Bordiga, *J. Phys. Chem. B* 2004, 108, 3573–3583; c) F. Bonino, A. Damin, S. Bordiga, C. Lamberti, A. Zecchina, *Langmuir* 2003, 19, 2155–2161.
- [16] J. R. Hill, C. M. Freeman, B. Delley, *J. Phys. Chem. A* 1999, 103, 3772–3777.
- [17] N. W. Cant, W. K. Hall, *J. Catal.* 1972, 25, 161–172.
- [18] D. Barthomeuf, B. H. Ha, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1973, 112, 2158–2165.
- [19] D. M. Ruthven, M. Goddard, *Zeolites* 1978, 6, 275–282.
- [20] E. M. Evleth, E. Kassab, H. Jessri, M. Allavena, L. Montero, L. R. Sierra, *J. Phys. Chem.* 1996, 100, 11368–11374.
- [21] R. J. Correa, C. J. A. Mota, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2002, 4, 375–380.
- [22] S. Svelle, B. Arstad, S. Kolboe, O. Swang, *J. Phys. Chem. B* 2003, 107, 9281–9289.
- [23] a) Rozanska, Th. Demuth, F. Hutschka, J. Hafner, R. A. van Santen, *J. Phys. Chem. B* 2002, 106, 3248–3254; b) X. Rozanska, R. A. van Santen, T. Demuth, F. Hutschka, J. Hafner, *J. Phys. Chem. B* 2003, 107, 1309–1315.
- [24] M. Boronat, C. M. Zicovich-Wilson, P. Viruela, A. Corma, *J. Phys. Chem. B* 2001, 105, 11169–11177.
- [25] M. Boronat, P. M. Viruela, A. Corma, *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 3300–3309.
- [26] D. H. Olson, E. Dempsey, *J. Catal.* 1969, 13, 221–231.
- [27] A. K. Rappe, C. J. Casewit, K. S. Colwell, W. A. Goddard, III, W. M. Skiff, *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 10024–10035.
- [28] Gaussian 98 (Revision B.05), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann Jr., J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, P. Salvador, J. J. Dannenberg, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian, Pittsburgh, PA, 2001.

Received: January 13, 2005

Published online on June 13, 2005

ภาคผนวกที่ 2

Structures and reaction mechanisms of propene oxide isomerization on H-ZSM-5: An
ONIOM study

Journal of Physical Chemistry B 2006, 110(51), 25950. (impact factor = 4.033)

Structures and Reaction Mechanisms of Propene Oxide Isomerization on H-ZSM-5: An ONIOM Study

Supawadee Namuangruk,^{†,‡} Pipat Khongpracha,^{†,‡} Piboon Pantu,^{†,‡} and Jumras Limtrakul,^{*,†,‡}

Laboratory for Computational and Applied Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Science, Kasetsart University, Bangkok 10900, Thailand; and Center of Nanotechnology, Kasetsart University Research and Development Institute, Kasetsart University, Bangkok 10900, Thailand

Received: August 15, 2006; In Final Form: October 18, 2006

The isomerization mechanisms of propene oxide over H-ZSM-5 zeolite have been investigated via the utilization of 5T and 46T cluster models calculated by the B3LYP/6-31G(d,p) and the ONIOM(B3LYP/6-31G(d,p):UFF) methods, respectively. The reactions are considered to proceed through a stepwise mechanism: (1) the epoxide ring protonation, and concurrently the ring-opening, and (2) the 1,2-hydride shift forming the adsorbed carbonyl compound. Because of the asymmetric structure of propene oxide, two different C–O bonds (more or less substituted carbon atom sides) can be broken leading to two different types of products, propanal and propanone. The ring-opening step of these mechanisms is found to be the rate-determining step with an activation barrier of 38.5 kcal/mol for the propanal and of 42.4 kcal/mol for the propanone. Therefore, the propanal is predicted to be the main product for this reaction.

Introduction

Epoxides are important intermediates for organic synthesis and for the chemical and petrochemical industries. With their high ring constraint, epoxides are very reactive, giving them extensive use for the syntheses of complex organic compounds, polymers, and macromolecules^{1–4} via the ring-opening and isomerization reactions. Numerous experimental and theoretical studies have investigated the reactions and mechanisms of the ring-opening isomerization, the isomerization of epoxides in solutions with and without acid catalysts and catalytic enzymes.^{5–15} The isomerization of unsymmetrical epoxides can give two different carbonyl compounds. For example, isomerization of propene oxide produces propanal and propanone. The major product is propanal, which results from the breaking of the more sterically hindered C–O bond of the epoxide ring. For chemical processes, these reactions were conventionally catalyzed by Lewis acid catalysts (AlCl₃, and BF₃, etc.) that are highly toxic and corrosive and, consequently, present a serious waste disposal problem. To substitute the conventional catalysts to reduce these problems, solid catalysts, for example, Al₂O₃, Al₂O₃–SiO₂, ZnO¹⁶ Nafion-H,¹² zeolites,¹⁰ and so forth, have been developed. Among these solid catalysts, zeolites are considered to be one of the most promising alternatives because they can be reused and reactivated. Moreover, their nanoscaled pore size can be used as a high selectivity microreactor for a desired product. Acidic zeolites are active in the isomerization of propene oxide. The reactions occur on Brønsted or Lewis acid sites. The confined environment of zeolites also favors the dimerization. The product distributions strongly depend on the pore sizes of the zeolites.¹⁰

Zeolites are microporous aluminosilicates with a large number of atoms in the unit cell. To obtain more manageable sizes for

the ab initio calculations, small clusters representing the catalytic active site have been studied in the past. However, this has meant that the essential confinement effect created by the part of the surrounding framework has been neglected. In earlier theoretical studies, it was deemed sufficient to investigate only the reaction mechanisms of small clusters using first-principle calculations on the reactions of small- and medium-size adsorbates. However, those clusters precluded consideration of the electrostatic and van der Waals effects of the zeolite framework, which significantly affect the stability of the intermediates and transition states. It is important, therefore, that the larger clusters which include such potential be taken into consideration. To facilitate this, the large quantum clusters and periodic calculations have been specifically developed. However, even though these calculations do provide accurate results, they are really prohibitive in terms of computational time and expense. The more recent development of hybrid methods, such as the embedded cluster or combined quantum mechanics/molecular mechanics (QM/MM),^{17–22} and our own-N-layered integrated molecular orbital + molecular mechanics (ONIOM)^{23–25} methods, have made it possible to successfully describe the confinement effect from the zeolite wall as well and at a much more economical computational cost.

Recent studies^{17,26–30} have shown the necessity to include in investigations the significant effects that the zeolite framework contributes to the interaction and reaction mechanisms over zeolite between the adsorbate molecule and the zeolite wall. In this work, we use the ONIOM method, which has been successfully employed to describe the effect of the zeolite framework^{23,31,32} and which reveals the importance of the van der Waals interaction from the zeolite framework in the nature of the reaction over the zeolite catalyst but the interaction is neglected in a small quantum cluster.

To the best of our knowledge, no theoretical study related to the isomerization of epoxides over zeolites has been reported. In this work, we present the theoretical reaction mechanisms of the propene oxide isomerization over H-ZSM-5 zeolite. Two

* Author to whom correspondence should be addressed. E-mail: jumras.l@ku.ac.th.

[†] Laboratory for Computational and Applied Chemistry.

[‡] Center of Nanotechnology.

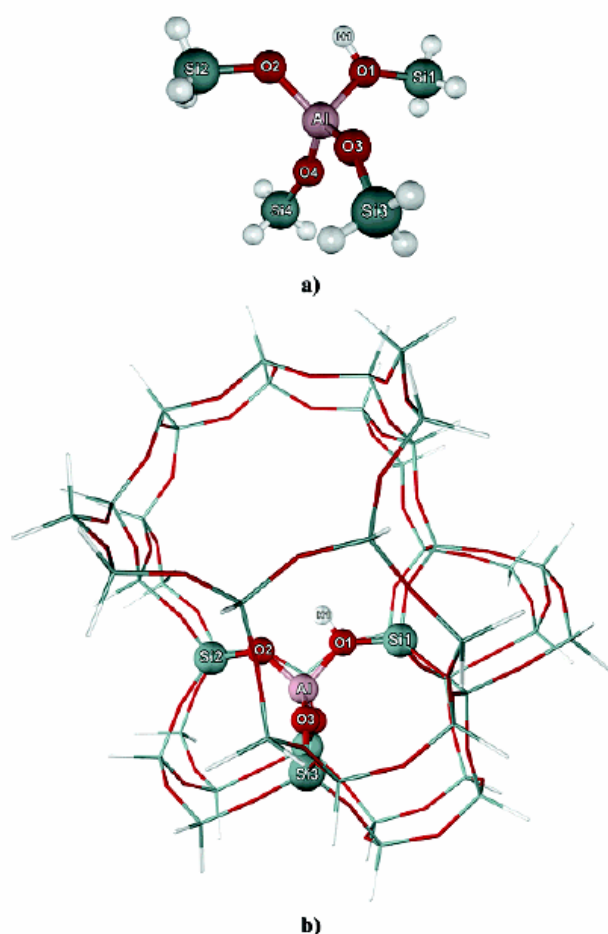


Figure 1. The 5T and 46T clusters represent the active site of ZSM-5 zeolite in the zigzag channel view. The ball-and-stick graphics illustrates the relaxed geometry resulting from calculations at B3LYP/6-31G(d,p), the lines from the universal force field (UFF).

different products, propanal and propanone, are formed by the breaking of different C–O bonds. The mechanisms start from the ring-opening of propene oxide coordinated to the acidic proton of zeolite to form the intermediate, processing via the carbenium-like ion as the transition state, followed by a 1,2-hydride shift between the adjacent carbon atom to form the carbonyl compounds. With the aim of describing the effect of the zeolite framework on this reaction, we have discussed the results obtained from the 46T cluster, including the zeolite framework which is treated by an ONIOM method, and we have compared those with the ones obtained from the smaller 5T quantum cluster. In the Results and Discussion section, we relate the details of the energetics and structural stabilities affected from the zeolite framework.

2. Models and Methods

The active site of H-ZSM-5 zeolite was represented by two different cluster sizes: 5T and 46T clusters, which are shown in Figure 1. The first model consists of five tetrahedral atoms $[(\text{H}_3\text{SiO})_3\text{Al}(\text{OH})\text{SiH}_3]$ which are located at the cross section of the straight channel and zigzag channel and are consequently considered as the active region that allows the adsorbate molecules to react with the Brønsted proton. In this cluster, all atoms except the dangling hydrogen atoms, which are constrained in Si–O directions in the framework of the ZSM-5 zeolite, including the adsorbate molecules, are fully relaxed to

TABLE 1: The Optimized Geometric Parameters of the Zeolite 5T and 46T Clusters Calculated at B3LYP/6-31G(d,p) and ONIOM(B3LYP/6-31G(d,p):UFF) Levels^a

parameters	5T	46T
Distances		
O1–H1	0.969	0.970
Al–O1	1.853	1.786
Al–O2	1.703	1.656
Al–O3	1.687	1.637
Al–O4	1.687	1.649
Si1–O1	1.694	1.670
Si2–O2	1.620	1.592
Si1–O3	1.627	1.597
Si2–O4	1.615	1.574
Angles		
$\angle\text{Si1O1Al}$	131.6	132.4
$\angle\text{Si2O2Al}$	130.0	131.5
$\angle\text{Si3O3Al}$	135.3	134.9
$\angle\text{Si4O4Al}$	151.8	143.8

^a Distances are in angstroms and angles are in degrees.

replicate the real reaction phenomena. The second cluster was modeled by the two-layered ONIOM model. During the optimization, only the 5T regions $[(\text{=SiO})_3\text{Al}(\text{OH})\text{Si=}]$ with the adsorbate molecules are allowed to relax since it has been pointed out that full relaxation of zeolite clusters can lead to structures that deviate largely from the experimental zeolite geometries.³⁰ This model has also been validated in our previous studies^{31–32} and also in this study to give reasonable adsorption energies which compared well with the experimental measured values. The ONIOM scheme has been implemented on the extended 46T cluster model to represent the zeolite pore cavity and zeolite framework, which includes the 10-membered ring channel containing the active region (represented as balls and sticks in Figure 1), as in the 5T cluster. The consequence of this is that the results obtained are anticipated to clarify the effect of the zeolite framework.

All the calculations were performed by the Gaussian 03 program.³³ The adsorbate molecules and 5T cluster of the first model, as well as the 5T region of the ONIOM model, were treated by the B3LYP^{34–36} density functional theory at 6-31G(d,p), while the rest of the framework is treated with the universal force field (UFF).³⁷

3. Results and Discussion

3.1. The Zeolite Models and Adsorption Complexes. The 5T and 46T clusters are shown in Figure 1 while their geometric parameters are tabulated in Table 1. To observe the catalytic framework effect on the reaction over the active site, the atoms in the 5T region in both clusters have been optimized with the exception of the atoms in the extended framework of the ONIOM model, which were fixed. Comparison of the 5T quantum cluster and the 46T ONIOM model reveals little difference in the geometric parameters. As the extended framework has only a small effect on the active site geometry by decreasing the Brønsted acid angle (Al–O1–Si1) by about 1° and slightly lengthening the O1–H1 bond distance, the indication is that the active site in the 46T ONIOM model might be more acidic than that in the 5T quantum cluster, which, in turn, leads to the prediction that the adsorption energy of adsorbates on the ONIOM model should also be higher.

The adsorption complexes of the propene oxide, propanal and propanone, which are the reactant and products for the isomerization of propene oxide, on the Brønsted acid site of the ZSM-5 zeolite in the quantum cluster and ONIOM model are depicted in Figure 2. These adsorbates interact on the acidic proton of

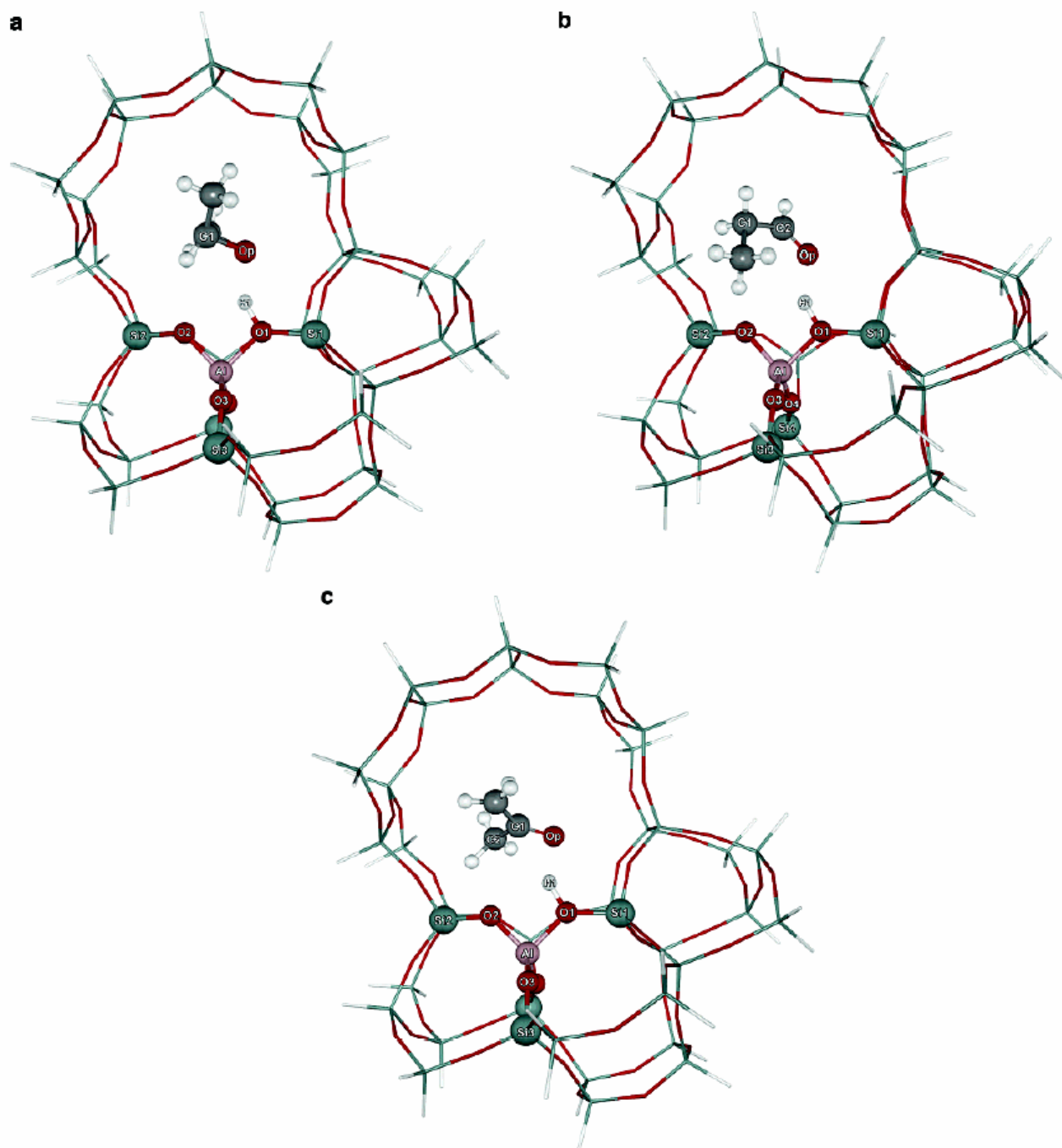


Figure 2. Presentation of models of ZSM-5 and its interaction with adsorbates: ONIOM2 layer models of 46T cluster interacts with (a) propene oxide, (b) propanal, and (c) propanone.

zeolite via hydrogen bonding, and the geometric structures of all adsorption complexes are slightly deviated from those of isolated structures (Table 2).

In the propene oxide adsorption complex (Figure 2a), the oxygen atom of propene oxide interacts with the acidic proton via hydrogen bonding with the Op–H1 distance of 1.540 Å (cf. Table 2). The hydrogen bonding interaction lengthens the Brønsted acid O1–H1 bond distance by 0.054 Å. Although the epoxide ring is asymmetric, the epoxide ring center aligns above the acidic site with almost equal distances of C1–O1 and C2–O1 and C1–O2 and C2–O2. Because of the decrease of the electron density on Op via the electron transfer from the Op to the H1 atom, the C1–Op and C2–Op bonds are elongated by

0.026 and 0.015 Å, respectively. The greater increase in the length of the C1–Op bond leads to the prediction that it would be broken more easily than the shorter C2–Op bond. The adsorption energy is evaluated to be –16.8 and –30.8 kcal/mol for the 5T quantum cluster and ONIOM calculations, respectively.

The propanal and propanone also adsorb on the acidic proton of zeolite via hydrogen bonding (see Figure 2b and 2c). Since the carbonyl C=Op bonds are strong double bonds, they are not changed significantly during the adsorption on the active site of zeolite. The C=Op bond of the propanone adsorption complex alters slightly from isolated propanone by 0.017 Å, and that of the propanal is changed by only 0.008 Å (cf. Table