

บุญรัตน์ ทารัตน์ : การศึกษากลไกการเปลี่ยนไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัลเป็นกรดฟูแรนไดคาร์บอกซิลิก บนตัวเร่งปฏิกิริยาเบต้าแมงกานีสไดออกไซด์ด้วยวิธีการวิเคราะห์จลนศาสตร์จุลภาคจากการคำนวณเชิงเพียร์สตีพรีนซิเพิล (MECHANISTIC STUDY OF 5-HYDROXYMETHYLFURFURAL TO 2,5-FURANDICARBOXYLIC ACID ON BETA-MANGANESE DIOXIDE CATALYSTS: FIRST PRINCIPLES INFORMED MICROKINETIC ANALYSIS). อาจารย์ที่ปรึกษา : รองศาสตราจารย์ ดร.สุวิทย์ สุธีรากุล, 128 หน้า

คำสำคัญ : ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัล กรดฟูแรนไดคาร์บอกซิลิก การศึกษาเชิงกลไก แมงกานีสไดออกไซด์ ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น แบบจำลองทางจลนพลศาสตร์

ปฏิกิริยาแอโรบิกออกซิเดชันของ 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัล (HMF) ไปเป็น 2,5-กรดฟูแรนไดคาร์บอกซิลิก (FDCA) ได้รับการศึกษาอย่างกว้างขวาง เนื่องจาก FDCA เป็นโมโนเมอร์สำหรับผลิตพอลิเอทิลีนฟูราโนเอต (PEF) ซึ่งเป็นโพลีเมอร์ชีวภาพที่รู้จักกันดี การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพที่มีราคาไม่แพงยังคงเป็นสิ่งที่ท้าทาย เบต้าแมงกานีสไดออกไซด์ ได้ถูกเสนอว่าเป็นตัวเร่งที่ดีสำหรับปฏิกิริยานี้ อย่างไรก็ตามยังขาดความเข้าใจเชิงลึกเกี่ยวกับคุณสมบัติและกลไกการเกิดปฏิกิริยาบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยานี้ วิทยานิพนธ์นี้นำเสนอการศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาการเปลี่ยน HMF ไปเป็น FDCA บนพื้นผิวด้านตดชนิด (110) ของตัวเร่งปฏิกิริยาเบต้าแมงกานีสไดออกไซด์ ด้วยระเบียบวิธีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น และวิเคราะห์คุณสมบัติทางจลนพลศาสตร์ ผลการวิเคราะห์ทางจลนพลศาสตร์แสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยาชอบเกิดผ่าน 2,5-ไดฟอร์มิลฟูแรน (DFF) มากกว่าเกิดผ่าน กรด 5-ไฮดรอกซีเมทิล-2-ฟูแรน (HMFC) ก่อนที่จะถูกเปลี่ยนไปเป็น กรด 5-ฟอร์มิล-2-ฟูแรน (FFCA) และ FDCA ทั้งนี้ขั้นตอนในการเปลี่ยน DFF เป็น FFCA และ FFCA เป็น FDCA เป็นขั้นตอนกำหนดอัตราในการเกิดปฏิกิริยาบนพื้นผิวที่ไม่มีและมีหมู่ไฮดรอกซิล (OH) ตามลำดับ คุณสมบัติทางจลนศาสตร์ชี้ให้เห็นอย่างชัดเจนว่า หมู่ไฮดรอกซิลมีอิทธิพลและช่วยในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของ HMF ในขณะที่ออกซิเจนบนพื้นผิวก็มีบทบาทที่สำคัญในสถานะพื้นผิวที่มีหมู่ OH ปริมาณต่ำ ออกซิเจนที่มีความว่องไวสูงทั้งสองชนิด (OH และออกซิเจนพื้นผิว) มีบทบาทสำคัญอย่างยิ่งรวมทั้งส่งเสริมการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของ FFCA การศึกษาเชิงคำนวณในวิทยานิพนธ์นี้ไม่เพียงแต่ช่วยอธิบายปรากฏการณ์ในระดับโมเลกุลของปฏิกิริยาบนพื้นผิวเท่านั้น แต่ผลลัพธ์ที่ได้ยังเป็นแนวทางในการปรับปรุงประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะออกไซด์สำหรับปฏิกิริยาในการเปลี่ยน HMF เป็น FDCA อีกด้วย

สาขาวิชาเคมี
ปีการศึกษา 2566

ลายมือชื่อนักศึกษา บุญรัตน์
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา Dr. A
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม Dr. J

BUNRAT THARAT : MECHANISTIC STUDY OF 5-HYDROXYMETHYLFURFURAL TO 2,5-FURANDICARBOXYLIC ACID ON BETA-MANGANESE DIOXIDE CATALYSTS: FIRST PRINCIPLES INFORMED MICROKINETIC ANALYSIS. THESIS ADVISOR : ASSOC. PROF. SUWIT SUTHIRAKUN, Ph.D. 128 PP.

Keywords : 5-hydroxymethylfurfural; 2,5-furandicarboxylic acid; mechanistic study; manganese dioxide; density functional theory; microkinetic modeling

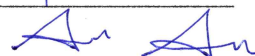
Aerobic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural (HMF) to 2,5-furandicarboxylic acid (FDCA) has been extensively studied because FDCA is a monomer for producing polyethylene furanoate (PEF), the well-known bio-based polymers. The development of efficient catalysts with inexpensive prices is still challenging. Manganese dioxide (β -MnO₂) has been proposed as a promising candidate for this reaction. However, a deep understanding of the nature of the active and full reaction mechanism over this catalyst's surface is still lacking. This thesis presents a complete mechanistic study of HMF to FDCA over the β -MnO₂(110) surface investigated by the density functional theory (DFT) method and microkinetic analysis. Microkinetic analysis suggests that the 2,5-diformylfuran (DFF) path is preferable than the 5-hydroxymethyl-2-furan carboxylic acid (HMFCFA) path before proceeding to the 5-formyl-2-furan carboxylic acid (FFCA) and FDCA. The DFF-to-FFCA and FFCA-to-FDCA are the rate-determining steps on the bare and hydroxylated surfaces, respectively. The kinetic properties clearly suggest that OH promotes HMF oxidation, while surface oxygen also plays a role in the low OH coverage. Both active oxygen species (i.e. OH and surface oxygen) are crucial to promote the FFCA oxidation reaction. This thesis not only reveals the molecular-scale phenomena of the surface reaction, but the outputs also guide the way to improve the activity of metal oxide-based catalysts for the HMF to FDCA reaction.

School of Chemistry
Academic Year 2023

Student's Signature



Advisor's Signature



Co-Advisor's Signature

