

Project Code : MRG4980090

Project Title : The Study of Bi-functional Properties of Metal/H-Zeolite catalysts

Investigator : Piti Treesukol
 Chemistry Department, Faculty of Liberal Arts and Science,
 Kasetsart University, Kamphaeng Saen Campus

E-mail Address : faaspptt@ku.ac.th

Project Period : December, 2007 – November, 2009

Abstract

H-ZSM-5 supported transition metals have been classified as bifunctional catalysts for many petrochemical reactions. The adsorption of noble metal atoms in group VIIIB and group IB on H-ZSM-5 zeolite have been investigated by the density functional theory with B3LYP functional to understand the metal/support interaction. Three different cluster-size models, namely Z-5T, Z-10T and Z-12T clusters, provided the same structures and partial charges of the active site of H-ZSM-5 and Metal/H-ZSM-5. Modes of the metal-zeolite interaction and their strength depended on electron configuration of the metal atom, the presence of the Brønsted acid site and the employed zeolite cluster. Metal atoms in group VIIIB, except Pd, interacted with the Brønsted acid site of zeolite through bonding with a framework-oxygen and a Brønsted proton while metal atoms with full d-shell ground state interacted with the zeolite framework through Coulombic interaction and small electron transfer. Large zeolite clusters favored the binding between a metal atom and the Brønsted proton. The extended framework around the Brønsted acid site strengthened the binding between a metal atom and a framework-oxygen atom while the confinement effect including in HZ-10T cluster decreased the metal-zeolite binding energy. The single point calculation with M06 and M06-2X functionals on the B3LYP-optimized structure provided the same trends of the binding energy, partial charges and NAO electron configuration of the metal and the Brønsted proton. The difference between cluster effects on the binding energy determined by the B3LYP functional and by the hybrid meta functionals (M06 and M06-2X) originates from the middle-range Van der Waals interaction that was neglected in B3LYP functional.

Keyword : Metal-support interaction, ZSM-5 zeolite, Transition Metal, DFT

รหัสโครงการ MRG4980090
 ชื่อโครงการ การศึกษาสมบัติ Bi-Functional ของตัวเร่งปฏิกิริยา Metal/H-Zeolite
 ชื่อนักวิจัย นายปิติ ตรีสุกุล
 โครงการจัดตั้งสายวิชาเคมี คณะศิลปศาสตร์และวิทยาศาสตร์
 ม.เกษตรศาสตร์ วิทยาเขตกำแพงแสน

E-mail Address : faasptt@ku.ac.th

ระยะเวลาโครงการ ธันวาคม 2549 ถึง พฤศจิกายน 2552

บทคัดย่อ

โลหะทรานซิชันบนตัวยัดเกาะซีโอไลต์ H-ZSM-5 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาประเภท bifunctional ที่ใช้ในปฏิกิริยาต่าง ๆ ทางปิโตรเคมี งานวิจัยนี้ได้ศึกษาการดูดซับของอะตอมโลหะในหมู่ VIII B และ IB บนซีโอไลต์ H-ZSM-5 ด้วยทฤษฎี density functional/B3LYP เพื่ออธิบายอัตราการเกิดปฏิกิริยาระหว่างอะตอมโลหะ กับตัวยัดเกาะ แบบจำลองทั้ง 3 แบบที่ใช้ในการศึกษาได้แก่ Z-5T Z-10T และ Z-12T ต่างให้โครงสร้างและประจุพาร์เซิลของอะตอมโลหะและของตำแหน่งดูดซับบน H-ZSM-5 ที่เหมือนกัน รูปแบบการเกิดอันตรกิริยาและความแรงของอันตรกิริยาระหว่างโลหะและซีโอไลต์ขึ้นกับโครงสร้างแบบอิเล็กทรอนิกส์ของอะตอมโลหะ สมบัติของ Brønsted acid site และแบบจำลองซีโอไลต์ที่ใช้โลหะในหมู่ VIII B จะเกิดอันตรกิริยากับ Brønsted acid โดยการสร้างพันธะกับอะตอมออกซิเจนและโปรตอนของซีโอไลต์ ในขณะที่อะตอมที่มีสถานะพื้นเป็นแบบ full d-shell ซึ่งได้แก่แพลลาเดียมและโลหะในหมู่ IB จะเกิดอันตรกิริยาแบบคูลอมบ์กับโครงสร้างซีโอไลต์ แบบจำลองที่มีขนาดใหญ่จะสนับสนุนการยึดเหนี่ยวระหว่างอะตอมโลหะและโปรตอน ในขณะที่โครงสร้างรอบ Brønsted acid site ช่วยส่งเสริมการยึดเหนี่ยวระหว่างอะตอมโลหะและออกซิเจน ผลจากโครงสร้างของแบบจำลอง HZ-10T ที่มีลักษณะเป็นวงล้อมรอบอะตอมโลหะจะทำให้พลังงานยึดเหนี่ยวระหว่างอะตอมโลหะและซีโอไลต์ลดลง เมื่อทำคำนวณแบบ single point โดยใช้ M06 functional และ M06-2X functional กับโครงสร้างที่ได้จากคำนวณด้วย B3LYP functional พบว่าทั้งสามวิธีต่างทำนายแนวโน้มของพลังงานยึดเหนี่ยว ประจุ และโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ของโลหะและโปรตอนในทิศทางเดียวกัน ความแตกต่างของผลกระทบจากแบบจำลองที่ใช้ที่มีต่อพลังงานยึดเหนี่ยวที่คำนวณโดย B3LYP และ Hybrid meta functional เป็นผลจากอันตรกิริยา Van der Waals ซึ่งไม่สามารถอธิบายได้อย่างถูกต้องเมื่อใช้ B3LYP functional

คำหลัก : Metal-support interaction, ZSM-5 zeolite, Transition Metal, Density Functional Theory