

รหัสโครงการ: RSA/01/2541

ชื่อโครงการ: Structure, Sorption and Reaction Dynamics in Catalytic Systems

ชื่อนักวิจัย: จำรัส ลิ้มตระกูล

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

ระยะเวลาโครงการ: 3 ปี

วัตถุประสงค์

เพื่อที่จะพัฒนาระเบียบวิธีการศึกษาตำแหน่งของการเกิดปฏิกิริยา การดูดซับ และการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโครงสร้างในระดับนาโน

ระเบียบวิธีการศึกษาวิจัย

เนื่องจากการสร้างแบบจำลองปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นเรื่องที่ท้าทายในเชิงทฤษฎี ดังนั้นเราจึงมุ่งเน้นที่จะทำการออกแบบโครงสร้าง การดูดซับ และทำการศึกษาการเกิดปฏิกิริยาในระบบที่มีตัวเร่งโดยใช้ระเบียบวิธี Electronic structure cluster และ Electronic embedded cluster สำหรับระเบียบวิธี Electronic embedded cluster นี้คือการฝัง Reactive cluster ลงในสนามศักย์ที่เกิดจากโครงสร้างทั้งหมดของซีโอไลต์ (lattice framework) ซึ่งจะเป็นการเพิ่มความถูกต้องให้กับแบบจำลองและสามารถนำไปใช้ในการทำนายกลไกของการเกิดปฏิกิริยาได้อย่างมีประสิทธิภาพ

ผลการทดลอง

การออกแบบจำลองโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 ทำได้โดยการจำลองจากโครงสร้างจริงของ ZSM-5 และทำการแทนที่ Si ที่ตำแหน่ง T12 ด้วย Al เพื่อที่จะทำให้เกิด Lewis base ซึ่งเป็น active site แล้วทำการดูลประจุลบที่เกิดจาก $[AlO_4]^-$ ด้วย $Cu(I)$, $Ag(I)$, $Li(I)$ หรือ H^+

ในการศึกษานี้เลือกใช้แบบจำลอง Cluster ทั้งหมด 4 ชนิดที่มีขนาดตั้งแต่ 3T ถึง 10T เมื่อ T คือ tetrahedral ของ Si หรือ Al (SiO_4 หรือ AlO_4^-) ที่ตัดมาจากโครงสร้างของ ZSM-5

การนำ Quantum cluster ฝังลงในสนามศักย์ของ point charges ซึ่งสร้างจากเทคนิควิธี SCREEP นั้นก็เพื่อเพิ่มความถูกต้องให้กับแบบจำลอง โดยเทคนิคนี้เป็นการรวมเอาผลจากสิ่งแวดล้อมในโครงสร้างจริงของซีโอไลต์ที่ได้ตัดทิ้งไปเข้ามาด้วย

สรุปและวิจารณ์ผล

การออกแบบตัวเร่งปฏิกิริยาในระดับนาโนถือว่าเป็นหัวข้อการวิจัยทางเคมีที่น่าสนใจ และเป็นที่ทราบกันดีว่าซีโอไลต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่สำคัญในอุตสาหกรรมเคมี คุณสมบัติทางกายภาพและทางเคมีที่สำคัญของตัวเร่งเหล่านี้ขึ้นอยู่กับโครงสร้างของ framework ที่ล้อมรอบโลหะ ตัวเร่งเหล่านี้สามารถปรับปรุงด้วยวิธีการที่เหมาะสมเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์หรือโมเลกุลเป้าหมายสูงสุด ทั้งนี้เราได้ทำการศึกษาปัญหาที่น่าสนใจของระบบตัวเร่งปฏิกิริยาในระดับนาโนหลายหัวข้อ เช่น การดูดซับ ตำแหน่งของโปรตอน และปฏิกิริยาของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน

คำหลัก: zeolite, embedded cluster, adsorption, catalysts.

Project Code: RSA/01/2541
Project Title: Structure, Sorption and Reaction dynamics in Catalytic Systems
Investigator: Jumras Limtrakul
E-mail Address: fscijrl@ku.ac.th
Project Period: 3 years

Objectives

Our aim is to develop strategies for investigating reactive center, adsorption, and reaction dynamics in nanostructured catalysts.

Research Methodologies

Modeling reactivity of catalysts has been a theoretical challenge. Our focus has been to design structure, sorption and reaction dynamics in catalytic systems using Electronic Structure Cluster and Electronic Embedded Cluster methods. In this new electronic embedded cluster methodology, the active site is modeled as a reactive cluster embedded in a long-range electrostatic effect of the zeolitic crystal. This allows the active site to be carried out at an accurate level of electronic structure theory while the influences of zeolite crystal are effectively included. Combining this with the conventional cluster method will provide us a powerful tool to predict reaction mechanisms in catalysts.

Results and Discussion

The ZSM-5 structure was taken from the silicious ZSM-5 crystal. To represent the Lewis basic active site, the silicon atom of the T12 site was substituted by an aluminum atom. An Cu(I), Ag(I), Li(I) and H⁺ ion were added to counterbalance the negative charge of [AlO₄]⁻.

Four clusters ranging from 3T to 10T, where T is Si- or Al tetrahedral (SiO₄ or AlO₄⁻), were cut from the ZSM-5 lattice. Due to the partial covalent nature of zeolite, the boundary Si atoms of each cluster were saturated by capped hydrogen atoms located along the broken Si-O bonds in ZSM-5 lattice with an Si-H bond distance of 1.47 Å. The boundary SiH₃ groups were held fixed in all geometry optimizations.

To incorporate the environmental effects of the remaining zeolite framework, the QM clusters are embedded in a potential field of point charges. The SCREEP method was used to construct these point charges. To account for the electrostatic potential from the capped hydrogen atoms and to minimize their interactions with the external point charges, we removed the first shell of external charges closest to the QM cluster and adjusted the charge's values of the next shell to reproduce the correct classical Madelung potential calculated from the Ewald-sum method in the active site region.

Nonlocal hybrid density functional theory, particularly the B3LYP functional, was used in this study due to its consistency and reliability in zeolite systems.

Conclusion

Rational catalyst design, notably nanostructured materials, represents one of the most rewarding challenges in chemical research. Zeolites have been used as catalysts in many industrial processes, in addition to many other uses due to their nanostructured framework. They play a significant role in chemicals and fuels production. Their physicochemical properties are based on the ability of the open framework structures to enclose metals [Fe, Cu, Ag, Pt, etc.], charged and neutral species as well as nanocluster with in cavities. These nonstructural catalysts can be tailored or tuned to maximize the product of target molecules by employing state-of-the-art techniques. Several interesting problems, namely adsorption, proton sitting, and reactions of hydrocarbon in nanostructured catalysts been investigated.

Keyword: zeolite, embedded cluster, adsorption, catalysis.

รหัสโครงการ: RSA/01/2541

ชื่อโครงการ: Structure, Sorption and Reaction dynamics in Catalytic Systems

ชื่อนักวิจัย: จำรัส ลิ้มตระกูล

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

ระยะเวลาโครงการ: 3 ปี

วัตถุประสงค์

เพื่อที่จะพัฒนาระเบียบวิธีการศึกษาดำเนินงานของการเกิดปฏิกิริยา การดูดซับ และการเกิดปฏิกิริยาในตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโครงสร้างในระดับนาโน

ระเบียบวิธีการศึกษาวิจัย

เนื่องจากการสร้างแบบจำลองปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นเรื่องที่ท้าทายในเชิงทฤษฎี ดังนั้นเราจึงมุ่งเน้นที่จะทำการออกแบบโครงสร้าง การดูดซับ และทำการศึกษาก่อเกิดปฏิกิริยาในระบบที่มีตัวเร่งโดยใช้ระเบียบวิธี Electronic structure cluster และ Electronic embedded cluster สำหรับระเบียบวิธี Electronic embedded cluster นี้คือการฝัง Reactive cluster ลงในสนามศักย์ที่เกิดจากโครงสร้างทั้งหมดของซีโอไลต์ (lattice framework) ซึ่งจะเป็นการเพิ่มความถูกต้องให้กับแบบจำลองในทฤษฎีและสามารถนำไปใช้ในการทำนายกลไกของการเกิดปฏิกิริยาได้อย่างมีประสิทธิภาพ

ผลการทดลอง

การออกแบบจำลองโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 ทำได้โดยการจำลองจากโครงสร้างจริงของ ZSM-5 และทำการแทนที่ Si ที่ตำแหน่ง T12 ด้วย Al เพื่อที่จะทำให้เกิด Lewis base ซึ่งเป็น active site แล้วทำการดูละดับประจุที่เกิดจาก $[AlO_4]^-$ ด้วย Cu(I), Ag(I), Li(I) หรือ H^+

ในการศึกษานี้เลือกใช้แบบจำลอง Cluster ทั้งหมด 4 ชนิดที่มีขนาดตั้งแต่ 3T ถึง 10T เมื่อ T คือ tetrahedral ของ Si หรือ Al (SiO_4 หรือ AlO_4) ที่ตัดมาจากโครงสร้างของ ZSM-5

การนำ Quantum cluster ฝังลงในสนามศักย์ของ point charges ซึ่งสร้างจากเทคนิควิธี SCREEP นั้นก็เพื่อเพิ่มความถูกต้องให้กับแบบจำลอง โดยเทคนิคนี้เป็นการรวมเอาผลจากสิ่งแวดล้อมในโครงสร้างจริงของซีโอไลต์ที่ได้ตัดทิ้งไปเข้ามาด้วย

สรุปและวิจารณ์ผล

การออกแบบตัวเร่งปฏิกิริยาในระดับนาโนถือว่าเป็นหัวข้อการวิจัยทางเคมีที่น่าสนใจ และเป็นที่ทราบกันดีว่าซีโอไลต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่สำคัญในอุตสาหกรรมเคมี คุณสมบัติทางกายภาพและทางเคมีที่สำคัญของตัวเร่งเหล่านี้ขึ้นอยู่กับโครงสร้างของ framework ที่ล้อมรอบโลหะ ตัวเร่งเหล่านี้สามารถปรับปรุงด้วยวิธีการที่เหมาะสมเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์หรือโมเลกุลเป้าหมายสูงสุด ทั้งนี้เราได้ทำการศึกษาปัญหาที่น่าสนใจของระบบตัวเร่งปฏิกิริยาในระดับนาโนหลายหัวข้อ เช่น การดูดซับ ตำแหน่งของโปรตอน และปฏิกิริยาของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน

คำหลัก: zeolite, embedded cluster, adsorption, catalysts.