

Ab initio studie naar de invloed van de topologie en samenstelling van een zeolietkatalysator op de kinetiek van methyleringsreacties

Jeroen De Ridder

Promotoren: prof. dr. ir. Veronique Van Speybroeck, prof. dr. Michel Waroquier

Begeleiders: ir. Karen Hemelsoet, Jeroen Van der Mynsbrugge, dr. ir. Bart De Sterck

Masterproef ingediend tot het behalen van de academische graad van Master in de ingenieurswetenschappen: chemische technologie

Vakgroep Toegepaste Fysica
Voorzitter: prof. dr. ir. Christophe Leys

Vakgroep Fysica en Sterrenkunde
Voorzitter: prof. dr. Dirk Ryckbosch

Faculteit Ingenieurswetenschappen en Architectuur
Academiejaar 2010-2011





Dit onderzoekswerk werd uitgevoerd binnen het Centrum voor Moleculaire Modelling.

Voorwoord

Het schrijven van een thesis is een intensief werk, waartoe suggesties van veel mensen hebben bijgedragen. Dit voorwoord zou ik dan ook willen gebruiken om die mensen in de bloemetjes te zetten.

Als eerste zou ik mijn promotoren; prof. dr. ir. Veronique Van Speybroeck en prof. dr. Michel Waroquier willen bedanken voor de geboden kansen. Zo hebben ze mij onder andere de gelegenheid gegeven om mijn onderzoek door middel van een posterpresentatie tijdens NCCC toe te lichten. Ik wil hen ook bedanken voor de verhelderende gesprekken.

Verder wens ik ook mijn begeleiders Jeroen, Bart en Karen te bedanken. In het bijzonder dank ik Jeroen voor het immer paraat staan om de dagdagelijkse rekentechnische problemen op te lossen en het uitgebreide nalezen van dit werk. Verder zijn de opmerkingen van Bart over tekst en figuren van onschatbare waarde, ook het vele heropstarten van berekeningen is niet te onderschatten. Als laatste (last but not least) dank ik ook Karen voor haar niet-aflatende motivatie en enthousiasme.

Ik wil ook de overige mensen binnen het CMM bedanken. Mijn speciale dank gaat uit naar Matthias, voor de leerrijke gesprekken en de bijstand bij de berekeningen. Voor het opvrolijken van de bureau (het eiland) moet ik zeker mijn bureaugenoten Lennart, Thomas en Kristof en mijn niet-bureaugenoten Stijn en Thierry vermelden.

Ten slotte nog een woord van dank aan mijn ouders en mijn vriendin Frauke voor het eeuwige geduld en de nodige spellingssuggesties.

Ik wens de lezer veel leesplezier toe bij deze thesis en hoop dat het een leerrijke ervaring is, wat het voor mij in ieder geval was.

Jeroen De Ridder,
6 juni 2011

Zelfs een weg van duizend mijl begint met één stap - oosterse wijsheid -

De auteur geeft de toelating deze masterproef voor consultatie beschikbaar te stellen en delen van de masterproef te kopiëren voor persoonlijk gebruik.

Elk ander gebruik valt onder de beperkingen van het auteursrecht, in het bijzonder met betrekking tot de verplichting de bron uitdrukkelijk te vermelden bij het aanhalen van resultaten uit deze masterproef.

The author gives permission to make his dissertation available for consultation and to copy parts of this master dissertation for personal use.

In the case of any other use, the limitations of the copyright have to be respected, in particular with regard to the obligation to state expressly the source when quoting results from this master dissertation.

Jeroen De Ridder
Gent, 6 juni 2011

Ab initio studie naar de invloed van de topologie en samenstelling van een zeolietkatalysator op de kinetiek van methyleringsreacties

Jeroen De Ridder

Masterproef ingediend tot het behalen van de academische graad van
Master in de Ingenieurswetenschappen: Chemische Technologie
Academiejaar 2010–2011

Promotoren: prof. dr. ir. Veronique Van Speybroeck, prof. dr. Michel Waroquier
Begeleiders: ir. Jeroen Van der Mynsbrugge, dr. ir. Bart De Sterck, dr. ir. Karen Hemelsoet

Faculteit Ingenieurswetenschappen en Architectuur– Universiteit Gent

Centrum voor Moleculaire Modelling

Hoofd van de onderzoeksgroep: prof. dr. Michel Waroquier

Samenvatting

Het Methanol To Olefins (MTO) proces zet, gebruik makend van een zure katalysator, methanol voornamelijk om in olefines. Algemeen wordt een hydrocarbonpoolmechanisme aangenomen waarbij organische componenten aanwezig in de katalysatorpokoien en/of -kanalen de reacties cokatalyseren. Methyleringsstappen zijn van groot belang voor de opbouw en activiteit van de hydrocarbon pool. De methylering aan olefines kan via een geconcentreerd mechanisme of via een stapsgewijs mechanisme verlopen, hoewel meestal het geconcentreerde mechanisme aangenomen wordt.

Typische katalysatoren voor het MTO-proces zijn H-SAPO-34 en H-ZSM-5, maar er wordt continu gezocht naar andere en betere materialen. Hiertoe moet de invloed van de katalysator op de reacties gekend zijn. Daarom wordt in dit onderzoek zowel apparente als intrinsieke methyleringssnelheden uitgerekend in H-SAPO-34, H-SSZ-13, H-ZSM-58 en H-ZSM-22. Binnen deze reeks neemt de activeringsenergie toe volgens: H-SAPO-34 < H-SSZ-13 < H-ZSM-58 < H-ZSM-22. Door een zwak compensatie-effect vlakten verschillen in reactiekinetiek tussen zeolieten enigszins af. Waar mogelijk werden deze reacties met de literatuur vergeleken.

Aangezien er nog onduidelijkheid heerst over het reactiemechanisme worden beide mechanismes in detail gemodelleerd in H-ZSM-5. Aan de hand van een kinetisch model blijkt dat het stapsgewijze mechanisme dominant is. Dit stapsgewijze mechanisme is ook in overeenstemming met experimentele resultaten uit de literatuur.

Trefwoorden: MTO, computationele modellering, methyleringsreacties, zeolieten

Effects of zeolite topology and composition on methylation reactions in the MTO process from a theoretical perspective

Jeroen De Ridder

Supervisors: ir. Jeroen Van der Mynsbrugge, dr. ir. Bart De Sterck, dr. ir. Karen Hemelsoet, prof. dr. ir. Veronique Van Speybroeck, prof. dr. Michel Waroquier

Abstract—The influence of topology and composition of a zeolite catalyst on methylation reactions of olefins is examined by means of theoretical simulations. Four distinct catalytic materials are assessed. Their Brønsted acidity, as well as intrinsic and chemical kinetics of the concerted methylation reactions are computed using large finite clusters to model the nanoporous catalysts. Furthermore two competitive methylation schemes are investigated for H-ZSM-5, using a kinetic model taking into account various process parameters.

Keywords—MTO, methylation reactions, zeolites, molecular modeling

I. INTRODUCTION

CRUDE oil prices are rising steadily while the global demand for base chemicals such as ethene and propene still increases every day. To fulfill this need for light olefins, there has been a growing interest in technologies based on other natural resources. Methanol-to-olefin conversion (MTO) catalyzed by acidic zeolites is currently one of the most promising alternatives. MTO has the added advantage that it allows a greater control over ethene-to-propene product ratio, in contrast with traditional steam cracking processes [1].

Although MTO has been studied for over 20 years, the debate on the true nature of the underlying reaction mechanism is still ongoing. Recent insights strongly support a stepwise mechanism based on organic molecules acting as co-catalysts inside the zeolite pores. Within this hydrocarbon pool several reaction cycles can occur, depending on the zeolite employed. Whereas polymethylbenzenes were found to be the most important hydrocarbon pool species in the H-SAPO-34 catalyst (which has a CHA topology), recent experimental and theoretical evidence suggest a parallel route based on repeated alkene methylations and cracking steps in the MFI-structured H-ZSM-5 [2]. In addition to these observations, current experimental studies suggest other zeolite materials with different topologies as potential MTO catalysts [3].

Previous experimental and theoretical studies have shown that methylations of various alkenes are crucial reaction steps. It is of utmost importance to obtain an in depth understanding of this reaction type to develop tailor-made catalysts. Therefore methylations of ethene and propene are modeled in different zeolite environments in this study. Reaction barriers and rate constants in cage-like frameworks such as H-SAPO-34 (CHA), H-SSZ-13 (CHA), H-ZSM-58 (DDR) and tunnel-structured H-ZSM-22 (TON), are modeled. As it is still uncertain whether the methylation of olefins proceeds via the concerted mechanism or the stepwise mechanism [4], both mechanisms are investigated in H-ZSM-5 (MFI).

II. THEORETICAL METHOD

All calculations are performed with the Gaussian03 package using the ONIOM method. The catalysts are modeled using large finite clusters. For the CHA, DDR, TON and MFI topology, a cluster containing 44T, 45T, 84T and 46T atoms, respectively are applied. Energies are reported at the ONIOM(B3LYP/dgtzvp:HF/dgtzvp)-D//ONIOM(B3LYP/dgtzvp:MNDO) level of theory and include Grimme corrections, as implemented in ORCA 2.6.35. For consistency with previous work, the investigation of the reaction mechanism in H-ZSM-5 is conducted with the 6-31+g(d) basis set [5].

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. Acidity in different zeolites

To make a rational choice of the active site, the deprotonation energy (DPE) of all sterically possible sites is calculated. If the DPE of a Brønsted acid site increases, the acidity of the site decreases. It is observed that a decreasing Si-OH-Al-angle results in a higher acid strength as expected from orbital theory. Ranking the materials in order of decreasing DPE results in: H-SAPO-34 > H-SSZ-13 > H-ZSM-58 > H-ZSM-22.

B. Methylation reactions in different zeolites

According to Hess's law the intrinsic activation energy can be split in five contributions: the deprotonation of the zeolite, the adsorption of methanol, the coadsorption of the olefin, the formation of the transition state in gas phase and the adsorption of this transition state.

The effect of the composition is assessed by comparing the methylation reactions in the isostructural catalysts H-SSZ-13 and H-SAPO-34. The first one is a silicoaluminate, whereas the second one is its silicoaluminophosphate analogue. The latter has a higher DPE (1237 kJ/mol compared to 1204 kJ/mol), resulting in higher energy barriers and slower methylation reactions, as shown in Table I.

The effect of topology consists of both the DPE and subtle geometrical differences. Due to the strong curvature at the acid site inside H-ZSM-58 the transition states are further away from the Al-defect. This increasing distance causes an additional destabilisation. Inside H-ZSM-22 coadsorption of olefins is less favorable resulting in lower intrinsic barriers. The material also has the lowest DPE of all zeolites studied here, further lowering

energy barriers. The final ranking in order of increasing energy barrier is: H-ZSM-22 < H-SSZ-13 < H-ZSM-58 < H-SAPO-34, as shown in Table I.

Apart from these energetic effects, entropy effects lead to a small compensation, so that the final kinetic coefficient at 623K is similar for all studied materials, except for the slower rates in H-SAPO-34.

TABLE I
KINETIC RESULTS OF THE METHYLATION OF ETHENE AND PROPENE.

methylation of	ΔE^\ddagger kJ/mol	$k_{uni}(623K)$ s^{-1}	$k_{bi}(623K)$ $s^{-1}mol^{-1}m^3$
ethene in			
H-SAPO-34	136.1	3.10E-01	5.89E-05
H-SSZ-13	105.4	2.28E+01	5.37E-03
H-ZSM-58	120.4	2.44E+01	2.14E-03
H-ZSM-22	95.8	5.47E+01	1.90E-03
propene in			
H-SAPO-34	122.0	4.30E+01	1.08E-03
H-SSZ-13	97.5	1.14E+03	8.92E-02
H-ZSM-58	108.7	1.17E+03	2.84E-02
H-ZSM-22	78.3	3.87E+04	6.25E-02

C. Concerted versus stepwise methylation mechanism

In the concerted mechanism the protonation of methanol, the cleavage of the C-O bond and the formation of the C-C bond occur simultaneously. The stepwise mechanisms on the other hand starts with the formation of methoxide and in a second reaction this lattice bound group will leave the zeolite framework and methylate the olefin. The former mechanism is the preferred mechanism based on energetics and for its ease in explaining experimental results. The latter mechanism could however become important at high temperatures [4].

To evaluate the relative importance of these mechanisms both dimethyleter and methanol are investigated as methylation agent with both ethene and propene. Reaction rates are calculated by implementing the kinetic coefficients in an elementary kinetic model. The results were in accordance with typical methylation experiments: methylation rates are independent of the partial pressure of methylation reagents, methylation of propene with dimethyleter is faster than with methanol [6] and methylation of propene is faster than the methylation of ethene.

Based on the energy profile the concerted mechanism would be considered dominant, however at typical experimental conditions, the kinetic model clearly shows that the stepwise mechanism is dominant at the examined acid site (Figure 1).

After methylation of ethene, protonated cyclopropane is formed. Possible consecutive reactions (deprotonation, ringopening and desorption [7]) leading to propene are further investigated to ensure that there are no further rate-limiting reaction steps. These reactions indeed provide a fast route toward the formation of propene, if the n-propoxide formed after ringopening first transforms to i-propoxide (Figure 1).

During the modeling of assisted methoxide formation (i.e. in the presence of another methanol molecule), methanol dimers are observed as stable species. The dimer consists of a methox-

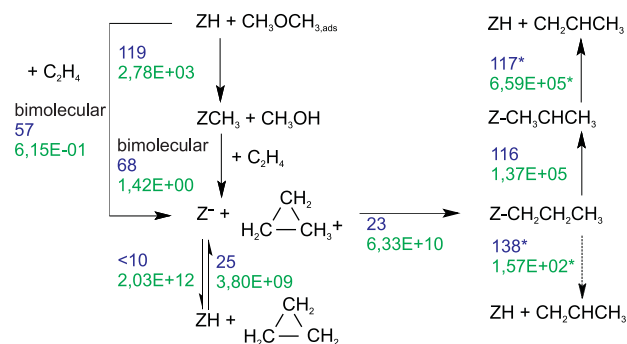


Fig. 1. Reaction network for the methylation of ethene with dimethyleter, activation energy (kJ/mol) in blue, unimolecular (1/s) and bimolecular (specified, in $m^3/mol\ s$) rate coefficients at 623K in green, * from [7].

onium ion and an assisting methanol molecule. The true stable nature of this dimer was investigated in a dynamic ab initio simulation. The reactivity of this dimer is an invitation for future research.

IV. CONCLUSIONS

Methylations of ethene and propene in acidic zeolitic materials of importance for the MTO process have been investigated using theoretical simulations. The influence of the composition of the material as well as the topology has been examined. Topology differences provided subtle energy differences, which disappeared when taking entropic effects into account. The less acidic composition resulted in slower rates. Furthermore both the concerted and stepwise methylation scheme have been evaluated and based on a kinetic model the stepwise mechanism seems to be dominant. The reaction product of the methylation of ethene, protonated cyclopropane, quickly reacts with formation of propene. The presented research is a step forward towards the in-depth understanding of zeolite catalysed methylations. The role of methanol dimers needs further clarification.

REFERENCES

- [1] J. Q. Chen, A. Bozzano, B. Glover, T. Fuglerud, S. Kvisle, "Recent advancements in ethylene and propylene production using the uop/hydro mto process," *Catalysis Today*, vol. 106, no. 1-4, pp. 103–107, —2005—.
- [2] U. Olsbye, M. Bjorgen, S. Svelle, K. P. Lillerud, S. Kolboe, "Mechanistic insight into the methanol-to-hydrocarbons reaction," *Catalysis Today*, vol. 106, no. 1-4, pp. 108–111, —2005—.
- [3] Y. Kumita, J. Gascon, E. Stavitski, J. A. Moulijn, F. Kapteijn, "Shape selective methanol to olefins over highly thermostable ddr catalysts," *Applied Catalysis A: General*, vol. 391, no. 1-2, pp. 234–243, —2010—.
- [4] T. Maihom, B. Boekfa, J. Sirijaraensre, T. Nanok, M. Probst, J. Limtrakul, "Reaction mechanisms of the methylation of ethene with methanol and dimethyl ether over h-zsm-5: An onium study," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, no. 16, pp. 6654–6662, —2009—.
- [5] V. Van Speybroeck, J. Van der Mynsbrugge, M. Vandichel, K. Hemelsoet, D. Lesthaeghe, A. Ghysels, G. B. Marin, M. Waroquier, "First principle kinetic studies of zeolite-catalyzed methylation reactions," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 133, no. 4, pp. 888–899, —2011—.
- [6] S. Svelle, S. Kolboe, O. Swang, U. Olsbye, "Methylation of alkenes and methylbenzenes by dimethyl ether or methanol on acidic zeolites," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, no. 26, pp. 12874–12878, —2005—.
- [7] M. Vandichel, D. Lesthaeghe, J. Van der Mynsbrugge, M. Waroquier, V. Van Speybroeck, "Assembly of cyclic hydrocarbons from ethene and propene in acid zeolite catalysis to produce active catalytic sites for mto conversion," *Journal of Catalysis*, vol. 271, no. 1, pp. 67–78.

Inhoudsopgave

Voorwoord	iii
Overzicht	v
Extended abstract	vi
Inhoudstabel	viii
Lijst van afkortingen	xii
Lijst van symbolen	xiii
1 Methanol als plaatsvervanger van olie	1
1.1 Fossiele grondstoffen	1
1.1.1 Olievoorraden	2
1.1.2 Olie als grondstof	3
1.2 Methanol	5
1.2.1 Productie van methanol	5
1.2.2 Toepassingen van methanol	6
1.3 Methanol To Olefins	7
2 Methanol To Olefins	9
2.1 Hydrocarbonpoolhypothese	9
2.2 Katalytische cycli	12
2.2.1 Sidechainmechanisme	12
2.2.2 Paringmechanisme	13
2.2.3 Alkeencyclus	15
2.2.4 Het dualcycleconcept	15
2.3 Zeolieten	17
2.3.1 De MFI-topologie	19
2.3.2 De TON-topologie	20
Invloed van intersectiegrootte	21
2.3.3 De CHA-topologie	21
2.3.4 De DDR-topologie	23

3	Methyleringsreacties	26
3.1	Reactiemechanismen	26
3.1.1	Geconcerteerd reactiemechanisme	26
3.1.2	Stapsgewijs reactiemechanisme	27
3.1.3	Areniummechanisme	28
3.2	Experimenteel werk op methyleringsreacties	28
3.2.1	Methoxides	28
3.2.2	Methyleringen	29
3.3	Computationeel werk op methyleringsreacties	31
3.3.1	Methanoladsorptie	32
3.3.2	Dimethylethervorming	33
3.3.3	Methyleringen	33
4	Computatieve methoden	37
4.1	Kwantummechanische methoden	37
4.1.1	Born-Oppenheimerbenadering	37
4.1.2	Hartree-Fockformalisme	38
4.1.3	DFT	39
4.1.4	Semi-empirische methodes	40
4.2	Modelleren van zeolieten	40
4.2.1	Clustermethoden	40
4.2.2	ONIOM	41
4.2.3	Periodiek	42
4.3	Chemische kinetiek	42
4.3.1	Het Arrheniusverband	42
4.3.2	Transitietoestandstheorie	43
4.3.3	Kinetiek van zeolietgekatalyseerde reacties	45
4.4	Validering gebruikte modellen	46
4.4.1	Vergelijking met periodieke resultaten	46
4.4.2	Grootte en terminering van het <i>High Layer</i>	49
4.4.3	Basisset en functionaal	51
4.4.4	Conclusie	51
4.5	Moleculaire dynamica	52
5	Zuursterkte en keuze actieve site	53
5.1	Inleiding	53
5.2	Deprotoneringsenergie	54
5.3	Keuze van de actieve site	57
5.3.1	CHA-topologie	58
5.3.2	DDR-topologie	58
5.3.3	TON-topologie	58
5.4	Methanoladsorptie	61
5.5	Conclusie	64

6	Invloed van topologie en samenstelling op geconcentreerde methylering van etheen en propeen	65
6.1	Algemeen	65
6.2	Geometrische parameters van methyleringen	67
6.2.1	Transitietoestanden	67
6.2.2	Gevormde producten	69
6.3	Kinetische parameters van de methylering van etheen en propeen	70
6.3.1	Invloed van compositie op kinetische parameters	72
6.3.2	Invloed van topologie op kinetische parameters	72
6.4	Belanghebbende factoren op activeringsenergie	73
6.4.1	Intrinsieke activeringsenergie	73
6.4.2	Apparente activeringsenergie	77
6.5	Compensatie-effect	78
6.6	Vergelijking met andere methyleringsreacties	80
6.7	Conclusie	81
7	Competitieve reactiemechanismen	82
7.1	Methoxidevorming	84
7.1.1	Geometrische parameters	84
7.1.2	Thermodynamica en chemische kinetiek van de methoxidevorming	86
7.1.3	Invloed van procesparameters op fractie methoxides bij evenwicht	87
7.1.4	Conclusie	90
7.2	Methylering met verschillende methylbronnen	91
7.2.1	Chemische kinetiek	91
7.2.2	Methylering van etheen met methoxide	92
7.2.3	Conclusie	93
7.3	Geconcentreerd versus stapsgewijs mechanisme	95
7.3.1	Modelopbouw	95
7.3.2	Het mechanisme bij de methylering met dimethylether	96
7.3.3	Het mechanisme bij de methylering met methanol	98
7.3.4	Vergelijking van methanol en dimethylether als reagentia	100
7.3.5	Conclusie	101
7.4	Reactie van primaire producten	102
7.4.1	Inleiding	102
7.4.2	Proton/deuteriumaffiniteit van het zeoliet	103
7.4.3	Vervolgreacties	105
7.5	Belang van dimeervorming	110
7.5.1	Statische berekeningen	110
7.5.2	Moleculaire dynamica	111
7.6	Conclusies	114
8	Conclusies en toekomstperspectieven	116

A	Vergelijking tussen de O₂, O₃ en O₄-sites in H-SSZ-13	119
B	Evenwicht bij methoxidevorming	122
C	Poster NCCC	125
	Lijst van figuren	139
	Lijst van tabellen	143

Lijst van afkortingen

DFT	Dichtheidsfunctionaaltheorie
HF	Hartree-Fock
HP	Hydrocarbon pool
HL	High Level of Theory
LL	Low Level of Theory
M	Modelsysteem
MNDO	Modified Neglect of Diatomic Overlap
MP	Møller-Plesset perturbatiemethode
MTG	Methanol to Gasoline
MTH	Methanol To Hydrocarbons
MTO	Methanol To Olefins
OCP	Olefin Cracking Process
ONIOM	Our own N-layered Integrated molecular Orbital and molecular Mechanics
R	Reëel systeem
SAPO	Silicoaluminofosfaat
T	Tetraedraal omringd atoom
TPD	Temperatuursgeprogrammeerde desorptie
TS	Transitietoestand
TST	Transitietoestandstheorie
UFF	Universal Force Field

Lijst van symbolen

Symbol	Eenheid	Betekenis
\ddagger	-	Transitietoestand
\circ	-	Standaard toestand (druk van 1 bar)
$[i] / c_i$	mol m ⁻³ / -	Concentratie aan molecule i of fractie
ΔE^\ddagger	kJ mol ⁻¹	Elektronische reactiebarriere
ΔE_r	kJ mol ⁻¹	Elektronische reactie-energie
ΔG	kJ mol ⁻¹	Vrije enthalpieverandering
ΔH	kJ mol ⁻¹	Enthalpieverandering
ν	s ⁻¹	Vibrationele frequentie
σ	-	Symmetriegetal van een molecule
A	s ⁻¹ / m ³ mol ⁻¹ s ⁻¹	Pre-exponentiële factor (unimoleculair / bimoleculair)
DPE	kJ mol ⁻¹	Deprotoneringsenergie
E	kJ mol ⁻¹	Elektronische energie
E_a	kJ mol ⁻¹	Activeringsenergie
E_{ads}	kJ mol ⁻¹	Adsorptie-energie
h	J s	Constante van Planck (6, 63.10 ⁻³⁴)
I_X, I_Y, I_Z	kg m ²	Hoofdtraagheidsmomenten van een starre molecule
k_B	J K ⁻¹	Constante van Boltzmann (1, 38.10 ⁻²³)
k_{uni} / k_{bi}	s ⁻¹ / m ³ mol ⁻¹ s ⁻¹	Unimoleculaire / bimoleculaire snelheidscoëfficiënt
K	afhankelijk van de reactie	Evenwichtsconstante
m	kg	massa
$p/p(i)$	Pa	Druk / partiedruk
PA	kJ mol ⁻¹	Protonaffiniteit
q_i	m ⁻³	Moleculaire partitiefunctie van molecule i
q_{elec}	-	Elektronische partitiefunctie
q_{rot}	-	Rotationele partitiefunctie
q_{trans}	m ⁻³	Translationele partitiefunctie
q_{vib}	-	Vibrationele partitiefunctie
r	mol m ⁻³ s ⁻¹	Reactiesnelheid per volume-eenheid
T	K	Temperatuur
t	s	Tijd
X	-	Conversie
ZPE	kJ mol ⁻¹	Nulpuntsenergie

Hoofdstuk 1

Methanol als plaatsvervanger van olie

Dit hoofdstuk geeft een korte beschrijving van het huidige energieprobleem. Vervolgens wordt er een overzicht gegeven van de mogelijkheden van methanol.

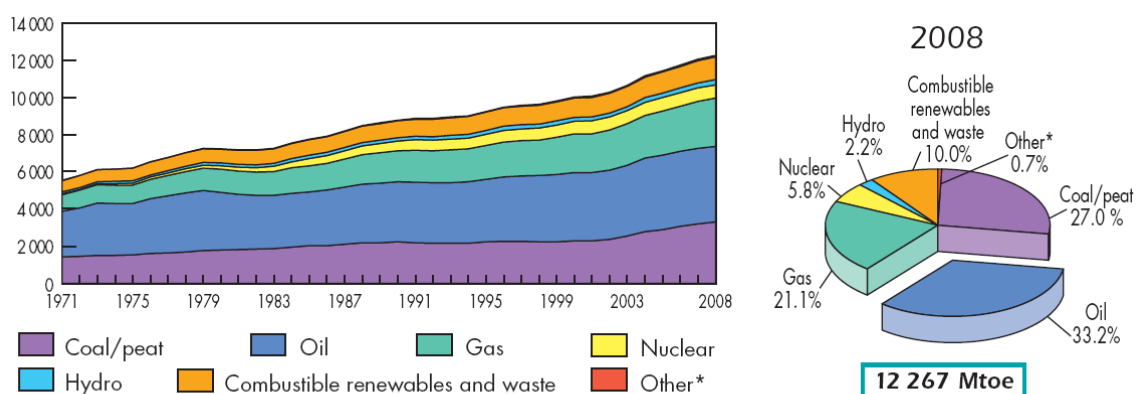
1.1 Fossiele grondstoffen

De beschikbaarheid en prijs van grondstoffen is de basis van elke denkbare technologie of industrie. De afhankelijkheid van grondstoffen is typerend voor de ontwikkeling van de mens, al sinds het prille begin. Zo onderscheidden de eerste mensen zich van de apen door hun rechtopstaande houding en doordat ze in staat waren werktuigen te maken en gebruiken. De primitieve mens gebruikte hout, steen, leem en dierlijke materialen om te voorzien in hun levensbehoeften. Toen de eerste agrarische gemeenschappen ontstonden, was er nood aan een goede manier om voedsel op te slaan. Het eerste aardewerk deed zo zijn intrede. Later ontdekte men hoe men vanuit verschillende ertsen koper kon maken en bewerken. Dit leidde tot een nieuwe generatie werktuigen en wapens. Omstreeks 3000 v.Chr. begon men brons te maken, een legering van koper en tin. Brons heeft een lager smeltpunt dan koper, is makkelijker te bewerken en is bovendien sterker dan koper. In 1700 v.Chr. begon het ijzertijdperk. Dit evolueerde dan vanaf de 17e eeuw verder naar staal en in de 19e eeuw werd het een massaproduct. De 20e eeuw valt te kenmerken als de eeuw van de kunststoffen. De grondstof voor deze kunststoffen is aardolie. Omwille van de beperkte voorraden is dit op termijn onhoudbaar, vandaar het belang van processen als MTO die ook de basisgrondstoffen voor kunststoffen leveren, maar niet hoeven te vertrekken van aardolie.

Naast het grondstoffenverhaal gaat de ontwikkeling van de mens ook gepaard met het gebruik van bepaalde energiebronnen. In eerste instantie werd alles gedaan met spierkracht, hetzij van de mens, hetzij van een dier. Later (rond 100 v. Chr. in China, in de 12e eeuw in Europa) deed de waterkracht zijn intrede. Waterkracht kwam aan zijn limieten op het einde van de zeventiende eeuw. Daarnaast gebruikte men ook in zekere mate windenergie (zeilboten). De Industriële Revolutie werd ingeleid met een nieuwe energiedrager: stoom. Voor de opwekking van stoom kon men hout, houtskool, steenkool,... verbranden om water te doen koken. Een

groot deel van onze huidige energievoorziening maakt gebruik van een analoog proces. In de 19e eeuw werd voor het eerst gebruik gemaakt van elektriciteit, niet zozeer als krachtbron, maar als informatiedrager (telegrafie). Nog een eeuw later deed aardolie zijn intrede als primaire energiebron. Met olie bleek het mogelijk om sterkere motoren (in vergelijking met hun gewicht) te maken. Hierdoor werden auto's en vliegtuigen mogelijk. In de jaren 1960 begon ten slotte de opmars van nucleaire energie.

De recente evolutie van het verbruik van primaire energiebronnen staat in Figuur 1.1. Uit het diagram blijkt dat de hoofdmoot van de huidige energie afkomstig is van koolwaterstoffen. De energiebronnen die de sterkste stijging kennen zijn: nucleaire energie, steenkool, aardgas en de hernieuwbare energiebronnen. Door de economische crisis eind 2008 is de energievraag enigszins geslonken, maar dit is slechts een tijdelijk effect. Doordat de figuur maar tot 2008 loopt, is deze trend niet zichtbaar.



Figuur 1.1: Evolutie van het verbruik van primaire energiebronnen, in Mtoe ($1 \text{ Mtoe} = 4.1868 \times 10^4 \text{ TJ}$); Other* bestaat uit geothermische energie, windenergie, zonne-energie,... [1]

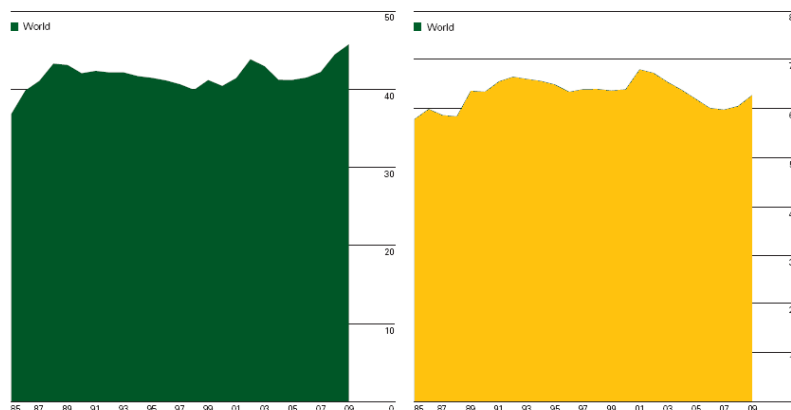
Fossiele brandstoffen zijn tot op heden de belangrijkste energiebronnen. Aan fossiele brandstoffen zijn twee nadelen verbonden: ze zijn eindig en bij verbranding komt er CO_2 vrij. Van CO_2 is geweten dat het een broeikasgas is. Deze extra hoeveelheid CO_2 kan dus een rol vervullen in de opwarming van de aarde. Er bestaan echter methoden om de geproduceerde koolstofdioxide terug op te vangen en te stockeren in uitgeputte bronnen.

1.1.1 Olievoorraden

Sedert de oliecrisis in 1970 is men zich bewust geworden van de eindigheid van de oliebronnen. De vraag is in hoeverre de fossiele bronnen uitgeput zijn. Bij een eerste inspectie van Figuur 1.2 lijkt het alsof de ratio reserves/productie ongeveer constant blijft in de tijd [2, 3]. Dit komt door de ontginning van steeds moeilijker ontginbare oliebronnen. Voorbeelden hiervan zijn diepzeebronnen, teerzanden,...

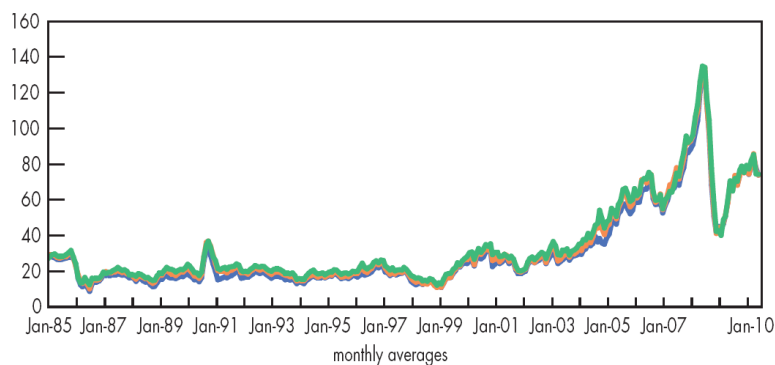
De continu stijgende vraag maakt de olie echter niet goedkoper (zie Figuur 1.3). De hogere energieprijzen maken wel de duurdere ontginning van moeilijkere bronnen mogelijk. Hoewel

de economische crisis vanaf eind 2008 de vraag naar olie en dus de olieprijs deed dalen, is een nieuwe stijging van vraag en prijs in zicht. Bovendien geven de moeilijker ontginbare oliebronnen soms aanleiding tot grote problemen. Zo ontstond er in 2010 op het boorplatform Deep Horizon een *blow-out*, met een natuurramp als gevolg.



Figuur 1.2: Het aantal jaar bewezen reserves olie (groen) en gas (geel) bij de huidige productie [3].

Key crude oil spot prices in USD/barrel



Figuur 1.3: Ruwe olieprijsen gedurende de vorige 15 jaar [1].

1.1.2 Olie als grondstof

Olie vervult in onze huidige maatschappij twee belangrijke functies. Enerzijds is het een brandstof en anderzijds is het een grondstof voor de chemische industrie: ongeveer 90 % van de olie wordt als brandstof gebruikt en slechts 10 % dient als grondstof [1, 4]. Op deze 10 % steunt echter een hele industrie. Eén van de belangrijkste takken binnen deze petrochemische industrie is de productie van olefines (etheen, propaan,...).

De eerste stap na ontginning van olie is raffinage. Vervolgens wordt bijvoorbeeld nafta gekraakt tot olefines. Deze olefines zijn dan belangrijke grondstoffen voor een volgende stap:

polymerisatie of productie van andere monomeren. Het hoofdproces voor de productie van etheen en propeen is stoomkraken. Hierbij wordt de voeding (nafta, ethaan, propaan, butaan) gedurende korte tijd op hoge temperatuur gebracht. Als gevolg hiervan treedt kalking op tot olefines. Naast dit belangrijke proces zijn er nog een paar alternatieven voor de productie van etheen. Zo is er ook de mogelijkheid om ethanol te dehydrateren tot etheen, er is de mogelijkheid van oxidatieve koppeling, het gebruik van methanol,...

De belangrijkste verwerkingsprocessen van etheen zijn: polymerisatie tot LLDPE (linear low-density polyethylene), LDPE (low-density polyethylene), HDPE (high-density polyethylene), vorming van dichloorethaan, oxidatie tot ethyleenoxide en reactie met benzeen met vorming van ethylbenzeen. De eerste drie processen zijn rechtstreekse polymerisatieprocessen [5]. De andere zijn intermediaren voor andere polymeren. Ook bij propeen is het belangrijkste verwerkingsproces de rechtstreekse polymerisatie tot polypropeen. Het tweede grootste verbruik aan propeen is de productie van acrylonitrile, dat op zijn beurt gebruikt wordt voor polymerisaties en copolymerisaties [6]. Het hoeft geen betoog dat deze polymeren overal te vinden zijn in het dagelijkse leven.

1.2 Methanol

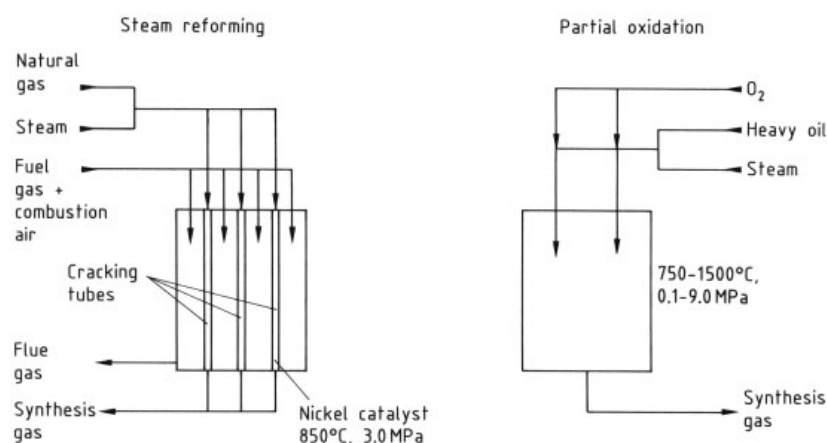
Aangezien een groot deel van de chemische industrie gebaseerd is op het gebruik van een beperkte voorraad olie, kan men zich de vraag stellen of olie nu echt de enige mogelijke grondstof is voor de productie van basischemicaliën. Gelukkig is het antwoord op deze vraag negatief: er zijn wel degelijk alternatieven. Eén van de meestbelovende alternatieven is methanol [2]. Methanol kan enerzijds gemaakt worden van verschillende grondstoffen, en anderzijds kent het verschillende toepassingen.

1.2.1 Productie van methanol

Het productieproces van methanol kent een hele geschiedenis. Van ca. 1830-1923 was de belangrijkste bron van methanol de ‘droge destillatie van hout’. Dit proces is ondanks zijn naam geen echte destillatie. In dit proces warmt men hout op in de aanwezigheid van een reducerende atmosfeer waarbij methanol als product gevormd wordt. Daarna zijn de hogedrukprocessen (25-35 MPa, 320 – 450 °C) uitgevonden. Deze processen vertrekken van syngas. In de jaren 1960 zijn uiteindelijk de lage druk processen ontworpen (5-10 MPa, 200 – 300 °C), die vandaag nog gebruikt worden.

De belangrijkste route naar methanol is via de productie van syngas [7, 8]. Syngas is een afkorting van synthesegas en bestaat uit een mengsel van CO en H₂. In principe kan syngas gemaakt worden vanuit elke koolwaterstofbron. Kolen en aardgas zijn momenteel belangrijke bronnen voor de productie van syngas, maar ook biomassa is een mogelijkheid.

Er zijn verscheidene processen voor de productie van syngas, afhankelijk van de grondstof [9]. Voor aardgas bestaan er twee processen: *steam reforming* en partiële oxidatie. *Steam reforming* zet koolwaterstoffen om in waterstof en koolstofoxiden over een katalysator. Typische procesdrukken gaan tot 4 MPa en temperaturen gaan tot 950 °C. Een alternatief voor het *steam reforming* proces is de partiële oxidatie. In dit proces is er geen katalysator. Deze twee processen worden schematisch weergegeven in Figuur 1.4.



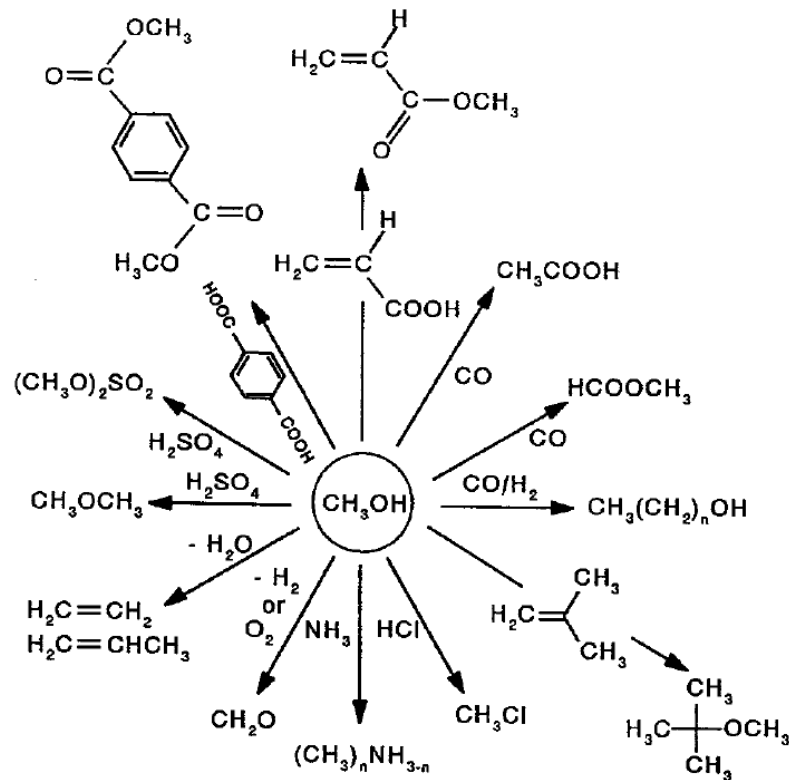
Figuur 1.4: Processen voor de productie van syngas [8].

Steenkool kan ook omgezet worden in syngas. Dit gebeurt aan de hand van een gasificatieproces, dat gelijkaardig is aan de partiële oxidatie. De productie van syngas voor methanol uitgaande van olie of kolen is iets moeilijker dan vanuit aardgas door de hogere concentratie aan hetero-elementen (vooral zwavel).

1.2.2 Toepassingen van methanol

Methanol is een veelzijdig product [2, 8]. Het kan gebruikt worden als brandstof en als grondstof voor onze koolwaterstofeconomie. Hoewel methanol gebruikt kan worden in Otto-motoren, vereist dit toch enige aanpassing. Het wordt wel gebruikt als additief in benzine, maar dit leidt tot een toename van de dampdruk van benzine. Naarmate de dampdruk toeneemt, neemt ook vervuiling door rechtstreekse verdamping van benzine toe. In plaats van rechtstreeks methanol toe te voegen aan benzine, voegt men methyl-tertiair-butylether (MTBE) toe aan benzine. Dit veroorzaakt veel minder problemen en wordt gemaakt uit methanol en tertiair butanol.

Het gebruik van methanol als grondstof voor chemische producten wordt geïllustreerd door Figuur 1.5. Het grootste verbruik van methanol is de productie van formaldehyde. De productie van MTBE is de tweede grootste afnemer van methanol. Op de derde plaats komt de productie van azijnzuur. Naast deze drie grootverbruikers zijn er nog kleinere toepassingen van methanol: de vorming van methylamines uit ammoniak en methanol, en de dehydratatie tot dimethylether [8]. In de toekomst kan methanol gebruikt worden voor de productie van olefines.



Figuur 1.5: De sleutelrol van methanol [10].

1.3 Methanol To Olefins

Methanol To Olefins (MTO) is een proces dat, zoals de naam al doet vermoeden, methanol omzet in olefines. MTO kent twee grote voordelen. Het eerste voordeel is dat het vertrekt van methanol en methanol laat zich synthetiseren uit verschillende koolwaterstofbronnen, zie Hoofdstuk 1.2.1. Het tweede voordeel is de flexibiliteit van propen- over etheenselectiviteit.

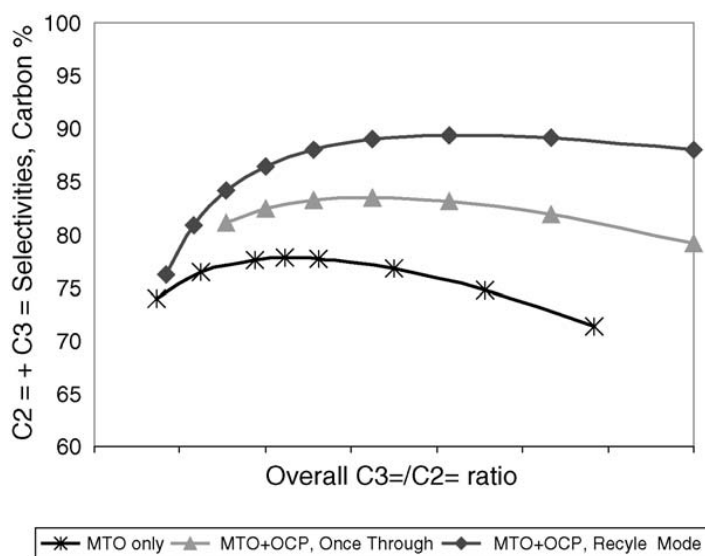
De ontdekking van MTO gebeurde eigenlijk per toeval. De groep van Mobil Chemical in Edison, New Jersey, probeerde methanol om te zetten naar ethyleenoxide. Een andere groep van Mobil trachtte isobuteen te methyleren met methanol met H-ZSM-5 als katalysator. Geen van beide groepen vond de gewenste reactie. In plaats van de verwachte reactieproducten vond men aromaten [11]. Zelfs bij een reactie met pure methanol werden aromaten gevormd. Na latere onderzoeken bleek dat eerst dimethylether, vervolgens korte olefines en ten slotte langere olefines, paraffines, aromaten en naftenen gevormd werden. Om tot een bruikbaar industrieel proces te komen, werden daarna kinetische modellen voorgesteld.

De eerste commerciële toepassing was het Methanol To Gasoline (MTG) proces. De fabriek in Nieuw Zeeland had tot doel aardgas om te zetten naar benzine. Het proces werkte met vastbedreactoren. In een eerste reactor werd methanol omgezet naar dimethylether en in een vervolgreactor gebeurde de conversie naar benzine over H-ZSM-5. Na de opstart vindt de conversie naar benzine vooral plaats in het eerste deel van de vervolgreactor. Na verloop

van tijd schuift het reactiefront langzaam op, zodat op een bepaald moment de katalysator geregenereerd moet worden. Een alternatieve technische uitvoering bestaat uit gefluïdiseerd-bedreactoren. Hierbij wordt de katalysator continu geregenereerd. In het midden van de jaren 1980 ontwikkelde men het TIGAS (Tøpsoe Integrated Gasoline Synthesis). Dit proces is ook gebaseerd op H-ZSM-5 als katalysator, maar is nooit verder opgeschaald.

Later is er meer interesse gekomen in het Methanol To Olefins (MTO) proces. UOP en Norsk Hydro ontwikkelden een MTO-proces gebaseerd op H-SAPO-34 als katalysator. Bij H-SAPO-34 blijven de langere olefines en aromaten achter in de kooien. Deze katalysator vertoont daardoor een zeer hoge selectiviteit naar etheen en propeen. Het MTO-proces van UOP en Norsk Hydro koppelt twee gefluïdiseerd bedreactoren. In de eerste reactor vindt de MTO-reactie plaats. De tweede reactor is de regeneratiereactor. Aangezien de vraag naar propeen waarschijnlijk vrij sterk zal stijgen, is er ook een proces uitgewerkt dat methanol selectief omzet naar propeen. Dit proces is gedemonstreerd door een samenwerking van Lurgi en Statoil. Een interessante uitbreiding van het MTO-proces is de koppeling met een krakingsproces. Bij MTO worden er typisch ook langere alkenen gevormd. Deze alkenen kunnen gekraakt worden tot lichte olefines in het zogenaamde Olefin Cracking Process (OCP). Door de koppeling met een krakingsproces zijn ook hoge opbrengsten mogelijk (zie Figuur 1.6). Het MTO-proces is klaar om gecommmercialiseerd te worden, wat momenteel volop aan de gang is [12].

Met de steeds duurder wordende olie gaat men op zoek naar andere koolstofbronnen. Het grote voordeel van MTO is dan ook dat het met elke koolstofhoudende bron kan werken. Het MTO-proces laat een zeer grote flexibiliteit in de ratio etheen/propeen toe [13] en het proces haalt hoge opbrengsten. Deze drie argumenten maken dat MTO een mooie toekomst tegemoet gaat.



Figuur 1.6: De opbrengst van MTO als functie van de propeen/etheen-verhouding [13].

Hoofdstuk 2

Methanol To Olefins

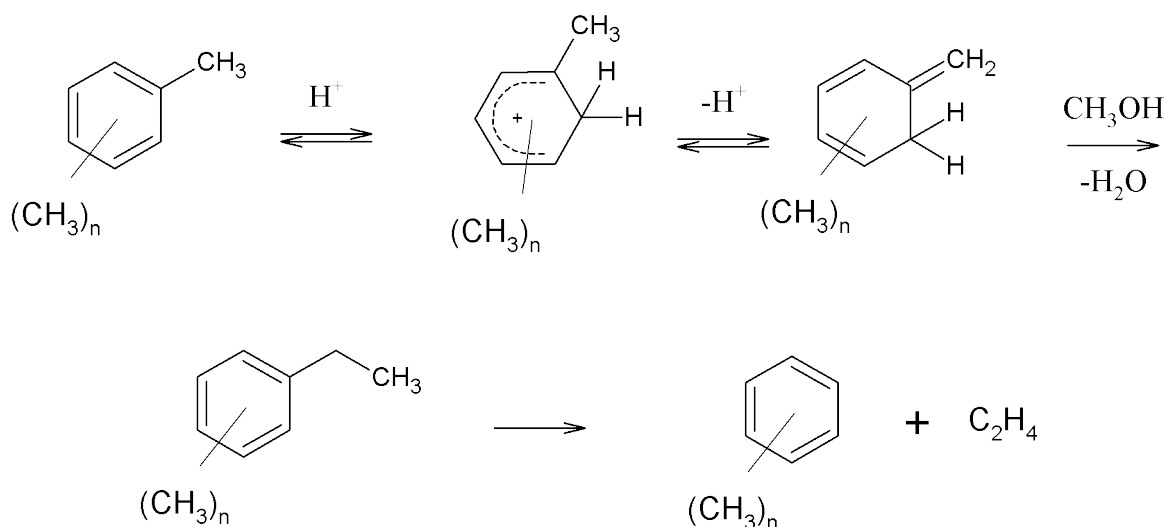
Dat methanol in zeolieten reageert tot koolwaterstoffen en water is al 30 jaar gekend. Het duurde echter veel langer voordat men zicht kreeg op het reactiemechanisme. Initieel trachtte men te vinden hoe methanol, dimethylether, trimethyloxoniumionen, rechtstreeks kunnen koppelen tot een koolstof-koolstofbinding. Deze directe routes bleken theoretisch echter altijd via een hoog geactiveerd intermediair te gaan en kunnen de reactiviteit dus niet verklaren. Experimenteel klopte de productendistributie ook niet met rechtstreekse mechanismen [14–21].

2.1 Hydrocarbonpoolhypothese

Ten gevolge van eerdere reacties en onzuiverheden in de voeding blijven er koolwaterstoffen achter in het zeoliet. Deze onzuiverheden geven aanleiding tot een opbouw van *hydrocarbon pool*. De onverzadigde koolwaterstoffen in deze *hydrocarbon pool* kunnen dienst doen als cokatalysator in het MTO-proces voor de olefinevorming. Methanol addeert continu aan deze moleculen. Hierdoor wordt een hoger gemethyleerde molecule gevormd. Na intramoleculaire reacties kan de *hydrocarbon pool* etheen, propene en butenen vrijstellen [22, 23].

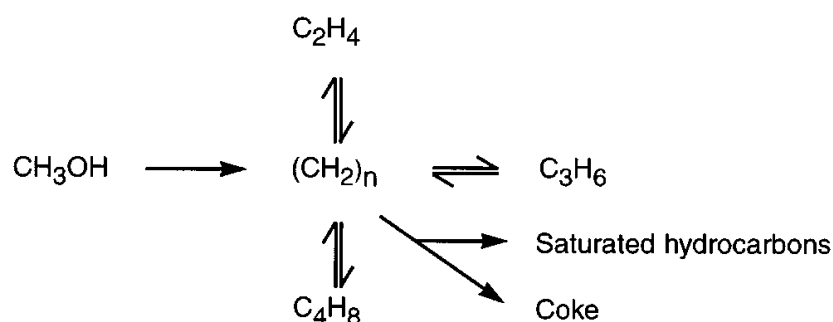
De eerste aanwijzingen voor een hydrocarbonpoolmechanisme werden al in de jaren '80 gevonden. In 1983 toonden Mole et al. [24] aan dat toluene een cokatalytisch effect heeft in het MTO-proces. Het voorgestelde reactiemechanisme (zie Figuur 2.1), lijkt dan ook heel sterk op de reactiemechanismen die tot op vandaag als geldig worden aanzien. Mole et al. waren niet de enigen wiens resultaten in de richting van een hydrocarbon pool wezen. Langner [25] ontdekte dat het voeden van langere alcoholen de inductieperiode van de MTO-katalysator sterk verkortte en hij suggereerde dat een *hydrocarbon pool* zich eerst moet opbouwen voor de katalysator actief wordt [17].

Kolboe begon te publiceren over MTO in het midden van de jaren '80 [17, 26]. Hij formuleerde in de periode 1993-96 de hydrocarbonpoolhypothese [22, 23, 27]. De eerste voorstellen van Kolboe gingen over een niet-nader gespecificeerde, abstracte *hydrocarbon pool*. Hij voedde gelabeld methanol, ethanol en water over H-SAPO-34 (zie Hoofdstuk 2.3). Van ethanol is geweten dat het heel snel dehydrateert tot etheen. Bij de producten bleek etheen quasi inert over de katalysator te gaan, terwijl methanol propene vormde. Dit lijkt het begin van het



Figuur 2.1: Reactieschema, zoals voorgesteld door Mole et al.[17, 24]

einde voor consecutieve mechanismen, waar methanol direct aan etheen zou adderen.



Figuur 2.2: Reactieschema, zoals voorgesteld door Kolboe et al .[22]

De volgende stap was om te achterhalen wat de mysterieuze *hydrocarbon pool* is. In 2001 bestudeerden Arstad en Kolboe het organisch materiaal dat achterbleef in H-SAPO-34 na reactie met ^{12}C -methanol, gevolgd door reactie met ^{13}C -methanol [28]. Hierbij bleken alle polymethylbenzenen, en voornamelijk de meer gemethyleerde polymethylbenzenen, een mix te bevatten van ^{12}C en ^{13}C . Het bleek dus dat polymethylbenzenen belangrijke hydrocarbon-poelementen zijn. Een effluentanalyse toonde ook dat de gevormde olefines na de switch een mengeling van ^{12}C en ^{13}C bevatten.

De H-SAPO-34 katalysator is niet de enige katalysator die onderzocht is. In 2000 observeerden Mikkelsen et al. ook een isotopenmenging in de olefines die ze bekwamen door toluen en methanol over H-ZSM-5, H-BETA en H-MOR te sturen [29]. De resultaten waren opnieuw in overeenstemming met het hydrocarbonpoolmechanisme. Verder bleek ook dat het meest reactieve aromaaf afhankelijk is van de topologie (hexamethylbenzeen voor H-BETA, penta-methylbenzeen voor H-MOR en tri- en tetramethylbenzeen in H-ZSM-5). Sassi et al. toonden

aan dat polymethylbenzenen in H-beta actief zijn voor olefinevorming [30]. De selectiviteit naar propaan neemt toe naarmate er meer methylgroepen op de benzeenring stonden [19]. Over H-SAPO34 neemt de selectiviteit naar etheen toe als de katalysator langer in gebruik is. Deze selectiviteitstoename gaat gepaard met een toename in naftenen [31].

In het licht van de ontrafeling van de *hydrocarbon pool* is het ook interessant om naar de zogenaamde persistente ionen te kijken. Persistente ionen zijn moleculen die in een zeoliet niet neutraal maar geprotoneerd voorkomen. Men heeft geprobeerd om een hele serie ionen te synthetiseren, met wisselend succes [16]: het benzeniumion, geprotoneerd styreen, isopropyl, t-butyl [32], allyl [33, 34] en cyclopentyl kationen [35] mislukten. Daarentegen vormden er zich wel het gemethyleerde cyclopentenyl ion, het methylindanyl carbeniumion, gem-dimethylbenzeniumcationen en hexamethylbenzeniumcationen [16, 35–37]. De persistente ionen zijn allen cyclisch, tertiair en resonantiegestabiliseerd. Nicholas en Haw ontdekten dat persistente ionen voorkomen vanaf de moleculen in gasfase een protonaffiniteit groter dan ca 874 kJ/mol hebben.

Op basis van de vorige resultaten zijn een aantal katalytische cycli voorgesteld (zie volgende sectie). De belangrijkste hydrocarbonpoolementen zijn waarschijnlijk polymethylbenzenen, hoewel reactiepaden langs cyclopentenyl- en naftaleenspecies ook mogelijk zijn [16, 38]. Deze cycli kunnen de productopbrengst van H-ZSM-5 echter niet verklaren en de alkeencyclus maakt zo zijn intrede [39–41].

Haw et al. keken ook naar de opbouw van de *hydrocarbon pool*. Hierbij trachtten ze een C-C binding te synthetiseren zuiver op basis van methanol. Lesthaege et al. toonden aan dat al deze directe routes zeer traag waren [18]. Haw et al. vonden uiteindelijk dat hydrocarbonpooopbouw wellicht te wijten is aan onzuiverheden in de voeding [16, 42]. Recentelijk toonden Vandichel et al. aan dat eenmaal er etheen of propaan aanwezig is in het zeoliet, er een snelle opbouw van hydrocarbonpoolementen kan zijn [43]. Het laatste woord over de opbouw van deze hydrocarbonpooelementen is echter nog niet gezegd. Recentelijk zijn er ook aanwijzingen dat methoxygroepen aanleiding kunnen geven tot de vorming van C-C bindingen (vanaf een temperatuur van meer dan 530K) [44, 45]. Een compromis is dat beiden mechanismen doorgaan, waarbij de onzuiverheden in de voeding sneller reageren dan de reactie van methanol met methoxiden als intermediair.

De aromaten in de *hydrocarbon pool* geven uiteindelijk aanleiding tot cokes. Cokesvorming in zeolieten is van cruciaal belang, want ze leidt immers tot deactivering van de katalysator. Men vermoedt dat methylbenzenen in SAPO-34 en H-beta na verloop van tijd aanleiding geven tot polyaromaten [38, 46–48]. Deze polyaromaten blokkeren dan de poriën en leiden tot deactivering.

2.2 Katalytische cycli

De chemie in zeolieten is vrij complex door de vele verschillende mogelijke reacties. Typisch voor zeotype materialen is dat ze werken als Brønsted-zuur en kationen stabiliseren door de negatief geladen zuurstoffen in het rooster. De meest voorgestelde reacties verlopen dan ook over carbokationen. Carbokationen vallen uiteen in twee klassen: de carbeniumionen en de carboniumionen. Bij een carbeniumion is er een koolstofatoom met een leeg p-orbitaal. Bij een carboniumion is C wel omringd met een octet. Er zijn dan bijvoorbeeld twee protonen die overlappen met een orbitaal [49].

Bij reacties met carbeniumionen moet men de stabiliteit ervan voor ogen houden: primair < vinyl < fenyl < secundair < allyl < benzenium < benzyl < tertiair < cyclopropylmethyl. De stabiliteit wordt in hoofdzaak bepaald door hyperconjugatie met aanpalende C-C of C-H bindingen en door resonantie met aanpalende π -bindingen. De grote stabilisatie van cyclopropylmethylcarbeniumion valt te verklaren aan de hand van de geometrie van de molecule. Het lege p-orbitaal zit perfect georiënteerd met de σ -bindingen van het planaire cyclopropan. Deze maximale overlap leidt tot een grote stabilisatie. De stabiliteit van carboniumionen is over het algemeen groter dan dat van het corresponderende primair carbeniumion en kleiner dan dat van het corresponderende secundair carbeniumion.

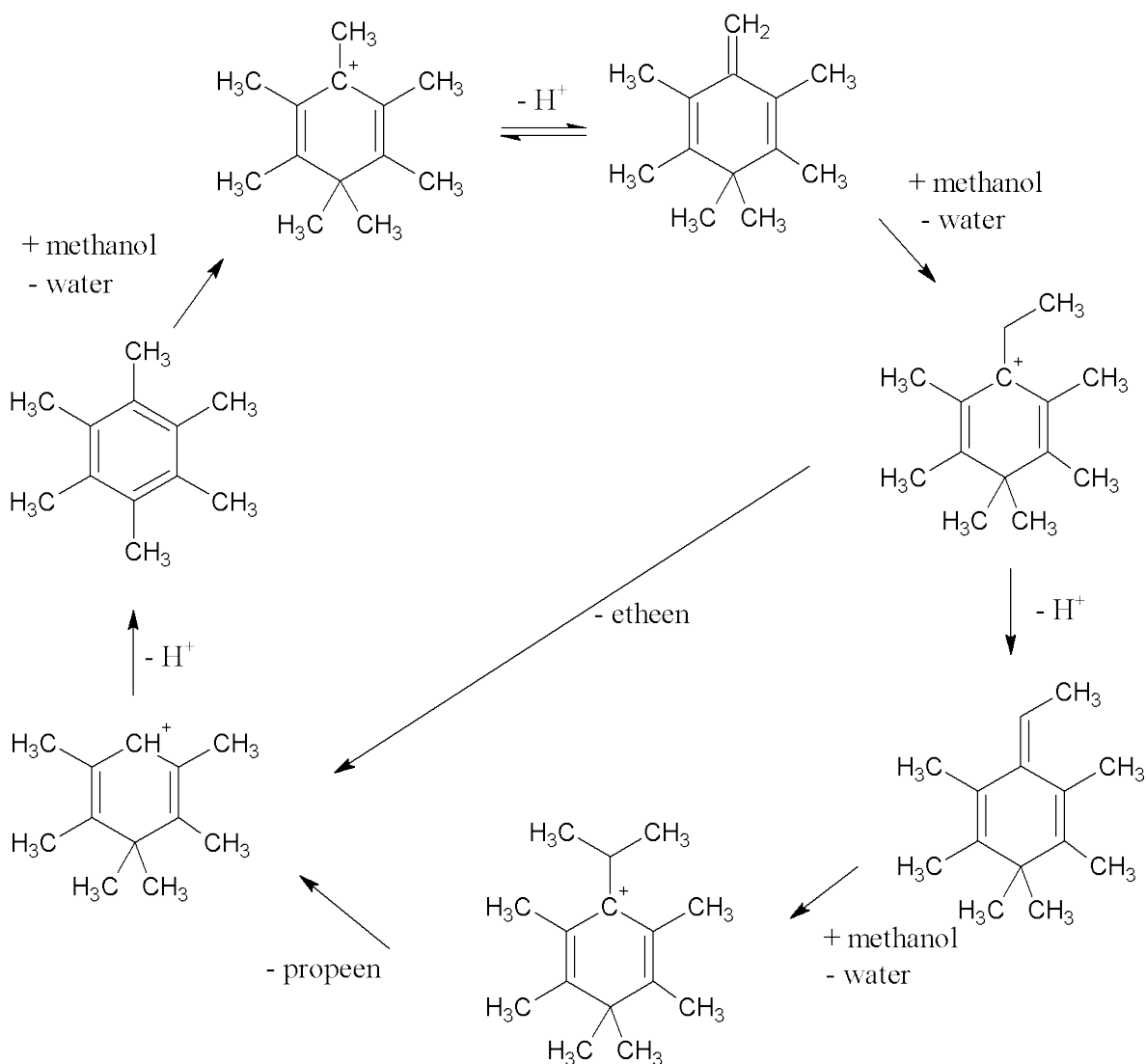
Carbokationen zijn, zeker in de gasfase, instabiele species. Ze ondergaan dan ook snelle reacties, wanneer een elektronenpaar aanvalt op het positief centrum. In het licht van MTO is de methylering een zeer typische reactie. Samen met de alkylering is dit de manier bij uitstek om ketens te laten groeien. Enkele andere reacties zijn isomerisaties, kalking, alkylering, hydridetransfer en deprotonering.

In wat volgt, worden de meest voorkomende cycli kort toegelicht. Het sidechain- en paring-mechanisme zijn gebaseerd op aromaten als cokatalysator. De alkeencyclus maakt gebruik van alkenen en het dualcycleconcept gebruikt beiden.

2.2.1 Sidechainmechanisme

Deze cyclus start met een methylering aan hexamethylbenzeen. Hierdoor ontstaat het heptamethylbenzeniumion. Dit kation deprotonereert in een volgende stap tot 1,2,3,3,4,5-hexamethyl-6-methyleen-1,4-cyclohexadien (HMMC). Hierbij ontstaat er een exocyclische dubbele binding, die verdere methylering toelaat. Na methylering ontstaat er een ethylgroep op de benzeenring. Deze ethylgroep splitst ofwel af, ofwel deprotonereert ze. Als er een krakingsreactie optreedt, zal etheen afsplitsen en blijft het 2,3,4,4,5,6-hexamethyl-2,4-cyclohexadien-1-ylcarbeniumion over (HMC⁺). Indien er geen kalking optreedt, maar deprotonering, vormt er zich opnieuw een exocyclische dubbele binding. Deze dubbele binding laat een nieuwe methylering toe. Het gevormde kation laat de kalking met vorming van propaan toe. Verdere methylering is door sterische hinder onmogelijk. Beide mogelijkheden komen uit bij (HMC⁺). Een deprotonering en methylshift sluiten de cyclus. De cyclus bestaat dus uit een opeenvolging van methyleringsreacties aan de ring of aan een exocyclische dubbele binding en

uit krakingsreacties. De cruciale stap in dit mechanisme is de vorming van een exocyclische dubbele binding. Dit schema (zie Figuur 2.3) is zeer sterk verwant aan het schema dat Mole et al. oorspronkelijk voorstelden (zie Figuur 2.1).



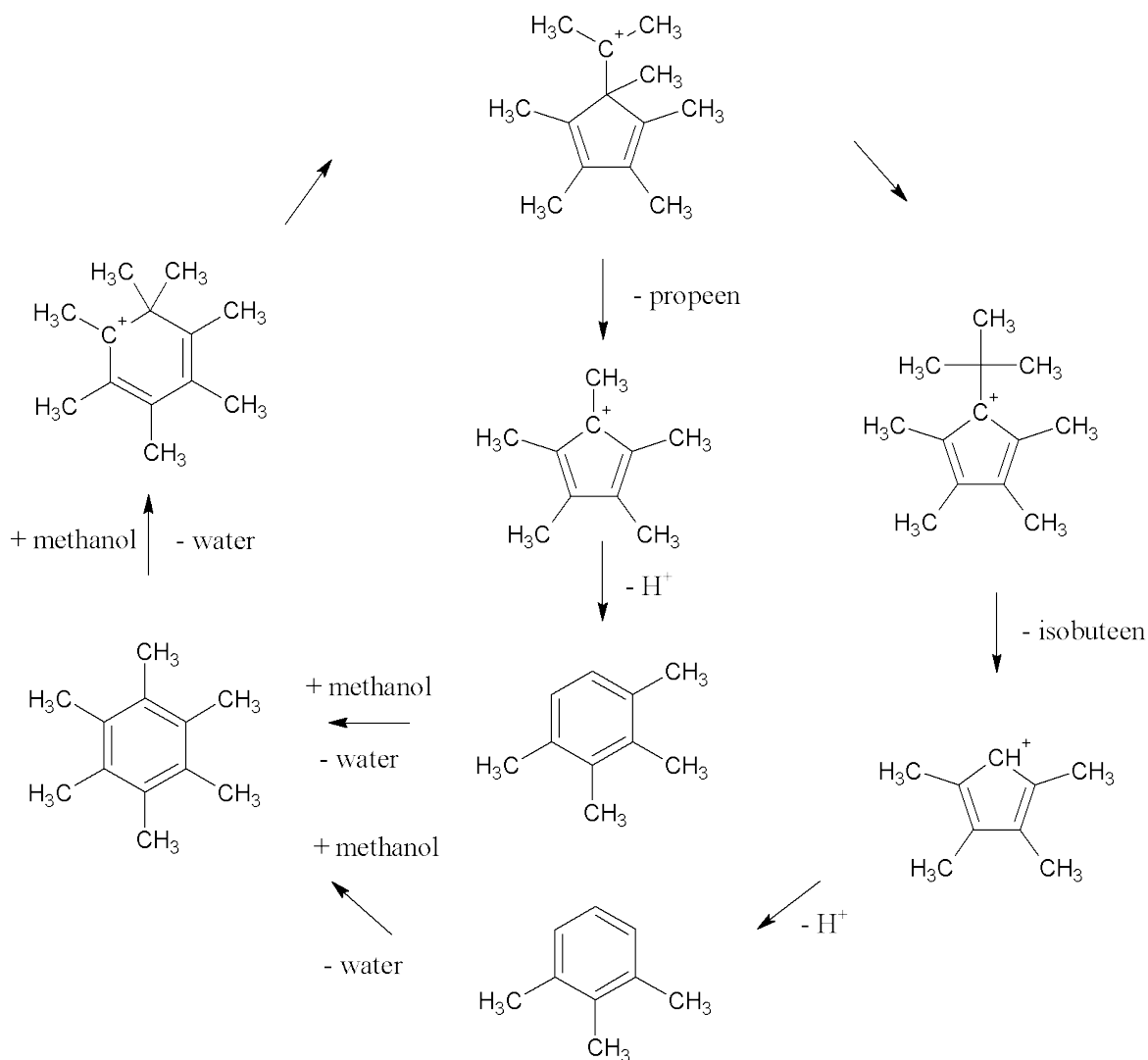
Figuur 2.3: Het sidechainmechanisme [19]

2.2.2 Paringmechanisme

Het paringmechanisme voorspelt dat de zijketen op het aromaat groeit door opeenvolgende ringcontractie en -expansie. Dit is voor het eerst voorgesteld door Sullivan (1961). Net als bij het sidechainmechanisme wordt hier de cyclus gestart met de methylering van hexamethylbenzeen. Het gevormde heptamethylbenzeniumion ondergaat nu echter een ringcontractie. Dit ion kan ofwel via een krakingsreactie, met afsplitsing van propene, ofwel via een methylshift omleggen naar een tertiair kation. Het 2,3,4,5-tetramethyl-1-t-butyl-2,4-cyclopentadien-1-ylcarbeniumion splitst isobuteen af na een krakingsstap en deprotonneert vervolgens. Na een aantal consecutieve methyleringen wordt terug hexamethylbenzeen gevormd, zie Figuur 2.4.

Paring zou dus hoofdzakelijk leiden tot propaan en isobuteen. In tegenstelling tot het vorige mechanisme, worden er koolstofatomen uitgewisseld met de ring.

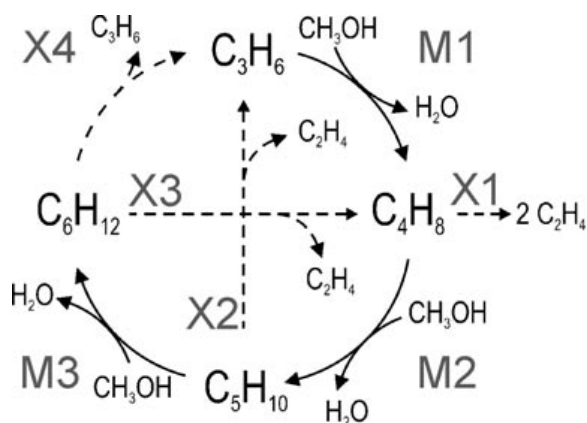
Bjorgen et al. [50] concludeerden uit hun isotopenexperimenten dat over H-beta bij 250 °C het paringmechanisme dominant is. Bij minder zure materialen, zoals H-SAPO-34 zou het sidechainmechanisme voorrang krijgen...



Figuur 2.4: De paringroute [50]

2.2.3 Alkeencyclus

De alkeencyclus [39, 41, 51, 52] maakt gebruik van sequentiële methyleringen en krakingsreacties. Een alkeen wordt een aantal keer gemethyleerd, met vorming van een langer alkeen. Eenmaal de keten de geschikte lengte heeft, kunnen krakingsreacties terug kortere alkenen vormen. Deze kortere alkenen kunnen dan weer verder methyleren. Dit schema is voor het eerst voorgesteld door Dessau et al. [51].



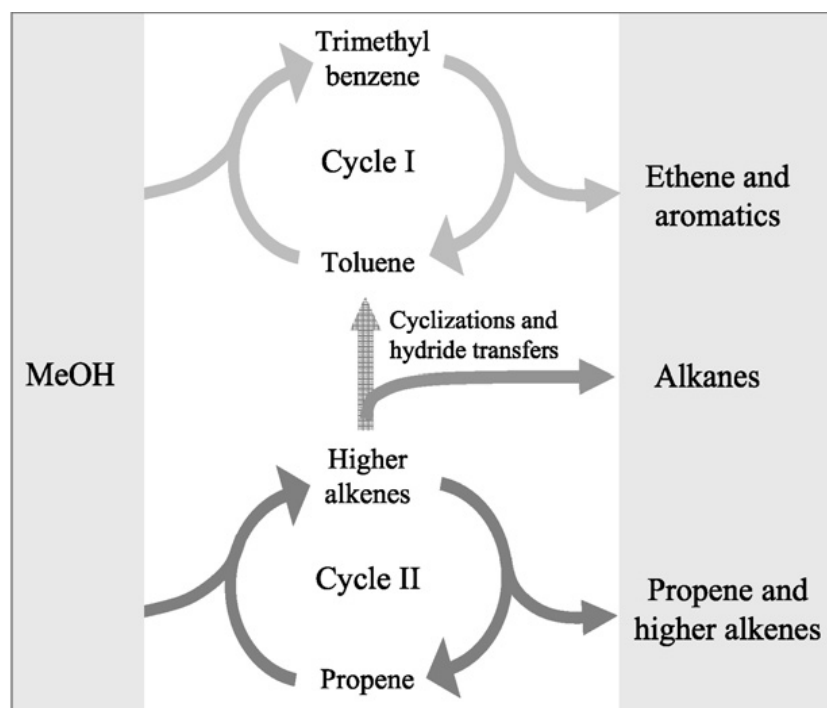
Figuur 2.5: Een voorbeeld van de alkeencyclus [41]

Figuur 2.5 geeft een alkeencyclus weer. De reacties met M (volle lijn) staan voor methyleringsreacties. De krakingsreacties zijn aangeduid met een X (streepjeslijn). Op die manier kan dus een reactiecyclus opgebouwd worden [39, 41]. De meeste - zo niet alle - schema's die een alkeencyclus beschrijven, nemen als kleinste bouwsteen propaan. In principe kan de cyclus beginnen vanuit elk alkeen. De eerste stap is echter een methylering en deze gaat makkelijker voor propaan en langere olefines dan voor etheen. Vandaar dat meestal wordt aangenomen dat etheen niet, of toch veel trager, volgens deze cyclus reageert [39].

2.2.4 Het dualcycleconcept

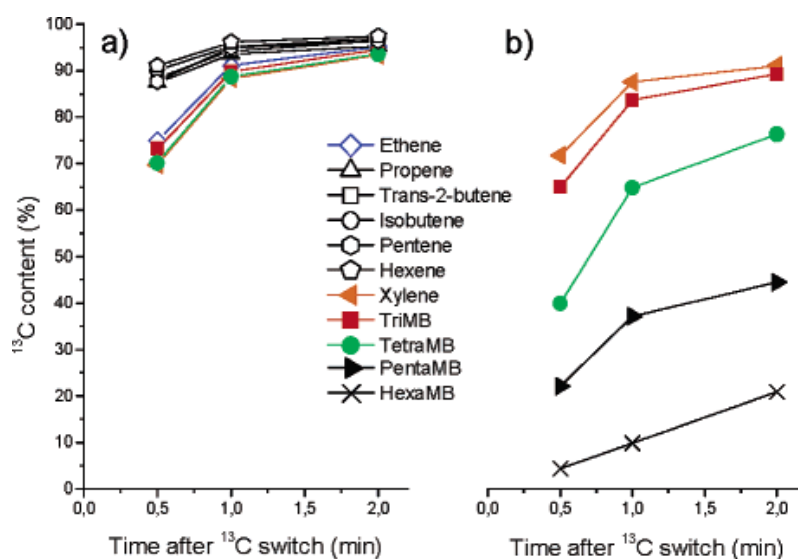
De alkeencyclus wordt vooral gebruikt om de productopbrengst over H-ZSM-5 te verklaren. H-ZSM-5 bestaat uit zigzagkanalen en rechte kanalen die elkaar snijden. Deze intersecties bieden echter minder plaats dan de structuur van H-beta of H-SAPO-34. Een reactiemechanisme met hexamethylbenzeen is hier veel minder succesvol [39]. De aromatenroutes zijn wel mogelijk, maar met minder gesubstitueerde benzenen. Deze cycli zijn computationeel gevalideerd [53, 54]. Het dualcycleconcept van Svelle et al. stelt dat de aromatenroute instaat voor de etheenproductie en dat de hoofdmoot van propaan en langere koolwaterstoffen gevormd wordt door de alkeencyclus. [39, 52]. Deze combinatie is weergegeven in Figuur 2.6.

Het experimenteel bewijs bestaat erin dat de incorporatie van ^{13}C in etheen trager verloopt dan de incorporatie van ^{13}C in langere olefines. Bij deze experimenten wordt eerst een tijdje gewoon methanol over H-ZSM-5 gevoed. Daarna schakelt men de voeding om naar gelabeld methanol. Ten slotte gaat men na in welke mate en hoe snel gelabeld methanol wordt op-



Figuur 2.6: Het dualcycleconcept in H-ZSM-5 [39]

genomen in het effluent en in de achterblijvende hydrocarbon pool. De resultaten van dit experiment staan in Figuur 2.7. Etheen blijkt dezelfde isotopendistributie te volgen als de aromaten, terwijl de overige olefines al veel sneller ^{13}C incorporeren. Dit wijst erop dat de productie van etheen en overige olefines op zijn minst gedeeltelijk via een ander mechanisme verloopt. Bij de overgebleven producten vertonen trimethylbenzeen en xyleen een snellere ^{13}C -incorporatie dan de hoger gemethyleerde polymethylbenzenen. Dit kan wijzen op een hogere activiteit van minder gemethyleerde polymethylbenzenen.



Figuur 2.7: Bewijs voor een mechanistische ont koppeling van etheenproductie en de productie van andere olefines. a) effluentanalyse na reactie met gelabeld methanol b) analyse van het overgebleven materiaal in de katalysator na reactie met gelabeld methanol [52]

2.3 Zeolieten

De naam zeoliet komt van het Griekse zeo (ik kook) en lithos (steen). Deze naam werd gegeven door A.F. Cronstedt aan gehydrateerde aluminosilicaten omdat ze bij opwarmen een schuimende massa vormen [55]. In dit werk wordt met de term zeoliet zowel de aluminosilicaten als de silico-aluminofosfaatanalogen (SAPO-analogen) bedoeld. Zeolieten zijn microgestructureerde en poreuze materialen. De microstructuur uit zich in het optreden van kanalen, kooien,... Algemeen worden poreuze materialen ingedeeld in drie categorieën. De macroporeuze materialen hebben poriën groter dan 500 \AA , de mesoporeuze materialen hebben poriën tussen 20 \AA en 500 \AA en de microporeuze materialen ten slotte hebben poriën kleiner dan 20 \AA . Behalve een indeling naar poriegrootte worden alle zeolieten geclassificeerd volgens een 3-letter structuur code. Deze code valt niet te verwarren met de naam van een materiaal, die zowel verwijst naar topologie als compositie.

Zeolieten zijn opgebouwd uit een 3D-netwerk van TO_4 -tetrahedra. Deze tetrahedra zijn via de hoekpunten aan elkaar gelinkt. In dit werk worden twee composities gemodelleerd: de aluminosilicaten en de silico-aluminofosfaten. Bij de aluminosilicaten is het T-atoom silicium. Door een aantal van deze siliciumatomen te vervangen door trivalent aluminium wordt een negatief geladen rooster gecreëerd. Tegenionen stabiliseren dan deze negatieve lading. Bij de silicoaluminofosfaten (SAPO) wisselen fosfor (5-waardig) en aluminium (3-waardig) elkaar af als tetrahedraal element. Wanneer een siliciumatoom een fosforatoom vervangt ontstaat een negatieve lading in het rooster.

Een typische karakterisering van het zeolietrooster omvat een beschrijving van de poriën en de dimensionaliteit van het zeoliet. De poriën worden ook ingedeeld volgens kleine poriën (8 T-atomen), middelmatige poriën (10 T-atomen) en grote poriën (12 T-atomen). Als ka-

rakteristiek voor de poriegrootte wordt de vrije diameter gegeven. Dit is de effectieve vrije diameter wanneer men 1.35 \AA neemt als de straal van de zuurstofatomen. Deze getallen moeten altijd voorzichtig geïnterpreteerd worden, want een zeoliet is bij kamertemperatuur geen starre structuur, maar een bewegend rooster.

Een typisch effect, eigen aan zeolieten en andere microgestructureerde materialen is de vormselectiviteit [56]. Deze vormselectiviteit kan optreden op verschillende niveaus. Ten eerste kan er een selectiviteit zijn naar de reactanten toe. Door de specifieke vorm van het materiaal kan een bepaald reactant moeilijk in het zeoliet diffunderen, waardoor het dus ook moeilijk kan reageren. Niet alleen reactanten zijn onderhevig aan vormeffecten, maar ook producten en transitietoestanden. Wanneer productselectiviteit optreedt, diffunderen sommige producten moeilijker uit het zeoliet. Dit wil zeggen dat het langer in het zeoliet blijft en het dus ofwel kan wegreacteren ofwel het zeoliet verstoppen. De transitietoestandsselectiviteit ten slotte, bestaat erin dat bepaalde reacties niet kunnen doorgaan omdat de transitietoestand sterische hinder ondervindt. Experimenteel kan men in principe het verschil tussen transitietoestand- en productselectiviteit aantonen, aangezien de laatste vorm van selectiviteit afhankelijk is van de korrelgrootte [56, 57].

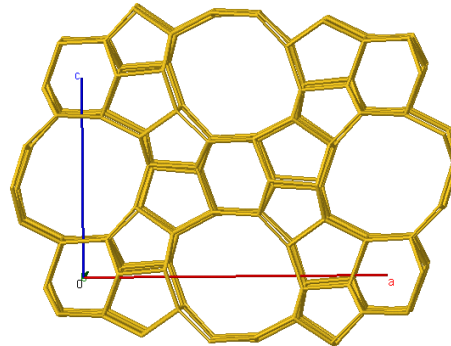
Behalve de klassieke vormselectiviteit, waarbij een bepaalde molecule gehinderd wordt, bestaat er ook een inverse vormselectiviteit. Bij een inverse selectiviteit geeft het zeolietrooster een extra stabilisatie aan een transitietoestand waardoor deze reactie versnelt. Een laatste vorm van selectiviteit die hier aangehaald wordt, is het kooi- of venstereffect. Hierbij veranderen de diffusiviteit en of reactiviteit van een homologe reeks niet uniform omdat de producten bijvoorbeeld perfect in een kooi passen en er niet meer uit raken.

Binnen MTH zijn er al heel veel zeolieten getest. Voor een overzicht van alle materialen die al getest zijn, wordt verwezen naar referentie [15]. De industrieel belangrijkste topologiën zijn de CHA-topologie (H-SAPO-34) en de MFI-topologie (H-ZSM-5). Experimenteel probeerde men ook inzicht te krijgen in de reacties die optreden in het hydrocarbon pool model door naar de BEA-topologie (H-BETA) te kijken. Het unieke aan dit zeoliet zijn de vrij grote kanalen, bestaande uit 12 T-atomen. Door de relatief open structuur kan men polymethylbenzenen, waarvan men vermoedt dat het belangrijke hydrocarbonpoolementen zijn, rechtstreeks voeden.

In wat volgt, worden de zeolieten, die in dit werk onderzocht worden, nader toegelicht. Eerst worden H-ZSM-5 (MFI) en H-ZSM-22 (TON) toegelicht, omdat beide een structuur hebben bestaande uit 10-ring kanalen. Vervolgens worden de zeolieten met 8-ring vensters toegelicht: H-SSZ-13 (CHA), H-SAPO-34 (CHA) en H-ZSM-58 (DDR). Dat H-ZSM-5 en de CHA-gestructureerde materialen belangrijk zijn voor MTO bleek al uit de vorige paragrafen. H-ZSM-22 is een interessante topologie omdat daarin reacties aan aromaten sterisch gehinderd worden (zie verder). H-ZSM-58 is een recent getest materiaal dat interessant kan zijn voor MTO [58].

2.3.1 De MFI-topologie

De MFI-topologie is industrieel één van de belangrijkste zeoliettopologieën. ZSM-5, een aluminosilicaat met de MFI-topologie, heeft veel toepassingen in de petrochemische industrie (dewaxing, hydrokraken, ethylbenzeen en styreenproductie, xyleenisomerisatie, benzeenalkylatie en MTH) [56].

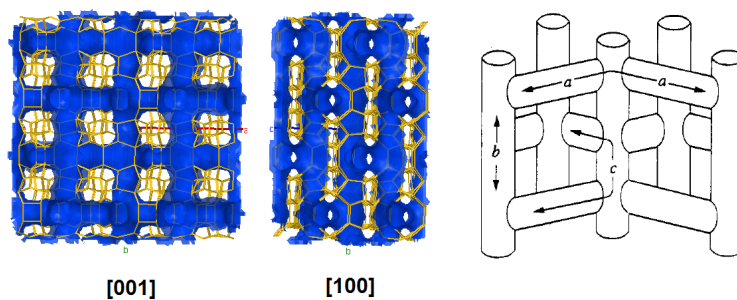


Figuur 2.8: MFI-structuur met de [010]-richting loodrecht op het blad [59]

De structuur van de MFI-topologie is weergegeven in Figuur 2.8. Deze bestaat uit een 3D-netwerk van kanalen (zie Figuur 2.9). Dit netwerk bestaat uit twee types kanalen: een recht kanaal en een sinusoidaal kanaal [59]. Beide kanalen zijn ellipsvormig en bestaan uit 10 tetrahedrale atomen. De ellips bestaat dus uit 10 Si-atomen en 10 O-atomen die elkaar afwisselen. De kanaalstructuur verkort weergegeven is:

$$\{[100] 10 \ 5.1 \times 5.5 \leftrightarrow [010] 10 \ 5.3 \times 5.6 \} *** \quad (2.1)$$

De drie sterretjes op het einde van formule 2.1 wijzen op het 3D-karakter van de tunnels. De richting van de kanalen staat tussen vierkante haakjes. Het getal dat volgt na de vierkante haakjes slaat op het aantal tetrahedrale atomen per ring. De vrije diameters van de ring (dit is de kortste en langste afstand tussen twee O-atomen) staan in het product. De pijl in het midden wil zeggen dat de twee kanalen met elkaar verbonden zijn.

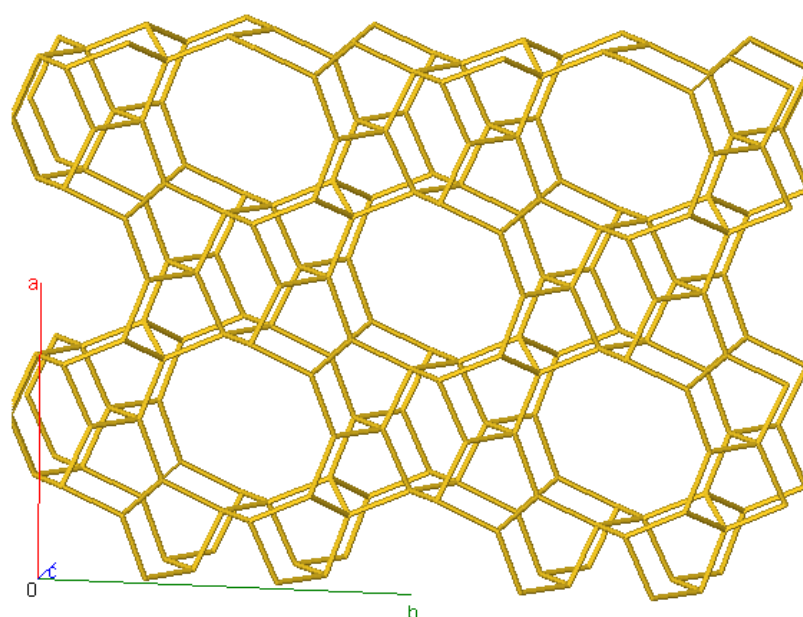


Figuur 2.9: Kanaalstructuur in MFI [59, 60]

2.3.2 De TON-topologie

H-ZSM-22 is een zeoliet met de TON-topologie. De TON-topologie bevat, net als de MFI-topologie, kanalen bestaande uit 10-ringen (zie Figuur 2.10). In tegenstelling tot de MFI-topologie zijn er echter geen intersecties. Het kanaalsysteem wordt gegeven door formule 2.2. Deze topologie bestaat dus uit 1-dimensionale 10-ringkanalen [59]. Net als H-ZSM-5 bestaat H-ZSM-22 uit silica en alumina.

$$[001] 10 \ 4.6 \times 5.7 \ * \quad (2.2)$$



Figuur 2.10: TON-structuur [59]

H-ZSM-22 wordt regelmatig aangewend bij isomerisatiereacties [56]. Binnen de isomerisatiereacties zijn er twee mogelijke reactiepaden: het unimoleculaire en het bimoleculaire. Bij het bimoleculaire mechanisme is er een opeenvolging van dimerisatiereacties en kalking, waardoor isomeren gevormd worden. Bij het unimoleculaire mechanisme treedt een rechtstreekse isomerisatie op [61]. In ZSM-22 wordt de voorkeur gegeven aan een unimoleculair mechanisme. Bij meer open topologieën treedt eerder het bimoleculaire mechanisme in werking. Dit wijst op een zekere vorm van transitietoestandselectiviteit.

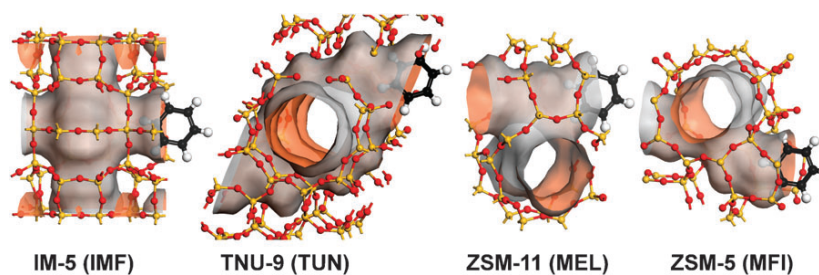
Initieel werd gedacht dat de TON-structuur inactief was voor methanolconversie, behalve voor dimethylethervorming [62]. De reden hiervoor is dat er zich geen reactieve aromatenpool kan opbouwen. De afwezigheid van deze hydrocarbon pool zou dus toelaten om secundaire reacties te bestuderen, aangezien deze niet overschaduwd kunnen worden door normale hydrocarbon pool reacties.

De secundaire reacties die hier bedoeld worden, omvatten onder andere methylering-, dimerisatie- en krakingsreacties. Dit zijn ingrediënten voor de alkeencyclus en de opbouw van de hydro-

carbon pool. Het is inderdaad mogelijk om bijvoorbeeld de homologatiereactie van etheen en propheen te bestuderen op H-ZSM-22 [63] bij 400°C . Later bleek H-ZSM-22 toch actief te zijn voor MTH [64]. Uit deze isotopenexperimenten blijkt dat de incorporatie van gelabeld koolstof veel trager is in het achtergebleven materiaal dan in het effluent. Het effluent bevat uitzonderlijk weinig aromaten en zeer veel vertakte C_{5+} -ketens. De snellere opname van gelabeld koolstof wijst op een actieve alkeenroute [64]. Dit is eigenlijk een autokatalytische cyclus. Het is dus mogelijk om met H-ZSM-22 de alkeencyclus met zijn niet-aromatische producten te bevoordelen.

Invloed van intersectiegrootte

Zowel H-ZSM-22 als H-ZSM-5 hebben poriën met 10 tetrahedrale atomen en toch vertonen ze een groot verschil in activiteit. Het verschil tussen beiden is de intersectiegrootte van de kanalen. Daarom voerden Bleken et al. [65] een studie uit waarbij zeolieten met verschillende intersectiegrootte werden getest. Ze bestudeerden de IMF-, TUN-, MEL- en MFI-topologie (zie Figuur 2.11). Het intersectievolume stijgt in de volgorde: MFI < MEL < TUN < IMF.



Figuur 2.11: Verschillende topologieën met 10-ring kanalen [65]

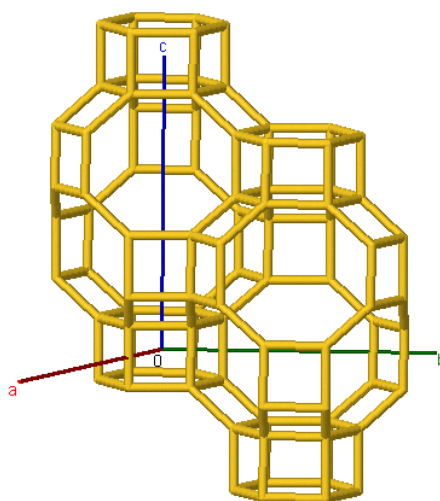
Al deze materialen waren actief voor methanolconversie bij 350°C en $9h^{-1}WHSV$ en vertoonden gelijkaardige productopbrengsten. Er waren wel grote verschillen in de achtergebleven producten. Naarmate de intersectiegrootte groter was, bleven er meer en grotere aromaten achter. Er bleven immers meer aromaten achter in de IMF en TUN-topologie in vergelijking met de MFI- en MEL-topologie.

2.3.3 De CHA-topologie

Het silicoaluminofosfaat van deze topologie wordt gebruikt in MTO en in de aldolcondensatie van aldehydes [55]. De chabaziettopologie bestaat uit een 3D-structuur van 8-ringkanalen (zie 2.3) en heeft dus kleine poriën in vergelijking met de TON- of MFI-topologie.

$$\perp [001] 8 \ 3.8 \times 3.8 \ *** \quad (2.3)$$

De kanalen komen samen in grote kooien, zie Figuur 2.12. In deze thesis wordt zowel H-SSZ-13 als H-SAPO-34 bestudeerd. Beide hebben de CHA-topologie, maar met een andere samenstelling; H-SSZ-13 is een aluminosilicaat en H-SAPO-34 een silicoaluminofosfaat. H-SAPO-34 staat bekend voor zijn heel hoge selectiviteit naar lichte olefines in het MTO-proces [15].



Figuur 2.12: De CHA-topologie [59]

Eén van de meest intrigerende vragen is of de unieke selectiviteit van H-SAPO-34 verklaard kan worden via transitietoestandselectiviteit of productselectiviteit, of misschien beide? Productselectiviteit is experimenteel waarneembaar, want deze is diffusiegerelateerd: toenemende kristal grootte verlengt het diffusiepad en geeft bijgevolg grotere productselectiviteit [56].

Chen et al. [57] bestudeerden de invloed van kristal grootte en cokesvorming op de productselectiviteit. Ze vonden echter geen correlatie tussen kristal grootte en productselectiviteit. Wel bleek de etheen over propeenverhouding te stijgen met toenemende cokesvorming. In een parallelle studie bestudeerde Dahl et al. [66] de conversie van puur ethanol en isopropanol over dezelfde katalysator bij dezelfde temperatuur. Deze alcoholen dehydrateren naar het corresponderende olefine. Uit de experimenten bleek dat de reactie van etheen niet en de reactie van propeen wel diffusiegerelateerd is. Zoals eerder al vermeld, blijkt de selectiviteit naar etheen toe te nemen, wanneer het aantal methylgroepen op de aromaten afneemt. De auteurs schrijven dit toe aan reactie van gemethyleerde aromaten zelf. Verder bleek een toenemende hoeveelheid water de etheenselectiviteit nog te verhogen, maar de totale conversie te verlagen [67].

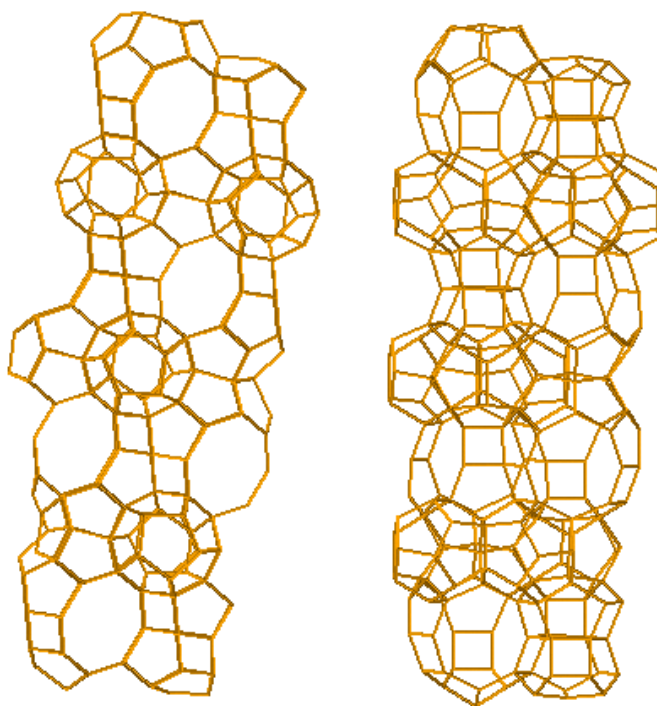
Momenteel gaat er veel aandacht naar deactivering van de katalysator. Hierbij is het idee [68] dat een aantal van de gevormde producten te groot zijn om uit te kooien te kunnen diffunderen. Deze zouden dan de diffusie van kleinere moleculen, zowel reactanten als producten hinderen. Naarmate de tijd verstrijkt worden er polyaromaten gevormd, maar dit zou gebeuren na de eigenlijke deactivering.

2.3.4 De DDR-topologie

De DDR-structuur bestaat uit een stapeling van dodecahedra. Dit zijn de ronde vormen in Figuur 2.13. Deze dodecahedra vormen lagen en tussen deze lagen vormt zich een 2-dimensionaal kanaalsysteem, zie Formule 2.4. De ellipsvormige 8-hoeken in Figuur 2.13 zijn onderdeel van dit kanaalsysteem. Waar deze kanalen samenkomen, zijn er 19-hedron kooien. H-ZSM-58 is een aluminosilicaat met de DDR-topologie. Dit materiaal heeft, net als H-SAPO-34, 8-ring kanalen en kooien. In tegenstelling tot H-SAPO-34 bestaat het echter uit silica en alumina, wat de thermische stabiliteit ten goede komt [58].

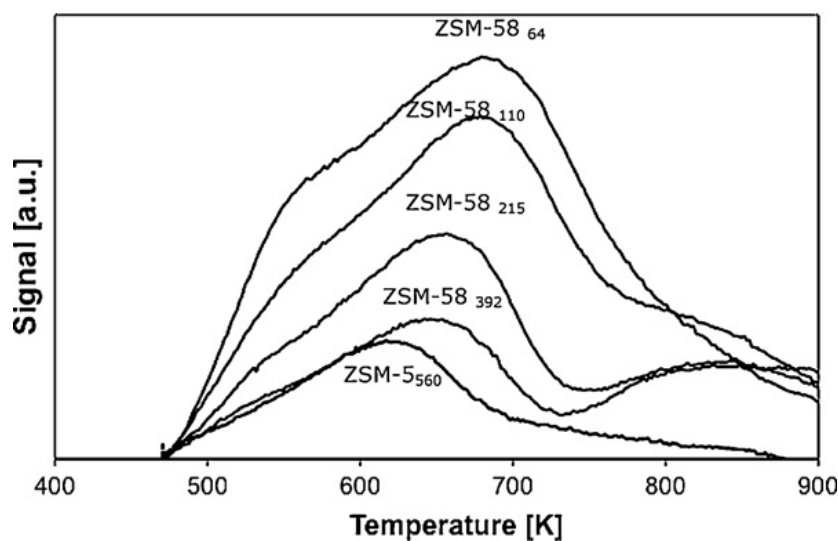
$$\perp [001] 8 \ 3.6 \times 4.4 \ ** \quad (2.4)$$

Deca-dodecasil 3R (DDR) is een veelbelovend materiaal voor de scheiding van waterstofgas en andere gasmoleculen [69]. Dit materiaal wordt echter nog niet veel gebruikt als katalysator. Recent werd het succesvol getest als katalysator in MTO, (zie volgende paragraaf). Verder heeft men dit zeoliet getest voor de katalytische kalking van n-octaan. Hierbij werden zeolieten met verschillende poriëngrootte getest [70]. Naarmate de poriën kleiner worden, neemt de selectiviteit naar C1- en C2-koolwaterstoffen toe. De DDR-topologie is ook al aangewend om n-hexaan te oxideren. Hiervoor werd de Mn-vorm gebruikt. Dit wil zeggen dat Mn als kation aanwezig is [71]. Dit Mn is dan actief in de katalytische oxidatie.



Figuur 2.13: De DDR-topologie [59]

H-ZSM-58 is recentelijk getest voor de MTO-reactie [58]. Bij deze tests werden de resultaten van H-ZSM-58 vergeleken met deze van H-ZSM-5. Een eerste belangrijk verschil tussen deze twee katalysatoren is de zuursterkte. Uit de temperatuursgeprogrammeerde desorptie (TPD) van ammoniak bleek H-ZSM-58 sterker zuur te zijn dan H-ZSM-5. In de TPD-analyse (Figuur 2.14) zijn voor H-ZSM-58 drie desorptiepieken waarneembaar (bij 550K, bij 650K - 700K en bij 800K - 900K). De eerste twee pieken verschuiven naar een hogere temperatuur bij een toenemende Al-concentratie. De derde piek is gelijkaardig bij alle H-ZSM-58 monsters. Aangezien de grootste desorptiepiek bij alle H-ZSM-58 monsters bij een hogere temperatuur ligt dan bij H-ZSM-5 en aangezien er meer ammoniak achterblijft in het materiaal, besluiten de auteurs dat H-ZSM-58 zuurder is dan H-ZSM-5 [58]. Wat deze studie echter niet vermeldt is dat adsorptie van ammoniak niet enkel bepaald wordt door de zuursterkte, ook de lokale omringing van het rooster speelt een rol. Zo werd in o.a. [72] aangetoond dat de adsorptie van ammoniak in 8-ringen gepaard gaat met de vorming van tridentaten (gesorbeerde toestand met drie waterstofbruggen). De adsorptie van ammoniak in H-ZSM-5 vormt echter bidentaten [73]. Dit wijst op een sterkere adsorptie van H-ZSM-58, maar niet ten gevolge van de intrinsieke zuursterkte.



Figuur 2.14: TPD-analyse van ammoniak van ZSM-5 en ZSM-58 met een verschillende $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio [59]

Van H-ZSM-58 is geweten dat de affiniteit voor lichte olefines hoger is dan bij H-ZSM-5 [58]. Samen met de hogere aciditeit van DDR-gestructureerde materialen zou dit leiden tot snellere oligomerisatie en krakingsreacties, wat tot een snellere deactivering leidt. Dit verklaart ook de grote invloed van water. Indien water aanwezig is, treedt er een competitieve adsorptie op met de alkenen. Aangezien er dan minder alkenen gesorbeerd zijn, kunnen ze dan ook moeilijker verder reageren. Qua productdistributie blijkt H-ZSM-58 meer etheen te produceren dan H-ZSM-5, ongeveer evenveel propaan en minder langere olefines.

H-ZSM-58 vertoont een gelijkaardig stabiliteit als H-SAPO-34 [58, 68]. In tegenstelling tot H-SAPO-34 produceert H-ZSM-58 helemaal geen koolwaterstoffen die meer dan vier C-atomen

bevatten. Ook de productie van butenen ligt lager bij H-ZSM-58 dan bij H-SAPO-34. De verschillen in productdistributie kunnen volgens de auteurs [58] verklaard worden door de topologie. De DDR-topologie bestaat uit een 2D-netwerk van $3.6 \text{ \AA} \times 4.4 \text{ \AA}$ vensters en de CHA-topologie uit een 3D-netwerk van $3.8 \text{ \AA} \times 3.8 \text{ \AA}$ vensters. Diffusieselectiviteit is dus logischerwijze groter in de DDR-topologie. Uit eigen berekeningen volgt dat H-ZSM-58 zuurder is dan H-SAPO-34 (zie Hoofdstuk 5.1), waardoor krakingsreacties van langere olefines in H-ZSM-58 misschien makkelijker optreden.

Hoofdstuk 3

Methyleringsreacties

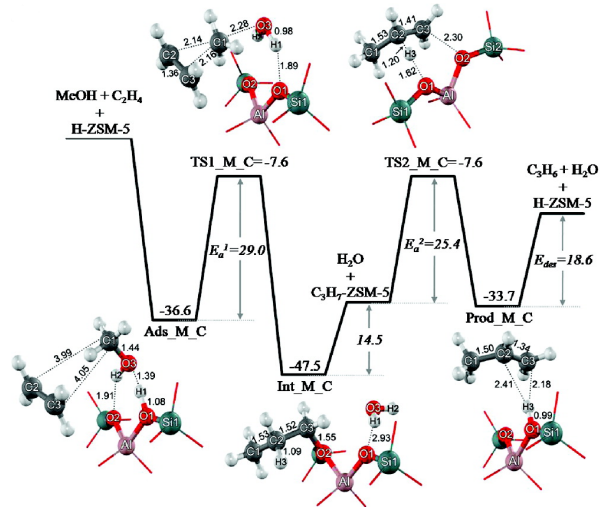
Een methyleringsreactie valt te definiëren als een reactie waarbij een methyhlhoudende molecule (in deze thesis methanol, dimethylether of methoxygroepen) addeert aan een onverzadigde C-C binding met vorming van de corresponderende leaving group (water, methanol of het zeoliet) en het gemethyleerd product. In de verschillende schema's voor de MTO-reacties spelen de methyleringsreacties een cruciale rol. Ze zorgen immers voor de ketengroei aan de hydrocarbon pool. De methyleringsreacties zijn ook snelheidsbepalende stappen in de meeste modellen [41, 53]. Dit hoofdstuk gaat dieper in op de vraag welke reactiemechanismen de methylering beschrijven.

3.1 Reactiemechanismen

Er bestaan voor methyleringsreacties drie reactiemechanismen: het geconcentreerde (ook wel direct of associatief genoemd), het stapsgewijze (ook wel indirect of dissociatief genoemd) en een nieuw voorgesteld arenium mechanisme [74]. Elk mechanisme bestaat uit een paar elementaire stappen. Een complicerende factor bij de methylering met methanol is dat methanol altijd dimethylether vormt. Dimethylether kan op zijn beurt ook optreden als methyleringsreagens [75]. Experimenteel blijkt dimethylether zelfs sneller te methyleren dan methanol.

3.1.1 Geconcentreerd reactiemechanisme

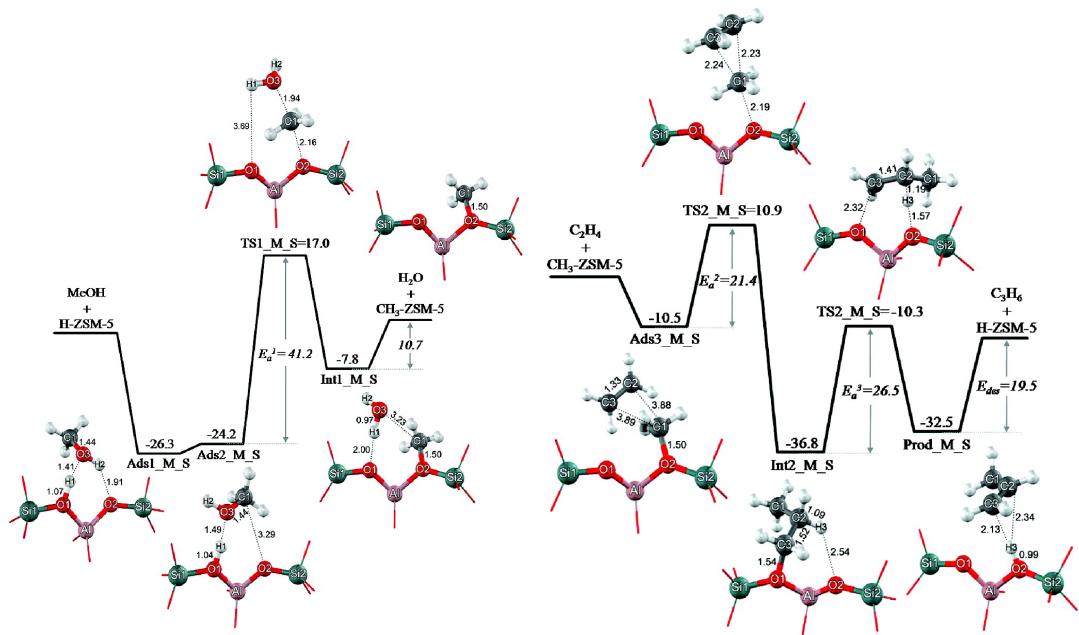
Bij het geconcentreerd mechanisme zal methanol op een S_N2 -achtige methode reageren met een alkeen. Voor de reactie is methanol geadsorbeerd op de actieve (zure) site, via twee waterstofbruggen. Het alkeen is gefysisorbeerd in het rooster. Op het moment van reactie wordt methanol geprotoneerd. De π -elektronen van de dubbele binding in het alkeen vallen de positieve methylgroep van methanol aan. De afstand tussen het zuurstofatoom en het koolstofatoom van methanol neemt toe totdat er zich uiteindelijk water en een carbeniumion/carboniumion vormt. In een volgende stap moet het water desorberen en moet het ion zich herschikken en deprotoneren om het alkeen te vormen. Na de deprotonering desorbeert het gevormde product.



Figuur 3.1: Opervolgende reactiestappen van de geconcentreerde methylering [76]

3.1.2 Stapsgewijs reactiemechanisme

Bij het stapsgewijze reactiemechanisme (zie Figuur 3.2) gebeurt de methylering in twee stappen. In een eerste stap dissocieert methanol tot methoxide (dit is een methylgroep rechtstreeks gebonden aan een O van het zeolietrooster) en water. In een tweede stap vallen de π -elektronen van de dubbele binding van het alkeen het methoxide aan, en zal er dus een methylering optreden. Daarna desorbeert het gevormde product, analoog aan het geconcentreerde mechanisme. De cruciale stap in dit systeem is de dissociatiestap van methanol. In



Figuur 3.2: Verschillende elementaire reacties bij de stapsgewijze methylering, bron: [76]

het geval van een unimoleculaire dissociatie is de barrière voor methoxidevorming zeer hoog: volgens Maihom et al. bedraagt de energiebarrière in ZSM-5 172 kJ/mol [76]. Voor de

methoxidevorming moet methanol zijdelings gesorbeerd zitten. Dit is in tegenstelling tot de rechtstreekse adsorptie van methanol van het voorgaande mechanisme.

3.1.3 Areniummechanisme

Dit reactiepad is recentelijk voorgesteld door Svelle et al. [74]. Het grote verschil met de vorige mechanismen is dat methanol niet rechtstreeks interageert met het zeoliet. De eerste stap in dit mechanisme is de protonering van een aromaat tot een areniumion. In een tweede stap vormt methanol een complex met het areniumion. In dit complex treedt dan een protontransfer op van het areniumion naar methanol. Het geprotoneerd methanol methyleert dan het aromaat. Dit mechanisme wordt in deze thesis niet verder onderzocht aangezien de protonaffiniteit van alkenen lager ligt dan van aromaten en dit mechanisme voor de methylering van etheen en propaan dus onwaarschijnlijk is.

3.2 Experimenteel werk op methyleringsreacties

3.2.1 Methoxides

De eerste vraag die zich stelt bij het bekijken van beide mechanismen (geconcentreerd en stapsgewijs) is of er zich wel methoxidespecies vormen. Uit NMR-data blijkt er inderdaad een piek, te wijten aan methoxides voor te komen. Ivanova et al. testten dit in 1997 op H-ZSM-11 [77]. Er bleken 5 adsorptiemodes te bestaan. 4 Adsorptiemodes zijn te verklaren door een rechtstreekse en zijdelingse adsorptie van zowel methanol als dimethylether. Een vijfde piek is toe te schrijven aan methoxides. Er bleken geen methoxoniumionen CH_3OH_2^+ stabiel voor te komen. De zijdelingse adsorptie is een zwakke adsorptiemode, want zodra de toluenevoeding gestart werd, verdwenen de pieken van zijdelingse adsorptie in het NMR-spectrum. Tijdens de reactie (een methyleringsreactie van toluen) verdwenen eerst methanol en dimethylether en pas op het einde verdween ook de methoxidepiek.

Het werk van Ivanova et al. lijkt erop te wijzen dat methoxidegroepen minder reactief zijn dan methanol of dimethylether voor de methylering van toluen. De methylering van toluen is uitgevoerd bij een temperatuur van 423K. Zoals later zal blijken, is het mogelijk dat de vorming van methoxidespecies te hoog geactiveerd is, waardoor een geconcentreerde methylering met methanol of dimethylether de bovenhand krijgt.

Methoxidegroepen zijn echter reactieve groepen. Van methoxides is geweten dat ze als methyleringsagens kunnen optreden [44, 45, 78, 79]. Voorbeelden hiervan zijn de methylering van water, methanol, ammoniak,... (zie tabel 3.1). In het werk van deze groep wordt in eerste instantie een zeer grote voeding methanol over een zeoliet aangelegd. Vervolgens stroomt er inert stikstofgas (al dan niet bij hogere temperatuur) over de katalysator. Deze stroom aan inert gas verdrijft methanol en dimethylether. Afhankelijk van de temperatuur werden er methoxides gevormd. Bij 473 K waren methoxides de dominante species in NMR-spectra. Deze werkwijze is voor het eerst voorgesteld in [80] bij de studie van methylering van aniline. Het handige aan deze stopped flow-methode is dat ze de meting van stabiele intermediaren

toelaat.

Eenmaal de methoxiden gevormd zijn, kan ook naar de reactiviteit met andere groepen gekeken worden. Uit tabel 3.1 blijkt dat methoxiden reactief zijn in een groot aantal reacties. Op basis van deze resultaten is het niet onlogisch om te veronderstellen dat methoxiden ook een rol kunnen spelen in de methylering van alkenen. Het laatste resultaat uit de tabel geeft aanleiding tot enige controverse; aangezien men methanol vrij lang laat stromen over de katalysator kan er eventueel al een opbouw van de hydrocarbon pool zijn...

Tabel 3.1: Reactiemogelijkheden met methoxides [78]

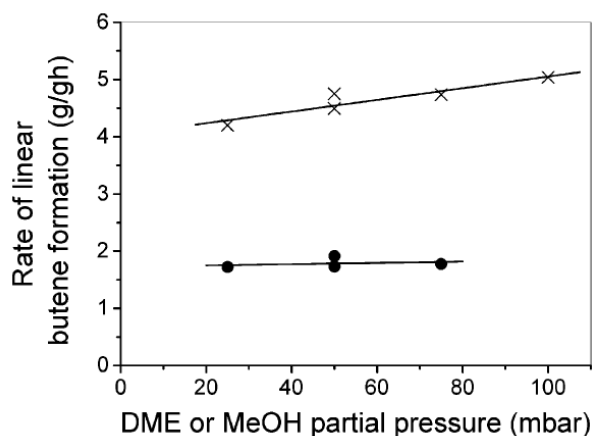
reactant	temperatuur	product
water	298 K	methanol
methanol	433 K	dimethylether
ammoniak	298 K	methylamines
alkylhalogeniden	298 K - 423 K	gemethyleerde alkylhalogeniden
aromaten	433 K - 493 K	xylenen en ethylbenzeen
CO (Koch-type carbonylatie)	473 K	acylium kation
acetonitrile (Ritter-type reactie)	473 K	N-alkylnitriliumkation
cyclohexaan (C-H insertie)	473 K	methylcyclohexaan
-	523 K	koolwaterstoffen

Indien er zich methoxiden vormen, is het ook mogelijk om deze te laten fungeren als methyleringsagens voor olefines [81].

3.2.2 Methyleringen

Ondanks de reactiviteit van methoxiden wordt toch vaak de voorkeur gegeven aan een geconcentreerd reactiemechanisme. Er zijn verschillende aanwijzingen in deze richting, zowel computationeel (zie Hoofdstuk 3.3) als experimenteel. Zoals eerder al aangehaald zijn zowel methanol als dimethylether actief als methyleringsreagens. Svelle et al. bestudeerden methyleringen van propaan en toluen met methanol en dimethylether over H-ZSM5 [75]. Uit de experimenten (zie Figuur 3.3) bleek dat de methylering ongeveer nulde orde was in zowel methanol als dimethylether. Dit impliceert dat alle actieve sites bezet zijn met methanol.

Experimenteel blijkt de methylering met dimethylether 2,5 keer sneller te gaan dan de methylering met methanol (zie Figuur 3.3). De methyleringssnelheid met methanol kan in dit experiment wel overschat worden, aangezien methanol voor 20 mol% werd omgezet in dimethylether. In hetzelfde artikel werden ook berekeningen met een kleine zeolietcluster uitgevoerd. Deze berekeningen waren in kwalitatieve overeenstemming met het experiment. Aangezien de methyleringssnelheid afhankelijk is van het methyleringsreagens, moet de reactie volgens de auteurs ofwel geconcentreerd doorgaan ofwel moet de methoxidevormingsstap snelheidsbepalend zijn.



Figuur 3.3: n-buteenvorming bij reactie van zowel methanol (cirkels) als dimethylether (kruisjes) met propeen (20 mbar) over H-ZSM5 bij 350 °C [75].

Er bestaat nog een tweede, interessante reactiviteitstrend [82, 83]. Namelijk, naarmate het alkeen langer wordt, treedt er sneller methylering op. Zo bepaalden Svelle et al. de schijnbare kinetiek voor de methylering van etheen, propeen en buteen op H-ZSM-5, zie Tabel 3.2. De kinetische factoren werden bepaald door de experimentele data uit te zetten in een Arrheniusplot. De gerapporteerde methyleringsreacties waren ongeveer nulde orde in methanol en eerste orde in het alkeen. Formule 3.1 bepaalt dan de kinetiek:

$$r = A e^{-E_a/RT} e^{-\Delta G_{ads}(\text{alkeen})/RT} c_{\text{alkeen}} \quad (3.1)$$

Deze formule wordt meestal herschreven als schijnbare kinetiek, zie formule 3.2. Hierbij zijn de pre-exponentiële factor en de activeringsenergie karakteristieken van zowel adsorptie als reactie.

$$r = A_{app} e^{-E_{a,app}/RT} c_{\text{alkeen}} \quad (3.2)$$

De bepaling van kinetiek is verre van triviaal. Er treden immers altijd nevenreacties op. De methyleringsreactie van bijvoorbeeld propeen is altijd in competitie met dimethylethervorming en alkeeninterconversies (dimerisatie, kalking, cyclisatie,...). De kunst bestaat erin reactiecondities te zoeken die deze nevenreacties vermijden. Zelfs met een zorgvuldige keuze van reactieomstandigheden is het vermijden van nevenreacties niet altijd mogelijk. De aanwezigheid van methanol onderdrukt de alkeeninterconversie sterk.

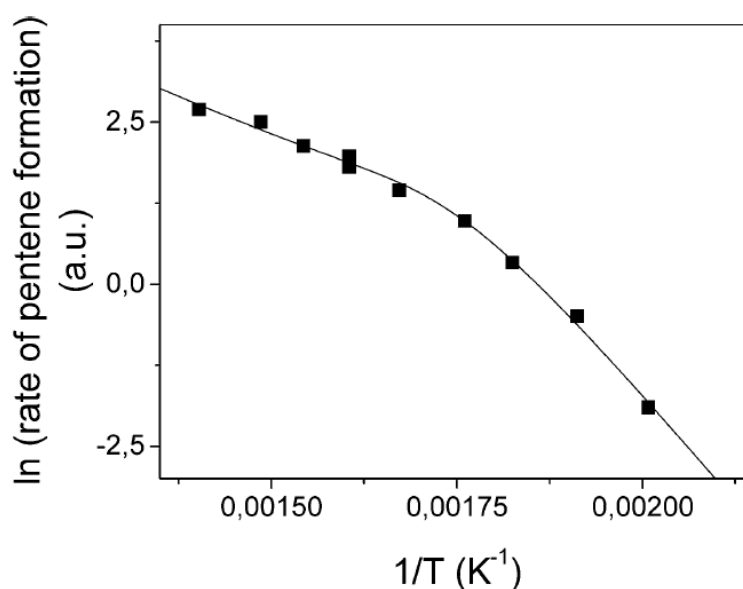
Naast de ongewilde extra reacties treden er vaak fysische verschijnselen, zoals adsorptie en

Tabel 3.2: Experimentele apparente methyleringskinetiek [82–84].

alkeen	A (mol / g h mbar)	E _a (kJ / mol)	k bij 350 °C (mol/g h mbar)
etheen	1.2×10^5	103	$2,6 \times 10^{-4}$
propeen	2.0×10^3	69	$4,5 \times 10^{-3}$
buteen	-	45	$1,3 \times 10^{-2}$

diffusie, op. Zo is het mogelijk dat bij hogere temperaturen minder actieve sites bezet zijn, waardoor de conversie onvermijdelijk daalt. In Figuur 3.4 is heel duidelijk een afwijking te zien door een adsorptieverschijnsel. Bij een temperatuur hoger dan 350 °C vertoont de Arrheniusplot duidelijk een andere richtingscoëfficiënt. De kans is klein dat het hier om een overgang van kinetisch gelimiteerde kinetiek naar evenwichts gelimiteerde kinetiek gaat, aangezien de conversie zeer laag is. In dit geval is de verklaring waarschijnlijk dat bij hogere temperaturen methanol niet meer alle sites bedekt, maar dat er een evenwicht is tussen gasfasemoleculen en bezette katalytische centra. Hierdoor wordt de reactie eerste orde in methanol en veranderen de kinetische coëfficiënten. In formule 3.1 komt er nog een adsorptiefactor van methanol bij.

$$r = A e^{-E_a/RT} e^{-\Delta G_{ads}(alkeen)/RT} e^{-\Delta G_{ads}(methanol)/RT} c_{alkeen} c_{methanol} \quad (3.3)$$



Figuur 3.4: Arrheniusplot van de vorming van n-penteen over H-ZSM-5 bij 13 mbar n-buteen, 50 mbar methanol, totale gasstroom van 100 ml/min en 2.5 mg katalysator [83].

Aangezien de methyleringssnelheid zowel afhankelijk is van het alkeen als van het methyleringsagens, wordt een geconcentreerd mechanisme verondersteld [85]. Een alternatieve interpretatie is dat de methoxidevorming in evenwicht is met de methanolsorptie en dat de methyleringsreactie enkel voorwaarts doorgaat. Dit zou eenzelfde kinetisch resultaat tot gevolg hebben.

3.3 Computatieel werk op methyleringsreacties

Er zijn niet enkel experimenten gebeurd over methyleringsreacties, maar er is ook veel computationeel onderzoek naar deze reacties uitgevoerd. De eerste focus lag op de adsorptie van methanol, vervolgens de vorming van dimethylether en ten slotte de methyleringsreacties.

3.3.1 Methanoladsorptie

Vetrivel et al. waren bij de eersten die dit onderzochten [86]. Ze gebruikten een combinatie van een roostersimulatie en ab-initio berekeningen om de adsorptiemodes van methanol in zeolieten te vinden. Er bleken volgens deze methodologie twee adsorptiemodes te bestaan. In de eerste mode adsorbeerde de methylkant van methanol aan het rooster, terwijl de OH-groep weg van het rooster was gericht. Vervolgens zou er een protonoverdracht zijn van de methylgroep van methanol naar het rooster. In de andere adsorptiemode wijst de OH-groep naar het rooster, met vorming van waterstofbruggen. Later bleek dat inbedding niet goed beschreven was in het origineel werk en dat de verlenging van de C-H binding niet realistisch is [87].

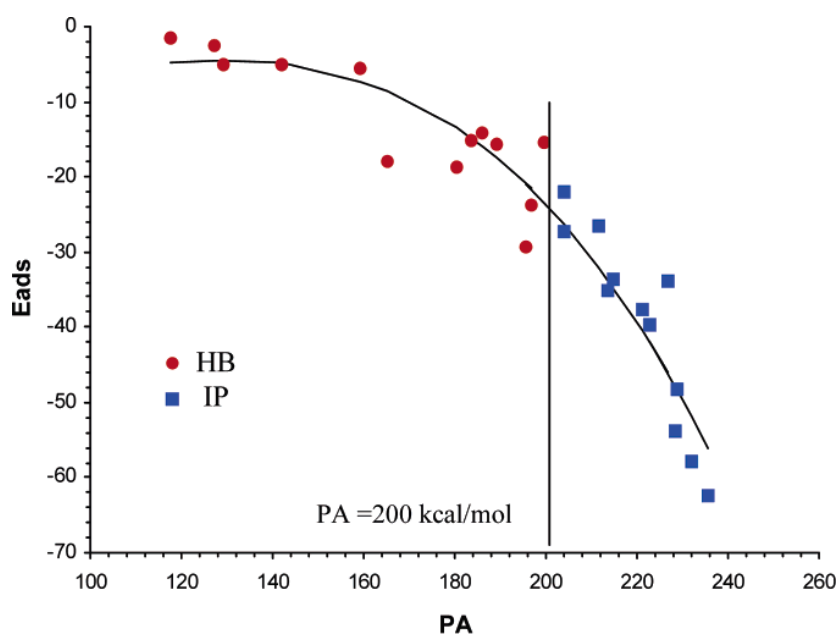
Latere studies bevestigden wel het bestaan van twee verschillende adsorptietoestanden, namelijk de zijdelings gesorbeerde en de rechtstreeks gesorbeerde toestand [88]. Bij de adsorptie van methanol wou men o.a. weten of methanol onder zijn geprotoneerde vorm ($CH_3OH_2^+$) voorkomt in zeolieten. Aan de hand van moleculaire dynamica simulaties toonden Haase et al. [89] aan dat methanol niet in zijn geprotoneerde vorm voorkomt in de CHA-, FER-, TON- en MFI-topologie. De meest stabiele adsorptiemode was telkens een rechtstreekse adsorptie, met slechts kleine verschillen in stabiliteit tussen verschillende materialen. Ook deprotonering van de beschouwde sites gaf slechts kleine energiever verschillen. Deze twee probes van zuursterkte correleerden echter slecht met elkaar.

In 2005 vonden Solans-Monfort et al. wel een correlatie tussen de protonaffiniteit van de molecule die adsorbeert in de MFI-topologie en de adsorptie-energie [90]. Ze gebruikten hiervoor een ONIOM-methode, zie Hoofdstuk 4. Dit verband staat in Figuur 3.5. De gefitte polynoom is:

$$E_{ads} = -2.02545 \times 10^{-5} \times PA^3 + 5.47943 \times 10^{-3} \times PA^2 - 0.404196 \times PA \quad (3.4)$$

Het zeoliet vervult twee functies bij het protoneren van een molecule. In de eerste plaats treedt het op als protondonor. De vrij hoge protonaffiniteit van een zeoliet (1200 kJ/mol) geeft echter aan dat er meer gebeurt dan een zuivere protonoverdracht. Het zeoliet werkt ook als een soort derde polaire partner. De interactie van een geprotoneerde molecule en het negatief geladen zeolietrooster bestaat uit drie contributies [91]: coulombinteracties, dispersie-interacties en waterstofbruggen. Door dispersie-interacties in rekening te brengen is later gebleken dat het mogelijk is dat methanol onder zijn geprotoneerde vorm voorkomt [91], in tegenstelling tot eerder werk [85, 89].

Deze conclusies zijn echter gebaseerd op energieën, berekend bij 0K. Ook een korte dynamische simulatie gaf aan dat indien slechts één methanolmolecule aanwezig is, deze molecule voorkomt onder niet-geprotoneerde vorm [85]. Wanneer echter meerdere methanolmoleculen aanwezig zijn, kan dit aanleiding geven tot geprotoneerd methanol [92–94].



Figuur 3.5: De adsorptie-energie van verschillende probemoleculen op H-ZSM-5 in functie van hun protonaffiniteit. HB staat voor een adsorptie in de niet-geprotoneerde vorm en IP voor een adsorptie waarbij een proton wordt overgedragen [90].

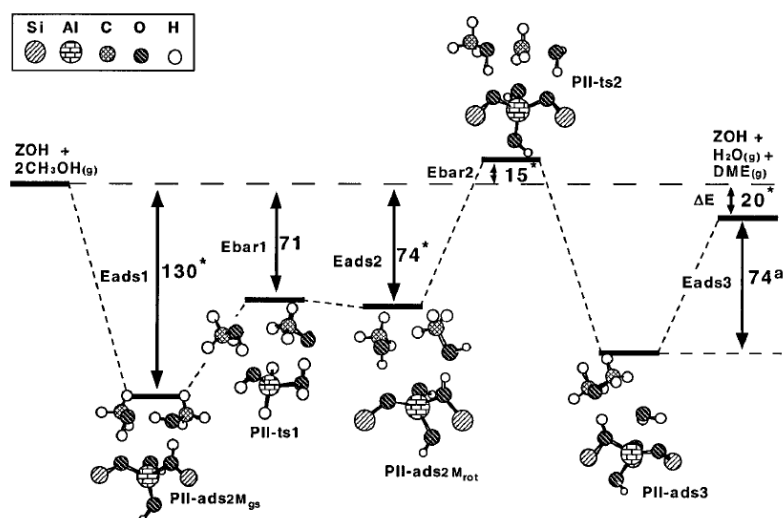
3.3.2 Dimethylethervorming

Bij de MTO-reactie vormt methanol altijd dimethylether. De vorming van dimethylether heeft dan ook de nodige aandacht gekregen van computationele groepen [18, 94–98]. Net als bij methyleringsreacties zijn er twee mogelijk reactiepaden: een geconcentreerd pad (zie Figuur 3.6) en een stapsgewijs pad (zie Figuur 3.7). Bij het geconcentreerde pad koppelen twee methanolmoleculen rechtstreeks met elkaar. Bij het stapsgewijze pad wordt er eerst een methoxygroep gevormd. Dit stapsgewijs pad, waarbij er zich eerst een methoxygroep vormt, heeft een substantieel lagere energiebarrière wanneer een tweede methanolmolecule [92, 96, 99] of een watermolecule [100] de methoxidevorming assisteert (zie Figuur 3.7).

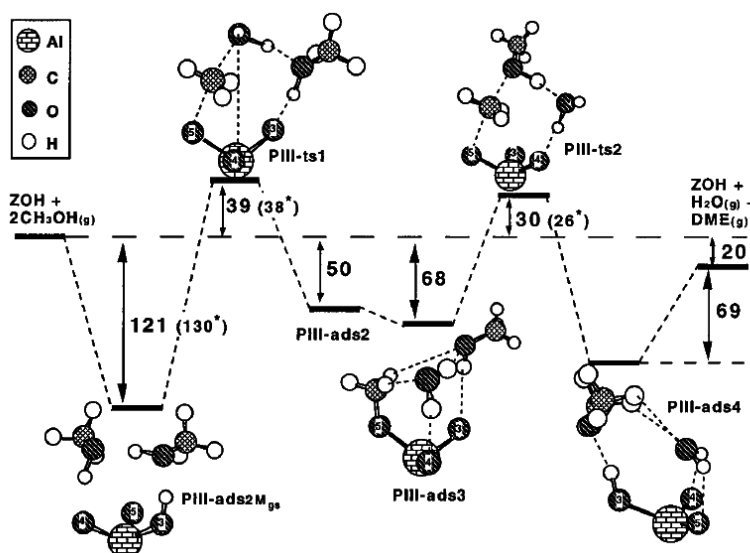
Deze reacties zijn met verschillende methodologieën onderzocht. De conclusie is dat dimethylethervorming zowel via het geconcentreerde als stapsgewijze mechanisme mogelijk is, en dat de vorming van methoxygroepen niet uitgesloten is. De drijvende kracht achter dimethylethervorming is niet noodzakelijk een energetische winst, maar ook entropie speelt een belangrijke rol [98].

3.3.3 Methyleringen

Bij een methyleringsreactie addeert een methylgroep aan een onverzadigde binding. Deze reacties spelen een grote rol in het MTO-proces. Bij de methyleringsreacties zijn er twee mechanismen: een geconcentreerd mechanisme en een stapsgewijs mechanisme (zie Figuren 3.1 en 3.2).



Figuur 3.6: Geconcerteerd reactiemechanisme voor dimethylethervorming [96]



Figuur 3.7: Stapsgewijs reactiemechanisme voor dimethylethervorming met een assisterende methanolmolecule [96]

Vos et al. toonden aan [101] dat het geconcerteerde mechanisme en het stapsgewijze mechanisme bij de methylering van benzeen wel degelijk in competitie met elkaar zijn. Het geconcerteerde mechanisme heeft een lagere energiebarrière dan het stapsgewijze mechanisme, maar is entropisch gunstiger. Bij hoge temperatuur domineert het stapsgewijze mechanisme terwijl bij lage temperatuur het geconcerteerde mechanisme domineert.

Experimenteel is gebleken dat de methyleringssnelheid afhankelijk is van de methylbron (dimethylether versus methanol [75]). Wanneer men een stapsgewijs mechanisme veronderstelt, wil dit zeggen dat de vorming van methoxidespecies snelheidsbepalend is. Er is dan veel minder afhankelijkheid van de te methyleren molecule. Dit is dan weer in contradictie met

andere experimentele resultaten [82, 83]. Daarom wordt in computationele artikels vaak voor een geconcentreerd mechanisme geopteerd.

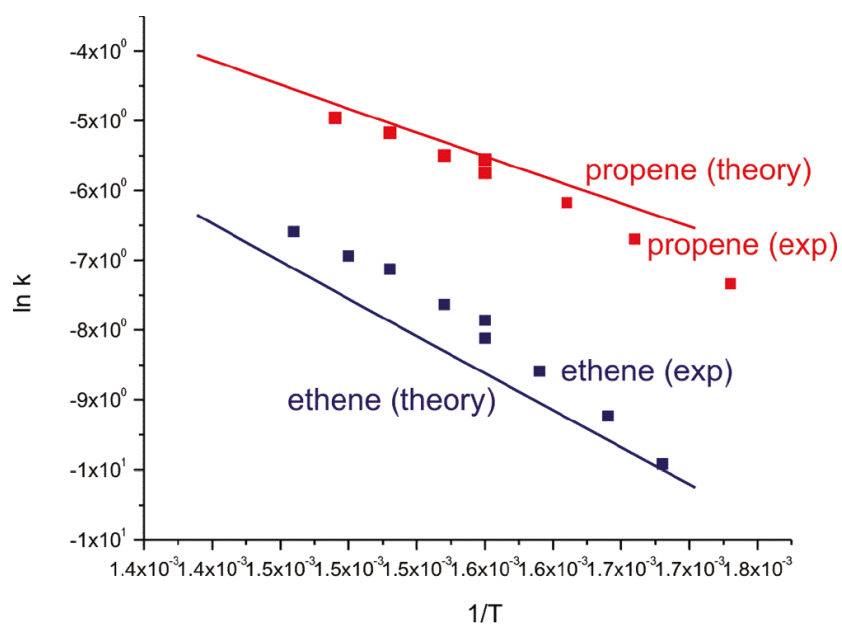
De invloed van de methylbron is al nagegaan op kleine 5T-clusters [75]. De experimentele trend werd hierbij goed gereproduceerd. De berekeningen voorspelden dat methylering van propeen 5 keer sneller is met dimethylether dan met methanol. Experimenteel bleek dit 2,5 keer sneller te zijn. Bij de berekeningen werden geen pre-exponentiële factoren uitgerekend, maar deze werden gelijk verondersteld voor dimethylether en methanol.

Recentelijk bestudeerden Maihom et al. [76] de methylering van etheen met methanol en dime-thylether op H-ZSM-5 met een ONIOM-schema, zowel via het geconcentreerde als stapsgewijze mechanisme. Ze berekenden enkel energieprofielen. Op basis van deze energieprofielen bleek de methylering door te gaan via het geconcentreerde mechanisme en was de methylering met dimethylether trager dan de methylering met methanol. De contradictie met experimentele resultaten wijten ze aan de speciale adsorptie van methanol.

Computationeel zijn methyleringsreacties zeer interessant, aangezien men erin geslaagd is experimentele kinetiek zeer goed te benaderen met berekeningen [84, 85]. De eerste zeer goede overeenkomst tussen experimentele resultaten [82, 83] en berekeningen werd bekomen door Sauer et al. [85] voor de methylering van etheen, propeen en trans-2-buteen. Hierbij gebruikten ze een hybride schema, waarbij periodieke DFT-berekeningen gecombineerd zijn met MP2-berekeningen. Op die manier konden ze de periodieke MP2-limiet berekenen. Dit resultaat corrigeerden ze dan voor de eindige basis sets, hogere orde correlaties, nulpuntsvibraties en thermische vibraties om de enthalpie uit te rekenen.

Het is echter ook mogelijk om effectief kinetische data (snelheidscoëfficiënten) te reproduceren [84]. Hiervoor werd een ONIOM-schema gebruikt (zie Hoofdstuk 4) met dispersiecorrecties, die noodzakelijk zijn om kwantitatief dezelfde resultaten uit te komen. De vergelijking tussen experiment en berekening staat in Figuur 3.8.

De methyleringsreacties kunnen dus doorgaan op twee wijzen: geconcentreerd en stapsgewijs. Bij hoge temperaturen zal waarschijnlijk het stapsgewijze mechanisme doorgaan en bij lage temperaturen het geconcentreerde mechanisme. Door de goede overeenkomst tussen experimentele kinetiek en berekende kinetiek bij 350 °C met een geconcentreerd mechanisme zal bij deze temperatuur waarschijnlijk het geconcentreerde mechanisme dominant zijn.



Figuur 3.8: Vergelijking computationele resultaten met experimentele resultaten [84]

Hoofdstuk 4

Computationalele methoden

Dit hoofdstuk beschrijft de gebruikte methoden voor het modelleren van reacties in zeolieten. In eerste instantie wordt een kort overzicht gegeven van de kwantummechanische oplossing van een veeldeeltjessysteem. Het tweede gedeelte legt uit hoe deze methoden aangewend worden voor het modelleren van zeoliet gekatalyseerde reacties. De resultaten van deze berekeningen worden verwerkt met statistische fysica. Vervolgens worden de gebruikte methoden gevalideerd. In het laatste deel staat de uitbreiding naar dynamische modellen uitgelegd.

4.1 Kwantummechanische methoden

Het oplossen van een kwantummechanisch systeem betekent het oplossen van de Schrödinger-vergelijking. In zijn meest algemene, tijdsafhankelijke vorm is dit [102]:

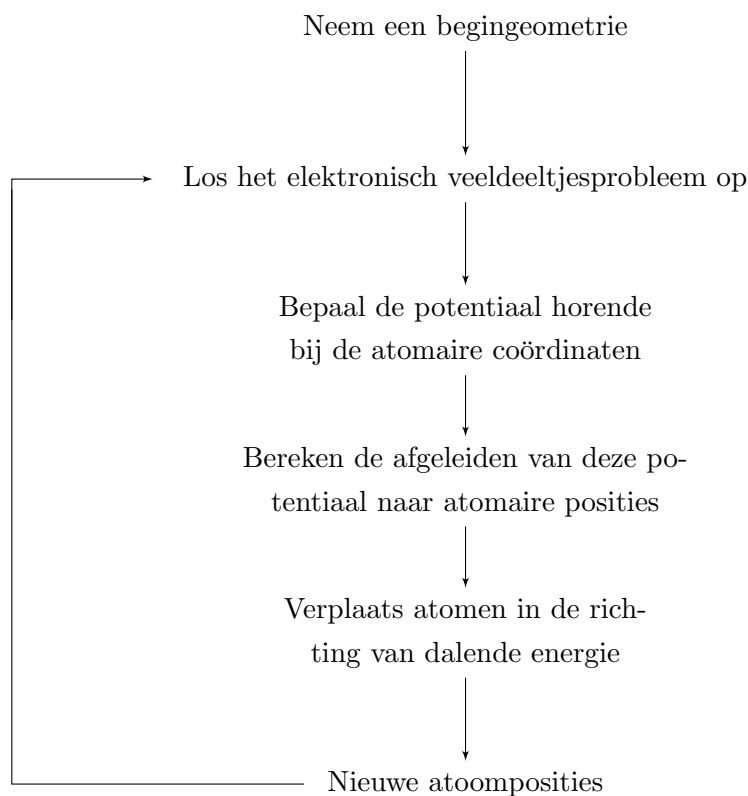
$$i\hbar \frac{\delta}{\delta t} \psi(\mathbf{r}, t) = \hat{H} \psi(\mathbf{r}, t) \quad (4.1)$$

In principe geeft dit een stelsel met evenveel differentiaalvergelijkingen als deeltjes. Deze vergelijkingen zijn gekoppeld aan elkaar, wat het een complex probleem maakt. De berekeningen, die in deze thesis gedaan worden zijn gebaseerd op de stationaire Schrödinger-vergelijking. Vergelijking 4.1 herleidt zich dan tot een eigenwaardeprobleem. In de moleculaire Hamiltoniaan zitten een aantal benaderingen: geen relativistische correcties, kernen zijn puntladingen en enkel elektromagnetische krachten worden in rekening gebracht [103]. Om het veeldeeltjesprobleem te vereenvoudigen neemt men de Born-Oppenheimerbenadering aan.

4.1.1 Born-Oppenheimerbenadering

Deze benadering komt erop neer dat de beweging van elektronen onafhankelijk wordt verondersteld van de beweging van de atoomkernen. De beweging van elektronen hangt echter wel af van de positie van de atoomkernen. Deze worden in eerste instantie beschouwd als parameters. De beweging van de atoomkernen is dan enkel nog afhankelijk van de energie van de elektronen bij een bepaalde configuratie. Enkel de elektronische golffunctie geassocieerd met de grondtoestand wordt gebruikt.

Voor geometrieoptimalisaties leidt dit tot volgend schema:



Figuur 4.1: Voorbeeld van een geometrieoptimalisatie [104]

De benadering faalt dus wanneer elektronen en atoomkernen aan gelijkaardige snelheid bewegen of wanneer het verschil tussen de grondtoestand en de geëxciteerde toestand zeer klein is [103]. Om het elektronisch veeldeeltjesprobleem op te lossen, zijn er twee courant gebruikte oplosmethoden: de ene maakt gebruik van het Hartree-Fockconcept en de andere van het DFT-formalisme.

4.1.2 Hartree-Fockformalisme

Elektronen zijn ononderscheidbare deeltjes met halftallige spin en vallen dus binnen de Fermi-Dirac statistiek. De globale golffunctie die een ensemble fermionen beschrijft moet antisymmetrisch zijn. Aan deze eis wordt voldaan door te veronderstellen dat een Slaterdeterminant de globale golffunctie van het ensemble van elektronen beschrijft.

Eén van de eenvoudigste methoden om het elektronisch veeldeeltjesprobleem op te lossen is het onafhankelijk deeltjesmodel. In dit model vervangt een gemiddeld veld de tweedeeltjesoperator in de elektronische golffunctievergelijking. De grondtoestandsenergie is dan de som van alle ééndeeltjesenergieën.

Het Hartree-Fockformalisme is een uitbreiding van dit model. Het Hartree-Fockformalisme maakt ook gebruik van een gemiddeld veld, waarbij aangenomen wordt dat één Slaterdeterminant de grondtoestand voorstelt. De ééndeeltjesgolffuncties, optredend in de Slaterdeterminant worden geschreven als een combinatie van gekende golffuncties. Na het uitdrukken dat de

energie minimaal moet zijn, komt men tot een eigenwaardevergelijking indien de coëfficiënten van de expansie gekend zijn. De eigenwaardevergelijking kan iteratief opgelost worden. Het Hartree-Fockmodel bevat zowel directe als uitwisselingsinteractie tussen het elektron in een orbitaal en alle andere bezette orbitalen [104].

De grootste tekortkoming van de Hartree-Fockmethode is dat ze geen correlatie in rekening brengt. Door interactie van geëxciteerde toestanden met de grondtoestand verlaagt de grondtoestandsenergie en kan de grondtoestandsgeometrie nog veranderen. Deze configuratie-interacties kunnen worden uitgerekend met post-Hartree Fockmethode, zoals de MP2-methode. [104]

4.1.3 DFT

De DFT-methode (DFT = dichtheidsfunctionaaltheorie) is ongetwijfeld één van de meest gebruikte methodes om het elektronisch veeldeeltjessysteem op te lossen bij grotere systemen. In tegenstelling tot het Hartree-Fockformalisme vertrekt DFT van de elektrondichtheid in plaats van de golf functie. De complexiteit van het multi-elektronprobleem zit dan vervat in de uitwisselingcorrelatiefunctie. De uitwisselingsbijdrage is te wijten aan het Pauli uitsluitingsprincipe en het correlatiegedeelte omvat alle overblijvende veeldeeltjes effecten [105].

Een gekend effect van DFT-methoden is dat ze energiebarrières voor chemische reacties onderschatten. Een andere gekende afwijking is dat ze de bindingsenergieën bij complexen met ladingsoverdracht overschatten. Deze afwijkingen vloeien voort uit het feit dat de benaderende functionalen de lading te veel uitsmeren. Wanneer men gebruik maakt van een Hartree-Fockbenadering om de functionaal af te leiden, blijft de lading te gelokaliseerd zitten. Bij de hybride functionalen (zoals de B3LYP-functionaal in dit werk) kunnen de fouten van beide componenten elkaar deels compenseren [105]. Een ander probleem van DFT-methoden is de beschrijving van gedegeneerde toestanden zoals in transitiemetaalchemie.

In de uiteindelijke berekening van het elektronveeldeeltjessysteem maken zowel de DFT-methoden als de Hartree-Fockmethoden gebruik van basis sets. De moleculaire orbitalen worden meestal geschreven als één of meerdere Slatertype orbitalen. Deze Slatertype orbitalen worden om computationele redenen ontwikkeld in Gaussische orbitalen. Een vaak aangevande basisset is de 6-31+g(d) basis. Deze bevat zowel polarisatiefuncties (om vervorming van de valentieorbitalen bij de vorming van bindingen te beschrijven) als diffuse functies (van belang bij het beschrijven van anionen of waterstofbruggen) [104, 106]. De andere basisset die in dit werk wordt gebruikt is de DGTZVP-basis [107].

Het gebruik van een eindige basis set introduceert een fout: Wanneer twee atomen in elkaars buurt komen, wordt de ruimte tussen de atomen aan de hand van de moleculaire orbitalen bij constructie beter beschreven dan de rest van de ruimte. Dit leidt tot een overschatting van de binding. Deze fout staat ook bekend als BSSE (*basis set superposition error*). Men kan hiervoor corrigeren aan de hand van bijvoorbeeld de counterpoise methode [108].

Een laatste beperking van de bovenstaande methoden is de slechte beschrijving van de dispersie-interactie. Een pragmatische oplossing is het gebruik van een empirische correctieterm [109], D-correcties genoemd. Bij de parametrisering van deze correcties, werd geen counterpoisecorrecties toegepast. Om de BSSE niet dubbel te tellen is het dus beter de counterpoisecorrectie niet toe te passen, wanneer dispersiecorrecties worden toegepast. In het oorspronkelijk artikel bleek de gebruikte basisset van minstens triple-zeta kwaliteit te moeten zijn [109], in [84] bleek dat het verschil tussen de gebruikte dubbel zeta basis set en een meer uitgebreide triple zeta basis niet zo groot is (< 2 kJ/mol verschil in activeringsenergie). In dit werk wordt gewerkt met een empirische D2 correctieterm zoals geïmplementeerd in het ORCA-pakket [110].

4.1.4 Semi-empirische methodes

Semi-empirische methoden zijn gebaseerd op het Hartree-Fock formalisme, maar maken gebruik van vele benaderingen om de computationele kost te verkleinen. In dit werk wordt gebruik gemaakt van de MNDO-methode (*Modified Neglect of Diatomic Overlap*) [111]. MNDO wordt in deze thesis aangewend voor het bepalen van initiële geometrieën en voor de beschrijving van het low-levelgebied in geometrieoptimalisatie (zie Hoofdstuk 4.2.2).

4.2 Modelleren van zeolieten

Naast de kwantummechanische methode is de modelkeuze voor de beschrijving van het zeoliet van groot belang. Zeolieten zijn bulkmaterialen met zeer veel atomen en kwantummechanische methoden komen al tegen hun limiet bij een 200-500 atomen [99]. Er bestaan drie grote types modellen om zeolieten te bestuderen: de clustermethode, de hybride methodes (vb. ONIOM-methode) en periodieke berekeningen.

4.2.1 Clustermethoden

De eenvoudigste methode is de clustermethode. Een clustermodel bestaat uit de actieve site (bijvoorbeeld Al-OH) met een zeer kleine (of geen) omringing. Het grote voordeel van deze clustermethoden is dat ze door hun beperkte omvang zeer snel rekenen. Het nadeel is echter dat ze alle langedrachtsinteracties (vb. elektrostatische interactie van geladen structuren, vormselectiviteit) verwaarlozen. Een tweede beperking is dat clustermodellen veel te flexibel zijn in vergelijking met het reële zeolietrooster en zich dus teveel kunnen aanpassen aan sommige transitietoestanden.

In deze thesis worden 5T-clustermodellen (1 Al-atoom, symmetrisch gebonden aan 4 Si-atomen via een O-binding met één proton) enkel gebruikt om transitietoestanden te zoeken voor reacties. Deze transitietoestanden zijn dan beginschattingen voor meer geavanceerde berekeningen.

4.2.2 ONIOM

Om alle langedrachtseffecten in rekening te brengen, zou men de grootte van clustermodellen moeten uitbreiden totdat ze alle effecten in rekening brengen. Dit is computationeel echter niet haalbaar vanwege de snel toenemende computationele kost, zelfs bij gebruik van DFT-methoden. Het gebruik van meerdere lagen die elk met een andere methode beschreven wordt, biedt hier een uitweg. Het reactief centrum wordt dan beschreven met een zeer accurate methode (het *High Level*, HL) terwijl de omgeving met een computationeel goedkopere methode (het *Low Level*, LL) wordt beschreven.

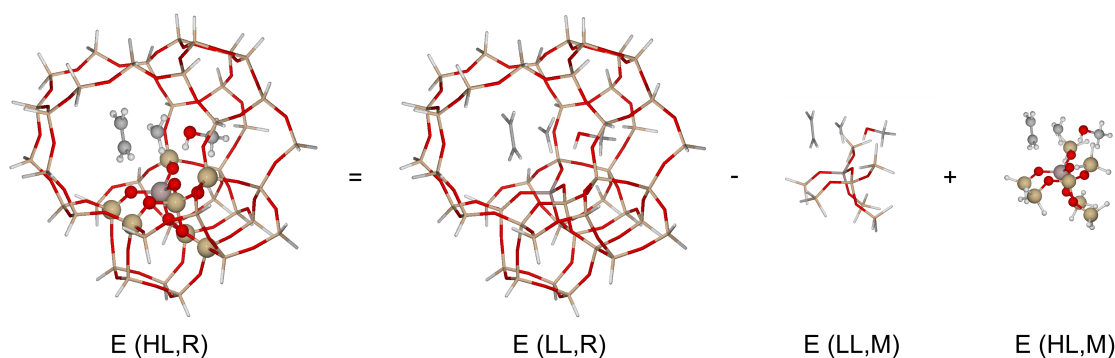
De ONIOM-methode (*Our-own N-layered Integrated molecular Orbital and molecular Mechanics*) is in essentie een meerlagenmethode (zie handleiding g03 [106]). De ONIOM-methode deelt het systeem op in twee delen: het reëel systeem (R) en het model subsysteem (M). Deze methode stelt dat de energie van het reëel systeem benaderd kan worden als:

$$E_{ONIOM} \approx E_M^{LL} + \{E_M^{HL} - E_M^{LL}\} + \{E_R^{LL} - E_M^{LL}\} \quad (4.2)$$

In formule 4.2 is de eerste term de energie van het modelsysteem, beschreven met een computationeel goedkope methode. De tweede term geeft een correctie voor de gebruikte methode en de derde term corrigeert voor de grootte van het modelsysteem. Dit resulteert in een ONIOM-energie, berekend met een substractief schema:

$$E_{ONIOM} = E_R^{LL} + E_M^{HL} - E_M^{LL} \quad (4.3)$$

ONIOM-energieën kunnen dus enkel maar relatief ten opzichte van elkaar gebruikt worden.



Figuur 4.2: Grafische voorstelling van het substractief schema.

Bij de berekening van het model subsysteem worden de doorgesneden bindingen gesatureerd met linkatomen (hier waterstofatomen). De bindingsafstand tussen een linkatoom en het atoom waaraan het linkatoom gebonden is, is zodanig geparametriseerd dat ze de oorspronkelijke binding redelijk beschrijft. Op die manier kunnen alle grootheden die normaal voorkomen in optimalisatiealgoritmes ed uitgedrukt worden met dit schema. De gradiënt van de energie wordt dan [112]:

$$\frac{\delta E_{ONIOM}}{\delta q} = \frac{\delta E_R^{LL}}{\delta q} J + \frac{\delta E_M^{HL}}{\delta q_{HL,M}} J_{HL} - \frac{\delta E_M^{HL}}{\delta q_{LL,M}} J_{LL} \quad (4.4)$$

Hierbij staat q voor de plaatsvector die de cartesische coördinaten van het reëel systeem bevat. $q_{LL,M}$ en $q_{HL,M}$ staan dan voor de plaatsvectoren met de coördinaten van het model subsysteem, beschreven met een HL en LL. J is de jacobiaan die energigradiënten van de linkatomen projecteert op de twee corresponderende atomen.

Het gebruikte ONIOM-schema maakt gebruik van mechanische inbedding. Dit wil zeggen dat de golf functie, berekend met het HL op het modelsysteem, niet rechtstreeks gepolariseerd wordt door de rest van het systeem.

De zeolietcluster voor de ONIOM-berekeningen wordt weggesneden uit de kristallografische data van het IZA (International Zeolite Association) [59]. De buitenkant van deze cluster wordt gesatureerd met H-atomen. Tijdens de optimalisatie en frequentieberekeningen worden deze atomen vast gehouden. Op die manier klappt het zeolietmodel niet in elkaar. In dit werk wordt voor de geometrieoptimalisatie en frequentieberekening gebruik gemaakt van ONIOM(B3LYP:MNDO) en voor de energieverfijningen van ONIOM(B3LYP:HF) met D2 correctie zoals geïmplementeerd in ORCA [110]. De gebruikte basissets zijn: 6-31+g(d) en dgtzvp. Alle statische berekeningen in dit werk zijn uitgevoerd met Gaussian 03 [106].

4.2.3 Periodiek

Bij periodieke berekeningen vertrekt men van een eenheidscel of een supercel (meerdere eenheidscellen) van een zeolietrooster. De meeste eenheidscellen van zeolieten zijn zeer groot, wat maakt dat periodieke berekeningen zeer zwaar zijn. Periodieke berekeningen worden wel aangewend voor CHA, aangezien deze topologie een kleine eenheidscel heeft [113, 114]. Periodieke berekeningen worden ook gebruikt voor grotere eenheidscellen zoals in H-ZSM-5, maar enkel in benchmark studies [85].

Periodieke berekeningen hebben het voordeel ten opzichte van ONIOM-berekeningen dat er geen arbitraire deelsystemen worden geselecteerd [99]. Een tweede voordeel is dat ze in principe alle effecten in rekening brengen (zowel ruimtelijke beperkingen als langedrachtseffecten). Een nadeel is dat er een interactie van periodieke beelden kan zijn.

4.3 Chemische kinetiek

Chemische kinetiek is de studie naar reactiesnelheden van chemische reacties. De experimentele kinetiek geeft onder andere informatie over het reactiemechanisme. In dit werk wordt de omgekeerde weg gevolgd: op basis van een voorgesteld reactiemechanisme wordt kinetiek uitgerekend. Er is een onderscheid tussen globale kinetiek en intrinsieke kinetiek van elementaire stappen. De globale kinetiek is wat men experimenteel kan meten. Deze is een samenstelling van intrinsieke stappen.

4.3.1 Het Arrheniusverband

Voor een unimoleculaire elementaire reactie geldt de volgende snelheidswet:

$$\nu = k(T)c_r \quad (4.5)$$

Hierbij staat ν [$\text{molm}^{-3}\text{s}^{-1}$] voor de reactiesnelheid, k [s^{-1}] voor de temperatuursafhankelijke snelheidsconstante en c_r [molm^{-3}] voor de concentratie aan reactanten. Binnen een beperkt temperatuursinterval geldt voor de snelheidsconstante het Arrheniusverband:

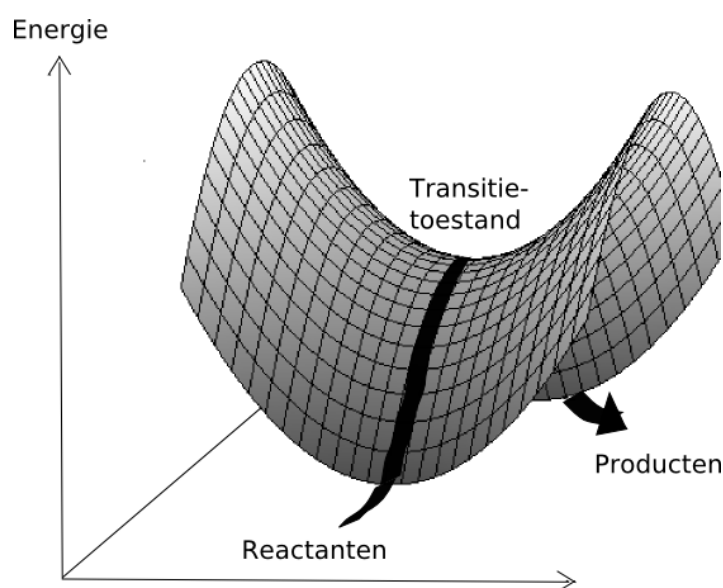
$$k(T) = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (4.6)$$

In deze vergelijking staat R voor de universele gasconstante, E_a voor de activeringsenergie en A voor de pre-exponentiële factor. De activeringsenergie kan geïnterpreteerd worden als de minimale energie die nodig is voordat een molecule reactie ondergaat. Het volstaat echter niet dat een systeem genoeg energie heeft voordat het kan reageren. Om bindingen te kunnen vormen en breken moet de molecule in een specifieke configuratie zitten. Deze effecten zitten in de pre-exponentiële factor [104]. Uit vergelijking 4.6 volgt dat $\ln(k)$ een lineair verband heeft met $1/T$. De activeringsenergie E_a laat zich dus bepalen als [115]:

$$E_a = -R \frac{d \ln(k)}{d(1/T)} = RT^2 \frac{d \ln(k)}{dT} \quad (4.7)$$

4.3.2 Transitietoestandstheorie

Om de kinetiek van een chemische reactie te kunnen bepalen, zou men in principe alle reactiepaden die van reactanten naar producten leiden, moeten kennen. Door uitmiddeling kan dan de kinetiek bepaald worden. Dit is computationeel echter zeer moeilijk. De transitietoestandstheorie van Eyring, Evans en Polanyi biedt hier een elegant alternatief. Het basisidee is dat de reactiviteit bepaald wordt door slechts drie punten op het potentiële energieoppervlak: reactanten, transitietoestand en producten.



Figuur 4.3: Schematische voorstelling van een potentieel energieoppervlak

Om van reactanten naar producten (beide zijn minima op het potentieel energieoppervlak) te gaan, moet een transitietoestand overwonnen worden. Deze transitietoestand is een minimum

langsheen alle vrijheidsgraden behalve de reactiecoördinaat (zie Figuur 4.3). De klassieke transitietoestandstheorie steunt verder op vier veronderstellingen [99, 104]:

1. Als een moleculair systeem voorbij de transitietoestand is, keert het niet meer terug. Elke doorkruising van de transitietoestand is dus een succesvolle reactie. Er zijn geen meervoudige doorkruisingen van het scheidingsvlak.
2. De energiedistributie van de reactanten wordt gegeven door de Maxwell-Boltzmann-verdeling en de concentratie geactiveerde complexen (transitietoestand) is in quasi-evenwicht met de reactanten.
3. De beweging langsheen de reactiecoördinaat kan gescheiden worden van andere bewegingen.
4. Deze beweging kan klassiek gemodelleerd worden (zonder inclusie van kwantummechanische effecten zoals tunneling).

De voorwaartse unimoleculaire snelheidscoëfficiënten worden dan bijvoorbeeld, met behulp van statistische fysica gegeven door [99]:

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} \frac{q_{\ddagger}(T)}{q_R(T)} \quad (4.8)$$

In deze vergelijking staat k_B voor de constante van Boltzmann, h voor de constante van Planck, $q_{\ddagger}(T)$ en $q_R(T)$ voor de temperatuursafhankelijke moleculaire partitiefunctie van de transitietoestand (zonder de beweging langsheen de reactiecoördinaat) en van het reactant. Voor het evalueren van de moleculaire partitiefunctie worden de elektronische, vibrationele, rotationele en translationele bewegingen losgekoppeld:

$$q(T) = q_{\text{elektronisch}} q_{\text{trans}} q_{\text{rot}} q_{\text{vib}} \quad (4.9)$$

$$\begin{aligned} q_{\text{elektronisch}} &= e^{-E/k_B T} \\ q_{\text{trans}} &= \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \text{ per eenheidsvolume} \\ q_{\text{rot}} &= \frac{\pi^{1/2}}{\sigma} \left(\frac{8\pi^2 k_B T}{h^2} \right)^{3/2} (I_X I_Y I_Z)^{1/2} \\ q_{\text{vib}} &= \prod_{i=1}^{3N-6} q_{\text{vib},i} = \prod_{i=1}^{3N-6} \frac{e^{-h\nu_i/2k_B T}}{1 - e^{-h\nu_i/k_B T}} \end{aligned}$$

De elektronische partitiefunctie bestaat enkel uit een bijdrage van de elektronische grondtoestand (E) aangezien de Born-Oppenheimer gebruikt is en er dus geen geëxciteerde toestanden in rekening worden gebracht. De translationele partitiefunctie is deze behorende bij een ideaal gas. De rotationele partitiefunctie is deze van een globale rigide molecule, met σ het symmetriegetal (het aantal niet-onderscheidbare oriëntaties) en I_X, I_Y, I_Z de hoofdtraagheidsmomenten. De vibrationele partitiefunctie ten slotte wordt opgebouwd met een harmonische oscillatorbenadering. Binnen deze benadering is de totale vibrationele partitiefunctie opgebouwd uit $3N-6$ harmonische oscillatoren voor een niet-lineaire molecule [99, 104], overeenstemmend met de normale modes van de molecule.

Deze theorie kan gemakkelijk uitgebreid worden naar reacties met meerdere reactanten (vb. bimoleculaire reacties) indien de correcte eenheden worden toegepast. De transitietoestandstheorie laat zich ook thermodynamisch interpreteren. In plaats van de evenwichtsconstante te vervangen door de partitiefunctie wordt deze dan vervangen door de geassocieerde vrije enthalpieverandering. Thermodynamisch ziet de snelheidsconstante voor een gasfasereactie met orde i er als volgt uit:

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} \frac{1}{\left(\frac{p_0}{RT}\right)^{i-1}} e^{-\frac{\Delta G^{\circ,\ddagger}}{RT}} \quad (4.10)$$

In deze formule wordt meestal c_0 geschreven in plaats van $\frac{p_0}{RT}$ [115]. De standaard vrije enthalpieverandering voor een gasfasereactie is echter gedefinieerd bij een constante druk (1 bar). Gebruik makend van de van 't Hoff-vergelijking [115]

$$\left(\frac{\delta \ln K_a}{\delta T}\right)_p = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (4.11)$$

en formule 4.7 vinden we dan het verband tussen activeringsenergie en enthalpieverandering voor een i -de orde gasfasereactie:

$$E_a = iRT + \Delta H^{\circ,\ddagger} \quad (4.12)$$

4.3.3 Kinetiek van zeolietgekatalyzeerde reacties

Katalytische reacties in zeolieten bestaan uit een meerstapsproces. Eerst moeten de reagentia vanuit de gasfase diffunderen naar de zeolietkorrel, vervolgens diffunderen de reagentia in de zeolietporiën. Eenmaal de reagentia in de buurt van een reactief centrum zitten, treedt fysisorptie of chemisorptie op. Pas na deze stappen treedt de eigenlijke reactie op. Na de reactie desorberen de gevormde producten [115].

Adsorptie, reactie en desorptie zijn die reactiestappen die iets zeggen over het reactiemechanisme. Een eerste mogelijkheid voor het beschrijven van kinetiek is de intrinsieke, unimoleculaire kinetiek [84]. Binnen dit concept zijn alle moleculen gesorbeerd in het zeoliet.



Hierbij staat A_{ads} voor een molecule A gesorbeerd aan de Brønstedzure site en B_{ads} voor een molecule gesorbeerd in het zeoliet. Deze kan gemodelleerd worden als een unimoleculaire reactie met als reactant (A+B). Om de transitietoestandstheorie toe te passen, zijn er een aantal aanpassingen nodig. Aangezien het zeoliet gemodelleerd wordt als een cluster, waarvan de randen vastgehouden worden, verdwijnen de partitiefuncties gerelateerd aan externe beweging. De normale modes worden uitgerekend met een partiële Hessiaanse vibrationele analyse (PHVA). Dit is geïmplementeerd in TAMkin [116].

Een uitbreiding van dit model houdt ook rekening met adsorptie en desorptie van de reactanten en producten. In dit werk wordt gebruik gemaakt van het Rideal-Eley mechanisme [115]. Hierbij wordt er verondersteld dat een molecule geadsorbeerd aan het oppervlak reageert met

een molecule in de gasfase.



Bij quasi-evenwicht voor desorptie en adsorptie wordt de snelheidsvergelijking:

$$r = k \frac{K_{AP} p_A p_A}{1 + K_{AP} p_A + K_{CP} p_C} \quad (4.16)$$

De snelheidsconstante k volgt uit de bimoleculaire transitietoestandstheorie, met als twee reactanten de gasfasemolecule B en de geadsorbeerde molecule A. Indien de reactanten A sterk sorberen en de producten C zwak sorberen, herleidt deze vergelijking zich tot:

$$r = k p_B \quad (4.17)$$

Dit is de snelheidsvergelijking zoals ze experimenteel voor methyleringsreacties gevonden is in het werk van Svelle et al. [82, 83].

4.4 Validering gebruikte modellen

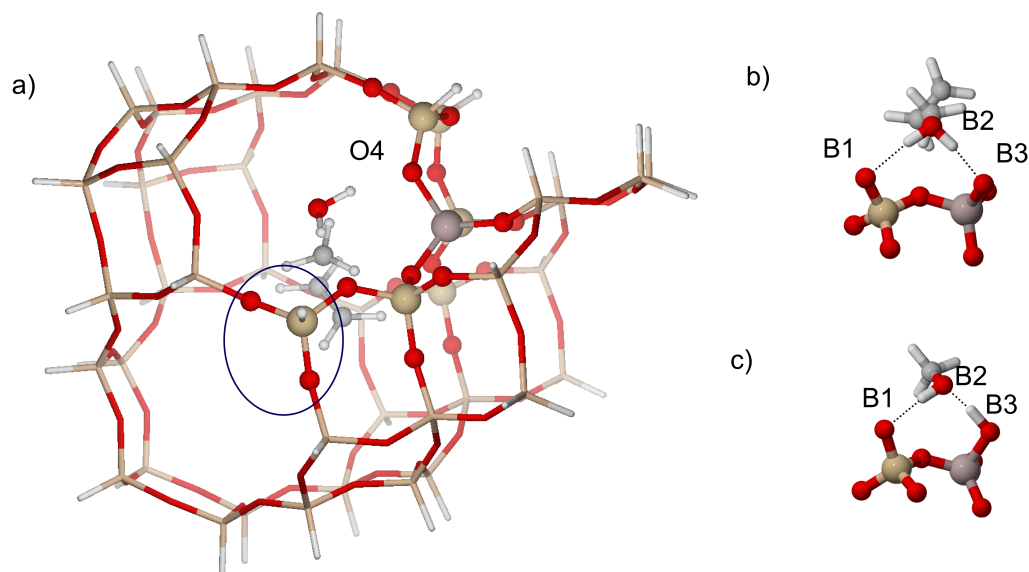
Zoals uit het voorgaande blijkt, zijn er een aantal tekortkomingen inherent aan de gebruikte modellen. De inherente tekortkomingen zijn dat er één enkele Brønstedzure site wordt gekozen voor de reactie, terwijl in werkelijkheid een distributie van deze sites aanwezig is in het materiaal, met defecten. De tweede tekortkoming is dat er niet één reactantmolecule in het zeoliet zit, maar dat deze waarschijnlijk omringd is door water,... Een laatste inherente tekortkoming is de minimalisatie naar minima bij 0K.

Er zijn ook een aantal inherente modelkeuzes: keuze van model (DFT, HF,...) of functionaal, basisset en grootte van het bestudeerd systeem. In het eerste gedeelte worden resultaten met de ONIOM-methode in dit werk vergeleken met periodieke resultaten [113]. Verder wordt ook de rol van de grootte van het modelsysteem (*High Layer*) toegelicht. In een derde deel wordt dan naar de invloed van de basisset en het gebruikte model gekeken.

4.4.1 Vergelijking met periodieke resultaten

In eerste instantie wordt de methylering van etheen via een éénstapsmechanisme in H-SAPO-34 en H-SSZ-13 vergeleken met periodieke resultaten. In de periodieke berekeningen werden de geometrieën geoptimaliseerd met een PBE-functionaal en achteraf een energieverfijning uitgevoerd met de B3LYP-functionaal [113]. De eigen ONIOM-berekeningen bestonden uit een optimalisatie met ONIOM(B3LYP/dgtzvp:MND0) en energieverfijningen met ONIOM(B3LYP/dgtzvp:HF/dgtzvp)+D.

In Figuur 4.4 staat het gebruikte model voor de methylering van etheen in H-SSZ-13. Voor H-SAPO-34 werd een gelijkaardig model gebruikt, maar dan met de aangepaste samenstelling. Indien het proton initieel afkomstig is van O4 [59], geven de periodieke berekeningen van



Figuur 4.4: a) 7T:44T cluster (6T:44T indien de atomen in de blauwe cirkel niet in het HL zitten) met de transitietoestand voor de methylering van etheen in H-SSZ-13. Het proton afkomstig van het zeoliet komt van de O4-site [59]. b) Voorstelling van de bindingsafstanden tussen de geadsorbeerde transitietoestand en het zeoliet en c) tussen geadsorbeerd methanol en het zeoliet.

Bleken et al. [113] geometrisch dezelfde resultaten als de ONIOM-berekeningen. Bij de adsorptie van methanol zijn er twee waterstofbruggen: tussen het proton van het zeoliet en zuurstof van methanol (B2 in Figuur 4.4 c) en tussen het proton van methanol en een zuurstofatoom verbonden aan Si, maar niet aan Al (B1 in Figuur 4.4 c). Het proton van het zeoliet springt bij de vorming van de transitietoestand over naar de zuurstof van methanol. De methylgroep van methanol addeert dan aan etheen.

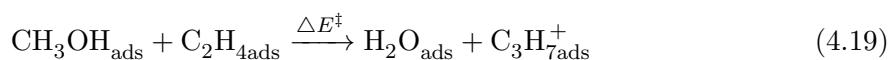
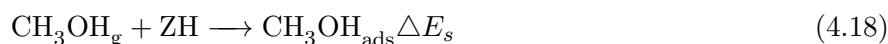
De beide methoden leveren ook kwantitatief dezelfde geometrie (zie Tabel 4.1). De methoden voorspellen echter een andere bindingsafstand voor de zwakke waterstofbrug (de B1-brug). Deze afwijking is quasi onafhankelijk van het gebruikte *high layer* (vergelijk 7T:44T met 6T:44T). Waarschijnlijk is het verschil te wijten aan de andere functionaal (PBE versus B3LYP). Uit de periodieke berekeningen bleek dat PBE-resultaten niet noodzakelijk in overeenstemming zijn met chemische intuïtie wat betreft de adsorptie [113]. Na het toepassen van B3LYP-energieverfijningen waren de resultaten in [113] wel in overeenstemming met chemische intuïtie. Bij een andere studie, over waterclusters, blijkt B3LYP de sterkte van waterstofbruggen systematisch een beetje te onderschatten en PBE willekeurige afwijkingen te vertonen [117].

Hoewel de voorspelde geometrie van beide methoden zeer goed overeenkomt, is er toch een afwijking in berekende energieën. In het werk van Bleken et al. [113] zijn de adsorptie-energie voor de adsorptie van methanol (ΔE_s) en de energiebarrière voor de methylering van etheen

Tabel 4.1: Vergelijking van de bindingsafstanden (in nm) tussen geadsorbeerde moleculen en het zeoliet met ONIOM en periodieke code [113]. MeOH staat voor de interactie tussen methanol en het zeoliet (zie Figuur 4.4 b) en TS voor de interactie tussen de transitietoestand en het zeoliet (zie Figuur 4.4 b)

Interactie	H-SAPO-34		H-SSZ-13		
	periodiek [113]	6T:44T	periodiek [113]	6T:44T	7T:44T
B1 MeOH	0,219	0,202	0,225	0,196	0,192
B2 MeOH	0,152	0,148	0,149	0,146	0,146
B3 MeOH	0,104	0,104	0,105	0,106	0,105
B1 TS	0,213	0,205	0,210	0,200	0,200
B2 TS	0,100	0,100	0,099	0,099	0,099
B3 TS	0,175	0,172	0,179	0,176	0,177

(met geadsorbeerd methanol en etheen in de gasfase als reactanten, zie formules 4.18 en 4.19) gegeven. Deze energiever verschillen zijn zuiver elektronisch, zonder nulpuntsenergieën en zonder dispersiecorrecties.



Tabel 4.2: Invloed van berekeningswijze op de adsorptie-energie van methanol en de energiebarrière voor de methylering van etheen (zie 4.18 en 4.19).

Type berekening	periodiek [113]	6T:44T		7T:44T	
Energieverfijning	B3LYP	B3LYP:HF	+D	B3LYP:HF	+D
$\Delta E_s(\text{H-SSZ-13})$	-98	-76	-120	-77	-121
$\Delta E_s(\text{H-SAPO-34})$	-81	-62	-105	-	-
$\Delta E^\ddagger(\text{H-SSZ-13})$	156	121	71	122	73
$\Delta E^\ddagger(\text{H-SAPO-34})$	162	147	99	-	-

Uit tabel 4.2 blijkt dat de adsorptie-energie in het periodieke schema groter is dan in de ONIOM-berekening. Een mogelijke verklaring zou zijn dat het periodieke materiaal een groter elektrostatisch veld heeft, waardoor er meer energie vrijkomt bij de adsorptie van methanol. Wanneer de clusterberekening gecorrigeerd is voor dispersie-interacties (+D in tabel 4.2) keert deze trend om. De energiebarrières voor de methylering van etheen zijn in het periodieke model groter dan in het ONIOM-model. Dit kan zowel aan de nauwkeurigheid van de periodieke resultaten als aan de nauwkeurigheid van de eigen ONIOM-berekeningen liggen. De afwijking is niet zeer gevoelig aan het HL, aangezien een uitbreiding van het HL weinig verschil geeft.

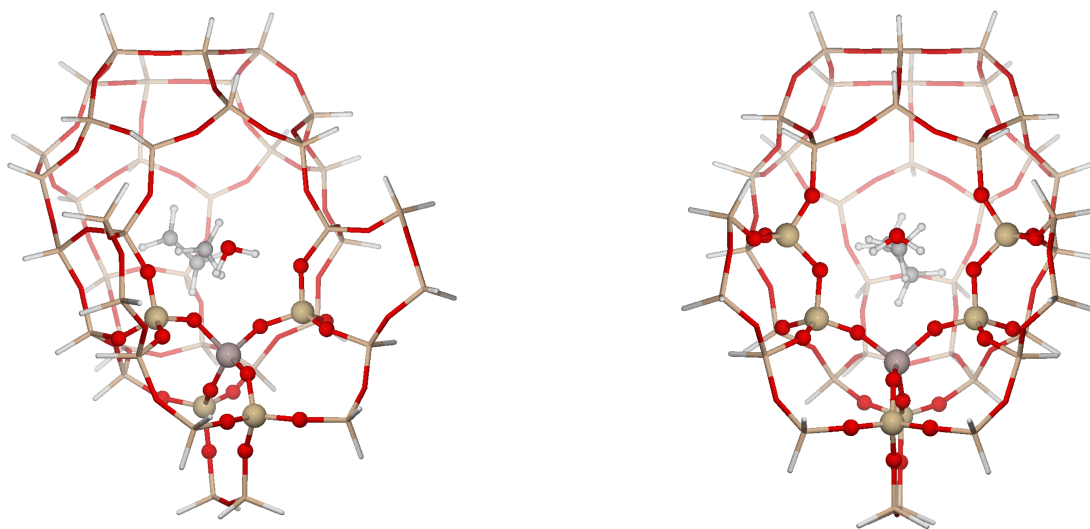
De resultaten van deze vergelijking zijn in overeenstemming met wat eerder gevonden is voor de adsorptie van ammoniak en water in H-SSZ-13 [72]. Ook hier bleken de geometrieën van een

ONIOM-berekening en periodieke berekening goed overeen te komen. De adsorptie-energie verschilde initieel ook 20 kJ/mol. Indien echter de counterpoise correctie werd toegepast op zowel de periodieke berekening als op de ONIOM-berekening, verschilde de adsorptie-energie minder dan 10 kJ/mol. Een tweede mogelijke verklaring van de energiever verschillen is dus dat de fout te wijten is aan de basisset. Aangezien in dit werk echter vooral gerekend wordt met energiever verschillen met dispersiecorrecties, worden geen counterpoisecorrecties toegepast (zie sectie 4.1.3).

4.4.2 Grootte en terminering van het *High Layer*

Wanneer ONIOM-berekeningen gestart worden, is het de bedoeling dat de resultaten een convergent gedrag vertonen met toenemend HL. Een eerste validatie van de gebruikte modellen is het 6T:44T model voor de methylering van etheen in H-SSZ-13 uit te breiden naar een 7T:44T model (zie Figuur 4.4). De kinetische coëfficiënten bleven quasi constant.

Het voorgaande wil niet zeggen dat een HL willekeurig gekozen kan worden. Het HL van het zeoliet moet immers alle atomen bevatten die een rechtstreekse interactie kunnen aangaan met de gesorbeerde moleculen. Figuur 4.5 toont hoe de geometrie van de transitietoestand wijzigt, wanneer het HL uitgebreid wordt van 5T naar 7T.



Figuur 4.5: Transitietoestand voor de methylering van etheen met een 5T HL en een 7T HL.

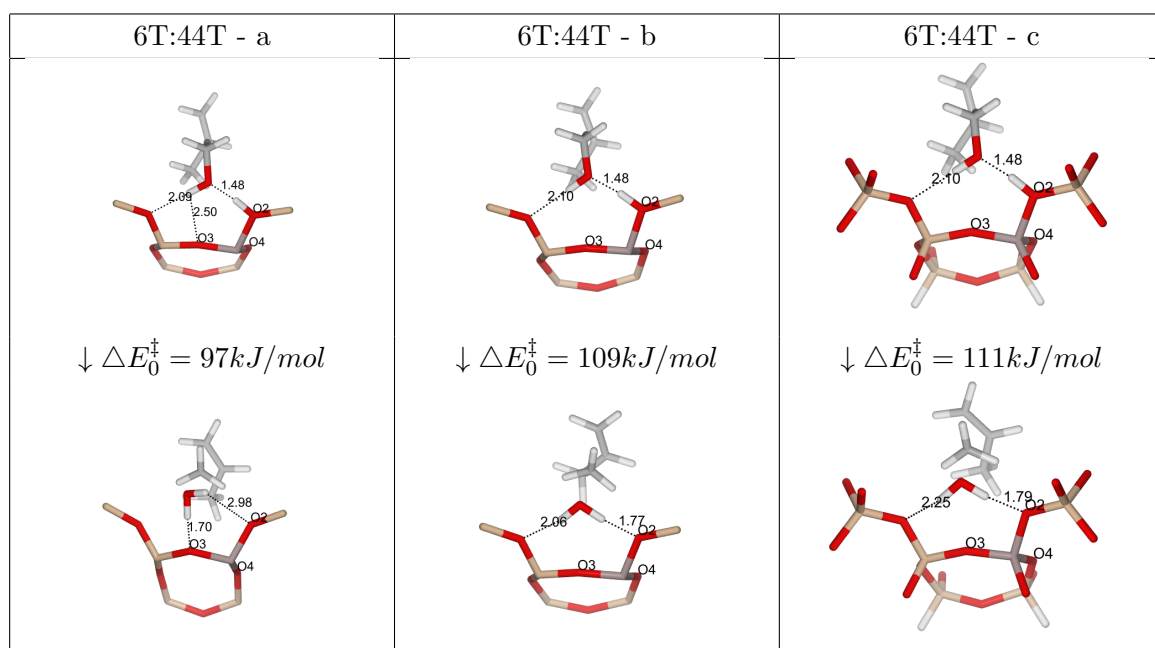
De verplaatsing van de waterstofbruggen in de transitietoestand leidt niet tot noemenswaardige verschillen in de kinetische coëfficiënten voor zowel de methylering van propene als etheen (zie Tabel 4.3). De variatie in activeringsenergie blijft binnen de 5 kJ/mol en de pre-exponentiële factor varieert met een factor 2. Deze variaties liggen binnen de foutenmarges op de berekeningen. De adsorptie van methanol is in beide modellen hetzelfde gebleven (niet weergegeven op de figuur).

Tabel 4.3: Snelheidscoëfficiënten voor de methylering van etheen en propen in DDR met een 5T:45T cluster en een 7T:45T cluster (zie Figuur 4.5)

		Unimoleculair			Bimoleculair		
		A s^{-1}	E_a kJ/mol	$k(623K)$ s^{-1}	A $s^{-1}mol^{-1}m^3$	E_a kJ/mol	$k(623K)$ $s^{-1}mol^{-1}m^3$
etheen	5T	3,90E+11	127	8,24	1,03E+06	110	5,90E-04
	7T	7,66E+11	125	24,4	1,51E+06	106	2,14E-03
propen	5T	5,45E+12	114	1,51E+03	6,83E+04	80,7	1,16E-02
	7T	3,64E+12	113	1,17E+03	1,21E+05	79,0	2,84E-02

Het laatste aspect van de keuze van het HL is de terminering. De twee mogelijkheden voor terminering van het HL (ofwel op Si, ofwel op O), zijn equivalent zolang alle mogelijke bindingen vervat zitten in het HL.

In tabel 4.4 staat dit geïllustreerd voor de methylering van propen in H-SSZ-13. De weergegeven energiever verschillen zijn berekend met ONIOM(B3LYP/dgtzvp:HF/dgtzvp)+D. De uitbreiding van het HL van kolom twee naar kolom drie gaat immers niet gepaard met noemenswaardige geometrische of energetische verschillen. In het 6T:44T model met Si-terminering is het echter mogelijk om een transitietoestand te vinden met slechts één waterstofbrug met het zeoliet. Wanneer het HL van transitietoestand a uitgebreid wordt met de omringende O-atomen, vormt zich een tweede waterstofbrug. Het gebruikte 6T HL geeft in het Si-getermineerde geval dus een slechte beschrijving van de reactie.

Tabel 4.4: Geometrie en energiebarrière (met ZPE en dispersie) voor de methylering van propen in H-SSZ-13 met het proton op het O2-zuurstofatoom in een 6T:44T-cluster met Si- (a en b) of O-terminering (c).

4.4.3 Basisset en functionaal

Naast de grootte van het HL beïnvloeden ook de gebruikte functionalen en basissets de gemodelleerde reacties. De variaties die hierdoor optreden, staan in Tabel 4.5. De methylering van etheen in H-SSZ-13 die in deze tabel wordt vergeleken, vertrekt van een proton op de O4-site. Het gebruikte clustermodel is het 6T:44T-model.

Tabel 4.5: Invloed van functionaal en basisset bij energieverfijningen op elektronische reactiebarrières (zonder dispersie en nulpuntscorrecties) voor de methylering van etheen in H-SSZ-13 (zie Figuur 4.4).

Functionaal	Basiset	ΔE^\ddagger (kJ/mol)
B3LYP:HF	dgtzvp	125
	6-31+g(d)	120
	6-311++g(d,p)	124
B3LYP	dgtzvp	118

Door een verschillende basisset is er een kleine variatie mogelijk, maar deze valt binnen de 10 kJ/mol. De energieverfijning met een volledige B3LYP-berekening geeft een klein verschil met ONIOM(B3LYP:HF)-berekeningen. Dit verschil valt ook binnen de accuraatheid van de methoden.

4.4.4 Conclusie

De gebruikte ONIOM-modellen benaderen de periodieke resultaten zeer dicht. De energetische afwijkingen kunnen te wijten zijn aan langedraachtsinteracties of aan de fout te wijten aan BSSE. De gebruikte HL zijn geconvergeerd zodra alle interacties in het HL zitten. De resultaten met verschillende HL zijn dan ook vergelijkbaar. De combinatie B3LYP:HF geeft dezelfde resultaten als een volledige B3LYP-berekening en de resultaten zijn quasi onafhankelijk van de basisset.

4.5 Moleculaire dynamica

Bij moleculaire dynamica wordt de beweging van de atoomkernen beschreven met de Newtoniaanse bewegingsvergelijkingen:

$$\vec{F}_i = m_i \times \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} \quad (4.20)$$

met m_i de massa van atoom i , \vec{r}_i de plaatsvector van atoom i en \vec{F}_i de krachtvector werkende op atoom i . De krachten die werken op atoom i worden rechtstreeks afgeleid uit de elektronische berekening. De Hamiltoniaan en golf functie hangen dan parametrisch af van de atoomposities op elke tijdsstap. Deze methode staat bekend als de Born-Oppenheimer moleculaire dynamica [103, 118]. De dynamische simulatie in dit werk maakt gebruik van een NVT-ensemble, dat wil zeggen dat een vast aantal deeltjes (N) in een vast volume (V) wordt gesimuleerd op een vastgelegde temperatuur (T).

Voor de elektronische berekening wordt DFT gebruikt, meer bepaald de PBE functionaal die met name geschikt is voor de beschrijving van vaste stoffen en roosters [103]. Bij de potentiaal die volgt uit de DFT-berekeningen worden D3-correcties toegevoegd. [119, 120] Om de DFT-berekeningen efficiënt op te lossen, wordt gebruik gemaakt van de GPW-methode (*Gaussian and Plane Waves method*) [121]. Om het elektronisch probleem verder te vereenvoudigen, wordt in dit werk gebruik gemaakt van de GTH-pseudopotentialen voor de beschrijving van de atoomkernen. [122, 123] De gebruikte basisset is TZVP-GTH en de cutoff-energy voor de vlakke golven is 280 Ry. Deze simulatie werd uitgevoerd met quickstep/cp2k [124].

Hoofdstuk 5

Zuursterkte en keuze actieve site

Het doel van dit hoofdstuk is een rationele keuze te maken voor de actieve site in de verschillende zeolieten (H-SAPO-34, H-SSZ-13, H-ZSM-58, H-ZSM-22). Hiertoe berekenen we eerst de zuursterkte op verschillende posities binnen elk zeoliet. Op basis van deze informatie kiezen we een actieve site en construeren we een nieuw zeolietmodel voor de methyleringsreacties. Ten slotte wordt in dit nieuwe model de zuursterkte bepaald op basis van de deprotoneringsenergie en de methanoladsorptie.

5.1 Inleiding

Er bestaan verschillende indicatoren voor de zuursterkte in zeolieten [55]. De verschillende indicatoren kan men onderverdelen in twee categorieën: de intrinsieke methodes en de methodes met een probemolecule. Bij intrinsieke methodes wordt er gekeken naar de zuursterkte van het zeoliet zonder dat een externe molecule aanwezig is. Voorbeelden hiervan zijn de deprotoneringsenergie (computationeel) en de OH-vibratiefrequentie (IR-spectroscopie). Bij de methoden met probemoleculen kijkt men bijvoorbeeld naar de adsorptie-energie van basen zoals ammoniak of naar de frequentieshift van de OH-binding bij adsorptie van onder andere CO ($\Delta\nu\text{OH}$).

De zuursterkte hangt in het meest algemene geval af van drie factoren: de geometrische parameters, de lokale omringing en het chemisch effect. De geometrische parameters zijn enerzijds de Al-OH afstand en anderzijds de Si-OH-Al hoek. Volgens het principe van behoud van bindingsorde [125] is er een evenwicht tussen de bindingssterkte van Al-O en O-H. Naarmate de Al-O binding sterker wordt (en dus korter), neemt de sterkte van de O-H binding af en is de actieve site dus zuurder. Een andere interpretatie voor dit effect is dat Al een Lewis zuur center is. Het Al-atoom trekt dus elektronen naar zich toe. Naarmate het Al dichter bij het O-atoom zit, neemt het Al-atoom meer elektronendensiteit van de O-H binding, hetgeen leidt tot een zuurder materiaal. De tweede geometrische factor is de bindingshoek Si-OH-Al. Naarmate de Si-OH-Al hoek scherper wordt, neemt het p-karakter van de O-H binding toe. Met toenemend p-karakter is er een slechtere orbitaaloverlap en is er dus een toenemende zuursterkte. [73, 126, 127]

De lokale omringing bestaat uit twee effecten: het eerste effect is dat de zeoliettopologie de geometrische factoren sterk zal beïnvloeden. Het rooster bepaalt immers in welke mate de bindingen verlengen of verkorten. Het tweede effect treedt enkel op bij de methoden die gebruik maken van probemoleculen. Door de lokale omringing kunnen er bijvoorbeeld andere waterstofbruggen gevormd worden, wat leidt tot een vertekend beeld van de zuursterkte. [73]

Het chemisch effect slaat op de compositie van het materiaal. Hierbij zijn er invloeden van de Si/Al ratio, de compositie (SAPO materialen versus silicoaluminaten) en de aanwezigheid van kationen in het rooster. De zuursterkte van een individuele site neemt toe naarmate de ratio Si/Al stijgt. Vanaf een bepaalde ratio treedt er geen verdere toename van de zuursterke op. Dit wijst erop dat vooral het aantal Al-atomen als NNN (next nearest neighbour) van belang is [128]. Wanneer een proton wordt uitgewisseld met een metaalion, kan dit de zuursterkte van een ander Al-atoom in de buurt van het metaalkation doen toenemen. Dit kan verklaard worden door het polariserend effect van het geïntroduceerde metaalkation [129].

5.2 Deprotoneringsenergie

In eerste instantie wordt hier gekozen om de deprotoneringsenergie te berekenen. Ten opzichte van de interactie-energie van een probemolecule heeft dit het voordeel dat er geen afhankelijkheid is van andere adsorptiemodes. Een andere vaak gebruikte indicator is de frequentie van de O-H binding. Naarmate de O-H binding sterker is, wat overeenkomt met een zwakker zuur, neemt de O-H frequentie toe [128]. De deprotoneringsenergie heeft echter het voordeel dat er geen frequentieberekeningen nodig zijn.

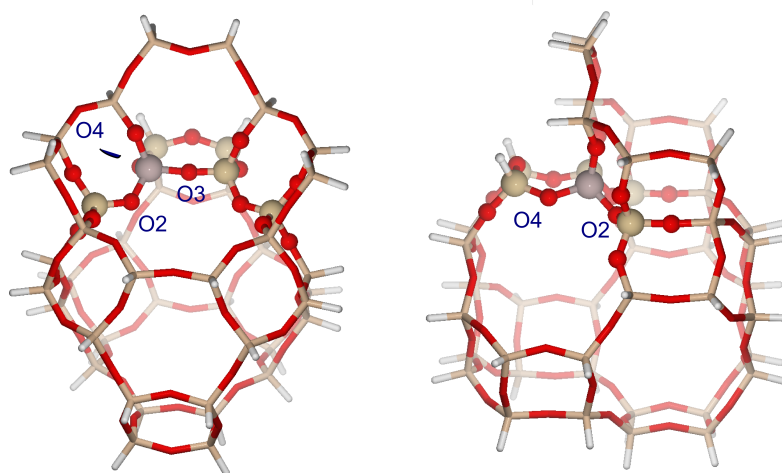
De deprotoneringsenergie (DPE) van het zeoliet is gedefinieerd als de energie nodig om een proton volledig van het zeoliet te verwijderen.



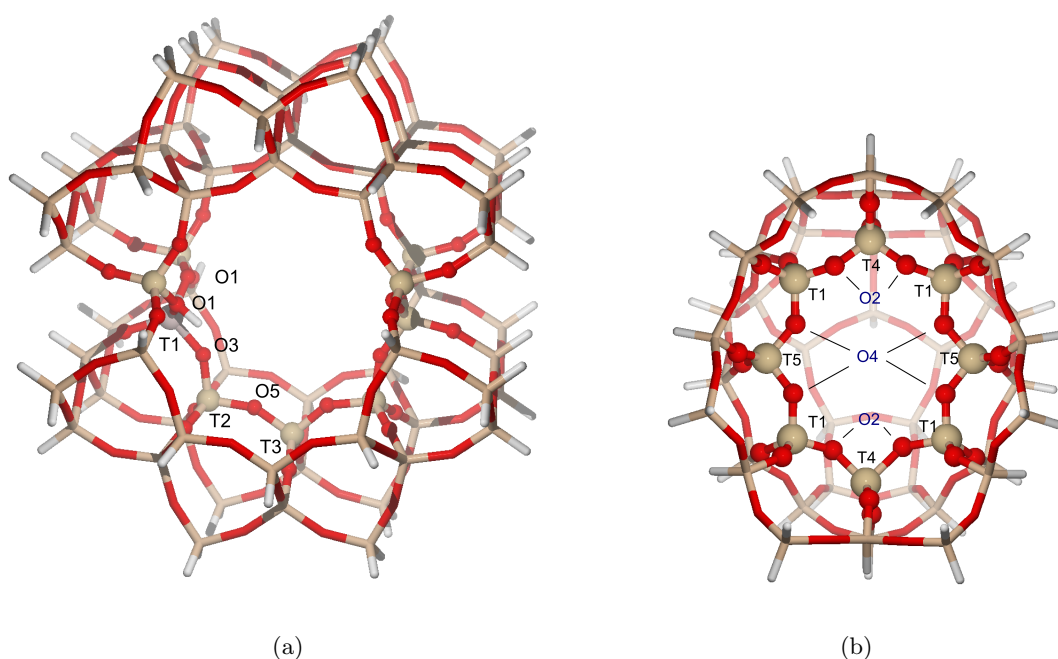
$$\text{DPE} = E(\text{ZH}) - E(\text{Z}^-) \quad (5.2)$$

De deprotoneringsenergie van een materiaal wordt dus enerzijds gekarakteriseerd door de stabiliteit van de het zuur (ZH) en anderzijds door de stabiliteit van de geconjugeerde base (Z^-). Een zuurder materiaal komt overeen met een materiaal met lagere deprotoneringsenergie.

Aangezien het de bedoeling is om methyleringsreacties te bestuderen, worden enkel de sites die genoeg plaats bieden aan een mogelijke transitietoestand in beschouwing genomen. In de CHA-topologie is er slechts één unieke positie voor een tetrahedraal defect. De topologie beschikt echter wel over vier verschillende O-posities, waarvan er drie in een 8-ring zitten, zie Figuur 5.1. De TON-topologie beschikt over vier verschillende T-posities en zes verschillende O-posities. Hiervan zitten er drie unieke T-posities en drie unieke O-posities in een 10-ring, waar reactie mogelijk is, zie Figuur 5.2(a). De katalytische activiteit van DDR is te wijten aan de 19-hedron kooien, aangezien kleine moleculen kunnen diffunderen doorheen de 8-ringkanalen die in de 19-hedronkooien uitkomen [58]. In het venster van deze kooi zijn drie



Figuur 5.1: Voorstelling van de verschillende actieve sites in het 8-ring venster van de CHA-topologie. De gebruikte nomenclatuur komt overeen met deze van het IZA [59].



Figuur 5.2: Voorstelling van de verschillende actieve sites in de 10-ring van de TON-topologie 5.2(a) en in de 8-ring van DDR 5.2(b). De ball & stickvoorstelling staat voor het HL en de wireframevoorstelling voor het LL. De gebruikte nomenclatuur komt overeen met deze van de IZA [59].

van de zeven unieke T-plaatsen en twee van de elf unieke O-posities aanwezig, zie Figuur 5.2(b).

Wanneer het zeoliet deprotoneert, treedt er een subtiele verandering op in het rooster. De eerste verandering is de verkorting van de binding tussen het Al-atoom en het O-atoom waar

het proton op bindt. In geprotoneerde vorm is deze binding gemiddeld 14 pm langer. Dit betekent dat het Al-atoom sterker interageert met het zuurstofatoom indien dit gedeprotoneerd is. Deze waarneming is in overeenstemming met het principe van behoud van bindingsorde [125]. Zoals eerder vermeld kan dit geïnterpreteerd worden aan de hand van het Lewis zuurkarakter van aluminium. Ook de Si-O binding verkort door het behoud van bindingsorde, maar de verandering is kleiner dan bij de Al-O binding. Dit wijst op een sterkere Si-O binding in vergelijking met de Al-O binding. Aangezien de OH groep elektronendensiteit wegneemt van de Al-O en de Si-O binding, gaat de O-Si-OH hoek verkleinen. De gemiddelde O-Al-OH hoek bedraagt voor de hier beschouwde sites 101,5°.

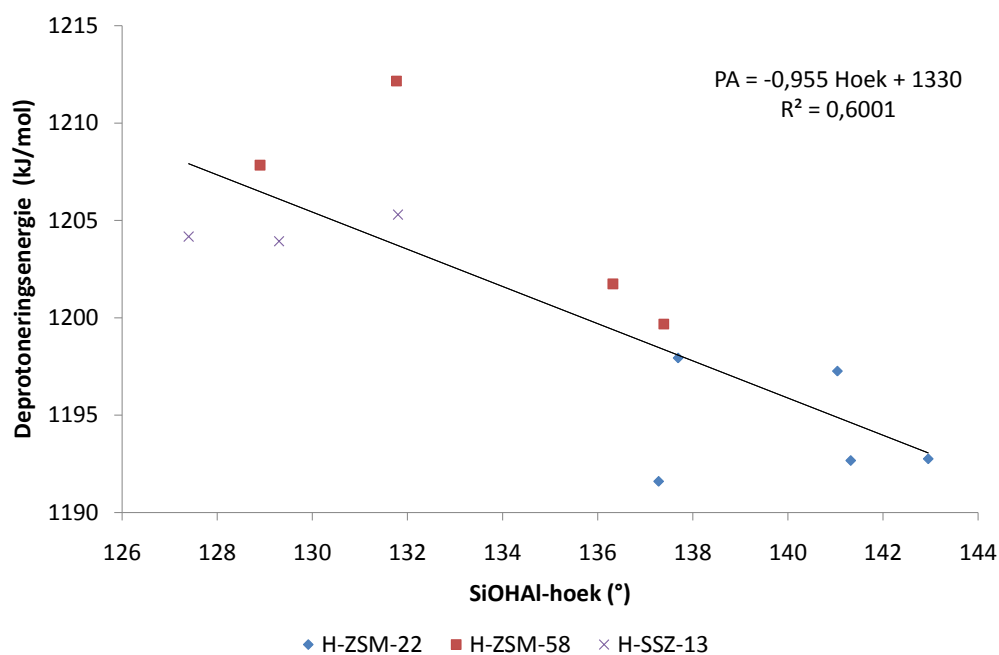
Tabel 5.1: Geometrische parameters en deprotoneringsenergie voor de verschillende zure sites in H-SSZ-13 (CHA), H-ZSM-58 (DDR) en H-ZSM-22 (TON), berekend met ONIOM(B3LYP/dgtzvp:HF/dgtzvp)//ONIOM(B3LYP/dgtzvp:MND0).

H-SSZ-13 (CHA-topologie)			
Plaats Al	Plaats proton	\angle (Si-OH-Al) (°)	DPE (kJ/mol)
T1	O2	129,3	1203,9
	O3	131,8	1202,3
	O4	127,4	1204,2
H-ZSM-58 (DDR-topologie)			
Plaats Al	Plaats proton	\angle (Si-OH-Al) (°)	DPE (kJ/mol)
T1	O2	136,32	1201,7
	O4	131,77	1212,2
T4	O2	137,39	1199,7
T5	O4	128,9	1207,8
H-ZSM-22 (TON-topologie)			
Plaats Al	Plaats proton	\angle (Si-OH-Al) (°)	DPE (kJ/mol)
T1	O1	142,95	1192,8
	O3	141,32	1192,7
T2	O3	141,04	1197,3
	O5	137,69	1197,9
T3	O5	137,28	1191,6

Tabel 5.1 vat de berekende deprotoneringsenergieën van de verschillende zure sites samen. De variaties binnen één zeoliet liggen rond de 10 kJ/mol. Uit de tabel komt naar voor dat H-ZSM-58 minder sterk zuur is dan H-ZSM-22. H-SSZ-13 zit hier tussenin, hoewel de T4O2 en T1O2-site in H-ZSM-58 zuurder zijn dan de beschouwde sites in H-SSZ-13. De variatie in zuursterkte tussen de drie O-sites in H-SSZ-13 is zeer klein, in overeenstemming met de literatuur [114, 130]. Aangezien H-SAPO-34 een andere compositie heeft, wordt het niet opgenomen in Tabel 5.1. De deprotoneringsenergie voor de T1O4-site bedraagt bij dit materiaal 1235 kJ/mol.

De deprotoneringsenergie correleert inderdaad met de Si-OH-Al bindingshoek (zie Figuur

5.3), ondanks de spreiding op de waarden. Naarmate de Si-OH-Al hoek toeneemt, daalt de deprotoneringsenergie. Dit resultaat is in overeenstemming met [126, 128, 131] en kan verklaard worden aan de hand van de bijdrage van het s- en p-karakter. Een correlatie tussen de Al-OH afstand en de deprotoneringsenergie werd niet gevonden. Ook een multilineaire regressie (met bindingsafstanden en hoeken) gaf geen goede resultaten.



Figuur 5.3: Correlatie tussen bindingshoek en deprotoneringsenergie voor de verschillende zure sites.

5.3 Keuze van de actieve site

Om de reactiviteit van zeolieten te verklaren, moet in principe de reactie gemodelleerd worden uitgaande van een distributie van de actieve sites. Omdat dit computationeel niet haalbaar is, wordt gebruik gemaakt van één specifieke site. Een eerste vereiste is dat de actieve site geometrisch beschikbaar is voor reactie. Een tweede voorwaarde is dat de T-positie effectief ingenomen kan worden door Al. Dit is enkel verifieerbaar met experimentele resultaten. Van de overgebleven selectie kan dan ofwel de meest stabiele zure site genomen worden, ofwel de meest zure site gekozen worden.

Sklenak et al. [132] toonden aan dat de Al-distributie in H-ZSM-5 niet bepaald wordt door een randomdistributie en dat de distributie niet door eenvoudige regels voorspelbaar is. De Al-distributie over de actieve sites blijkt af te hangen van de synthesemethode. De meest stabiele Al-site kiezen, is dus geen garantie voor een goede beschrijving van het materiaal.

De keuze van de meest zure site kan echter een bovengrens opleveren voor de reactiviteit van het zeoliet.

5.3.1 CHA-topologie

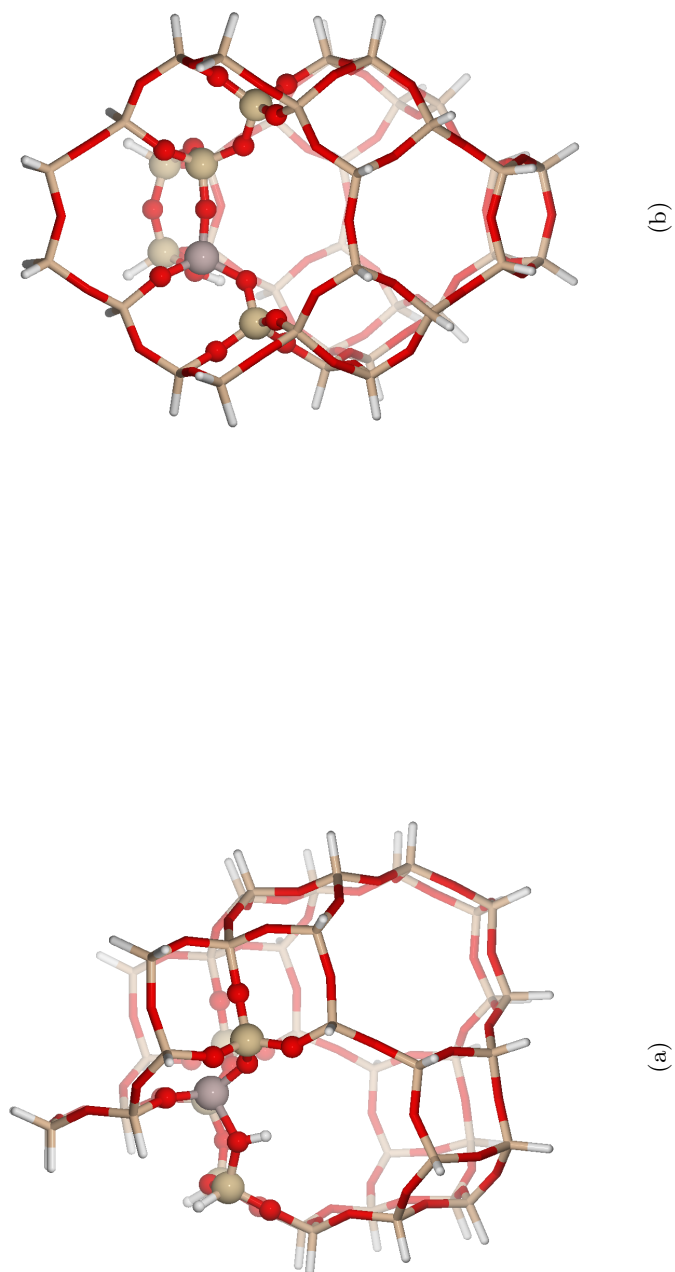
De CHA-topologie bestaat uit kooien die verbonden zijn met 8-ringvensters. Een goede beschrijving van dit materiaal neemt minstens één kooi mee. Een recente studie over H-SSZ-13 toonde aan dat het proton op alle zuurstofatomen gelinkt aan Al kan zitten [130], vanaf een temperatuur van 77K. De zuursterkte is dan ook ongeveer identiek voor de verschillende sites (zie boven). Aangezien er al methyleringsreacties periodiek gemodelleerd zijn op de O4-site [113], wordt deze site genomen als actieve site. De 6T:44T cluster die in dit werk gebruikt wordt, staat in Figuur 5.4. Aangezien hier één Si-atoom vervangen is door een Al-atoom komt dit overeen met een Si/Al-ratio van 43. Het is echter zinvoller om te stellen dat de modellering overeenkomt met één geïsoleerde Al-site, want er zijn geen periodieke beelden en dus ook geen overige Al-atomen in het model. Naast H-SSZ-13 wordt met dezelfde cluster (met een gewijzigde samenstelling) H-SAPO-34 beschouwd.

5.3.2 DDR-topologie

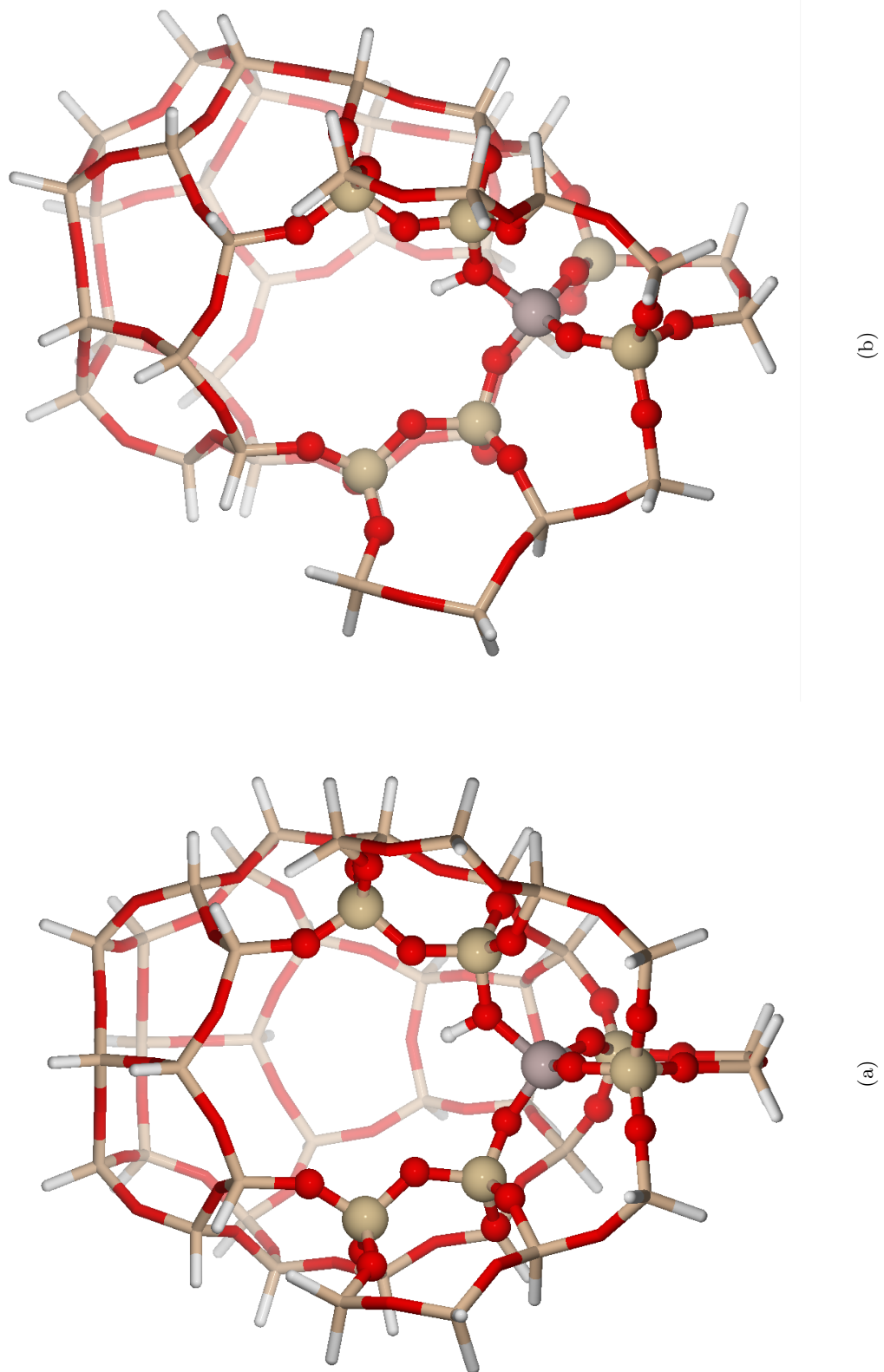
DDR is een nieuw gesynthetiseerde topologie, die interessant kan zijn voor MTO [58], zie Hoofdstuk 2.3.4. Ze bestaat uit 19-hedron kooien die verbonden zijn met 8-ringvensters. Als model wordt een 7T:45T cluster voorop gesteld (zie Figuur 5.5). De gekozen site is de T4O2-site, zie Figuur 5.2(b), aangezien dit de zuurste site in een 8-ring venster is.

5.3.3 TON-topologie

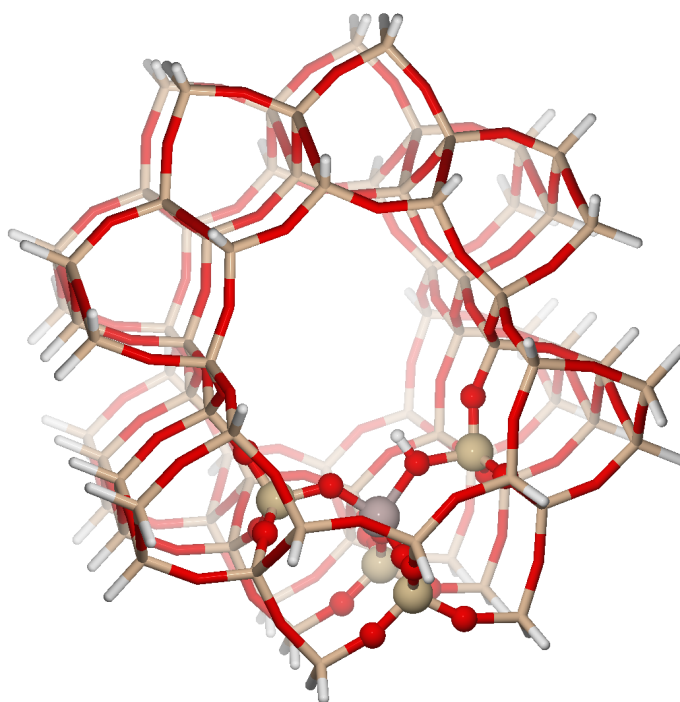
Een computationele studie [133] gerelateerd aan experimentele NMR-data [134] leidde tot de conclusie dat de T1-positie in TON-materialen niet bezet is door Al. De overige posities worden dus wel ingenomen door Al. Voor H-ZSM-22 wordt de T3O5 site gekozen (zie Figuur 5.2(a)), wat de zuurste site is binnen de 10-ring van H-ZSM-22. Het clustermodel is een 5T:84T-model. Het grote aantal atomen is nodig om te voorkomen dat reactanten of producten tijdens de berekening uit het materiaal ontsnappen.



Figuur 5.4: Het 6T·44T-model voor H-SSZ-13 en H-SAPO-34.



Figuur 5.5: Het 7T:45T-model voor H-ZSM-58.

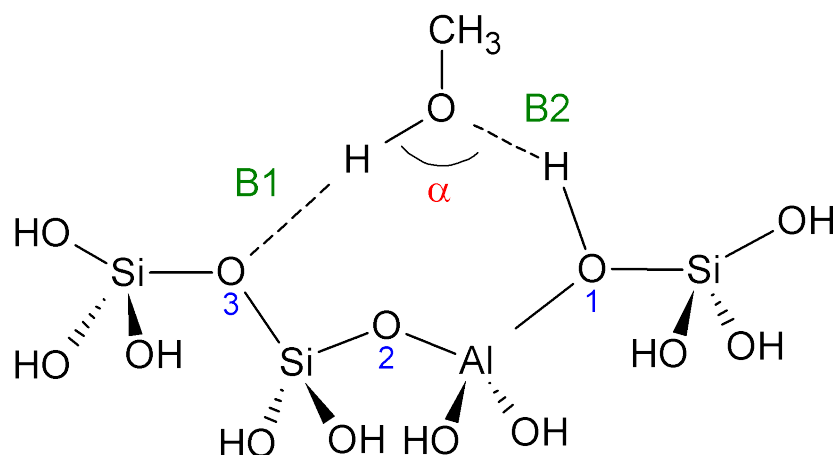


Figuur 5.6: Het 5T:84T-model voor H-ZSM-22.

5.4 Methanoladsorptie

De deprotoneringsenergie van een zeoliet is één maat voor de zuursterkte van een zeoliet. Men gebruikt echter vaak de adsorptie van probemoleculen om de zuursterkte te testen, o.a. [127, 129, 130]. Aangezien de methyleringsreacties typisch vertrekken vanuit methanol, wordt hier de monolaagadsorptie van methanol toegelicht. Dit is in de literatuur al veelvuldig aan bod gekomen, zie o.a. [77, 88, 96, 97, 135, 136].

Er bestaan twee adsorptiemodes van methanol: de end-on en de side-on adsorptiemode. De end-on adsorptiemode is een adsorptie waarbij methanol loodrecht op het zeolietrooster staat. Geadsorbeerd methanol wordt in deze thesis beschouwd in deze end-on adsorptiemode, zie Figuur 5.7. Dit betekent dat er twee waterstofbruggen zijn tussen methanol en het zeoliet (B1 en B2), hoewel een situatie met één waterstofbrug ook mogelijk is. De B2-binding, tussen het proton van het zeoliet en de zuurstof van methanol is een sterke waterstofbrug. De B1-binding is een zwakkere waterstofbrug. Dit volgt onder andere uit de bindingsafstanden. Haase en Sauer [89] toonden in een dynamische simulatie (bij 400K, 2,5 ps) aan dat de positie van het waterstofatoom betrokken in de sterke waterstofbrug sterk fluctueert tussen zeoliet en methanol. Er werd geen stabiel methoxonium waargenomen. De andere adsorptiemode van methanol is de side-onadsorptiemode. Hierbij is slechts één waterstofbrug aanwezig tussen het zeoliet en het proton. De methylgroep van methanol zou dan een brug maken naar een



Figuur 5.7: Schematische voorstelling van de end-on adsorptiemode van methanol.

zuurstof van het zeolietrooster.

In Tabel 5.2 staan de geometrische parameters van de end-on methanoladsorptie in H-SAPO-34, H-ZSM-58, H-SSZ-13, H-ZSM-22. De geometrieën zijn geoptimaliseerd met ONIOM (B3LYP/dgtzvp:MNDO). De gebruikte clustermodellen zijn deze van de methyleringsreacties, zie Hoofdstuk 5.3. Uit de tabel blijkt inderdaad dat B2 korter en dus sterker is dan B1. De variaties in B2 en de afstand tussen het zeoliet en het proton zijn bijzonder klein.

Tabel 5.2: Karakteristieke afstanden (in nm) van methanoladsorptie in H-SAPO-34, H-ZSM-58, H-SSZ-13, H-ZSM-22. B_1 , B_2 en $O_1 - O_3$ komen overeen met Figuur 5.7, O-H is de afstand tussen de zuurstof en het proton van het zeoliet.

	B_1	B_2	O_2-H	O-H	$O_1 - O_3$
H-SAPO-34	0,202	0,148	0,261	0,104	0,419
H-SSZ-13	0,196	0,146	0,252	0,106	0,412
H-ZSM-58	0,184	0,145	0,266	0,106	0,413
H-ZSM-22*	0,184	0,264	0,148	0,104	0,262 / 0,486

* De eerste $O - O$ afstand bij H-ZSM-22 slaat op de $O_2 - O_3$ afstand en de tweede afstand op de $O_1 - O_3$ afstand.

De zwakke waterstofbrug B1 verlengt in de volgorde H-ZSM-22 = H-ZSM-58 < H-SSZ-13 <= H-SAPO-34. In H-ZSM-22 liggen $O_1 - O_3$ echter zodanig ver uit elkaar dat het niet meer mogelijk is voor methanol om een waterstofbrug te vormen met O_3 . Hierdoor vormt er zich een waterstofbrug met O_2 . Door de verschuiving van deze waterstofbrug is er een minder optimale adsorptie dan bij de 8-ringen.

De sterke waterstofbrug verlengt in de volgorde H-ZSM-58 < H-SSZ-13 < H-SAPO-34 = H-ZSM-22, hoewel de verschillen zeer klein zijn en men de trend dus voorzichtig moet interpreteren. Deze trend komt wel overeen met de trend in deprotoneringsenergie, behalve

voor H-ZSM-22. Dit kan verklaard worden door het feit dat de zwakke waterstofbrug dichter bij de sterke waterstofbrug staat, waardoor de hoek α in H-ZSM-22 (91°) scherper is dan in H-ZSM-58 (107°). Deze scherpere hoek kan een aanwijzing zijn voor de grotere moeilijkheid om twee waterstofbruggen te vormen.

De verzwakking van de sterke waterstofbrug in H-ZSM-22 is ook terug te vinden in Tabel 5.3. In deze tabel staan de IR-frequenties, geschaald met 0,9688 omdat bij onze frequentieberekeningen geen anharmonische effecten worden meegenomen [137].

De experimentele resultaten voor H-SAPO-34 en H-SSZ-13 zijn afkomstig van [138]. De Si/Al ratio (of de corresponderende concentratie actieve sites bij H-SAPO-34) bij deze experimenten is 11,6. Bij deze katalysatoren zijn er twee pieken in het IR-spectra. De ene piek wordt toegeschreven aan een OH-stretch van een Brønstedzuresite in een venster, zoals hier gemodelleerd is. De andere piek valt toe te schrijven aan een zuurstofatoom dat niet in het venster zit [138]. Het experimentele resultaat voor H-ZSM-22 is eigenlijk de OH-frequentie van Theta-1 [139] met een Si/Al ratio van 25. Theta-1 is echter isostructureel aan H-ZSM-22.

De berekende OH-frequentie in H-SAPO-34 en H-SSZ-13 geeft afwijkingen van $\approx 40\text{cm}^{-1}$, maar voorspelt de correcte trend. De berekende frequentie voor H-ZSM-22 ligt echter hoger dan die voor H-SSZ-13, hoewel experimenteel deze frequentie lager ligt voor Theta-1 dan voor H-SSZ-13. Simperler et al. [140] kwamen theoretisch ook een hogere frequentie uit voor de TON-gestructureerde materialen dan voor de zeolieten met een CHA-topologie. De trend in harmonische frequenties komt dus noch volledig overeen met het experiment, noch met de trend in deprotoneringsenergie. De zuursterkerangschikking op basis van deprotoneringsenergie komt echter wel overeen met de rangschikking op basis van experimentele frequenties.

De verschuiving in O_1H -frequentie door methanoladsorptie die hier gemodelleerd is, is moeilijk experimenteel terug te vinden. Experimenteel wordt immers in plaats van de harmonische interactie een triplet teruggevonden [138]. Dit triplet is te wijten aan Fermi-resonantie tussen de stretch en de boventonen van de buigmodes. Om dit computationeel adequaat te beschrijven moeten echter minstens kubieke termen meegenomen worden. Binnen een harmonische oscillatorbenadering kan dit dus niet berekend worden. Een gelijkaardige situatie met water werd computationeel bepaald door [141].

Tabel 5.3: IR-frequentie bij methanoladsorptie in cm^{-1} .

	(ONIOM(B3LYP/dgtzvp:mndo)			Experimenteel
	ν_{ZeOH}	$\nu_{\text{ZeOH}-\text{MeOH}}$	$\Delta\nu$	ν_{ZeOH}
H-SAPO-34	3665	2320	1345	3627*
H-SSZ-13	3640	2152	1489	3616*
H-ZSM-58	3600	2104	1496	-
H-ZSM-22	3657	2347	1310	3598

* Deze piek komt overeen met de hoogst waargenomen frequentie, de andere OH-piek valt toe te schrijven aan een andere zure site

Tabel 5.4: Deprotoneringsenergie en adsorptie-energie van methanol (in kJ/mol) in de beschouwde zeolieten, berekend met ONIOM(B3LYP/dgtzvp:HF/dgtzvp)+ZPE+D en ONIOM(B3LYP/dgtzvp:HF/dgtzvp)

	DPE	ΔE_{ads}
H-SAPO-34	1237	-97
H-SSZ-13	1204	-114
H-ZSM-58	1192	-115
H-ZSM-22	1184	-111

De adsorptie van methanol vertoont, zoals verwacht, dezelfde trend als deprotoneringsenergie voor de drie zeolieten met een 8-ring venster (H-SAPO-34, H-ZSM-58 en H-SSZ-13) (zie Tabel 5.4). De absolute waarden voor de adsorptie van methanol liggen in de buurt van de 90,9 -94,9 kJ/mol in het werk van Lo et al [114]. De adsorptie van methanol in H-ZSM-22 is iets minder exotherm dan op basis van deprotoneringsenergie verwacht kan worden, maar dit is waarschijnlijk te wijten aan de licht gewijzigde adsorptiemode.

5.5 Conclusie

De deprotoneringsenergie werd als maat gebruikt voor zuursterkte. Deze deprotoneringsenergie vertoont een correlatie met de Si-OH-Al hoek, maar vertoont onverwacht geen correlatie met de Al-OH afstand. Bij scherpere Si-OH-Al hoeken neemt het p-karakter van de OH-binding toe, waardoor de sterkte van de binding afneemt en de zuursterkte dus toeneemt. De zuursterkte neemt als volgt toe: H-SAPO-34 < H-SSZ-13 < H-ZSM-58 < H-ZSM-22. Op basis van de zuursterkte zijn de modellen voor de methyleringsreacties geconstrueerd. Ten slotte bleek de adsorptie van methanol, zoals verwacht, te correleren met de zuursterkte, op de methanoladsorptie in H-ZSM-22 na, die een ander adsorptiegedrag vertoonde.

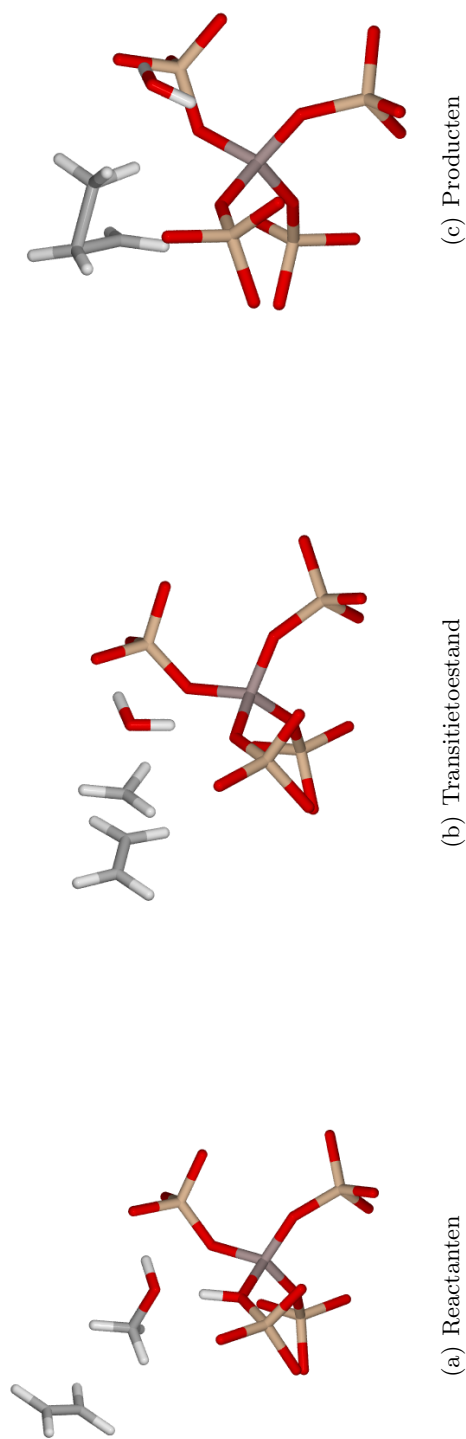
Hoofdstuk 6

Invloed van topologie en samenstelling op geconcentreerde methylering van etheen en propeen

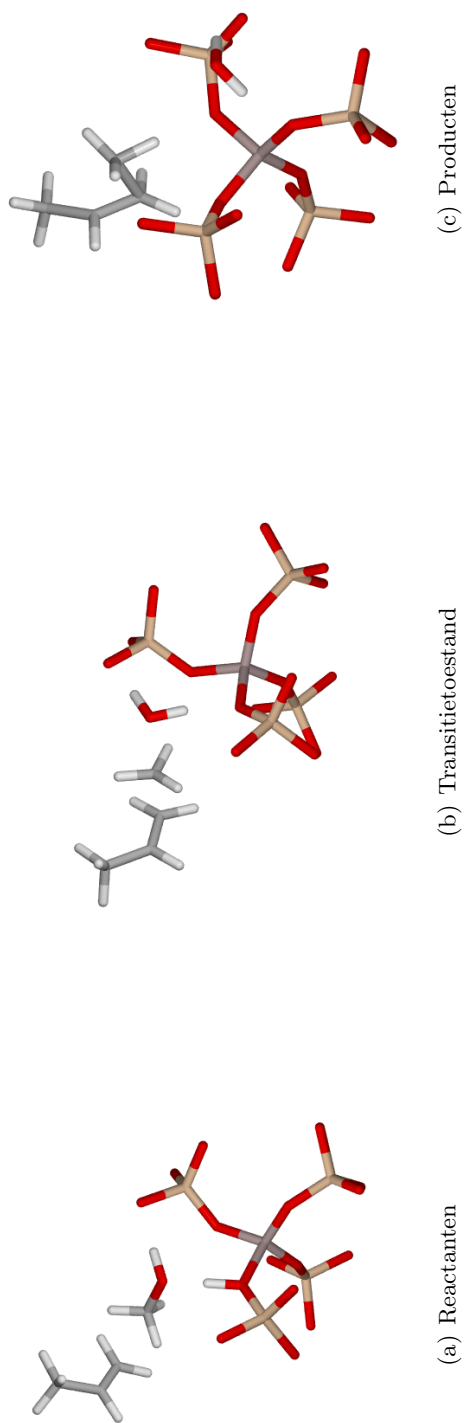
In dit hoofdstuk wordt de invloed van verschillende topologieën en de invloed van een verschillende compositie op de methyleringsreactie van etheen en propeen onderzocht. Eerst wordt algemeen de geconcentreerde of directe methylering van etheen en propeen toegelicht. Vervolgens worden de geometrische veranderingen van deze reacties in de verschillende katalysatoren uitgewerkt. Op de geometrische behandeling volgt de bespreking van de kinetische parameters. In deze bespreking wordt eerst het effect van compositie en vervolgens van topologie op de berekende kinetische coëfficiënten toegelicht. Vervolgens worden de belanghebbende factoren op de activeringsenergie verder geanalyseerd. Ten slotte wordt bekeken in welke mate er een compensatie-effect bestaat en worden de methyleringsreacties vergeleken met waarden in de literatuur.

6.1 Algemeen

De gemodelleerde methyleringsreacties zijn geconcentreerde methyleringsreacties, hoewel het stapsgewijze mechanisme eigenlijk competitief is (zie Hoofdstuk 7.3). De methyleringsreactie vertrekt vanuit een complex van gefysisorbeerd methanol en een zwak gebonden olefine. In de transitietoestand wordt methanol geprotoneerd, terwijl tegelijkertijd de C-O binding van methanol gebroken wordt en er een binding ontstaat tussen het koolstofatoom van het methoxoniumion en het koolstofatoom van het olefine. Dit geeft voor de methylering van etheen aanleiding tot hoekgeprotoneerd cyclopropan en voor de methylering van propeen aanleiding tot het *s*-butylcarbeniumion (zie Figuur 6.1 en 6.2). Deze reactie kan aanzien worden als een S_N2 -reactie waarbij water de *leaving group* is. De methylgroep ondergaat een typische S_N2 -inversie.



Figuur 6.1: Voorstelling van de geconcentreerde methylering van etheen. Voor de duidelijkheid werd het LL weggelaten.



Figuur 6.2: Voorstelling van de geconcentreerde methylering van propen. Voor de duidelijkheid werd het LL weggelaten.

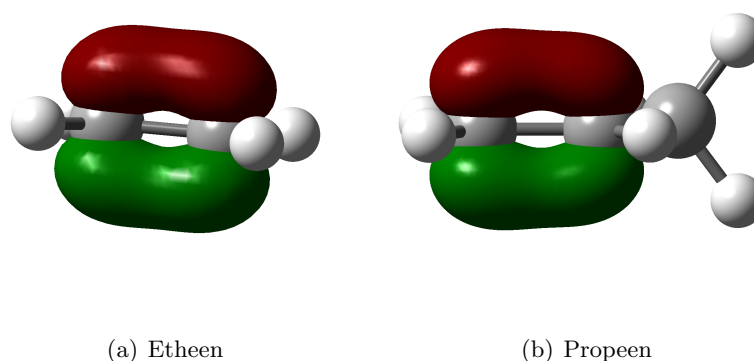
6.2 Geometrische parameters van methyleringen

Hier worden veranderingen die optreden in de geometrie van transitietoestand en producten door de verschillen in zeolietkatalysatoren bestudeerd. Deze informatie is onontbeerlijk om de invloeden op de kinetische factoren te begrijpen.

6.2.1 Transitietoestanden

Hoewel de methylering van etheen kan aanzien worden als een S_N2 -type reactie, is de transitietoestand niet lineair. Voor een lineaire transitietoestand zou de hoek O-C1-C2 in Tabel 6.1 immers 180° bedragen. C2 is het koolstofatoom waarmee de C-C binding gevormd wordt. Dit atoom ligt gemiddeld 0,08 nm verder van het C1-atoom dan C3, maar de O-C1-C2 hoek ligt gemiddeld 8° dichter bij 180° .

De elektronische structuur van etheen geeft een verklaring voor de niet lineaire O-C1-C2 hoek. De elektronen in het HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) van etheen gaan immers de nucleofiele aanval op de methylgroep uitvoeren. Het HOMO in etheen is de symmetrische π -binding (zie Figuur 6.3(a)). Een maximale overlap van het lege p-orbitaal van de methylgroep en het HOMO van etheen in de transitietoestand geeft dus aanleiding tot een afwijking van de lineariteit.



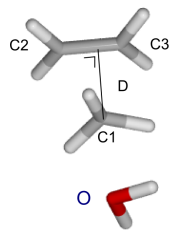
Figuur 6.3: Iso-contourplot (0.1) van het HOMO in etheen en propeen, berekend met B3LYP/dgtzvp.

De afwijking van de lineariteit van een typische S_N2 -reactie impliceert niet dat de methylgroep symmetrisch op etheen aanvalt. De transitietoestand heeft een maximale overlap van orbitalen als de methylgroep verschoven is naar één van de koolstofatomen van etheen. Deze asymmetrie resulteert in een gemiddelde hoek van $68,7^\circ$ voor C1-C2-C3 en $76,5^\circ$ voor C1-C3-C2.

De verschillende zeolieten in Tabel 6.1 zijn gerangschikt volgens stijgende zuursterkte op basis van de deprotoneringsenergie. De afstand tussen het koolstofatoom van de methylgroep en de etheenmolecule neemt af met toenemende zuursterkte, behalve voor H-ZSM-22. De afwijking voor H-ZSM-22 kan te wijten zijn aan een zwakke interactie tussen etheen en de wand.

Naast de verandering van koolstof-koolstofafstanden en -hoeken, veranderen ook de waterstofbruggen tussen de transitietoestand en zeoliet bij verschillende zeolieten. Aangezien H-SAPO-34 minder zuur is dan H-SSZ-13, blijft het zuur proton dicht bij het roosterdefect. Beide zeolieten geven echter aanleiding tot twee waterstofbruggen analoog aan de waterstofbruggen bij de adsorptie van methanol, zie Figuur 5.7. Dit wil zeggen dat er één sterke waterstofbrug is met een zuurstof aan Al-gebonden en een iets minder sterke waterstofbrug met een zuurstof gebonden aan Si. De sterkte van de waterstofbruggen volgt uit de lengte ervan (zie Tabel 6.1).

Tabel 6.1: Geselecteerde geometrische parameters voor de transitietoestand van de methylering van etheen in H-SAPO-34, H-SSZ-13, H-ZSM-58 en H-ZSM-22. De geometrie-optimalisatie gebeurde met ONIOM(B3LYP/dgtzvp:MNDO).



Zeoliet	hoek (°)	Afstand(nm)		Waterstofbrug (nm)	
	$\angle(O - C1 - C2)$	$C1 - C2$	D	$H - SiO$	$H - AlO$
H-SAPO-34	166,8	0,235	0,216	0,205	0,172
H-SSZ-13	165,1	0,226	0,212	0,200	0,176
H-ZSM-58*	161,6	0,226	0,211	0,197	0,191
H-ZSM-22	171,2	0,233	0,217	0,263**	0,173

* Bij H-ZSM-58 is de sterke waterstofbrug vervangen door een zwakke waterstofbrug.

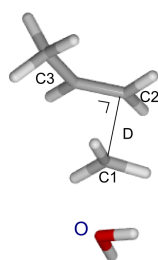
** Deze afstand is te groot om nog van een waterstofbrug te kunnen spreken

Bij H-ZSM-58 treedt er echter een verandering op van waterstofbruggen. Het 8-ring venster in DDR is uitgesproken elliptisch. Het Al-defect op de T4 positie zit op de positie met de kleinste kromtestraal. Aangezien de zuurstoffen te dicht bij elkaar komen, verschuift de sterke waterstofbrug naar een zuurstofatoom dat niet meer aan het Al-atoom gebonden is. Dit resulteert in twee zwakke waterstofbruggen (zie Tabel 6.1).

In H-ZSM-22 is de sterke waterstofbrug wel aanwezig, maar de zwakke waterstofbrug verdwijnt (een afstand van 0,26 nm is in vergelijking met andere waterstofbrugafstanden vrij groot). De sterke verzwakking van de tweede waterstofbrug kan verklaard worden door de relatief grote afstand tussen de twee zuurstoffen (O1 en O3 in Figuur 5.7) die bij CHA-gestructureerde materialen aanleiding geven tot waterstofbruggen (0,500 nm vs. 0,417 nm). De mogelijkheid bestaat dat er zich een tweede waterstofbrug vormt met een zuurstof gebonden aan Al, maar deze transitietoestand werd niet gevonden.

De waterstofbruggen in de transitietoestand voor de methylering van propeen (zie Tabel 6.2) zijn quasi identiek aan die bij de methylering van etheen. Er is wel een verschil in de O-C1-C2 hoek. Bij de methylering van propeen bedraagt deze gemiddeld $169,5^\circ$ en bij de methylering van etheen $166,2^\circ$. De O-C1-C2 hoek ligt voor de methylering van propeen dus dicht bij 180° . Dit kan opnieuw verklaard worden aan de hand van het HOMO van propeen, zie Figuur 6.3(b). Het orbitaal is door het inductief effect van de extra methylgroep asymmetrisch en meer gelokaliseerd rond het primaire koolstofatoom. Dit resulteert ook in een grotere C1-C2-C3-hoek bij de methylering van propeen (90° ipv $68,7^\circ$).

Tabel 6.2: Geselecteerde geometrische parameters voor de transitietoestand van de methylering van propen in H-SAPO-34, H-SSZ-13, H-ZSM-58 en H-ZSM-22. De geometrie-optimalisatie gebeurde met ONIOM(B3LYP/dgtzvp:MND0).



Zeoliet	hoek (°)	Afstand(nm)		Waterstofbrug (nm)	
	$\angle(O - C1 - C2)$	$C1 - C2$	D	$H - SiO$	$H - AlO$
H-SAPO-34	169,9	0,224	0,221	0,199	0,167
H-SSZ-13	167,3	0,220	0,215	0,195	0,173
H-ZSM-58*	167,8	0,216	0,214	0,194	0,190
H-ZSM-22	172,9	0,220	0,218	0,230**	0,173

* Bij H-ZSM-58 is de sterke waterstofbrug vervangen door een zwakke waterstofbrug.

** Deze afstand is te groot om nog van een waterstofbrug te kunnen spreken

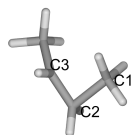
6.2.2 Gevormde producten

Bij de methylering van etheen wordt hoekgeprotoneerd cyclopropaan gevormd als primair product. Zoals uit Hoofdstuk 7 zal blijken, is dit een relatief instabiel product. De ring-openingsreactie naar n-propoxide gebeurt heel snel. De voorwaartse ringopeningsreactie is immers ongeveer 10^6 keer sneller dan de ringsluitingsreactie. De ringopeningsreactie is ook sneller dan de terugwaartse reactie voor de methylering. Ook de reactie van n-propoxide naar propen is relatief snel. Eénmaal hoekgeprotoneerd cyclopropaan gevormd wordt, zal dit dus snel wegreageren tot propen.

Het hoekgeprotoneerd cyclopropaan is in evenwicht met cyclopropaan via een deprotoneringsreactie (zie Hoofdstuk 7). Tijdens de optimalisatie naar de producten evolueerde het product altijd eerst naar hoekgeprotoneerd cyclopropaan. Bij de methylering van etheen in H-SSZ-13 en in H-ZSM-22 trad er na de optimalisatie naar het hoekgeprotoneerd cyclopropaan echter spontaan een deprotonering op. Dit verschil is waarschijnlijk te wijten aan het feit dat deprotoneringen een zeer lage barrière hebben en dat toevalligheden van de optimalisatie voldoende zijn om over de barrière te geraken.

De methylering van propen levert het sec-butylcarbeniumion als primair product. Dit carbeniumion kan dan via een snelle deprotonering wegreageren tot buteen. Afhankelijk van het zeoliet blijft het carbokation meer in een conformatie zitten die lijkt op de transitietoestand. De scherpte van de C1-C2-C3-bindingshoek in Tabel 6.3 illustreert dit. Naarmate de zuursterkte van het zeoliet afneemt, wordt de C1-C2-C3 hoek stomper. H-ZSM-22 is hierop echter een uitzondering.

Tabel 6.3: Geselecteerde geometrische parameters voor het sec-butylcarbeniumion in H-SAPO-34, H-SSZ-13, H-ZSM-58 en H-ZSM-22. De geometrie-optimalisatie gebeurde met ONIOM(B3LYP/dgtzvp:MNDO).



Zeoliet	Afstand (nm)		Hoek
	C1-C2	C2-C3	C1-C2-C3
H-SAPO-34	0,157	0,146	108,4
H-SSZ-13	0,163	0,141	81,6
H-ZSM-58	0,165	0,140	80,1
H-ZSM-22	0,153	0,143	118,8

6.3 Kinetische parameters van de methylering van etheen en propeen

Deze paragraaf licht het effect toe van de roostertopologie en de compositie op de chemische kinetiek van de methylering van etheen en propeen. De kinetische coëfficiënten (zie Hoofdstuk 4 voor de berekening ervan) zijn terug te vinden in Tabel 6.4.

Algemeen geldt dat de methylering aan propeen sneller is dan de methylering aan etheen. Een Bell-Evans-Polanyi relatie biedt hiervoor een verklaring. Deze relatie stelt dat voor een reeks analoge endotherme reacties de activeringsenergie stijgt met toenemende endothermiciteit. Aangezien een secundair carbeniumion stabiel is dan hoekgeprotoneerd cyclopropan (zie ook Tabel 6.4) zal de (intrinsieke) activeringsenergie lager liggen voor de methylering van propeen.

Tabel 6.4: Kinetische resultaten voor de methylering van propaan en etheen in H-SAPO-34, H-SSZ-13, H-ZSM-58 en H-ZSM-22. De gerapporteerde energieën zijn ONIOM(B3LYP/dgtzvp:HF/dgtzvp)+D energieën. De activeringsenergie en pre-exponentiële factor zijn berekend uit een lineaire fit tussen 573K - 673K

	ΔE^\ddagger kJ/mol	ΔE_r kJ/mol	Unimoleculair $\vec{k}(623K)$			Bimoleculair $\vec{k}(623K)$		
			A s^{-1}	E_a kJ/mol	\vec{k} s^{-1}	A $s^{-1}mol^{-1}m^3$	E_a kJ/mol	\vec{k} $s^{-1}mol^{-1}m^3$
methylering van etheen								
H-SAPO-34	136,1	89,9	9,7E+10	137,1	3,10E-01	3,09E+05	115,9	5,89E-05
H-SSZ-13	105,4	-10,3	2,7E+10	108,3	2,28E+01	1,67E+05	89,3	5,37E-03
H-ZSM-58	120,4	61,4	7,7E+11	125,2	2,44E+01	1,51E+06	105,5	2,14E-03
H-ZSM-22	95,8	-21,6	8,2E+09	97,5	5,47E+01	3,05E+04	85,9	1,90E-03
methylering van propaan								
H-SAPO-34	122,0	65,7	8,7E+11	123,0	4,30E+01	4,37E+04	90,7	1,08E-03
H-SSZ-13	97,5	73,1	3,2E+11	100,8	1,14E+03	2,92E+04	65,8	8,92E-02
H-ZSM-58	108,7	47,3	3,6E+12	113,2	1,17E+03	1,21E+05	79,0	2,84E-02
H-ZSM-22	78,3	6,1	1,6E+11	78,8	3,87E+04	2,64E+03	55,1	6,25E-02

6.3.1 Invloed van compositie op kinetische parameters

De invloed van compositie volgt uit het verschil tussen H-SSZ-13 en H-SAPO-34. Deze materialen hebben immers dezelfde topologie, maar verschillen in samenstelling. Uit Hoofdstuk 5.4 bleek H-SSZ-13 een zuurder materiaal te zijn dan H-SAPO-34, zowel op basis van de deprotoneringsenergie, adsorptie-energie van methanol en de frequentie van de OH-stretch. Deze rangschikking kwam ook overeen met experimentele waarden.

De transitietoestand is zowel bij de methylering van etheen als propeen een ionair complex. Naarmate de deprotoneringsenergie van een zeoliet toeneemt (of het zeoliet minder zuur is), kost de ladingsseparatie tussen de positieve organische molecule en het negatief geladen zeoliet in de transitietoestand meer energie. Het minder zure H-SAPO-34 heeft dus een hogere unimoleculaire energiebarrière (zie tabel 6.4). De periodieke resultaten voor de methylering van etheen over H-SAPO-34 en H-SSZ-13 van Bleken [113] vertoonden dezelfde trend. Ook methyleringen aan aromaten vertonen eenzelfde gedrag [142].

De waarneming dat de activeringsenergie lager is voor H-SSZ-13 dan voor H-SAPO-34 is in eerste instantie in contradictie met de empirische Brønsted-Evans-Polanyi wet. Normaal wordt er een invers verband verwacht tussen de adsorptie-enthalpie (in dit geval de adsorptie van methanol) en de activeringsenergie. De adsorptie van methanol is echter een gefysisorbeerde toestand, waarbij methanol niet geprotoneerd voorkomt. Er treedt dus geen volledige ladingsseparatie op. De verschillen in adsorptie-energie zijn dan ook klein. Deze kleine verschillen wegen niet op tegen de (de)stabilisering door ladingsseparatie in de transitietoestand.

6.3.2 Invloed van topologie op kinetische parameters

In Tabel 6.4 zijn twee grote types topologieën opgenomen. Zowel H-SSZ-13 als H-ZSM-58 behoren tot zeolieten met een typische kooistructuur, waarvan de kooien verbonden zijn door 8-ringen. H-ZSM-22 is daarentegen een tunnelgestructureerd materiaal met 10 ringen. Eerst wordt het verschil in reactiviteit tussen H-SSZ-13 en H-ZSM-58 verklaard.

De transitietoestanden voor zowel de methylering van etheen als propeen zijn in H-ZSM-58 minder gunstig gelegen dan in H-SSZ-13, zie Hoofdstuk 6.2.1. Door de sterke kromming van H-ZSM-58 ter hoogte van de gekozen actieve site, wordt de sterke waterstofbrug vervangen door een zwakke waterstofbrug. Dit leidt tot een destabilisering van de transitietoestand en dus tot hogere energiebarrières.

De pre-exponentiële factor is groter voor H-ZSM-58 dan voor H-SSZ-13. Dit betekent dat er minder entropieverlies is bij de transitietoestandsvorming, aangezien de transitietoestand in H-ZSM-58 minder sterk gebonden is. Aangezien de coadsorptie bij beide materialen zeer gelijkaardig is, gelden deze invloeden zowel voor de unimoleculaire als voor de bimoleculaire kinetiek. Door de compensatie van activeringsenergieverschillen met entropieverschillen is de snelheidsconstante bij 623K identiek.

De bimoleculaire activeringsenergie van zowel de methylering van etheen als propeen is lager

in H-ZSM-22 dan in de twee kooigestructureerde materialen. Dit is waarschijnlijk te wijten aan de hogere zuursterkte van H-ZSM-22. De bimoleculaire pre-exponentiële factor is echter kleiner dan bij de overige materialen. Dit betekent dat er een groter entropieverlies is bij transitietoestandsvorming, want het tunnelgestructureerde H-ZSM-22 biedt immers minder bewegingsvrijheid aan de transitietoestand dan de kooimaterialen.

De unimoleculaire pre-exponentiële factor ligt meer in de lijn van de overige materialen. Bij de unimoleculaire reactie is het reagerende olefine immers geoadsorbeerd en heeft het zijn vrijheidsgraden ten opzichte van de gasfase al verloren. De snelheidscoëfficiënt is uiteindelijk gelijkaardig aan die van de overige materialen.

6.4 Belanghebbende factoren op activeringsenergie

In de vorige paragrafen werd besproken dat de hogere zuursterkte van H-SSZ-13 in vergelijking met H-SAPO-34 resulteert in een lagere intrinsieke activeringsenergie. Ook bij de vorming van dimethylether, een analoge reactie, blijkt de relatie te bestaan tussen zuursterkte en intrinsieke activeringsenergie [143]. Dit is echter niet eenvoudig door te trekken naar alle zeolieten, aangezien verschillen in topologie leiden tot andere effecten. Deze paragraaf gaat dieper in op de invloeden op de activeringsenergie die ook al eerder opgemerkt werden. De analyse wordt eerst opgesteld voor unimoleculaire activeringsenergie en vervolgens uitgebreid naar bimoleculaire activeringsenergie.

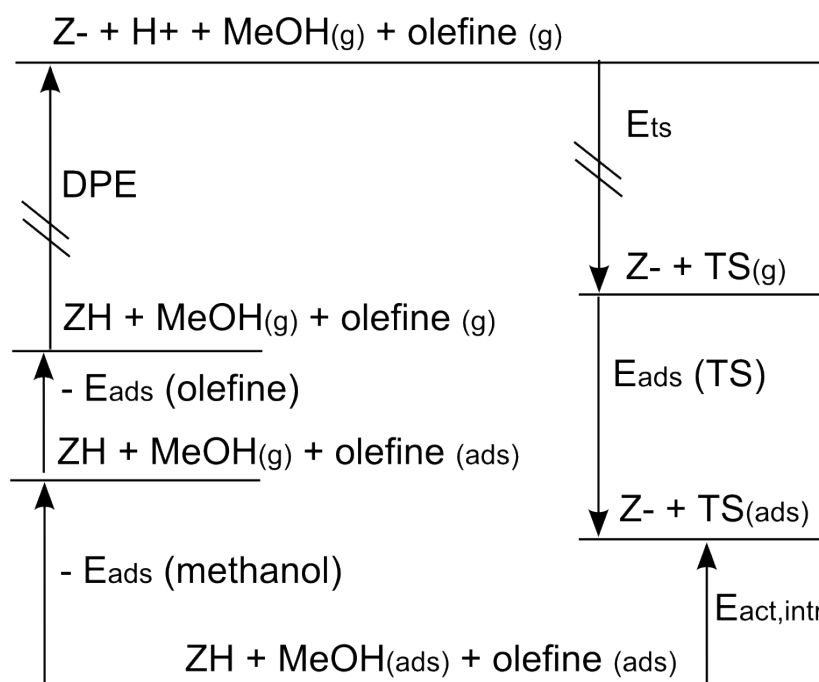
6.4.1 Intrinsieke activeringsenergie

Om de verschillende invloeden op de intrinsieke activeringsenergie te begrijpen, wordt eerst een thermodynamische cyclus opgesteld. Hiertoe deelt men de vorming van de transitietoestand op in een aantal hypothetische stappen (zie Figuur 6.4). Vertrekkende van de geadsorbeerde reactanten zijn er twee desorptiestappen. Eenmaal de reactanten gedesorbeerd zijn, wordt hypothetisch het proton van het zeoliet verwijderd. Het hoogste energieniveau bestaat dan uit het negatief geladen zeoliet, het proton, het methanol en het olefine in de gasfase. Wanneer het proton, methanol en het olefine combineren in de transitietoestand, daalt de energie. Dit is een stabiliserende stap, want de protonaffiniteit van methanol is hoger dan de energie nodig voor de transitietoestandsvorming. Wanneer de transitietoestand adsorbeert in het zeoliet, is er een pad geconstrueerd van reactanten naar transitietoestand (zie Figuur 6.4).

Volgens de wet van Hess bestaat de activeringsenergie uit de verschillende energiebijdragen in Figuur 6.4:

$$E_{act} = -E_{ads}(\text{methanol}) - E_{ads}(\text{olefine}) + DPE(\text{zeoliet}) + E_{TS} + E_{ads}(TS) \quad (6.1)$$

Merk bij deze formule op dat de vermelde energieverschillen eigenlijk enthalpieverschillen moeten zijn. De adsorptie-energie van methanol is specifiek per zeoliet en bestaat uit de vor-



Figuur 6.4: Verschillende energieniveaus bij de methylering van een olefine

ming van waterstofbruggen, Coulombinteractie en van der Waalsinteractie [91]. De adsorptie-energie van het olefine bestaat uit dezelfde bijdragen op de waterstofbruggen na. De deprotoneringsenergie is uiteraard afhankelijk van het zeoliet (zie Hoofdstuk 5.2). De energie die vrijkomt bij de transitietoestandsvorming is volledig onafhankelijk van het zeoliet. De adsorptie van de transitietoestand wordt bepaald door zeer sterke Coulombinteracties (het vormt immers een ionenpaar), waterstofbruggen en van der Waalsinteracties.

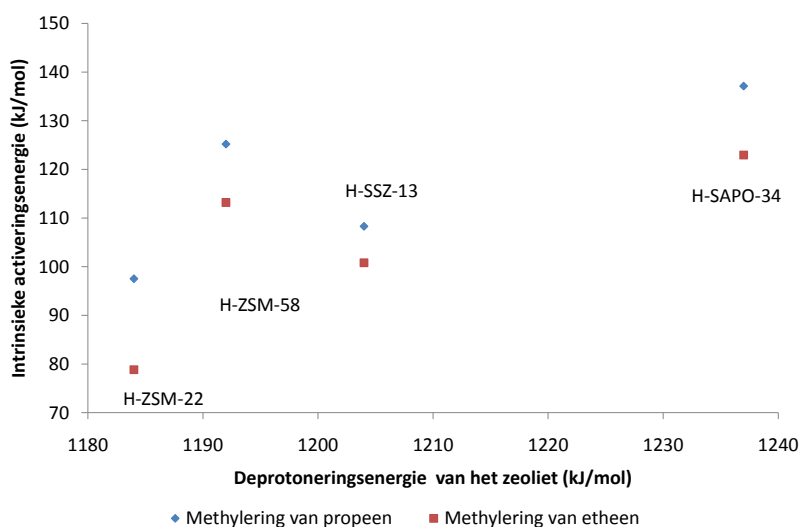
Naar analogie met [143] kan men verwachten dat de deprotoneringsenergie een grote invloed zal uitoefenen op de intrinsieke activeringsenergie. Uit Figuur 6.4 blijkt echter dat er meerdere invloeden zullen zijn. Wanneer de intrinsieke activeringsenergie uitgezet wordt als functie van de deprotoneringsenergie, is er wel een trend merkbaar, zij het met een grote afwijking, zie Figuur 6.5.

De afwijking kan grotendeels verklaard worden door de niet-uniforme stabilisatie van de transitietoestand ($E_{ads}(TS)$) in de verschillende zeolieten. De adsorptie-energie van de transitietoestand wordt als volgt gedefinieerd:

$$E_{ads}(TS) = E_{TS,ads} - E_{TS,g} - E_{Z^-}$$

Verwacht wordt dat een sterkere geconjugeerde base de kationische transitietoestand beter stabiliseert. Er zou een lineair verband zijn tussen deprotoneringsenergie en stabilisatie-energie van de transitietoestand, zodat een toenemende deprotoneringsenergie overeenkomt met een grotere (meer negatieve) stabilisatie-energie [143–145].

Uit Tabel 6.5 blijkt dat dit lineair verband niet zomaar opgaat. Integendeel, H-SSZ-13 heeft een lagere deprotoneringsenergie dan H-SAPO-34, maar geeft een grotere stabilisatie van de



Figuur 6.5: Het effect van deprotoneringsenergie op de methylering van etheen en propaan

transitietoestand. Dit wijst erop dat andere factoren dan zuursterkte de stabilisatie-energie bepalen.

Naast de zuursterkte varieert ook de elektrostatische potentiaal binnen verschillende zeolieten. Zo is voor de methylering van propaan de elektrostatische potentiaal in H-SSZ-13 ter hoogte van de transitietoestand gemiddeld 0,1 V lager dan in H-SAPO-34. De potentiaal werd berekend met Gaussian03 op basis van de elektrondichtheid met B3LYP/dgtzvp [106]. Aangezien voor beide materialen hetzelfde model wordt gebruikt, wordt verondersteld dat de resultaten vergelijkbaar zijn.

Het verschil in elektrostatische potentiaal samen met het feit dat de transitietoestand zelf positief geladen is, met ongeveer de lading van een elektron, leidt tot een extra stabilisering van ongeveer 10 kJ/mol in H-SSZ-13 ten opzichte van H-SAPO-34. Dit verschil komt overeen met het verschil in transitietoestandsstabilisatie in Tabel 6.5. De variatie van elektrostatie-

Tabel 6.5: De adsorptie-energie van de transitietoestand voor de methylering van etheen ($E_{ads}(TS)(etheen)$) en propaan ($E_{ads}(TS)(propaan)$) (berekend met ONIOM(B3LYP/dgtzvp:HF/dgtzvp)+D) en de deprotoneringsenergie (berekend met ONIOM(B3LYP/dgtzvp:HF/dgtzvp)) in kJ/mol) in H-SAPO-34, H-SSZ-13, H-ZSM-58 en H-ZSM-22.

Zeoliet	DPE	$E_{ads}(TS)(etheen)$	$E_{ads}(TS)(propaan)$
H-SAPO-34	1237	-452	-461
H-SSZ-13	1204	-462	-470
H-ZSM-58	1192	-431	-441
H-ZSM-22	1184	-440	-455

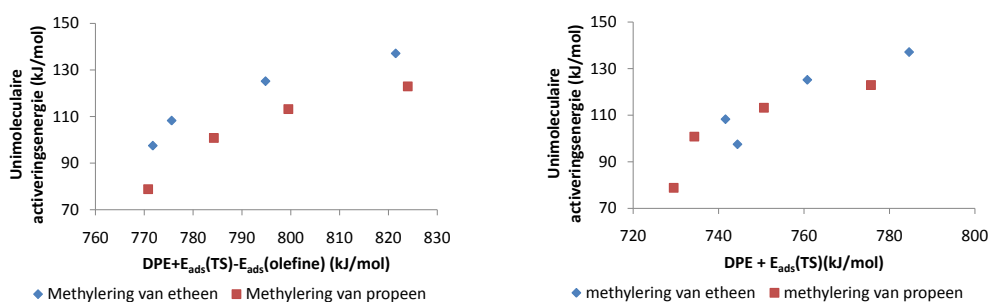
sche potentiaal kan te wijten zijn aan het feit dat het stabielere anion van H-SSZ-13 beter polariseerbaar is.

Een berekening op basis van Mullikenladingen gaf geen goede resultaten. Deze berekening voorspelde dat de transitietoestand in H-SAPO-34 240 kJ/mol meer gestabiliseerd zou worden dan dezelfde transitietoestand in H-SSZ-13. Dit verkeerde resultaat is waarschijnlijk te wijten aan het feit dat Mullikenladingen de ladingsseparatie tussen C en H overschatten. Dit leidt tot negatieve waarden voor de lading op C-atomen en verklaart het verkeerde resultaat. Binnen het tijds kader van deze thesis werd hier niet verder op ingegaan.

Dat de stabilisatie van de transitietoestanden bij H-ZSM-58 lager ligt dan bij de overige materialen hoeft niet te verbazen. In Hoofdstuk 6.2.1 over de geometrie van transitietoestanden, bleek al dat de transitietoestand verder verwijderd is van het Al-effect. Deze grotere ladingsseparatie tussen het negatieve zeoliet en de kationische transitietoestand leidt tot een kleinere stabilisatie. Over de stabilisatie van de transitietoestand in H-ZSM-22 kan moeilijk een uitspraak gedaan worden, omdat er mogelijk sterische hinder is (zoals uit de coadsorptie van het olefine blijkt).

Uit het voorgaande blijkt dat er geen eenduidig verband is tussen de stabilisering van de transitietoestand en de deprotoneringsenergie van het zeoliet. Het verschil tussen H-SSZ-13 en H-SAPO-34 toont aan dat de lagere elektrische potentiaal in H-SSZ-13 aanleiding geeft tot een grotere stabilisatie van de transitietoestand. De stabilisatie wordt dus niet verklaard door een vereenvoudigde zuur-base redenering, maar wel door Coulombinteracties. Dit impliceert dat er naast de deprotoneringsenergie van het zeoliet (of een andere maatstaf voor zuursterkte) ook rekening dient gehouden te worden met de elektrische potentiaal in verschillende zeolieten.

De intrinsieke activeringsenergie is echter nog niet volledig beschreven aan de hand van de stabilisering van de transitietoestand en de deprotoneringsenergie van het zeoliet. Het afwijkend punt op Figuur 6.6 is afkomstig van de methyleringsreacties in H-ZSM-22. In dit tunnelstructureerd materiaal is de coadsorptie van het olefine energetisch minder gunstig (zie Tabel



Figuur 6.6: Het gecombineerd effect van deprotoneringsenergie, transitietoestandsstabilisatie en coadsorptie van het olefine op de methylering van etheen en propen

6.6). Er treedt een zekere repulsie op tussen de wand van het zeoliet en het olefine. De coadsorptie is echter nog altijd exotherm, zij het minder exotherm dan in de kooigestructureerde materialen.

Indien ook de coadsorptie van het olefine wordt meegenomen, blijkt er een quasi-lineair verband te zijn tussen de activeringsenergie en de som van de deprotoneringsenergie, de stabilisatie van de transitietoestand en het tegengestelde van de coadsorptie-energie van het olefine. De residuele variaties zijn toe te schrijven aan de adsorptiekenmerken van methanol en de overgang van elektronische energieën naar enthalpieën (nulpuntsvibratie en thermische correcties). De adsorptie van methanol vertoont eenzelfde trend als de deprotoneringsenergie. Het effect van de adsorptie zit dus al vervat in de deprotoneringsenergie. Enkel H-ZSM-22 vertoonde een afwijking (zie Hoofdstuk 5.4).

De conclusie van deze paragraaf is dat de deprotoneringsenergie van het zeoliet, de stabilisatie van de transitietoestand en de coadsorptie-energie van het olefine bij de hier bestudeerde materialen de bepalende factoren zijn in de unimoleculaire activeringsenergie. De berekeningen geven aan dat de stabilisering van de transitietoestand bepaald wordt door de elektrostatische potentiaal van het zeoliet ter hoogte van de transitietoestand. Dit wordt op zijn beurt bepaald door het karakter van het zeoliet en het anion. De coadsorptie van het olefine wordt bepaald door geometrische beperkingen.

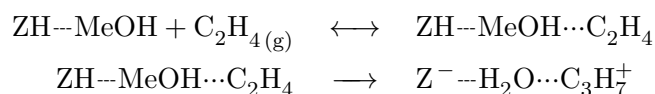
6.4.2 Apparente activeringsenergie

De bimoleculaire (apparente) reactie is dezelfde als de unimoleculaire reactie, op de coadsorptie van het alkeen na. Dit kan ingezien worden door in het energieschema van Figuur 6.4 de adsorptiestap van het olefine weg te laten en het geadsorbeerd olefine te vervangen door het olefine in de gasfase. Het verschil tussen unimoleculaire en bimoleculaire activeringsenergie is dan de co-adsorptieenthalpie. Dit volgt ook uit de formules voor apparente kinetiek in

Tabel 6.6: Coadsorptie-energie van etheen en propeen en het verschil van bimoleculaire en unimoleculaire activeringsenergie van de methylering van etheen en propeen in H-SAPO-34, H-SSZ-13, H-ZSM-58 en H-ZSM-22. Energieverschillen berekend met ONIOM(B3LYP/dgtzvp:HF/dgtzvp)+D en activeringsenergie uit lineaire fit tussen 573K en 673K.

	Methylering van etheen		Methylering van propeen	
	$Ea_{bi} - Ea_{uni}$	ΔE_{coads}	$Ea_{bi} - Ea_{uni}$	ΔE_{coads}
H-SAPO-34	-21	-37	-32	-48
H-SSZ-13	-19	-34	-35	-50
H-ZSM-58	-20	-34	-34	-49
H-ZSM-22	-12	-27	-24	-41

Hoofdstuk 3. Kortweg:



Hierbij staat $\text{ZH}\cdots\text{MeOH}$ voor methanol gebonden aan de actieve site via waterstofbruggen en $\text{ZH}\cdots\text{MeOH}\cdots\text{C}_2\text{H}_4$ voor het coadsorptiecomplex. Indien aangenomen wordt dat de evenwichtsinstelling (de eerste vergelijking) veel sneller is dan de reactie, wordt de concentratie aan geadsorbeerd complex gegeven door 6.2. Dit wil o.a. zeggen dat er geen diffusielimitaties optreden.

$$c(\text{ZH}\cdots\text{MeOH}\cdots\text{C}_2\text{H}_4) = K c(\text{ZH}\cdots\text{MeOH}) \times c(\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})) \quad (6.2)$$

Indien de reactie irreversibel doorgaat, wordt de totale reactiekinetiek:

$$r = k K c(\text{ZH}\cdots\text{MeOH}) * c(\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})) \quad (6.3)$$

Bij de apparente of bimoleculaire kinetiek worden k en K samengenomen tot één snelheidsconstante. De apparente activeringsenergie is dan de som van de unimoleculaire activeringsenergie en de coadsorptie-enthalpie.

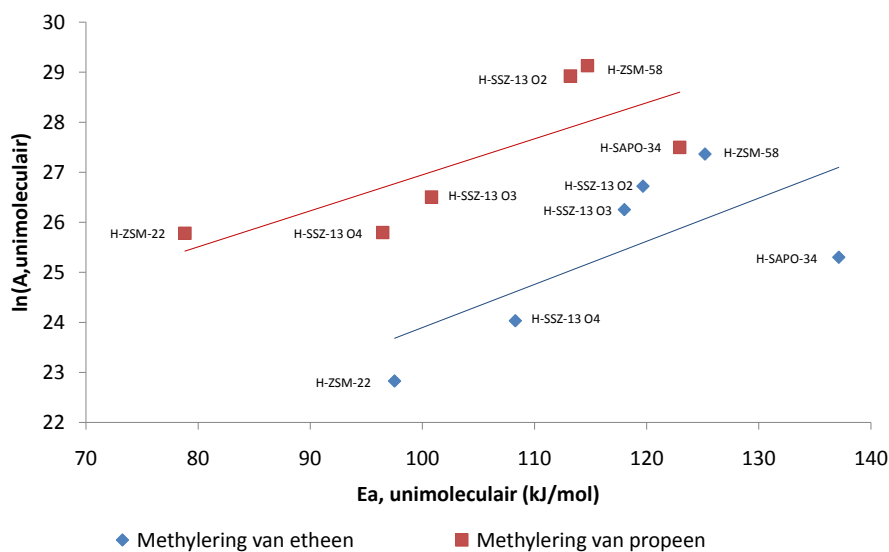
Uit Tabel 6.6 blijkt inderdaad dat het verschil in coadsorptie-energie leidt tot dit verschil in bimoleculaire en unimoleculaire activeringsenergie. Dat deze twee waarden niet aan elkaar gelijk zijn, komt doordat bij de coadsorptie-energie nog nulpuntscorrecties en thermische correcties moeten worden toegevoegd.

De invloeden die bepalend zijn op activeringsenergie uit de vorige paragraaf blijven dus gelden, maar dan zonder de invloed van coadsorptie.

6.5 Compensatie-effect

Een compensatie-effect betekent dat een toename van activeringsenergie een afname van pre-exponentiële factor impliceert, en vice versa [146, 147]. Wanneer de activeringsenergie immers afneemt, betekent dit dat de transitietoestand sterker gebonden is aan het zeoliet dan de reactanten. Een sterkere binding impliceert een verlies aan vrijheid en dus een groter entropieverlies bij het vormen van de transitietoestand. Een wijziging in entropie is gekoppeld aan de pre-exponentiële factor. Uit de formules in Hoofdstuk 4.3.2 volgt immers $A \sim e^{\Delta S}$. Een typisch compensatie-effect zou een lineair verband geven in een Constableplot.

Figuur 6.7 toont aan dat er voor de unimoleculaire reactie een zekere mate van compensatie bestaat tussen de pre-exponentiële factor en de activeringsenergie, maar lineair verband is enkel terug te vinden voor de verschillende sites in H-SSZ-13 en H-ZSM-58. De methyleringen in H-SAPO-34 geven bijvoorbeeld een afwijking naar rechts, de kant van hogere activeringsenergie ten opzichte van de rechte in Figuur 6.7. Dit kan verklaard worden door aan te nemen dat de transitietoestand veel minder gestabiliseerd wordt door de elektrostatische potentiaal in het zeoliet, en dat het elektrisch veld geen sterk richtend effect heeft. Ook de methylering van propeen in H-ZSM-22 geeft een afwijking. Bij H-ZSM-22 is de coadsorptie van propeen



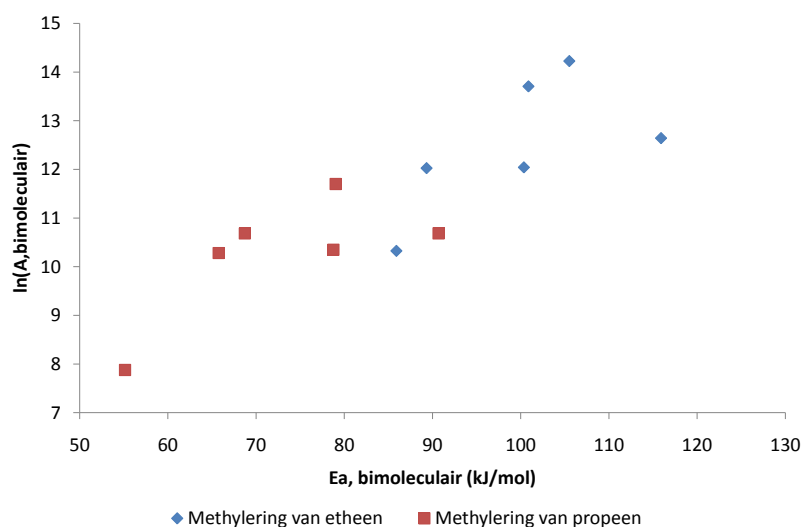
Figuur 6.7: Constableplot van de intrinsieke methyleringsreacties

ongunstig wat leidt tot een lagere unimoleculaire activeringsenergie en minder entropieverlies bij transitietoestandsvorming. Ten slotte kan de nauwkeurigheid van de berekeningen voor afwijkingen van 10 kJ/mol en één grootteorde op pre-exponentiële factor zorgen.

Het compensatie-effect geldt niet voor het verschil tussen de unimoleculaire methylering van etheen en propen. Een afname van activeringsenergie gaat gepaard met een toename in pre-exponentiële factor en is het gevolg van de wisselwerking tussen adsorptie van de transitietoestand en van de reactanten.

Bij de bimoleculaire reactie is er wel een compensatie-effect tussen de methylering van propen en de methylering van etheen, zie Figuur 6.8. De transitietoestand bij de methylering van propen wordt immers beter gestabiliseerd dan de transitietoestand voor de methylering van etheen (zie Tabel 6.5). De grotere stabilisering (lagere activeringsenergie) houdt een grotere beperking van de vrijheidsgraden van de transitietoestanden in en bijgevolg een afname in pre-exponentiële factor.

In één reactie zit er te veel spreiding op de waarden om een uitspraak te kunnen maken over een compensatie-effect voor apparente kinetiek in verschillende zeolieten, hoewel er wel een trend zichtbaar is die wijst op een compensatie-effect.



Figuur 6.8: Constableplot voor apparente kinetiek

6.6 Vergelijking met andere methyleringsreacties

In het licht van MTO reacties is het interessant om de kinetische resultaten die hier bekomen werden te vergelijken met overige methyleringsreacties. De unimoleculaire activeringsenergie voor de methylering van naftaleen in H-SAPO-34 ligt tussen 133 kJ/mol en 144 kJ/mol [142]. De methylering van etheen heeft in H-SAPO-34 een unimoleculaire activeringsenergie van 137 kJ/mol en de methylering van propeen 123 kJ/mol. Op basis van deze vergelijking blijkt dat alkenen even actief zijn voor methyleringsreacties als naftaleenderivaten.

Voor de methylering van benzenen met dezelfde methodologie in H-SAPO-34 zijn geen gegevens beschikbaar. Wel zijn er periodieke berekeningen [148] die een barrière geven van gemiddeld 119 kJ/mol voor de methylering van benzenen. Deze resultaten suggereren inderdaad dat benzeenderivaten de actieve species zijn in H-SAPO-34, maar dat alkeencycli ook kunnen optreden in H-SAPO-34, hoewel de snelheid van krakingsreacties hier belangrijk kan zijn. Voor H-SSZ-13 geldt eenzelfde resultaat.

Ten slotte kan de vergelijking gemaakt worden tussen H-ZSM-22 en H-ZSM-5. Uit Tabel 6.7 blijkt dat de methylering in H-ZSM-22 telkens een grootteorde trager is dan bij H-ZSM-5. Dit verklaart waarom H-ZSM-22 pas bij hogere temperatuur activiteit vertoont voor MTH-reacties.

Tabel 6.7: Vergelijking van de methylering aan etheen en propen tussen H-ZSM-22 en H-ZSM-5 [84]. De waarden in H-ZSM-22 zijn berekend met ONIOM(B3LYP/dgtzvp:HF/dgtzvp)+D en in H-ZSM-5 met ONIOM(B3LYP/6-31+g(d):HF/6-31+g(d))+D

	Unimoleculair			Bimoleculair		
	A s^{-1}	E_a kJ/mol	$\vec{k}(623K)$ s^{-1}	A $s^{-1}mol^{-1}m^3$	E_a kJ/mol	$\vec{k}(623K)$ $s^{-1}mol^{-1}m^3$
Methylering van etheen						
H-ZSM-22	8,22E+09	97,5	5,50E+01	3,05E+04	85,9	1,90E-03
H-ZSM-5 [84]	1,07E+11	86,9	5,46E+03	9,13E+05	94,1	1,17E-02
Methylering van propen						
H-ZSM-22	1,57E+11	78,8	3,87E+04	2,64E+03	55,1	6,25E-02
H-ZSM-5 [84]	6,41E+11	77,8	1,92E+05	4,29E+04	62,0	2,68E-01

6.7 Conclusie

In dit hoofdstuk werd de geconcentreerde methylering van etheen en propen met methanol gemodelleerd in vier verschillende zeolieten: H-SAPO-34, H-SSZ-13, H-ZSM-58 en H-ZSM-22.

De invloed van een zeoliet op een unimoleculaire geconcentreerde methyleringsreactie valt uiteen in vier grote bijdragen: de deprotoneringsenergie van het zeoliet, de methanoladsorptie, de coadsorptie van het olefine en de adsorptie of stabilisatie van de transitietoestand. Bimoleculair vervalt de invloed van coadsorptie. De invloed van het zeoliet valt dus niet met één parameter te beschrijven.

De methanoladsorptie in de verschillende zeolieten bleek in Hoofdstuk 5.4 te correleren met de deprotoneringsenergie met H-ZSM-22 als uitzondering. De coadsorptie van het olefine is gelijkaardig voor H-SAPO-34, H-SSZ-13 en H-ZSM-58. In H-ZSM-22 is deze coadsorptie echter minder gunstig door de beperkte ruimte. De stabilisatie van de transitietoestand ($-E_{ads}(TS)$) neemt af in de volgorde: H-SSZ-13 > H-SAPO-34 > H-ZSM-22 > H-ZSM-58. Deze stabilisatie hangt af van de combinatie van het elektrostatisch veld in het zeoliet en de geometrie van de geadsorbeerde transitietoestand. Zo zijn de transitietoestanden in H-SSZ-13 dezelfde als in H-SAPO-34, maar de geconjugeerde base van H-SSZ-13 geeft aanleiding tot een sterkere stabilisatie van de transitietoestand door het elektrostatisch veld. In H-ZSM-58 is door de lokale omringing van de actieve site de ladingsseparatie groter in de transitietoestand en bijgevolg wordt deze slecht gestabiliseerd. Binnen de beschouwde reeks zeolieten neemt de activeringsenergie dus toe volgens: H-ZSM-22 < H-SSZ-13 < H-ZSM-58 < H-SAPO-34.

Naast deze energetische effecten is er een zeker compensatie-effect tussen de activeringsenergie en de pre-exponentiële factor, hoewel het zeker geen strikt verband is. De uiteindelijke snelheidscoëfficiënten bij 623K zijn dan ook gelijkaardig voor H-SSZ-13, H-ZSM-58 en H-ZSM-22. Enkel H-SAPO-34 vertoont een lagere methyleringssnelheid door de hoge deprotoneringsenergie.

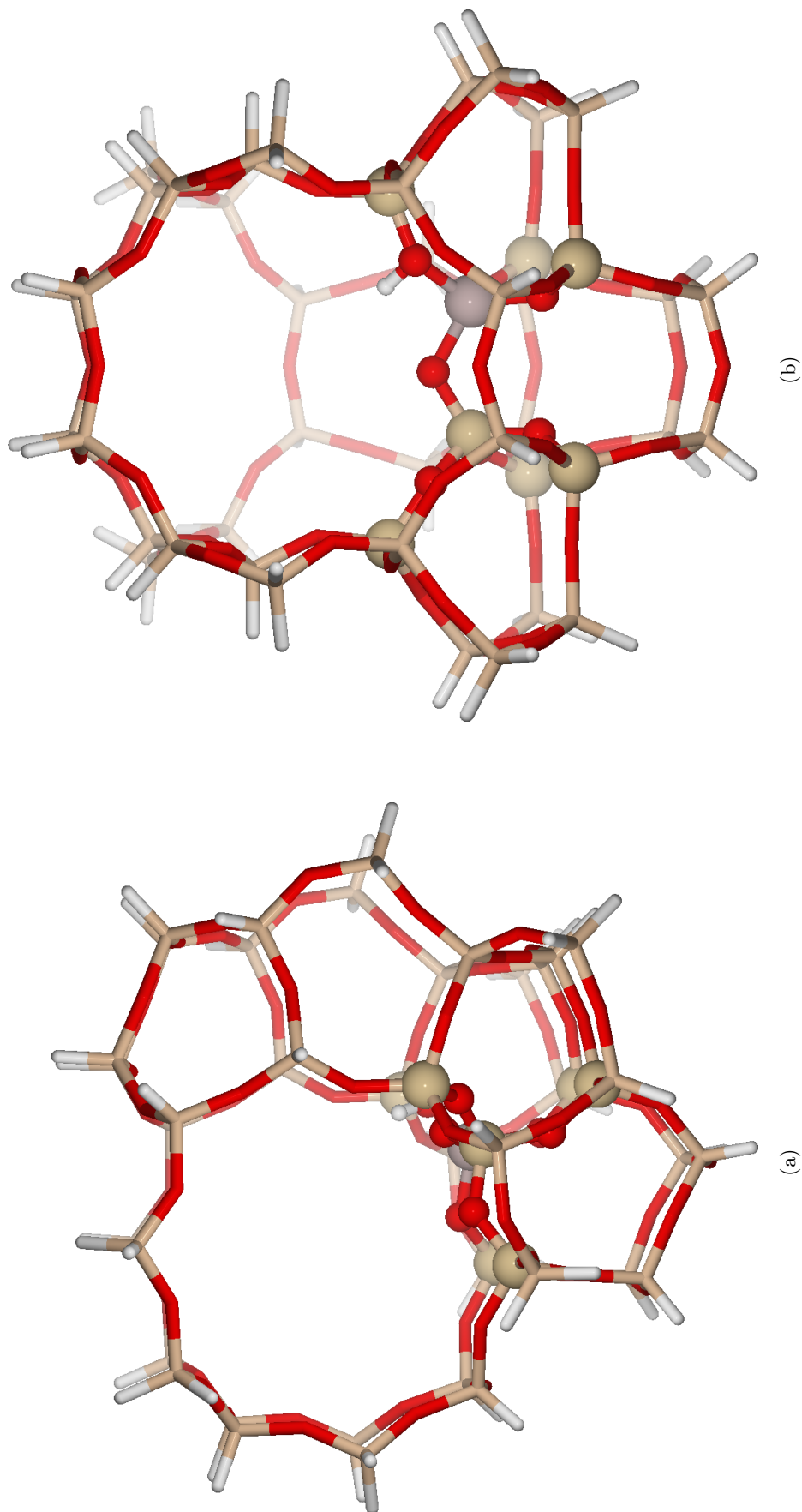
Hoofdstuk 7

Competitieve reactiemechanismen

Hoofdstuk 3 toonde aan dat er nog onduidelijkheid heerst over het precieze reactiemechanisme van methyleringen. Momenteel zijn er drie mechanismen gekend: het stapsgewijze en het geconcentreerd mechanisme en het areniummechanisme [74]. Een analoog van het areniummechanisme voor alkenen wordt in dit thesiswerk niet bestudeerd, omdat de protonaffiniteit van alkenen veel lager is dan deze van aromaten en dit dus minder waarschijnlijk is. De twee andere mechanismen treden competitief op naargelang de temperatuur. Op basis van energieprofielen wordt de voorkeur gegeven aan het stapsgewijze mechanisme [76]. Bij hoge temperaturen zijn beide echter mogelijk door entropiebijdragen [149]. De experimentele resultaten laten zich gemakkelijker verklaren aan de hand van een geconcentreerd mechanisme [75, 82–85], maar dit is niet strikt noodzakelijk (Hoofdstuk 3).

In dit hoofdstuk wordt onderzocht in welke mate methoxides bijdragen tot methyleringsreacties. Ook de methylering met dimethylether wordt beschouwd. Vervolgens wordt de competitiviteit van het geconcentreerde en stapsgewijze mechanisme expliciet nagegaan aan de hand van kinetische modellen. Ten slotte wordt gekeken in hoeverre de aanname dat de methyleringsstap, die in dit werk als snelheidsbepalend wordt beschouwd, geldig is door na te gaan in welke mate vervolgreacties van de primaire producten belangrijk zijn.

Deze reacties worden gemodelleerd in H-ZSM-5 omdat tot nu toe de meeste informatie over deze methyleringsreacties beschikbaar is voor deze katalysator. Het gebruikte clustermodel is het 8T:46T model, zie Figuur 7.1. De actieve site wordt gegenereerd door een Al-defect op de T_{12} -positie en het proton op de O_8 positie (Figuur 7.1). In principe zou ook hier elke mogelijke site moeten beschouwd worden, maar dit is binnen het tijdsbestek van deze thesis niet haalbaar. Voor de geometrieoptimalisaties en frequentieberekeningen werd gebruik gemaakt van ONIOM(B3LYP/6-31+g(d):MNDO). De energieverfijningen gebeurden met ONIOM(B3LYP/6-31+g(d):HF/6-31+g(d))+D. Deze methodologie komt overeen met [84] en laat dus rechtstreekse vergelijking van de resultaten toe.



Figuur 7.1: De 8T:46T cluster voor de modellering van H-ZSM-5 met het Al-defect op de T12-positie en het proton op de O8-positie. Aanzicht volgens recht kanaal 7.1(a) en sinusoidaal kanaal 7.1(b).

7.1 Methoxidevorming

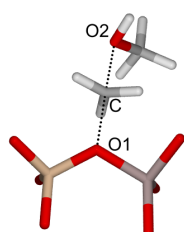
De vorming van methoxides werd reeds meermaals gemodelleerd in de literatuur. De meeste studies maakten hiervoor gebruik van kleine clusters, die uiteraard hun beperkingen hebben. Recent werd de methoxidevorming in H-ZSM-5 gemodelleerd met een 34T:128T // 12T:128T ONIOM-schema [76], maar de auteurs berekenden enkel energiebarrières. In dit thesiswerk wordt de methoxidevorming uitgaande van methanol en dimethylether gemodelleerd, inclusief snelheidscoëfficiënten. De belangrijke factoren voor de methoxidevorming op basis van methanol worden in detail bekeken.

7.1.1 Geometrische parameters

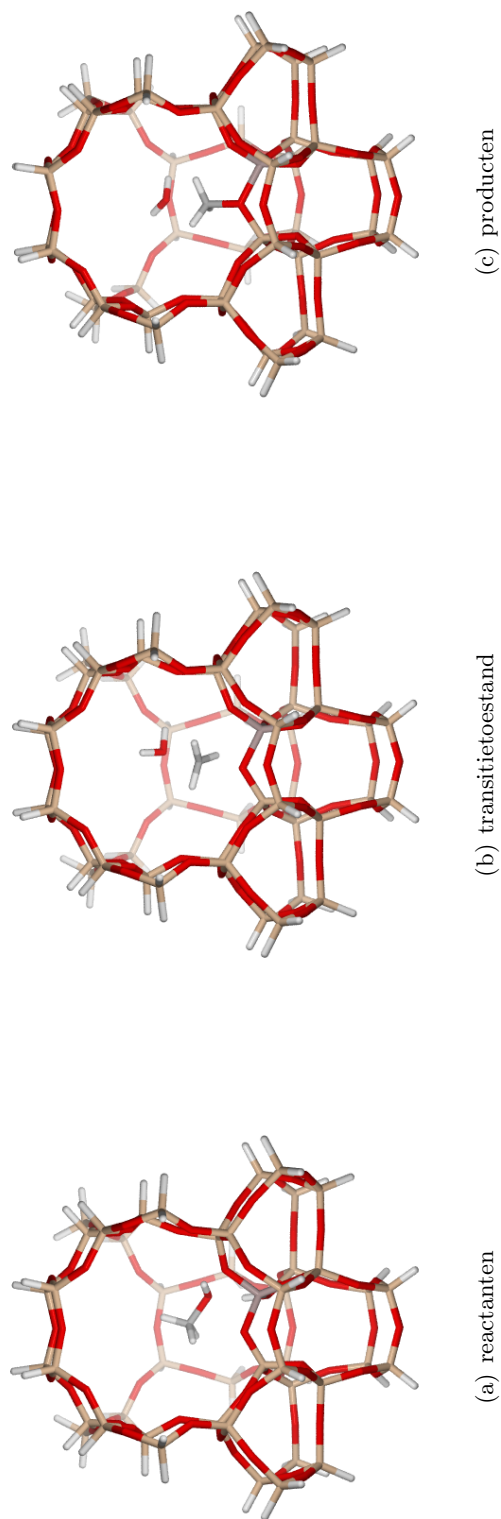
Bij de methoxidevorming uitgaande van methanol (Figuur 7.2) wordt in eerste instantie methanol geprotoneerd. De kationische methylgroep van dit geprotoneerd methanol valt aan op de zuurstof van het anionische zeolietrooster. In de transitietoestand verlengt de C-O binding in methanol en vormt zich een C-O binding tussen de methylgroep en het zeoliet. De methoxidevorming uitgaande van dimethylether verloopt zeer gelijkaardig (Figuur 7.3).

Een verschil met vroegere berekeningen op kleinere clusters [88, 96, 97] is dat de transitietoestand ongeveer lineair is, zie Tabel 7.1. Bij een initiële berekening op een 5T-cluster werd inderdaad een transitietoestand gevonden waarbij er een grote afwijking van de lineariteit was doordat het proton afkomstig van het zeoliet een waterstofbrug bleef vormen. Bij vroeger modelleerwerk werd echter ook al een lineaire transitietoestand gevonden [100]. Uit Tabel 7.1 blijkt verder dat de geometrie van de methoxidevorming in dit werk zeer gelijkaardig is aan de geometrie in [76]. Een rigoureuze vergelijking is echter niet mogelijk omdat deze studie een andere site beschouwt.

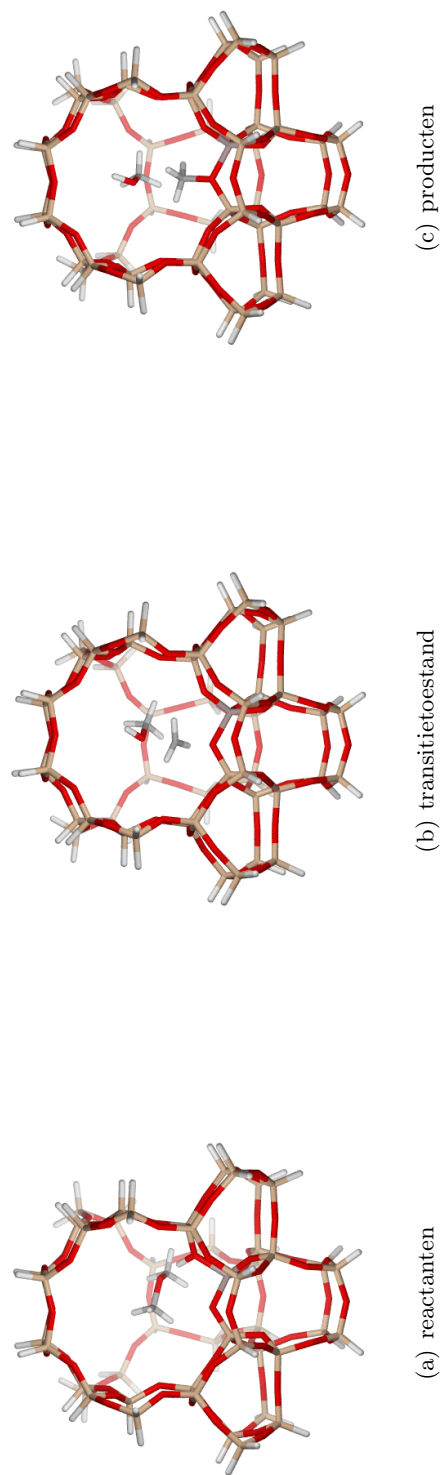
Tabel 7.1: Geometrische parameters voor de methoxidevorming uitgaande van methanol of dimethylether in H-ZSM-5. De geometrie in dit werk is berekend met 8T:46T ONIOM(B3LYP/6-31+g(d):MNDO), waarbij alle atomen op de buitenste H-atomen na relaxeren. Waarden uit [76] werden berekend met 12T:128T ONIOM(B3LYP/6-31g(d,p):UFF), waarbij enkel de binnenste 5T kunnen relaxeren.



	\angle O1-C-O2 °	C-O1 nm	C-O2 nm
methanol			
dit werk	176	0,214	0,186
Maihom et al. [76]	171	0,216	0,194
dimethylether			
dit werk	178	0,205	0,191
Maihom et al. [76]	173	0,204	0,195



Figuur 7.2: De methoxydeformatie met methanol als reactant.



Figuur 7.3: De methoxydeformatie met dimethylether als reactant.

Het proton bij de reactanten van de methoxidevorming uitgaande van methanol in Figuur 7.2 is niet afkomstig van O8, zoals de geadsorbeerde methanol in [84]. Een andere transitietoestand, waarbij het proton in de reactanten wel zou terugkeren naar dit zuurstofatoom evolueerde tijdens de geometrie-optimalisatie terug naar de oorspronkelijke transitietoestand. Bij het vergelijken van kinetiek tussen de geconcentreerde methylering en de stapsgewijze methylering kan hier rekening mee gehouden worden door een evenwichtsstap tussen de reactanten in Figuur 7.2 en de corresponderende structuur uit referentie [84] mee te nemen. Bij deze evenwichtsstap liggen de reactanten voor methoxidevorming 10 kJ/mol hoger in energie dan de reactanten voor de geconcentreerde methylering in referentie [84].

7.1.2 Thermodynamica en chemische kinetiek van de methoxidevorming

Tabel 7.2: Kinetische data van de methoxidevorming, berekend met ONIOM(B3LYP/6-31+g(d):HF/6-31+g(d))+D // ONIOM(B3LYP/6-31+g(d):MNDO) en gefit tussen 573 K en 673 K

	ΔE^\ddagger kJ/mol	ΔEr kJ/mol	unimoleculair, voorwaarts			unimoleculair, terugwaarts			K(623K)
			A	E_a	k(623K)	A	E_a	k(623K)	
			1/s	kJ/mol	1/s	1/s	kJ/mol	1/s	
CH ₃ OH	120,6	24,8	1,81E+10	110,1	1,07E+01	2,10E+09	81,8	2,93E+02	3,63E-02
CH ₃ OCH ₃	115,7	44,0	2,74E+13	119,2	2,78E+03	2,06E+11	70,8	2,37E+05	1,17E-02

In Tabel 7.2 staan de kinetische parameters die horen bij deze methoxidevorming. Als eerste blijkt de elektronische energiebarrière voor methoxidevorming uitgaande van methanol, zoals verwacht, veel lager te liggen dan eerder gemodelleerde waarden op kleine clusters (3T: 215 kJ/mol [88, 96, 97], 4T: 221 kJ/mol [149, 150], 5T: 224 kJ/mol [151], 199 kJ/mol [100]), aangezien kleine clusters geen rekening houden met het stabiliserend elektrostatisch veld van het zeolietrooster.

In vergelijking met de energiebarrière van deze reactie in het werk van Maihom et al. (184 kJ/mol) ligt de barrière in dit werk (120,6 kJ/mol) gevoelig lager. Dit kan het gevolg zijn van het gebruik van UFF als LL in het werk van Maihom et al. [76] Wanneer dezelfde barrière wordt uitgerekend op het niveau van de geometrieoptimalisatie bedraagt deze 174 kJ/mol. Deze waarde komt beter overeen met de waarde van Maihom et al, maar is verder van de werkelijkheid gelegen aangezien MNDO niet in staat is kwantitatief correcte resultaten te geven. Deze overeenkomst doet vermoeden dat het HL in het werk van Maihom et al. niet uitgebreid genoeg was, of dat de ladingen van de atomen in UFF niet goed zijn. De resultaten voor de methoxidevorming vertrekkende van dimethylether liggen in dezelfde lijn.

Om te vermijden dat de waarden in Tabel 7.2 artefacten van de ONIOM-methode bevatten, werden ook volledige B3LYP energieverfijningen uitgerekend. Deze gaven op 5 kJ/mol na dezelfde resultaten als de ONIOM(B3LYP/HF) energieverfijningen. Ten slotte kunnen we de resultaten voor de methoxidevorming in H-ZSM-5 vergelijken met recente resultaten van Boronat et al. voor de vorming van methoxides in H-MOR [152]. In dit werk werd de methoxidevorming berekend met een gelijkaardig schema als in deze thesis, maar met

B97D//ONIOM(B3PW97:MNDO). De barrière voor methoxidevorming in de 8-ring kanalen bedraagt in H-MOR 104,6 kJ/mol en in de 12-ring kanalen 150,2 kJ/mol. De barrière die in dit werk gevonden is voor de 10-ring kanalen van H-ZSM-5 (120,6 kJ/mol) past hier, zoals verwacht, perfect tussen.

Uit Tabel 7.2 blijkt de methoxidevorming op basis van dimethylether een gelijkaardige barrière te hebben als de reactie met methanol. De pre-exponentiële factor is echter zowel voor de voorwaartse als de terugwaartse reactie twee grootteordes hoger voor dimethylether dan voor methanol.

Ten slotte leert een evenwichtsberkening dat bij 623K ongeveer één procent van het geadsorbeerde methanol of dimethylether voorkomt als methoxide. Deze berekening beschrijft het evenwicht tussen geadsorbeerd methanol (of dimethylether) en een complex van methoxide en water (of methanol). Dit is echter geen volledig realistische situatie. Het evenwicht geeft dus slechts een indicatie van de fractie geadsorbeerde moleculen die als methoxiden zullen voorkomen.

7.1.3 Invloed van procesparameters op fractie methoxides bij evenwicht

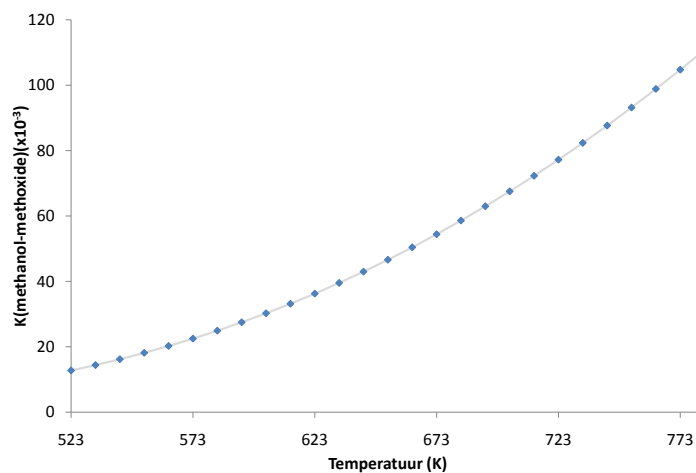
In wat volgt wordt verder ingegaan op de verschillende procesparameters (temperatuur, partiële druk methanol en water) die een invloed kunnen hebben op de vorming van methoxides, met methanol als reactant. De typische parameters, hier aangewend, komen overeen met de experimentele condities in het werk van Svelle et al. [75, 83]. De temperatuur gaat in deze experimenten van 573K tot 673K en de partiële druk van methyleringsreagens van 2000 Pa - 10000 Pa. Aangezien bij lage conversies gewerkt wordt, is slechts weinig water (of methanol) aanwezig. 0,1 wordt daarom gebruikt als typische verhouding van water/methanol.

Figuur 7.4 toont dat de evenwichtsconstante toeneemt met stijgende temperatuur. Deze stijging kon op voorhand verwacht worden aangezien het evenwicht tussen geadsorbeerd methanol en het complex van methoxide en water endotherm is. De evenwichtsconstante wordt immers bepaald door:

$$K = e^{-\frac{\Delta G}{RT}} = e^{-\frac{\Delta H}{RT} + \Delta S}$$

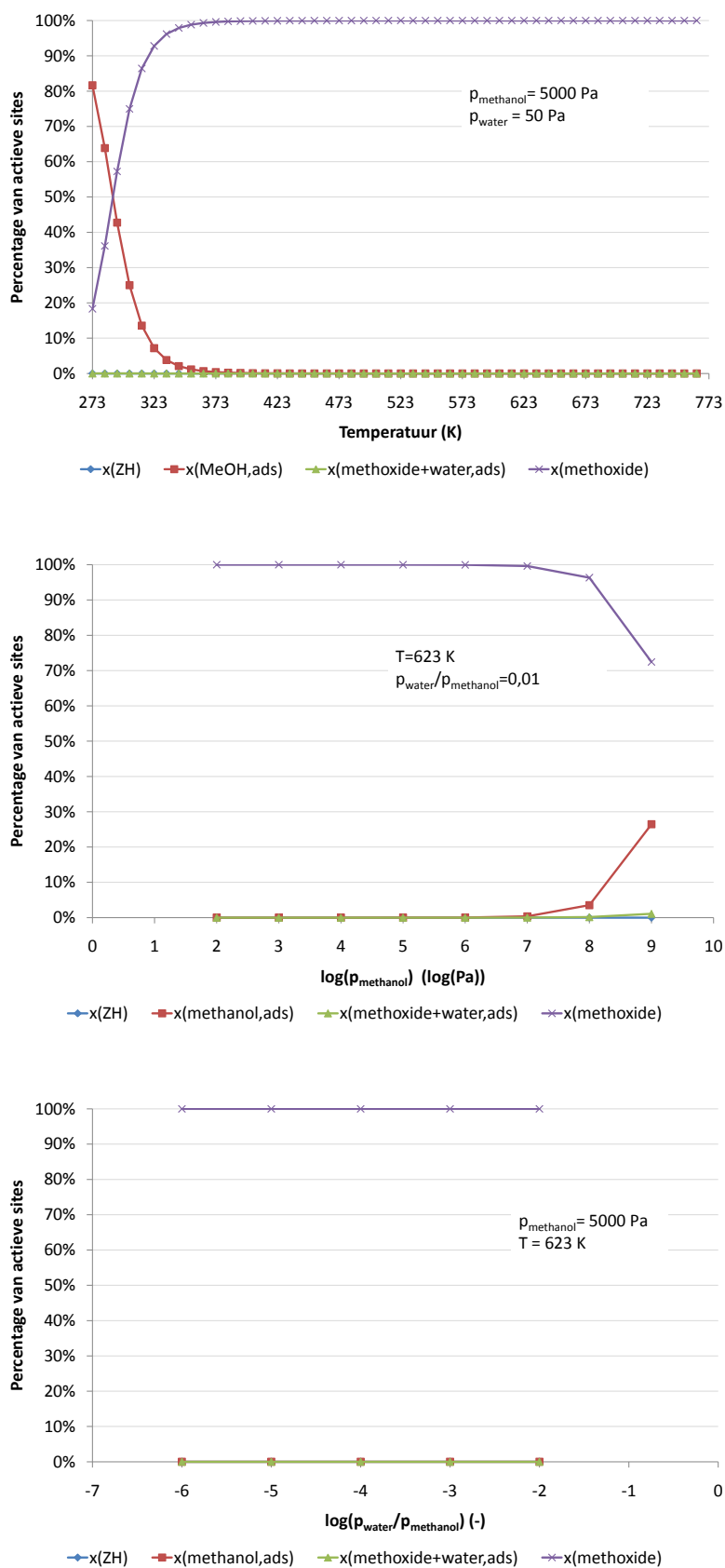
Bij een hogere temperatuur zal dus een grotere hoeveelheid geadsorbeerd methanol dissociëren tot methoxides.

Aan de hand van een eenvoudig model kan een inschatting van de invloed van elk van de drie parameters (de temperatuur, de partiële druk van methanol en van water) gemaakt worden. Dit model is gebaseerd op drie evenwichten: het adsorptie-evenwicht van methanol, het veronderstelde evenwicht tussen geadsorbeerd methanol en het complex van methoxide en water en de desorptie van water uit het zeoliet met het methoxide. De numerieke uitdrukkingen van dit model staan in Bijlage B. De belangrijkste aannames in deze afleiding zijn dat er weinig water aanwezig is, dat methanol slechts als monolaag kan voorkomen en dat er een volledige evenwichtsinstelling zonder nevenreacties is.



Figuur 7.4: Temperatuursafhankelijkheid van de evenwichtsconstante voor methoxidevorming

Zoals ook al uit Figuur 7.4 bleek, neemt de fractie aan actieve sites bezet door methoxidegroepen toe naarmate de temperatuur stijgt, zie Figuur 7.5. In deze figuur blijken de methoxidegroepen al bij een temperatuur van 373K de dominante species te zijn. De adsorptie van methanol kan echter enigszins onderschat worden in de berekeningen, aangezien niet is nagegaan of de gemodelleerde adsorptie wel de meest stabiele toestand is. Deze methoxides blijven stabiel bij een temperatuur ver boven 1000 K.



Figuur 7.5: Invloed van temperatuur, partiële druk methanol en ratio water/methanol op aanwezigheid van methoxidespecies in H-ZSM-5. ZH = vrije Brønstedzuren site; methanol,ads = end-on geadsorbeerd methanol; methoxide + water,ads = complex van methoxide en geadsorbeerd water

Een stijging van het aantal methoxidegroepen wordt ook waargenomen voor lagere methanoldrukken en een constante water/methanolratio. Dit volgt rechtstreeks uit de uitdrukkingen in Bijlage B. In de teller komt enkel de ratio van waterdruk over methanoldruk voor. De noemer bevat echter termen die enkel afhankelijk zijn van de methanoldruk. Met toenemende methanoldruk wordt de noemer dus groter, terwijl de teller, die enkel afhankelijk is van de water/methanolratio constant blijft. De fractie aanwezige methoxyspecies neemt dus af met toenemende methanoldruk door de competitieve evenwichten, hoewel bij de beschouwde omstandigheden onrealistisch hoge methanoldrukken nodig zijn.

Onder de beschouwde condities in Figuur 7.5 is de hoeveelheid methoxides bij evenwicht relatief ongevoelig aan een toename van de water/methanolratio. Onder de experimentele condities in [83] is de kans dus groot dat er methoxidespecies aanwezig zijn. De absolute waarden bij al deze invloeden moeten echter voorzichtig geïnterpreteerd worden, want de gemodelleerde geadsorbeerde methanolmoleculen en methoxides zijn niet noodzakelijk de stabielste toestanden.

7.1.4 Conclusie

In deze sectie bleek dat de barrière voor methoxidevorming in H-ZSM-5 veel lager is dan verwacht werd op basis van kleine clusterberekeningen. De geometrie voor methoxidevorming komt goed overeen met gepubliceerde data. De vorming van methoxides uit dimethylether is zeer gelijkaardig aan de vorming van methoxides uit methanol, maar zowel de voorwaartse als terugwaartse snelheidscoëfficiënt is 100 keer groter. Uit vergelijking met [152] neemt de energiebarrière af naarmate de methoxides gevormd worden in kleinere kanalen van het zeoliet. Ten slotte bleken methoxides stabiel voorkomen bij hoge temperatuur, lage methanoldruk en lage water/methanolratio.

7.2 Methylering met verschillende methylbronnen

Om het geconcentreerde en stapsgewijze methyleringsmechanisme te vergelijken, moet eerst de methylering met methoxides en dimethylether gemodelleerd worden. Deze zijn in essentie zeer gelijkaardig aan de methylering met methanol zoals gemodelleerd in Hoofdstuk 6.

7.2.1 Chemische kinetiek

Figuren 7.6 en 7.7 tonen de methylering van etheen met dimethylether en met methoxide. Dit kan, net als bij de methylering met methanol, aanzien worden als een SN2-type reactie, maar met methanol als *leaving group* bij de methylering met dimethylether en het zeoliet als *leaving group* bij de methylering met het methoxide.

Tabel 7.3: Kinetische data van de methylering van etheen en propaan met methanol, dimethylether en methoxide in H-ZSM-5, berekend met ONIOM(B3LYP/6-31+g(d):HF/6-31+g(d))+D // ONIOM(B3LYP/6-31+g(d):MNDO) en gefit tussen 573 K en 673 K.

	ΔE_{int}^\ddagger kJ/mol	$\Delta E_{r,int}$ kJ/mol	unimoleculair, voorwaarts			bimoleculair, voorwaarts		
			<i>A</i> 1/s	<i>Ea</i> kJ/mol	<i>k</i> (623K) 1/s	<i>A</i> $m^3/mols$	<i>Ea</i> kJ/mol	<i>k</i> (623K) $m^3/mols$
etheen								
ZH-CH ₃ OH + C ₂ H ₄ [84]	84,0	28,6	1,10E+11	86,9	5,50E+03	9,10E+05	94,1	1,20E-02
ZH-CH ₃ OCH ₃ + C ₂ H ₄	90,1	41,5	1,77E+11	91,8	3,57E+03	3,82E+04	57,2	6,15E-01
ZCH ₃ + C ₂ H ₄	89,4	16,1	3,58E+11	87,0	1,82E+04	6,94E+05	67,8	1,42E+00
propaan								
ZH-CH ₃ OH + C ₃ H ₆ [84]	74,7	21,8	6,40E+11	77,7	2,00E+05	4,30E+04	62,0	2,70E-01
ZH-CH ₃ OCH ₃ + C ₃ H ₆ *	71,3	-37,6	3,15E+11	72,8	2,50E+05	2,00E+03	21,3	3,28E+01
ZCH ₃ + C ₃ H ₆ *	80,5	-75,7	7,78E+11	78,3	2,13E+05	2,34E+04	41,2	8,25E+00

* Bij de methylering van propaan werd de vorming van butoxide waargenomen

Tabel 7.3 toont de snelheidscoëfficiënten voor de verschillende methyleringen in H-ZSM-5. Hieruit blijkt dat de unimoleculaire (intrinsieke) kinetische parameters (activeringsenergie en pre-exponentiële factor) quasi gelijk zijn voor de verschillende methylbronnen. De bimoleculaire (apparente) kinetiek toont daarentegen wel een duidelijk verschil voor de verschillende methyleringsbronnen. Bij de methylering met dimethylether blijkt de apparente activeringsenergie lager te liggen dan bij de methylering met methoxide. Dit kan verklaard worden door terug te grijpen naar het energieschema, Figuur 6.4 in Hoofdstuk 6.4.

Bij een volumineuzere transitietoestand (dimethylether ipv methoxide) zal de fictieve adsorptie-energie van deze transitietoestand toenemen. In de bimoleculaire reactie is de bijdrage van de adsorptie van de transitietoestand blijkbaar groter dan de bijdrage van de adsorptie van het methyleringsreagens alleen en heeft de methylering met dimethylether dus een lagere energiebarrière.

Bij de unimoleculaire reactie treedt er daarentegen een compensatie op in de adsorptie van de transitietoestand en de coadsorptie van het olefine. Dit is enigszins onverwacht en is integraal

te wijten aan toegenomen dispersiekrachten bij de coadsorptie van het olefine als dimethylether al geadsorbeerd zit, zie Tabel 7.4. Dit betekent ofwel dat geadsorbeerd dimethylether stabiliserende dispersiekrachten uitoefent op de coadsorptie van het olefine ofwel dat de dispersiekrachten niet volledig goed beschreven zijn wanneer de geometrieoptimalisatie gebeurt met een functionaal zonder dispersiecorrecties.

Tabel 7.4: Coadsorptie van olefines in H-ZSM-5 met ONIOM(B3LYP/6-31+g(d):HF/6-31+g(d)) (ΔE_{coads}) en ONIOM(B3LYP/6-31+g(d):HF/6-31+g(d))+D ($\Delta E_{coads} + D$) in kJ/mol

	etheen		propeen	
	ΔE_{coads}	$\Delta E_{coads} + D$	ΔE_{coads}	$\Delta E_{coads} + D$
ZCH ₃	-6,0	-34,9	-7,2	-53,4
ZHCH ₃ OCH ₃	-3,5	-51,1	-3,5	-68,4

Dat de pre-exponentiële factor kleiner is bij de methylering met dimethylether hoeft niet te verbazen. De transitietoestand is immers volumineuzer dan bij de reactie met methoxide en heeft dus veel minder bewegingsvrijheid, wat resulteert in een groter entropieverlies. De uiteindelijke snelheidscoëfficiënten voor de methylering met methoxide of dimethylether zijn dus gelijkaardig.

Een rechtstreekse vergelijking met de bimoleculaire reactiekinetiek met methanol als reactant is niet mogelijk aangezien in [84] methanol bij het bimoleculaire mechanisme op een andere O-positie geadsorbeerd is dan bij het unimoleculaire mechanisme. Bijgevolg is het verschil tussen unimoleculaire en bimoleculaire mechanisme in [84] te wijten aan een combinatie van de coadsorptie van het olefine en een protonshift op het zeolietrooster.

7.2.2 Methylering van etheen met methoxide

De methylering van etheen met methoxide werd recent experimenteel uitgevoerd door Yamazaki et al. [81]. Aangezien het aantal methoxidegroepen en het aantal mol etheen bij aanvang van de experimenten gekend is, kan de gerapporteerde conversie eenvoudig omgezet worden naar experimentele kinetiek. De theoretische kinetiek kan dan bepaald worden door de bimoleculaire snelheidsconstante te vermenigvuldigen met het aantal methoxidegroepen en de concentratie etheen. Deze waarden vindt men in Tabel 7.5.

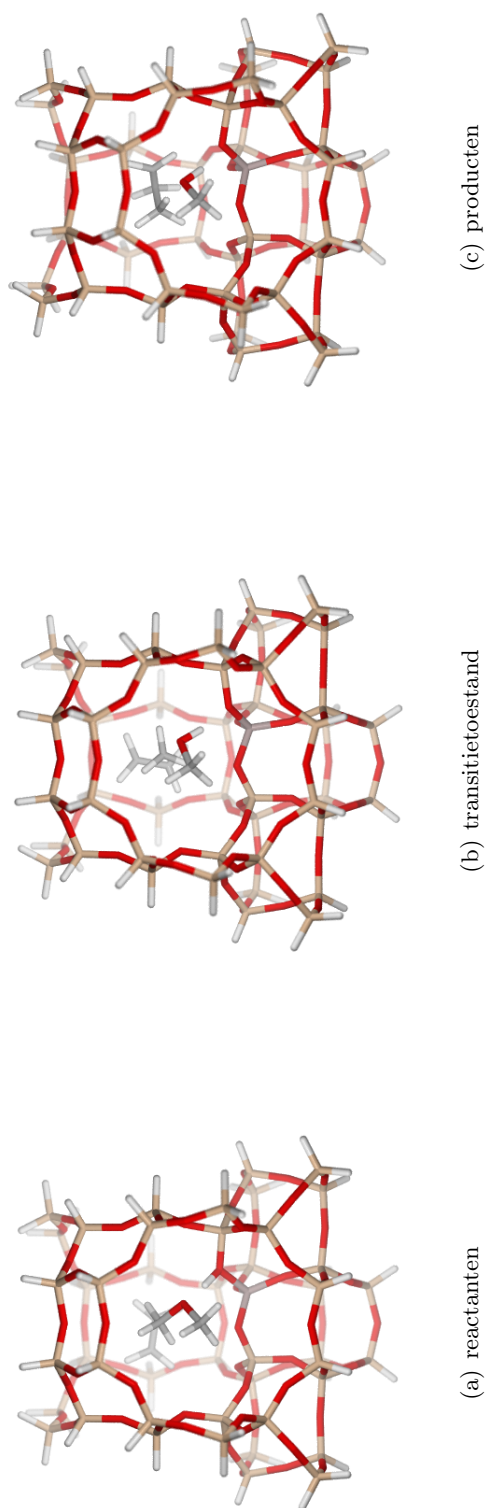
Tabel 7.5: Vergelijking tussen experimentele [81] kinetiek en theoretische (bimoleculaire) kinetiek bij de experimentele temperatuur van 523K.

<i>tijd</i>	X_{etheen}	r_{exp}	$r_{theorie}$	$r_{theorie}/r_{exp}$
min	-	mol/min	mol/min	-
5	0.8%	3.52E-09	2.1362E-07	61
10	2.3%	6.60E-09	2.1362E-07	32
30	12.3%	1.10E-08	2.1362E-07	19

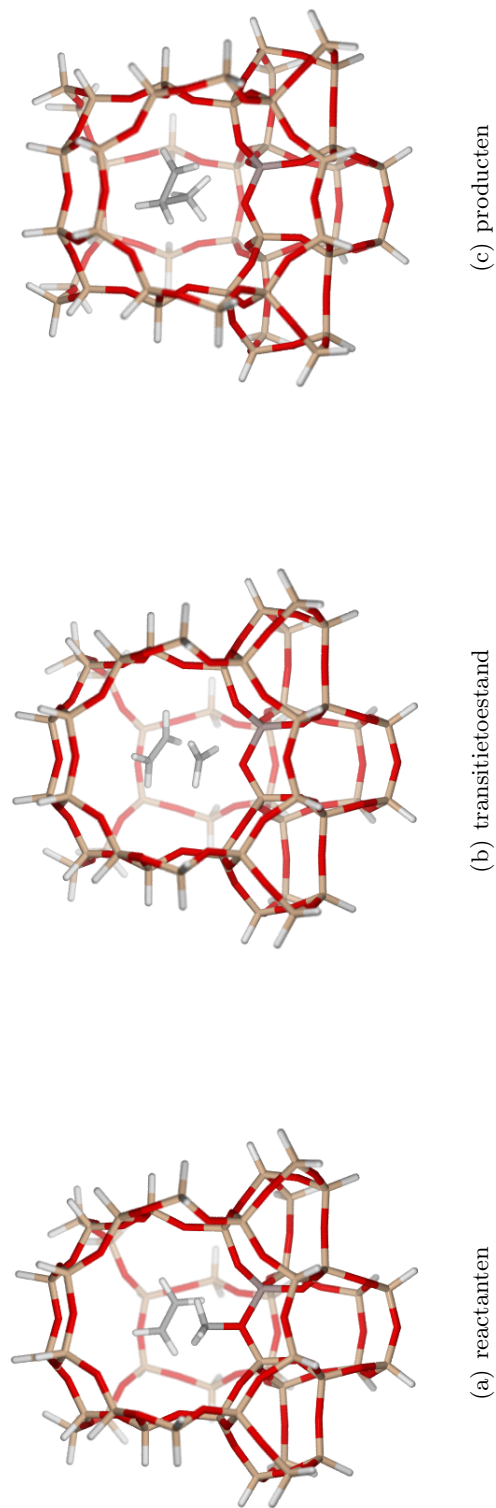
Deze experimenten zijn niet ontworpen om kinetische resultaten te geven, maar ze geven toch een indicatie van de methyleringssnelheid. De theoretisch bepaalde snelheid komt dicht in de buurt van deze schatting, hoewel de kinetiek overschat wordt. Deze overschatting is niet verbazingwekkend aangezien er theoretisch slechts één type methoxide in rekening wordt gebracht en de dispersiecorrecties afwijkingen durven vertonen. Chemische kinetiek wordt aanzien als accuraat wanneer de voorspelling op een factor 10 na accuraat is. Deze berekeningen hebben dus net geen kinetische precisie.

7.2.3 Conclusie

De verschillende methyleringsreagentia vertonen een gelijkaardige reactiviteit. Eventuele verschillen in activeringsenergie door dispersiekrachten worden bij 623K gecompenseerd door entropische bijdragen. Bij 523 K geeft de methylering van etheen met methoxide een redelijk goede overeenkomst met het experiment [81], hoewel de reactiesnelheid enigszins overschat wordt.



Figuur 7.6: De methylering van etheen met dimethylether in H-ZSM-5.



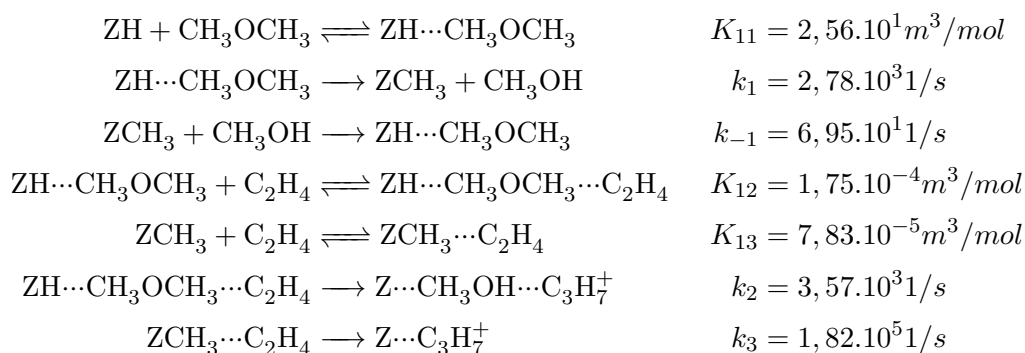
Figuur 7.7: De methylering van etheen met methoxide in H-ZSM-5.

7.3 Geconcentreerd versus stapsgewijs mechanisme

Hier wordt de geconcentreerde methylering vergeleken met de stapsgewijze methylering. Zowel dimethylether als methanol worden beschouwd als methylbron. Eerst wordt een kinetisch model opgesteld dat zowel voor dimethylether als methanol een vergelijking tussen het geconcentreerde en stapsgewijze mechanisme toelaat. Dit model wordt expliciet opgesteld voor dimethylether. Vervolgens worden beide methyleringsbronnen vergeleken.

7.3.1 Modelopbouw

De eerste reactie in het onderstaande schema is de adsorptie van dimethylether. Aangezien er geen diffusielimiteringen en dergelijke worden meegenomen, kan deze reactie als een quasi-evenwicht gemodelleerd worden. De tweede reactie is de dissociatie van dimethylether tot methoxide en methanol, gefysisorbeerd in het zeoliet. Het methoxide kan ofwel zorgen voor een methylering ofwel voor een terugwaartse productie van dimethylether. Bij 623 K is $K_{13} \times k_3 = 1,42$ en $k_{-1} = 69,5$ in dezelfde eenheden en kan deze competitie a priori niet uitgesloten worden. De volgende twee evenwichten zijn de coadsorptie-evenwichten. Beide worden verondersteld snel en reversibel te gebeuren. De laatste twee reacties zijn dan de uiteindelijke methyleringen. De waarden van de constanten zijn bij 623K gegeven.



De verdeling van oppervlaktespecies kan worden bepaald door de pseudostationaire toestands-hypothese toe te passen op alle oppervlaktespecies.

$$\begin{aligned}
 \frac{d[\text{ZH}\cdots\text{CH}_3\text{OCH}_3]}{dt} &= k_{11} [\text{ZH}] [\text{CH}_3\text{OCH}_3] \\
 &\quad - k_{-11} [\text{ZH}\cdots\text{CH}_3\text{OCH}_3] - k_1 [\text{ZH}\cdots\text{CH}_3\text{OCH}_3] \approx 0 \\
 \frac{d[\text{ZCH}_3]}{dt} &= k_1 [\text{ZH}\cdots\text{CH}_3\text{OCH}_3] - k_{13} [\text{ZCH}_3] [\text{C}_2\text{H}_4] \\
 &\quad + k_{-13} [\text{ZCH}_3\cdots\text{C}_2\text{H}_4] - k_{-1} [\text{ZCH}_3] [\text{CH}_3\text{OH}] \approx 0 \\
 \frac{d[\text{ZH}\cdots\text{CH}_3\text{OCH}_3\cdots\text{C}_2\text{H}_4]}{dt} &= k_{12} [\text{ZH}\cdots\text{CH}_3\text{OCH}_3] [\text{C}_2\text{H}_4] - k_{-12} [\text{ZH}\cdots\text{CH}_3\text{OCH}_3\cdots\text{C}_2\text{H}_4] \\
 &\quad - k_2 [\text{ZH}\cdots\text{CH}_3\text{OCH}_3\cdots\text{C}_2\text{H}_4] \approx 0 \\
 \frac{d[\text{ZCH}_3\cdots\text{C}_2\text{H}_4]}{dt} &= k_{13} [\text{ZCH}_3] [\text{C}_2\text{H}_4] - k_{-13} [\text{ZCH}_3\cdots\text{C}_2\text{H}_4] - k_3 [\text{ZCH}_3\cdots\text{C}_2\text{H}_4] \approx 0
 \end{aligned}$$

Deze uitdrukkingen laten zich verder vereenvoudigen door op te merken dat de fysisorptiestappen (snelheidscoëfficiënten met een index groter dan tien) veel sneller zijn dan de

reactiestappen (snelheidscoëfficiënten met een index kleiner dan tien).

$$[\text{ZH}\cdots\text{CH}_3\text{OCH}_3] = K_{11} [\text{CH}_3\text{OCH}_3] [\text{ZH}] \quad (7.1)$$

$$[\text{ZCH}_3\cdots\text{C}_2\text{H}_4] = \frac{k_1}{k_3 + k_{-1} [\text{CH}_3\text{OH}] / K_{13} [\text{C}_2\text{H}_4]} K_{11} [\text{CH}_3\text{OCH}_3] [\text{ZH}] \quad (7.2)$$

$$[\text{ZCH}_3] = \frac{k_1}{k_3 + k_{-1} [\text{CH}_3\text{OH}] / K_{13} [\text{C}_2\text{H}_4]} \frac{K_{11} [\text{CH}_3\text{OCH}_3]}{K_{13} [\text{C}_2\text{H}_4]} [\text{ZH}] \quad (7.3)$$

$$[\text{ZH}\cdots\text{CH}_3\text{OCH}_3\cdots\text{C}_2\text{H}_4] = K_{11} K_{12} [\text{C}_2\text{H}_4] [\text{CH}_3\text{OCH}_3] [\text{ZH}] \quad (7.4)$$

$$(7.5)$$

Uit het behoud van actieve plaatsen volgt dan de concentratie aan vrije Brønstedzure sites. Wanneer we het totaal aantal beschikbare sites normaliseren op één volgt er:

$$1 = [\text{ZH}] + [\text{ZH}\cdots\text{CH}_3\text{OCH}_3] + [\text{ZCH}_3] + [\text{ZH}\cdots\text{CH}_3\text{OCH}_3\cdots\text{C}_2\text{H}_4] \quad (7.6)$$

$$\Rightarrow [\text{ZH}] = \frac{1}{1 + K_{11} [\text{CH}_3\text{OCH}_3] \left(1 + K_{12} [\text{C}_2\text{H}_4] + \frac{k_1}{k_3 K_{13} [\text{C}_2\text{H}_4] + k_{-1} [\text{CH}_3\text{OH}]} (1 + K_{13} [\text{C}_2\text{H}_4]) \right)} \quad (7.7)$$

De reactiesnelheden voor het geconcentreerde (g) en stapsgewijze (s) mechanisme worden dan respectievelijk (genormaliseerd per actieve site):

$$r_g = k_2 [\text{ZH}\cdots\text{CH}_3\text{OCH}_3\cdots\text{C}_2\text{H}_4] \quad (7.8)$$

$$r_s = k_3 [\text{ZCH}_3\cdots\text{C}_2\text{H}_4] \quad (7.9)$$

Na substitutie van de corresponderende formules volgt:

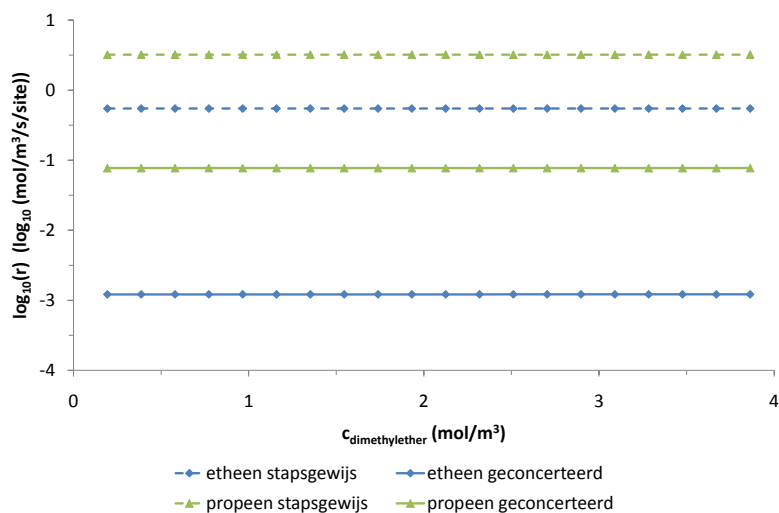
$$r_g = \frac{k_2 K_{11} K_{12} [\text{C}_2\text{H}_4] [\text{CH}_3\text{OCH}_3]}{1 + K_{11} [\text{CH}_3\text{OCH}_3] \left(1 + K_{12} [\text{C}_2\text{H}_4] + \frac{k_1}{k_3 K_{13} [\text{C}_2\text{H}_4] + k_{-1} [\text{CH}_3\text{OH}]} (1 + K_{13} [\text{C}_2\text{H}_4]) \right)} \quad (7.10)$$

$$r_s = \frac{\frac{k_1 k_3 K_{11} K_{13} [\text{C}_2\text{H}_4] [\text{CH}_3\text{OCH}_3]}{k_3 K_{13} [\text{C}_2\text{H}_4] + k_{-1} [\text{CH}_3\text{OH}]}}{1 + K_{11} [\text{CH}_3\text{OCH}_3] \left(1 + K_{12} [\text{C}_2\text{H}_4] + \frac{k_1}{k_3 K_{13} [\text{C}_2\text{H}_4] + k_{-1} [\text{CH}_3\text{OH}]} (1 + K_{13} [\text{C}_2\text{H}_4]) \right)} \quad (7.11)$$

7.3.2 Het mechanisme bij de methylering met dimethylether

Op basis van het dit model kan het verschil tussen het geconcentreerde en het stapsgewijze mechanisme bestudeerd worden, bij condities gelijkaardig aan [75]. Uit Figuur 7.8 blijkt dat beide mechanismen een nulde orde gedrag in dimethylether vertonen. Dit betekent dat alle sites bezet worden. In dit geval worden deze actieve sites quasi integraal bezet door methoxides. Dit blijkt ook uit de vergelijking tussen het stapsgewijze en het geconcentreerde mechanisme. Het stapsgewijze mechanisme in Figuur 7.8 gaat 2-3 grootteordes sneller dan

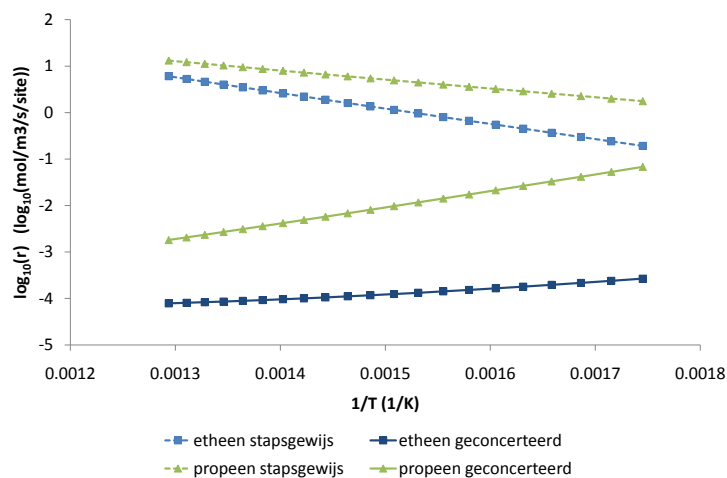
het geconcentreerde mechanisme. Als laatste blijkt in deze figuur dat het verschil tussen het geconcentreerde en stapsgewijze mechanisme verkleint naarmate het olefine dat gemethyleerd wordt een grotere ketenlengte heeft.



Figuur 7.8: 10-delig logaritme van de geconcentreerde methyleringssnelheid (volle lijnen) en stapsgewijze methyleringssnelheid (streepjes) als functie van de concentratie dimethylether. De partiële druk aan olefine is 2000 Pa, de partiële druk methanol is 1000 Pa en de temperatuur is 623K.

Bij het stapsgewijze mechanisme zijn er immers twee stappen die snelheidsbepalend kunnen zijn: de vorming van de methoxidegroepen en de methylering met methoxidegroepen. Aangezien de methyleringssnelheid toeneemt met toenemende ketenlengte van het olefine zal vanaf een bepaalde ketenlengte de productie van methoxidegroepen snelheidsbepalend worden. Er zal dan een kleinere fractie van de actieve sites ingenomen worden door methoxides en bijgevolg zal er een grotere fractie ingenomen worden door geadsorbeerd dimethylether dat dan op een geconcentreerde manier zal reageren. Bij de methylering van propene is de ketenlengte nog niet hoog genoeg (de methylering is nog steeds traag genoeg) dus het stapsgewijze mechanisme blijft dominant, hoewel het verschil kleiner wordt.

Het kinetisch model is slechts geldig voor beperkte methanolconcentraties in verhouding tot dimethylether omdat er anders een competitieve adsorptie tussen methanol en dimethylether optreedt. Bij deze lage methanolconcentraties vormde de reactie, die demethylether vormt, geen probleem voor het stapsgewijze mechanisme.



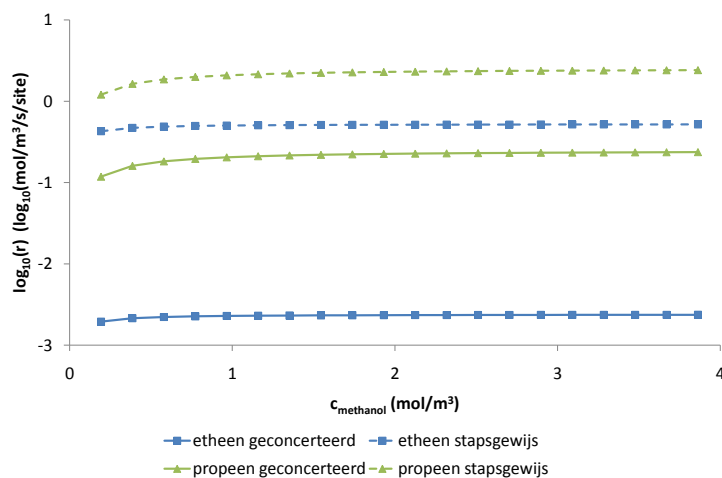
Figuur 7.9: 10-delig logaritme van de geconcentreerde methyleringssnelheid en stapsgewijze methyleringssnelheid als functie van de temperatuur. De partiële druk aan olefine is 2000 Pa, de partiële druk methanol is 1000 Pa en de partiële druk aan dimethylether is 5000 Pa.

Het laatste aspect is de temperatuursafhankelijkheid. Het belang van geconcentreerde methyleringsmechanismen neemt toe met afnemende temperatuur. In het onderzochte gebied is het stapsgewijze mechanisme echter dominant. De grotere temperatuursinvloed bij de methylering van etheen komt door de hogere energiebarrière.

7.3.3 Het mechanisme bij de methylering met methanol

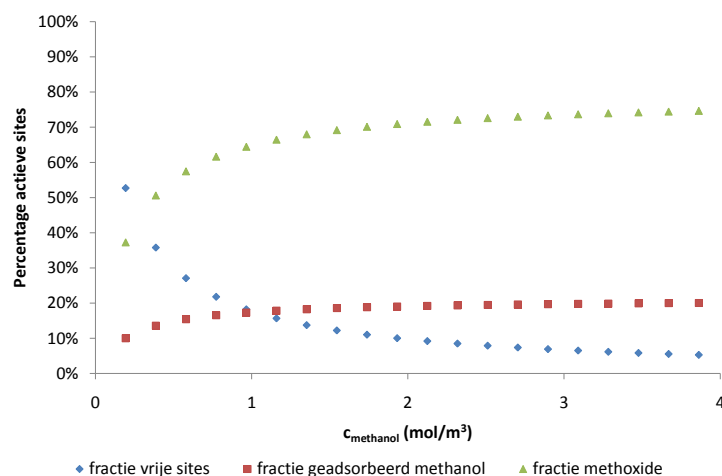
Het kinetisch model voor de methylering met methanol is volledig analoog aan dat voor dimethylether. In dit model neemt methanol de rol over van dimethylether en water de rol van methanol.

Analoog aan de resultaten bij dimethylether blijkt ook bij methanol het stapsgewijze mechanisme dominant te zijn, zie Figuur 7.10. Ook blijkt de directe kinetiek (van de geconcentreerde reactie) in verhouding minder traag te zijn voor de methylering van propeen. De onafhankelijkheid van de partiële druk aan methyleringsreagens (hier methanol) blijft ten slotte ook ongeveer behouden.



Figuur 7.10: 10-delig logaritme van de geconcentreerde methyleringssnelheid (volle lijn) en stapsgewijze methyleringssnelheid (streepjes) als functie van de methanolconcentratie. De partiële druk aan olefine is 2000 Pa, de partiële druk water is 1000 Pa en de temperatuur is 623K.

Bij lage concentraties methanol wijkt de reactiesnelheid echter af van de constante waarde. Experimenteel blijft de methyleringssnelheid van etheen met methanol als reagens bij 623K ongeveer constant tot een methanoldruk van 2000 Pa, [82]. Dit komt overeen met de theoretische resultaten in Figuur 7.10. Bij de methylering van propene observeerden Svelle et al. eenzelfde nulde orde gedrag vanaf een methanol partiële druk van 2000 Pa (dit is het tweede punt in Figuur 7.10). Theoretisch zit hier echter een kleine afwijking op, zie Figuur 7.10, hoewel de reactiekinetiek vanaf een methanoldruk van 2000 Pa inderdaad ongeveer nulde orde is. In hoeverre dezelfde afwijking experimenteel gezien wordt, is niet helemaal duidelijk in [83].

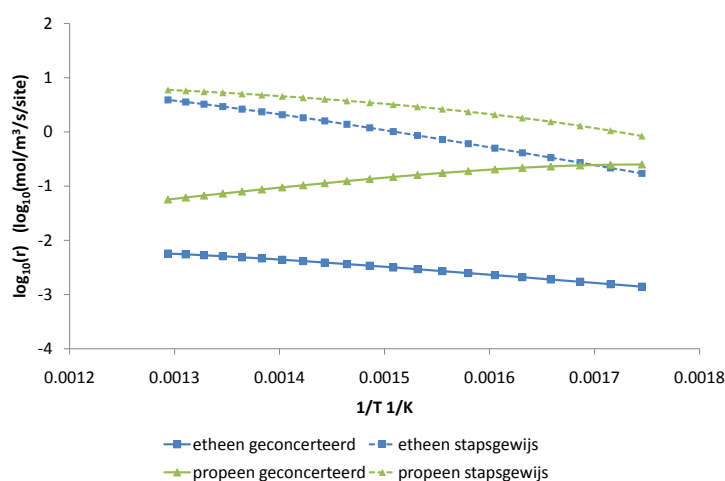


Figuur 7.11: Percentage van Brønstedzuren aanwezig als vrije Brønstedzuren site, geadsorbeerd methanol of methoxide gebaseerd op de pseudostationaire toestandshypothese met een partiële druk propene van 2000 Pa, partiële druk water van 1000 Pa en een temperatuur van 623K als functie van de methanolconcentratie.

Dat de reactiesnelheid voor de methylering van propaan afneemt vanaf een methanoldruk van ongeveer 2000 Pa, komt doordat het aantal actieve oppervlaktetiespecies afneemt. Een mogelijke verklaring voor de eventuele afwijking tussen theorie en experiment is dat de gemodelleerde methanoladsorptie niet de meest voordelige adsorptie is in het reëel zeoliet. De fractie aan actieve species staan in Figuur 7.11. Hierop is te zien hoe de fractie actieve sites daalt met afnemende methanoldruk.

Analoog aan de methylering met dimethylether bleek de invloed van de partiële druk water zeer beperkt te zijn. Ten slotte toont Figuur 7.12 de invloed van de temperatuur. Analoog aan de methylering met dimethylether blijkt bij toenemende temperatuur het geconcentreerde mechanisme aan belang te winnen, maar het stapsgewijze mechanisme blijft dominant. De apparente activeringsenergie van het dominante stapsgewijze mechanisme op basis van deze figuur bedraagt 62 kJ/mol voor de methylering van etheen en 45 kJ/mol voor de methylering van propaan. Dit is een onderschatting van de experimentele apparente activeringsenergie van 103 kJ/mol en 69 kJ/mol, hoewel het kwalitatief beeld van de Arrheniusplot in [82, 83] hetzelfde beeld geeft als Figuur 7.12. De verhouding van de snelheidscoëfficiënten voor de methylering van propaan over etheen bedraagt in eerder computationeel werk 23, experimenteel 17 en in dit werk met het dominante stapsgewijze mechanisme 4. De trend blijft dus behouden.

Het stapsgewijze mechanisme is dus op de hier gemodelleerde site voor al de beschouwde methyleringen dominant over het geconcentreerd mechanisme, ondanks dat dit laatste energetisch gunstiger is.

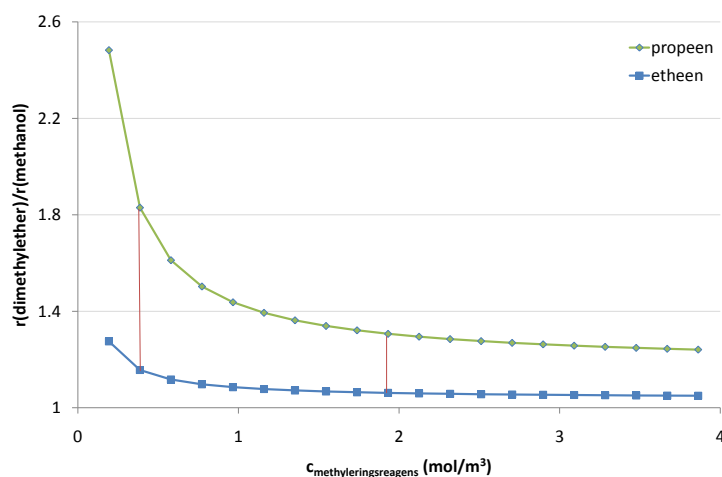


Figuur 7.12: 10-delig logaritme van de geconcentreerde en stapsgewijze methyleringssnelheid als functie van de temperatuur. De partiële druk aan olefine is 2000 Pa, de partiële druk water is 1000 Pa en de partiële druk aan methanol is 5000 Pa.

7.3.4 Vergelijking van methanol en dimethylether als reagentia

Experimenteel bleek dimethylether bij drukken van 2000-8000 Pa tijdens de methylering van propaan ongeveer tweemaal sneller te methyleren dan methanol [75]. Uit Figuur 7.13 blijkt

dat het hier voorgestelde model ook een verschil in methyleringssnelheid voorspelt tussen methanol en dimethylether voor de methylering van propene. De ratio tussen deze twee is in het experimentele gebied 1,4 - 1,8. Dit betekent dat om het verschil in reactiviteit tussen beide reagentia te verklaren er niet noodzakelijk een geconcentreerd mechanisme moet worden aangenomen, maar dat ook het hier voorgestelde mechanisme voldoet.



Figuur 7.13: Verhouding van de reactiesnelheid van de methylering van propene met dimethylether en methanol bij gelijke methanol- en dimethyletherconcentratie. De partiële druk aan propene is 2000 Pa, de partiële druk methanol/water is 1000 Pa en de temperatuur is 623K. Het experimenteel gebied in [75] is aangeduid met twee rode lijnen.

7.3.5 Conclusie

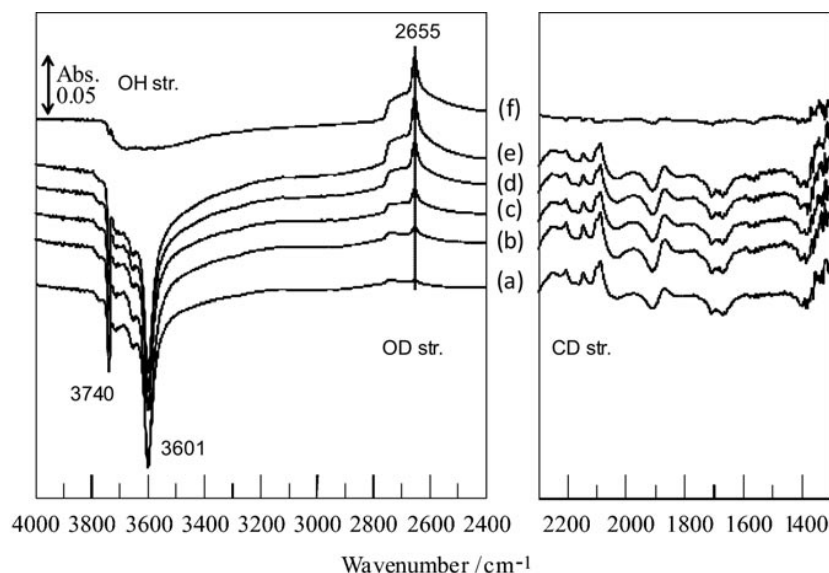
In deze paragraaf werd eerst een kinetisch model opgesteld waarin zowel het geconcentreerde als het stapsgewijze methyleringsmechanisme voorkomt. Op basis van de simulaties bleek het stapsgewijze mechanisme bij experimentele condities dominant, ondanks het minder gunstige energieprofiel. De experimentele trends werden relatief goed gereproduceerd, maar de kwantitatieve overeenkomst met het experiment zoals in [84] bleef niet behouden.

7.4 Reactie van primaire producten

7.4.1 Inleiding

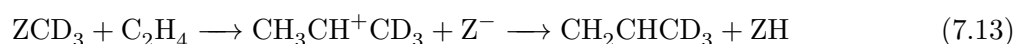
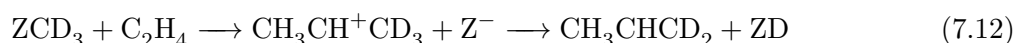
Na de methylering van etheen vormt er zich een hoekgeprotoneerd cyclopropan (zie Figuur 7.2). Experimenteel vindt men echter propen terug. Dit betekent dat het hoekgeprotoneerd cyclopropan nog een ringbreking moet ondergaan en deprotoneren.

Yamazaki et al. [81] voerden proeven uit waarbij ze eerst methoxygroepen synthetiseren. Daarna methyleerden ze etheen met deze methoxygroepen. Vervolgens herhaalden ze de proef, maar met gelabeld waterstof (deuterium) op de methoxygroepen. Na reactie met etheen bleek uit de IR-spectra (zie Figuur 7.14e) dat deuterium selectief terugkeert naar het zeoliet: de OD-stretch (2655cm^{-1}) is duidelijk zichtbaar, terwijl de OH-stretch (3601cm^{-1}) afwezig is.

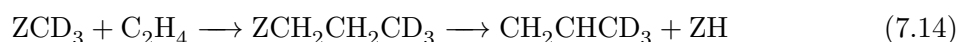


Figuur 7.14: Tijdsolutie van IR-spectra gedurende de reactie van methoxygroepen (OCD₃) met etheen op 523 K met H-ZSM-5: a) voor de start van etheenvoeding en b) na 5 min, c) 10 min, d) 15 min, en e) 20 min; f) Verschil van spectrum a) en e), uit Yamazaki et al. [81]

Uit deze proeven concludeerden ze dat de klassieke mechanismen met carbokationen niet kunnen optreden. Indien we aannemen dat het hoekgeprotoneerd cyclopropan dat in de berekeningen gevormd wordt gemakkelijk openvouwt, vormt zich een secundair carbeniumion. Dit carbeniumion kan dan op twee manieren deprotoneren (zie formules 7.12 en 7.13). Eventueel kan het carbeniumion eerst een roostergebonden alkoxide vormen en bij de desorptiestap deprotoneren. Indien deuterium volledig equivalent is aan waterstof zou het zeoliet na reactie met etheen evenveel protonen als deuteriumionen moeten bevatten.



Bij het modelleren van de methylering van etheen maakten Maihom et al. [76] gebruik van een primair propoxide (schematische voorstelling in formule 7.14). Hierbij stelden Yamazaki et al. dat het onmogelijk is om in één stap propreen te vormen en deuterium over te dragen aan het rooster.

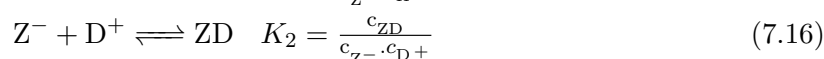
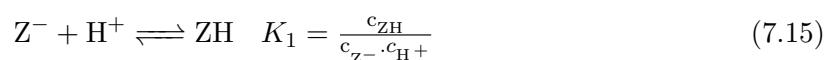


Op basis van deze overwegingen stelden Yamazaki et al. voor dat het carbokationmechanisme niet geldig is, maar dat de reactie via een carbeenmechanisme zou verlopen. Hierbij treedt gecoördineerd een koolstofinsertie in een C-H binding en een C-D dissociatie op. Van carbenen is echter geweten dat ze aanvallen op een dubbele binding, met vorming van cyclopropan. Dit betekent dat er eigenlijk ongeveer dezelfde producten zullen gevormd worden met het carbeen als met het carbokationmechanisme.

In dit gedeelte wordt eerst gekeken of de regeneratie van de actieve sites met deuterium niet te wijten is aan een evenwichtsinstelling tussen de gedeutereerde producten in plaats van een kinetisch effect. Vervolgens worden de vervolgreacties om hoekgeprotoneerd cyclopropan in propreen om te zetten toegelicht.

7.4.2 Proton/deuteriumaffiniteit van het zeoliet

Hoewel de elektronische configuratie van waterstof en deuterium dezelfde is, vertonen ze chemisch verschillende eigenschappen. Een eerste poging om de experimenten in [81] te verklaren is na te gaan of de protonaffiniteit en deuteriumaffiniteit van het zeoliet wel dezelfde is. Dit kan beschreven worden met de volgende evenwichten:



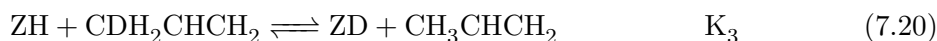
Aangezien deuterium een zwaarder atoom is dan waterstof, vertonen de bindingen met deuterium een kleinere nulpunsvibratie. De bindingssterkte neemt dus toe. Uit eigen berekeningen met ONIOM(B3LYP/6-31+g(d):HF/6-31+g(d))//ONIOM(B3LYP/6-31+g(d):MNDO) volgt dat de verhouding K_1/K_2 bij de experimentele temperatuur van 523 K [81] gelijk is aan 10. Dit betekent: wanneer een bron even gemakkelijk protonen of deuteriumionen vrijstelt, het zeoliet preferentieel deuteriumionen zal opnemen.

Het evenwicht van belang bij het bestuderen van deze isotopenexperimenten is een evenwicht tussen gedeutereerd propreen en het zeoliet. Wanneer een reactiemechanisme met een secundair carbeniumion (zie Formule 7.12) geldig is, is er immers proton- of deuteriumoverdracht tussen propreen en zeoliet.



De berekende evenwichtsconstante van deze reactie bij 523 K is 1,25. Thermodynamisch gezien bestaat er wel degelijk een voorkeur van deuterium voor het zeoliet in plaats van

propeen, maar dit verschil lijkt te klein om de experimenten te kunnen verklaren. Deze situatie verandert wanneer drie consecutieve evenwichten in rekening worden gebracht:



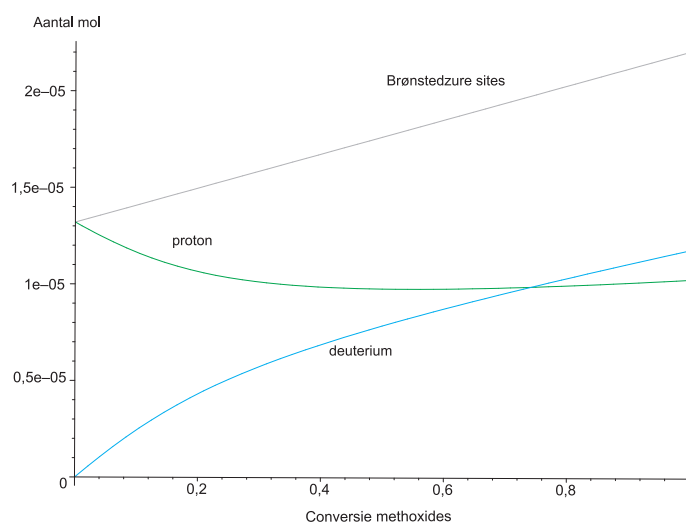
Voor de eenvoud wordt aangenomen dat de deuteriumaffiniteit van alle betrokken reagentia gelijk is. De evenwichtsconstanten zijn dan gelijk aan één, wat gezien de echte waarde van K_1 (1,25) een redelijke benadering is. Deze drie evenwichten kunnen gecombineerd worden met een behoud van actieve zeoliet sites, een behoud van propaan en een behoud van deuterium. Toegepast op [81] geeft dit:

$$0,6 \times 2,2 \times 10^{-5} + nx = n_{\text{ZH}} + n_{\text{ZD}} \quad (7.21)$$

$$nx = n_{\text{CD}_3\text{CHCH}_2} + n_{\text{CD}_2\text{HCHCH}_2} + n_{\text{CDH}_2\text{CHCH}_2} + n_{\text{CH}_3\text{CHCH}_2} \quad (7.22)$$

$$3 nx = 3 n_{\text{CD}_3\text{CHCH}_2} + 2 n_{\text{CD}_2\text{HCHCH}_2} + n_{\text{CDH}_2\text{CHCH}_2} + n_{\text{ZD}} \quad (7.23)$$

In deze formules staat n voor het aantal mol en nx voor het aantal mol omgezette methoxydegroepen. Het oplossen van Formules 7.18-7.23 geeft Figuur 7.15.



Figuur 7.15: Evolutie van de distributie van deuterium in H-ZSM-5 bij volledig evenwicht zonder deuteriumaffiniteitsverschillen als functie van de conversie van methoxydegroepen in [81].

Deze figuur toont dat de regeneratie van de actieve sites hoofdzakelijk gebeurt met deuterium. Bij een perfect evenwicht neemt het aantal geprotoneerde sites zelf af met toenemende conversie. In werkelijkheid is er niet noodzakelijk een volledig evenwicht en de aanname dat de evenwichtsconstanten gelijk zijn aan één geeft ook een afwijking. Deze eenvoudige redenering toont echter wel dat de observatie dat selectief deuterium terugkeert naar het zeoliet in [81] niet noodzakelijk een kinetisch effect is, maar dat het ook thermodynamisch bepaald kan zijn.

7.4.3 Vervolgreacties

Als primair product bij de methylering van etheen wordt geprotoneerd cyclopropaan gevormd. Dit kan twee types vervolgreacties ondergaan: een deprotonering (zie Figuur 7.16) of een ringopening (zie Figuur 7.17).

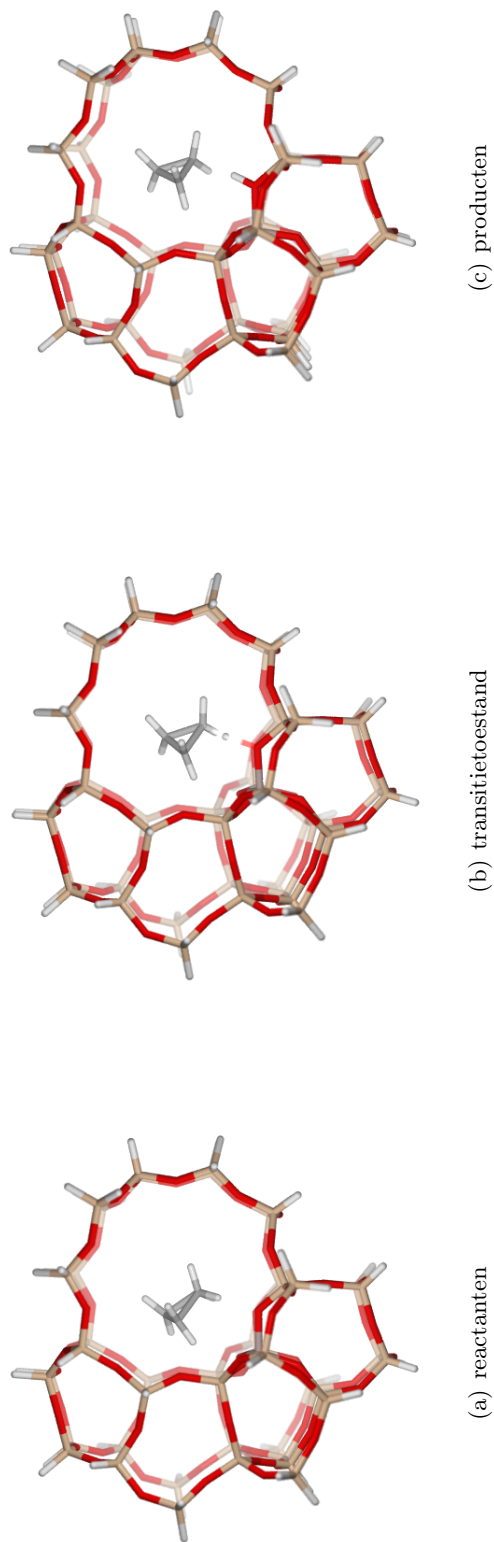
Voor de deprotonering was het mogelijk een transitietoestand te optimaliseren, zie Figuur 7.16. Wanneer echter energieverfijningen, dispersiecorrecties en nulpuntscorrecties werden toegepast, werd de activeringsenergie negatief. Dit betekent ofwel dat op het niveau van de energieverfijning de transitietoestand een andere geometrie heeft, of dat er geen transitietoestand bestaat en de deprotonering een niet geactiveerd proces is. Door de zeer lage (of geen) energiebarrière van de deprotonering en door de snelle terugwaartse reactie, kan de deprotonering aanzien worden als een snelle evenwichtsreactie. Aangezien er een evenwicht is tussen geprotoneerd cyclopropaan en cyclopropaan en de rotatie van cyclopropaan waarschijnlijk niet hoog geactiveerd is, kan het deuterium in de experimenten van Yamazaki et al. op elke plaats van het cyclopropaan zitten.

In de geprotoneerde vorm kan cyclopropaan gemakkelijk een ringopeningsreactie ondergaan, zie Figuur 7.17. Ondanks dat hoekgeprotoneerde cyclopropaan asymmetrisch is (zie reactanten Figuur 7.17), is de ringopeningreactie van de langste C-C binding (ringopening 1, zoals in Figuur 7.17) ongeveer equivalent aan de opening van de kortste C-C binding (ringopening 2). Uit Tabel 7.6 volgt dat deze ringopeningsreacties snel zijn.

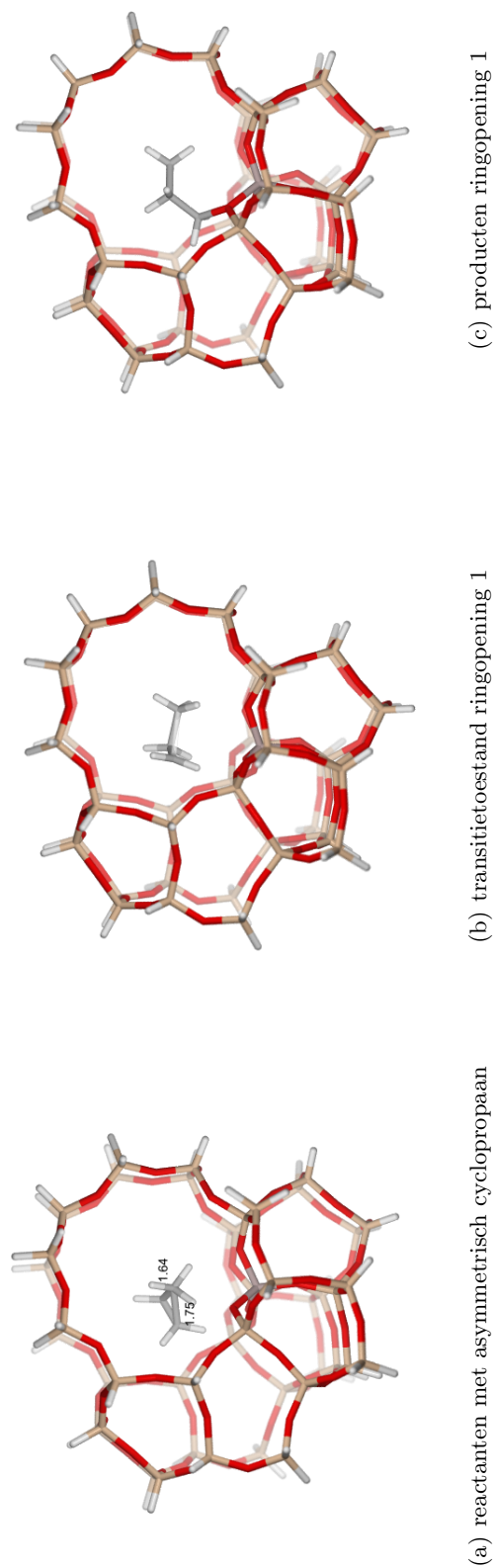
Tabel 7.6: Deprotonering en ringopening van hoekgeprotoneerd cyclopropaan in H-ZSM-5, berekend met ONIOM(B3LYP/6-31+g(d):HF/6-31+g(d))+D // ONIOM(B3LYP/6-31+g(d):mndo). De kinetische coëfficiënten zijn gefit tussen 573 K en 673 K.

	ΔE_{int}^\ddagger		unimoleculair, voorwaarts			unimoleculair, terugwaarts		
	ΔE_{int}^\ddagger kJ/mol	$\Delta E_{r,int}$ kJ/mol	A 1/s	E_a kJ/mol	$k(623K)$ 1/s	A 1/s	E_a kJ/mol	$k(623K)$ 1/s
deprotonering	4,2	-31,3	1,24E+12	-2,56	2,03E+12	4,62E+11	24,87	3,80E+09
ringopening 1	27,6	-96,9	1,90E+13	28,51	7,72E+10	6,21E+14	117,65	8,39E+04
ringopening 2	24,0	-129,5	5,19E+12	22,81	6,33E+10	3,91E+14	140,82	6,10E+02

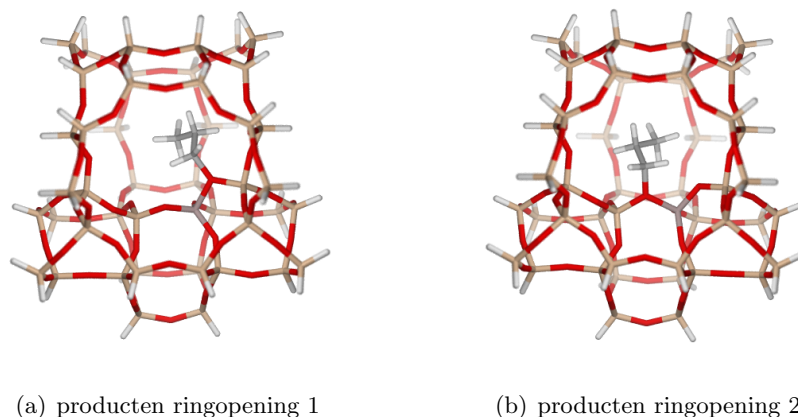
De ringsluitingsreactie is, zoals verwacht, veel trager. Tabel 7.6 toont dat de kinetiek voor deze ringsluitingsreactie echter niet identiek is voor beide ringsluitingen, zoals bij de ringopeningen. De verklaring hiervoor is dat het product van ringopening 1 verschillend is van het product van ringopening 2, zie Figuur 7.18. Bij de eerste ringopening wordt het primair propoxide gevormd op O8, bij de tweede ringopening op het O-atoom centraal in de intersectie.



Figuur 7.16: De (de)protonering van cyclopropan in H-ZSM-5.



Figuur 7.17: De ringopening van geprotonerd cyclopropan in H-ZSM-5, aangeduide afstanden in 0,1 nm.



Figuur 7.18: De producten van de ringopening van geprotoneerd cyclopropan in H-ZSM-5.

Het gevormde primair propoxide kan drie reacties ondergaan: de hooggeactiveerde ringsluitingsreactie, een desorptie en een shift naar een secundair propoxide. De ringsluitingsreactie werd hierboven al besproken. De desorptie van dit primair methoxide is met dezelfde methodologie gemodelleerd in een recente studie van Vandichel et al. [43]. De laatste reactie is een shift naar een secundair propoxide. Bij deze reactie treedt er simultaan een protonshift en een verschuiving van de C-O binding, zoals getoond in Figuur 7.19.

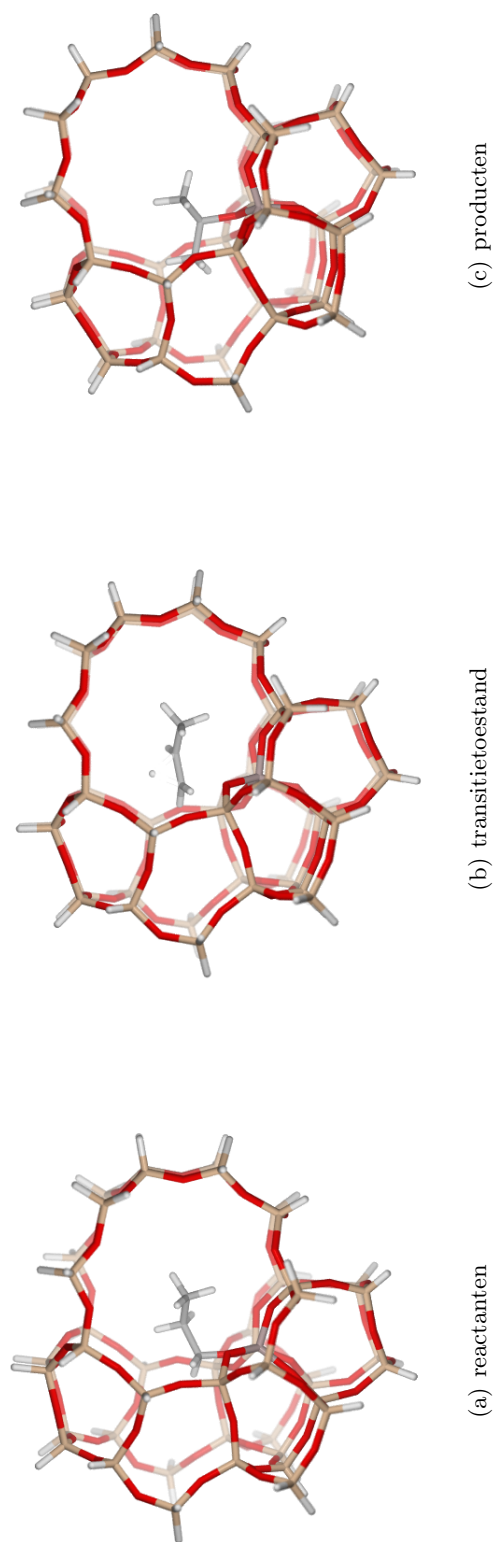
Ten slotte werd berekend of er een kinetisch isotoop effect is wanneer de desorptie van een secundair propoxide gepaard gaat met een protonoverdracht of deuteriumoverdracht. De initiële structuren voor deze desorptiereacties zijn afkomstig van [43]. Deze desorptiereactie staat voorgesteld in Figuur 7.20.

Uit Tabel 7.7 blijkt dat de rechtstreekse desorptie van n-propoxide (het primair propoxide) [43] een trage reactie is. Indien dit de enige mogelijkheid van desorptie van propeen zou zijn, zou het een snelheidsbepalende stap kunnen zijn, want ze is ongeveer even traag als bijvoorbeeld de methoxidevorming.

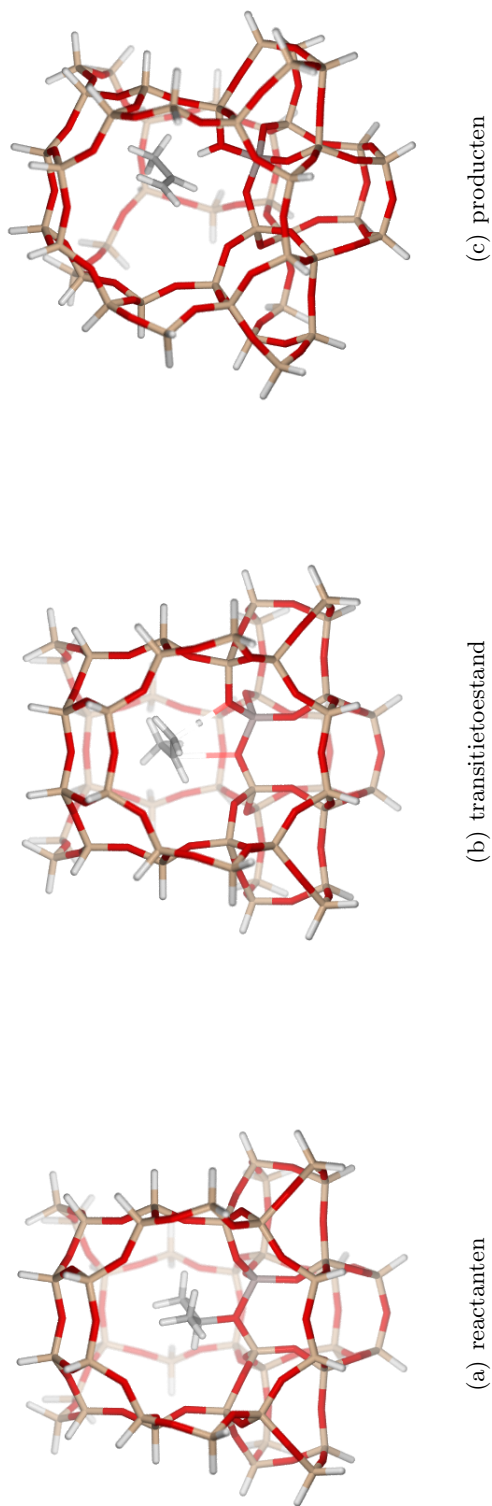
Het is echter mogelijk om het n-propoxide een shift naar isopropoxide (secundair propoxide) te laten ondergaan. Deze reactie blijkt uit Tabel 7.7 drie grootteordes sneller te zijn dan een rechtstreekse desorptie. De desorptie van het isopropoxide gaat na deze reactiestap met ongeveer dezelfde snelheidsconstante door.

Na de methylering is er dus geen enkele trage reactiestap meer wanneer het gevormde hoekgeprotoneerd cyclopropan eerst een ringopening ondergaat met vorming van n-propoxide, vervolgens een verschuiving naar i-propoxide en ten slotte een desorptiestap.

Indien met gedeutereerde reactanten wordt gewerkt, blijkt uit Tabel 7.7 dat er een kinetisch isotoop effect ontstaat bij de desorptiestap van i-propoxide. De overdracht van deuterium naar het zeoliet verloopt, zoals verwacht, trager dan de overdracht van het proton.



Figuur 7.19: Verschuiving van primair naar secundair propoxide in H-ZSM-5.



Figuur 7.20: De desorptie van secundair propoxide in H-ZSM-5.

Tabel 7.7: Transitie van primair naar secundair propoxide in H-ZSM-5, kinetisch isotooop effect (KIE) op desorptie van secundair propoxide, desorptie van secundair propoxide, berekend met ONIOM(B3LYP/6-31+g(d):HF/6-31+g(d))+D // ONIOM(B3LYP/6-31+g(d):mndo). De kinetische coëfficiënten zijn gefit tussen 573 K en 673 K.

	ΔE_{int}^\ddagger kJ/mol	$\Delta E_{r,int}$ kJ/mol	unimoleculair, voorwaarts			unimoleculair, terugwaarts		
			A 1/s	Ea kJ/mol	k(623K) 1/s	A 1/s	Ea kJ/mol	k(623K) 1/s
H-shift $ZCH_2CH_2CH_3 \rightarrow ZCH_3CHCH_3$	135,8	-32,2	6,72E+14	115,57	1,37E+05	2,80E+15	143,74	2,48E+03
KIE op desorptie $ZCD_3CHCH_3 \rightarrow ZD + CD_2CHCH_3$	129,7	107,9	4,01E+15	119,78	3,63E+05	1,16E+12	13,83	7,99E+10
$ZCD_3CHCH_3 \rightarrow ZH + CH_2CHCD_3$	129,8	108,2	3,26E+15	116,59	5,46E+05	1,21E+12	10,92	1,47E+11
Desorptie [43] $ZCH_2CH_2CH_3 \rightarrow ZH + CH_2CHCH_3^*$	151,3	86,9	5,69E+13	137,8	1,57E+02	1,97E+11	55,5	4,35E+06
$ZCH_3CHCH_3 \rightarrow ZH + CH_2CHCH_3^*$	130,0	107,9	3,98E+15	116,6	6,59E+05	1,24E+12	11,3	1,40E+11

* Deze waarden komen uit het werk van Vandichel et al. [43], waar A en Ea zijn gefit tussen 623K en 723K

7.5 Belang van dimeervorming

In vroeger werk bleek methoxidevorming te versnellen wanneer deze geassisteerd wordt door een tweede methanolmolecule [96, 151] of een watermolecule [100]. Deze berekeningen werden echter uitgevoerd op kleine clusters en de vraag is of dit resultaat blijft gelden wanneer een groter deel van het zeoliet in rekening wordt gebracht.

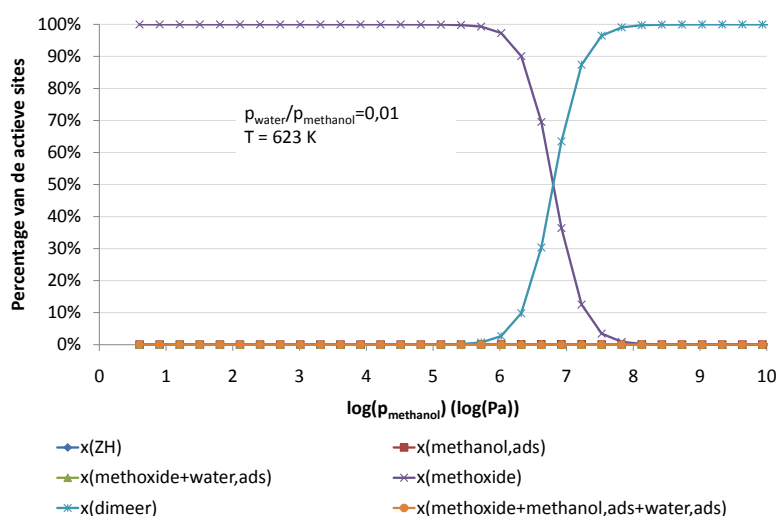
7.5.1 Statische berekeningen

Tabel 7.8: Kinetische data van de geassisteerde methoxidevorming, berekend met ONIOM(B3LYP/6-31+g(d):HF/6-31+g(d))+D en gefit tussen 573K en 673K.

	ΔE^\ddagger kJ/mol	ΔEr kJ/mol	unimoleculair, voorwaarts			unimoleculair, terugwaarts			$K(623K)$ -
			A 1/s	Ea kJ/mol	$k(623K)$ 1/s	A 1/s	Ea kJ/mol	$k(623K)$ 1/s	
CH ₃ OH	120,6	24,8	1,81E+10	110,1	1,07E+01	2,10E+09	81,8	2,93E+02	3,63E-02
2 CH ₃ OH	147,4	81,4	5,15E+13	153,91	6,42E+00	1,73E+12	63,3	8,49E+06	7,56E-07

Tabel 7.8 toont aan dat dit niet het geval is. De geassisteerde reactie heeft een hogere barrière dan de niet-geassisteerde reactie. Dit valt te verklaren door naar de reactanten, het dimeer, in Figuur 7.22(b) te kijken. In tegenstelling tot kleine clusters vormt het reactant een dimeer, waarbij één van de methanolmoleculen voorkomt als methoxoniumion. Dit zwitterionisch complex is stabielere dan het gefysisorbeerd methanol.

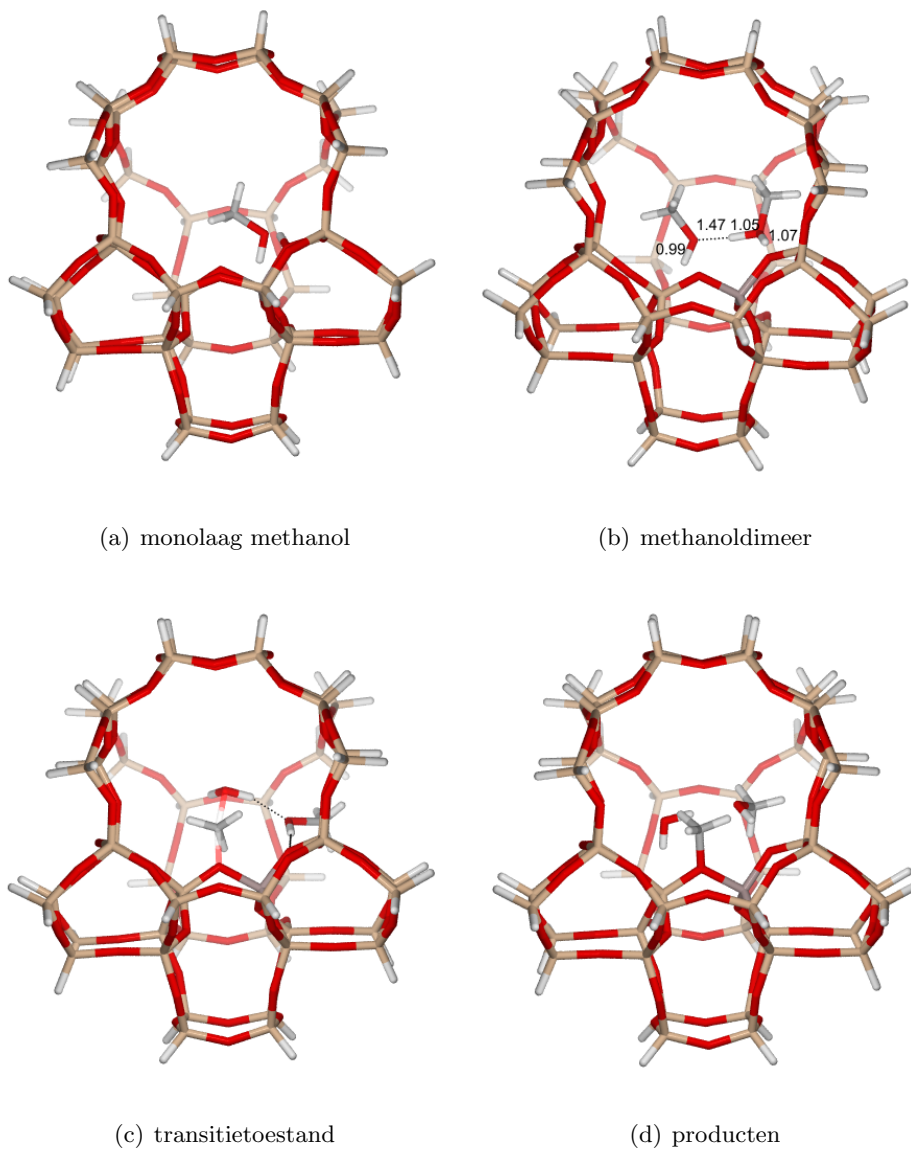
De mogelijke vorming van dimeren betekent dat de evenwichten uit Hoofdstuk 7.1 herbekeken moeten worden, zie Bijlage B voor een volledige uitwerking van het kinetisch model.



Figuur 7.21: Verschillende mogelijkheden voor methanoladsorptie bij stijgende druk

Uit Figuur 7.21 blijkt dat er slechts twee species zijn die bij een temperatuur van 623 K kunnen voorkomen: dimeren en methoxides. Een end-on geadsorbeerd methanol blijkt zelfs helemaal

niet voor te komen onder deze condities. Dit illustreert het grote belang van dimeervorming.



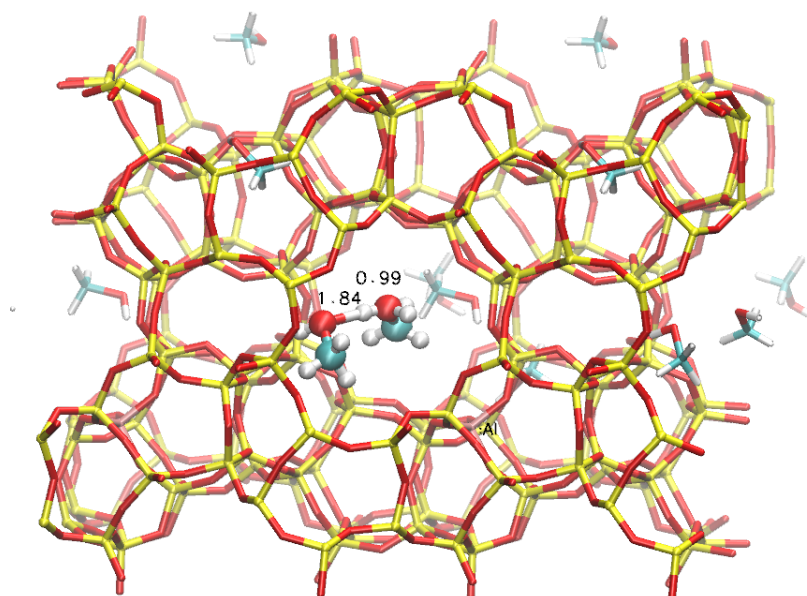
Figuur 7.22: De verschillende reactiestappen bij geassisteerde methoxidevorming: monolaagsorptie van methanol 7.22(a), dimeervorming met karakteristieke OH-afstanden (in 0,1 nm) 7.22(b), transitietoestand 7.22(c) en de producten 7.22(d)

7.5.2 Moleculaire dynamica

Om te controleren in hoeverre de gevormde dimeren stabiele species zijn, werd een dynamische simulatie van 7,6 ps met PBE-D van een éénheidscel van H-ZSM-5 ($2,00 \text{ nm} \times 1,97 \text{ nm} \times 1,31 \text{ nm}$) met Al op de T12 positie en 8 methanolmoleculen bij 600K uitgevoerd. Een karakteriserende tijdsframe van deze simulatie staat in Figuur 7.23.

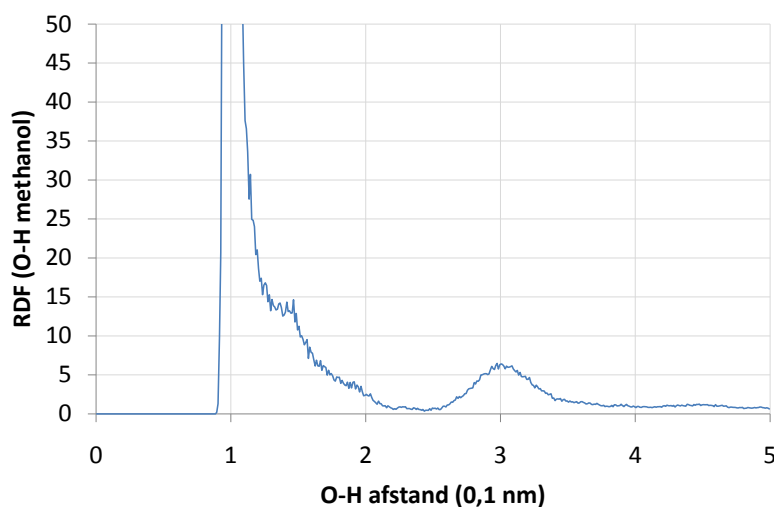
In deze figuur is duidelijk te zien hoe een methanoldimeer, bestaande uit methoxonium en een assisterende methanolmolecule (via een H-brug), in de buurt van het Al-defect aanwezig is.

Het proton wordt dus net als bij de statische berekeningen, wat een substantieel verschillende methodologie is, inderdaad opgenomen door een methanolmolecule en keert niet terug naar het zeoliet. Dit komt overeen met eerdere dynamische studies over de adsorptie van meerdere methanolmoleculen [92–94].



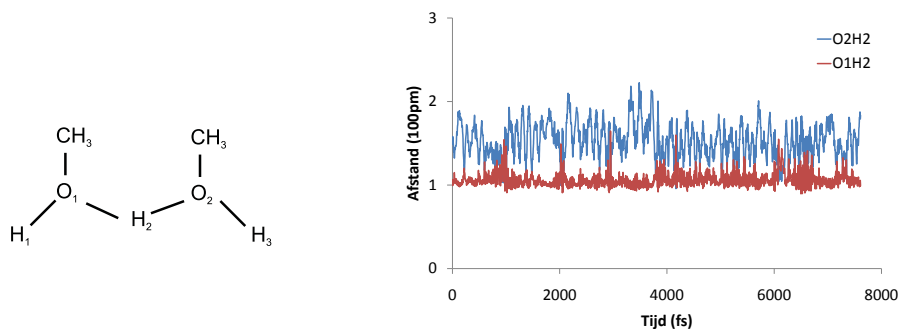
Figuur 7.23: Snapshot van een dynamische simulatie van 8 methanolmoleculen per éénheidscel in een in de z-richting verdubbelde éénheidscel van H-ZSM-5.

De vorming van het dimeer blijkt ook uit de radiale distributiefunctie van het zuurstof en waterstof van methanol in Figuur 7.24. De eerste piek in deze figuur is toe te schrijven aan covalent gebonden OH. Deze piek vertoont echter een schouder bij ongeveer 150 pm, te wijten aan de sterke waterstofbrug tussen het methoxonium en de assisterende methanolmolecule. Bij 300 pm ten slotte is er nog een derde piek door normale waterstofbruggen.



Figuur 7.24: Radiale distributiefunctie van de afstand tussen de zuurstof en de waterstof van de hydroxylgroep in methanol.

Het gevormde methoxydimeer blijft stabiel gedurende deze 7,5 ps. Er is enkel een zekere mate van protonuitwisseling met de assisterende methanolmolecule. De resultaten van de dynamische simulatie zijn dus een indicatie dat het methoxoniumion kan bestaan en dat het proton mobiel is tussen de twee methanolmoleculen.



Figuur 7.25: Tijdsevolutie van de OH-afstand van de methoxyl (O1H2) en de assisterende methanolmolecule (O2H2) in het dimeer.

Rekening houdend met de mogelijkheid van dimeervorming blijkt dat het geconcerteerde methyleringsmechanisme moet worden opgebouwd, vertrekkende van geprotoneerde dimeren in plaats van end-on geadsorbeerd methanol. De dimeren bestaande uit methoxoniumion en een assisterende methanolmolecule blijken immers stabiel te zijn. De methoxidevorming uitgaande van dit dimeer bleek trager te verlopen dan vanuit gefysisorbeerd methanol.

De dimeervorming zal vermoedelijk ook belangrijk zijn in andere zeolieten. Uit verder onderzoek zal moeten blijken hoe reactief deze species zijn en in welke zeolieten ze effectief optreden.

7.6 Conclusies

De methoxidevorming is lager geactiveerd dan verwacht op basis van eerdere resultaten op kleine clusters. De uiteindelijke geometrie van de methoxidevormende reacties kwam overeen met het werk van Maihom et al. [76] in H-ZSM-5. Qua energiebarrière bleek de methoxidevorming in H-ZSM-5 (121 kJ/mol) tussen de energiebarrière voor de methoxidevorming in de 8-ring (105 kJ/mol) en in 12-ring (150 kJ/mol) kanalen in H-MOR te liggen [152]. Er is dus een goede overeenkomst met vroeger modelleringswerk.

De gevormde methoxidespecies zijn veelvoorkomende oppervlaktespecies. De neiging om methoxidegroepen te vormen, neemt toe met toenemende temperatuur, afnemende methanoldruk en lage concentraties aan water. In de methyleringsexperimenten van Svelle et al. [75, 82, 83] trad er waarschijnlijk methoxidevorming op.

De berekende data tonen aan dat methyleringen met verschillende methylbronnen (methoxide, methanol en dimethylether) een zeer gelijkaardige intrinsieke kinetiek vertonen. De bimoleculaire methyleringssnelheid hangt wel af van de methylbron. Door de dispersiecorrecties is de methylering met dimethylether sneller dan de methylering met methoxide. Uit een vergelijking van de berekende methyleringssnelheid van de methylering van etheen met methoxides met experimentele data [81], volgt dat de theoretische berekeningen net geen kinetische accurateid te halen.

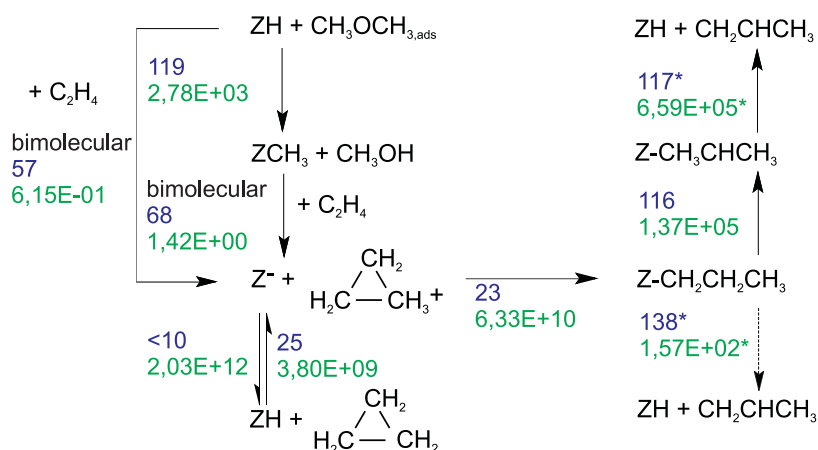
Een kinetisch model dat zowel rekening houdt met het geconcentreerde als stapsgewijze methyleringsmechanisme werd opgesteld en hieruit bleek dat de methylering van etheen zowel als propeen met methanol of dimethylether op de beschouwde O8-site hoofdzakelijk verloopt via een stapsgewijs methyleringsmechanisme, in tegenstelling tot de verwachting op basis van energieën (zie Figuur 7.26).

De methylering van etheen en propeen blijkt net als in experimenten onafhankelijk te zijn van de partiële druk methyleringsreagens. Ook het verschil in methyleringssnelheid tussen methanol en dimethylether bij de methylering van propeen in [75] is volledig te verklaren met het stapsgewijze mechanisme. Bij de methylering van propeen is immers zowel de vorming van methoxides als de methylering zelf snelheidsbepalend. Ten slotte bleek het model ook de correcte trend te voorspellen voor de methylering van propeen in vergelijking met de methylering van etheen.

Het stapsgewijze mechanisme voorspelde de experimentele trends en was dominant over het geconcentreerde mechanisme. Bij langere alkeenketenlengtes kan de geconcentreerde methylering echter terug in competitie treden en dus moeten beide mechanismes altijd beschouwd worden. Bij het kinetisch model moet gecontroleerd worden of er geen verdere reactiestappen - zoals desorptiereacties - zijn die eventueel snelheidsbepalend zijn.

De vervolgreacties voor de methylering van etheen bleken inderdaad snel te zijn. Als eerste is er een evenwicht tussen hoekgeprotoneerd cyclopropan en cyclopropan. Het hoekgeprotoneerde cyclopropan ondergaat echter snel een ringopeningsreactie met vorming van

n-propoxide. Dit primair propoxide evolueert eerst naar het secundaire isopropoxide om vervolgens te desorberen in plaats van een rechtstreekse desorptie (Figuur 7.26).



Figuur 7.26: Reactienetwerk voor de methylering van etheen met dimethylether, activeringsenergie (kJ/mol) in het blauw, unimoleculaire (1/s) en bimoleculaire (specifiek aangeduid op de figuur, in $m^3/mol\ s$) snelheidscoëfficiënten bij 623K in het groen,* uit het werk van Vandichel et al. [43].

Beschikbare methyleringsexperimenten met deuterium van Yamazaki et al. kunnen verklaard worden aan de hand van een evenwicht tussen geprotoneerde en gedeutereerde species. Ten slotte bleek er een kinetisch isotopen effect te bestaan voor de desorptie van isopropoxide.

De geassisteerde methoxidevorming geeft aanleiding tot de vorming van methanoldimeren met een zwitterionisch karakter. Deze dimeren zijn stabielere dan gefysisorbeerd methanol. In welke zeolieten deze dimeren precies voorkomen en wat hun rol is in methyleringsreacties is nog onduidelijk en nodigt uit tot verder onderzoek.

Hoofdstuk 8

Conclusies en toekomstperspectieven

Het Methanol To Olefins (MTO) proces is een aantrekkelijk alternatief voor de huidige petroleumgebaseerde productie van etheen en propaan. Gebruik makend van een zure katalysator wordt methanol voornamelijk omgezet in olefines. Dit proces kent drie grote troeven. Ten eerste laat het toe alternatieve koolstofhoudende bronnen te gebruiken en biedt het dus een antwoord op de eindigheid van fossiele brandstoffen. Als tweede voordeel biedt de zuurgekatalyseerde methanolconversie flexibiliteit naar de selectiviteit tussen etheen en propaan en kan het dus inspelen op wisselende marktcondities. Ten derde haalt dit proces hoge opbrengsten.

Het MTO-reactiemechanisme biedt nog altijd vele uitdagingen. Algemeen wordt een hydrocarbonpoolmechanisme aangenomen, waarbij organische componenten aanwezig in de katalysatorkooien en/of -kanalen de reacties cokatalyseren. Binnen dit type mechanisme werden er katalytische cycli voorgesteld, gebaseerd op polygemethyleerde benzenen (en bij uitbreiding polyaromaten) en op alkenen. Methyleringsstappen blijken in elk mechanisme snelheidsbepalend te zijn. De methyleringsreacties zijn ook van groot belang voor de opbouw en activiteit van de *hydrocarbon pool*. De methylering aan olefines kan volgens de literatuur via twee verschillende mechanismes verlopen: het geconcentreerde mechanisme en het stapsgewijze mechanisme. Bij het geconcentreerde mechanisme is de methyleringsreactie een éénstapsreactie waarbij simultaan de methanolmolecule wordt geprotoneerd, de C-O binding gebroken en een C-C binding gevormd. Bij het stapsgewijze mechanisme dissocieert methanol eerst tot methoxide en water. Het methoxide voert dan in een volgende stap de methyleringsreactie uit. In de meeste studies wordt geopteerd voor het geconcentreerde mechanisme aangezien dit op basis van energieprofielen dominant is en het in staat is om experimentele resultaten m.b.t. methyleringsreacties te verklaren.

De typische katalysatoren voor MTO zijn H-SAPO-34 en H-ZSM-5. Er wordt echter continu gezocht naar andere en betere materialen. Om rationeel een katalysator te ontwikkelen, moeten eerst de mogelijke invloeden van de katalysator op de reactie gekend zijn. Daarom werden in dit werk eerst methyleringsreacties aan etheen en propaan in onder andere H-SAPO-34 en het isostructurele H-SSZ-13 gemodelleerd. Door deze twee laatste katalysatoren

te bestuderen, kon de invloed van de compositie van de katalysator onderzocht worden. De invloed van topologische effecten werd bestudeerd door het vergelijken van drie zeolietmaterialen, nl. H-SSZ-13 (CHA), H-ZSM-58 (DDR) en H-ZSM-22 (TON). De eerst twee zijn kooigestructureerd, met 8-ringvensters, die bij de DDR-topologie sterker elliptisch zijn, en de TON-topologie die tunnelgestructureerd is met 10-ringen. Recent gaf H-ZSM-58 goede resultaten voor de MTO-conversie en de H-ZSM-22 katalysator is uitermate geschikt om methyleringsreacties experimenteel te bestuderen. De verschillende zeolieten in dit werk werden gemodelleerd d.m.v. grote eindige clusters die beschreven worden met de ONIOM-methode.

Om een rationele modelkeuze te maken, werd voor de verschillende topologieën de deprotoneringsenergie van de mogelijke actieve sites uitgerekend. Uit deze berekeningen volgt dat er een verband is tussen de deprotoneringsenergie en de Si-OH-Al-hoek. Naarmate de hoek scherper wordt, neemt het p-karakter van de OH-binding toe, wat tot een zwakkere OH-binding en een hogere zuursterkte leidt. Een correlatie tussen de Al-OH afstand en de zuursterkte werd niet gevonden. De zuursterkte van de bestudeerde zeolieten neemt als volgt toe: H-SAPO-34 < H-SSZ-13 < H-ZSM-58 < H-ZSM-22. In alle zeolietmodellen werd de meest zure site gebruikt.

Deze clusters werden vervolgens aangewend om de geconcentreerde methyleringsreacties aan etheen en propeen in de verschillende materialen te beschrijven. Intrinsieke en apparente kinetische data werden berekend. De methylering van etheen is steeds trager dan van propeen. De methyleringsreacties in H-SSZ-13 verlopen door de verschillende compositie sneller dan in H-SAPO-34, wat een minder zuur materiaal is. De methyleringssnelheid in H-SSZ-13, H-ZSM-58 en H-ZSM-22 hangt af van de geometrische omringing van de transitietoestand en van de reactanten. De invloed van een katalysator op een geconcentreerde methyleringsreactie laat zich verder verklaren door de vier bijdragen te analyseren: de deprotoneringsenergie van het zeoliet, de adsorptie van methanol, de coadsorptie van het olefine en de stabilisatie van de transitietoestand en kan dus onmogelijk aan de hand van één enkele parameter beschreven worden. Binnen de beschouwde reeks zeolieten neemt de activeringsenergie toe volgens: H-ZSM-22 < H-SSZ-13 < H-ZSM-58 < H-SAPO-34. Door een zwak compensatie-effect vlakten verschillen in kinetische coëfficiënten tussen zeolieten echter af.

Hoewel in recente literatuur meestal uitgegaan wordt van het geconcentreerde mechanisme, was het niet duidelijk in hoeverre dit echt het dominante mechanisme is. Om hier een antwoord op te bieden, werden in dit thesiswerk zowel de geconcentreerde als de stapsgewijze methylering van etheen en propeen met methanol of dimethylether in H-ZSM-5 gemodelleerd. Er werd geopteerd voor H-ZSM-5 omdat hier veel referentiedata over beschikbaar is. De chemische kinetiek van het stapsgewijze mechanisme werd in detail berekend en vervolgens werd eveneens een kinetisch model voorgesteld. Hieruit blijkt dat het stapsgewijze mechanisme zeker competitief is en bij experimentele procescondities zelfs dominant is op het geconcentreerde mechanisme. Het opgebouwde model is ook in staat om de drie belangrijke trends in methyleringsexperimenten te verklaren:

- de reactiesnelheid is onafhankelijk van de partiële druk van het methyleringsagens
- de methylering aan propeen is sneller dan de methylering aan etheen

- de methylering van propeen met dimethylether is sneller dan met methanol

Het model is dus in overeenstemming met de experimenten, maar geeft, in tegenstelling tot de gangbare veronderstelling, aan dat het stapsgewijs mechanisme dominant is.

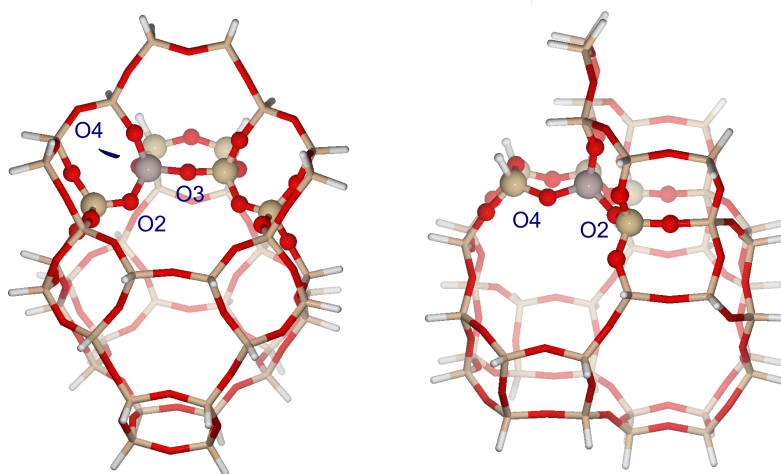
De mogelijke vervolgreacties na de methylering van etheen (deprotonering, ringopening en desorptie) werden nader onderzocht om te controleren of er verder in het reactiepad geen snelheidsbepalende stappen zitten. Deze vervolgreacties zijn alle sneller dan de methyleringsstap, op voorwaarde dat n-propoxide via een H-shift eerst een omlegging tot isopropoxide ondergaat en vervolgens desorbeert.

Tot slot bleek bij de modellering van de geassisteerde methoxidevorming een methanoldimeer te bestaan als reactant. Dit dimeer bestaat uit een methoxoniumion en een assisterende methanolmolecule. Een dynamische simulatie toonde aan dat dit dimeer stabiel kan voorkomen. De exacte rol van het dimeer opent een nieuw onderzoeksdomein. Uit het optreden van een methanoldimeer blijkt immers dat reacties in zeolieten een sterke invloed kunnen ondervinden van de overige aanwezige moleculen. Dit nodigt dus uit tot verder onderzoek waarbij de complexiteit van niet alleen het gebruikte katalysatormodel, maar i.h.b. van de onderzochte chemische reacties moet opgevoerd worden.

Bijlage A

Vergelijking tussen de O2, O3 en O4-sites in H-SSZ-13

In Hoofdstuk 5.2 bleek dat de deprotoneringsenergie van de verschillende actieve sites in H-SSZ-13 ongeveer aan elkaar gelijk is. Indien enkel de deprotoneringsenergie bepalend is voor de reactiviteit, zou men zeer gelijkaardige reactiesnelheden verwachten [113].



Figuur A.1: Voorstelling van de verschillende actieve sites in het 8-ring venster van de CHA-topologie. De gebruikte nomenclatuur komt overeen met deze van het IZA [59].

Tabel A.1 toont dat de O4-site een lagere activeringsenergie oplevert voor de methylering aan etheen en propeen in vergelijking met de O2-site, zie Figuur A.1. De transitietoestand wordt dus beter gestabiliseerd op de O4-site. Dit is niet onlogisch aangezien de elektrostatiche potentiaal ook niet constant is in het zeoliet. De transitietoestanden liggen in de O4-site dus waarschijnlijk in een lagere elektrische potentiaal. De O3-site is enigszins complexer. Bij de methylering van etheen leunt de activeringsenergie dichter aan bij de O4-site. Bij de methylering van propeen leunt de activeringsenergie dan weer dichter aan bij de O2-site. De reden hiervoor is niet volledig duidelijk.

Tabel A.1: Kinetische resultaten voor de methylering van etheen en propaan op de verschillende sites in H-SSZ-13. De gerapporteerde energieën zijn ONIOM(B3LYP/dgtzvp:HF/dgtzvp)+D energieën. De activeringsenergie en pre-exponentiële factor zijn berekend uit een lineaire fit tussen 573K - 673K

	ΔE^\ddagger		Unimoleculair			Bimoleculair		
	kJ/mol	ΔE_r kJ/mol	A s^{-1}	Ea kJ/mol	\vec{k} (623K) s^{-1}	A $s^{-1} \cdot mol^{-1} \cdot m^3$	Ea kJ/mol	\vec{k} (623K) $s^{-1} \cdot mol^{-1} \cdot m^3$
methylering van etheen								
H-SSZ-13 (O4)	105	-10,3	2,74E+10	108	2,28E+01	1,67E+05	89	5,37E-03
H-SSZ-13 (O3)	115	-	2,52E+11	118	3,22E+01	8,96E+05	101	3,10E-03
H-SSZ-13 (O2)	117	66,5	4,03E+11	120	3,72E+01	1,69E+05	100	6,50E-04
methylering van propaan								
H-SSZ-13 (O4)	97,5	73,1	3,25E+11	101	1,14E+03	2,92E+04	66	8,92E-02
H-SSZ-13 (O3)	93,6	54,6	1,59E+11	96,5	1,30E+03	4,36E+04	69	7,50E-02
H-SSZ-13 (O2)	113,0	71,7	4,48E+12	115	1,08E+03	3,12E+04	79	7,74E-03

Het is mogelijk dat deze effecten ongeveer op de limiet van de nauwkeurigheid van de berekeningen zitten. Zo is de bijdrage van de Grimme-correcties vrij uniform voor de activeringsenergie in het geval van de methylering van etheen. Bij de methylering van propeen wordt de transitietoestand op de O3-site 7 kJ/mol meer gestabiliseerd dan de overige sites, zie Tabel A.2.

Tabel A.2: Bijdrage van dispersiecorrecties op de unimoleculaire activeringsenergie (kJ/mol).

	etheen	propeen
o2	-21.9	-13.2
o3	-16.8	-21.4
o4	-19.6	-13.4

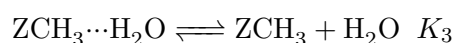
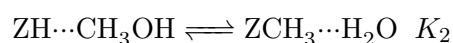
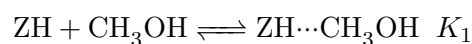
Ten slotte blijkt uit Tabel A.1 dat de verschillen in unimoleculaire activeringsenergieën gecompenseerd worden door de pre-exponentiële factor. Bij de bimoleculaire reactie geven de O4-site en de O3-site een gelijkaardige kinetiek. De pre-exponentiële factor voor de O2-site geeft geen compensatie voor de hogere activeringsenergie en dus verloopt de reactie trager.

Bijlage B

Evenwicht bij methoxidevorming

Eenvoudig kinetisch model

Om inzicht te krijgen in de invloed van partiële druk van methanol en water op de methoxidevorming, wordt een eenvoudig kinetisch model gebruikt. Hierbij wordt verondersteld dat er slechts kleine concentraties water aanwezig zijn in de gasfase. In concreto wordt de adsorptie van water op een Brønstedzure site verwaarloosd. Het voorgestelde model bevat dan drie evenwichten.



Het eerste evenwicht is de adsorptie van methanol. Het geadsorbeerde methanol is dan in evenwicht met methoxide en geadsorbeerd water. Deze reactie gaat eerst over een anders geadsorbeerde methanolmolecule. Deze andere adsorptiemode wordt niet expliciet meegenomen, omdat ze instabieler is dan de oorspronkelijke. Het geadsorbeerd water bij het gevormde methoxide kan dan in een laatste evenwichtsstap desorberen.

Aangezien er een behoud is van actieve sites geldt er, met x_i de fractie actieve sites ingenomen door i :

$$1 = x_{\text{ZH}} + x_{\text{ZH}\cdots\text{CH}_3\text{OH}} + x_{\text{ZCH}_3\cdots\text{H}_2\text{O}} + x_{\text{ZCH}_3} \quad (\text{B.1})$$

Na het uitdrukken van evenwicht volgt:

$$x_{\text{ZH}} = \frac{1}{1 + K_1 [\text{CH}_3\text{OH}] + K_1 K_2 [\text{CH}_3\text{OH}] + K_1 K_2 K_3 \frac{[\text{CH}_3\text{OH}]}{[\text{H}_2\text{O}]}} \quad (\text{B.2})$$

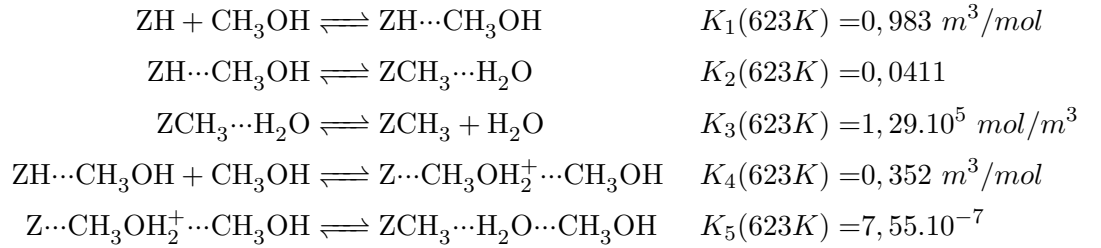
$$x_{\text{ZH}\cdots\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{K_1 [\text{CH}_3\text{OH}]}{1 + K_1 [\text{CH}_3\text{OH}] + K_1 K_2 [\text{CH}_3\text{OH}] + K_1 K_2 K_3 \frac{[\text{CH}_3\text{OH}]}{[\text{H}_2\text{O}]}} \quad (\text{B.3})$$

$$x_{\text{ZCH}_3\cdots\text{H}_2\text{O}} = \frac{K_1 K_2 [\text{CH}_3\text{OH}]}{1 + K_1 [\text{CH}_3\text{OH}] + K_1 K_2 [\text{CH}_3\text{OH}] + K_1 K_2 K_3 \frac{[\text{CH}_3\text{OH}]}{[\text{H}_2\text{O}]}} \quad (\text{B.4})$$

$$x_{\text{ZCH}_3} = \frac{K_1 K_2 K_3 \frac{[\text{CH}_3\text{OH}]}{[\text{H}_2\text{O}]}}{1 + K_1 [\text{CH}_3\text{OH}] + K_1 K_2 [\text{CH}_3\text{OH}] + K_1 K_2 K_3 \frac{[\text{CH}_3\text{OH}]}{[\text{H}_2\text{O}]}} \quad (\text{B.5})$$

Uitbreiding naar methanoldimeervorming

Aangezien uit de geassisteerde methoxidevorming bleek dat de adsorptie van methanol als dimeer thermodynamisch gunstig is, wordt het vorig model uitgebreid met de evenwichten eigen aan dimeervorming.



Aangezien er zes verschillende oppevlaktespecies worden beschouwd (enkel een Brønstedzure site ZH, geadsorbeerd methanol, methanoldimeer, methoxide, methoxide met geadsorbeerd water, methoxide met geadsorbeerd water en methanol) geven deze vijf evenwichten samen met een behoudswet voor de actieve sites een volledige beschrijving (zes vergelijkingen, zes onbekenden).

$$1 = x_{\text{ZH}} + x_{\text{ZH}\cdots\text{CH}_3\text{OH}} + x_{\text{Z}\cdots\text{CH}_3\text{OH}_2^+\cdots\text{CH}_3\text{OH}} + x_{\text{ZCH}_3\cdots\text{H}_2\text{O}\cdots\text{CH}_3\text{OH}} + x_{\text{ZCH}_3\cdots\text{H}_2\text{O}} + x_{\text{ZCH}_3} \quad (\text{B.6})$$

Na uitschrijven van de evenwichten volgt:

$$x_{\text{ZH}} = \frac{1}{1 + K_1 [\text{CH}_3\text{OH}] + K_1 K_2 [\text{CH}_3\text{OH}] + K_1 K_2 K_3 \frac{[\text{CH}_3\text{OH}]}{[\text{H}_2\text{O}]} + K_1 K_4 [\text{CH}_3\text{OH}]^2 + K_1 K_4 K_5 [\text{CH}_3\text{OH}]^2} \quad (\text{B.7})$$

$$x_{\text{ZH}\dots\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{K_1 [\text{CH}_3\text{OH}]}{1 + K_1 [\text{CH}_3\text{OH}] + K_1 K_2 [\text{CH}_3\text{OH}] + K_1 K_2 K_3 \frac{[\text{CH}_3\text{OH}]}{[\text{H}_2\text{O}]} + K_1 K_4 [\text{CH}_3\text{OH}]^2 + K_1 K_4 K_5 [\text{CH}_3\text{OH}]^2} \quad (\text{B.8})$$

$$x_{\text{ZCH}_3\dots\text{H}_2\text{O}} = \frac{K_1 K_2 [\text{CH}_3\text{OH}]}{1 + K_1 [\text{CH}_3\text{OH}] + K_1 K_2 [\text{CH}_3\text{OH}] + K_1 K_2 K_3 \frac{[\text{CH}_3\text{OH}]}{[\text{H}_2\text{O}]} + K_1 K_4 [\text{CH}_3\text{OH}]^2 + K_1 K_4 K_5 [\text{CH}_3\text{OH}]^2} \quad (\text{B.9})$$

$$x_{\text{ZCH}_3} = \frac{K_1 K_2 K_3 \frac{[\text{CH}_3\text{OH}]}{[\text{H}_2\text{O}]}}{1 + K_1 [\text{CH}_3\text{OH}] + K_1 K_2 [\text{CH}_3\text{OH}] + K_1 K_2 K_3 \frac{[\text{CH}_3\text{OH}]}{[\text{H}_2\text{O}]} + K_1 K_4 [\text{CH}_3\text{OH}]^2 + K_1 K_4 K_5 [\text{CH}_3\text{OH}]^2} \quad (\text{B.10})$$

$$x_{\text{ZCH}_3\dots\text{H}_2\text{O}\dots\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{K_1 K_4 K_5 [\text{CH}_3\text{OH}]^2}{1 + K_1 [\text{CH}_3\text{OH}] + K_1 K_2 [\text{CH}_3\text{OH}] + K_1 K_2 K_3 \frac{[\text{CH}_3\text{OH}]}{[\text{H}_2\text{O}]} + K_1 K_4 [\text{CH}_3\text{OH}]^2 + K_1 K_4 K_5 [\text{CH}_3\text{OH}]^2} \quad (\text{B.11})$$

$$x_{\text{Z}\dots\text{CH}_3\text{OH}_2^+ \dots\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{K_1 K_4 [\text{CH}_3\text{OH}]^2}{1 + K_1 [\text{CH}_3\text{OH}] + K_1 K_2 [\text{CH}_3\text{OH}] + K_1 K_2 K_3 \frac{[\text{CH}_3\text{OH}]}{[\text{H}_2\text{O}]} + K_1 K_4 [\text{CH}_3\text{OH}]^2 + K_1 K_4 K_5 [\text{CH}_3\text{OH}]^2} \quad (\text{B.12})$$

Bijlage C


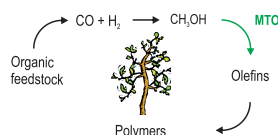
Poster NCCC

Deze bijlage bevat een A4-versie van de poster die gepresenteerd werd op 1 maart 2011 tijdens NCCC XII (Netherlands' Catalysis and Chemistry Conference, 28 februari - 2 maart 2011 te Noordwijkerhout).

Effects of zeolite topology on methylation reactions in the MTO process from a theoretical perspective

Jeroen De Ridder, Jeroen Van der Mynsbrugge, Bart De Sterck, Karen Hemelsoet, Veronique Van Speybroeck and Michel Waroquier

Center for Molecular Modeling, Ghent University, Technologiepark 903, B-9052 Zwijnaarde


Methanol To Olefins (MTO)**Advantages**

- improved propene / ethene selectivity control
- a variety of feedstock, including natural gas, coal and biomass, can be used

Reaction mechanisms in the conversion of methanol**Hydrocarbon pool model**

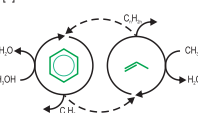
- methylation of unsaturated hydrocarbons [1]
- internal rearrangements
- alkene elimination (creation of less methylated product)
- failure of direct C-C coupling [2]

Zeolite

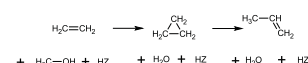
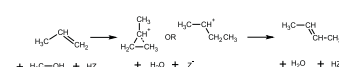
- porous crystalline silica structure
- Al- defect introduces acid sites
- SAPO-analogues

Role of catalyst

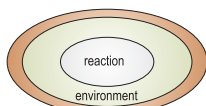
- stabilisation of cationic transition state
- shape selectivity
- diffusion limitations
- possible trap of hydrocarbon pool

**Co-catalyst**

- H-SAPO-34: polymethylbenzenes [3]
- H-ZSM-5: alkenes and polymethylbenzenes [3,4]

Methylation of ethene**Methylation of propene****Modeling the chemical kinetics of methylation kinetics in a zeolite catalyst****Methodology****Computational approach**

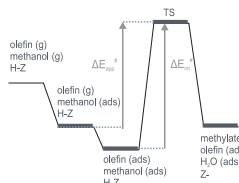
- cut a suitable model from periodic structure
- dangling bonds saturated with hydrogens
- ONIOM scheme

**Level of theory:**

- geometry optimization: b3lyp/dgizvp:mndo
- energy refinement: b3lyp/dgizvp:hf/dgizvp + Grimme dispersion corrections

Kinetics

- based on transition state theory
- bimolecular: methanol adsorbed and olefin in gas phase



Software: Gaussian, ORCA, TAMkin, Zeobuilder

Kinetic results of methylation of propene

- The difference in apparent activation energy is partially compensated by the difference in pre-exponential factor, resulting in quite similar reaction coefficients

Acidity enhances methylation**Comparison of H-SSZ-13 and H-SAPO-34**

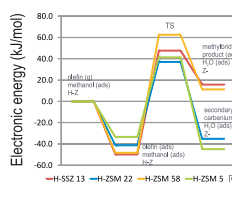
	A (m ³ /mol/s/site)		Ea (kJ/mol)		k (m ³ /mol/s/site)(350°C)	
	propene	ethene	propene	ethene	propene	ethene
H-SSZ-13	2.92*10 ¹	1.67*10 ¹	65.8	89.3	8.92*10 ²	5.37*10 ²
H-SAPO-34	4.37*10 ¹	3.09*10 ¹	90.1	115.9	1.08*10 ³	5.89*10 ²

An increase of acidity implies an increase in methylation kinetics. There is a small entropic compensation, but the energetic factor is predominant. Methylations on propene occur faster than methylation on ethylene due to additional, electron donating, methyl group.

Comparison with periodic results [6]

- Similar geometries are obtained in both periodic and ONIOM calculations
- Hydrogen bonds in this work are somewhat shorter due to different functional used in optimisation (B3LYP vs RPBE)
- Slightly larger deviation for hydrogen bond B1, because it is situated at the boundary of the high-level region in ONIOM calculations

- Apparent activation energies (without dispersion) are lower in ONIOM calculations (147 kJ/mol vs 162 kJ/mol in H-SAPO-34 and 121 kJ/mol vs 156 kJ/mol in H-SSZ-13)

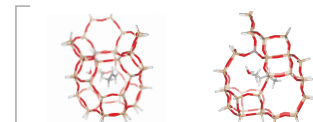
Influence of topology**Energy diagram of methylation of propene**

- Co-adsorption energy of olefin is larger in cage-like structures than in TON/MFI structure.
- Transition state is better stabilised in tunnel-like structures due to closer surrounding of cationic transition state with negative zeolite-oxygens.

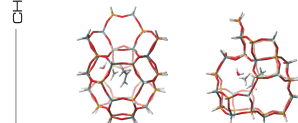
→ Compensating effect

Inside H-ZSM-5 and H-ZSM-22 the products are more linear due to steric constraints

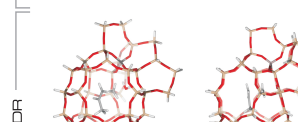
	A (m ³ /mol/s/site)	Ea (kJ/mol)	k (350°C)(m ³ /mol/s/site)
H-SSZ-13	2.92*10 ¹	65.8	8.92*10 ²
H-ZSM-5	6.83*10 ¹	80.8	1.16*10 ³
H-ZSM-22	2.64*10 ¹	55.1	6.52*10 ²

Topology and Composition

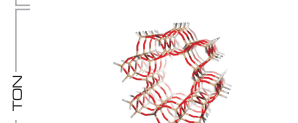
H-SSZ-13: aluminosilicate with cage-like structure. The cages are interconnected through 8-ring windows. Model: 6T : 44T



H-SAPO-34: silico-aluminophosphate, with the same topology of H-SSZ-13. Model: 6T : 44T



H-ZSM-58: 19-hedron large cages, interconnecting layers of 5⁵ cages. The 19-hedrons are connected through 8-ring windows, with formation of 2-dimensional network.[5] Model: 5T : 45T



H-ZSM-22: straight one-dimensional channels. Model: 5T : 84T

Conclusions

- Methylations on propene occur faster than methylations on ethene
- Acid strength enhances methylation reactions
- For TON-topology there is an increased stabilisation of the transition state, while co-adsorption energy decreases

Outlook

- Further assessment of the influence of the high layer
- Extending towards other topologies (CAS, which has one-dimensional 8-ring channels and FAU, to compare sorption)
- Investigation of the stepwise reaction path, which might be competitive
- Assessment of explicit assisting molecules (H₂O)

References

- [1] Haw, J. F., Song, W., Marcus, D. M. and Nicholas, J. B., *Acc. Chem. Res.*, 36 (2003) 317
- [2] McCann, M. D., Lesthaeghe, D., Kleinieks, P.W., Guenther, D.R., Hayman, M.J., Van Speybroeck, V., Waroquier, M. and Haw, J.F., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47 (2008) 5179
- [3] Olsbye, U., Bjorgen, M., Lillerud, K.-P. and Kolboe, S., *Catal. Today* 109 (2005) 108
- [4] Lesthaeghe, D., Van der Mynsbrugge, J., Vandichel, M., Waroquier, M. and Van Speybroeck, V., *ChemCatChem*, 3 (2011), 205
- [5] Teketel, S., Olsbye, U., Lillerud, K.P., Beato, P. and Svella, S., *Microporous Mesoporous Mater.* 136 (2010) 33
- [6] Bleken, F., Svella, S., Lillerud, K.P., Olsbye, U., Arstad, B. and Swango, O., *J. Phys. Chem.*, 114 (2010) 7267
- [7] Van Speybroeck, V., Van der Mynsbrugge, J., Vandichel, M., Hemelsoet, K., Lesthaeghe, D., Ghysels, A., Marin, G.B. and Waroquier, M., *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 888

Bibliografie

- [1] IEA, “Key world energy statistics,” Tech. Rep., International Energy Association, <http://www.iea.org/>.
- [2] G.A. Olah, “Beyond oil and gas: The methanol economy,” *Angewandte Chemie-International Edition*, vol. 44, no. 18, pp. 2636–2639, —2005—.
- [3] “Bp statistical review of world energy june 2010,” Tech. Rep, <http://www.bp.com/>.
- [4] G. Marin, “Cursus chemische productieprocessen,” —gedoceerd in academiejaar 2009-2010—.
- [5] R. Walzl, H. Zimmermann, “Ethylene,” Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, —2009—.
- [6] P. Eisele, R Killpack, “Propene,” Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, —2000—.
- [7] O. Levenspiel, “What will come after petroleum?,” *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 44, no. 14, pp. 5073–5078, —2005—.
- [8] G. Grossmann, D.B. Kersebohm, G. Weiss, E. Fiedler, C. Witte, “Methanol,” Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, —2005—.
- [9] R. Reimert, F. Marschner, H.J. Renner, W. Boll, E. Supp, M. Brejc, W. Liebner, G. Schaub, G. Hochgesand, C. Higman, P. Kalteier, W.D. Müller, M. Kriebel, H. Schlichting, H. Tanz, H.M. Stöner, H. Klein, W. Hildebrand, V. Gronemann, U. Zwielfhofer, J. Albrecht, C.J. Cowper, H. Hiller, H.E. Driesen, “Gas production,” Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, —2007—.
- [10] C. Okkerse, H. van Bekkum, “From fossil to green,” *Green Chemistry*, vol. 1, no. 2, pp. 107–114, —1999—.
- [11] F.J. Keil, “Methanol-to-hydrocarbons: process technology,” *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 29, no. 1-2, pp. 49–66, —1999—.
- [12] A. Jagger, “Total studies MTO and polyolefins project,” *ICIS*, <http://www.icis.com/>, —2010—.

- [13] J.Q. Chen, A. Bozzano, B. Glover, T. Fuglerud, S. Kvisle, "Recent advancements in ethylene and propylene production using the uop/hydro mto process," *Catalysis Today*, vol. 106, no. 1-4, pp. 103–107, —2005—.
- [14] C.D. Chang, "Hydrocarbons from methanol," *Catalysis Reviews-Science and Engineering*, vol. 25, no. 1, pp. 1–118, —1983—.
- [15] M. Stöcker, "Methanol-to-hydrocarbons: catalytic materials and their behavior," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 29, no. 1-2, pp. 3–48, —1999—.
- [16] J.F. Haw, "Zeolite acid strength and reaction mechanisms in catalysis," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 4, no. 22, pp. 5431–5441, —2002—.
- [17] J.F. Haw, W.G. Song, D.M. Marcus, J.B. Nicholas, "The mechanism of methanol to hydrocarbon catalysis," *Accounts of Chemical Research*, vol. 36, no. 5, pp. 317–326, —2003—.
- [18] D. Lesthaeghe, V. Van Speybroeck, G.B. Marin, M. Waroquier, "Understanding the failure of direct c-c coupling in the zeolite-catalyzed methanol-to-olefin process," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 45, no. 11, pp. 1714–1719, —2006—.
- [19] U. Olsbye, M. Bjorgen, S. Svelle, K.P. Lillerud, S. Kolboe, "Mechanistic insight into the methanol-to-hydrocarbons reaction," *Catalysis Today*, vol. 106, no. 1-4, pp. 108–111, —2005—.
- [20] C. Lo, C.A. Giurumescu, R. Radhakrishnan, B.L. Trout, "Methanol coupling in the zeolite chabazite studied via car-parrinello molecular dynamics," *Molecular Physics*, vol. 102, no. 3, pp. 281–288, —2004—.
- [21] C.S. Lo, R. Radhakrishnan, B.L. Trout, "Application of transition path sampling methods in catalysis: A new mechanism for cc bond formation in the methanol coupling reaction in chabazite," *Catalysis Today*, vol. 105, no. 1, pp. 93–105, —2005—.
- [22] I.M. Dahl, S. Kolboe, "On the reaction mechanism for hydrocarbon formation from methanol over sapo-34 .2. isotopic labeling studies of the co-reaction of propene and methanol," *Journal of Catalysis*, vol. 161, no. 1, pp. 304–309, —1996—.
- [23] I.M. Dahl, S.Kolboe, "On the reaction mechanism for hydrocarbon formation from methanol over sapo-34 : I. isotopic labeling studies of the co-reaction of ethene and methanol," *Journal of Catalysis*, vol. 149, no. 2, pp. 458–464, —1994—.
- [24] T. Mole, G. Bett, D. Seddon, "Conversion of methanol to hydrocarbons over zsm-5 zeolite: An examination of the role of aromatic hydrocarbons using ¹³carbon- and deuterium-labeled feeds," *Journal of Catalysis*, vol. 84, no. 2, pp. 435–445, —1983—.
- [25] B.E. Langner, "Reactions of methanol on zeolites with different pore structures," *Applied Catalysis*, vol. 2, no. 4-5, pp. 289–302, —1982—.

- [26] S. Kolboe, "Methanol reactions on zsm-5 and other zeolite catalysts - autocatalysis and reaction-mechanism," *Acta Chemica Scandinavica Series a-Physical and Inorganic Chemistry*, vol. 40, no. 10, pp. 711–713, —1986—.
- [27] I.M. Dahl, S. Kolboe, "On the reaction-mechanism for propene formation in the mto reaction over sapo-34," *Catalysis Letters*, vol. 20, no. 3-4, pp. 329–336, —1993—.
- [28] B. Arstad, S. Kolboe, "The reactivity of molecules trapped within the sapo-34 cavities in the methanol-to-hydrocarbons reaction," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 123, no. 33, pp. 8137–8138, —2001—.
- [29] O. Mikkelsen, P.O. Ronning, S.Kolboe, "Use of isotopic labeling for mechanistic studies of the methanol-to-hydrocarbons reaction. methylation of toluene with methanol over h-zsm-5, h-mordenite and h-beta," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 40, no. 1-3, pp. 95–113, —2000—.
- [30] A. Sassi, M.A. Wildman, H.J. Ahn, P.Prasad, J.B. Nicholas, J.F. Haw, "Methylbenzene chemistry on zeolite hbeta: Multiple insights into methanol-to-olefin catalysis," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 106, no. 9, pp. 2294–2303, —2002—.
- [31] W.G. Song, H. Fu, J.F. Haw, "Selective synthesis of methylnaphthalenes in hsapo-34 cages and their function as reaction centers in methanol-to-olefin catalysis," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 105, no. 51, pp. 12839–12843, —2001—.
- [32] N.D. Lazo, B.R. Richardson, P.D. Schettler, J.L. White, E.J. Munson, J.F. Haw, "Insitu variable-temperature MAS c-13 NMR-study of the reactions of isobutylene in zeolites HY and HZSM-5," *Journal of Physical Chemistry*, vol. 95, no. 23, pp. 9420–9425, —1991—.
- [33] N.D. Lazo, J.L. White, E.J. Munson, M. Lambregts, J.F. Haw, "Structure, dynamics, and reactivity of an alkoxy intermediate formed from acetylene on zeolite catalysts - an insitu solid-state nmr-study," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 112, no. 10, pp. 4050–4052, —1990—.
- [34] T. Xu, J.H. Zhang, E.J. Munson, J.F. Haw, "A report of a persistent allyl cation on h-zsm-5 zeolite was due to propanal," *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications*, , no. 23, pp. 2733–2735, —1994—.
- [35] T. Xu, J.F. Haw, "Nmr observation of indanyl carbenium ion intermediates in the reactions of hydrocarbons on acidic zeolites," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 116, no. 22, pp. 10188–10195, —1994—.
- [36] J.B. Nicholas, J.F. Haw, "The prediction of persistent carbenium ions in zeolites," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 120, no. 45, pp. 11804–11805, —1998—.
- [37] M. Bjorgen, F. Bonino, S. Kolboe, K.P. Lillerud, A. Zecchina, S. Bordiga, "Spectroscopic evidence for a persistent benzenium cation in zeolite h-beta," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 125, no. 51, pp. 15863–15868, —2003—.

- [38] K. Hemelsoet, A. Nollet, M. Vandichel, D. Lesthaeghe, V. Van Speybroeck, M. Waroquier, "The effect of confined space on the growth of naphthalenic species in a chabazite-type catalyst: A molecular modeling study," *Chemcatchem*, vol. 1, no. 3, pp. 373–378, —2009—.
- [39] M. Bjorgen, S. Svelle, F. Joensen, J. Nerlov, S. Kolboe, F. Bonino, L. Palumbo, S. Bordiga, U. Olsbye, "Conversion of methanol to hydrocarbons over zeolite h-zsm-5: On the origin of the olefinic species," *Journal of Catalysis*, vol. 249, no. 2, pp. 195–207, —2007—.
- [40] S. Svelle, U. Olsbye, F. Joensen, M. Bjorgen, "Conversion of methanol to alkenes over medium- and large-pore acidic zeolites: Steric manipulation of the reaction intermediates governs the ethene/propene product selectivity," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, no. 49, pp. 17981–17984, —2007—.
- [41] D. Lesthaeghe, J. Van der Mynsbrugge, M. Vandichel, M. Waroquier, V. Van Speybroeck, "Full theoretical cycle for both ethene and propene formation during methanol-to-olefin conversion in h-zsm-5," *Chemcatchem*, vol. 3, no. 1, pp. 208–212, —2011—.
- [42] W.G. Song, D.M. Marcus, H. Fu, J.O. Ehresmann, J.F. Haw, "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*, vol. 124, no. 15, pp. 3844–3845, —2002—.
- [43] M. Vandichel, D. Lesthaeghe, J. Van der Mynsbrugge, M. Waroquier, V. Van Speybroeck, "Assembly of cyclic hydrocarbons from ethene and propene in acid zeolite catalysis to produce active catalytic sites for mto conversion," *Journal of Catalysis*, vol. 271, no. 1, pp. 67–78.
- [44] W. Wang, Y.J. Jiang, M. Hunger, "Mechanistic investigations of the methanol-to-olefin (mto) process on acidic zeolite catalysts by in situ solid-state nmr spectroscopy," *Catalysis Today*, vol. 113, no. 1-2, pp. 102–114, —2006—.
- [45] W. Wang, A. Buchholz, M. Seiler, M. Hunger, "Evidence for an initiation of the methanol-to-olefin process by reactive surface methoxy groups on acidic zeolite catalysts," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 125, no. 49, pp. 15260–15267, —2003—.
- [46] M. Bjorgen, U. Olsbye, S. Kolboe, "Coke precursor formation and zeolite deactivation: mechanistic insights from hexamethylbenzene conversion," *Journal of Catalysis*, vol. 215, no. 1, pp. 30–44, —2003—.
- [47] H. Fu, W.G. Song, J.F. Haw, "Polycyclic aromatics formation in hsapo-34 during methanol-to-olefin catalysis: ex situ characterization after cryogenic grinding," *Catalysis Letters*, vol. 76, no. 1-2, pp. 89–94, —2001—.

- [48] D.M. Marcus, W.G. Song, L.L. Ng, J.F. Haw, "Aromatic hydrocarbon formation in h-sapo-18 catalysts: Cage topology and acid site density," *Langmuir*, vol. 18, no. 22, pp. 8386–8391, —2002—.
- [49] M.F. Reyniers, "Cursus organische chemie, gedeelte carbokationchemie," —2008—.
- [50] M. Bjorgen, U. Olsbye, D. Petersen, S. Kolboe, "The methanol-to-hydrocarbons reaction: insight into the reaction mechanism from [c-12]benzene and [c-13]methanol coreactions over zeolite h-beta," *Journal of Catalysis*, vol. 221, no. 1, pp. 1–10, —2004—.
- [51] R.M. Dessau, "On the h-zsm-5 catalyzed formation of ethylene from methanol or higher olefins," *Journal of Catalysis*, vol. 99, no. 1, pp. 111–116, —1986—.
- [52] S. Svelle, F. Joensen, J. Nerlov, U. Olsbye, K.P. Lillerud, S. Kolboe, M. Bjorgen, "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*, vol. 128, no. 46, pp. 14770–14771, —2006—.
- [53] D. McCann, D. Lesthaeghe, P. Kletnieks, D. Guenther, M. Hayman, V. Van Speybroeck, M. Waroquier, J. Haw, "A complete catalytic cycle for supramolecular methanol-to-olefins conversion by linking theory with experiment," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 47, no. 28, pp. 5179–5182, —2008—.
- [54] D. Lesthaeghe, A. Horre, M. Waroquier, G.B. Marin, V. Van Speybroeck, "Theoretical insights on methylbenzene side-chain growth in zsm-5 zeolites for methanol-to-olefin conversion," *Chemistry-a European Journal*, vol. 15, no. 41, pp. 10803–10808, —2009—.
- [55] A. Corma, J. Cejka, H. van Bekkum, F. Schüth, *Introduction to Zeolite Science and Practice*, vol. 168, 3rd revised edition. Elsevier, —2007—.
- [56] M. Stöcker, "Gas phase catalysis by zeolites," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 82, no. 3, pp. 257–292, —2005—.
- [57] D. Chen, K. Moljord, T. Fuglerud, A. Holmen, "The effect of crystal size of sapo-34 on the selectivity and deactivation of the mto reaction," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 29, no. 1-2, pp. 191–203, —1999—.
- [58] Y. Kumita, J. Gascon, E. Stavitski, J.A. Moulijn, F. Kapteijn, "Shape selective methanol to olefins over highly thermostable ddr catalysts," *Applied Catalysis A: General*, vol. 391, no. 1-2, pp. 234–243, —2010—.
- [59] International Zeolite Association, "Database of zeolite structures," <http://www.iza-online.org/>, —2010-2011—.
- [60] M.S. Stave, J.B. Nicholas, "Density-functional studies of zeolites .2. structure and acidity of [t]-zsm-5 models (t=b, al, ga, and fe)," *Journal of Physical Chemistry*, vol. 99, no. 41, pp. 15046–15061, —1995—.

- [61] K. Vahteristo, K.M. Sahala, A. Laari, A. Solonen, H. Haario, "Skeletal isomerization kinetics of 1-pentene over an hzsm-22 catalyst," *Chemical Engineering Science*, vol. 65, no. 16, pp. 4640–4651, —2010—.
- [62] Z.M. Cui, Q. Liu, W.G. Song, L.J. Wan, "Insights into the mechanism of methanol-to-olefin conversion at zeolites with systematically selected framework structures," *Angewandte Chemie-International Edition*, vol. 45, no. 39, pp. 6512–6515, —2006—.
- [63] Z.M. Cui, Q. Liu, Z. Ma, S.W. Bian, W.G. Song, "Direct observation of olefin homologations on zeolite zsm-22 and its implications to methanol to olefin conversion," *Journal of Catalysis*, vol. 258, no. 1, pp. 83–86, —2008—.
- [64] S. Teketel, U. Olsbye, K.P. Lillerud, P. Beato, S. Svelle, "Selectivity control through fundamental mechanistic insight in the conversion of methanol to hydrocarbons over zeolites," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 136, no. 1-3, pp. 33–41, —2010—.
- [65] F. Bleken, W. Skistad, K. Barbera, M. Kustova, S. Bordiga, P. Beato, K.P. Lillerud, S. Svelle, U. Olsbye, "Conversion of methanol over 10-ring zeolites with differing volumes at channel intersections: comparison of tnu-9, im-5, zsm-11 and zsm-5," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 13, no. 7, pp. 2539–2549, —2011—.
- [66] I.M. Dahl, R. Wendelbo, A. Andersen, D. Akporiaye, H. Mostad, T. Fuglerud, "The effect of crystallite size on the activity and selectivity of the reaction of ethanol and 2-propanol over sapo-34," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 29, no. 1-2, pp. 159–171, —1999—.
- [67] W.G. Song, H. Fu, J.F. Haw, "Supramolecular origins of product selectivity for methanol-to-olefin catalysis on hsapo-34," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 123, no. 20, pp. 4749–4754, —2001—.
- [68] B.P.C. Hereijgers, F. Bleken, M.H. Nilsen, S. Svelle, K.P. Lillerud, M. Bjorgen, B.M. Weckhuysen, U. Olsbye, "Product shape selectivity dominates the methanol-to-olefins (mto) reaction over h-sapo-34 catalysts," *Journal of Catalysis*, vol. 264, no. 1, pp. 77–87, —2009—.
- [69] Z. Zheng, A.S. Hall, V.V. Guliants, "Synthesis, characterization and modification of ddr membranes grown on alpha-alumina supports," *Journal of Materials Science*, vol. 43, no. 7, pp. 2499–2502, —2008—.
- [70] S. Altwasser, C. Welker, Y. Traa, J. Weitkamp, "Catalytic cracking of n-octane on small-pore zeolites," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 83, no. 1-3, pp. 345–356, —2005—.
- [71] B.Z. Zhan, B. Moden, J. Dakka, J.G. Santiesteban, E. Iglesia, "Catalytic oxidation of n-hexane on mn-exchanged zeolites: Turnover rates, regioselectivity, and spatial constraints," *Journal of Catalysis*, vol. 245, no. 2, pp. 316–325, —2007—.

- [72] X. Solans-Monfort, M. Sodupe, V. Branchadell, J. Sauer, R. Orlando, P. Ugliengo, "Adsorption of NH_3 and H_2O in acidic chabazite. comparison of oniom approach with periodic calculations," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, no. 8, pp. 3539–3545, —2005—.
- [73] N. Katada, K. Suzuki, T. Noda, G. Sastre, M. Niwa, "Correlation between bronsted acid strength and local structure in zeolites," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, no. 44, pp. 19208–19217, —2009—.
- [74] S. Svelle, M. Bjorgen, "Mechanistic proposal for the zeolite catalyzed methylation of aromatic compounds," *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 114, no. 47, pp. 12548–12554, —2010—.
- [75] S. Svelle, S. Kolboe, O. Swang, U. Olsbye, "Methylation of alkenes and methylbenzenes by dimethyl ether or methanol on acidic zeolites," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, no. 26, pp. 12874–12878, —2005—.
- [76] T. Maihom, B. Boekfa, J. Sirijaraensre, T. Nanok, M. Probst, J. Limtrakul, "Reaction mechanisms of the methylation of ethene with methanol and dimethyl ether over h-zsm-5: An oniom study," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, no. 16, pp. 6654–6662, —2009—.
- [77] I.I. Ivanova, A. Corma, "Surface species formed and their reactivity during the alkylation of toluene by methanol and dimethyl ether on zeolites as determined by in situ c-13 mas nmr," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 101, no. 4, pp. 547–551, —1997—.
- [78] W. Wang, M. Hunger, "Reactivity of surface alkoxy species on acidic zeolite catalysts," *Accounts of Chemical Research*, vol. 41, no. 8, pp. 895–904, —2008—.
- [79] Y.J. Jiang, M. Hunger, W. Wang, "On the reactivity of surface methoxy species in acidic zeolites," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 128, no. 35, pp. 11679–11692, —2006—.
- [80] W. Wang, M. Seiler, I.I. Ivanova, J. Weitkamp, M. Hunger, "In situ stopped-flow (sf) mas nmr spectroscopy: a novel nmr technique applied for the study of aniline methylation on a solid base catalyst," *Chemical Communications*, , no. 15, pp. 1362–1363, —2001—.
- [81] H. Yamazaki, H. Shima, H. Imai, T. Yokoi, T. Tatsumi, J.N. Kondo, "Evidence for a carbene-like intermediate during the reaction of methoxy species with light alkenes on h-zsm-5," *Angewandte Chemie-International Edition*, vol. 50, no. 8, pp. 1853–1856, —2011—.
- [82] S. Svelle, P.A. Ronning, S. Kolboe, "Kinetic studies of zeolite-catalyzed methylation reactions 1. coreaction of [c-12]ethene and [c-13]methanol," *Journal of Catalysis*, vol. 224, no. 1, pp. 115–123, —2004—.

- [83] S. Svelle, P.O. Ronning, U. Olsbye, S. Kolboe, “Kinetic studies of zeolite-catalyzed methylation reactions. part 2. co-reaction of [c-12]propene or [c-12]n-butene and [c-13]methanol,” *Journal of Catalysis*, vol. 234, no. 2, pp. 385–400, —2005—.
- [84] V. Van Speybroeck, J. Van der Mynsbrugge, M. Vandichel, K. Hemelsoet, D. Lesthaeghe, A. Ghysels, G.B. Marin, M. Waroquier, “First principle kinetic studies of zeolite-catalyzed methylation reactions,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 133, no. 4, pp. 888–899, —2011—.
- [85] S. Svelle, C. Tuma, X. Rozanska, T. Kerber, J. Sauer, “Quantum chemical modeling of zeolite-catalyzed methylation reactions: Toward chemical accuracy for barriers,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 131, no. 2, pp. 816–825, —2009—.
- [86] R. Vetrivel, C.R.A. Catlow, E.A. Colbourn, “Structure and dissociation mechanisms of methanol in zsm-5 zeolite,” *Journal of Physical Chemistry*, vol. 93, no. 11, pp. 4594–4598, —1989—.
- [87] J.D. Gale, C.R.A. Catlow, A.K. Cheetham, “The interaction of methanol with bronsted acid sites in zsm-5,” *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications*, , no. 3, pp. 178–179, —1991—.
- [88] S.R. Blazzkowski, R.A. Vansanten, “Density-functional theory calculations of the activation of methanol by a bronsted zeolitic proton,” *Journal of Physical Chemistry*, vol. 99, no. 30, pp. 11728–11738, —1995—.
- [89] F. Haase, J. Sauer, “Ab initio molecular dynamics simulation of methanol interacting with acidic zeolites of different framework structure,” *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 35-6, pp. 379–385, —2000—.
- [90] X. Solans-Monfort, M. Sodupe, O. Mo, M. Yanez, J. Elguero, “Hydrogen bond vs proton transfer in hzsm5 zeolite. a theoretical study,” *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, no. 41, pp. 19301–19308, —2005—.
- [91] C.M. Nguyen, M.F. Reyniers, G.B. Marin, “Theoretical study of the adsorption of c1-c4 primary alcohols in h-zsm-5,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 12, no. 32, pp. 9481–9493, —2010—.
- [92] N. Govind, J. Andzelm, K. Reindel, G. Fitzgerald, “Zeolite-catalyzed hydrocarbon formation from methanol: Density functional simulations,” *International Journal of Molecular Sciences*, vol. 3, no. 4, pp. 423–434, —2002—.
- [93] E. Sandre, M.C. Payne, J.D. Gale, “First principles location of the transition state for formation of dimethyl ether in a zeolite,” *Chemical Communications*, , no. 22, pp. 2445–2446, —1998—.
- [94] R. Shah, J.D. Gale, M.C. Payne, “In situ study of reactive intermediates of methanol in zeolites from first principles calculations,” *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 101, no. 24, pp. 4787–4797, —1997—.

- [95] C.M. Zicovichwilson, P. Viruela, A. Corma, "Formation of surface methoxy groups on h-zeolites from methanol - a quantum-chemical study," *Journal of Physical Chemistry*, vol. 99, no. 35, pp. 13224–13231, —1995—.
- [96] S.R. Blazzkowski, R.A. van Santen, "Theoretical study of the mechanism of surface methoxy and dimethyl ether formation from methanol catalyzed by zeolitic protons," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 101, no. 13, pp. 2292–2305, —1997—.
- [97] S.R. Blazzkowski, R.A. van Santen, "The mechanism of dimethyl ether formation from methanol catalyzed by zeolitic protons," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 118, no. 21, pp. 5152–5153, —1996—.
- [98] M.C. Payne, M. Hytha, I. Stich, J.D. Gale, K. Terakura, "First principles calculation of the free energy barrier for the reaction of methanol in a zeolite catalyst," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 48, no. 1-3, pp. 375–381, —2001—.
- [99] D. Lesthaeghe, *Inzicht in het reactiemechanisme van industriële processen in de zeolietkatalyse via kwantumchemische technieken*, Ph.D. thesis, —2006-2007—.
- [100] M. Vandichel, *Master thesis: Ship-in-a-bottle creatie van een supramoleculair complex voor MTO conversie*, Master thesis, —2007-2008—.
- [101] A.M. Vos, X. Rozanska, R.A. Schoonheydt, R.A. van Santen, F. Hutschka, J. Hafner, "A theoretical study of the alkylation reaction of toluene with methanol catalyzed by acidic mordenite," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 123, no. 12, pp. 2799–2809, —2001—.
- [102] M. Waroquier, V. Van Speybroeck, "Cursus moleculaire structuur," —gedoceerd in academiejaar 2007-2008—.
- [103] V. Van Speybroeck, "Cursus simulations and modeling for the nanoscale," —gedoceerd in academiejaar 2010-2011—.
- [104] V. Van Speybroeck, M. Waroquier, "Cursus moleculaire modellering," —gedoceerd in academiejaar 2009-2010—.
- [105] A.J. Cohen, P. Mori-Sanchez, W.T. Yang, "Insights into current limitations of density functional theory," *Science*, vol. 321, no. 5890, pp. 792–794, —2008—.
- [106] H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery Jr., T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul,

- S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, M.J. Frisch, G.W. Trucks, J.A. Pople, "Gaussian 03, revision e.01," —2004—.
- [107] N. Godbout, D.R. Salahub, J. Andzelm, E. Wimmer, "Optimization of gaussian-type basis-sets for local spin-density functional calculations .1. boron through neon, optimization technique and validation," *Canadian Journal of Chemistry-Revue Canadienne De Chimie*, vol. 70, no. 2, pp. 560–571, —1992—.
- [108] F.M. Tao, Y.K. Pan, "Validity of the function counterpoise method: results from the complete fourth-order mbpt calculations," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 96, no. 14, pp. 5815–5816, —1992—.
- [109] S. Grimme, "Semiempirical gga-type density functional constructed with a long-range dispersion correction," *Journal of Computational Chemistry*, vol. 27, no. 15, pp. 1787–1799, —2006—.
- [110] U. Becker, D. Ganyushin, S. Kossmann, S. Petrenko, C. Riplinger, F. Wennmohs, F. Neese, "Orca 2.6, revision 35," —2008—.
- [111] M.J.S. Dewar, W. Thiel, "Ground-states of molecules .38. mndo method - approximations and parameters," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 99, no. 15, pp. 4899–4907, —1977—.
- [112] T. Vreven, K.S. Byun, I. Komaromi, S. Dapprich, J.A. Montgomery, K. Morokuma, M.J. Frisch, "Combining quantum mechanics methods with molecular mechanics methods in oniom," *Journal of Chemical Theory and Computation*, vol. 2, no. 3, pp. 815–826, —2006—.
- [113] F. Bleken, S. Svelle, K.P. Lillerud, U. Olsbye, B. Arstad, O. Swang, "Thermochemistry of organic reactions in microporous oxides by atomistic simulations: Benchmarking against periodic b3lyp," *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 114, no. 27, pp. 7391–7397, —2010—.
- [114] C. Lo, B.L. Trout, "Density-functional theory characterization of acid sites in chabazite," *Journal of Catalysis*, vol. 227, no. 1, pp. 77–89, —2004—.
- [115] H. Zeger, "Cursus fysische chemie," —gedoceerd in academiejaar 2007-2008—.
- [116] A. Ghysels, T. Verstraelen, K. Hemelsoet, M. Waroquier, V. Van Speybroeck, "Tamkin: A versatile package for vibrational analysis and chemical kinetics," *Journal of Chemical Information and Modeling*, vol. 50, no. 9, pp. 1736–1750, —2010—.
- [117] B. Santra, A. Michaelides, M. Scheffler, "On the accuracy of density-functional theory exchange-correlation functionals for h bonds in small water clusters: Benchmarks approaching the complete basis set limit," *Journal of Chemical Physics*, vol. 127, no. 18, pp. 9, —2007—.

- [118] B. De Sterck, *Studie naar solventeffecten in chemische, biochemische en polymerisatie-reacties met behulp van statische en dynamische moleculaire modellering*, Ph.D. thesis, —2010-2011—.
- [119] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, “Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory,” *Journal of Computational Chemistry*, vol. 32, no. 7, pp. 1456–1465, —2011—.
- [120] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, “A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (dft-d) for the 94 elements h-pu,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 132, no. 15, pp. 154104–19, —2010—.
- [121] J. VandeVondele, M. Krack, F. Mohamed, M. Parrinello, T. Chassaing, J. Hutter, “Quickstep: Fast and accurate density functional calculations using a mixed gaussian and plane waves approach,” *Computer Physics Communications*, vol. 167, no. 2, pp. 103–128, —2005—.
- [122] S. Goedecker, M. Teter, J. Hutter, “Separable dual-space gaussian pseudopotentials,” *Physical Review B*, vol. 54, no. 3, pp. 1703, —1996—.
- [123] C. Hartwigsen, S. Goedecker, J. Hutter, “Relativistic separable dual-space gaussian pseudopotentials from h to rn,” *Physical Review B*, vol. 58, no. 7, pp. 3641, —1998—.
- [124] “<http://cp2k.berlios.de/index.html>,” —2011—.
- [125] E. Shustorovich, “Chemisorption theory - in search of the elephant,” *Accounts of Chemical Research*, vol. 21, no. 5, pp. 183–189, —1988—.
- [126] I.N. Senchenya, V.B. Kazansky, S. Beran, “Quantum chemical study of the effect of the structural characteristics of zeolites on the properties of their bridging oh groups .2,” *Journal of Physical Chemistry*, vol. 90, no. 20, pp. 4857–4859, —1986—.
- [127] R.A. van Santen, G.J. Kramer, “Reactivity theory of zeolitic broensted acidic sites,” *Chemical Reviews*, vol. 95, no. 3, pp. 637–660, —1995—.
- [128] L. Grajciar, C.O. Arean, A. Pulido, P. Nachtigall, “Periodic dft investigation of the effect of aluminium content on the properties of the acid zeolite h-fer,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 12, no. 7, pp. 1497–1506, —2010—.
- [129] T. Noda, K. Suzuki, N. Katada, M. Niwa, “Combined study of irms-tpd measurement and dft calculation on bronsted acidity and catalytic cracking activity of cation-exchanged y zeolites,” *Journal of Catalysis*, vol. 259, no. 2, pp. 203–210, —2008—.
- [130] S. Bordiga, L. Regli, D. Cocina, C. Lamberti, M. Bjørgen, K.P. Lillerud, “Assessing the acidity of high silica chabazite hssz-13 by ftir using co as molecular probe: comparison with hsapo-34,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, no. 7, pp. 2779–2784, —2005—.

- [131] T. Demuth, J. Hafner, L. Benco, H. Toulhoat, "Structural and acidic properties of mordenite. an ab initio density-functional study," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 104, no. 19, pp. 4593–4607, —2000—.
- [132] S. Sklenak, J. Dedecek, C.B. Li, B. Wichterlova, V. Gabova, M. Sierka, J. Sauer, "Aluminum siting in silicon-rich zeolite frameworks: A combined high-resolution al-27 nmr spectroscopy and quantum mechanics/molecular mechanics study of zsm-5," *Angewandte Chemie-International Edition*, vol. 46, no. 38, pp. 7286–7289, —2007—.
- [133] S. Sklenak, J. Dedecek, C.B. Li, F. Gao, B. Jansang, B. Boekfa, B. Wichterlova, J. Sauer, "Aluminum siting in the zsm-22 and theta-1 zeolites revisited: A qm/mm study," *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, vol. 73, no. 6-7, pp. 909–920, —2008—.
- [134] M. Derewinski, P. Sarv, A. Mifsud, "Thermal stability and siting of aluminum in isostructural zsm-22 and theta-1 zeolites," *Catalysis Today*, vol. 114, no. 2-3, pp. 197–204, —2006—.
- [135] I.I. Ivanova, E.B. Pomakhina, A.I. Rebrov, M. Hunger, Y.G. Kolyagin, J. Weitkamp, "Surface species formed during aniline methylation on zeolite h-y investigated by in situ mas nmr spectroscopy," *Journal of Catalysis*, vol. 203, no. 2, pp. 375–381, —2001—.
- [136] F. Haase, J. Sauer, "Interaction of methanol with bronsted acid sites of zeolite catalysts - an ab-initio study," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 117, no. 13, pp. 3780–3789, —1995—.
- [137] J.P. Merrick, D. Moran, L. Radom, "An evaluation of harmonic vibrational frequency scale factors," *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 111, no. 45, pp. 11683–11700, —2007—.
- [138] S. Bordiga, L. Regli, C. Lamberti, A. Zecchina, M. Bjorgen, K.P. Lillerud, "Ftir adsorption studies of h₂o and ch₃oh in the isostructural h-ssz-13 and h-sapo-34: Formation of h-bonded adducts and protonated clusters," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, no. 16, pp. 7724–7732, —2005—.
- [139] F. Geobaldo, S. Fiorilli, B. Onida, G. Giordano, A. Katovic, E. Garrone, "An ftir study of zeolite theta-1," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 107, no. 5, pp. 1258–1262, —2003—.
- [140] A. Simperler, R.G. Bell, M.D. Foster, A.E. Gray, D.W. Lewis, M.W. Anderson, "Probing the acid strength of bronsted acidic zeolites with acetonitrile: An atomistic and quantum chemical study," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 108, no. 22, pp. 7152–7161, —2004—.
- [141] V.V. Mihaleva, R.A. van Santen, A.P.J. Jansen, "Quantum chemical calculation of infrared spectra of acidic groups in chabazite in the presence of water," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 120, no. 19, pp. 9212–9221, —2004—.

- [142] K. Hemelsoet, A. Nollet, V. Van Speybroeck, M. Waroquier, "Theoretical simulations elucidate the role of naphthalenic species during methanol conversion within h-sapo-34," —in revision—.
- [143] R.T. Carr, M. Neurock, E. Iglesia, "Catalytic consequences of acid strength in the conversion of methanol to dimethyl ether," *Journal of Catalysis*, vol. 278, no. 1, pp. 78–93, —2011—.
- [144] J. Macht, M.J. Janik, M. Neurock, E. Iglesia, "Mechanistic consequences of composition in acid catalysis by polyoxometalate kegglin clusters," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 130, no. 31, pp. 10369–10379, —2008—.
- [145] J. Macht, R.T. Carr, E. Iglesia, "Consequences of acid strength for isomerization and elimination catalysis on solid acids," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 131, no. 18, pp. 6554–6565, —2009—.
- [146] J.A. van Bokhoven, B.A. Williams, W. Ji, D.C. Koningsberger, H.H. Kung, J.T. Miller, "Observation of a compensation relation for monomolecular alkane cracking by zeolites: the dominant role of reactant sorption," *Journal of Catalysis*, vol. 224, no. 1, pp. 50–59, —2004—.
- [147] A. Bhan, R. Gounder, J. Macht, E. Iglesia, "Entropy considerations in monomolecular cracking of alkanes on acidic zeolites," *Journal of Catalysis*, vol. 253, no. 1, pp. 221–224, —2008—.
- [148] C.M. Wang, Y.D. Wang, H.X. Lie, Z.K. Xie, Z.P. Liu, "Catalytic activity and selectivity of methylbenzenes in hsapo-34 catalyst for the methanol-to-olefins conversion from first principles," *Journal of Catalysis*, vol. 271, no. 2, pp. 386–391, —2010—.
- [149] A.M. Vos, K.H.L. Nulens, F. De Proft, R.A. Schoonheydt, P. Geerlings, "Reactivity descriptors and rate constants for electrophilic aromatic substitution: Acid zeolite catalyzed methylation of benzene and toluene," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 106, no. 8, pp. 2026–2034, —2002—.
- [150] P. Geerlings, A.M. Vos, R.A. Schoonheydt, "A computational and conceptual dft approach to the kinetics of acid zeolite catalyzed electrophilic aromatic substitution reactions," *Theochem*, vol. 762, no. 1-3, pp. 69–78, —2006—.
- [151] D. Lesthaeghe, V. Van Speybroeck, G.B. Marin, M. Waroquier, "The rise and fall of direct mechanisms in methanol-to-olefin catalysis: An overview of theoretical contributions," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 46, no. 26, pp. 8832–8838, —2007—.
- [152] M. Boronat, C. Martinez, A. Corma, "Mechanistic differences between methanol and dimethyl ether carbonylation in side pockets and large channels of mordenite," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 13, no. 7, pp. 2603–2612, —2011—.

Lijst van figuren

1.1	Evolutie van het verbruik van primaire energiebronnen, in Mtoe (1 Mtoe = 4.1868×10^4 TJ); Other* bestaat uit geothermische energie, windenergie, zonne-energie,... [1]	2
1.2	Het aantal jaar bewezen reserves olie (groen) en gas (geel) bij de huidige productie [3].	3
1.3	Ruwe olieprijs gedurende de vorige 15 jaar [1].	3
1.4	Processen voor de productie van syngas [8].	5
1.5	De sleutelrol van methanol [10].	7
1.6	De opbrengst van MTO als functie van de propeen/etheen-verhouding [13].	8
2.1	Reactieschema, zoals voorgesteld door Mole et al.[17, 24]	10
2.2	Reactieschema, zoals voorgesteld door Kolboe et al.[22]	10
2.3	Het sidechainmechanisme [19]	13
2.4	De paringroute [50]	14
2.5	Een voorbeeld van de alkeencyclus [41]	15
2.6	Het dualcycleconcept in H-ZSM-5 [39]	16
2.7	Bewijs voor een mechanistische ont koppeling van etheenproductie en de productie van andere olefines. a) effluentanalyse na reactie met gelabeld methanol b) analyse van het overgebleven materiaal in de katalysator na reactie met gelabeld methanol [52]	17
2.8	MFI-structuur met de [010]-richting loodrecht op het blad [59]	19
2.9	Kanaalstructuur in MFI [59, 60]	19
2.10	TON-structuur [59]	20
2.11	Verschillende topologieën met 10-ring kanalen [65]	21
2.12	De CHA-topologie [59]	22
2.13	De DDR-topologie [59]	23
2.14	TPD-analyse van ammoniak van ZSM-5 en ZSM-58 met een verschillende $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio [59]	24
3.1	Opeenvolgende reactiestappen van de geconcerteerde methylering [76]	27
3.2	Verschillende elementaire reacties bij de stapsgewijze methylering, bron: [76]	27
3.3	n-buteenvorming bij reactie van zowel methanol (cirkels) als dimethylether (kruisjes) met propeen (20 mbar) over H-ZSM5 bij 350°C [75].	30

3.4	Arrheniusplot van de vorming van n-penteen over H-ZSM-5 bij 13 mbar n-buteen, 50 mbar methanol, totale gasstroom van 100 ml/min en 2.5 mg katalysator [83].	31
3.5	De adsorptie-energie van verschillende probemoleculen op H-ZSM-5 in functie van hun protonaffiniteit [90].	33
3.6	Geconcentreerd reactiemechanisme voor dimethylethervorming [96]	34
3.7	Stapsgewijs reactiemechanisme voor dimethylethervorming met een assisterende methanolmolecule [96]	34
3.8	Vergelijking computationele resultaten met experimentele resultaten [84]	36
4.1	Voorbeeld van een geometrieoptimalisatie [104]	38
4.2	Grafische voorstelling van het substractief schema.	41
4.3	Schematische voorstelling van een potentieel energieoppervlak	43
4.4	a) 7T:44T cluster (6T:44T indien de atomen in de blauwe cirkel niet in het HL zitten) met de transitietoestand voor de methylering van etheen in H-SSZ-13. Het proton afkomstig van het zeoliet komt van de O4-site [59]. b) Voorstelling van de bindingsafstanden tussen de geadsorbeerde transitietoestand en het zeoliet en c) tussen geadsorbeerd methanol en het zeoliet.	47
4.5	Transitietoestand voor de methylering van etheen met een 5T HL en een 7T HL.	49
5.1	Voorstelling van de verschillende actieve sites in het 8-ring venster van de CHA-topologie. De gebruikte nomenclatuur komt overeen met deze van het IZA [59].	55
5.2	Voorstelling van de verschillende actieve sites in de 10-ring van de TON-topologie 5.2(a) en in de 8-ring van DDR 5.2(b).	55
5.3	Correlatie tussen bindingshoek en deprotoneringsenergie voor de verschillende zure sites.	57
5.4	Het 6T:44T-model voor H-SSZ-13 en H-SAPO-34.	59
5.5	Het 7T:45T-model voor H-ZSM-58.	60
5.6	Het 5T:84T-model voor H-ZSM-22.	61
5.7	Schematische voorstelling van de end-on adsorptiemode van methanol.	62
6.1	Voorstelling van de geconcentreerde methylering van etheen.	66
6.2	Voorstelling van de geconcentreerde methylering van propeen.	66
6.3	Iso-contourplot (0.1) van het HOMO in etheen en propeen, berekend met B3LYP/dgtzvp.	67
6.4	Vershillende energieniveaus bij de methylering van een olefine	74
6.5	Het effect van deprotoneringsenergie op de methylering van etheen en propeen	75
6.6	Het gecombineerd effect van deprotoneringsenergie, transitietoestandsstabilisatie en co-adsorptie van het olefine op de methylering van etheen en propeen	76
6.7	Constableplot van de intrinsieke methyleringsreacties	79
6.8	Constableplot voor apparente kinetiek	80

7.1	De 8T:46T cluster voor de modellering van H-ZSM-5 met het Al-defect op de T12-positie en het proton op de O8-positie.	83
7.2	De methoxidevorming met methanol als reactant.	85
7.3	De methoxidevorming met dimethylether als reactant.	85
7.4	Temperatuursafhankelijkheid van de evenwichtsconstante voor methoxidevorming	88
7.5	Invloed van temperatuur, partiële druk methanol en ratio water/methanol op aanwezigheid van methoxidespecies in H-ZSM-5.	89
7.6	De methylering van etheen met dimethylether in H-ZSM-5.	94
7.7	De methylering van etheen met methoxide in H-ZSM-5.	94
7.8	10-delig logaritme van de geconcentreerde methyleringssnelheid (volle lijnen) en stapsgewijze methyleringssnelheid (streepjes) als functie van de concentratie dimethylether.	97
7.9	10-delig logaritme van de geconcentreerde methyleringssnelheid en stapsgewijze methyleringssnelheid als functie van de temperatuur.	98
7.10	10-delig logaritme van de geconcentreerde methyleringssnelheid (volle lijn) en stapsgewijze methyleringssnelheid (streepjes) als functie van de methanolconcentratie.	99
7.11	Percentage van Brønstedzure sites aanwezig als vrije Brønstedzure site, geadsorbeerd methanol of methoxide gebaseerd op de pseudostationaire toestands-hypothese als functie van de methanolconcentratie.	99
7.12	10-delig logaritme van de geconcentreerde en stapsgewijze methyleringssnelheid als functie van de temperatuur.	100
7.13	Verhouding van de reactiesnelheid van de methylering van propaan met dimethylether en methanol bij gelijke methanol- en dimethyletherconcentratie.	101
7.14	Tijdsevolutie van IR-spectra gedurende de reactie van methoxygroepen (OCD3) met etheen op 523 K met H-ZSM-5: a) voor de start van etheenvoeding en b) na 5 min, c) 10 min, d) 15 min, en e) 20 min; f) Verschil van spectrum a) en e), uit Yamazaki et al. [81]	102
7.15	Evolutie van de distributie van deuterium in H-ZSM-5 bij volledig evenwicht zonder deuteriumaffiniteitsverschillen als functie van de conversie van methoxydegroepen in [81].	104
7.16	De (de)protonering van cyclopropaan in H-ZSM-5.	106
7.17	De ringopening van geprotoneerd cyclopropaan in H-ZSM-5, aangeduide afstanden in 0,1 nm.	106
7.18	De producten van de ringopening van geprotoneerd cyclopropaan in H-ZSM-5.	107
7.19	Verschuiving van primair naar secundair propoxide in H-ZSM-5.	108
7.20	De desorptie van secundair propoxide in H-ZSM-5.	108
7.21	Verschillende mogelijkheden voor methanoladsorptie bij stijgende druk	110
7.22	De verschillende reactiestappen bij geassisteerde methoxidevorming: mono-laagadsorptie van methanol 7.22(a), dimeervorming met karakteristieke OH-afstanden (in 0,1 nm) 7.22(b), transitietoestand 7.22(c) en de producten 7.22(d)	111

7.23	Snapshot van een dynamische simulatie van 8 methanolmoleculen per éénheidscel in een in de z-richting verdubbelde éénheidscel van H-ZSM-5.	112
7.24	Radiale distributiefunctie van de afstand tussen de zuurstof en de waterstof van de hydroxylgroep in methanol.	113
7.25	Tijdsevolutie van de OH-afstand van de methoxyl (O1H2) en de assisterende methanolmolecule (O2H2) in het dimeer.	113
7.26	Reactienetwerk voor de methylering van etheen met dimethylether.	115
A.1	Voorstelling van de verschillende actieve sites in het 8-ring venster van de CHA-topologie. De gebruikte nomenclatuur komt overeen met deze van het IZA [59].	119

Lijst van tabellen

3.1	Reactiemogelijkheden met methoxides [78]	29
3.2	Experimentele apparente methyleringskinetiek [82–84].	30
4.1	Vergelijking van de bindingsafstanden (in nm) tussen geadsorbeerde moleculen en het zeoliet met ONIOM en periodieke code [113]. MeOH staat voor de interactie tussen methanol en het zeoliet (zie Figuur 4.4 b) en TS voor de interactie tussen de transitietoestand en het zeoliet (zie Figuur 4.4 b)	48
4.2	Invloed van berekeningswijze op de adsorptie-energie van methanol en de energiebarrière voor de methylering van etheen (zie 4.18 en 4.19).	48
4.3	Snelheidscoëfficiënten voor de methylering van etheen en propeen in DDR met een 5T:45T cluster en een 7T:45T cluster (zie Figuur 4.5)	50
4.4	Geometrie en energiebarrière (met ZPE en dispersie) voor de methylering van propeen in H-SSZ-13 met het proton op het O2-zuurstofatoom in een 6T:44T-cluster met Si- (a en b) of O-terminering (c).	50
4.5	Invloed van functionaal en basisset bij energieverfijningen op elektronische reactiebarrières (zonder dispersie en nulpuntscorrecties) voor de methylering van etheen in H-SSZ-13 (zie Figuur 4.4).	51
5.1	Geometrische parameters en deprotoneringsenergie voor de verschillende zure sites in H-SSZ-13 (CHA), H-ZSM-58 (DDR) en H-ZSM-22 (TON).	56
5.2	Karakteristieke afstanden (in nm) van methanoladsorptie in H-SAPO-34, H-ZSM-58, H-SSZ-13, H-ZSM-22.	62
5.3	IR-frequentie bij methanoladsorptie in cm^{-1}	63
5.4	Deprotoneringsenergie en adsorptie-energie van methanol (in kJ/mol) in de beschouwde zeolieten	64
6.1	Geselecteerde geometrische parameters voor de transitietoestand van de methylering van etheen in H-SAPO-34, H-SSZ-13, H-ZSM-58 en H-ZSM-22.	68
6.2	Geselecteerde geometrische parameters voor de transitietoestand van de methylering van propeen in H-SAPO-34, H-SSZ-13, H-ZSM-58 en H-ZSM-22.	69
6.3	Geselecteerde geometrische parameters voor het sec-butylcarbeniumion in H-SAPO-34, H-SSZ-13, H-ZSM-58 en H-ZSM-22.	70
6.4	Kinetische resultaten voor de methylering van propeen en etheen in H-SAPO-34, H-SSZ-13, H-ZSM-58 en H-ZSM-22.	71

6.5	De adsorptie-energie van de transitietoestand voor de methylering van etheen ($E_{ads}(TS)(etheen)$) en propaan ($E_{ads}(TS)(propaan)$) en de deprotoneringsenergie in H-SAPO-34, H-SSZ-13, H-ZSM-58 en H-ZSM-22	75
6.6	Coadsorptie-energie van etheen en propaan en het verschil van bimoleculaire en unimoleculaire activeringsenergie van de methylering van etheen en propaan in H-SAPO-34, H-SSZ-13, H-ZSM-58 en H-ZSM-22.	77
6.7	Vergelijking van de methylering aan etheen en propaan tussen H-ZSM-22 en H-ZSM-5 [84].	81
7.1	Geometrische parameters voor de methoxidevorming uitgaande van methanol of dimethylether in H-ZSM-5.	84
7.2	Kinetische data van de methoxidevorming.	86
7.3	Kinetische data van de methylering van etheen en propaan met methanol, dimethylether en methoxide in H-ZSM-5.	91
7.4	Coadsorptie van olefines in H-ZSM-5.	92
7.5	Vergelijking tussen experimentele [81] kinetiek en theoretische (bimoleculaire) kinetiek bij de experimentele temperatuur van 523K.	92
7.6	Deprotonering en ringopening van hoekgeprotoneerd cyclopropaan in H-ZSM-5.	105
7.7	Transitie van primair naar secundair propoxide in H-ZSM-5, kinetisch isotoop effect (KIE) op desorptie van secundair propoxide, desorptie van secundair propoxide.	109
7.8	Kinetische data van de geassisteerde methoxidevorming.	110
A.1	Kinetische resultaten voor de methylering van etheen en propaan op de verschillende sites in H-SSZ-13.	120
A.2	Bijdrage van dispersiecorrecties op de unimoleculaire activeringsenergie (kJ/mol).	121