

บทคัดย่อ

รหัสโครงการ : TRG5180010

ชื่อโครงการ: การศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดทีฟดีไฮโดรจีเนชันเพื่อเปลี่ยนสารประกอบอีเทนเป็นเอทิลีนบนตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ Fe-Modenite, Fe-Faujasite และ Fe-ZSM-5

ชื่อนักวิจัย : นางสาวสุภาวดี นาเมืองรักษ์

สถาบัน : ศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย

Email address: supawadee@nanotec.or.th

ระยะเวลาโครงการ : 2 ปี

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาวงจรการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดทีฟดีไฮโดรจีเนชัน ของ เอทิลเบนซีน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา เหล็กบนตัวรองรับซีโอไลต์ ชนิด ZSM-5 โดยใช้ระเบียบวิธี ONIOM(M06/6-31G**:UFF) จากการศึกษาพบว่า วงจรที่สมบูรณ์ของปฏิกิริยานี้ประกอบได้ด้วย 3 ปฏิกิริยาพื้นฐาน ได้แก่ (i) ปฏิกิริยาการสลายตัวของแก๊สไนตรัสออกไซด์ (ii) ปฏิกิริยาออกซิเดทีฟ ดีไฮโดรจีเนชัน ของเอทิลเบนซีน และ (iii) ปฏิกิริยาการสลายตัวด้วยน้ำเพื่อสร้างบริเวณเร่งปฏิกิริยากลับคืน พลังงานกระตุ้นสำหรับขั้นตอนอัตราของทั้งสามปฏิกิริยาพื้นฐาน มีค่าเท่ากับ 47.72, 21.19 และ 37.67 กิโลแคลอรี ต่อโมล สำหรับ ปฏิกิริยา (i), (ii), และ (iii) ตามลำดับ ข้อมูลนี้ชี้ให้เห็นว่า ปฏิกิริยาการสลายตัวของแก๊สไนตรัสออกไซด์เป็นตัวควบคุมปฏิกิริยาทั้งหมดในวงจร เนื่องจากมีพลังงานกระตุ้นสูงที่สุด หรือเกิดได้ยากที่สุด สำหรับปฏิกิริยา (ii) เราพบว่ากลไกการเร่งปฏิกิริยาเป็นแบบลำดับขั้นตอน ซึ่งประกอบด้วย 2 กลไก ที่แตกต่างกัน เรียกว่า กลไกแบบ A และ B การแตกพันธะ C-H แรก ของสารตั้งต้นเอทิลเบนซีนในแต่ละกลไก เป็นขั้นตอนอัตราทำให้เกิดปฏิกิริยา ซึ่งให้ค่า 21.19 กิโลแคลอรี ต่อโมล สำหรับกลไกแบบ A โดยมีค่าสูงกว่ากลไกแบบ B (13.89 กิโลแคลอรีต่อโมล) ส่วนค่าคงที่อัตราเร่งปฏิกิริยาที่คำนวณจากพลังงานงานก่อกัมมันต์ที่รวมผลของ ZPE มีค่าเท่ากับ 9.44×10^{11} และ 4.63×10^{12} ต่อวินาที ที่อุณหภูมิ 273.15 เคลวิน สำหรับกลไกแบบ A และ B ตามลำดับ นอกจากนี้เราได้ทำนายไว้ว่า การผลิตสไตรีนจากเอทิลเบนซีนด้วยปฏิกิริยาดีไฮโดรจีเนชัน กลไกการเร่งปฏิกิริยาจะเป็นแบบลำดับขั้นตอนโดยที่พันธะ เซคันดารี C-H จะแตกก่อน ตามด้วยพันธะ ไพรมารี C-H ตามลำดับ

คำหลัก : ปฏิริยาออกซิเดทีฟ ดีไฮโดรจีเนชัน, ปฏิริยาการสลายตัวของแก๊สไนตรัสออกไซด์, Fe-ZSM-5, เอทิลเบนซีน, M06

Abstract

Project code: TRG5180010

Project Title: Oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene over Fe-ZSM-5, Fe-faujasite, and Fe-MOR zeolites.

Investigator: Supawadee Namuangruk

Email: supawadee@nanotec.or.th

Project Period: 2 years

The catalytic reaction cycle for the oxidative dehydrogenation of ethylbenzene (EB) over Fe-ZSM-5 have been investigated by the ONIOM(M06/6-31G**:UFF) method. The complete reaction cycle consists of three sub-reactions: (i) nitrous oxide decomposition, (ii) oxidative dehydrogenation of EB, and (iii) dehydration for active site regeneration. The calculated energy barriers of the rate-limiting steps for the reactions (i), (ii) and (iii) are 47.72, 21.19, and 35.67 kcal/mol indicating that the nitrous oxide decomposition is the controlling reaction for the entire reaction cycle. For the reaction (ii), we proposed newly two consecutive reaction pathways, A and B. The first C-H bond cleavage of EB for each pathway is found to be the rate-limiting step where the calculated activation barrier is 21.19 kcal/mol for Pathway A which is higher than that for Pathway B (13.89 kcal/mol). The reaction rate constants calculated from the ZPE corrected activation barriers of the rate-limiting steps are 9.44×10^{11} and $4.63 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ at 273.15 K for Pathways A and B, respectively. We predicted that styrene formation from oxidative dehydrogenation of EB occurs via a consecutive reaction starting from breaking of secondary C-H bond followed by primary C-H bond, respectively.

Keywords: oxidative dehydrogenation, nitrous oxide decomposition, Fe-ZSM-5, ethylbenzene, M06