

บทคัดย่อ

กระบวนการเร่งปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันของสารอัลคีนเพื่อผลิตสารอีพอกไซด์ อาทิเช่น เอทิลีนออกไซด์และโพรพิลีนออกไซด์ เป็นกระบวนการที่ได้รับความสนใจและมีสำคัญอย่างมากในอุตสาหกรรมปิโตรเคมี งานวิจัยนี้ศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาเอทิลีนอีพอกซิเดชันโดยมีไนตรัสออกไซด์เป็นสารออกซิแดนท์ โดยใช้ระเบียบวิธี M06-L จากการศึกษาพบว่ากลไกเริ่มจากการแตกของโมเลกุลไนตรัสออกไซด์ โดยใช้พลังงานกระตุ้นเท่ากับ 23.7 kcal/mol จากนั้นโมเลกุลของเอทิลีนจะเข้ามาเกิดอัตรกิริยากับออกซิเจนของ Fe-O เกิดเป็นสารมัธยันต์เอทิลีนออกซิ พลังงานกระตุ้นของขั้นตอนนี้เท่ากับ 2.2 kcal/mol จากนั้นสารมัธยันต์เอทิลีนออกซิสามารถเปลี่ยนเป็นอะซิทัลดีไฮด์โดยใช้พลังงานกระตุ้นเท่ากับ 14.3 kcal/mol และสามารถเปลี่ยนเป็นเอทิลีนออกไซด์ โดยใช้พลังงานกระตุ้นเท่ากับ 5.1 kcal/mol นอกจากนี้ยังพบว่าค่าคงที่ของอัตราการการเกิดเอทิลีนออกไซด์มีค่ามากกว่าอัตราการเกิดอะซิทัลดีไฮด์ 2-4 เท่า จากผลการคำนวณแสดงให้เห็นว่าการเกิดเอทิลีนออกไซด์จึงเป็นไปได้ทางจลศาสตร์มากกว่าการเกิดอัลดีไฮด์ นอกจากนี้จากการศึกษาการเกิดโพรพิลีนออกไซด์โดยมี O_2 เป็นสารออกซิแดนท์ พบว่าการเกิดโพรพิลีนออกไซด์มีพลังงานกระตุ้นต่ำกว่าการเกิดโพรพานอล และอะซิโตน 2-4 เท่า และยังมีพลังงานกระตุ้นต่ำกว่าการแตกพันธะ C-H ของหมู่เมทิล ดังนั้นจึงสรุปได้ว่า Fe-BTC จึงให้การเลือกเกิดโพรพิลีนออกไซด์ที่ดี

Abstract

The catalytic epoxidation of alkenes to produce epoxides such as ethylene oxide (EO) and propylene oxide (PO) has received considerable attention due to their importance in the petrochemical industry. Herein, density functional calculations with the M06-L functional have been used for investigating the reaction mechanisms of ethylene epoxidation with nitrous oxide (N_2O) over Fe-BTC. The reaction is initiated by with the decomposition of N_2O to generate the active O on Fe site of Fe-BTC and N_2 . The barrier for this step is 23.7 kcal/mol. The ethylene molecule then reacts with the Fe-O site via the C-O bond formation leading to form ethyleneoxy intermediate. The activation barrier of this step is 2.2 kcal/mol. Consequently, the intermediate can be transformed either to the undesired acetaldehyde via 1,2-hydride shift or to the desired ethylene oxide by the formation of a C-O bond to close the ring in the

intermediate. The activation barrier for the acetaldehyde formation is 14.3 kcal/mol, while the formation of ethylene oxide requires somewhat smaller activation barriers of 5.1 kcal/mol. This difference is also reflected in the reaction rate constants for formation of ethylene oxide being 2-4 orders of magnitude larger than the ones for acetaldehyde formation. The results indicate that Fe-BTC might indeed be a good selective catalyst for ethylene epoxidation by molecular N_2O . Moreover, the results of the aerobic propene epoxidation also show that the formation of propene oxide is favored over the carbonylic products mainly due to the activation barriers being 2-4 times smaller for both reaction cycles. The epoxidation activation energies are also smaller than the barrier obtained for the formation of a pi-allyl radical. Therefore, a high catalytic selectivity of the Fe-BTC catalysts with respect to the propene oxide formation can be expected.