

บทความทางวิชาการ
Review Article

กระบวนการเปลี่ยนเมทานอลเป็นโอเลฟิน: ทิศนะทางทฤษฎีต่อกลไกและ
การเร่งปฏิกิริยา

**Methanol to Olefin Process: Theoretical Aspects on Mechanism
and Catalysis**

ชาญ อินทร์เต็ม*

ภาควิชาเคมีและศูนย์ความเป็นเลิศด้านนวัตกรรมทางเคมี (PERCH-CIC)
คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี อ.วารินชำราบ จ.อุบลราชธานี 34190

Chan Inntam*

*Department of Chemistry and Center of Excellence for Innovation in Chemistry (PERCH-CIC),
Faculty of Science, Ubon Ratchathani University, Warinchamrap, Ubon Ratchathani, 34190*

Received: 05/01/2011; Accepted: 30/05/2011

บทคัดย่อ

บทความนี้สรุปการศึกษาทางทฤษฎีของกระบวนการเปลี่ยนเมทานอลเป็น โอเลฟิน ที่มีซีโอไลต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาดัวยาระเบียบวิธีการคำนวณทางกลศาสตร์ควอนตัมร่วมกับการใช้แบบจำลองควอนตัมและแบบจำลองออนเนียม โดยพิจารณาตัวแปรทางพลังงานและตัวแปรทางจลนพลศาสตร์ของแต่ละปฏิกิริยาย่อยที่เกี่ยวข้องเพื่ออธิบายกลไกในการเกิดปฏิกิริยาของกระบวนการเปลี่ยนเมทานอลเป็น โอเลฟิน นอกจากนี้ยังพิจารณาถึงอุปสรรคและปัจจัยต่างๆที่มีผลต่อการเกิดโอเลฟิน สุดท้ายได้สรุปถึงการมีส่วนร่วมและทิศนะของการศึกษาทางทฤษฎีที่มีต่อการพัฒนากระบวนการเกิดโอเลฟินจากเมทานอลโดยตรง

คำสำคัญ: กระบวนการเปลี่ยนเมทานอลเป็น โอเลฟิน, ซีโอไลต์, ไดมethyl อีเทอร์, ไตรเมทิล ออกโซเนียม, ระเบียบวิธีแบบออนเนียม

* Corresponding author. Email address: inntam@gmail.com

Abstract

A theoretical study on the methanol-to-olefin (MTO) process over an acidic zeolite using the quantum mechanics calculation combined with the quantum cluster and ONIOM cluster has been discussed. To investigate the direct mechanisms for producing olefin from methanol, the energetic and kinetic properties of the individual reactions are taken into account. Also, the hindrances and factors which affect on the methanol-to-olefin process have been considered. Finally, detailed overviews of the theoretical contributions and perspectives on the improvement of direct mechanism are mentioned.

Keywords: Methanol-to-olefin (MTO), Zeolite, Dimethyl ether (DME), Trimethyl Oxonium (TMO), ONIOM method.

1. บทนำ

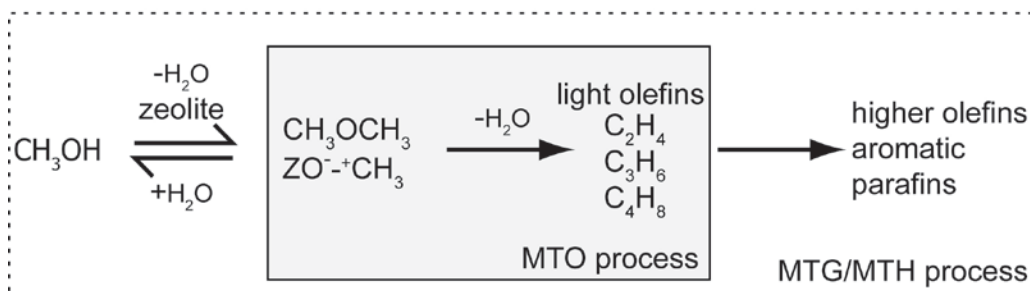
โอลิฟินเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนไม่อิ่มตัวที่มีพันธะคู่ภายในโครงสร้างอย่างน้อย 1 พันธะมีความสำคัญอย่างมากในอุตสาหกรรมปิโตรเคมีโดยเฉพาะโอลิฟินที่มีน้ำหนักเบา ซึ่งโอลิฟินส่วนใหญ่ได้มาจากกระบวนการกลั่นน้ำมันดิบ ในปัจจุบันความต้องการสารเคมีชนิดต่างๆที่เกิดจากน้ำมันดิบนั้นเพิ่มสูงขึ้นอย่างรวดเร็วจึงมีการพัฒนาเทคโนโลยีใหม่ๆเพื่อใช้สังเคราะห์โอลิฟินจากแหล่งธรรมชาติชนิดอื่น หนึ่งในกระบวนการที่ได้รับความสนใจและเริ่มใช้ในระดับอุตสาหกรรมแล้วก็คือกระบวนการเปลี่ยนเมทานอลเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอน (methanol-to-hydrocarbon, MTH) โดยมีซีโอไลต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา [1–7] ซึ่งเมทานอลที่ใช้เป็นสารตั้งต้นในกระบวนการดังกล่าว นั้นราคาถูกและหาได้ง่าย เช่น แก๊สสังเคราะห์ (synthesis gas) การรวมตัวของแก๊สธรรมชาติกับไอน้ำ (steam reforming of natural gas) หรือจากการแปรสภาพของชีวมวลหรือของเสียต่างๆ ถึงแม้ว่าเมทานอลที่ได้จากแหล่งธรรมชาตินั้นจะสามารถนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงได้โดยตรงแต่

ผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากกระบวนการเปลี่ยนเมทานอลซึ่งเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนหรือโอลิฟินชนิดต่างๆนั้นสามารถนำไปใช้ประโยชน์ในกระบวนการทางปิโตรเคมีต่างๆเพื่อสังเคราะห์สารหรือพลังงานชนิดอื่นได้อีกด้วย

กระบวนการสังเคราะห์สารประกอบไฮโดรคาร์บอนจากเมทานอลนั้นสรุปได้ดังรูปที่ 1 ซึ่งกระบวนการดังกล่าวประกอบไปด้วยขั้นตอนย่อยหลายขั้นตอน ขั้นตอนหนึ่งที่มีความสำคัญและเป็นที่น่าสนใจของนักวิทยาศาสตร์สาขาต่างๆก็คือกระบวนการเปลี่ยนเมทานอลเป็นโอลิฟิน (methanol-to-olefins, MTO) ซึ่งเกี่ยวข้องกับโครงสร้างพันธะใหม่ระหว่างคาร์บอน-คาร์บอน (C-C bond coupling) ซึ่งขั้นตอนนี้มีพลังงานกระตุ้นที่ค่อนข้างสูงดังนั้นเพื่อให้ปฏิกิริยาเกิดได้อย่างมีประสิทธิภาพจึงต้องใช้ซีโอไลต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาตัวอย่างซีโอไลต์ที่ใช้ เช่น เฟาจาไซต์ (FAU) ซาบาไซต์ (CHA) คลินอฟทิลโอไลต์ (HEU) เป็นต้น โดยได้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประเภทโอลิฟินที่มีน้ำหนักเบา เช่น เอทิลีน (C_2H_4) โพรพีน (C_3H_6) บิวทีน (C_4H_8) ซึ่งสามารถเกิดต่อเป็นโมเลกุล

โอเลฟินที่ใหญ่ขึ้นหรือเกิดเป็นน้ำมันเชื้อเพลิง (methanol-to-gasoline, MTG) ที่มีค่าออกเทนสูง กระบวนการเปลี่ยนเมทานอลเป็นโอเลฟินโดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรดโดยเฉพาะซีโอไลท่นั้นได้รับความสนใจจากนักวิจัยมากกว่า 30 ปี [8,9] โดยซีโอไลทเป็นสารกลุ่มอะลูมิโนซิลิเกตที่มีรูพรุนขนาดเล็กภายในโครงสร้างซึ่งมีอะตอมของซิลิกอนและออกซิเจนสร้างพันธะและเชื่อมต่อกันเป็นหน่วยของทรงสี่หน้าหลายๆหน่วยต่อเนื่องกันทำให้เกิดเป็นรูพรุนขนาดเล็กขึ้นซึ่งเป็นโครงสร้างพื้นฐานที่สำคัญของซีโอไลท นอกจากนี้จะมีอะตอมของอะลูมิเนียมเจืออยู่ภายในโครงสร้างโดยจะแทนที่ตำแหน่งของอะตอมซิลิกอนบางตำแหน่งซึ่งอะลูมิเนียมที่ตำแหน่งดังกล่าวจะทำให้ซีโอไลทมีสมบัติเป็นกรดและเป็นตัวเร่งที่มีประสิทธิภาพสูง นอกจากนี้ยังมีอะตอมของโลหะหรือแคตไอออนอื่นๆอยู่ภายในโครงสร้างที่เป็นรูพรุนขนาดเล็กดังกล่าวด้วย เช่น โซเดียม โพแทสเซียม แคลเซียม ไฮโดรเจน เป็นต้น โดยซีโอไลทชนิดต่างๆจะมีความแตกต่างกันในองค์ประกอบโครงสร้างหลัก ขนาด

และรูปร่างของรูพรุน ซึ่งทำให้ซีโอไลทชนิดต่างๆมีสมบัติและการประยุกต์ใช้รวมถึงความจำเพาะต่อปฏิกิริยาเคมีแตกต่างกันด้วย จากขั้นตอนย่อยต่างๆของกระบวนการเปลี่ยนเมทานอลเป็นโอเลฟินนั้นนักวิจัยให้ความสนใจเป็นพิเศษกับการศึกษาขั้นตอนย่อยที่มีความซับซ้อนและสำคัญมากที่สุดคือขั้นตอนการสร้างพันธะระหว่างอะตอมคาร์บอนของสารประกอบกลุ่มคาร์บอนเดี่ยวเกิดเป็นสารประกอบกลุ่มคาร์บอนอะตอมคู่ซึ่งสามารถเกิดปฏิกิริยาต่อไปเป็นโอเลฟินได้ โดยที่ผ่านมามีรายงานกลไกที่เป็นไปได้ทั้งจากการทดลองและจากการศึกษาทางทฤษฎีมากกว่า 20 กลไก [10–16] แต่กลไกที่เป็นไปได้และได้รับการยอมรับรวมทั้งมีการศึกษาอย่างกว้างขวางก็คือการเกิดโอเลฟินขนาดเล็กโดยตรงจากเมทานอล ไดเมทิลอีเทอร์และสารอนุพันธ์ของคาร์บอนเดี่ยว (C₁ derivatives) เนื่องจากข้อจำกัดของการทดลองในห้องปฏิบัติการที่เป็นอุปสรรคในการศึกษาปฏิกิริยาในแต่ละขั้นตอนย่อย เช่น การควบคุมตัวแปรต่างๆหรือการพิจารณาอิทธิพลของแต่ละตัวแปร ความ



รูปที่ 1 แผนภาพแสดงกระบวนการเปลี่ยนเมทานอลเป็นน้ำมันเชื้อเพลิง (methanol-to-gasoline, MTG) หรือสารประกอบไฮโดรคาร์บอน (methanol-to-hydrocarbon, MTH) และเมทานอลเป็นโอเลฟิน (methanol-to-olefin, MTO) (ปรับปรุงจาก Lesthaeghe และคณะ[4]).

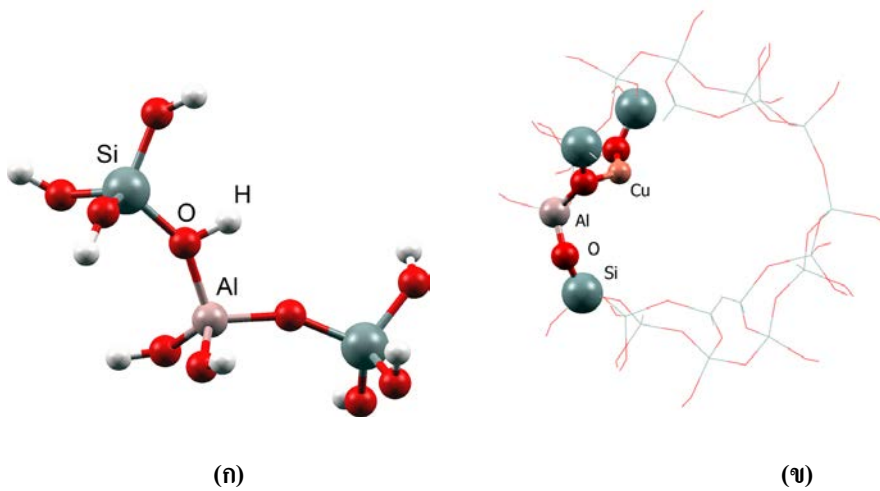
เสถียรของสารรวมถึงเครื่องมือ อุปกรณ์ หรือ ค่าใช้จ่ายที่เกี่ยวข้อง ดังนั้นการศึกษากระบวนการดังกล่าวทางทฤษฎีโดยอาศัยองค์ความรู้ทางกลศาสตร์ควอนตัมและโปรแกรมคอมพิวเตอร์จึงมีความสำคัญและถูกนำมาใช้เพื่อแก้ปัญหาและอุปสรรคที่เกิดขึ้นได้ ทั้งนี้ยังสามารถใช้ร่วมกับการทดลองเพื่อสร้างองค์ความรู้ที่สำคัญของกระบวนการเปลี่ยนเมทานอลเป็นโอลิฟินได้ โดยในช่วงทศวรรษที่ผ่านมาการศึกษาทางทฤษฎีได้รับการพัฒนาอย่างรวดเร็วเนื่องมาจากการพัฒนาระเบียบวิธีในคำนวณให้มีประสิทธิภาพและมีความถูกต้องสูงขึ้นในเวลาที่เหมาะสม เช่น ระเบียบวิธีแบบทฤษฎีเดนซิติ ฟังก์ชันนอล (Density Functional Theory, DFT) การพัฒนาการคำนวณแบบคู่ขนานและประสิทธิภาพของเครื่องประมวลผลที่สูงขึ้น ทำให้เกิดการพัฒนาร่วมกันจากทั้งการทดลองและการศึกษาทางทฤษฎีเช่น ใช้การคำนวณทางทฤษฎีเป็นเครื่องมือเพื่อศึกษาของกลไกต่างๆ จากผลการทดลองที่เป็นไปได้ ขณะเดียวกันก็มีการทดสอบในห้องปฏิบัติการเกี่ยวกับกลไกที่ถูกเสนอจากผลการศึกษาจากทางทฤษฎี [17]

บทความนี้นำเสนอบทบาทของการศึกษาทางทฤษฎีต่อกระบวนการเปลี่ยนเมทานอลเป็นโอลิฟิน (methanol-to-olefins, MTO) ที่มีซีโอไลต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากการคำนวณทางทฤษฎีนั้นมีการพัฒนาอย่างรวดเร็วทำให้ผลการศึกษาเกี่ยวกับกลไกปฏิกิริยาดังกล่าวนี้มีความหลากหลายและแตกต่างกันขึ้นอยู่กับระเบียบวิธีที่ใช้ในการศึกษาขนาดและลักษณะแบบจำลองทางควอนตัมของซีโอไลต์และปัจจัยอื่นๆอีก ดังนั้นบทความนี้จึงเน้นไป

ที่ขั้นตอนการเกิดพันธะระหว่างคาร์บอน-คาร์บอนที่เกิดขึ้นผ่านตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่ใช้ระเบียบวิธีทางเคมีควอนตัมเพื่อใช้ในการเปรียบเทียบผลการศึกษาที่ได้เป็นหลัก โดยจะพิจารณากระบวนการเกิดโอลิฟินจากเมทานอล ตัวแปรทางพลังงานที่เกี่ยวข้องรวมทั้งปัจจัยและอิทธิพลต่างๆที่มีต่อกระบวนการดังกล่าว

2. ระเบียบวิธีทางทฤษฎี (Theoretical methodology)

เนื่องจากซีโอไลต์ที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยามีโครงสร้างขนาดใหญ่ซึ่งประกอบด้วยอะตอมจำนวนมากซึ่งเป็นข้อจำกัดในการจำลองแบบโครงสร้างหลักของซีโอไลต์เพื่อใช้ศึกษาด้วยระเบียบวิธีทางทฤษฎีซึ่งต้องสร้างค่าตัวแปรเพื่ออธิบายสมบัติต่างๆของซีโอไลต์ให้เหมาะสม ตัวอย่างเช่น สนามแรง (force field) [18] เป็นตัวแปรที่สำคัญของระบบที่มีขนาดใหญ่อย่างซีโอไลต์ซึ่งมีการพัฒนาและปรับปรุงอย่างต่อเนื่องทำให้สามารถคำนวณสมบัติทางโครงสร้างของซีโอไลต์ เช่น รูปร่างหรือการจัดตัวของโมเลกุลที่เสถียรได้เป็นอย่างดีและใช้เวลาในการคำนวณน้อย อย่างไรก็ตามการคำนวณที่อาศัยค่าสนามแรงนี้มีข้อจำกัดคือไม่สามารถอธิบายกระบวนการที่เกี่ยวข้องกับอันตรกิริยาของอิเล็กตรอนซึ่งเป็นกระบวนการที่สำคัญทางเคมีได้ เช่น การสลายพันธะหรือการสร้างพันธะใหม่ จึงจำเป็นต้องใช้ระเบียบวิธีที่สามารถอธิบายพฤติกรรมและสมบัติของอิเล็กตรอนได้ดีคือระเบียบวิธีทางกลศาสตร์ควอนตัม แต่ข้อจำกัดของระเบียบวิธีทางกลศาสตร์ควอนตัมนั้นคือใช้เวลาในคำนวณมากกว่า โดยเฉพาะกับระบบที่มีขนาดใหญ่อย่างซีโอไลต์ จึง



รูปที่ 2 แบบจำลองควอนตัมคลัสเตอร์ขนาด 5T (ก) และขนาด 20T (ข) ของซีโอไลต์ธรรมชาติ ชนิดคลินอพทิล โอไลต์ [19]

มีการพัฒนาและนำเสนอระเบียบวิธีใหม่ๆ เพื่อให้สามารถใช้ระเบียบวิธีทางกลศาสตร์ควอนตัมในการศึกษากระบวนการในปฏิกิริยาเคมีต่างๆที่มีความถูกต้องและเวลาที่ใช้เหมาะสม โดยระเบียบวิธีต่างๆที่เป็นที่ยอมรับและใช้กันอย่างกว้างขวางในการศึกษาระบบของซีโอไลต์โดยเฉพาะกระบวนการเปลี่ยนเมทานอลเป็นโอเลฟินนั้นมีอยู่ 3 วิธี ดังนี้

2.1 ระเบียบวิธีควอนตัมคลัสเตอร์ (Quantum Cluster)

ระเบียบวิธีนี้ตั้งอยู่บนสมมุติฐานที่ว่าโครงสร้างซีโอไลต์เฉพาะบริเวณที่ว่องไวต่อปฏิกิริยา (active site) และบริเวณรอบข้างเท่านั้นที่มีผลต่อสมบัติและกลไกของปฏิกิริยา ส่วนโครงสร้างที่อยู่ห่างออกไปจะไม่มีผลต่อสมบัติดังกล่าว ทำให้แบบจำลองของซีโอไลต์ที่สร้างขึ้นเพื่อใช้ในการศึกษานั้นจึงมีเฉพาะบริเวณดังกล่าวเท่านั้น ทำให้มีขนาดเล็กและไม่ซับซ้อน ดังนั้นจุดเด่นของระเบียบวิธีนี้คือสามารถ

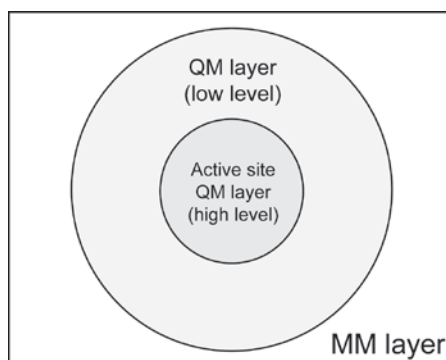
คำนวณด้วยระเบียบวิธีคำนวณทางเคมีควอนตัมที่มีความถูกต้องสูงได้ในเวลาสั้นจึงเรียกแบบจำลองชนิดนี้ว่า ควอนตัมคลัสเตอร์ ซึ่งเป็นแบบจำลองที่สร้างได้ง่ายและใช้กันอย่างแพร่หลายในการจำลองแบบตัวเร่งปฏิกิริยาของระบบต่างๆรวมถึงซีโอไลต์ด้วย ในการสร้างแบบจำลองชนิดนี้นั้นบริเวณที่ว่องไวต่อปฏิกิริยาเคมี (active site) จะจำลองขึ้นโดยเลือกเฉพาะอะตอมที่เกี่ยวข้องจากโครงสร้างหลักของซีโอไลต์จึงทำให้พันธะระหว่างซิลิกอนและออกซิเจนถูกตัดทิ้งไปไม่ได้นำมาพิจารณาจำนวนหนึ่ง โดยทางเคมีแล้วพันธะที่เหลือนจากการสร้างแบบจำลองนี้โดยเฉพาะบริเวณขอบของแบบจำลองจะไม่มีคามเสถียรทางเคมีหรือจะมีความว่องไวทางเคมีมากซึ่งอาจจะเกิดปัญหาในการศึกษาได้จึงจำเป็นต้องเติมอะตอมบางชนิดเช่นไฮโดรเจน เพื่อให้พันธะที่เกิดขึ้นนี้ไม่รบกวนบริเวณที่ว่องไวของแบบจำลองดังตัวอย่างรูปที่ 2 ซึ่งแสดงแบบจำลองควอนตัมคลัสเตอร์ขนาดต่างๆ สำหรับซี

โอไลต์ที่มีความซับซ้อนนั้น โครงสร้างที่มีลักษณะเป็นรูพรุนจะมีอิทธิพลสูงต่อสมบัติในการเร่งปฏิกิริยา เช่น ซาบาไซค์ (CHA) เฟาจาไซค์ (FAU) หรือ ซีเอสเอ็ม-5 (ZSM-5) คลินอพทิลโอไลต์ (HEU) [19] ดังนั้นแบบจำลองทางควอนตัมที่เหมาะสมต้องพิจารณารูปร่างและขนาดของรูพรุนของโครงสร้างนั้นด้วย ในบางระบบนั้นแบบจำลองต้องมีขนาดใหญ่เพียงพอที่สามารถอธิบายอิทธิพลของโครงสร้างซีโอไลต์ต่ออันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลของตัวถูกดูดซับและ โครงสร้างของซีโอไลต์ได้ด้วย อย่างไรก็ตามข้อจำกัดของระเบียบวิธีนี้คือไม่สามารถอธิบายสมบัติต่างๆของซีโอไลต์ซึ่งมีขนาดใหญ่มากด้วยแบบจำลองควอนตัมคลัสเตอร์ได้อย่างสมบูรณ์เนื่องจากแบบจำลองต้องมีขนาดใหญ่มากโดยเฉพาะกับปฏิกิริยาที่โครงสร้างหลักของซีโอไลต์มีผลต่อปฏิกิริยาและกระบวนการที่มีสารมัธยันตร์ที่มีประจุเกิดขึ้น จึงจำเป็นต้องใช้แบบจำลองที่พิจารณาอิทธิพลของ โครงสร้างซีโอไลต์ด้วยวิธีการแบบอื่นเพื่ออธิบายโครงสร้างที่อยู่ห่างจากบริเวณที่ว่องไวต่อปฏิกิริยาซึ่งมีผลต่อสมบัติและตัวแปรต่างๆของปฏิกิริยาโดยเฉพาะสมบัติทางจลนศาสตร์ของปฏิกิริยา เช่น พลังงานกระตุ้นค่าคงที่ปฏิกิริยา เป็นต้น

2.2 ระเบียบวิธีแบบเอ็มเบดเดด คลัสเตอร์ (Embedded cluster)

ในทางทฤษฎีแล้วแบบจำลองควอนตัมคลัสเตอร์นั้นสามารถเพิ่มขนาดให้ใหญ่ขึ้นเพื่อให้แบบจำลองสามารถอธิบายอิทธิพลของ โครงสร้างซีโอไลต์ที่มีต่อสมบัติด้านต่างๆของปฏิกิริยาเคมีได้ แต่ในทางปฏิบัติแล้วแบบจำลองที่ว่ามันจะมีขนาดใหญ่มากจนไม่สามารถคำนวณด้วยระเบียบวิธีทางกลศาสตร์

ควอนตัมได้ ดังนั้นจึงเกิดแบบจำลองชนิดใหม่เพื่อให้สามารถคำนวณด้วยระเบียบวิธีทางกลศาสตร์ควอนตัมได้แต่มีการพิจารณาอิทธิพลของโครงสร้างหลักของซีโอไลต์ด้วย แบบจำลองกลุ่มนี้เรียกว่าแบบจำลองแบบเอ็มเบดเดดคลัสเตอร์ โดยมีแนวคิดว่าบริเวณที่ว่องไวต่อปฏิกิริยา (active site) ซึ่งมีความสำคัญต่อกระบวนการทางเคมีจะศึกษาด้วยระเบียบวิธีทางกลศาสตร์ควอนตัมส่วนโครงสร้างที่อยู่ห่างออกไปซึ่งมีความสำคัญลดลงและไม่มีส่วนร่วมกับปฏิกิริยาโดยตรงแต่มีผลต่อความถูกต้องหรือสมบัติอื่นๆอยู่จะใช้ระเบียบวิธีการคำนวณแบบอื่นที่ใช้เวลาน้อยกว่า เช่น กลศาสตร์เชิงโมเลกุล (molecular mechanics) หรือเคมี-เอ็มพีริคัล (semi-empirical) ระเบียบวิธีในกลุ่มนี้มีอยู่หลายชนิดด้วยกัน เช่น ระเบียบวิธีออนเนียม (ONIOM) [18,20] หรือ อีพีอี (EPE) [21,22] เป็นต้น รูปที่ 3 แสดงแนวความคิดของแบบจำลองที่ประกอบไปด้วยบริเวณที่ว่องไวต่อปฏิกิริยาเคมีในกรณีซีโอไลต์คือ โปรตอน (H^+) ซึ่งสร้างพันธะอยู่กับออกซิเจนใน



รูปที่ 3 แบบจำลองของระเบียบวิธีแบบออนเนียม (ONIOM) และ อีพีอี (EPE) ที่ใช้ระดับการคำนวณแตกต่างกันตามความสำคัญของโครงสร้างที่มีต่อปฏิกิริยา

โครงสร้างของซีโอไลต์และรวมถึงโมเลกุลที่ถูกดูดซับ (adsorbate) ซึ่งจะอธิบายบริเวณนี้ด้วยการคำนวณกลศาสตร์ควอนตัม (QM level) ที่ระดับการคำนวณสูง เช่นแบบทฤษฎีเค้นซิติ ฟังก์ชันนอล (Density Functional Theory, DFT) หรือ ทฤษฎีโมเลกุล-เพลสเสท เพอเทอเบชัน (Møller–Plesset Perturbation Theory, MP) ส่วนโครงสร้างที่ไม่มีส่วนร่วมกับปฏิกิริยาโดยตรงซึ่งจะอธิบายด้วยระเบียบวิธีกลศาสตร์ควอนตัมที่ระดับการคำนวณไม่สูงมากนักเช่น ฮาร์ตรี ฟอล์ค (Hartree-Fock) หรือ เซมิ-เอมพีริคัล (semi-empirical) บางกรณีจะใช้ระเบียบวิธีทางกลศาสตร์เชิงโมเลกุล (MM level) ซึ่งอธิบายอิทธิพลของโครงสร้างบริเวณนี้ต่อบริเวณที่ว่องไวในเทอมของสนามแรงเท่านั้น โดยทั่วไปเรียกการคำนวณแบบนี้ว่าระเบียบวิธีแบบ QM/MM

2.3 ระเบียบวิธีการคำนวณแบบปริมาตร

(Periodic calculation)

ระเบียบวิธีสุดท้ายที่กล่าวในที่นี้คือระเบียบการคำนวณแบบปริมาตร (periodic calculation) ซึ่งเป็นระเบียบวิธีที่อธิบายสมบัติของซีโอไลต์ได้ดีที่สุดวิธีหนึ่ง โดยตั้งอยู่บนสมมุติฐานที่ว่าซีโอไลต์นั้นเกิดจากหน่วยเซลล์ (unit cell) ที่ซ้ำกันจำนวนมาก ดังนั้นสมบัติของซีโอไลต์ก็คือสมบัติของแต่ละหน่วยเซลล์นั่นเอง อย่างไรก็ตามซีโอไลต์ที่ใช้ในทางอุตสาหกรรมนั้นเกิดขึ้นจากหน่วยเซลล์ที่มีขนาดใหญ่มาก เช่น หน่วยเซลล์ของซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 มีอะตอมไม่น้อยกว่า 288 อะตอม ทำให้การคำนวณสมบัติต่างๆของซีโอไลต์บางชนิดโดยระเบียบวิธีชนิดนี้ก็ยังคงยุ่งยากอยู่รวมถึงต้องพิจารณาถึงอันตรกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างหน่วยเซลล์ด้วย ทำให้ระเบียบวิธีนี้ยังคงจำกัดเฉพาะกับซีโอไลต์

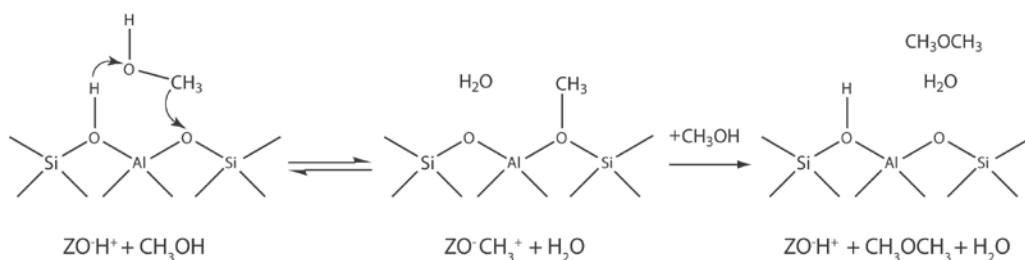
ที่มีหน่วยเซลล์ไม่ใหญ่มากนัก เช่น ซาบาไซต์ (CHA)

บทความนี้จะกล่าวถึงระเบียบวิธีการคำนวณที่ใช้ศึกษาซีโอไลต์เฉพาะสองชนิดแรกเท่านั้น โดยผลการศึกษาอันนั้นจะได้จากการคำนวณด้วยระเบียบวิธีแบบ ฮาร์ตรี-ฟอล์ค (Hartree-Fock) และ Density Functional Theory (DFT) ด้วยฟังก์ชันแบบไฮบริด B3LYP และแบบจำลองทางควอนตัมที่ใช้จะมีตั้งแต่ขนาดเล็กจนถึงขนาดใหญ่ ซึ่งการศึกษากลไกและขั้นตอนย่อยในการเกิดปฏิกิริยาที่มีสารมัธยันตร์เป็น โมเลกุลที่มีประจุอยู่ภายในรูพรุนของซีโอไลต์ จะใช้ระเบียบวิธีการคำนวณแบบออนเนียม (ONIOM) ซึ่งจะให้ผลที่ถูกต้องมากกว่าเพราะมีการพิจารณาแรงอันตรกิริยาที่มีผลในระยะไกลเนื่องจากโครงสร้างของซีโอไลต์ เช่น แรงทางไฟฟ้าสถิตย์ ซึ่งมีอิทธิพลต่อสมบัติต่างๆของปฏิกิริยาเคมีไว้ด้วย

3. กระบวนการเกิดโอเลฟินจากเมทานอลที่มีซีโอไลต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

กลไกและขั้นตอนของกระบวนการเปลี่ยนเมทานอลไปเป็น โอเลฟิน โดยมีซีโอไลต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่แสดงในรูปที่ 1 นั้นมีรายงานผลการวิจัยทั้งจากการทดลองในห้องปฏิบัติการและการศึกษาทางทฤษฎีโดยในขั้นตอนแรกเมทานอลที่เป็นสารตั้งต้นจะเกิดปฏิกิริยาได้เป็นสารมัธยันตร์คาร์บอนอะตอมเดี่ยว (C_1 species) ซึ่งจะเกิดปฏิกิริยาต่อได้เป็นสารกลุ่มของคาร์บอนอะตอมคู่ (C_2 species) เช่น เอทานอลหรือโอเลฟินต่อไป รายละเอียดของกระบวนการดังกล่าวสรุปได้ดังนี้

3.1 การเกิดสารมัธยันตร์คาร์บอนอะตอมเดี่ยว (C_1 species formation)



รูปที่ 4 กระบวนการเกิดเมทอกไซด์ (ZO^-CH_3^+) และ โมเลกุลไดเมทิล อีเทอร์ (CH_3OCH_3) จาก โมเลกุลเมทานอลที่มีซีโอลิต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

กระบวนการเปลี่ยนเมทานอลนั้นจะเริ่มจาก ปฏิกิริยาการจัดน้ำของเมทานอล (methanol dehydration) ซึ่งเกิดได้เร็วและได้ผลิตภัณฑ์เป็น ไดเมทิล อีเทอร์ (dimethyl ether, DME) ดังแสดงใน รูปที่ 4 โดยไดเมทิล อีเทอร์ซึ่งเป็นสารกลุ่มของ คาร์บอนอะตอมคู่ (C_2 species) นี้เกิดได้หลายวิธี เช่น ปฏิกิริยาระหว่างสารมัธยันต์เมทอกไซด์ (ZO^-CH_3^+) และเมทานอล หรือปฏิกิริยาระหว่างเมทานอล 2 โมเลกุล โดยปฏิกิริยาการจัดน้ำของเมทานอลที่มีโมเลกุลอื่นอยู่ในระบบด้วย เช่น เมทานอลหรือน้ำ จะช่วยให้ปฏิกิริยาเกิดได้ดีขึ้นกว่ากรณีที่มีเฉพาะเมทานอลโมเลกุลเดียว โดยจะทำให้พลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยานั้นลดลง จากการศึกษาทางทฤษฎีด้วยแบบจำลองควอนตัมมีรายงานโครงสร้างที่สภาวะแทรนซิชันของกระบวนการนี้หลายโครงสร้างด้วยกัน [14, 23, 24] เนื่องมาจากมีโมเลกุลเข้าไปเกี่ยวข้องในปฏิกิริยาหลายโมเลกุล นอกจากนี้ Payne และคณะ [25] ศึกษากระบวนการดังกล่าวโดยใช้การคำนวณแบบฟิรูดิกพบว่ากลไกการเกิดปฏิกิริยาที่ได้นั้นมีความสอดคล้องกัน นอกจากนี้ยังมีรายงานจากการคำนวณของ Lesthaeghe และคณะ [6] ซึ่งใช้ระเบียบวิธีแบบ ONIOM ขนาด 46T

ซึ่งประกอบไปด้วยแบบจำลองควอนตัมขนาด 5T ที่ศึกษาด้วยระเบียบวิธีกลศาสตร์ควอนตัมที่ระดับการคำนวณสูงล้อมรอบด้วยแบบจำลองขนาด 41T ซึ่งอธิบายด้วยระเบียบวิธีการคำนวณที่ระดับต่ำกว่าคือที่ระดับ HF/MNDO พบว่ากระบวนการเกิดไดเมทิล อีเทอร์และเมทอกไซด์ในกรณีที่มีโมเลกุลของน้ำหรือเมทานอลเป็นตัวช่วยจะมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงกว่ากรณีที่ไม่มีโมเลกุลใดๆเป็นตัวช่วย อย่างไรก็ตามในช่วงแรกของกระบวนการเปลี่ยนเมทานอลนี้ ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นเป็นสารมัธยันต์ในกลุ่มของ คาร์บอนอะตอมเดี่ยวคือ สารมัธยันต์เมทอกไซด์ที่เกาะอยู่กับซีโอลิต์ (ZO^-CH_3^+) โดยยังไม่มีกระบวนการสร้างพันธะระหว่างคาร์บอน-คาร์บอนเป็นโมเลกุลของคาร์บอนอะตอมคู่เกิดขึ้น

3.2 การเกิดไอออนไตรเมทิล ออกโซเนียม

(Trimethyl Oxonium ion, TMO)

ขั้นตอนที่สำคัญในการเกิด โอลิฟินนั้นก็คือกระบวนการสร้างพันธะคาร์บอน-คาร์บอนระหว่าง สารมัธยันต์คาร์บอนอะตอมเดี่ยวแล้วเกิดเป็นสารคาร์บอนอะตอมคู่ผ่านสารมัธยันต์อีกชนิดหนึ่งที่สำคัญคือไอออนไตรเมทิล ออกโซเนียม โดยจากการศึกษาขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาของไอออน

ดังกล่าวด้วยแบบจำลองควอนตัมของพบว่าสามารถเกิดขึ้นจากปฏิกิริยาระหว่างไดเมทิล อีเทอร์กับเมทานอลไซดที่เกาะอยู่บนโครงสร้างซีโอไลต์หรือเกิดจากปฏิกิริยาระหว่างไดเมทิล อีเทอร์กับเมทานอล [14,15] นอกจากนี้ไอออนไตรเมทิล ออกโซเนียมยังสามารถเกิดได้จากปฏิกิริยาระหว่างไดเมทิล อีเทอร์สองโมเลกุล จากการคำนวณของ Lesthaeghe และคณะ [4] พบว่าปฏิกิริยาย้อนกลับของกระบวนการเกิดไตรเมทิล ออกโซเนียมนั้นมีพลังงานกระตุ้นที่ค่อนข้างต่ำชี้ให้เห็นว่าไอออนไตรเมทิล ออกโซเนียมนี้เป็นสารมัธยันตร์ที่คงอยู่ในช่วงเวลาสั้นๆ นอกจากนี้ยังมีการศึกษาไอออนไตรเมทิล ออกโซเนียมด้วยแบบจำลองแบบ ONIOM ขนาด 46T ซึ่งอธิบายกระบวนการต่างๆของไอออนดังกล่าวได้ดีกว่าแบบจำลองควอนตัมเนื่องจากเป็นสารที่มีประจุบวกและสามารถเกิดเป็นคู่ไอออนกับอะลูมิเนียมที่มีประจุลบของซีโอไลต์ได้ โดย Lesthaeghe และคณะ [4] พบว่าโครงสร้างของซีโอไลต์นั้นมีผลต่อระบบช่วยให้ไอออนไตรเมทิล ออกโซเนียมมีความเสถียร นอกจากนี้ Shah และคณะ [26] ศึกษากลไก

การเร่งปฏิกิริยาของซีโอไลต์ชนิดซาบาไซดด้วยการคำนวณแบบพีริออดิก (periodic calculation) ซึ่งได้ผลการศึกษาที่สอดคล้องกัน

กระบวนการเกิดไอออนไตรเมทิล ออกโซเนียมจากกลไกที่เป็นไปได้ต่างๆ สรุปในตารางที่ 1 รวมทั้งตัวแปรทางพลังงานที่สำคัญที่ได้จากการคำนวณคือพลังงานกระตุ้นและพลังงานของปฏิกิริยา

3.3 การเกิดสารคาร์บอนอะตอมคู่ (C₂ species formation)

สารกลุ่มคาร์บอนอะตอมคู่คือโอเลฟินหรือเอทานอลนั้นสามารถเกิดได้จากไอออนไตรเมทิล ออกโซเนียม (TMO) ซึ่งเป็นไอออนที่เกิดขึ้นในขั้นตอนที่สองที่กล่าวไปแล้ว การเกิดโอเลฟินนั้นเริ่มจากปฏิกิริยาระหว่างคาร์บินกับเมทานอลหรือไดเมทิลอีเทอร์ได้เป็นสารมัธยันตร์ไตรเมทิล ออกโซเนียมดังแสดงในรูปที่ 5 ซึ่งจะเกิดปฏิกิริยาต่อโดยจะเสียโปรตอนให้กับซีโอไลต์และได้เป็นไดเมทิลออกโซเนียม เมทิลไลด์ (dimethyl oxonium methylyde, DOMY) [27] ซึ่งเป็นสารมัธยันตร์ในกลุ่มของออกโซเนียม อีไลด์ (oxonium ylide) ที่โมเลกุลเป็นกลาง

ตารางที่ 1 พลังงานกระตุ้น E_a (kJ/mol) และพลังงานของปฏิกิริยา E_{rea} (kJ/mol) ของกระบวนการเกิดไตรเมทิล ออกโซเนียม (TMO)^a

ปฏิกิริยา	E_a (kJ/mol)	E_{rea}^b (kJ/mol)
$ZO^- - CH_3^+ + DME \rightarrow ZO^- + TMO^+$	96.6 ^b , 211 ^c	27.7
$ZO^- - H^+ + 2DME \rightarrow ZO^- + TMO^+ + CH_3OH$	132.3 ^b	22.0
$ZO^- - H^+ + DME + CH_3OH \rightarrow ZO^- + TMO^+ + H_2O$	94.0 ^b , 265 ^c	31.6

^a พลังงานของปฏิกิริยา = $\Sigma(\text{พลังงานของผลิตภัณฑ์}) - \Sigma(\text{พลังงานของสารตั้งต้น})$

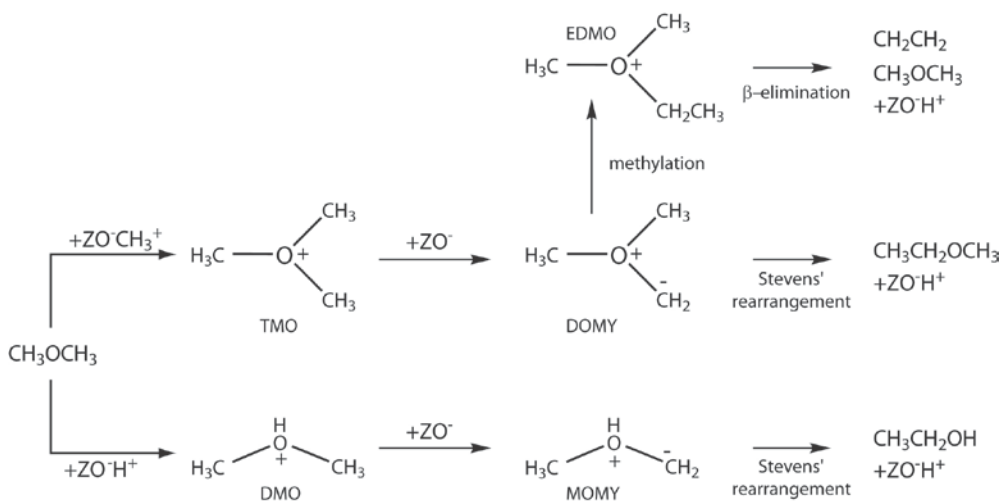
^b ค่าจากการคำนวณโดยใช้ระเบียบวิธี ONIOM [4]

^c ค่าจากการคำนวณโดยใช้แบบจำลองควอนตัมคลัสเตอร์ [14]

แต่จะปรากฏประจุบวกและประจุลบอยู่ภายใน โมเลกุล โดยคาร์บอนจะมีประจุลบ (-ylide) สร้างพันธะกับออกซิเจนซึ่งมีประจุบวก (oxonium) หลังจากนั้นจะมีการสร้างพันธะใหม่ระหว่างคาร์บอน-คาร์บอนขึ้นภายในสารมัธยันตร์กลุ่มดังกล่าวนี้ผ่านการจัดเรียงตัวภายใน โมเลกุลแบบสตีเวน (Stevens' rearrangement) ได้เป็นเมทิลเอทิลอีเทอร์ (methylethyl ether, MEE) หรือเกิดปฏิกิริยาเมทิลเลชันระหว่างโมเลกุล (intermolecular methylation) แล้วได้เป็นไอออนเอทิลไดเมทิล ออกโซเนียม (ethyl dimethyl oxonium ion, EDMO) ดังแสดงในรูปที่ 5 ซึ่งไอออนเอทิลไดเมทิล ออกโซเนียมที่เกิดขึ้นจะเกิดปฏิกิริยาเบต้า-อีลิมีเนชัน (β -elimination) ต่อได้ผลิตภัณฑ์เป็นเอทิลีนและไดเมทิลอีเทอร์อย่างรวดเร็ว นอกจากนี้ยังมีสารมัธยันตร์ชนิดอื่นที่ทำให้เกิดสารกลุ่มคาร์บอนอะตอมคู่ได้ คือ เมทิลออกโซเนียม เมทิลไลด์ (methyl oxonium methylene, MOMY) ซึ่งเกิดจากการเสีย

โปรตอนของ ไอออนไดเมทิล ออกโซเนียม (dimethyl oxonium ion, DMO) โดยสารมัธยันตร์ดังกล่าวจะเกิดต่อได้เป็น เอทานอลผ่านการจัดเรียงตัวภายใน โมเลกุลแบบสตีเวน (Stevens' rearrangement) และสามารถเกิดปฏิกิริยาต่อได้ผลิตภัณฑ์สุดท้ายเป็น โอลิฟิน

นอกเหนือจากกระบวนการที่กล่าวมาแล้ว โมเลกุลของ โอลิฟินสามารถเกิดขึ้นได้จากกลไกการสร้างพันธะคาร์บอน-คาร์บอนแบบคอนเซอเดต (concerted mechanism) ของโมเลกุลอื่น เช่น เมทานอล ไดเมทิลอีเทอร์ ซึ่งพบอยู่ภายในระบบ โดยกลไกปฏิกิริยาแบบคอนเซอเดตนี้เป็นกลไกที่มีปฏิกิริยาเกิดขึ้นเพียงขั้นตอนเดียวซึ่งมีการสร้างพันธะใหม่พร้อมกับการสลายพันธะภายในโมเลกุล แต่กระบวนการสร้างพันธะดังกล่าวนี้มีพลังงานกระตุ้นที่สูงจึงทำให้ไม่สามารถเกิดโอลิฟินได้ โดยรายละเอียดจะกล่าวในหัวข้อต่อไป



รูปที่ 5 กระบวนการเกิดสารประกอบคาร์บอนอะตอมคู่ (C_2 species) จากสารมัธยันตร์ชนิดต่างๆ ที่เกิดจากโมเลกุลของไดเมทิล อีเทอร์

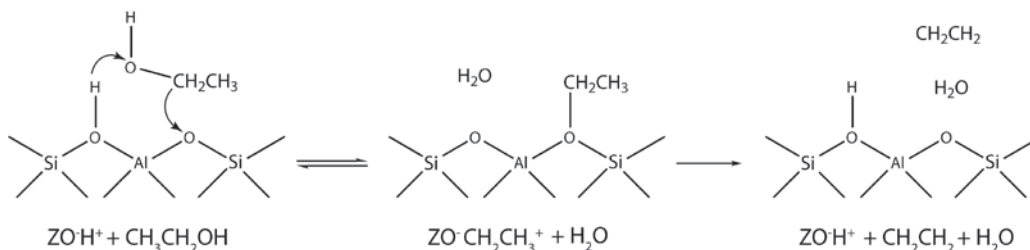
4. ปัจจัยที่ส่งผลต่อกระบวนการเปลี่ยนเมทานอลเป็นโอเลฟิน

จากที่กล่าวมาแล้วว่าขั้นตอนที่สำคัญในกระบวนการเกิดโอเลฟินจะเกี่ยวข้องกับการสร้างพันธะระหว่างคาร์บอนอะตอมเดี่ยว (C_1 species) แล้วเกิดเป็นสารกลุ่มคาร์บอนอะตอมคู่ (C_2 species) ซึ่งเป็นขั้นตอนที่เกิดขึ้นซ้ำและเกิดผ่านสภาวะแทรนซิชั่นซึ่งเป็นขั้นกำหนดอัตราของกระบวนการดังกล่าว โดยมีปัจจัยหลายอย่างที่มีอิทธิพลต่อกระบวนการเกิดเป็นโอเลฟิน สรุปได้ดังนี้

ประการแรกเนื่องจากโอเลฟินสามารถเกิดขึ้นได้จากการจัดเรียงตัวใหม่ภายในโมเลกุลของสารมัธยันตร์ไดเมทิลออกโซเนียม เมทิลไลด์หรือสารมัธยันตร์เมทิลออกโซเนียม เมทิลไลด์ ดังแสดงในรูปที่ 5 แต่จากการศึกษาทั้งทางทฤษฎีและการทดลอง [4,27] พบว่าสารมัธยันตร์ทั้งสองชนิดดังกล่าวมีพลังงานสูงจึงไม่มีความเสถียรแม้จะอยู่ภายในรูพรุนของซีโอไลต์ก็ตาม ทำให้เชื่อได้ว่ากระบวนการเกิดโอเลฟินจากเมทานอลไม่มีความสัมพันธ์กับสารมัธยันตร์เมทิลเอทิล อีเทอร์ (MEE) หรือสามารถเกิดผ่านสารมัธยันตร์เอทิล ไดเมทิล ออกโซเนียม (EDMO) ได้ นอกจากนี้ Sinclair และคณะ [28] ยัง

รายงานว่าสารประกอบคาร์บินชนิดต่างๆที่พบภายในโครงสร้างของซีโอไลต์ที่เกิดจากการเสียโปรตอนของเมทอกไซด์นั้นไม่มีความเสถียรเช่นกัน และมีค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยาที่ค่อนข้างต่ำรวมถึงผลการวิจัยจากการทดลองที่ศึกษาการแลกเปลี่ยนของโปรตอนและคิวเทอริยมภายในโครงสร้างซีโอไลต์ก็ช่วยยืนยันว่าไม่พบสารมัธยันตร์กลุ่มของอีไลด์และคาร์บินเกิดขึ้น [11]

ปัจจัยต่อมาเนื่องจากโมเลกุลมีเทนและฟอร์มัลดีไฮด์นั้นสามารถเกิดขึ้นได้ในระหว่างกระบวนการเปลี่ยนเมทานอลเป็น โอเลฟินซึ่งอาจจะเกิดจากปฏิกิริยาระหว่างเมทานอล 2 โมเลกุลหรือจากปฏิกิริยาระหว่างเมทานอลกับเมทอกไซด์ที่เกาะในรูพรุนซีโอไลต์หรือเกิดจากไอออนไดรเมทิล ออกโซเนียม (TMO) กับเมทานอลและโมเลกุลทั้งสองสามารถเกิดปฏิกิริยาได้เป็นสารประกอบคาร์บอนอะตอมคู่ได้ จึงทำให้ค้นคว้าวิจัยหลายกลุ่มศึกษากระบวนการเปลี่ยนเมทานอลเป็นโอเลฟินโดยผ่านปฏิกิริยาระหว่างมีเทนและฟอร์มัลดีไฮด์โดยใช้แบบจำลองควอนตัมคลัสเตอร์และการจำลองแบบพลศาสตร์เชิงโมเลกุล (molecular dynamics simulation) [23] โดยมีเทนและฟอร์มัลดีไฮด์ที่เกิดขึ้นนี้จะทำปฏิกิริยากันและได้ผลิตภัณฑ์เป็นเอทา



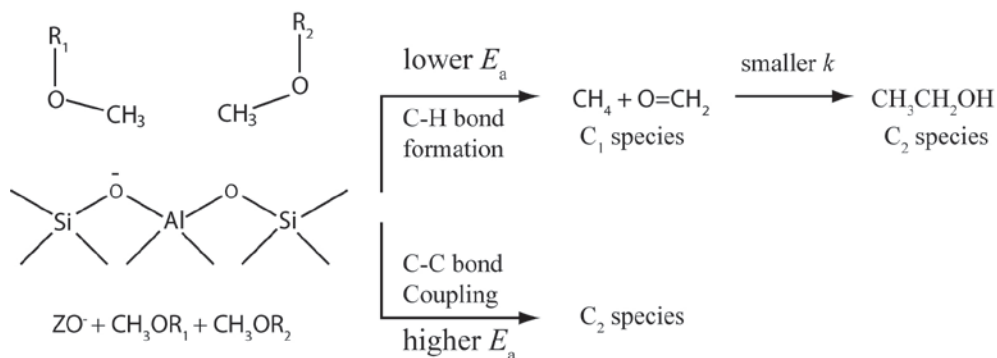
รูปที่ 6 กระบวนการเกิดเอทอกไซด์ ($ZO^- - C_2H_5^+$) และ โมเลกุลเอทิลีน (C_2H_4) จากเอทานอลที่มีซีโอไลต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

นอลหลังจากนั้นเอทานอลจะถูกเร่งปฏิกิริยาด้วยซีโอไลท์ที่เกิดเป็นสารมัธยันตร์เอทอกไซด์ที่อยู่ในรูพรุนซีโอไลท์ ($ZO^- - C_2H_5^+$) และเกิดการเสียโปรตอน (deprotonation) ของสารมัธยันตร์ดังกล่าวให้แก่ซีโอไลท์แล้วได้ผลิตภัณฑ์สุดท้ายเป็นเอทิลีน (C_2H_4) [10,13] ดังแสดงในรูปที่ 6 แต่อย่างไรก็ตามกลไกดังกล่าวนี้มีปัญหาที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาของเอทานอลจากโมเลกุลมีเทนและฟอร์มัลดีไฮด์นั้นมีค่าคงที่อัตราที่ต่ำมาก ดังนั้นกระบวนการเกิดเป็นโอเลฟินโดยผ่านปฏิกิริยาของมีเทนและฟอร์มัลดีไฮด์ดังกล่าวเป็นไปได้ยาก

นอกจากนี้โอเลฟินยังเกิดจากกระบวนการอื่นๆ ได้อีกแต่ส่วนใหญ่จะเกี่ยวข้องกับการสร้างพันธะคาร์บอน-คาร์บอนผ่านกลไกแบบคอนเซอเดต (concerted mechanism) คือมีการสลายพันธะ C-H ของโมเลกุลเมทานอลหรือไอเมทิล อีเทอร์พร้อมกับการสร้างพันธะใหม่คือพันธะคาร์บอน-คาร์บอนกับโมเลกุลของเมทานอลหรือไอเมทิล อีเทอร์หรือไครเมทิล ออกโซเนียมหรือหมู่เมทิลที่อยู่ในรูพรุนซีโอไลท์ดังแสดงในรูปที่ 7 [6] แต่กระบวนการสร้าง

พันธะระหว่างคาร์บอน-คาร์บอนดังกล่าวนี้มีพลังงานกระตุ้นสูงคือมากกว่า 200 kJ/mol รวมทั้งความเป็นเบสของออกซิเจนของซีโอไลท์ไม่แรงพอที่ดึงโปรตอนจากโมเลกุลของเมทานอลหรือสลายพันธะ C-H ได้จึงทำให้โอเลฟินเกิดผ่านกลไกดังกล่าวได้ยาก ส่งผลทำให้ผลิตภัณฑ์เกิดเป็นโมเลกุลของคาร์บอนอะตอมเดี่ยว เช่น มีเทนและฟอร์มัลดีไฮด์ มากกว่าที่จะเกิดเป็นโมเลกุลของคาร์บอนอะตอมคู่ เช่น เอทานอล จากที่ได้กล่าวไปแล้วว่าโมเลกุลมีเทนและฟอร์มัลดีไฮด์นี้มีอัตราการเกิดปฏิกิริยาเป็นเอทานอลที่ต่ำมาก จึงสรุปได้ว่ากระบวนการเปลี่ยนเมทานอลเป็นโอเลฟินโดยผ่านกระบวนการสร้างพันธะคาร์บอน-คาร์บอนแบบคอนเซอเดตนั้นเป็นไปได้ยากเช่นเดียวกัน

ดังนั้นจากความไม่เสถียรของสารมัธยันตร์ในกลุ่มของอีไลด์และคาร์บินในรูพรุนซีโอไลท์ ปฏิกิริยาการเกิดเอทานอลจากมีเทนและฟอร์มัลดีไฮด์ที่มีอัตราการเกิดต่ำรวมถึงกระบวนการสร้างพันธะคาร์บอน-คาร์บอนแบบคอนเซอเดตมีพลังงานกระตุ้นสูง เป็นปัจจัยหลักที่มีผลต่อ



รูปที่ 7 กลไกการเกิดสารประกอบคาร์บอนอะตอมคู่ผ่านการสร้างพันธะคาร์บอน-คาร์บอนและการสลายพันธะคาร์บอน-ไฮโดรเจนแบบคอนเซอเดต (concerted reaction) โดย $R_1 = H, CH_3, (CH_3)_2$ และ $R_2 = H, CH_3$

กระบวนการเกิดโอเลฟินจากเมทานอลโดยตรงและทำให้เกิดข้อสงสัยเกี่ยวกับกลไกของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในกระบวนการเปลี่ยนเมทานอลเป็นโอเลฟิน โดยอาจจะต้องศึกษาและพิจารณากลไกที่มีความเป็นไปได้แบบอื่นๆเพื่ออธิบายกระบวนการเกิดโอเลฟินจากเมทานอลที่เหมาะสมและถูกต้องซึ่งจะส่งผลต่อกระบวนการสร้างพลังงานจากธรรมชาติที่มีประสิทธิภาพ

5. บทสรุป

บทความนี้ได้สรุปภาพรวมของกระบวนการเปลี่ยนเมทานอลเป็นโอเลฟินที่มีซีโอล์ทเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากการศึกษาทางทฤษฎีด้วยระเบียบวิธีทางกลศาสตร์ควอนตัมชนิดต่างๆที่ใช้กันในปัจจุบัน ทั้งแบบจำลองควอนตัม แบบจำลองออนเนียม โดยพิจารณาตัวแปรทางพลังงาน ตัวแปรทางจลนพลศาสตร์ที่สัมพันธ์กับกลไกของปฏิกิริยาย่อยต่างๆที่เป็นไปได้ซึ่งเกิดจากการศึกษาทางทฤษฎีและการทดลอง รวมถึงอุปสรรคและปัจจัยต่างๆที่มีอิทธิพลต่อกระบวนการเกิดโอเลฟินดังกล่าว

จากการศึกษาทางทฤษฎีพบว่ากระบวนการเปลี่ยนเมทานอลเป็นโอเลฟินนั้นจะเกิดผ่านสารมัธยันตร์ที่อยู่ในรูปของคาร์บอนอะตอมเดี่ยวและคาร์บอนอะตอมคู่โดยที่โครงสร้างของซีโอล์ทที่มีลักษณะเป็นรูพรุนและมีประจุลบจะช่วยเพิ่มความเสถียรให้กับสารมัธยันตร์ที่เกิดขึ้นซึ่งจะเกิดการดูดซับไว้ภายในรูพรุนก่อนที่จะเกิดปฏิกิริยาต่อไปได้เป็นโมเลกุลของโอเลฟิน โดยมีสารมัธยันตร์ที่สำคัญในกระบวนการนี้คือไตรเมทิล ออกซิเนียม อย่างไรก็ตามเนื่องจากสารมัธยันตร์บางชนิดไม่มีความเสถียร

โดยเฉพาะสารมัธยันตร์ในกลุ่มของอีโอล์ดและคาร์บินที่เกาะกับรูพรุนซีโอล์ททำให้กระบวนการเกิดโอเลฟินผ่านกลไกดังกล่าวเป็นไปได้ยาก นอกจากนี้การเกิดโอเลฟินจากโมเลกุลเอทานอลที่ถูกเร่งปฏิกิริยาด้วยซีโอล์ทก็เกิดขึ้นได้ยากเช่นกัน เนื่องจากอัตราการเกิดเอทานอลจากมีเทนและฟอร์มัลดีไฮด์มีอัตราการเกิดต่ำรวมถึงกระบวนการสร้างพันธะคาร์บอน-คาร์บอนแบบคอนเซอเดตที่มีพลังงานกระตุ้นสูงก็เป็นปัจจัยสำคัญที่มีผลต่อกระบวนการเกิดโอเลฟินจากเมทานอลโดยตรงด้วย

จากผลที่ได้ดังกล่าวทำให้เห็นวิจัยทั้งทางทฤษฎีและการทดลองเห็นถึงปัญหาและอุปสรรคที่มีต่อประสิทธิภาพของกระบวนการเปลี่ยนเมทานอลเป็นโอเลฟินโดยตรง ทำให้ต้องพิจารณากลไกของปฏิกิริยาที่เป็นไปได้แบบอื่นๆและระเบียบวิธีคำนวณและแบบจำลองที่มีความถูกต้องสูงซึ่งสามารถอธิบายอิทธิพลของตัวแปรต่างๆได้อย่างเหมาะสม รวมถึงการสร้างองค์ความรู้แบบบูรณาการจากการศึกษาทางทฤษฎีและการทดลองเพื่อพัฒนาและปรับปรุงกระบวนการเกิดโอเลฟินจากเมทานอลหรือสารที่เกี่ยวข้องจากธรรมชาติชนิดอื่นในการผลิตพลังงานทดแทนต่อไป

กิตติกรรมประกาศ

บทความนี้ได้รับการสนับสนุนงบประมาณและเครื่องประมวลผลในการวิจัยจาก สำนักคอมพิวเตอร์และเครือข่าย มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี และศูนย์ความเป็นเลิศด้านนวัตกรรมทางเคมี (PERCH-CIC) คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี

เอกสารอ้างอิง

- [1] Vandichel, M., Lesthaeghe, D., Van der Mynsbrugge, J., Waroquier, M., & Van Speybroeck, V. (2010). Assembly of cyclic hydrocarbons from ethene and propene in acid zeolite catalysis to produce active catalytic sites for MTO conversion. *Journal of Catalysis*, 271, 67-78.
- [2] Schulz, H. (2010). Coking of zeolites during methanol conversion: Basic reactions of the MTO-,MTP- and MTG processes. *Catalysis Today*, 154, 183-94.
- [3] Wragg, D.S., Johnsen, R.E., Balasundaram M., Norby P., Fjellvåg H., Grønvold A., Fuglerud T., Hafizovic J., Vistad, Ø.B., & Akporiaye, D. (2009). SAPO-34 methanol-to-olefin catalysts under working conditions: A combined in situ powder X-ray diffraction, mass spectrometry and Raman study. *Journal of Catalysis*, 268, 290-6.
- [4] Lesthaeghe, D., Van Speybroeck, V., Marin, G.B., & Waroquier, M. (2007). The rise and fall of direct mechanisms in methanol-to-olefin catalysis: An overview of theoretical contributions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46, 8832-8.
- [5] Hereijgers, B.P.C., Bleken, F., Nilsen, M.H., Svelle, S., Lillerud, K.-P., Bjørgen, M., Weckhuysen, B.M., & Olsbye, U. (2010). Product shape selectivity dominates the methanol-to-olefins (MTO) reaction over H-SAPO-34 catalysts. *Journal of Catalysis*, 264, 77-87.
- [6] Lesthaeghe, D., De Sterck, B., Van Speybroeck, V., Marin, G.B., & Waroquier, M. (2007). Zeolite shape-selectivity in the gem-methylation of aromatic hydrocarbons. *Angewandte Chemie International Edition*, 46, 1311-4.
- [7] Svelle, S., Joensen, F., Nerlov, J., Olsbye, U., Lillerud, K.-P. Kolboe, S., & Bjørgen, M. (2006). Conversion of methanol into hydrocarbons over zeolite H-ZSM-5: Ethene formation is mechanistically separated from the formation of higher alkenes. *Journal of the American Chemical Society*, 128, 14770-1.
- [8] Tao, Y.S., Kanoh, H., Abrams, L., & Kaneko, K. (2006). Mesopore-modified zeolites: preparation, characterization, and applications. *Chemical Review*, 106, 896-910.
- [9] Kiricsi, I., Förster, H., Tasi, G., & Nagy, J.B. (1999). Generation, characterization, and transformations of unsaturated Carbenium ions in zeolites. *Chemical Review*, 99, 2085-114.
- [10] Kondo, J. N., Nishioka, D., Yamazaki, H., Kubota, J., Domen, K., & Tatsumi, T. (2010). Activation energies for the reaction of ethoxy species to ethene over zeolites. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114, 20107-13.
- [11] Marcus, D.M., McLachlan, K.A., Wildman, M.A., Ehresmann, J.O., Kletnieks, P.W., & Haw, J.F. (2006). Experimental evidence from H/D exchange studies for the failure of direct C-C coupling mechanisms in the methanol-to-olefin process catalyzed by HSAPO-34. *Angewandte Chemie International Edition*, 45, 3133-6.
- [12] Stocker, M. (1999). Methanol-to-hydrocarbons: Catalytic materials and their behavior. *Microporous & Mesoporous Material*, 29, 3-48.
- [13] Kondo, J. N., Ito, K., Yoda, E., Wakabayashi, F., & Domen, K. (2005). An ethoxy intermediate in ethanol dehydration on Brønsted acid sites in zeolite. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109, 10969-72.
- [14] Blaszkowski, S.R., & van Santen, R.A. (1997). Theoretical study of C-C bond formation in the methanol-to-gasoline process. *Journal of the American Chemical Society*, 119, 5020-7.
- [15] Tajima, N., Tsuneda, T., Toyama, F., & Hirao, K. (1998). A new mechanism for the first carbon-carbon bond formation in the MTG process: A theoretical study. *Journal of the American Chemical Society*, 120, 8222-9.

- [16] Zheng, A., Deng, F., & Liu, S-B. (2010). Regioselectivity of carbonium ion transition states in zeolites. *Catalysis Today*, 164, 40-5.
- [17] Song, W.G., Marcus, D.M., Fu, H., Ehresmann, J.O., & Haw, J.F. (2002). An oft-studied reaction that may never have been: Direct catalytic conversion of methanol or dimethyl ether to hydrocarbons on the solid acids HZSM-5 or HSAPO-34. *Journal of the American Chemical Society*, 124, 3844-5.
- [18] Jensen, F. (2007). *Introduction to Computational Chemistry (2nd Edition)*, West Sussex, England: John Wiley & Sons Ltd.
- [19] Inntam, C. (2008). A theoretical study of an effect of Cu cation located in natural zeolite framework on an adsorption of hydrogen sulfide molecule. In *proceeding of the 34th Congress on Science and Technology of Thailand*.
- [20] Dapprich, S., Komáromi, I., Byun, K.S., Morokuma, K., & Frisch, M. J. (1999). A New ONIOM implementation in Gaussian 98. The calculation of energies, gradients and vibrational frequencies and electric field derivatives. *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, 462, 1-21.
- [21] Nasluzov, V.A., Ivanova, E.A., Shor, A. M., Vayssilov, G.N., Birkenheuer, U., & Rösch, N. (2003). Elastic Polarizable Environment cluster embedding approach for covalent oxides and zeolites based on a Density Functional Method. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107, 2228-41.
- [22] Neyman, K.M., Inntam, C., Matveev, A.V., Nasluzov, V.A., & Rösch, N. (2005). Single *d*-metal atoms on F_s and F_s^+ defects of MgO(001): A theoretical study across the periodic table. *Journal of the American Chemical Society*, 127, 11652-60.
- [23] Zicovich-Wilson, C.M., Viruela, P., & Corma, A. (1995). Formation of surface methoxy groups on H-zeolites from methanol-a quantum-chemical study. *The Journal of Physical Chemistry*, 99, 13224-31.
- [24] Sinclair, P.E., & Catlow, C.R.A. (1997). Density functional theory calculations of adsorption and reactivity of methanol at alumino-silicate Brønsted acid centres. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 93, 333-45.
- [25] Payne, M.C., Hytha, M., Stich, I., Gale, J.D., & Terakura, K. (2001). First principles calculation of the free energy barrier for the reaction of methanol in a zeolite catalyst. *Microporous and Mesoporous Materials*, 48, 375-81.
- [26] Shah, R.; Gale, J. D., & Payne, M. C. (1997). In situ study of reactive intermediates of methanol in zeolites from first principles calculations. *The Journal of Physical Chemistry B*, 101, 4787-97.
- [27] Lesthaeghe, D., Van Speybroeck, V., Marin, G. B., & Waroquier, M. (2006). What role do oxonium ions and oxonium ylides play in the ZSM-5 catalysed methanol-to-olefin process? *Chemical Physics Letter*, 417, 309-15.
- [28] Sinclair, P.E., & Catlow, C.R.A. (1997). Generation of carbenes during methanol conversion over Bronsted acidic alumino-silicates. A computational study. *The Journal of Physical Chemistry B*, 101, 295-8.