

Ab Initio Studie naar de Deactivering van Zeoliet-en Zeotypekatalysatoren in het MTO-proces

Kristof De Wispelaere

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

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.

Woord vooraf

Onder de gloed van zomerse zonnestralen stapte ik eind augustus 2010 het Centrum voor Moleculaire Modelling binnen om er te starten met hetgeen voor elke universiteitsstudent onvermijdelijk is: het schrijven van een thesis. Toen wist ik echter nog niet dat het onschuldig lijkende woord ‘thesis’ een merkwaardige mix van inspiratie, motivatie en een snuifje frustratie met zich mee zou brengen.

Enkele maanden later, na het voorbijglijden van inspirerend heldere dagen en het trotseren van minstens evenveel regenvlagen en windstoten dient de aangename zomerwarmte zich opnieuw aan . . . de hoogste tijd dus om de laatste zinnen en besluiten te formuleren en de rechte lijn tot de eindmeet in te zetten.

Het tot stand brengen van deze scriptie is uiteraard niet enkel het resultaat van mijn inspanningen, maar is te danken aan het harde werk van verschillende personen. Het is dan ook niet meer dan op zijn plaats om even de tijd te nemen deze allemaal te bedanken.

Vooreerst wil ik een woord van dank richten tot mijn promotoren prof. dr. ir. Veronique Van Speybroeck en prof. dr. Michel Waroquier om mij de kans te geven dit onderzoek uit te voeren aan het CMM. Ik wil ook mijn dankbaarheid uiten voor het feit dat ik als thesisstudent mijn resultaten onder de vorm van een poster mocht presenteren op de XIIth Netherlands’ Catalysis and Chemistry Conference. Tijdens dit thesisjaar kreeg ik de kans om van verschillende facetten van de onderzoekswereld te proeven, dat smaakt naar meer . . .

Niet in het allerminst verdienen Karen, Jeroen en Bart een bijzonder groot applaus voor de inspanningen die ze geleverd hebben om mij door dit werk te begeleiden. Dankzij jullie inbrengen, ideeën, opmerkingen, eindeloze geduld en vooral jullie enthousiasme is dit werk geworden wat het is. Jullie deur of mailbox stond steeds open voor vragen, problemen of gewoon een leuke babbel. Ik had me geen beter begeleidersteam kunnen inbeelden!

Maar ook zonder de andere CMM’ers die hetzij door hun actieve inbreng, hetzij door het creëren van de nodige sfeer bijgedragen hebben tot dit werk, was het moeilijk geweest om vol te houden tot het bittere einde. De tips van Matthias bleken vaak zeer handig, waarvoor dank. I also want to thank Saron for her valuable advice and our fruitful discussions.

Het was een toffe ervaring om vier klasgenoten als mede-thesisers te hebben. Met onze inspiratie, motivatie en frustratie waren we steeds bijzonder solidair. Er was vaak ambiance, gelach en ook af en toe de nodige ernst in ons thesisstudentenbureau, daarom dus: bedankt

Lennart, Thomas, Jeroen en Stijn! Ook onze textielcollega Thierry zorgde voor de nodige sfeer, wat enorm geapprecieerd werd.

Voor de ontelbare oppeppende avonden en weekends gedurende de voorbije 5 jaar ook een welgemeende dankjewel aan Lennart, David, Thierry, Iline, Karen, Liz, Lindsey, Helen, Myrte, Jeremi, Sofie, Tim, Valerie en Bart. Zonder het goed en wel te beseffen hebben jullie mij bijzonder hard geholpen om mij dit jaar alles tot een goed einde te laten brengen. Vooral omdat ik het met jullie over zoveel meer kon hebben dan over mijn thesis en studies alleen.

Niet in het allerm minst wil ik mijn ouders uitgebreid in de bloemetjes zetten voor hun onvoorwaardelijke liefde, begrip en schouderklopjes waar nodig. Jullie hebben mij geholpen om tot dit punt te komen, en ik rond mijn studies dan ook niet zonder enige trots af.

Kristof De Wispelaere,
1 juni 2011

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 this master 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.

Kristof De Wispelaere
Gent, 1 juni 2011

Ab initio studie naar de deactivering van zeoliet- en zeotypekatalysatoren in het MTO-proces

Kristof De Wispelaere

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

Faculteit Ingenieurswetenschappen en Architectuur – Universiteit Gent

Centrum voor Moleculaire Modelling

Hoofd van de onderzoeksgroep: prof. dr. Michel Waroquier

Samenvatting

In het methanol-to-olefin (MTO) proces wordt methanol omgezet tot lichte olefines. MTO-conversie gebeurt typisch in zure zeoliet- en zeotypekatalysatoren. Het algemeen aanvaard reactiemechanisme is gebaseerd op een *hydrocarbon pool* (HP), bestaande uit organische moleculen zoals polymethylbenzenen die de reacties in de katalysatorcokooi cokatalyseren. Methyleringsreacties van de HP-species zijn sleutelreacties in de olefineproductie. In secundaire reacties worden polyaromatische species gevormd die bijdragen tot de deactivering van de katalysator.

In deze thesis wordt de methylering van een serie aromatische componenten met een toenemend aantal methylgroepen en met toenemende grootte van het aromatisch systeem onderzocht. Dit gebeurt aan de hand van theoretische berekeningen. Om de invloed van de zuursterkte van de katalysator na te gaan worden resultaten van H-SAPO-34 vergeleken met die van het zuurdere H-SSZ-13 zeoliet. Beide hebben een chabaziettopologie. In deze materialen blijkt de barrière voor methylering van hooggemethyleerde benzeenspecies relatief laag. Door toenemende sterische limitaties worden methylnaftaleenspecies al moeilijker gemethyleerd, en is fenantreen zelfs zo goed als inactief voor methylering. Alle methyleringen verlopen sneller in de zuurste katalysator. Vergelijking van methyleringen in de even zure katalysatoren H-SSZ-13 en H-ZSM-58 toont de invloed van de topologie aan. Het blijkt dat enkel kleine aromatische HP-species actief zijn voor methylering in H-ZSM-58.

Ten slotte wordt getracht een reactiepad te construeren voor de vorming van een bicyclische cokesprecursor in H-SAPO-34 uitgaande van p-xyleen. Geen van de onderzochte elementaire stappen (alkylering, cyclisatie en ringexpansie) lijkt hooggeactiveerd te zijn. De verkregen data zijn evenwel ontoereikend om een definitieve uitspraak te kunnen doen omtrent de haalbaarheid van het reactiepad als geheel.

Trefwoorden: MTO-proces, methylering, deactivering, cokes, moleculair modelleren

Ab initio study on the deactivation of zeolite and zeotype catalysts in the MTO process

Kristof De Wispelaere

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

Abstract—Methanol-to-olefin conversion occurs in acidic zeolites or zeotype catalysts through a hydrocarbon pool mechanism, in which organic molecules trapped within the zeolite act as co-catalysts. Methylation reactions of the hydrocarbon pool species are key steps during olefin production and catalyst deactivation. In this study the activity of aromatic hydrocarbon pool species toward methylation in H-SSZ-13, H-SAPO-34 and H-ZSM-58 is assessed by means of molecular modeling simulations. Additionally, a possible route for the formation of peri-fused bicyclic compounds is proposed.

Keywords—MTO process, zeolite and zeotype catalysts, methylation, deactivation, molecular modeling

I. INTRODUCTION

THE depletion of oil reserves and the rapidly increasing demand for base chemicals such as ethylene and propylene initiated the quest for chemical processes based on an alternative feedstock. Among these, the methanol-to-olefin process (MTO), using natural gas, coal or biomass as raw material, is one of the most important. MTO conversion occurs in acidic zeolites or zeotype catalysts. For industrial applications H-SAPO-34, which has a chabazite topology, shows the best performance and the highest selectivity toward light olefins.[1]

The generally accepted reaction mechanism for MTO is based on a hydrocarbon pool (HP): organic molecules (predominantly polymethylbenzenes), trapped within the anorganic zeolite framework, act as co-catalysts. Methylation of the hydrocarbon pool species and subsequent olefin elimination are the key steps in the production of ethylene and propylene.[2] An important secondary effect of the presence of reactive methylbenzenes, is the formation of polycyclic aromatic compounds. These large molecules are considered as coke, blocking the cages or channels, poisoning the active sites and finally deactivating the catalyst. Because the channels connecting the cages of chabazite structures are narrow, polyaromatic molecules typically remain trapped inside the cages.[3] Coke formation increases with the acid strength of the catalyst, causing deactivation to occur faster in H-SSZ-13, the more acidic zeolite analogue of H-SAPO-34.[4], [5]

By means of multilayered molecular modeling techniques the activities of benzene-, naphthalene-, and phenanthrene derivatives toward methylation by methanol are compared. Methylation reactions are considered to be key steps in olefin production and catalyst deactivation. In this study H-SSZ-13, H-SAPO-34 and H-ZSM-58 are considered. H-SSZ-13 and H-SAPO-34 have a chabazite topology whereas H-ZSM-58 is characterized by a DDR topology. Both topologies consist of cages connected by 8-membered ring windows through which only small

molecules can diffuse. This allows to assess the influence of the acid strength and topology on the stability of the aromatic species and their tendency to lead to the formation of polyaromatics.

Additionally, a possible route for the formation of a peri-fused bicyclic compound via butadiene, a likely formed side-product in the MTO process, is proposed in an effort to investigate its contribution to the formation of deactivating species.

II. THEORETICAL METHOD

The selected catalysts are modeled using large finite clusters to take into account the effect of the framework on the reactions under study. For H-SSZ-13 and H-SAPO-34 44T clusters are applied, whereas the cluster for H-ZSM-58 contains 45 T-atoms. DFT calculations are performed, making use of the ONIOM-method as implemented in the Gaussian03 package. For each catalyst the high level region is selected in order to properly describe the interactions between the guest molecule and the active site of the catalyst. All reported energies were calculated at the B3LYP/dgtzvp-D//ONIOM(B3LYP/dgtzvp:MNDO) level of theory and include zero-point corrections. Kinetic parameters at 670K are obtained according to transition state theory, employing the in-house developed software package TAMkin. A similar approach studying methylations of alkenes in H-ZSM-5 indicated that this method enables the reproduction of accurate kinetic data.[6].

III. RESULTS AND DISCUSSION

Acid strength is a determining factor in zeolite catalyzed reactions. Different measures of acid strength are calculated, among which deprotonation energies are often considered to be the most reliable. Based on these deprotonation energies, H-SSZ-13 and H-ZSM-58 have a similar acid strength and are both stronger acids than H-SAPO-34. Furthermore, stretch frequency shifts of the hydroxyl groups upon CO adsorption are calculated, confirming that the two zeolites are stronger acids than H-SAPO-34.

Methanol and aromatic hydrocarbon pool species are coadsorbed in the catalyst cage, with methanol interacting directly with the Brønsted acid site. From the coadsorbed state methylation can occur through a concerted mechanism, with the simultaneous formation of water (Figure 1).

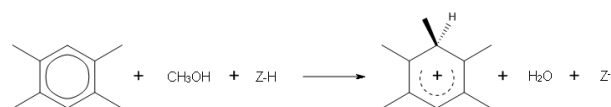


Fig. 1. Methylation reaction through a concerted mechanism

In H-SSZ-13 and H-SAPO-34 methylations of benzene, durene, penta- and hexamethylbenzene are considered. The electron-donating effect of methyl groups activates the aromatic ring, such that intrinsic rate coefficients for methylation of hexamethylbenzene are the highest. During MTO reactions the aromatic species grow and form naphthalene- and phenanthrene derivatives. A study of the methylation of naphthalene, tri- and tetramethylbenzene and phenanthrene shows the deactivating effect upon this growth (Figure 2).

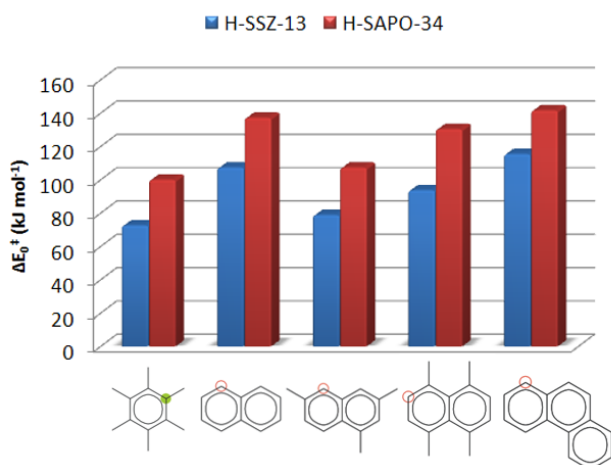


Fig. 2. Intrinsic reaction barriers (kJ mol^{-1}) for methylation of aromatic species

The barriers for methylation of unsubstituted naphthalene and phenanthrene are almost the same ($107 - 115 \text{ kJ mol}^{-1}$ in H-SSZ-13 and $137 - 142 \text{ kJ mol}^{-1}$ in H-SAPO-34). Steric limitations of the catalyst cage start to play an important role once polymethylnaphthalenes are considered such that transition state shape selectivity limits the rate of the methylation reaction. Therefore these species are often considered as coke precursors. Polymethylnaphthalenes can still act as active hydrocarbon pool species, whereas phenanthrene can already be considered as inactive coke species. These results are in agreement with experimental observations.[7], [8] The effect of the acid strength can be seen in Figure 2 as the barriers for methylation are on average 26 kJ/mol lower in the more acidic H-SSZ-13 than in H-SAPO-34. In H-ZSM-58 methylation of benzene, naphthalene and phenanthrene is also considered. Intrinsic reaction barriers of respectively 133 , 151 and 227 kJ/mol are found. These results indicate that these aromatic compounds are less active toward methylation in H-ZSM-58 compared to the catalysts with chabazite topology. This is mainly due to a topological effect and suggests that only smaller aromatic HP-species are eligible for an aromatic olefin producing cycle.

During MTO conversion, aromatic hydrocarbon pool species grow to form naphthalene- and phenanthrene derivatives, as observed experimentally.[8] In order to elucidate the reactions responsible for this growth, a reaction path is proposed and investigated (Figure 3). Para-xylene is alkylated by the butadienyl cation, followed by a cyclisation and ring expansion. After subsequent hydride shifts and deprotonations a bicyclic aromatic molecule is formed. Although no highly activated elementary steps were found, no decisive conclusion can be made about feasibility of the complete reaction mechanism. This attempt

to model the growth of polycyclic aromatic species can however be an onset for further research.

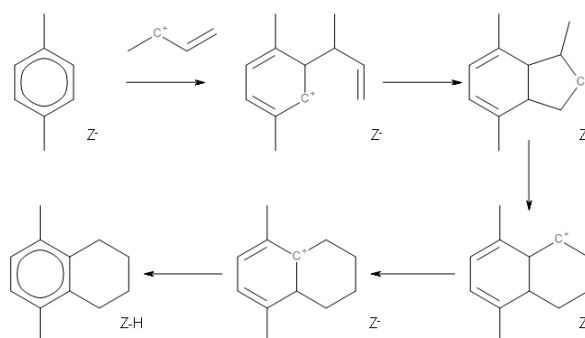


Fig. 3. Proposed reaction path leading to the formation of a bicyclic aromatic compound

IV. CONCLUSIONS

In the chabazite catalysts H-SSZ-13 and H-SAPO-34 polymethylbenzenes are very active toward methylation. Due to the electron-donating effect of the methyl groups hexamethylbenzene is confirmed to be the most active species. Polymethylnaphthalenes suffer from steric limitations in the catalyst cage such that methylation is more difficult. Phenanthrene can even be considered as an inactive coke species. Methylations of all these HP-species occurs faster in the more acidic zeolite H-SSZ-13 than in its silicoaluminophosphate analogue H-SAPO-34. In H-ZSM-58 only smaller aromatic species are active toward methylation.

The individual reactions of the formation of a peri-fused bicyclic compound in H-SAPO-34 do not seem to be highly activated. However, based on the calculated data, the feasibility of the complete pathway remains undecided.

REFERENCES

- [1] J. Q. Chen, A. Bozzano, B. Glover, T. Fuglerud, and 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] D. M. McCann, D. Lesthaeghe, P. W. Kletniaks, D. R. Guenther, M. J. Hayman, V. Van Speybroeck, M. Waroquier, and J. F. 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.
- [3] D. Mores, E. Stavitski, M. H. F. Kox, J. Kornatowski, U. Olsbye, and B. M. Weckhuysen, "Space- and time-resolved in-situ spectroscopy on the coke formation in molecular sieves: Methanol-to-olefin conversion over H-ZSM-5 and H-SAPO-34," *Chemistry-a European Journal*, vol. 14, no. 36, pp. 11320–11327, 2008.
- [4] F. Bleken, M. Bjorgen, L. Palumbo, S. Bordiga, S. Svelle, K. P. Lillerud, and U. Olsbye, "The effect of acid strength on the conversion of methanol to olefins over acidic microporous catalysts with the CHA topology," *Topics in Catalysis*, vol. 52, no. 3, pp. 218–228, 2009.
- [5] K. Hemelsoet, A. Nollet, V. Van Speybroeck, and M. Waroquier, "Theoretical simulations elucidate the role of naphthalenic species during methanol conversion within h-sapo-34," *Chemistry a european journal*, 2011.
- [6] V. Van Speybroeck, J. Van der Mynsbrugge, M. Vandichel, K. Hemelsoet, D. Lesthaeghe, A. Ghysels, G. B. Marin, and 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.
- [7] W. G. Song, H. Fu, and J. F. Haw, "Selective synthesis of methylnaphthalenes in H-SAPO-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.
- [8] B. P. C. Hereijgers, F. Bleken, M. H. Nilsen, S. Svelle, K. P. Lillerud, M. Bjorgen, B. M. Weckhuysen, and 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.

Inhoudsopgave

Woord vooraf	iii
Overzicht	vi
Extended abstract	vii
Inhoudstabel	ix
Lijst van afkortingen	xii
Lijst van symbolen	xiv
1 Inleiding	1
1.1 Energie - en olieproblematiek	1
1.2 Ontwikkeling van het MTO-proces	6
1.3 Van grondstof tot syngas	7
1.3.1 Steenkool	7
1.3.2 Aardgas	7
1.3.3 Biomassa	7
1.4 De methanoleconomie	8
1.5 Het UOP/Hydro MTO-proces	9
1.6 Besluit	12
2 Het MTO-proces op moleculaire schaal	13
2.1 Methanol to Olefins (MTO)	13
2.2 Reactiemechanisme van MTO-conversie	14
2.2.1 Directe mechanismes	14
2.2.2 De hydrocarbon pool hypothese	14
2.2.3 Karakterisering van de hydrocarbon pool species	16
2.2.4 Activiteit van de hydrocarbon pool species	17
2.2.5 Het paringmechanisme en sidechainmechanisme	19
2.3 MTO-katalysatoren	22
2.3.1 CHA-topologie	22
2.3.2 DDR-topologie	25
2.3.3 Andere katalysatoren	26

2.4	Besluit	26
3	Cokesvorming in zeolieten	27
3.1	Definitie van cokes	27
3.2	Katalysatordeactivering	28
3.3	Karakterisering van cokes	29
3.3.1	Methodes	29
3.3.2	Cokes in het MTO-proces	31
3.4	Invloedsfactoren op cokesvorming tijdens methanolconversie	34
3.4.1	Topologie	35
3.4.2	Zuursterkte	36
3.4.3	Temperatuur	40
3.4.4	Reactanten	41
3.4.5	Water	42
3.5	Rol van cokes in MTO-reacties	43
3.6	Verwijderen van cokes	45
3.7	Besluit	46
3.8	Doelstelling van deze thesis	47
4	Moleculair modelleren binnen de heterogene katalyse	48
4.1	Kwantumchemische methoden	48
4.1.1	Ab initio technieken: Hartree-Fock	48
4.1.2	Dichtheidsfunctionaaltheorie	49
4.1.3	Semi-empirische methoden	52
4.2	Basissets	52
4.3	Modelleren van zeolietstructuren	53
4.3.1	Clusterbenadering	53
4.3.2	Periodieke benadering	54
4.4	Chemische kinetiek	55
4.4.1	Arrheniusverband	55
4.4.2	Transitietoestandstheorie	56
4.4.3	Normale mode analyse	58
4.5	Methodologie in deze thesis	58
5	Katalysator karakterisering	61
5.1	Topologie	61
5.2	Zuursterkte	62
5.2.1	Deprotoneringsenergie	63
5.2.2	IR-spectra van CO-adsorptie	64
5.2.3	Intrinsieke zuursterkte	67
5.3	Besluit	69

6	Methylering van aromaten in zeoliet- en zeotypekatalysatoren	70
6.1	Het belang van methyleringsreacties	70
6.2	Adsorptie	72
6.2.1	Methanoladsorptie	72
6.2.2	Adsorptie van aromaten	77
6.2.3	Coadsorptie van methanol en een aromaats	80
6.3	Methyleringsreacties van aromatische HP-species	82
6.3.1	Gasfase	82
6.3.2	H-SSZ-13 en H-SAPO-34	88
6.3.3	H-ZSM-58	105
6.4	Deprotonering van de gevormde kationen	108
6.5	Besluit	111
7	Vorming van bicyclische HP-species	113
7.1	Inleiding	113
7.2	Reactiepad voor de vorming van bicyclische cokesprecursoren	115
7.3	Besluit	129
8	Conclusies en toekomstperspectieven	130
A	Protonaffiniteit van aromatische species	135
B	Invloed van Van der Waalscorrecties	139
C	Poster NCCC	148
D	Ingediend artikel	150
	Lijst van figuren	170
	Lijst van tabellen	174
	Bibliografie	177

Lijst van afkortingen

8MR	8-membered ring
CC	Coupled cluster
CHA	Chabaziet
CI	Configuratie-interactie
DFT	Dichtheidsfunctionaaltheorie
DME	Dimethylether
FT-IR	Fourier getransformeerde infrarood spectroscopie
GC	Gaschromatografie
GGA	Generalized gradient approximation
GTO	Gaussisch type orbitaal
HF	Hartree-Fock
HL	High level of theory regio
HMB	Hexamethylbenzeen
HP	Hydrocarbon pool
IPM	Independent particle model
IRC	Intrinsieke reactiecoördinaat
LDA	Local density approximation
LL	Low level of theory regio
LOT	Level of theory
LSD	Local spin-density approximation
MD	Moleculaire dynamica
MM	Moleculaire mechanica
MNDO	Modified neglect of diatomic overlap
MTG	Methanol-to-gasoline
MTH	Methanol-to-hydrocarbons
MTO	Methanol-to-olefins
PA	protonaffiniteit
PCM	Polarizable continuum model
PHVA	Partiële Hessiaan vibrationele analyse
PMB	Pentamethylbenzeen
QM	Kwantummechanisch
SAPO	Silicoaluminofosfaat
STO	Slater type orbitaal

TMN	Tetramethylnaftaleen
TOS	Time on stream
triMN	Trimethylnaftaleen
TS	Transitietoestand
TST	Transitietoestandstheorie
vdw	Van der Waals
ZPE	Nulpuntsenergie

Lijst van symbolen

ΔE_0^\ddagger	kJ mol^{-1}	Voorwaartse reactiebarrière
ΔE_r	kJ mol^{-1}	Reactie-energie
ΔG_{298K}^\ddagger	kJ mol^{-1}	Gibbs vrije energiebarrière
$\Delta G_{r,298K}$	kJ mol^{-1}	Gibbs vrije reactie-energie
$\Delta \nu$	kJ mol^{-1}	Stretchfrequentieshift
ϵ		Diëlektrische constante
ϵ_m		Energie-eigenwaarde
$\rho(\bar{r})$		Elektronendichtheid
Φ_i		Basisfunctie
Ψ_m		Eéndeeltjesgolffunctie
A	s^{-1}	Pre-exponentiële factor
c_R	mol m^{-3}	Reactantconcentratie
E_a	kJ mol^{-1}	Activeringsenergie
$E_{xc}[\rho]$		Exchange-correlatiefunctie
\hat{H}_{sp}		Eéndeeltjeshamiltoniaan
h	J s	Constante van Planck
k_{670K}	s^{-1}	Intrinsieke reactiesnelheidscoëfficiënt bij 670K
k_B	J K^{-1}	Constante van Boltzmann
$k(T)$	s^{-1}	Temperatuursafhankelijke reactiesnelheidscoëfficiënt
q_\ddagger	m^{-3}	Partitiefunctie van de transitietoestand
q_R	m^{-3}	Partitiefunctie van het reactant
R	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	Universele gasconstante
r	$\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$	Reactiesnelheid per volume-eenheid
T	K	Temperatuur
$v_{xc}[\rho]$		Exchange-correlatiepotentiaal

*Don't judge each day by the harvest you reap,
but by the seeds that you plant.*

- Robert Louis Stevenson -

Hoofdstuk 1

Inleiding

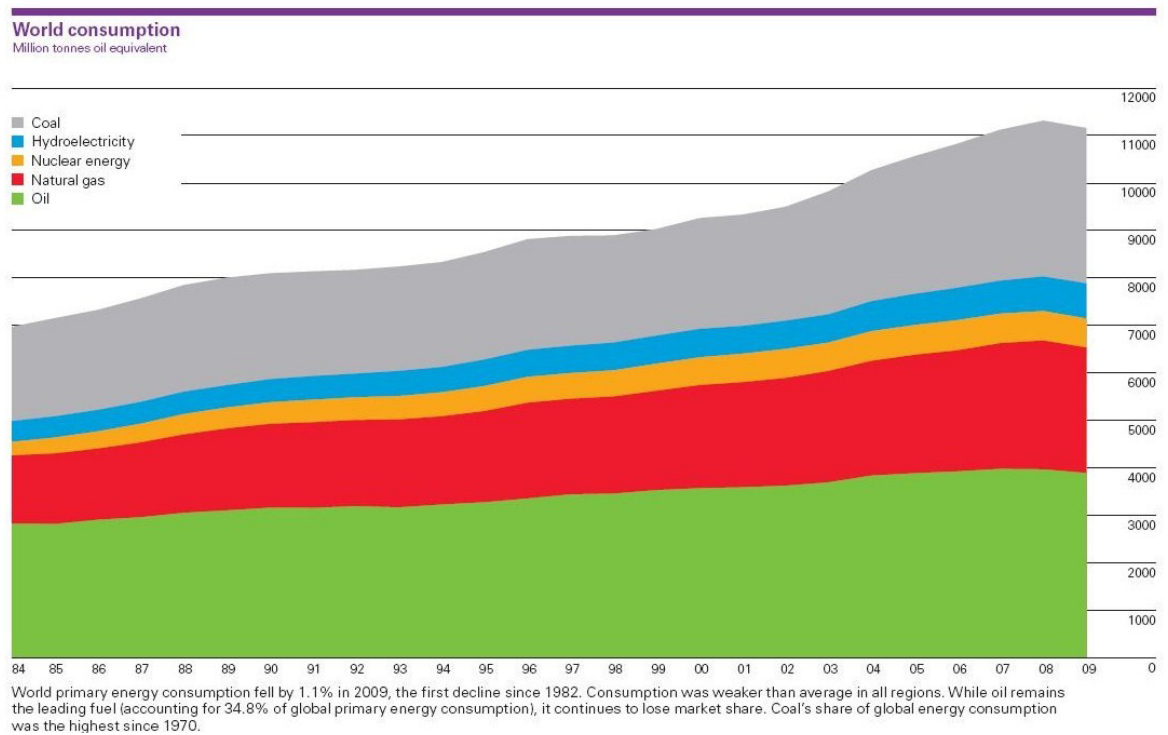
1.1 Energie - en olieproblematiek

In onze huidige samenleving is de rol van fossiele brandstoffen niet meer weg te denken. Iedereen komt dagelijks hoe dan ook in contact met een aardoliederivaat: het plastic potje yoghurt bij het ontbijt, de brandstof van je wagen, het omhulsel van een laptop. . . . De belangrijkste fossiele brandstoffen die men vandaag gebruikt zijn aardolie, gevolgd door aardgas en steenkool.

Van alle fossiele brandstoffen wordt ongeveer 90% gebruikt als energiebron, de overige 10% wordt als grondstof voor chemicaliën aangewend. Ongeveer 85% van onze huidige totale energievoorziening berust op het gebruik van fossiele brandstoffen waarin aardolie een aandeel van ongeveer 36% heeft, aardgas en steenkool vertegenwoordigen respectievelijk 23% en 27%. Nucleaire, hydro-elektrische en hernieuwbare energiebronnen voorzien samen de overige 15% van de totale energiebehoefte.^[1]

Jaarlijks worden wereldwijd ruwweg 11 miljard ton aardolie-equivalenten verbruikt (zie Figuur 1.1). Gedurende de laatste 25 jaar is een opmerkelijk stijgende trend waarneembaar. Vooral het gebruik van steenkool en aardgas is de laatste jaren sterk toegenomen. Met de huidige groei van de wereldbevolking (in 2040 zullen we met 10 miljard zijn^[3]) en de exponentiële industriële groei van Aziatische landen zoals China en India, zal de nood aan fossiele brandstoffen in de komende decennia enkel toenemen. Daarenboven zullen de levensstandaarden omhooggaan waardoor er in 2040 een jaarlijks energieverbruik van 3000 W/capita zal zijn.

In Figuur 1.2 is te zien hoe de slinkende aardoliereserves verdeeld zijn over de wereld. In 2009 was er nog een bewezen aardoliereserve van 1333 miljard vaten of ongeveer 180 miljard ton. Uitgaande van een constant wereldwijd verbruik van ongeveer 3,6 miljard ton aardolie per jaar, is er nog aardolie voor ongeveer 40 à 50 jaar. Tot op vandaag wordt voor elk ontgonnen vat olie, een nieuw ontdekt. Het wordt echter steeds moeilijker en dus duurder om dat vat te ontginnen. Uiteraard moet ook rekening gehouden worden met de "peak oil theorie": op een bepaald moment zal de consumptie van aardolie de productie overstijgen.

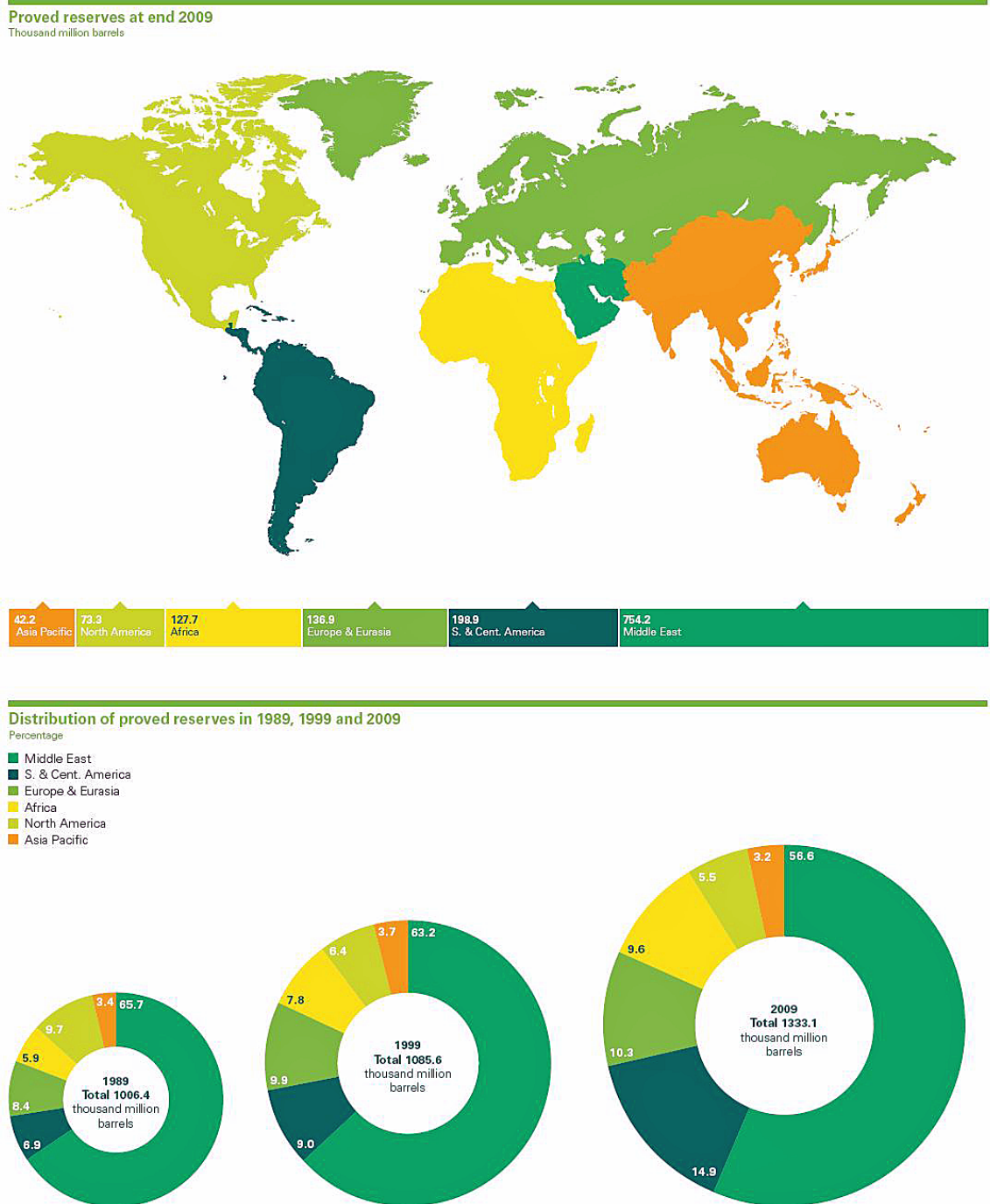


Figuur 1.1: Wereldwijde energieconsumptie van 1984 tot 2009^[2]

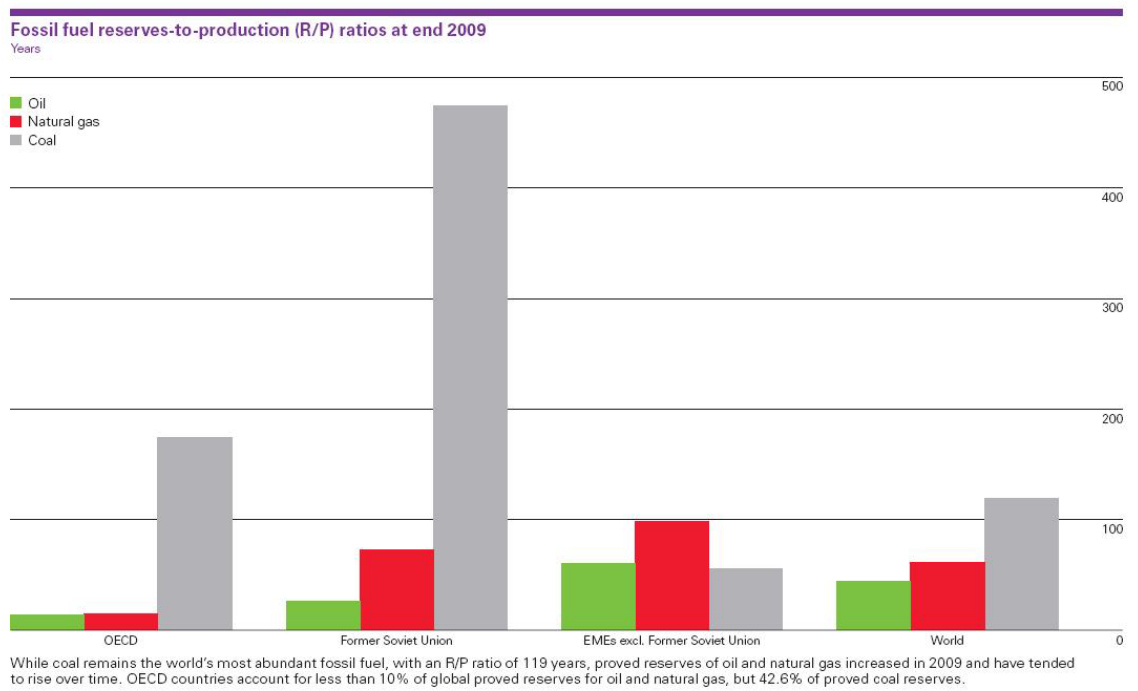
De prijzen worden dan zo hoog dat gebruik van aardolie economisch niet meer mogelijk blijft. Aardgasreserves zouden het nog een goede 75 jaar uithouden, steenkool is er nog voor meer dan 200 jaar.^[3]

Wanneer men de verhouding van reserves tot productie van de 3 types fossiele brandstoffen over de hele wereld beschouwd, kan besloten worden dat de aardgas - en steenkoolreserves veelbelovend zijn (Figuur 1.3). Een kijk op de evolutie van de productie van alle vloeibare aardoliederivaten (Figuur 1.4) leert dat niet-conventionele processen de laatste jaren een niet te verwaarlozen rol beginnen spelen. Voorbeelden van die niet-conventionele processen zijn het gebruik van teerzanden (zoals reeds gedaan wordt in Alberta, Canada) en de GTL-technologie (gas to liquids). Van dit laatste is het MTO-proces (methanol to olefins) een voorbeeld.

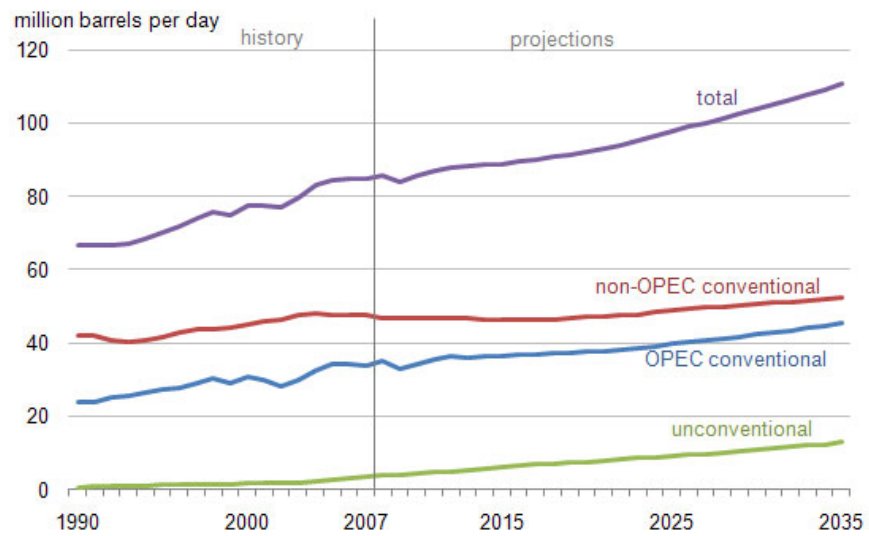
Uit het voorgaande kan besloten worden dat processen die aardgas en steenkool als hoogwaardige grondstoffen introduceren in de petrochemie waardige alternatieve kunnen vormen voor de conventionele methodes. Uiteraard zijn de reserves van deze grondstoffen ook niet onuitputbaar, maar het gebruik ervan laat ons toe de periode van nu tot een tijd waarin we enkel aangewezen zijn op hernieuwbare bronnen te overbruggen. Op korte termijn zal het erop aankomen om zuinig om te springen met fossiele brandstoffen. Op lange termijn wordt verwacht dat zonne-energie en biomassa een steeds belangrijkere rol zullen spelen.^[3]



Figuur 1.2: Boven: bewezen oliereserves eind 2009; onder: evolutie van de geografische verdeling ervan in de periode 1989 - 2009^[2]

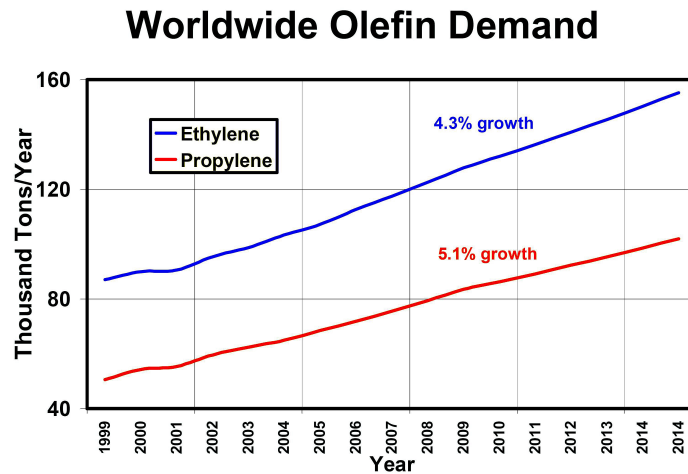


Figuur 1.3: De verhouding van reserves tot productie voor aardolie, aardgas en steenkool^[2]



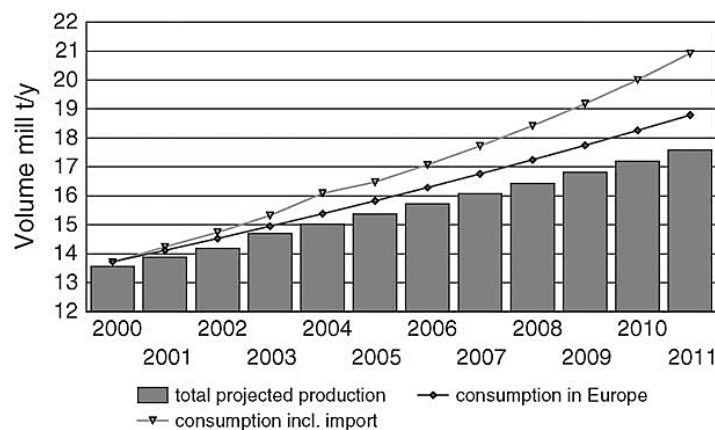
Figuur 1.4: Wereldwijde productie van vloeibare aardolie-derivaten^[4]

Twee zeer belangrijke aardolie-derivaten zijn etheen en propreen. De vraag naar deze twee chemicaliën neemt enorm toe (zie Figuur 1.5).



Figuur 1.5: Evolutie van de wereldwijde vraag naar etheen en propreen^[5]

De belangrijkste bron voor het produceren van deze twee olefines in Europa is het stoomkraken van de naftafractie van ruwe aardolie, wat een erg energieconsumerend proces is. Door de afnemende beschikbaarheid van ruwe aardolie, de steeds toenemende vraag ervan als energiebron en de bijgevolg stijgende prijzen, moet men op zoek gaan naar alternatieve grondstoffen om aan de vraag naar etheen en propreen te kunnen voldoen. Meer zelfs, men moet op zoek gaan naar technologieën die een productenspectrum opleveren met een hogere propreen op etheen verhouding (P/E). In Europa ziet de situatie er uit als in Figuur 1.6. In het laatste decennium begint de vraag naar propreen de productie te overstijgen waardoor een kloof ontstaat.



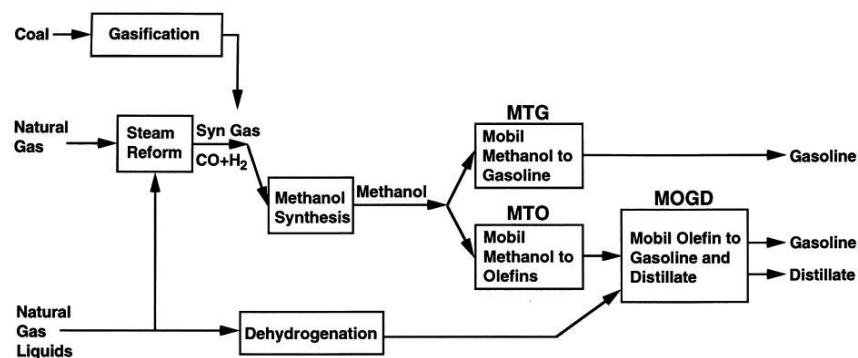
Figuur 1.6: Evolutie van de productie en consumptie van propreen^[6]

Een klassieke stoomkraker kan deze kloof niet verkleinen door zijn lage P/E verhouding, namelijk tussen 0,4 en 0,57. In 2010 is er echter een verhouding van 0,65 nodig om aan de propreenvraag te kunnen voldoen en dit getal zal in de komende jaren enkel nog stijgen.^[5]

Samengevat, de zoektocht naar een proces dat aardgas of steenkool als grondstof kan gebruiken en een hoge P/E verhouding kan garanderen is actueel bijzonder relevant.

1.2 Ontwikkeling van het MTO-proces

Aardgas, steenkool, biomassa, . . . kortom alle koolstofhoudende verbindingen kunnen gemakkelijk omgezet worden in syngas, een mengsel van CO en H₂. Er bestaat eveneens een technologie die syngas omzet in methanol. Vandaar dat men op zoek is gegaan naar processen die methanol kunnen converteren in koolwaterstoffen (MTH), brandstoffen (MTG) of de commercieel hoogwaardige lichte olefines etheen en propaan (MTO). Een overzicht van de ontwikkelde processen op basis van steenkool en aardgas wordt getoond in Figuur 1.7. In principe is methanol zelf een potentiële motorbrandstof, maar het gebruik ervan brengt te veel technische problemen met zich mee, die bovendien grote investeringen vereisen. Vandaar dat er steeds een omzetting naar koolwaterstoffen volgt.^[7]



Figuur 1.7: Overzicht van de ontwikkelde processen op basis van steenkool en aardgas^[7]

In de jaren '70 ontwikkelde men, na een toevallige ontdekking, de MTH-conversie (methanol-to-hydrocarbons) over een H-ZSM-5 zeolietkatalysator (met MFI-topologie). Deze ontwikkeling was vooral gedreven door de nood aan transportbrandstoffen met een hoog octaangetal, in een decennium gekenmerkt door 2 oliecrises (in 1973 en 1978).^[7,8] Al snel werd duidelijk dat het MTH-proces het potentieel had om ongeveer alle gekende aardoliederivaten op alternatieve manier te produceren. In 1979 verkoos de Nieuw-Zeelandse regering het MTG-proces (methanol-to-gasoline) van Mobil boven het Sasol Fischer-Tropsch proces, hoewel het eerst vernoemde proces zich commercieel nog niet had bewezen in tegenstelling tot het tweede. In de jaren '80 ontwikkelde Union Carbide een andere, veelbelovende zeotypekatalysator H-SAPO-34 (met CHA-topologie), een silicoaluminofosfaat. In het proces met de nieuwe katalysator kon een olefine opbrengst van maar liefst 90% gehaald worden, waarvan 60% etheen en propaan. Deze katalysator bleek uitermate goed te presteren voor de conversie van methanol in etheen en propaan (zie verder). In de jaren '80 lag onderzoek naar het MTO-proces vrijwel stil aangezien de oliepijzen aanzienlijk gedaald waren en het proces een groot deel van zijn aantrekkingskracht had verloren.^[8] In 2005 zijn Universal Oil Products (UOP) en

Hydro Norsk er uiteindelijk samen in geslaagd om na meer dan 12 jaar onderzoek het eerste MTO-productiebedrijf operationeel te maken (zie sectie 1.5).

1.3 Van grondstof tot syngas

Methanol wordt tot op heden voornamelijk vervaardigd uit fossiele brandstoffen via de omzetting tot syngas. Syngas is een mengsel van CO en H₂. In principe kunnen 3 grondstoftypes gebruikt worden: steenkool, aardgas en biomassa. Elk van deze 3 wordt in wat volgt kort besproken.

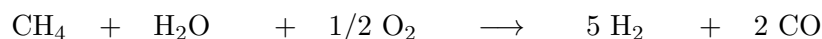
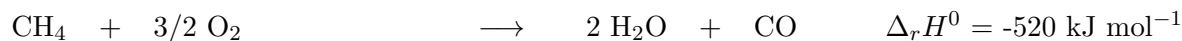
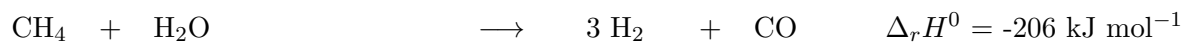
1.3.1 Steenkool

Zoals reeds aangehaald zijn er wereldwijd nog grote steenkoolreserves. Het is dan ook aantrekkelijk om deze te gebruiken als grondstof voor syngas.^[9] Steenkool kan via stoomreforming en partiële oxidatie omgezet worden tot syngas. De corresponderende reacties staan hieronder weergegeven samen met hun reactie-enthalpie.^[1] De tweede reactie levert het syngas dat we willen verkrijgen. De eerste reactie levert eigenlijk de reactiewarmte nodig voor de eerste reactie. Via de watergasverschuivingsreactie kan meer CO of H₂ geproduceerd worden.



1.3.2 Aardgas

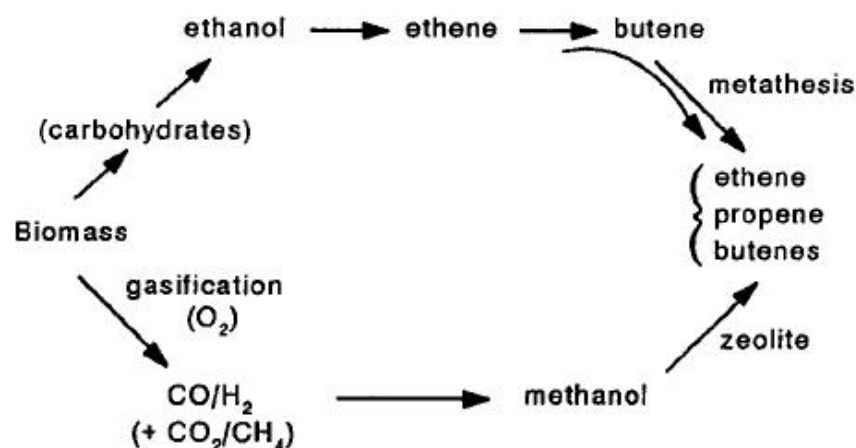
Ook de aardgasreserves zijn nog groot genoeg om te kunnen gebruiken voor syngasproductie. Aardgas wordt via stoomreforming omgezet tot syngas. Partiële oxidatie levert een mengsel van CO en H₂O, waaruit via de watergasverschuivingsreactie meer H₂ kan worden geproduceerd.



1.3.3 Biomassa

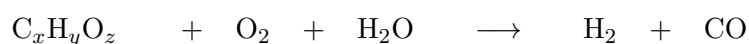
Tot 1850 werden alle organische producten, ook industrieel, op basis van planten geproduceerd. In 150 jaar tijd is de samenleving van plantaardige op fossiele brandstoffen overgeschakeld. Nu wordt duidelijk dat biomassa, mits een rationeel gebruik, een waardig alternatief naar de toekomst toe kan bieden. Morris en Ahmed verwachten dat biomassa in de volgende

50 jaar een gelijkwaardige rol zal spelen als grondstof voor zowel de organo-chemische industrie als voor de voedselindustrie.^[3] Uiteraard ontstaat bij het gebruik van biomassa telkens weer de discussie over de competitie met de voedselketen. Dit kan grotendeels vermeden worden door het gebruik van biomassa van de tweede generatie. Het nut van biomassa in het produceren van een grondstof voor het MTO-proces wordt getoond in Figuur 1.8. Het is duidelijk dat er meerdere routes bestaan die de omzetting van biomassa naar koolwaterstoffen mogelijk maken.



Figuur 1.8: Mogelijke routes voor de omzetting van biomassa tot koolwaterstoffen^[3]

De gasificatie van biomassa, algemeen als $C_xH_yO_z$ voorgesteld, levert inderdaad ook (bio)syngas op.^[10]

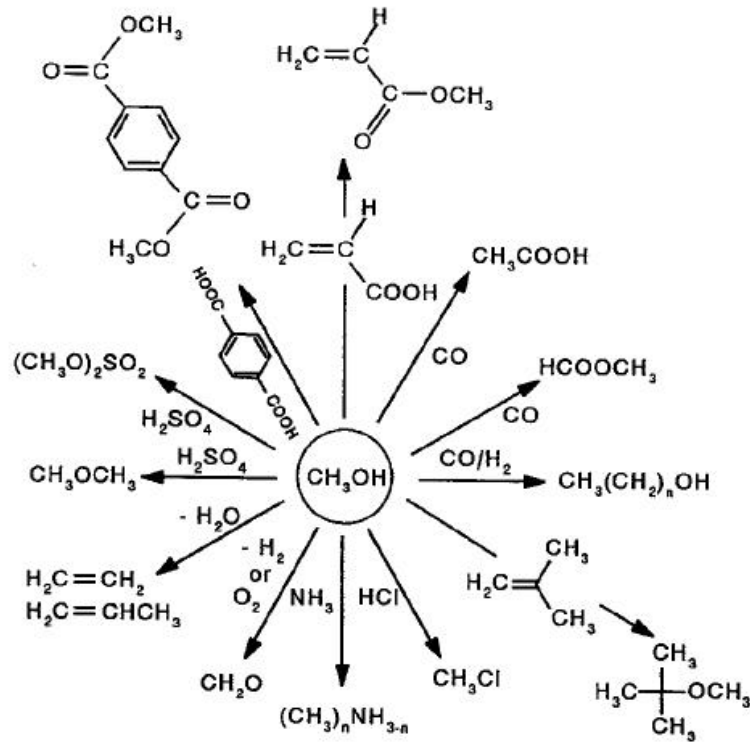


1.4 De methanoleconomie

Een proces zoals MTO toont het potentieel aan van een 'grondstof' zoals methanol. Er bestaan 3 belangrijke technieken om methanol te produceren. Ten eerste kan men methanol via syngas uit fossiele brandstoffen verkrijgen. Hierbij reageert het CO/H_2 mengsel over een $Cu/ZnO/Al_2O_3$ katalysator.^[1] Ten tweede kan aardgas via een directe oxidatieve conversie ook in methanol omgezet worden, zonder via syngas te moeten gaan. De laatste mogelijkheid is een reductieve conversie van CO_2 met H_2 .

Methanol blijkt een zeer efficiënte manier te zijn om energie op te slaan, bv. veel efficiënter dan waterstofgas. Methanol kan in een DMFC (direct methanol fuel cell) onmiddellijk als energiebron worden aangewend maar kan, zoals reeds besproken, ook als grondstof dienen voor het vervaardigen van etheen en propen die verder kunnen verwerkt worden tot brandstoffen, chemicaliën, polymeren etc. Olah stelt in zijn werk een interessant scenario voor.^[11] Aangedreven door een toenemende interesse in CCS (carbon capture and sequestration) kan

CO₂ gebruikt worden als koolstofbron voor methanolproductie. CO₂ afkomstig uit de atmosfeer en industriële effluenten kan met H₂ omgezet worden tot methanol. Vervolgens vervangt methanol dan aardolie als brandstof of chemische grondstof. De mogelijkheden voor methanol als chemische grondstof worden weergegeven in Figuur 1.9.

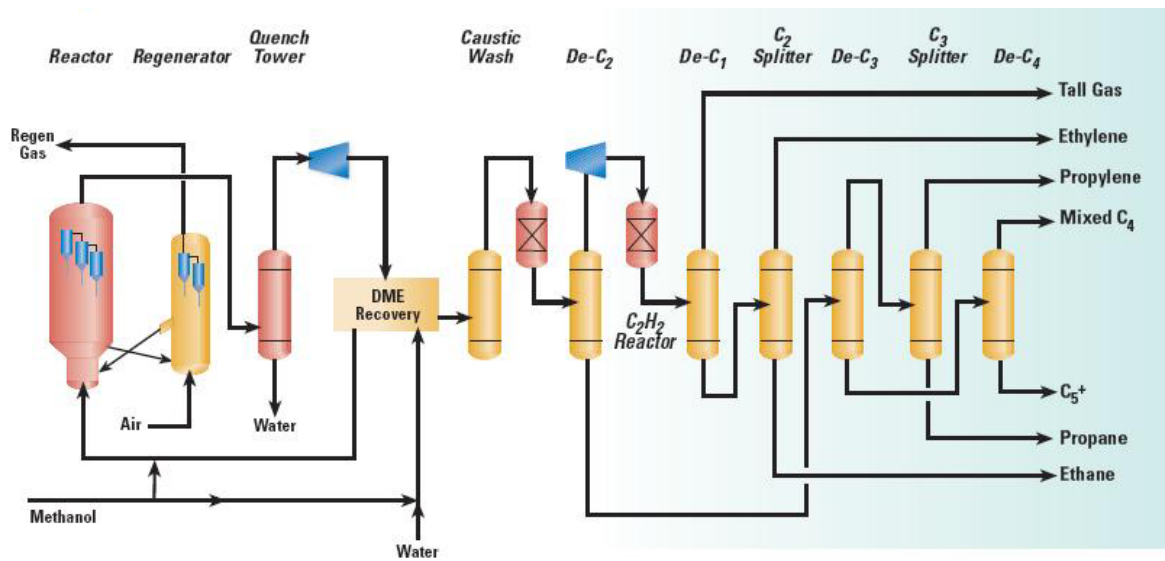


Figuur 1.9: De methanoleconomie^[11]

1.5 Het UOP/Hydro MTO-proces

UOP/Hydro bracht na vele jaren onderzoek het eerste MTO-proces op de markt dat gebruik maakt van de H-SAPO-34 katalysator (onder de naam MTO-100). Een eenvoudig procesdiagram van dit UOP/Hydro MTO-proces wordt getoond in Figuur 1.10.

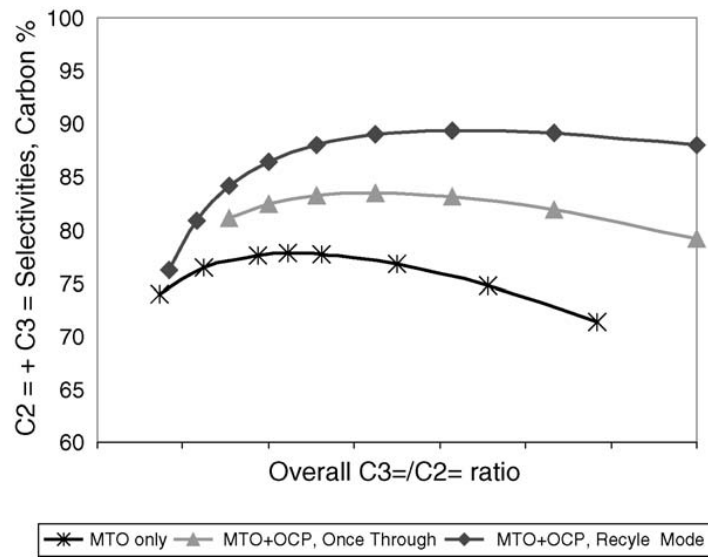
Methanol wordt gevoed in een gefluïdiseerd bedreactor die gekoppeld is aan een continue katalysator regeneratiesectie. Het gebruik van dit type reactor is voordelig omdat op die manier de activiteit van de katalysator en de productsamenstelling constant blijven.^[7,13] Ook de tijdens de exotherme reactie vrijgestelde warmte kan op die manier beter gerecupereerd worden. Op basis van kinetische modellen stelden Alwahabi en Froment dat een gefluïdiseerd bedreactor of een multi-bed adiabatise reactor de optimale keuze is voor het MTO-proces.^[14] Tijdens het MTO-proces worden grote aromatische structuren gevormd die de kleine poriën van de H-SAPO-34 katalysator niet kunnen verlaten. Dit zorgt voor een vrij snelle deactivering van de katalysator, waardoor continue circulatie en regeneratie door verbranding noodzakelijk zijn. Methanol wordt voor 99,8% geconverteerd, de opbrengst aan etheen en



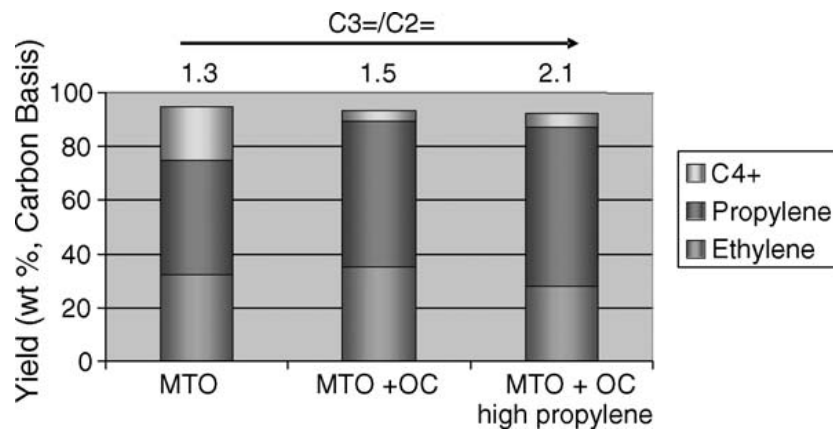
Figuur 1.10: Schematische weergave van het UOP/Hydro MTO-proces^[12]

propeen bedraagt respectievelijk 48% en 33%.^[13] Het UOP/Hydro MTO-proces levert etheen en propheen dat meer dan 97% zuiver is, zonder het gebruik van C₂ - en C₃ splitters, die in een naftakraker wel gebruikt worden.^[6] Door deze splitters wel toe te voegen aan het proces kan men gemakkelijk polymer-grade olefines verkrijgen. Een zeer hoge zuiverheidsgraad is immers vereist voor polymerisatiedoelinden aangezien elke onzuiverheid een nefaste invloed heeft op het polymerisatieproces. Verder levert dit proces zeer weinig bijproducten op: zeer kleine hoeveelheden van C₁-C₄ paraffines, H₂, CO, CO₂ en ppm niveau's van zwaardere zuurstofhoudende componenten.

Wanneer het UOP/Hydro MTO-proces gecombineerd wordt met het Total Petrochemicals Olefin Cracking proces (OC) kan de koolstofselectiviteit van het gecombineerde proces 85% tot zelfs 90% bedragen. De MTO C₄ - C₆₊ bijproducten worden in het OC proces gekraakt naar etheen en voornamelijk propyleen. De P/E verhouding van het proces loopt dan op tot meer dan 1,75. De vorming van C₄₊-componenten wordt hiermee met 80% gereduceerd en bovendien is er ook een 20% hogere opbrengst aan lichte olefines. Wanneer met een volledig geoptimaliseerde katalysator wordt gewerkt, kan de P/E verhouding zelfs tot maximaal 2,1 oplopen. De invloed van de combinatie van het UOP/Hydro MTO-proces met het OC-proces van Total op de selectiviteit naar lichte olefines en op de opbrengst ervan wordt verduidelijkt in Figuur 1.11 en Figuur 1.12.



Figuur 1.11: Selectiviteit naar etheen en propheen als functie van de P/E verhouding in het MTO-proces (eventueel aangevuld met het OC-proces) [6]



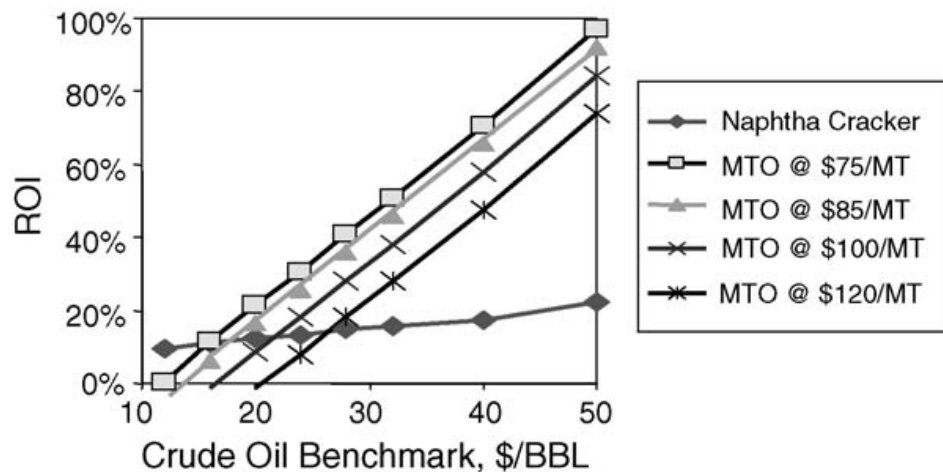
Figuur 1.12: De productendistributie van het MTO-proces (eventueel aangevuld met het OC-proces) [6]

Het MTO-proces is binnen de huidige Europese marktsituatie belangrijk omwille van drie redenen:

1. Het MTO-proces is gebaseerd op alternatieve grondstoffen, nl. aardgas, steenkool en biomassa.
2. Het MTO-proces kan tegemoet komen aan de toenemende propenevraag.
3. De CO₂-emissie van een MTO-installatie is lager dan van zijn klassieke alternatieven.

In Europa zijn de prijzen van aardgas niet bijzonder aantrekkelijk. Een alternatief die deze prijzen omzeilt is het segregated GTO-concept (gas-to-olefins). [6] In eerste instantie kan het

methanol geproduceerd worden op een plaats buiten West-Europa waar er relatief lagere aardgasprijzen heersen. Vervolgens zou dat methanol naar een Europese MTO-plant getransporteerd kunnen worden. De haalbaarheid van dit concept is uiteraard afhankelijk van de prijs van het geleverde methanol. In Figuur 1.13 worden de return on investment (ROI) voor een MTO-installatie en een naftakraker in Noordwest-Europa vergeleken. De ROI-curves zijn opgesteld op basis van investeringen, werkkosten, historische verbanden tussen prijzen van olie, nafta, olefines en bijproducten. De curves voor MTO zijn opgesteld bij verschillende prijzen van het geleverde methanol. Op de Europese markt werd in het eerste kwartaal van 2011 € 315 (US\$ 443) neergeteld voor een ton methanol, op de Aziatische markt was dat US\$ 420.^[15] Wanneer methanol op zeer grote schaal zou geproduceerd worden en wanneer de aardolieprijs de grens van US\$ 30 à US\$ 40 per vat overschrijdt, is het voorgestelde concept haalbaar. Om een idee te geven: eind 2010 was de gemiddelde prijs van een vat ruwe olie US\$ 86.^[16]



Figuur 1.13: Return on Investment als functie van de aardolieprijs voor een stoomkraker en het MTO-proces bij verschillende methanolprijzen^[6]

1.6 Besluit

Zoals reeds besproken, kan een MTO-installatie een P/E halen van maximaal 2,1. Door de procescondities te regelen kan de P/E verhouding eenvoudig worden aangepast. Een P/E bereik van 0,5 - 2,1 is toegankelijk, wat het mogelijk maakt eenvoudig op marktsituaties en schommelende prijzen in te spelen. MTO is de meest flexibele van alle propheen producerende technologieën.

Een MTO-plant stoot per ton geproduceerde olefines gemiddeld 1 ton CO₂ minder uit vergeleken met een klassieke stoomkraker. Aangezien de strenge regelgevingen in verband met CO₂-uitstoot om het broeikasgaseffect te verminderen en klimaatveranderingen in te dijken, is het MTO-proces ook in dit opzicht een aantrekkelijk alternatief.

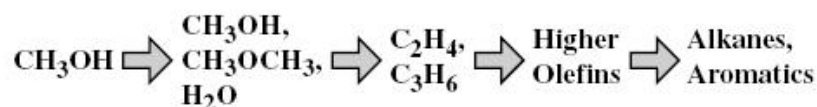
Hoofdstuk 2

Het MTO-proces op moleculaire schaal

2.1 Methanol to Olefins (MTO)

In het MTO-proces wordt methanol omgezet naar lichte olefines. Hiervoor worden zure microporeuze zeoliet- en zeotypekatalysatoren gebruikt. Vanuit industrieel oogpunt zijn voornamelijk H-ZSM-5 en H-SAPO-34 van groot belang. De keuze voor een bepaalde katalysator wordt onder andere bepaald door het productenspectrum dat men wil verkrijgen (zie verder). Door zijn specifieke topologie (waarover meer in sectie 2.3.1) laat H-SAPO-34 toe om etheen en propaan zeer selectief te produceren, en vertoont deze katalysator ook een karakteristiek deactiveringsgedrag. In de rest van dit werk ligt de nadruk dan ook op het gebruik van H-SAPO-34 als MTO-katalysator.

Het MTO-proces wordt schematisch weergegeven in Figuur 2.1. In eerste instantie wordt methanol omgezet in een mengsel van methanol, dimethylether (DME) en water. Vervolgens worden uit dit mengsel lichte olefines geproduceerd die via secundaire reacties kunnen verder reageren tot hogere olefines, aromaten en alkanen. Dit mechanisme wordt verder in dit hoofdstuk gedetailleerd besproken.



Figuur 2.1: Algemene weergave van het MTO-proces^[17]

2.2 Reactiemechanisme van MTO-conversie

Na de toevallige ontdekking van de MTO-conversie rees natuurlijk de vraag welk mechanisme verantwoordelijk was voor de omzetting van methanol naar olefines. Uit experimentele waarnemingen wist men al dat in eerste instantie zeer snel een evenwichtsmengsel van methanol en DME gevormd wordt (zie Figuur 2.1). Hoe vanuit dit mengsel koolwaterstoffen gevormd worden, blijft echter nog steeds een zeer controversieel item.

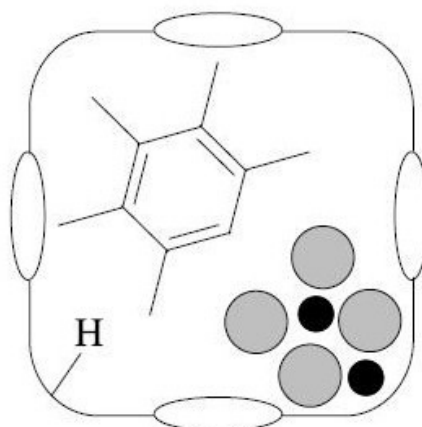
2.2.1 Directe mechanismes

De eerste denkpiste die men bewandelde was die van een direct mechanisme.^[7] Men ging ervan uit dat in iedere stap een C₁-eenheid van methanol aan een andere koolstofeenheid koppelde, waardoor C₂-, C₃-,... componenten ontstaan. In de loop der jaren werden maar liefst 20 verschillende directe mechanismes voorgesteld. Binnen deze groep van directe mechanismes behoren het oxonium-ylidemechanisme, het carbeenmechanisme, het carbokationmechanisme en een mechanisme gebaseerd op vrije radicalen.^[7] Een ander voorstel was gebaseerd op het Fischer-Tropsch mechanisme waarbij CO dissocieert op een metaaloppervlak. In het MTO-effluent wordt immers CO teruggevonden, en ijzer is een vaak voorkomende onzuiverheid in zeolietkatalysatoren.^[18] Inmiddels zijn deze pistes min of meer verlaten. Er zijn voldoende experimentele en theoretische aanwijzingen dat er geen directe C-C koppeling optreedt in het MTO-proces.^[18-20] Men vindt steeds zeer onstabiele intermediären en zeer hoge activeeringsenergieën terug. Bovendien zou het MTO-proces in H-SAPO-34 hoofdzakelijk etheen opleveren wanneer de directe routes correct zijn, terwijl in werkelijkheid meer propaan gevormd wordt.

2.2.2 De hydrocarbon pool hypothese

Als reactie op het falen van de voorgestelde directe mechanismes stelden Dahl en Kolboe begin jaren '90 hun hydrocarbon pool (HP) hypothese voor.^[21,22]

In 1982 ontdekte Mole in een van zijn experimenten het cokatalytisch effect van toluen op de MTO-reacties. Parallel hiermee vond Langner een gelijkaardig effect door cyclohexanol toe te voegen aan de voeding van het MTO-proces.^[7] In de periode van 1993 tot 1996 stelde Kolboe, ondermeer gebaseerd op voorgaande experimenten en het falen van directe mechanismes, voor dat methanol reageert met hydrocarbon pool species.^[22] De MTO-actieve katalysator moet dan gezien worden als zijnde opgebouwd uit hybride actieve sites. Een actieve site bestaat uit een inorganisch deel afkomstig van het zeolietrooster en de corresponderende zure site, aangevuld met een organisch reactiecentrum (alkenen of gemethyleerde aromaten, zie sectie 2.2.3). Met andere woorden, de katalysatorkooi en de inhoud ervan vormen samen een supramolecule zoals schematisch weergegeven in Figuur 2.2.^[17]

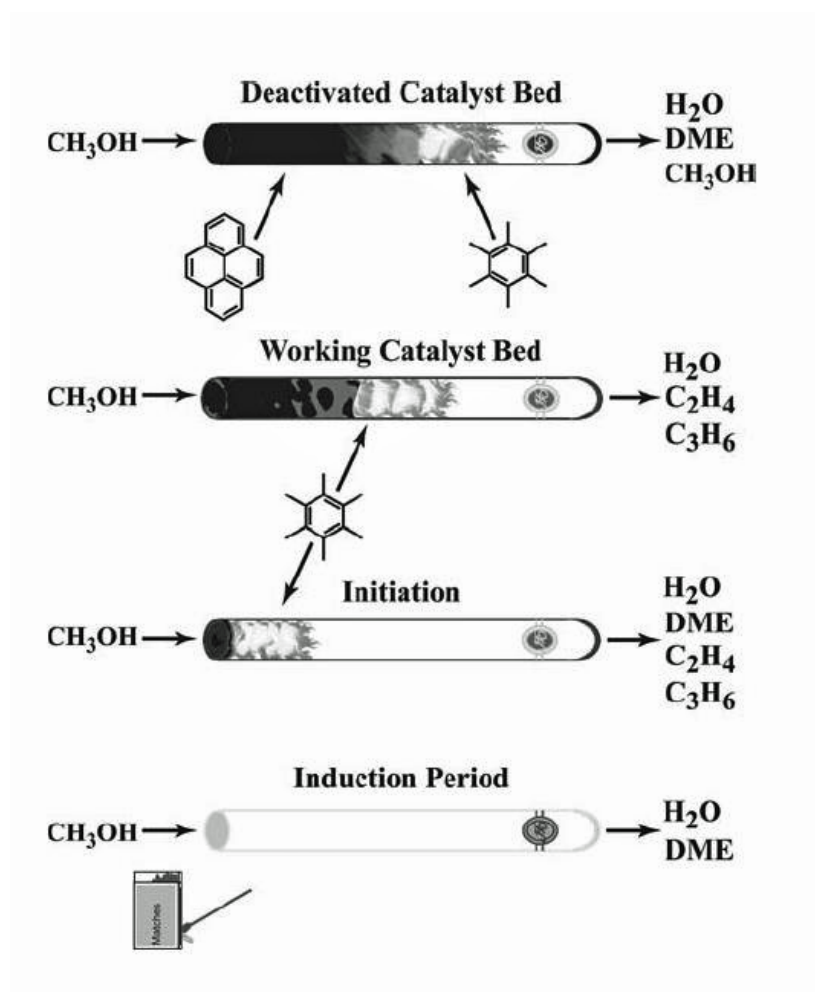


Figuur 2.2: De hybride actieve site van een MTO-katalysator volgens de hydrocarbon pool hypothese^[17]

In het hydrocarbon pool mechanisme kunnen er vijf stappen onderscheiden worden. In een populaire voorstelling worden deze stappen volgens het 'brandende sigaar model' weergegeven (zie Figuur 2.3).

In eerste instantie is er een snelle evenwichtsinstelling tussen methanol, DME en water. Gedurende deze periode is er geen olefineproductie. Met andere woorden, zolang de sigaar niet brandt, is er geen activiteit. Omtrent de mogelijke vormingsroutes voor DME vanuit methanol is reeds vroeger onderzoek uitgevoerd.^[23,24] Vervolgens is een kinetische inductieperiode waarneembaar. Tijdens deze periode moeten de HP-species gevormd worden. Men stelt dat het hierbij noodzakelijk is dat er onzuiverheden onder de vorm van koolwaterstoffen aanwezig zijn in de methanolvoeding. Bij het gebruik van erg zuiver methanol is de conversie immers uiterst laag.^[17,19] Het feit dat grotere organische reactiecentra gevormd worden uit kleine koolstoffragmenten duidt men ook aan met de naam 'ship-in-a-bottle' sythese. Pas wanneer voldoende HP-species gevormd zijn, kan de productie van lichte olefines gebeuren. Dus als de tabak in de top van de sigaar brandt (de eerste HP-species zijn gevormd), worden etheen en propaan voor het eerst gevormd. Twee belangrijke voorgestelde mechanismes die deze reacties beschrijven worden verder behandeld. Daarnaast treden ook secundaire reacties op. Olefines reageren hierbij tot grotere koolwaterstoffen maar ook tot aromaten. De mate waarin deze reacties optreden, wordt bepaald door katalysatoreigenschappen en reactiecondities. Zo zullen dus factoren als zuursterkte, zure site dichtheid, katalysator-topologie, kristal-grootte maar ook temperatuur, space velocity en de methanolpartieeldruk een al dan niet belangrijke invloed uitoefenen op de optredende reacties. Tot slot treedt deactivering op door de vorming van polyaromatische structuren (de tabak die is uitgebrandt en tot as is omgevormd staat voor de gedeactiveerde zone van de katalysator). Door de grote kooien en kleine kanalen van H-SAPO-34 blijven deze structuren vastzitten in de katalysator waardoor massatransport sterk gehinderd wordt. Hierop wordt in Hoofdstuk 3 uitgebreid teruggekomen.

In meer dan 15 jaar tijd heeft de voorgestelde hydrocarbon pool hypothese een experimentele



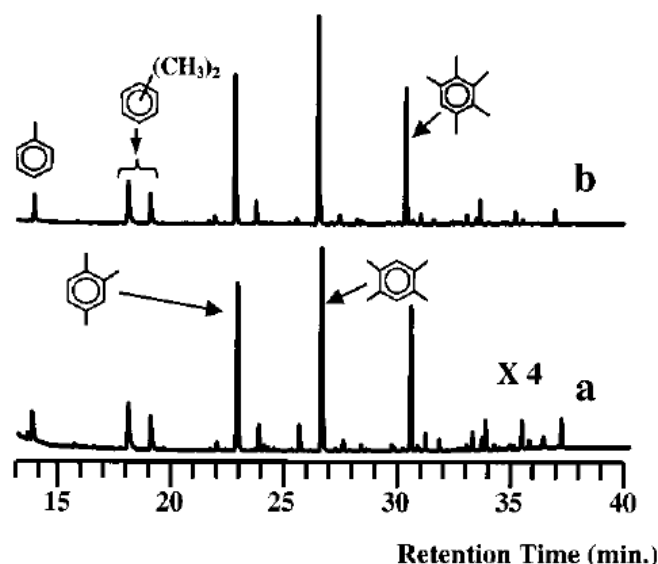
Figuur 2.3: Het sigaarmodel van de 5 verschillende stappen tijdens het MTO hydrocarbon pool mechanisme^[17]

en theoretische onderbouw gekregen, zodat we vandaag kunnen spreken van het hydrocarbon pool mechanisme. In deze sectie wordt duidelijk wat de voornaamste hydrocarbon pool species zijn en vooral hoe deze bijdragen tot de methanolconversie.

2.2.3 Karakterisering van de hydrocarbon pool species

Vanaf 1998 identificeerden Haw et al. de HP-species. Al snel werd duidelijk dat hun aard en reactiviteit afhangen van de zeoliettopologie. Song en Arstad stelden specifiek voor H-SAPO-34 vast dat methylbenzenen de actieve HP-species zijn tijdens de MTO-reacties.^[25-28] In 2003 rapporteerden Haw et al. dat polymethylbenzenen in het algemeen de meest actieve HP-species zijn. Svelle et al. voegden hier voor H-ZSM-5 in 2006 lineaire alkenen aan toe.^[18,29] Song et al. voerden pulsexperimenten uit op H-SAPO-34 om aan te tonen dat methylbenzenen organische reactiecentra zijn tijdens de methanolconversie bij 673K.^[25] Na de methanolpulsen worden steeds methylgesubstitueerde aromaten gevormd, zoals te zien is in de GC-analyses van de species die in de katalysator aanwezig zijn. Deel a van deze Figuur 2.4 toont een GC-

MS chromatogram van de organische componenten die gevormd zijn na een methanolpuls van 10 μL op H-SAPO-34 bij 400°C, 30 minuten later gevolgd door een 5 μL methanolpuls. In deel b is een analoog chromatogram te zien, met als enige verschil dat in de eerste puls 20 μL methanol gebruikt werd.



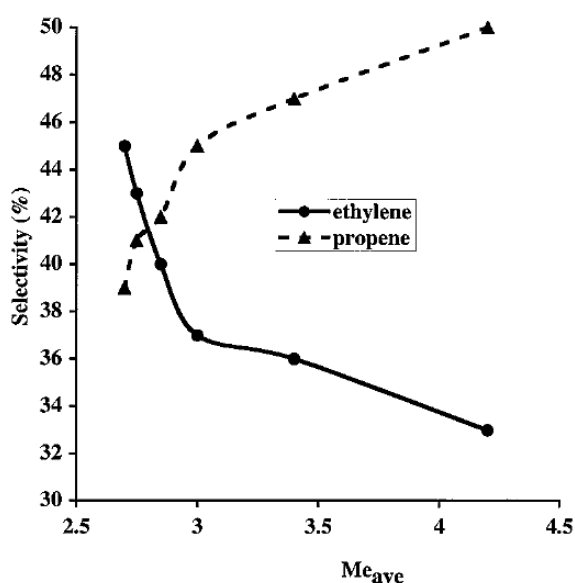
Figuur 2.4: GC-MS chromatogrammen van de organische reactiecentra na methanolpulsen op de H-SAPO-34 katalysator bij MTO-condities^[30]

Tijdens deze experimenten bleek ook dat een verse katalysator een conversie van slechts 14% realiseert, terwijl een met methanol voorbehandelde katalysator tot 100% conversie bereikt. Dit is uiteraard toe te schrijven aan het feit dat er in het tweede geval al methylbenzenen zijn gevormd in de katalysatorkooien en komt overeen met wat in de tweede stap van Figuur 2.3 werd voorgesteld. Vandichel et al. toonden via cluster DFT-berekeningen aan dat sporen van etheen en/of propheen via onderlinge dimerisatie - en cyclisatiereacties aanleiding kunnen geven tot actieve aromatische HP-species.^[31] Eerder besloten Cui et al. op basis van experimenten in H-ZSM-22 katalysatoren dat olefinehomologaties (methylering van de C=C binding) sleutelstappen kunnen zijn in de vorming van initiële HP-species tijdens de MTO-inductietijd.^[32] Dit laatste type reacties heeft immers een grotere waarschijnlijkheid om op te treden gezien de eerder kleine kans dat twee gevormde olefines elkaar 'ontmoeten' om te dimeriseren in de inductieperiode.

2.2.4 Activiteit van de hydrocarbon pool species

Song et al. ontdekten in 2001 dat methylbenzenen met 4 tot 6 methylgroepen vooral selectief zijn naar propheen, terwijl methylbenzenen met slechts 1 tot 3 methylgroepen hoofdzakelijk etheen zouden opleveren.^[30] In de experimenten van Song wordt vooral naar de etheenselectiviteit gekeken. De bepalende factoren hiervoor zijn het aantal methylsubstituenten op de aromatische ringen en de aan - of afwezigheid van andere moleculen (water, methanol, dimethylether, cokes ...) in de katalysatorkooi. Bij een hoge methanolpartiedruk is het

gemiddeld aantal methylgroepen dat men terugvindt per ring (bepaald via GC-analyse) 5 of meer (bij 400°C). De etheenselectiviteit is dan 25%. Bij lagere methanolpartieeldruk is het aantal methylgroepen steeds minder dan 2, de etheenselectiviteit stijgt dan tot 60%. De studie gebeurde aan de hand van ^{13}C NMR analyses. De spectra vertonen een aromatisch koolstof-sigitaal en een methylgroepresonantie. Na een methanolpuls op 400°C over de katalysator te sturen, veroudert de katalysator, neemt de olefineproductie af, terwijl de etheenselectiviteit hierbij toeneemt. Tijdens dit verouderingsproces wijzigt ook het gemiddeld aantal methylgroepen per ring. Bij een waarde van 2,8 of hoger wordt de propeenselectiviteit dominant. De mate waarin de etheen- en propeenselectiviteit afhangen van het gemiddeld aantal methylsubstituenten wordt getoond in Figuur 2.5.



Figuur 2.5: Etheen - en propeenselectiviteit als functie van het aantal methylgroepen per ring^[33]

Ook andere onderzoeksgroepen concludeerden dat lager gemethyleerde polymethylbenzenen vooral selectief zijn naar etheen, terwijl de hoger gemethyleerde voornamelijk propene produceren. Zo konden Arstad et al. aan de hand van DFT-berekeningen de experimenteel waargenomen structuur-activiteit en structuur-selectiviteit data voor de methylbenzen HP-species reproduceren.^[34] Haw en Marcus concludeerden op basis van theoretische modellering dat de barrière voor olefineproductie daalt bij een toenemend aantal methylgroepen op de HP-species, waarbij dit effect meer uitgesproken is voor propene dan voor etheen.^[17] Zowel Arstad als Haw en Marcus baseerden zich hierbij op het voorgestelde sidechainmechanisme (zie sectie 2.2.5). Heel recent rapporteerden Wang et al. op basis van periodieke-DFT berekeningen dat hexamethylbenzen niet reactiever is dan andere lager gemethyleerde methylbenzenen.^[35] Bij deze resultaten moet wel de opmerking gemaakt worden dat de gekozen eenheidscel voor de periodieke berekeningen vrij klein is, zodat aan de betrouwbaarheid ervan kan getwijfeld worden. Kwantitatieve ^{13}C MAS NMR-experimenten van Jiang et al. tonen ook dat een verhoogde etheenselectiviteit gepaard gaat met een verlaagd aantal alkylgroepen per aromatische

ring van de HP-species.^[36] Recent stelden Hereijers et al. dat hexamethylbenzeen steeds het actiefste HP-species is en dat de lichte methylbenzenen zelfs niet meer actief deelnemen aan de MTO-reacties.^[37] Hereijers bestudeerde de relatie tussen de productselectiviteit en de aanwezige HP-species tijdens het MTO-proces in H-SAPO-34 zoals verder besproken wordt in sectie 3.5 van Hoofdstuk 3.

Samengevat kan men dus zeggen dat het een uitdaging is om zowel de etheenselectiviteit als de activiteit hoog te houden tijdens het MTO-proces. De meest actieve HP-species (bijvoorbeeld hexamethylbenzeen) zullen immers eerder aanleiding geven tot de vorming van propaan in plaats van etheen.

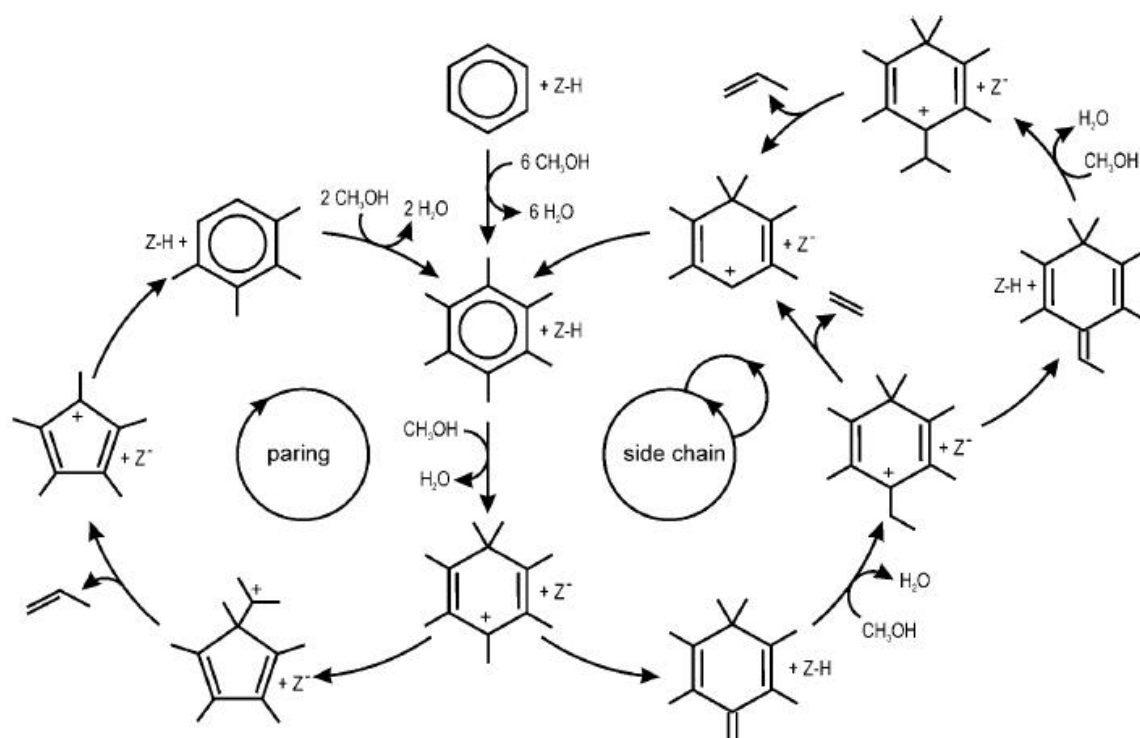
Naast polymethylbenzenen vindt men ook gemethyleerde naftalenen en fenantrenen terug in de MTO-katalysatorkooien. Hierbij moet opgemerkt worden dat er in H-SAPO-34 nooit meer dan 4 methylgroepen aanwezig zijn op naftaleen, terwijl dit aantal bij fenantreen tussen 0 en 2 ligt. Wanneer pyreen waargenomen wordt bevat het vrijwel nooit methylsubstituenten.^[17]

Welke HP-species optreden en wat hun activiteit is, hangt grotendeels af van de katalysator waarin de MTO-reacties doorgaan. Dit is een aspect dat verder in deze thesis zal besproken worden.

2.2.5 Het paringmechanisme en sidechainmechanisme

Nadat het duidelijk werd dat polymethylbenzenen een sleutelrol spelen in het MTO-proces, werden 2 mechanismes voorgesteld die de productie van etheen en propaan verklaren via een 'aromatische route'. Recente theoretische studies op de HP-hypothese focussen vooral op deze 2 cycli. Het paringmechanisme en sidechainmechanisme worden in Figuur 2.6 weergegeven. De meeste studies maken gebruik van de H-ZSM-5 katalysator, die tot op heden een belangrijke MTO-katalysator is.

In eerste instantie wordt benzeen herhaaldelijk gemethyleerd door methanol, met afsplitsing van water. Hexamethylbenzeen wordt vervolgens geminaal gemethyleerd tot een heptamethylbenzeniumkation. Deze species worden experimenteel waargenomen en spelen een uiterst belangrijke rol in het MTO-proces.^[39,40] Men weet ook dat heptamethylbenzeniumkationen het best gestabiliseerd worden in chabaziekatalysatoren zoals H-SAPO-34 (zie sectie 2.3.1). Heptamethylbenzeniumkationen zijn sleutelintermediaren in het MTO-proces.^[41] In het paringmechanisme ondergaat het gem-gemethyleerde benzeen een ringcontractie, gevolgd door olefine-eliminatie en ringexpansie. Olsbye et al. stelden dat deze cyclus voornamelijk propaan en isobuteen zou voortbrengen.^[42] Tijdens gasfase-experimenten, waarbij de fragmentatie van methylgesubstitueerde benzeniumionen via massaspectrometrie werd gevolgd, konden Svelle et al. experimentele aanwijzingen vinden voor het paringmechanisme.^[43] In het sidechainmechanisme wordt het gem-gemethyleerde benzeen eerst gedeprotoneerd waardoor een exocyclische dubbele binding kan gevormd worden. Verdere methylering gebeurt nu preferentieel op deze dubbele binding. Olefines, waaronder voornamelijk etheen, worden van deze zijketen geëlimineerd.

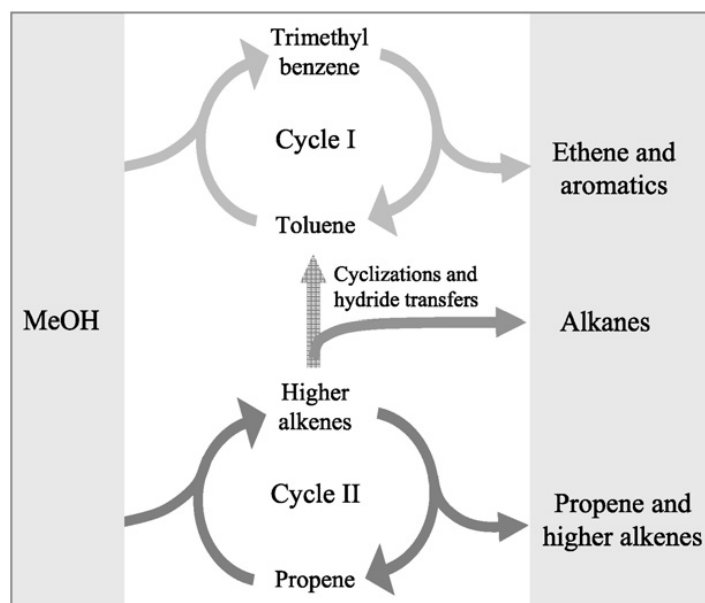


Figuur 2.6: Het paringmechanisme en sidechainmechanisme^[38]

Recent vonden Lesthaeghe et al. via DFT-clusterberekeningen dat de activeringsenergie voor etheenproductie via het sidechainmechanisme in H-ZSM-5 bijzonder hoog zijn (≥ 200 kJ mol⁻¹).^[38] Analoge conclusies werden getrokken door Wang et al. voor H-SAPO-34 op basis van periodieke DFT-berekeningen.^[44] Men vindt steeds dat propaan het geprefereerde product is van de sidechaincyclus. Hierop stelden Lesthaeghe et al. voor dat de zijketen nog kan doorgroeien om propaan af te splitsen, of dat dit mechanisme een belangrijke rol kan spelen bij de katalysatordeactivering.^[38] Ook voor de side-chain methylering van naftalenische HP-species vonden Hemelsoet et al. via analoge DFT-clusterberekeningen een bijzonder hoge barrière waaruit kon besloten worden dat het sidechainmechanisme geen actieve etheenproducerende cyclus is.^[45]

Svelle et al. stelden in H-ZSM-5 een duale cyclus voor: etheen wordt exclusief vanuit lager gemethyleerde benzenen geproduceerd; propaan en hogere alkenen zijn dan afkomstig van methyleringen en interconversies van alkenen.^[29,46-49] Figuur 2.7 toont de schematische weergave van dit concept.

Het hydrocarbon pool mechanisme met eenvoudige olefines als organische reactiecentra is autokatalytisch. Men neemt waar dat vertakte olefines gemakkelijker gemethyleerd worden dan methylbenzenen met exocyclische dubbele bindingen, zoals in het sidechainmechanisme het geval is. Na deze methylering van de olefines volgen voor de nieuw gevormde carbokationen kalkingstappen waarbij deze tot etheen of propaan kunnen omgezet worden. Lesthaeghe et al. merken wel op dat deze alkeencyclus wel in H-ZSM-5 maar niet noodzakelijk in H-SAPO-34



Figuur 2.7: De gesuggereerde duale cyclus voor de methanolconversie over H-ZSM-5 ^[49]

competitief is met de aromatische cyclus. Er wordt immers enkel in deze eerste katalysator onder strikte ruimtelijke beperkingen gewerkt, waardoor kleinere species een hogere activiteit vertonen. Hierdoor zou het paringmechanisme bijvoorbeeld ook bevoorreed kunnen zijn ten opzichte van het sidechainmechanisme is H-ZSM-5. ^[50] Dezelfde onderzoeksgroep slaagde recent ook in een theoretische validatie van deze duale cyclus. ^[51] Bjørgen et al. toonden met hun experimenten aan dat de voorkeur voor een bepaalde olefineproducerende cyclus vooral bepaald wordt door de katalysator topologie. ^[52]

Samengevat kunnen de reacties die optreden tijdens het MTO-proces in 2 types worden opgedeeld: de methanolreacties en de reacties van koolwaterstoffen.

De methanolreacties op zich omvatten nog eens 2 soorten reacties. De methyleringen, waarbij een CH_3^+ -groep addeert op bijvoorbeeld een aromatische molecule. Anderzijds treden er ook dehydrogeneringen op van koolwaterstoffen via een hydridetransfer.

Ook bij de reacties tussen koolwaterstoffen onderling zijn er 2 soorten reacties te onderscheiden. Ten eerste is er het alkylering/dealkylering - evenwicht van benzeen(derivaten). Voor etheen en propeen ligt dit evenwicht naar de zijde van de dealkylering bij MTO-condities ($T \geq 350^\circ\text{C}$). Een analoge bemerking kan gemaakt worden voor de alkylering en dealkylering van olefines zelf. Ten tweede kunnen ook cyclisatie en aromatisatie (wat neerkomt op een hydridetransfer) optreden wanneer ze niet onderdrukt worden door ruimtelijke beperkingen.

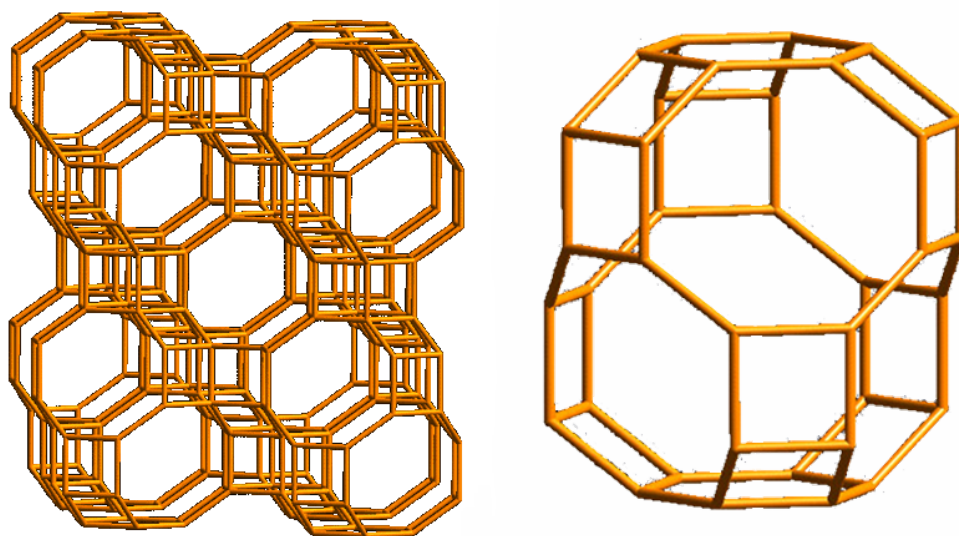
Alle recente studies versterken het beeld dat MTO-conversie een zeer complex proces is, waarbij verschillende routes simultaan optreden. Het isoleren van één van de bepalende parameters is van groot belang aangezien dit nieuwe inzichten kan opleveren. Het MTO-proces heeft nog lang niet al zijn geheimen prijs gegeven en verder onderzoek biedt een grote waaier aan uitdagingen.

2.3 MTO-katalysatoren

In deze sectie worden de katalysatoren die verder in dit werk zullen besproken worden beknopt voorgesteld. Eerst wordt een onderverdeling gemaakt op basis van de topologie, dit is de ruimtelijke schikking van het rooster. Vervolgens krijgt een bepaald zeoliet- of zeotypemateriaal een specifieke naam op basis van zijn chemische samenstelling.

2.3.1 CHA-topologie

Chang et al. stelden als eersten het gebruik van chabaziettopologieën (CHA) voor als MTO-katalysator.^[7] De CHA-topologie bestaat uit ruime 20-hedrale kooien met typische dimensies van 1 nm x 0,67 nm x 0,67 nm die verbonden zijn door nauwe ‘8-membered ring’ vensters (8MR) met typische afmetingen van 0,38 nm x 0,38 nm (zie Figuur 2.8).^[53] Dit heeft als gevolg dat reactanten en producten met een grote kinetische diameter (zoals bepaalde C₄-species waaronder isobuteen) niet uit de kooien kunnen diffunderen. Het volume van de kooien laat de vorming van actieve benzeenderivaten toe, maar onderdrukt tegelijkertijd de vorming van polycyclische aromaten, wat de levensduur van een CHA-katalysator bevordert. De CHA-topologie en een kooi ervan worden in Figuur 2.8 geïllustreerd.



Figuur 2.8: De CHA-topologie en een CHA-kooi met typerende “8-membered ring” vensters^[54]

In dit werk worden twee katalysatoren met CHA-topologie behandeld, namelijk het silicoaluminofosfaat H-SAPO-34 en zijn aluminosilicaatanaloog H-SSZ-13.

H-SAPO-34

H-SAPO-34 is een silicoaluminofosfaat en behoort daardoor tot de klasse van de zeotypematerialen. Zure sites in de kooien ontstaan door de substitutie van P door Si, wat blijkt uit de analyse van de chemische samenstelling.^[55]

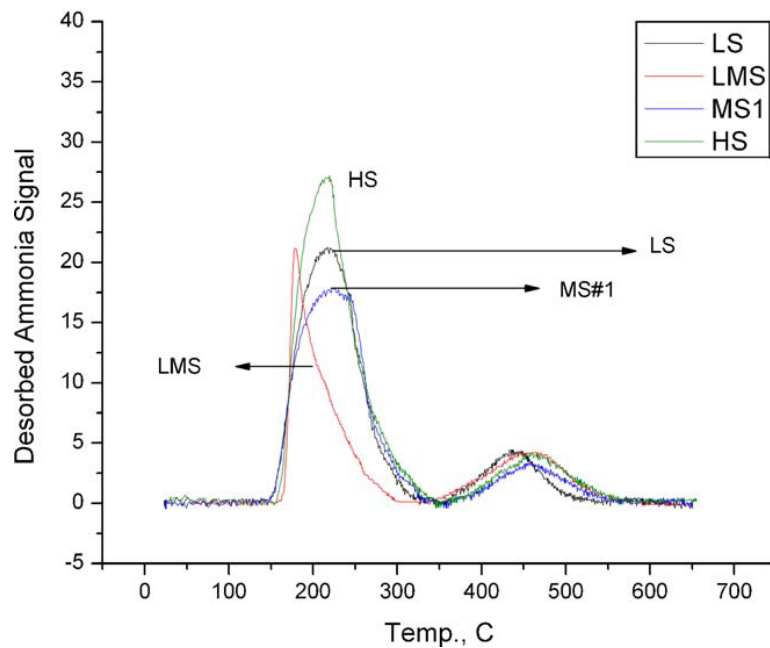
Kaiser rapporteerde een hoge selectiviteit naar lichte olefines (tot 96%) indien gebruik gemaakt wordt van een SAPO-structuur.^[7] Anderson en Salehirad onderzochten via ^{13}C MAS NMR het MTO-proces in H-SAPO-34.^[56] Door ^{13}C -methanol en ^{12}C -etheen te laten reageren in H-SAPO-34 vond men voornamelijk isobutaan, isopentaan, etheen, propaan en methaan terug. De vertakte alkanen in dit productenspectrum kunnen niet uit de katalysatorkooien diffunderen, blokkeren de kooien en zorgen voor een hogere etheenselectiviteit (zie Hoofdstuk 3). In een gelijkaardig onderzoek kwamen Xu et al. tot dezelfde conclusies.^[7]

Izadbakhsh et al. onderzochten H-SAPO-34 katalysatoren met een Si/Al verhouding tussen 0,05 en 0,5.^[57] Uit deze studie bleek dat de Si/Al verhouding in H-SAPO-34 de kristalliniteit, de grootte en de oppervlaktegladheid van de H-SAPO-34 kristallieten beïnvloedt, en op die manier ook het deactiveringsgedrag van de katalysator. Zo bleken samples met een hoge kristalliniteit, corresponderend met een intermediaire Si/Al verhouding (0,13 - 0,22), de langste levensduur te hebben.

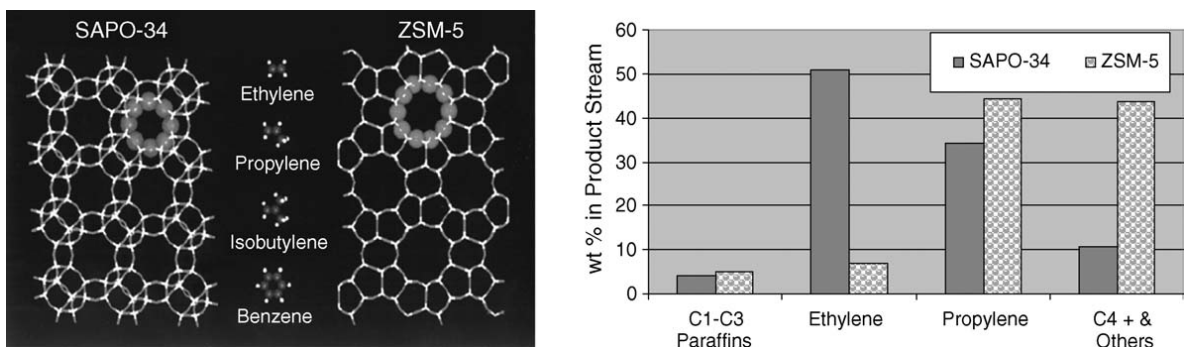
Ammoniak TPD-profielen van deze katalysatoren, zoals weergegeven in Figuur 2.9, tonen dat de zuursterkte beïnvloed wordt door de Si/Al verhouding (van een laag siliciumgehalte (LS) tot een hoog siliciumgehalte (HS)). Er zijn duidelijk twee soorten zure sites aanwezig. De piek bij 180°C - 215°C is afkomstig van Si-OH, P-OH en Al-OH groepen op defecten in het rooster. Deze zijn verantwoordelijk voor de zwakke zure sites. De piek bij 440°C - 460°C wordt veroorzaakt door sterk zure sites gerelateerd aan -SiOHAL- bruggen. Deze laatste zijn verantwoordelijk voor het Brønsted zure karakter van zeolieten en zeotypematerialen en voor een groot deel van hun katalytische activiteit. Sommige onderzoeksgroepen rapporteren ook het bestaan van Lewis zure centra in deze materialen. In H-SAPO-34 zou dit te wijten zijn aan de aanwezigheid van POH-groepen gerelateerd aan structurele defecten.^[58,59] Wat de juiste invloed is van de Lewis zure sites op de reacties in het MTO-proces is niet zeer duidelijk.^[60]

Industrieel is de H-SAPO-34 katalysator erg interessant. De opbrengst aan lichte olefines in een MTO-proces gekatalyseerd door H-SAPO-34 is beduidend hoger dan in het geval met H-ZSM-5. Een vergelijking van de prestaties van H-SAPO-34 en H-ZSM-5 in het MTO-proces wordt getoond in Figuur 2.10. Zoals gesuggereerd wordt in Figuur 2.10 is het verschil in prestaties grotendeels terug te brengen naar de verschillende topologieën van beide katalysatoren. Door zijn uiterst kleine poriën verhindert H-SAPO-34 de diffusie van zware en vertakte koolwaterstoffen. Hierdoor is de selectiviteit naar kleine lineaire olefines bijzonder hoog. Door zijn optimale zuurtegraad reduceert H-SAPO-34 ook het optreden van secundaire reacties, die via hydride transferreacties ongewenste paraffines opleveren.^[6]

Ondanks de belangrijke deactivering van de katalysator, heeft H-SAPO-34 enkele uitstekende eigenschappen die hem uiterst geschikt maken in het MTO-proces: goede attritieweerstand, stabiliteit en een uitermate hoge selectiviteit naar etheen en propaan (zie Figuur 2.10).^[13] Door een relatief snelle deactivering van de H-SAPO-34 katalysator is het nodig om deze via verbranding in lucht te regenereren. Liang et al. stelden vast dat na 55 regeneraties H-SAPO-34 nog steeds katalytisch zeer performant was, de activiteit kon steeds tot nagenoeg 100% teruggebracht worden.^[7]



Figuur 2.9: Ammoniak TPD-profielen voor H-SAPO-34 katalysatoren met variërende Si/Al verhouding^[57]



Figuur 2.10: De prestaties van H-SAPO-34 en H-ZSM-5 in het MTO-proces, gerelateerd aan hun topologie^[6]

Omwille van zijn interessante eigenschappen en het veelvuldig gebruik van H-SAPO-34 in MTO-experimenten wordt in de rest van deze thesis op deze zeolyte katalysator gefocust.

H-SSZ-13

De H-SSZ-13 katalysator is het zeolietanalogon van H-SAPO-34. Dit wil zeggen dat deze katalysator ook de CHA-topologie heeft, maar enkel uit silicium en aluminium opgebouwd is. Zure sites ontstaan door de substitutie van Si door Al. Het grote verschil tussen H-SSZ-13 en H-SAPO-34 is dat de eerste een sterker zuur is.^[61–63] Als gevolg hiervan deactiveert deze katalysator veel sneller dan H-SAPO-34, waardoor hij niet in aanmerking komt voor industriële toepassingen. Toch wordt deze katalysator voor onderzoeksdoeleinden gebruikt

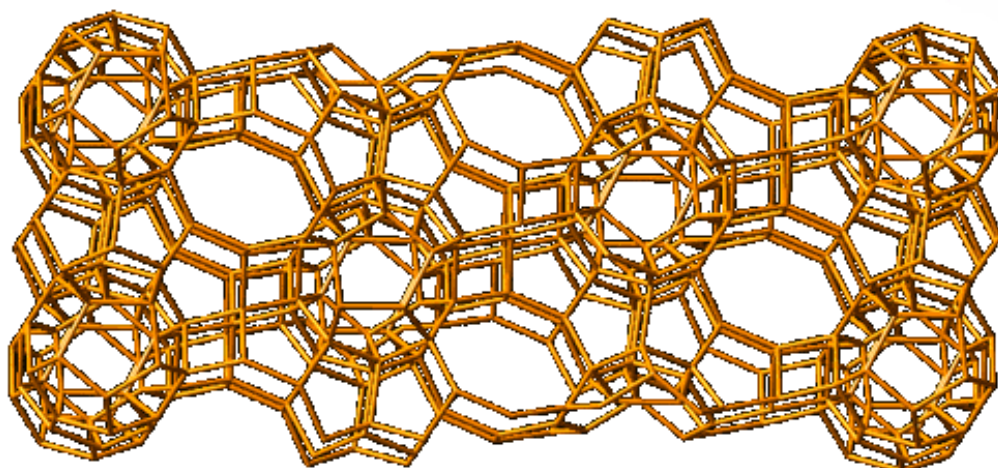
(zie Hoofdstuk 3).

2.3.2 DDR-topologie

Katalysatoren met een DDR-topologie zijn zowel in de onderzoekswereld als in de industrie nog niet echt doorgedrongen voor MTO-toepassingen. Toch bezit het zeoliet H-ZSM-58 met zijn DDR-topologie enkele interessante eigenschappen.^[64] Tot nog toe werd weinig vermelding gemaakt van het gebruik van H-ZSM-58 in de open literatuur, enkel het gebruik in katalytisch kraken van n-octaan en in enkele onderzoeken naar methanolconversie.

H-ZSM-58

Het zeoliet H-ZSM-58 bestaat uit kooien die door '8-membered ring' vensters verbonden zijn. Door de gelijkaardige topologie van H-ZSM-58 aan die van H-SAPO-34 zijn de prestaties (activiteit en etheen - en propeenselectiviteit) van beide katalysatoren gelijkaardig. Figuur 2.11 visualiseert de topologie van H-ZSM-58.



Figuur 2.11: De DDR-topologie^[54]

Het grote verschil is dat er een hogere thermostabiliteit is ten opzichte van H-SAPO-34. Dit is een interessante eigenschap aangezien katalysatorregeneratie op zeer hoge temperatuur gebeurt in aanwezigheid van zuurstof. H-ZSM-58 katalysatoren zijn stabiel tot 973K terwijl H-SAPO-34 slechts aan een maximale temperatuur van 773K mag blootgesteld worden. In tegenstelling tot wat in H-SAPO-34 gebeurt, is er absoluut geen vorming van C_{5+} -componenten. Vooral het feit dat de DDR-structuur een 2D-poriënsysteem vertoont, terwijl de CHA-structuur een 3D-poriënnetwerk vertoont, heeft een invloed op diffusieprocessen doorheen de katalysator en zo ook op de productendistributies na methanolconversie op beide katalysatoren.

2.3.3 Andere katalysatoren

Naast H-SAPO-34 is H-ZSM-5 (met een MFI-topologie) de enige industrieel gebruikte katalysator voor het MTO-proces. Andere katalysatoren die recent gebruikt werden in studies omtrent methanolconversie zijn: SAPO-11 (AEL-topologie), SAPO-18 (AEI-topologie), SAPO-35 (LEV-topologie), ZSM-11 (MEL-topologie), SAPO-5 (AFI-topologie) en ZSM-22 (TON-topologie).^[55,65,66] Van al deze katalysatoren is H-ZSM-22 niet MTO-actief, in die zin dat er geen etheen en zeer weinig propene wordt gevormd. Dit is te wijten aan het feit dat de structuur van dit zeoliet geen kanaalintersecties bevat waardoor de vorming van volumineuze HP-species belemmerd wordt. Deze waarnemingen, gedaan door Cui et al. in 2006 bevestigen de argumenten dat het hydrocarbon pool mechanisme het enige werkzame mechanisme is voor de vorming van olefines tijdens methanolconversie.^[66] H-ZSM-22 is dus een interessante katalysator voor onderzoekdoeleinden aangezien deze katalysator een poriënsysteem voorziet waarin het MTO-mechanisme in detail kan onderzocht worden zonder de complicaties van secundaire reacties. Hiervan maakten Cui et al. gebruik in hun onderzoek.^[32] De groei van alkenen en aromatische species via opeenvolgende methyleringen werd bestudeerd zonder de storende invloed van andere reacties. Teketel et al. onderzochten de optredende HP-species en hun activiteit in H-ZSM-22.^[67] Zij kwamen tot de conclusie dat de aromatische cyclus onderdrukt wordt en dat methylerings- en krakingsreacties van alkenen verantwoordelijk zijn voor de productvorming, wat resulteert in vertakte alkenen.

2.4 Besluit

Het hydrocarbon pool mechanisme wordt vandaag algemeen aanvaardt als het MTO-mechanisme. Er werden reeds twee actieve katalytische cycli voorgesteld waarvoor er zowel experimentele als theoretische aanwijzingen zijn. Enerzijds is er de aromatische cyclus waarvoor het paringmechanisme en het sidechainmechanisme werden gesuggereerd. Hierin zijn de actieve HP-species hoofdzakelijk methylbenzenen waarvan de activiteit en selectiviteit naar etheen en propene afhangt van de graad van methylering. Anderzijds is er de alkeencyclus waarin de gevormde olefines zelf HP-species zijn. Welke cyclus de voorkeur krijgt, hangt af van onder meer de zeoliettopologie. In H-ZSM-5 zijn allebei de routes actief. In H-SAPO-34 is wellicht enkel de aromatische route actief maar werd nog geen actieve etheeneliminierende cyclus gevonden.

Verder vertoont de H-SAPO-34 katalysator met zijn CHA-topologie een hoge olefine-selectiviteit enkele interessante karakteristieken te vertonen voor het gebruik in het MTO-proces.

Hoofdstuk 3

Cokesvorming in zeolieten

Een groot probleem bij het werken met zeolietkatalysatoren is het optreden van deactivering door cokesvorming. Na een zekere time on stream (TOS) verliest de katalysator een deel van zijn activiteit, de conversie daalt en het productenspectrum wijzigt. In het MTO-proces stopt de vorming van olefines uiteindelijk, de katalysator is dan volledig gedeactiveerd. Deactivering is een gevolg van de vergiftiging van de actieve sites door onzuiverheden in de voeding en cokes.^[68] Wanneer de mechanismes achter cokesvorming volledig ontrafeld zijn, kan ontwikkeling van nieuwe katalysatoren erop gericht zijn cokesvorming tegen te gaan. Het ultieme doel is het vervaardigen van een katalysator die minder cokes genereert en dus minder gevoelig is voor deactivering. Om hiertoe te komen is er echter nog een lange weg te gaan. Door een gebrekkige karakterisering van de cokesmoleculen ontbreekt gedetailleerde informatie om reactiemechanismes te achterhalen.

3.1 Definitie van cokes

Cokes worden algemeen gedefinieerd als koolstofhoudende afzettingen in een katalysator die een eventuele invloed hebben op diffusieprocessen en reacties. Men kan cokes algemeen aanzien als niet-gedesorbeerde producten.^[69] Sommige auteurs reserveren het woord cokes echter exclusief voor polyaromatische species. In dit werk vallen alle niet-gedesorbeerde producten die aanleiding geven tot deactivering onder de noemer cokes.

MTO-temperaturen liggen typisch in het bereik 350°C - 500°C. Guisnet noemt de overeenkomstig gevormde cokes 'hoge temperatuur cokes'.^[69] De sleutelreacties voor cokesvorming in zure katalysatoren zijn dan condensatiereacties, waterstoftransfers en dehydrogenaties. De vorming van cokes wordt algemeen omschreven als een 'ship-in-a-bottle'-proces. Kleine fragmenten die de katalysator binnentreden worden omgezet tot grotere (cokes)moleculen waarvoor het niet meer mogelijk is de katalysator te verlaten.

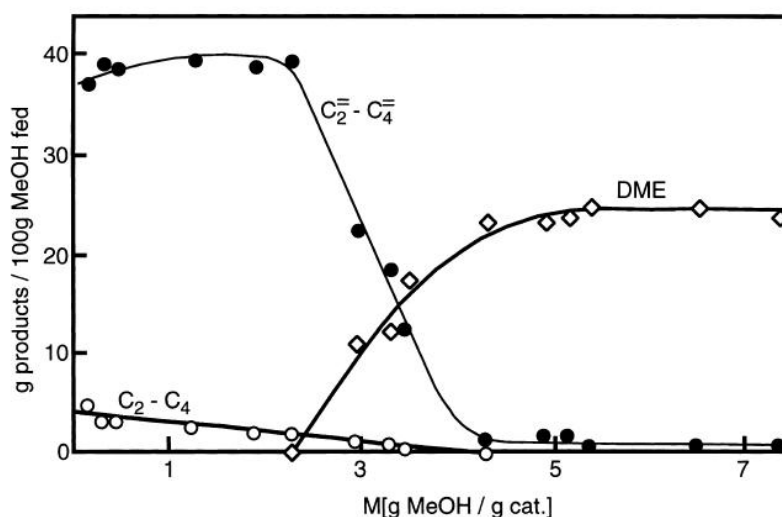
Methylbenzenen worden door sommige auteurs als cokesprecursoren aangeduid, terwijl ze de actieve species zijn in enkele voorgestelde katalytische cycli die instaan voor de productie van lichte olefines (zie Hoofdstuk 2). Ook gemethyleerde naftalenen zijn in die zin cokespre-

cursoren. Andere auteurs spreken pas van cokes wanneer de activiteit van de species sterk gereduceerd is. In H-SAPO-34 zijn fenantreen, pyreen en afgeleiden mogelijks niet meer actief voor olefineproductie en volgens deze visie cokes. Op basis van deze observaties wordt een onderscheid voorgesteld tussen actieve en inactieve cokes. Actieve cokes nemen nog deel aan de reacties, met vorming van olefines.^[45] Inactieve cokes daarentegen verhinderen de vorming van olefines door hun aanwezigheid in de katalysatorkooien. Merk op dat het label actieve en inactieve cokes niet enkel van de koolstofhoudende structuur afhangt, maar ook van de katalysator. Door de impact van de katalysatortopologie op de reacties die erin plaatsgrijpen, zal er immers een relatie bestaan tussen de katalysator en de aard van de cokes (zie verder).

3.2 Katalysatordeactivering

Deactivering van een zeoliet kan het gevolg zijn van drie zaken.^[68] De aanwezigheid van onzuiverheden in de voeding en de vorming van cokes kunnen ervoor zorgen dat actieve sites worden vergiftigd, waardoor deze niet meer actief deelnemen aan de gewenste reacties. Er kunnen ook moleculen gevormd worden die door hun omvang de poriën en/of kooien van de katalysator blokkeren waardoor actieve sites afgeschermd worden. Tenslotte kunnen ook structuurveranderingen plaatsgrijpen in de katalysator waardoor bepaalde functionaliteiten verloren gaan.

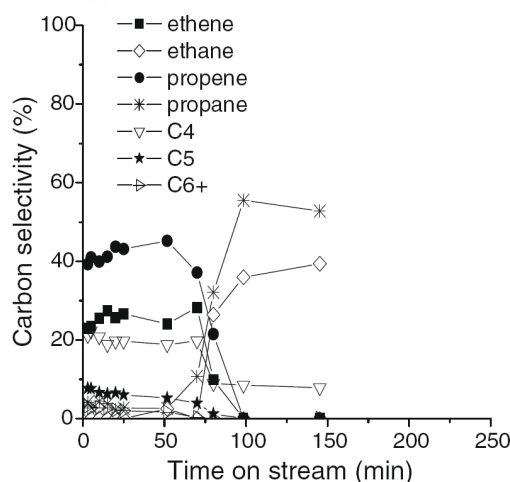
Het effect van cokesvorming op het productenspectrum wordt duidelijk in Figuur 3.1. Naargelang meer methanol aan de katalysator gevoed wordt daalt de olefineproductie. Dimethylether komt in het reactoreffluent terecht aangezien de conversie afneemt.



Figuur 3.1: Invloed van deactivering op het productenspectrum tijdens methanolconversie over H-SAPO-34 bij 480°C en een 30:70 wt% methanol:water voeding^[7]

Na enige TOS worden tijdens het MTO-proces in H-SAPO-34 alkanen zoals methaan, ethaan en propaan in het reactoreffluent aangetroffen.^[18,37,70] Alkaanproductie is typisch het resultaat van het optreden van secundaire reacties. Hereijgers et al. namen in hun MTO-experimenten

een grote ethaan- en propaanopbrengst waar na voldoende TOS zoals weergegeven in Figuur 3.2.



Figuur 3.2: Productenspectrum als functie van de TOS tijdens MTO-reactie over H-SAPO-34 bij 350°C^[37]

3.3 Karakterisering van cokes

Er is relatief weinig gekend over de precieze aard van de deactivering van zeolietkatalysatoren in het MTO-proces. Dit is hoofdzakelijk te wijten aan de povere karakterisering van cokes in het algemeen. Zeolieten zijn echter wel de enige katalysatoren waarvoor de samenstelling van de cokes op een aanvaardbare manier kan worden bepaald. De cokesspecies zijn immers niet te volumineus door de strenge sterische limitaties die de zeolietstructuur tijdens het proces oplegt. Door het gebruik van één enkele techniek is het enkel mogelijk om de hoeveelheid en de bulksamenstelling van de cokes te bepalen. Een intelligente combinatie van verschillende technieken maakt het echter wel mogelijk om de chemische identiteit en andere meer gedetailleerde informatie te achterhalen. Door de verandering van de cokessamenstelling te volgen bij een toenemende TOS kan de manier waarop cokesvorming optreedt achterhaald worden.^[69]

3.3.1 Methodes

In dit onderdeel wordt een kort overzicht gegeven van de meest aangewende technieken om cokesspecies te karakteriseren.

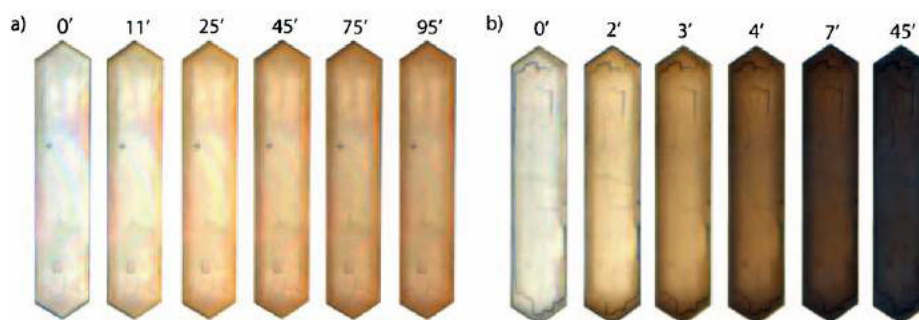
- Bepaling van de **elementaire samenstelling** (CH_x) kan door kwantitatieve analyse van CO_2 en H_2O na verbranding van de koolstofhoudende componenten.^[69]
- **Vaste toestand ^{13}C MAS NMR analyse:** Na voeding met ^{13}C -methanol wordt de katalysator onderworpen aan een ^{13}C MAS NMR analyse. Door de lage resolutie

is deze techniek echter niet geschikt om katalysatoren te onderzoeken die verschillende aromatische species bevatten.^[26,56]

- **Zure digestie:** Magnoux et al. ontwikkelden een techniek waarbij een aluminosilicaat katalysator wordt opgelost in 40% HF en vervolgens de organische componenten geëxtraheerd worden in CH_2Cl_2 .^[71] Later breidden Arstad en Kolboe deze techniek uit voor H-SAPO-34 waarbij opgelost wordt in 1M HCl en geëxtraheerd wordt in CCl_4 .^[27] Hierna kan de verkregen oplossing via verschillende technieken geanalyseerd worden. Dit kan gebeuren met infrarood spectroscopie (IR), UV-Vis spectroscopie^[72], ^1H en ^{13}C NMR analyse, gaschromatografie (GC), massaspectrometrie (MS) of deze laatste twee tesamen (GC-MS). Eventuele onoplosbare (zware) koolstoffracties kunnen niet in detail gekarakteriseerd worden. Sommige fysische technieken kunnen dan soelaas brengen: TEM (transmission electron microscopy) gekoppeld met EELS (electron energy loss spectroscopy), XRD en Raman spectroscopie. Gebaseerd op wat men in de polymeranalyse doet, biedt het toepassen van 'matrix-assisted laser desorption/ionisation-time-of-flight massa spectrometrie' (MALDI-TOF MS) veelbelovende resultaten. Het gebruik van deze techniek in de karakterisering van onoplosbare cokesfracties is nog in volle ontwikkeling.^[73]
- De **cryogene maalmethode** (*cryogenic grinding*) vormt een alternatief voor de zure digestie. Deze laatste techniek is ideaal voor ex situ analyses maar kan tot foutieve resultaten leiden wanneer bepaalde organische componenten zuurgevoelig zijn. Bij het cryogeen maken wordt de kristallijne katalysatorstructuur bij lage temperatuur op mechanische wijze vernietigd waardoor de organische componenten beschikbaar zijn voor extractie in CH_2Cl_2 of CCl_4 . Deze techniek kent zijn oorsprong in het forensisch DNA-onderzoek.^[26]
- **In situ UV/Vis en confocale fluorescentiemicroscopie:** UV/Vis micro-spectroscopie levert waardevolle inzichten in de mate van cokesafzetting op zeolietkristallen en de ruimtelijke distributie ervan kan gevisualiseerd worden door combinatie met (confocale) fluorescentiemicroscopie. Cokesmoleculen hebben immers de eigenschap fluorescent te zijn. De voordelen van deze in situ technieken is dat ze niet destructief zijn en dat ze in operando systemen kunnen worden ingezet. Mores et al. pasten deze technieken toe om een ruimtelijke en tijdsevolutie te visualiseren van cokesafzettingen.^[74,75]
- **In situ FT-IR spectroscopie**, zoals gebruikt door Park et al., kan aangewend worden om het afgezette materiaal in de katalysator-kooi te karakteriseren. IR (en ook Raman) spectroscopie kan overigens ook interacties tussen (cokes)moleculen en actieve sites specificeren.^[72,76]
- Een **TEOM-microbalans** (Tapered Element Oscillating Microbalance) maakt de simultane in situ studie van het effect van cokesvorming op de adsorptie en reacties mogelijk. Massaverschillen ten gevolge van adsorptie, cokesafzetting en desorptie worden opgevolgd.^[77]

3.3.2 Cokes in het MTO-proces

Recent voerden Weckhuysen et al. experimenten uit om het type cokes te bepalen in de H-ZSM-5 en H-SAPO-34 katalysatoren door gebruik te maken van UV/Vis micro-spectroscopie en confocale fluorescentiemicroscopie.^[74] Microscopische beelden van een H-ZSM-5 kristal laten zien dat het kristal van een doorschijnende naar een geel/bruine kleur overgaat tijdens het MTO-proces. De verkleuring is hierbij intenser bij een hogere temperatuur zoals duidelijk te zien is in Figuur 3.3. De invloed van een hogere temperatuur op de cokesvorming wordt verder in dit hoofdstuk besproken.

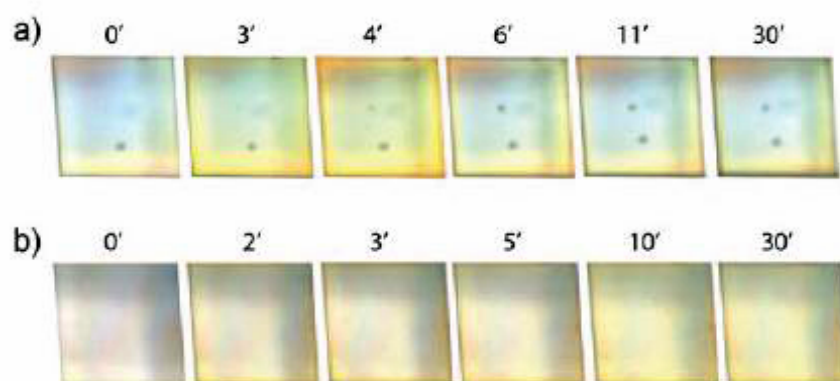


Figuur 3.3: Microscopische beelden van H-ZSM-5 kristallen tijdens MTO-reactie bij 530K (a) en 745K (b)^[74]

Bij fluorescentie-experimenten werd duidelijk dat er een intense fluorescentie optreedt aan het uitwendig oppervlak van de kristallen. In de kanalen van H-ZSM-5 kunnen door de beperkte ruimte geen polyaromatische componenten gevormd worden. De fluorescentie uit het centrum van de kristallen is dan enkel afkomstig van polygemethyleerde benzeencarbokationen. De koolstofderivaten aanwezig op het uitwendig oppervlak van de H-ZSM-5 kristallen worden gekarakteriseerd als grafietisch. Er kan dus besloten worden dat in H-ZSM-5 twee cokessystemen werkzaam zijn: polymethylbenzenen in de poriënintersecties vormen interne cokes, maar deze zijn ook nog altijd verantwoordelijk voor de productie van olefines. Grafietachtige structuren blokkeren de openingen van de poriën aan het uitwendig oppervlak en deactiveren als dusdanig de katalysator.

Analoge experimenten op H-SAPO-34 tonen volledig andere resultaten. In Figuur 3.4 zijn microscopische beelden te zien van een H-SAPO-34 kristal tijdens MTO-reactie bij 530K en 745K.

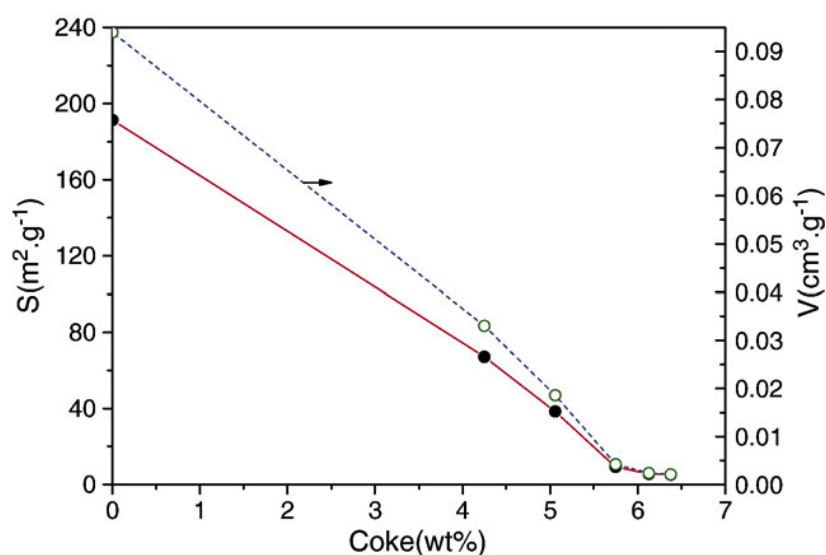
Vooraf aan de rand van de kristallen ontstaat een gele band die eerst intenser wordt en na een bepaalde tijd verdwijnt. Opmerkelijk is dat in deze kristallen geen zwarte afzettingen zichtbaar zijn, ook niet bij hogere temperatuur. Dit betekent dat koolstofafzettingen zich vooral in de kristallen situeren. Het mag duidelijk zijn dat in H-SAPO-34 een ander cokemechanisme werkzaam is. Er is een snelle vorming van polymethylbenzenen aan de hoeken en randen van het kristal. Bij hogere temperatuur komen ook grotere cokescomponenten en grafiet in kleinere mate voor. De grote polyaromatische structuren aan de randen van het kristal verhinderen het reactiefront om naar het centrum van het kristal door te dringen,



Figuur 3.4: Microscopische beelden van H-SAPO-34 kristallen tijdens MTO-reactie bij 530K (a) en 745K (b)^[74]

wat resulteert in een snelle deactivering van de rest van het kristal.^[74] Recent werd door een combinatie van IR-spectroscopie en DFT-berekeningen in grote eindige clusters bevestigd dat de typische 'cokesband' die optreedt in spectra van gedeactiveerde H-SAPO-34-katalysatoren overeenstemt met grote gemethyleerde aromatische kationen.^[76]

Qi et al. voerden experimenten uit in een isotherme vastbedreactor ter bepaling van het gedrag van cokesspecies in de H-SAPO-34 katalysator tijdens het MTO-proces. Men onderzocht de uitwendige oppervlakte (S) en het poriënvolume (V) die beschikbaar zijn bij een toenemende cokesinhoud. De resultaten zoals weergegeven in Figuur 3.5 tonen duidelijk aan dat de poriën ernstig geblokkeerd raken bij een cokesinhoud van meer dan 4 wt%.^[70]

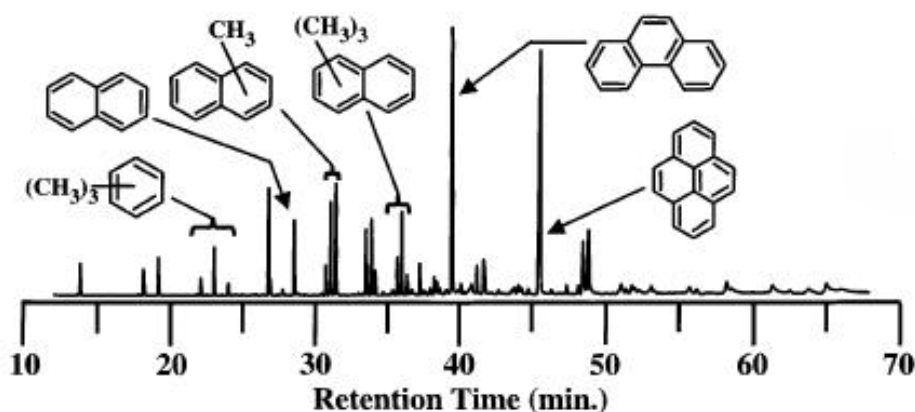


Figuur 3.5: Oppervlakte en poriënvolume beschikbaar bij toenemend cokesgehalte in H-SAPO-34 kristallen^[70]

In H-SAPO-34 kristallen zijn er zowel sterke als zwakke zure centra (zie Figuur 2.9). Bij

hoge cokesinhoud neemt men typisch een hoge selectiviteit naar dimethylether waar, terwijl de selectiviteit naar olefines volledig verdwenen is (Figuur 3.1). De vorming van DME wordt immers gekatalyseerd door zwakke zure centra, terwijl olefinevorming typisch door sterk zure centra gekatalyseerd wordt. Het is dus aannemelijk om te veronderstellen dat cokes voornamelijk afgezet worden in de caviteiten waar zich sterke zure centra bevinden.^[78]

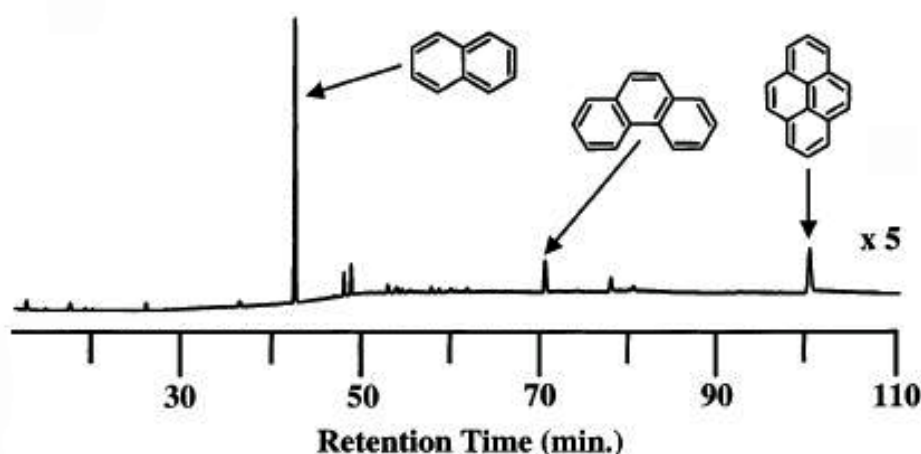
Marcus en Haw maakten een studie van de in H-SAPO-34 geaccumuleerde species tijdens MTO-reacties op 450°C.^[65] Na een zekere tijd, corresponderend met het moment waarop de methanolconversie nog maar 20% bedraagt, werd de katalysator snel afgekoeld om alle reacties te stoppen. Vervolgens werd deze opgelost in HCl en de organische componenten werden in CCl₄ geabsorbeerd. Dit mengsel werd dan aan de hand van GC-MS geanalyseerd. Het chromatogram wordt getoond in Figuur 3.6. De belangrijkste geaccumuleerde species zijn gemethyleerde benzenen en naftalenen. Fenantreen is sterk vertegenwoordigd, pyreen en methylpyreen komen maar in zeer kleine hoeveelheden voor. Fu et al. vonden via de cryogene grinding techniek gelijkaardige resultaten.^[26]



Figuur 3.6: GC-analyse van geaccumuleerde species in H-SAPO-34 na MTO-reactie op 450°C^[65]

In een poging om pyreen op selectieve wijze te synthetiseren in H-SAPO-34, pulste men methanol over de katalysatoren (bij 450°C, 525°C en 600°C) en koelde men die vervolgens af tot 450°C. Hierna werd een ¹³C-methanol puls over de katalysator gestuurd om de activiteit van de gevormde species te testen en te onderzoeken wat de ¹³C-label incorporatie is. Enkel de resultaten van het experiment op 600°C worden getoond in Figuur 3.7. Het is duidelijk dat bij 600°C naftaleen selectief wordt gesynthetiseerd (70%). Verder is er geen incorporatie van ¹³C-labels in pyreen, wat wel het geval is voor polymethylbenzenen. Het zogenaamde 'ring label scrambling' is immers karakteristiek voor actieve HP-species op H-SAPO-34 katalysatoren zoals aangetoond door Arstad et al.^[28] In deze studie wordt besloten dat fenantreen en pyreen kunnen bestaan in de H-SAPO-34 kooi maar dat alle vrije ruimte dan ingenomen is. Er is dan geen vrije ruimte meer voor de groei van een zijketen om via het paring- of sidechainmechanisme olefines op te leveren.

Park et al. onderzochten het deactiveringsgedrag van verschillende types 8MR moleculaire zeven, waaronder H-SAPO-34 met CHA-topologie, in MTO-reacties. In ¹³C NMR spectra



Figuur 3.7: GC-analyse van geaccumuleerde species in H-SAPO-34 na MTO-reactie op 600°C^[65]

zijn er vooral pieken overeenkomstig met alkylgroepen en aromatische ringen zichtbaar. Dit is een aanwijzing dat met alkylgroep gesubstitueerde benzenen aanwezig zijn in een H-SAPO-34 katalysator die 90 minuten geopereerd heeft onder MTO-condities. UV/Vis spectra wijzen uit dat deze species vooral alkylderivaten van benzeen en naftaleen zijn.^[53]

Arstad en Kolboe analyseerden de moleculen die in de H-SAPO-34 caviteiten aanwezig zijn na korte TOS door de reactie te stoppen en de katalysator op te lossen in HCl en organische componenten te extraheren in CCl₄. Zowel de gasfase boven de oplossing als het extract werden geanalyseerd in een gaschromatograaf. Meer dan 200 verschillende species kunnen onderscheiden worden waarvan methylbenzenen, methylfenolen en isoalkanen veruit de belangrijkste zijn.^[27]

3.4 Invloedsfactoren op cokesvorming tijdens methanolconversie

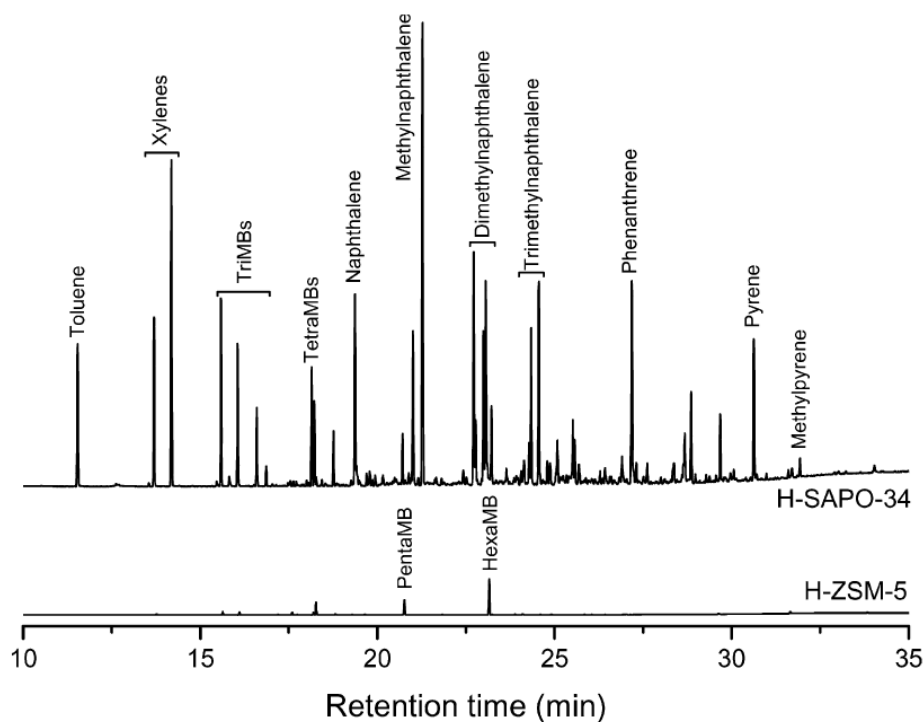
Bij het bestuderen van het deactiveringsgedrag van zeolieten is men voornamelijk geïnteresseerd in de vormingssnelheid van cokes en de structuur van de gevormde cokes. Guisnet en Magnoux stelden voor dat zowel de snelheid van cokesvorming als de aard en/of distributie van de cokes afhangen van het katalysatortype, de aard van de voeding en de procescondities.^[68] Chen et al., Alwahabi en Froment en Hu et al. slaagden erin om op basis van experimenten en single event microkinetische modellering cokesvorming te beschrijven als functie van de procescondities.^[79-82]

De belangrijkste invloedsfactoren op de cokesvorming tijdens het MTO-proces zijn de katalysatortopologie, zuursterkte, temperatuur, gebruikte reactanten en de aanwezigheid van water. Elk van deze factoren wordt in wat volgt besproken.

3.4.1 Topologie

Zoals blijkt uit Hoofdstuk 2 bepaalt de katalysator-topologie welke HP-species actief zijn tijdens het MTO-proces. Het zijn net deze species waaruit cokesmoleculen gevormd worden. Logischerwijs kan dus gesteld worden dat de topologie van het zeoliet of het zeotypemateriaal waarmee gewerkt wordt in grote mate bepaalt welke cokesspecies gevormd worden en wat hun invloed is op de activiteit van de katalysator.

In sectie 3.3.2 werd reeds getoond dat het type cokes in H-ZSM-5 en H-SAPO-34 verschillend is. Op de microscopische beelden van Mores et al. is duidelijk te zien dat grafitische cokes gevormd worden op het uitwendig oppervlak van H-ZSM-5, terwijl in H-SAPO-34 de cokesvorming voornamelijk inwendig gebeurt.^[74] Dit laatste is een gevolg van de specifieke CHA-topologie waaruit geen volumineuze aromatische componenten kunnen diffunderen (zie sectie 2.3.1). In hun oplos-extractie-experimenten vonden Bjørgen et al. geen moleculen groter dan hexamethylbenzeen terug in een gedeactiveerde H-ZSM-5 katalysator. Er vormden zich enkel onoplosbare koolstofcomponenten aan de buitenzijde van de kristallen. Dit verklaart ook de lange levensduur van deze katalysator. Het feit dat er in H-ZSM-5 een zeer beperkte accumulatie is van polyaromaten staat in schril contrast met wat in zeolieten of zeotypekatalysatoren met grote volumineuze caviteiten zoals H-SAPO-34 gebeurt. In deze katalysatoren worden polyaromaten in belangrijke hoeveelheden gevormd, wat resulteert in een snelle deactivering.^[49] De hierboven geschetste verschillen worden geïllustreerd in Figuur 3.8.



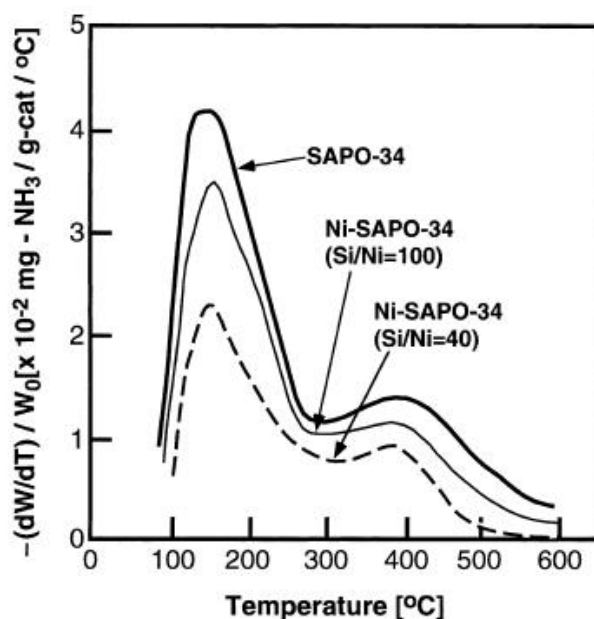
Figuur 3.8: GC-analyse van geaccumuleerde species in een gedeactiveerde H-SAPO-34 en H-ZSM-5 na MTO-reactie op 350°C^[49]

3.4.2 Zuursterkte

De eigenschappen van de zure zeoliet- of zeotypekatalysator hebben een belangrijk effect op het deactiveringsgedrag van de katalysator. Naast de vorm en grootte van de katalysator-kooien - en kanalen (zie sectie 3.4.1), spelen voornamelijk de concentratie, sterkte en nabijheid van de zure actieve centra een grote rol.

Froment et al. concludeerden dat hoe zuurder een katalysator is, hoe sneller deactivering plaatsgrijpt.^[7] De zuurste sites zijn immers het meest actief en worden het eerst gedeactiveerd aangezien zij secundaire reacties begunstigen. Reeds bij lage cokesinhoud is er een zeer sterk deactiverend effect door cokesmoleculen. Hierbij wordt het deactiverend effect van een cokesmolecule hoofdzakelijk bepaald door de poriënstructuur van het zeoliet.^[68] Guisnet voegde later nog toe dat hoe groter de densiteit van de zure sites is, hoe groter het aantal opeenvolgende secundaire reacties een molecule op zijn diffusiepad kan ondergaan.^[73] Wanneer men in H-SAPO-34 via een hydrothermische behandeling een groot deel van de zure sites vernietigt verkrijgt men een langere levensduur, hogere olefineselectiviteit en lagere paraffineselectiviteit.^[7]

Bij de synthese van H-SAPO-34 kan een transitiemetaal zoals Ni in het rooster geïncorporeerd worden.^[7,83,84] Nikkel wordt dan tetrahedraal gecoördineerd met zuurstofatomen. Het belangrijkste effect van het toegevoegde Ni is een verlaging van de zuursterkte van zowel de sterke als zwakke zure centra zoals aangetoond door de ammoniak TPD-profielen in Figuur 3.9. Het effect is groter bij een toenemende hoeveelheid Ni. De verlaagde zuursterkte reduceert de deactiveringssnelheid drastisch. De selectiviteit naar etheen blijft hierbij bijzonder hoog (90%). Cokesvorming treedt dan nog voornamelijk op aan het uitwendig oppervlak van de kristallen door de beperkte restricties die daar heersen op de groei van gefuseerde ringstructuren. Kang en Inui voerden daarom een mechanochemische neutralisatie uit om de zure sites op het uitwendig oppervlak van Ni-SAPO-34 kristallen te neutraliseren. De kristallen worden hierbij gemalen en behandeld met een basisch metaaloxide zoals MgO, CaO, BaO of Cs₂O gedragen op microsferische niet-poreuze silicadeeltjes. Vooral na behandeling met BaO werden een verhoogde selectiviteit naar etheen (ongeveer 10%) en een langere levensduur van de katalysator waargenomen, vergeleken met de onbehandelde katalysator.^[84]



Figuur 3.9: Ammoniak TPD profielen voor H-SAPO-34 en Ni-SAPO-34^[7]

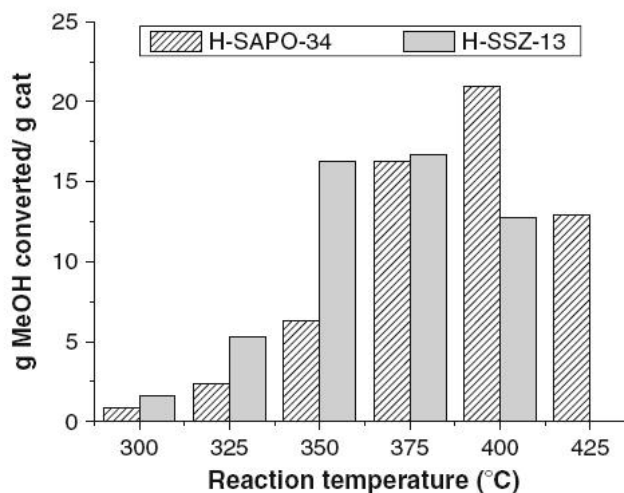
Ook Zhu et al. onderzochten het effect van de incorporatie van een transitie-metaal, hier chroom (CrAPSO-34), in een moleculaire zeef gebruikt als katalysator voor het MTO-proces.^[55] De selectiviteit naar lichte olefines en de levensduur van de katalysator worden bevorderd door de aanwezigheid van chroom in het rooster. De resultaten zijn consistent met deze die betrekking hebben op de incorporatie van Ni. Volgens Zhu et al. vervangt Cr(III) grotendeels P(V) in het rooster, terwijl experimenten van Prakash et al. aantonen dat het eerder aluminiumsites zijn die vervangen worden in MeAPSO moleculaire zeven.^[85]

Dahl et al. vergeleken in 1999 de prestaties van H-SAPO-34 en H-SSZ-13 in methanolconversie.^[86] Het grote verschil tussen beide katalysatoren is hun zuursterkte. H-SAPO-34 is minder zuur en deactiveert daardoor het traagst. Men concludeerde dat de dichtheid van zure sites de bepalende factor is voor het verschil in deactiveringssnelheid tussen H-SAPO-34 en H-SSZ-13, eerder dan het verschil in chemische samenstelling.

Bleken et al. voerden recent een gelijkaardig experiment uit.^[63] Hierbij werd duidelijk dat H-SSZ-13 en H-SAPO-34 een identiek activerings- en deactiveringspatroon vertonen. Enkel de E/P verhouding en de deactiveringssnelheid verschillen. In dit onderzoek worden H-SSZ-13 en H-SAPO-34 katalysatoren gesynthetiseerd met een identieke zure site dichtheid en kristal grootte, zodat enkel de invloed van de zuursterkte bestudeerd wordt. Voor H-SSZ-13 is de Si/Al verhouding een maat voor de zure site dichtheid, voor H-SAPO-34 is dat de (Al+P)/Si verhouding. Uit FTIR spectra met geadsorbeerd CO komt duidelijk naar voren dat H-SSZ-13 zuurder is dan H-SAPO-34. Men kan dit zien aan de grotere shift van de CO- en OH-stretchfrequenties in het spectrum.

De conversie van methanol over elk van beide katalysatoren wordt uitgevoerd bij verschillende temperaturen. Het blijkt dat 400°C een optimale werkteperatuur is voor H-SAPO-34 terwijl

die voor H-SSZ-13 tussen 350°C en 375°C ligt. Men kan dus zeggen dat H-SSZ-13 actiever is, maar bij optimale condities is de totale hoeveelheid methanol die in H-SAPO-34 geconverteerd wordt wel groter (zie Figuur 3.10).



Figuur 3.10: Methanol conversie per massa-eenheid katalysator voor H-SAPO-34 en H-SSZ-13 bij verschillende temperaturen ^[63]

Bij hogere temperatuur blijkt de levensduur van H-SAPO-34 groter te zijn dan voor H-SSZ-13. Bij toenemende temperatuur neemt de E/P verhouding ook toe: tot 0,93 voor H-SAPO-34 en tot 1,35 voor H-SSZ-13. Beide katalysatoren vertonen verschillen in selectiviteit na een zekere reactietijd. Dit wijst erop dat de gevormde species in de katalysatorkooien de E/P verhouding beïnvloeden door

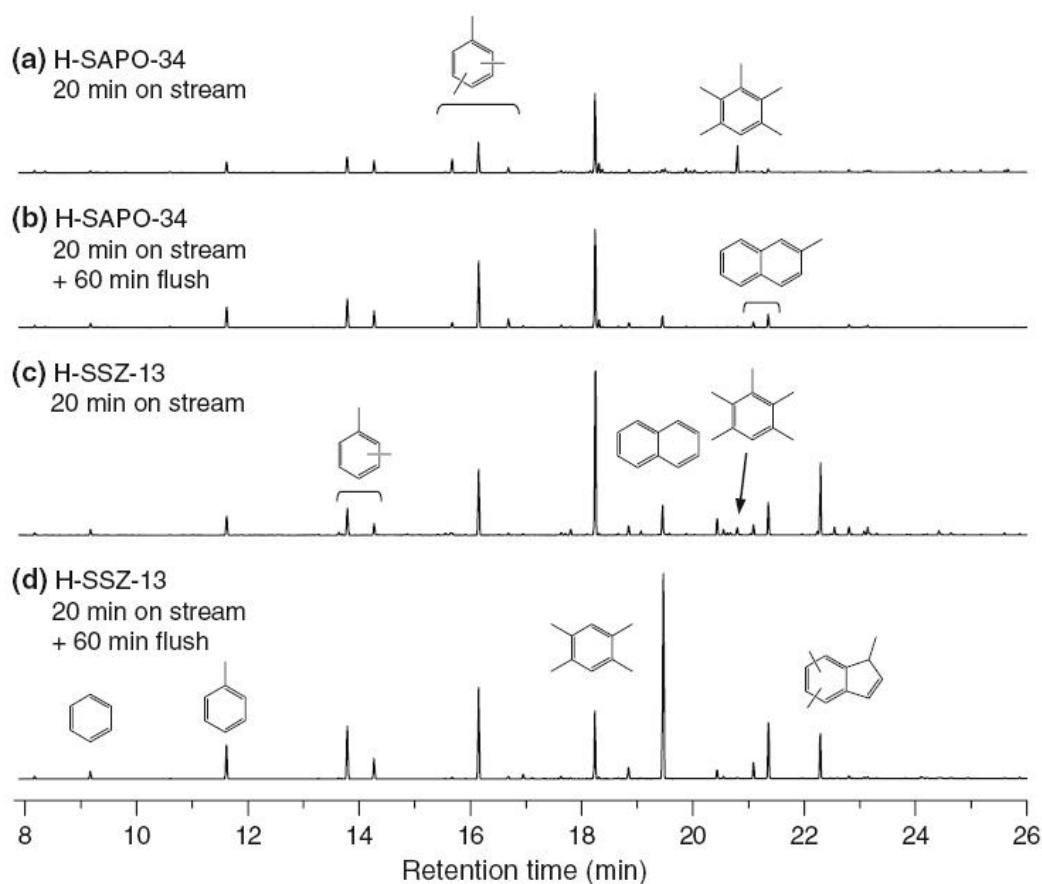
1. subtiele verschillen in het reactiemechanisme. Song et al. toonden eerder aan dat een stijgende E/P verhouding gepaard gaat met een reductie van het gemiddeld aantal methylgroepen per benzeenmolecule. ^[33]
2. diffusielimitaties, zodat de diffusie van het kleinere etheen bevoordeeld wordt ten opzichte van die van grotere moleculen.

Volgens Barger et al. is dit tweede effect dominant. ^[63]

Bij alle temperaturen en reactietijden is de totale hoeveelheid cokes die in de H-SSZ-13 katalysator geaccumuleerd wordt (0,22 g cokes/g kat.) steeds groter dan in H-SAPO-34 (0,18 g cokes/g kat.).

Na 20 minuten TOS zijn de hoofdcomponenten in de H-SAPO-34 katalysator gemethyleerde benzenen; in H-SSZ-13 komen ook al zwaardere bicyclische aromaten voor. Na flushexperimenten met He om de stabiliteit van de gevormde species te onderzoeken, ziet men in gaschromatogrammen dat voornamelijk tetramethylbenzeen omgezet is tot al dan niet gemethyleerd naftaleen (Figuur 3.11).

Door het variëren van de Si/Al of (Al+P)/Si verhouding voor respectievelijk zeolieten en SAPO's kan de zure site densiteit veranderd worden. Meer aluminium - of siliciumdefecten



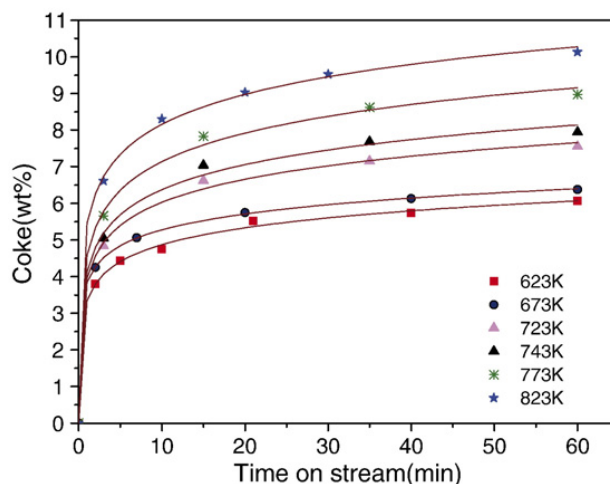
Figuur 3.11: Gaschromatogram van de geaccumuleerde species in H-SAPO-34 en H-SSZ-13 na 20 min. MTO-reactie bij 350°C (a,c) en eventueel flushen met He (b,d)^[63]

induceren meer zure sites maar elk geïsoleerd centrum zal dan minder sterk zuur zijn volgens het principe van de 'Next Nearest Neighbour' (NNN). Een maximale effectieve zuurtegraad zal overeenkomen met één welbepaalde Si/Al of (Al+P)/Si verhouding. Op basis van de UV/Vis absorptie spectra uit de experimenten van Mores et al. op H-ZSM-5 kan besloten worden dat een lage Si/Al verhouding en dus een hoge Brønsted zure site densiteit enkel aanleiding geeft tot een snellere vorming van methylbenzenen en groei ervan tot grotere cokesspecies.^[75]

Sommer et al. behandelden H-SSZ-13 met NaOH om mesoporiën te verkrijgen door desilicatie. Door deze behandeling werd de Brønsted zuursterkte aangetast, i.e. er werden silanolgroepen en Lewis zure sites gecreeërd. De sterkte van de Brønsted zure sites bleef hierbij gelijk maar hun hoeveelheid verminderde sterk. Na MTO-reactie werd in het gedeactiveerde mesoporeuze materiaal minder cokes gevonden. Verder werd geen enkele aanwijzing gevonden dat de mesoporiën de vorming van grotere cokesspecies bevorderen.^[60]

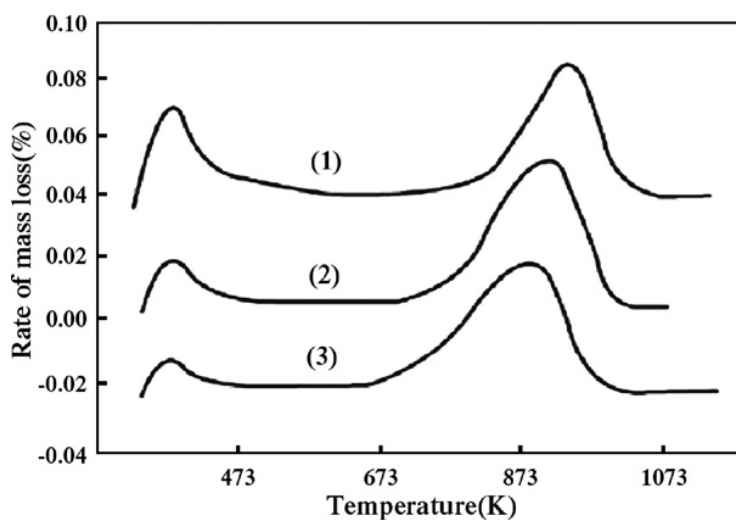
3.4.3 Temperatuur

MTO-reacties bij een hogere temperatuur resulteren in de vorming van meer cokes zoals te zien in Figuur 3.12.^[70]



Figuur 3.12: Cokesvorming als functie van TOS bij verschillende reactietemperaturen^[70]

Bij een hogere temperatuur worden secundaire reacties die aanleiding geven tot cokesvorming, en dus tot deactivering van de katalysator, duidelijk bevoordeeld. Het valt op dat de initiële cokesvorming zeer snel is, de cokesinhoud bedraagt al 4 wt% na de eerste minuten van de MTO-reactie.



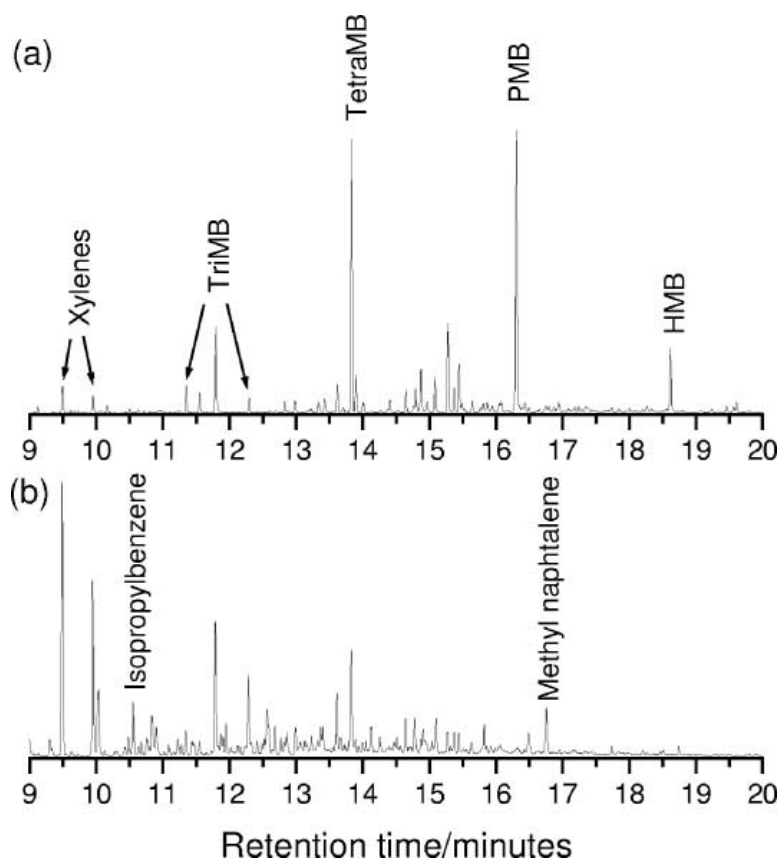
Figuur 3.13: DTA-profielen van de cokesspecies gevormd tijdens methanolconversie bij verschillende reactietemperaturen (1: 773K, 2: 723K, 3:673K)^[70]

DTA-profielen (differentiële thermische analyse) van gedeactiveerde katalysatoren die MTO-reacties ondergingen bij verschillende temperaturen (673K, 723K en 773K) tonen duidelijk aan dat alle samples een dehydratiestap ondergaan in een temperatuursgebied van 373 - 423K en een cokesdecompositiestap in het gebied van 773K - 953K. Cokes die gevormd werden bij

hogere reactietemperaturen worden afgebroken bij hogere temperaturen, wat een duidelijke aanwijzing is dat het type cokes dat gevormd wordt beïnvloed wordt door de reactietemperatuur.^[70]

3.4.4 Reactanten

In 2001 voerden Arstad en Kolboe experimenten uit om de invloed van de voeding op de geaccumuleerde species in te schatten. In plaats van methanol werd propaan gevoed over de H-SAPO-34 katalysator. Er wordt vaak gesteld dat eens de MTH-reactie geïnitieerd is door de moleculen in de voeding, gewone zuurgekatalyseerde alkeeninterconversies en waterstoftransfers het productenspectrum bepalen. Aangezien methanolconversie over H-SAPO-34 ook propaan oplevert zou men dus kunnen verwachten dat het koolwaterstofmengsel aanwezig in de caviteiten grotendeels onafhankelijk is van de aard van de voeding. Dat dit niet het geval is werd in de experimenten van Arstad en Kolboe aangetoond en is te zien in Figuur 3.14.^[27]



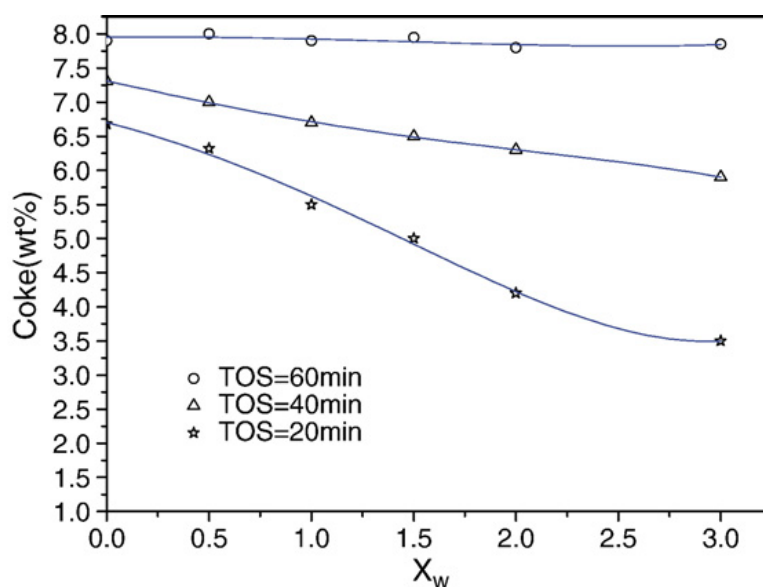
Figuur 3.14: Chromatogram van het CCl_4 extract van H-SAPO-34 na 10 minuten TOS bij 325°C met een methanolvoeding (a) en propaanvoeding (b))^[27]

De polymethylbenzenen die prominent aanwezig zijn in Figuur 3.14(a) vertonen een andere verdeling in Figuur 3.14(b). Toluene en xyleen zijn de dominerende species bij een propaanvoeding.

Heel recent onderzochten Madeira et al. de ethanoltransformatie over een H-ZSM-5 katalysator.^[87] Via IR spectroscopie worden gealkyleerde aromatische koolwaterstoffen gedetecteerd in de katalysatorkooien na reactie. GC-MS-chromatogrammen tonen karakteristieke aromatische HP-species en cokesmoleculen. De invloed van de ethanolvoeding kan hier duidelijk waargenomen worden. Het mechanisme achter de ethanoltransformatie naar koolwaterstoffen is nog niet bekend.

3.4.5 Water

Wanneer water in de methanolvoeding aanwezig is, treedt een daling op van de totale cokesinhoud. Dit effect is vooral waarneembaar bij korte TOS zoals geobserveerd werd door Qi et al. in H-SAPO-34 (Figuur 3.15).^[70]



Figuur 3.15: Cokesinhoud als functie van de water/methanol verhouding in de voeding in eenheden van massa^[70]

Daarenboven wordt bij een methanolvoeding die water bevat ook een grotere selectiviteit naar etheen verkregen. De wijzigingen van cokesinhoud en etheenselectiviteit werden ook door Kumita et al. waargenomen in H-ZSM-58.^[64] Deze auteurs verklaarden het effect aan de hand van de competitieve adsorptie van water en methanol op de sterk zure sites waardoor de volgreacties onderdrukt worden.

3.5 Rol van cokes in MTO-reacties

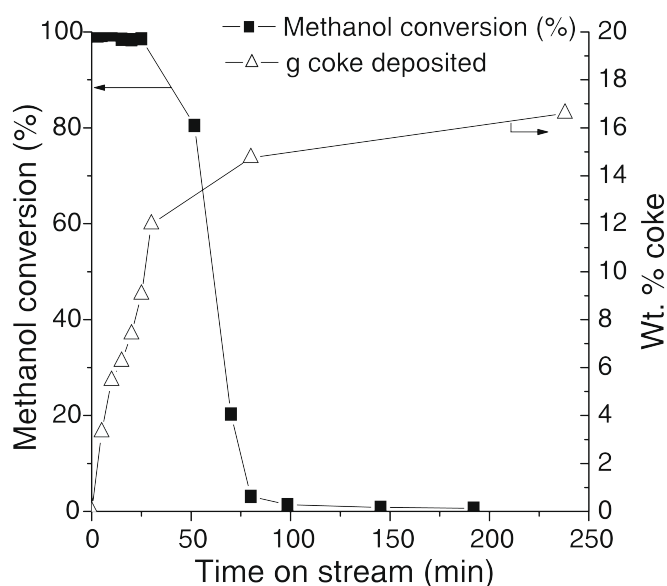
Cokesmoleculen die in de katalysator weerhouden worden zijn niet per definitie inert, te meer omwille van het feit dat de cokesmoleculen in zeolieten relatief klein zijn. Ze kunnen deelnemen aan de hoofdreacties en hierbij de activiteit en selectiviteit significant beïnvloeden.^[8,71] Er zou zelfs een optimale cokesinhoud zijn waarbij de activiteit van de katalysator in zijn geheel maximaal is, hoewel deze hoeveelheid niet eenduidig bepaald is in de literatuur. Qi et al. rapporteren een significant toenemende etheenselectiviteit tot een cokesinhoud van 5,7 wt%.^[70]

Er heerst echter wel discussie of transitietoestand- dan wel productvormselectiviteit het productenspectrum tijdens het MTO-proces in de H-SAPO-34 katalysator bepaalt. Eerder werd in H-ZSM-5 en H-Beta aangetoond dat bepaalde reacties worden verhinderd wegens ruimtelijke beperkingen in de transitietoestand.^[39,48] De conclusie in deze studies luidde dat de zeoliettopologie het type intermediairen dat deelneemt aan de katalytische cycli bepaalt en hiermee ook de E/P selectiviteit controleert. Chen et al. concludeerden in 1997 al dat cokesvorming in H-SAPO-34 tijdens het MTO-proces een transitietoestandvormselectieve reactie is.^[78] Tijdens een studie naar de invloed van kristal grootte in de H-SAPO-34 katalysator door Chen et al. werd een correlatie gevonden tussen de E/P verhouding en het poriënvolume van de met cokes beladen samples, zonder enig effect van de kristal grootte.^[88] Hieruit werd besloten dat transitietoestandvormselectiviteit de E/P verhouding bepaalt.

Recent voerden Hereijgers et al. een onderzoek uit om aan te tonen dat productvormselectiviteit de stijgende E/P verhouding beheerst.^[37] De katalysator werd hierbij zelfs na volledige deactivering nog aan MTO-condities blootgesteld. Op dat moment bevatte de katalysator hoofdzakelijk methylbenzenen en hexamethylbenzeen is net zoals bij een niet-gedeactiveerde katalysator het meest reactieve intermediair. Dit wijst erop dat de selectiviteitsveranderingen in H-SAPO-34 bij toenemende TOS te wijten zijn aan het verhinderen van reacties waarvoor er ruimtelijke beperkingen zijn aan de productzijde. Bij een toenemende TOS worden ook voornamelijk licht gemethyleerde benzeenspecies teruggevonden, wat overeenstemt met de resultaten van Song et al. en Marcus en Haw.^[33,65] In een gedeactiveerde katalysator is de meerderheid van deze licht gemethyleerde benzenen niet toegankelijk voor de methanolvoeding zodat deze niet meer actief bij de MTO-reactie betrokken worden. De verschuiving van de etheenselectiviteit werd ook waargenomen door Jiang et al. door een combinatie van GC-analyses van het reactoreffluent en in situ UV/Vis-spectroscopie van de geaccumuleerde species in H-SAPO-34. Op het moment dat de opbrengst aan etheen groter wordt dan die aan propeen verschijnt een grote UV/Vis-band die te wijten is aan de vorming van polyaromaten.^[36]

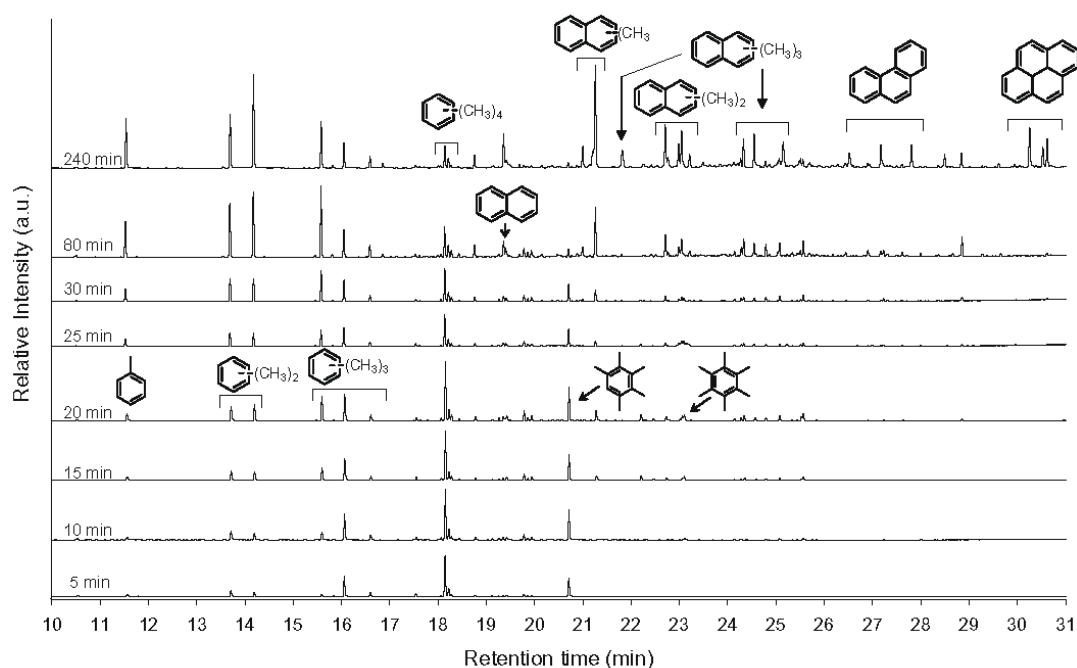
In de experimenten van Hereijgers et al. was de totale hoeveelheid cokes op het moment van deactivering 3 tot 6 keer hoger dan de totale hoeveelheid geaccumuleerde methylbenzenen. Dit suggereert dat een grote fractie van de cokes eigenlijk kleinere moleculen zijn die niet detecteerbaar zijn door de hier toegepaste zure digestie, maar die wel in de katalysator gevangen zitten (denk bijvoorbeeld aan isobuteen). Zoals te zien in Figuur 3.16 blijft zelfs na

volledige deactivering de totale hoeveelheid geaccumuleerde cokes nog stijgen.^[37] Dit wijst erop dat methanol nog reageert met geaccumuleerde koolwaterstoffen of kleinere gasfase moleculen na deactivering. Kleinere moleculen die niet naar buiten kunnen diffunderen hebben een belangrijke bijdrage tot de katalysatordeactivering. Deze stelling wordt versterkt door de observatie dat polyaromaten slechts in aanzienlijke hoeveelheden gevormd worden na volledige deactivering (na 100 minuten) zoals kan afgeleid worden uit de GC-analyses in Figuur 3.17. Ook Qi et al. suggereerden dat niet enkel aromaten maar ook vertakte koolwaterstoffen in de caviteiten van de katalysator gevormd worden en irreversibel adsorberen op sterk zure sites.^[70]



Figuur 3.16: Cokesinhoud en methanolconversie als functie van de TOS tijdens methanolconversie op 350°C^[37]

Song et al. bestudeerden in 2001 de rol van naftaleenspecies in het MTO-proces na een selectieve synthese van naftaleen in de katalysatorkooien.^[30] Wanneer vergeleken wordt met de activiteit van dezelfde katalysator waarin de initiële HP-species benzeenderivaten zijn, wordt hier een tot drie maal lagere activiteit maar ook een hogere etheenselectiviteit waargenomen (bij eenzelfde aantal methylgroepen, dus reactiecentra, op de ringen). Via GC-MS-analyses werd de mate van ^{13}C -label scrambling nagegaan na het voeden van ^{13}C -methanol aan de katalysator. Label scrambling is het fenomeen waarbij ^{13}C -atomen teruggevonden worden in de ringstructuren. Met benzeenspecies als HP-species kan duidelijk de trend van toenemende activiteit met een toenemend aantal methylgroepen op de ring waargenomen worden (zie linkerkant van Figuur 3.18). Hexamethylbenzeen vertoont inderdaad de hoogste activiteit. Met naftaleenspecies als cokatalysatoren treedt minder label scrambling op, wat duidt op een verlaagde activiteit (zie rechterkant van Figuur 3.18). Merk wel op dat de activiteit van niet gemethyleerd naftaleen hoger is dan die van benzeen en toluen. Song stelt dat het lage

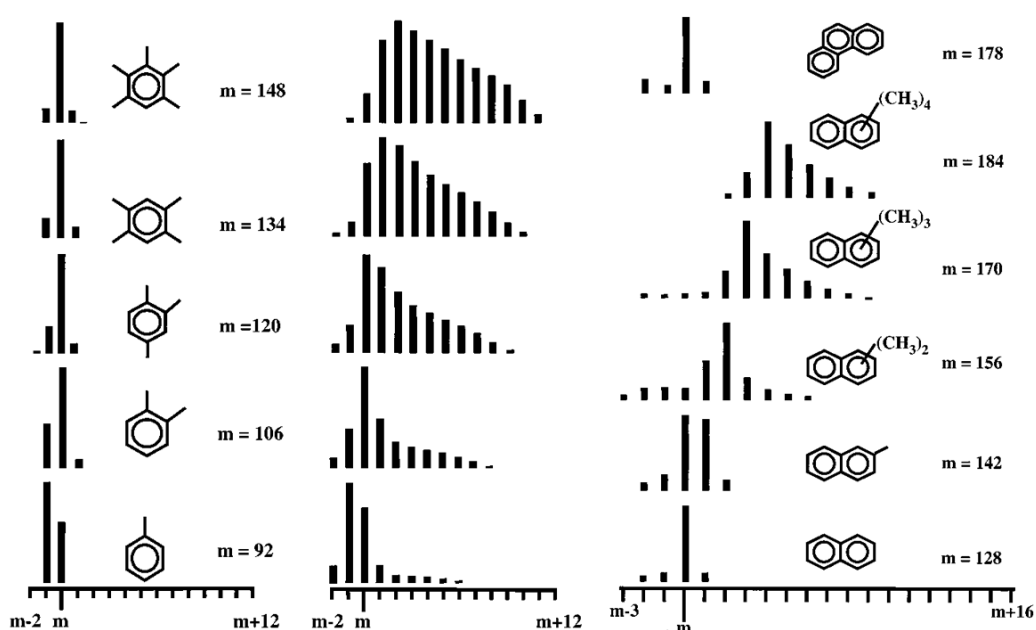


Figuur 3.17: GC-analyse van de koolwaterstoffen in H-SAPO-34 na MTO-reactie op 350°C na verschillende reactietijden [37]

aantal methylgroepen op de naftaleenringen (maximaal 4) en sterische hinder aan de basis liggen van de etheenselectiviteit. De kleine hoeveelheid geproduceerde fenantreen vertoont geen ^{13}C -labels wat wijst op een erg lage activiteit voor methylering.

3.6 Verwijderen van cokes

Het verwijderen van cokes gebeurt oxidatief op hoge temperatuur. Uiteraard moet hierbij met een mogelijke degradatie van de katalysator rekening gehouden worden. Het beheersen van de stabiliteit van de katalysator is minstens even belangrijk als de activiteit en selectiviteit ervan. [68] Silicoaluminofosfaten hebben typisch een lagere thermostabiliteit dan hun aluminosilicaat tegenhangers. Om de degradatie van het zeoliet te reduceren en dus de stabiliteit te bevorderen, kan de cokesverwijdering in 2 stappen gebeuren: één op lage en één op hoge temperatuur. Jiang et al. behandelden een gedeactiveerde H-SAPO-34-katalysator na methanolconversie op 400°C met synthetische lucht op 500°C gedurende 2h. Aan de hand van ^{13}C MAS NMR-analyses en UV/Vis-spectra kon besloten worden dat na deze behandeling het aantal koolstoffen in aromatische ringen met 90% gedaald was. De organische resten die dan nog in de katalysator aanwezig waren werden geïdentificeerd als diënylische en triënylische carbeniumionen, m.a.w. chemisch reactieve species. [36]



Figuur 3.18: Ionen massadistributie van de verschillende methylbenzenen (links) en methylnaftalenen (rechts) toont de mate van ^{13}C -incorporatie^[30]

3.7 Besluit

Het gebruik van zeolietkatalysatoren in het MTO-proces brengt met zich mee dat rekening moet gehouden worden met een belangrijk neveneffect, namelijk deactivering. Alle niet-gedesorbeerde producten die aanleiding geven tot die deactivering worden als cokes benoemd. Cokesvorming in H-SAPO-34 katalysatoren gebeurt hoofdzakelijk inwendig, nl. aromatische koolwaterstoffen worden gevormd in de ruime kooien en deze kunnen niet diffunderen door de nauwe 8MR-vensters. De grootte van de kooien bepaalt de grootte van de cokesmoleculen. Na enige TOS worden methylbenzenen, methylnaftalenen, (eventueel gemethyleerd) fenantreen en pyreen in de katalysatorkooien teruggevonden.

Cokesmoleculen zijn door hun relatief kleine omvang niet volledig inert maar spelen nog een belangrijke rol tijdens de MTO-reacties. De activiteit van de aromaten daalt gestaag met toenemende grootte. Bij de aanwezigheid van methylnaftaleen in plaats van polymethylbenzeen wordt een activiteitsdaling maar ook een verhoogde etheenselectiviteit waargenomen.

Cokesvormingssnelheden worden significant beïnvloedt door factoren zoals zuursterkte, voedingssamenstelling en reactietemperatuur.

Tot nu toe werd voornamelijk een algemeen beeld van de cokesmoleculen tijdens het MTO-proces verkregen op basis van experimenten. Daarnaast zijn ook enkele kinetische modellen voorhanden die de cokesvorming beschrijven als functie van de belangrijkste procescondities. Een verdere studie naar de achterliggende mechanismes die verantwoordelijk zijn voor deactivering dient zich aan.

3.8 Doelstelling van deze thesis

In het eerste luik van deze thesis worden methyleringsreacties van aromaten in verschillende katalysatoren bestudeerd door middel van moleculaire modellering. Deze reacties worden immers als sleutelstappen aanzien tijdens het MTO-proces. De voorgestelde olefineproducerende cycli worden alle geïnitieerd door een methyleringsstap. Ook de groei van aromatische HP-species wordt mogelijks voorafgegaan door methyleringen. Een HP-species dat niet meer kan gemethyleerd worden is bijgevolg inactief in het MTO-proces. Aan de hand van de studie van methyleringssnelheden van benzeen-, naftaleen- en fenantreenderivaten wordt de activiteit van deze species gekarakteriseerd. Door deze reacties in verschillende katalysatoren te onderzoeken kan ook de invloed van zuursterkte en topologie ingeschat worden.

Een tweede aspect van deze thesis omvat het voorstellen en modelleren van een mogelijke route voor de vorming van een bicyclische ringstructuur, uitgaande van een benzeenachtige molecule. Op basis van eerder voorgestelde mechanismes en verscheidene experimentele waarnemingen wordt een reactiepad voorgesteld waarbij uitgaande van p-xyleen en butadien, een gemethyleerd naftaleenderivaat wordt gevormd. Aan de hand van kwantumchemische berekeningen wordt nagegaan in hoeverre het voorgestelde pad effectief tot de vorming van deactiverende species kan bijdragen.

Het verkrijgen van inzicht in welke reacties de sleutelstappen zijn in de vorming van cokes en tijdens de katalysatordeactivering is van groot belang voor de industrie. Zoals eerder besproken is H-SSZ-13 veel actiever voor methanolconversie. Het grote nadeel is echter dat deze katalysator bijzonder snel deactiveert. Door inzicht in het achterliggende deactiveringsmechanisme zou men door aanpassing van de katalysator het deactiveringsproces kunnen vertragen waardoor het proces bij lagere temperaturen kan worden bedreven, wat op zijn beurt een merkbare reductie in energieconsumptie met zich mee zou dragen.

Hoofdstuk 4

Moleculair modelleren binnen de heterogene katalyse

In dit hoofdstuk worden de belangrijkste principes en technieken uit het moleculair modelleren toelicht. Vervolgens wordt het gebruik ervan in deze thesis verduidelijkt.

4.1 Kwantumchemische methoden

Globaal gezien kunnen er drie types kwantumchemische methodes onderscheiden worden: de zuivere *ab initio*, dichtheidsfunctionaal- en semi-empirische methoden. Alle drie hebben zij het oplossen van een elektronisch veeldeeltjesprobleem tot doel. Bij het oplossen van de corresponderende Schrödingervergelijking wordt naar de golffunctie en energie van het systeem gezocht. Hierbij wordt steeds de Born-Oppenheimer benadering toegepast, waarbij de kern- en elektronenbeweging compleet gescheiden worden.^[89]

4.1.1 *Ab initio* technieken: Hartree-Fock

De uit het Latijn afgeleide term ‘*ab initio*’ betekent letterlijk ‘van het begin’. Binnen de kwantumchemie spreekt men van een *ab initio* techniek wanneer die enkel berust op gevestigde natuurwetten, zonder bijkomende aannames.

De eenvoudigste *ab initio* techniek is het Hartree-Fock concept. Deze methode is in se een onafhankelijk ééndeeltjesmodel (IPM), waarbij de tweedeeltjesinteracties vervangen worden door een gemiddeld veld (mean field) waarin de N elektronen onafhankelijk van elkaar bewegen. Het Hartree-Fock formalisme is er dan op gericht het gemiddeld veld zo af te leiden dat de grondtoestandsenergie minimaal is en dat één Slaterdeterminant de grondtoestandsgolffunctie voorstelt, dit is een antisymmetrisch product van ééndeeltjesgolffuncties. Ensembles van niet-onderscheidbare deeltjes met halftallige spin, zoals elektronen, gehoorzamen immers een Fermi-Dirac statistiek, die oplegt dat de globale golffunctie ervan antisymmetrisch moet zijn volgens het Pauli exclusiebeginsel.^[89]

In de Hartree-Fock vergelijkingen verschijnt de Fock operator, een één-elektron Hamiltoniaan-operator opgebouwd uit twee termen. De eerste bevat de kinetische energie van de elektronen, de internucleaire repulsie energie en de som van aantrekkende Coulombinteracties tussen nucleï en elektronen. De tweede term bevat Coulombrepulsie tussen elektronen onderling in een mean field beschrijving. Alle effecten afkomstig van afwijkingen van deze laatste vereenvoudiging, gekend als de elektronencorrelatie, worden verwaarloosd. Men zegt dat het Hartree-Fock concept een volledige elektronenexchange, maar geen elektronencorrelatie impliceert.^[90]

De Hartree-Fock benadering introduceert niet-lineariteiten in de op te lossen vergelijkingen waardoor deze numeriek dienen opgelost te worden via iteraties, vandaar dat deze methode zelf-consistent wordt genoemd.

Door het verwaarlozen van elektronencorrelatie kan de Hartree-Fock methode slechts een bovengrens voor de werkelijke grondtoestandsenergie bepalen. Het energieverval tussen deze zogenaamde Hartree-Fock limiet en de exacte energie krijgt de naam correlatie-energie.^[90]

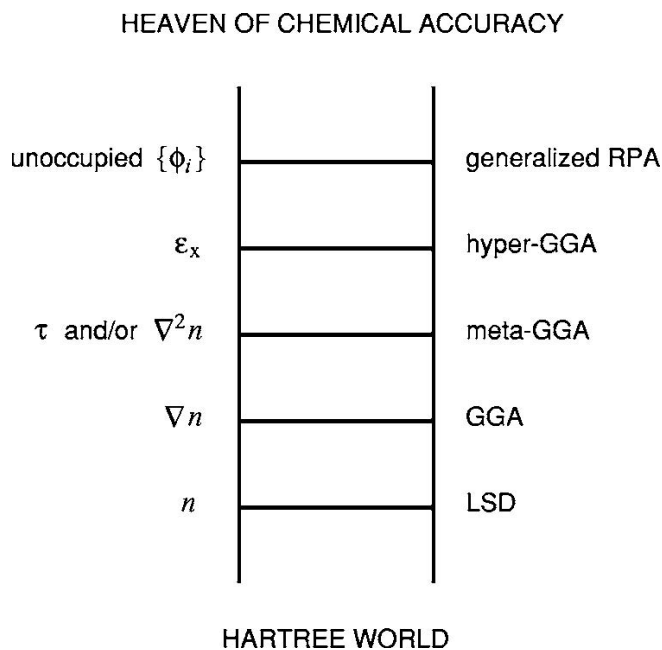
In een poging om de effecten van de twee voornaamste vereenvoudigingen (Slaterdeterminant en het gemiddeld veld) binnen het Hartree-Fock concept te verminderen werden post-Hartree-Fock methoden ontwikkeld. De residuele tweedeeltjesinteractie geeft immers aanleiding tot configuratie-interactie (CI). Dit zijn hogere orde opmengingen (excitatie), die in de Moller-Plesset perturbatiemethoden (MP2, MP3, MP4, ...) als storingen op de Fock operator worden ingevoerd en waardoor correlatie nu wel deels in rekening wordt gebracht. Een ander type van deze methoden zijn de coupled cluster methoden (CC) waarin het veeldeeltjesprobleem bijna exact wordt behandeld. Al deze methoden hebben echter wel het nadeel bijzonder rekenintensief te zijn.^[89,90]

4.1.2 Dichtheidsfunctionaaltheorie

Dichtheidsfunctionaaltheorie (DFT) is gebaseerd op het feit dat elke observabele gerelateerd aan de grondtoestand eenduidig bepaald wordt door de grondtoestandsdichtheid. Zoals in het HF-concept elke eigenschap van het systeem kon afgeleid worden uit de totale golfunctie (opgebouwd uit ééndeeltjesgolffuncties) kan hier elke eigenschap uitgedrukt worden als een functionaal van de elektronendichtheid. Merk op dat hierdoor het aantal ruimtelijke vrijheidsgraden van $3N$ naar 3 wordt gereduceerd.^[89] Formeel is het DFT-schema exact en het veeldeeltjesprobleem kan opgelost worden d.m.v. de Kohn-Sham vergelijkingen. Deze lijken sterk op de HF-varianten, maar de correlatiebijdrage wordt in rekening gebracht. Een essentiële grootte binnen de DFT-methode is echter de exchange-correlatiepotentiaal $v_{xc}[\rho]$ die niet exact gekend is.

De uitdaging binnen het DFT-concept ligt dus in het beschrijven van de potentiaal $v_{xc}[\rho]$ of de gerelateerde energiebijdrage $E_{xc}[\rho]$. Deze wordt vaak semi-empirisch bepaald waarbij het risico bestaat om de elektronencorrelatie te overschatten. Hierdoor wordt DFT ook vaak als een semi-empirische methode aangeduid, eerder dan als een ab initio methode. Perdew stelt dat DFT ergens tussen een ab initio en semi-empirische methode valt.^[91] Er zijn verschillende

klassen functionalen beschikbaar. Bij een toenemende graad van complexiteit van de functionaal stijgt over het algemeen ook de accuraatheid waarmee de grondtoestand beschreven wordt, maar daarmee ook de computationele kost. Men spreekt ook wel van Jacobs ladder (Figuur 4.1). Deze ladder verbindt de ‘hartree wereld’ van onrealistisch zwakke en gebrekkige beschrijving met ‘de hemel van de chemische accuraatheid’.



Figuur 4.1: Jacobs ladder, een metaforische voorstelling van de verschillende klassen functionalen in het DFT-formalisme^[91]

De exchange- en correlatiebijdragen van de $E_{xc}[\rho]$ -functionaal worden meestal afzonderlijk beschreven. De totale exchange-correlatiefunctie wordt dan verkregen door een combinatie van een functionaal uit elke groep. Er zijn echter ook stand-alone functionalen gekend, die zowel exchange als correlatie beschrijven.

Onderaan de ladder in Figuur 4.1 vinden we de zogenaamde LDA-functionalen (local density approximation, soms ook LSD of local spin-density approximation genoemd) die enkel een afhankelijkheid van $\rho(\vec{r})$ bevatten. De verschillende bijdragen in de functionaal hangen dus enkel af van de elektronendichtheid in één punt. LDA onderschat typisch de exchangebijdrage.^[90]

Op de tweede trap van de ladder vinden we de semi-lokale functionalen of GGA-functionalen (generalized gradient approximation) terug. Deze bevatten ook een afhankelijkheid van de gradiënt van de dichtheid. De Becke functionaal (B) is hiervan een voorbeeld. Voor het correlatiegedeelte is de LYP-functionaal (Lee-Yang-Parr) populair. Hierin wordt de golf functie geschreven als een product van de HF-golffunctie en een correctiefactor die correlatie introduceert. Deze functionaal bevat lokale en niet-lokale termen en heeft 1 parameter die geschat wordt op basis van de exacte eigenschappen van het He atoom. Andere voorbeelden zijn P86 (Perdew, bevat 1 parameter gefit voor een accurate energie van Ne) en PW91

(Perdew-Wang, parameter vrij).^[90] Er bestaan ook niet-empirische GGA-functionalen zoals de PBE-functionaal (Perdew, Burke, Ernzerhof).^[91]

De hybride functionalen vormen een belangrijke klasse. Hierin wordt handig gebruik gemaakt van het feit dat in de HF-methode de exchange-energie exact wordt beschreven. In dit opzicht is HF eigenlijk een speciaal geval van DFT waarin de correlatiefunctie nul is. Bij een hybride aanpak bevat het exchangegedeelte van de functionaal steeds een percentage exacte HF-exchange. Standaard DFT-methoden overschatten de correlatiebijdrage tot de energie, wat deels kan gecompenseerd worden door het gebruik van hybride functionalen.^[92] De B3LYP-functionaal is bijzonder populair. Het exchangegedeelte bestaat uit LDA, HF en Becke exchange. Aangezien er 3 bijdragen zijn tot het exchangegedeelte schrijft men 'B3' voor deze functionaal. De correlatiefunctie is eigenlijk een combinatie van LDA- en de LYP-functionaal.^[90,93] De B3LYP-functionaal bevat 8 parameters (1 voor de Becke exchange, 4 voor de LYP-correlatie en 3 voor de hybridisatie). Perdew merkte terecht op dat het fitten van parameters aan de hand van bepaalde testsystemen niet zonder gevaar is. De methoden hebben een risico tot falen bij systemen die te veel afwijken van de gefitte systemen^[91]

Nog een trap hoger vinden we de meta-GGA-functionalen terug. Deze zijn een uitbreiding van de GGA-functionalen. Naast de dichtheid en zijn gradiënt wordt ook de niet-interagerende kinetische energie dichtheid (τ) als input in de functionaal gebruikt.^[90] Deze term komt voort uit een niet-interagerend systeem dat dezelfde elektronendichtheid vertoont als het oorspronkelijk systeem. Een niet-empirische meta-GGA-functionaal is TPSS (Tao, Perdew, Staroverov, Scuseria).^[91,94]

Op de vierde trap van de ladder staan de hyper-GGA-functionalen die globale hybride functionalen (zoals B3LYP) combineren met lokale hybride functionalen. Perdew en zijn medewerkers proberen zo een functionaal te ontwikkelen die minstens alle exacte eigenschappen van de TPSS meta-GGA-functionaal behoudt.^[91,94]

Op de vijfde en voorlopig laatste trap staan concepten die gebruik maken van alle Kohn-Sham orbitalen, d.i. de bezette én onbezette orbitalen. Hierdoor kan deze methode aanzien worden aan een KS-variant van de coupled cluster theorie. Men beschrijft exchange en correlatie volledig ab initio maar door de nood aan een enorm grote basisset zijn deze methoden (nog) niet bruikbaar.^[91]

DFT-D

De klassieke DFT-methodes falen in het beschrijven van langeafstands dispersie-interacties die voortkomen uit elektronencorrelatie.^[90] De courant gebruikte exchange-correlatiefuncties hangen dan ook enkel af van de dichtheid en de gradiënt ervan en beschrijven correlatie dus enkel lokaal. Als antwoord op dit probleem werden functionalen ontwikkeld die wel dispersie-interacties in rekening brengen door een specifieke parametrisering zoals M06-2X. Het nadeel hiervan is een sterke toename van de vereiste rekentijd wat het gebruik van deze methode minder aantrekkelijk maakt. Ook het gebruik van post-HF-methoden die dispersie-interacties wel

beschrijven zoals CCSD(T) en MP2 zijn computationeel niet haalbaar. Een computationeel minder eisende techniek gekend onder de naam DFT-D werd door Grimme voorgesteld.^[95] Hierin wordt bij de DFT-energie een semi-empirische dispersiebijdrage toegevoegd die evenredig is met C_6R^{-6} (met R de internucleaire afstand) en gedempt is om singulariteiten op korte afstanden te vermijden. Voorbeelden zijn B3LYP-D en B97-D.^[96–99] Het gebruik van DFT-D is een goede aanpak om met een minimale extra computationele kost betere resultaten te verkrijgen.^[100]

4.1.3 Semi-empirische methoden

Semi-empirische methoden zijn gebaseerd op het Hartree-Fock concept. De verschillende termen die opduiken in de Fock matrix alsook de tweecenter repulsie-integralen worden niet analytisch behandeld maar door parametrische functies vervangen. Hierdoor wordt de computationele kost van deze berekeningen sterk gereduceerd. Semi-empirische methoden verschillen onderling door de gebruikte methode en atomen voor parameteroptimalisatie. MNDO (Modified Neglect of Diatomic Overlap) is een belangrijke semi-empirische methode., die zo geparametriseerd is dat ze moleculaire, eerder dan atomaire eigenschappen kan reproduceren. Het nadeel is dat MNDO bijvoorbeeld geen waterstofbruggen kan beschrijven.^[101,102] Later werden methoden zoals PM3 en PM6 ontwikkeld met het oog op toepassingen in de biochemie en systemen met transitie-metalen. PM6 is voor een grotere set elementen geparametriseerd dan PM3 wat de accuraatheid bevordert.^[102,103] Semi-empirische methoden leveren geen nauwkeurige energieën op, maar zijn vooral geschikt om zeer snel goede beginschattingen te maken van geometrieën.

4.2 Basissets

Zoals reeds aangehaald wordt de grondtoestandenergie van een systeem bepaald door de Schrödingervergelijking op te lossen. Dit is een eigenwaardenprobleem dat er voor een één-deeltjeshamiltoniaan \hat{H}_{sp} , eigenfuncties Ψ_m en eigenwaarden ϵ_m als volgt uitziet:

$$\hat{H}_{sp}|\Psi_m\rangle = \epsilon_m|\Psi_m\rangle$$

De één-deeltjesgolffuncties worden vervolgens uitgedrukt ten opzichte van een oneindige basisset met basisfuncties Φ_i :

$$\Psi_m = \sum_{i=1}^{\infty} c_i^m \Phi_i$$

Eens voldoende accuraatheid bereikt is, zal in de praktijk de oneindige som worden getrunceerd. Het voordeel van deze formulering is echter dat het oplossen van de Schrödingervergelijking nu wordt herleid tot een zuiver algebraïsch eigenwaardenprobleem. Matrixdiagonalisatie vormt dan een hoofdingrediënt in de oplosmethode. Een typische keuze voor de basisset zijn

atomaire orbitalen. De basisfuncties zijn dan gelijkaardig aan vrije atomaire orbitalen. Een dergelijk orbitaal op zich is een combinatie van Slater type orbitalen (STOs). Deze laatste worden om praktische doeleinden benaderd door een of meerdere Gaussische functies (GTO) om zo de rekentijd te beperken. Typisch worden core-orbitalen en valentie-orbitalen afzonderlijk behandeld. Er kunnen ook polarisatie - en diffuse functies worden toegevoegd. Deze eerste brengen de vervorming van atomaire orbitalen door bepaalde interacties in rekening. Diffuse functies zorgen voor een betere beschrijving van het lange-afstandsgedrag.^[89,90] Een voorbeeld van een veel gebruikte basisset is de Pople basisset 6-31+g(d,p). Er bestaan echter ook andere types basissets, zoals de oorspronkelijk in DGauss geïmplementeerde basisset DGTZVP.^[93,104] De keuze voor atomaire orbitalen als basisfuncties heeft als voordeel dat de basisfuncties chemisch inzicht volgen en dat een relatief kleine basisset al goede resultaten geeft. Als nadeel kan echter de niet-orthogonaliteit, hun afhankelijkheid van atomaire posities en het optreden van een basisset superpositie fout (BSSE) aangehaald worden.^[90] Op dit laatste wordt in deze thesis echter niet verder ingegaan.

4.3 Modelleren van zeolietstructuren

Zeolieten zijn kristallijne structuren en bestaan dus uit repeterende eenheden. Het spreekt voor zich dat het werken met een volledige kristalstructuur praktisch gezien onmogelijk is. Er zijn hiervoor enkele gangbare modellen ontwikkeld die tot op heden hun nut al bewezen hebben.

4.3.1 Clusterbenadering

Bij deze aanpak wordt het onderdeel waarin men geïnteresseerd is uit de zeolietstructuur geknipt. Hoe groter de cluster, hoe meer interacties en effecten van de zeolietomgeving worden beschreven. Men duidt de grootte van de cluster typisch aan als nT , waarbij n staat voor het aantal T-atomen (Si, Al of P) dat de cluster omvat. Een zeer eenvoudige cluster is de 5T-cluster. Wanneer deze kleine cluster wordt gebruikt voor het beschrijven van reacties wordt wel het katalytisch effect van de actieve site op de reactie beschreven, maar zeoliet specifieke effecten zoals de invloed van de topologie worden verwaarloosd. Voor de CHA- en DDR-topologieën levert het gebruik van een 44T- en respectievelijk 45T-cluster betere resultaten op.

Bij het uitknippen van de cluster worden bindingen van de T-atomen met de rest van het rooster verbroken. Dit wordt opgevangen door een saturatie met waterstofatomen. Uiteraard worden hierdoor arbitraire atomen en bindingen in het systeem gebracht. Anderzijds zal een zeolietkooi ook steeds een invloed ondervinden van de omringende kooien wat bij deze techniek niet aan bod komt. Door de saturerende waterstofatomen te fixeren in de ruimte kan deze invloed wel deels gemodelleerd worden, alhoewel dit vaak leidt tot té stugge structuren terwijl men weet dat zeolietroosters een zekere flexibiliteit vertonen.^[50] Deze flexibiliteit, ook ‘framework breathing’ genaamd, kan echter wel een grote invloed uitoefenen op de reacties

die zich in de katalysatorkooi afspelen.

Zoals reeds aangehaald heeft een zeoliet in theorie een periodieke kristallijne structuur. In de praktijk treden echter heel wat defecten en onregelmatigheden op waardoor het gebruik van een volledig periodiek rooster (zie sectie 4.3.2) niet realistisch is, wat pleit voor het gebruik van een grote eindige cluster.

Hybride technieken: ONIOM

Bij het gebruik van een 44T-cluster voor de CHA-topologie loopt het totale aantal atomen dat een lege cluster bevat op tot 154. Het mag duidelijk zijn dat een volledige beschrijving van al deze atomen op een hoge level of theory (LOT) niet haalbaar is omwille van de hoge computationele vereisten. Daarom splitsen hybridetechnieken de beschrijving van de actieve site en de gastmoleculen van die van de rest van het zeolietrooster. Het deel van de cluster dat deelneemt aan de chemische reactie wordt op een hoog niveau (high level, HL) beschreven aan de hand van een kwantummechanische methode. De zeolietstructuur die dit deel omringt wordt vervolgens op een lager niveau beschreven (low level, LL) aan de hand van klassieke krachtvelden of een kwantummechanische methode. Men spreekt dan respectievelijk van QM/MM en QM/QM methoden. Op die manier kan een groter deel van de zeolietstructuur in rekening worden gebracht zonder een drastische toename van de computationele vereisten.

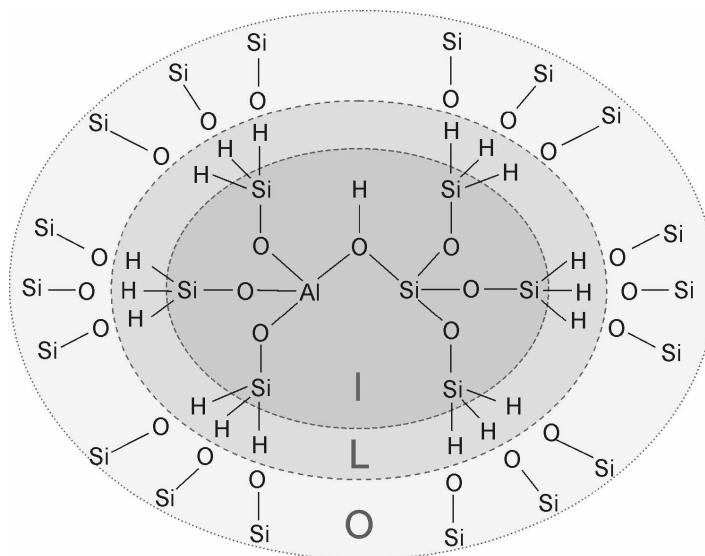
In Gaussian is de ONIOM-methode ('Our-own-N-layered Integrated molecular Orbital = molecular Mechanics') geïmplementeerd. ONIOM is zeer flexibel en kan zowel als QM/MM als QM/QM methode gebruikt worden. In dit werk worden 2 lagen gedefinieerd: het model systeem dat op hoog niveau wordt beschreven, ook wel small model system genaamd (SM), en het reële systeem (RS) dat op een lager niveau beschreven wordt. De energie van het systeem wordt bepaald via een subtractief schema, gedefinieerd als volgt:

$$E_{tot}^{ONIOM} = E_{RS}^{LL} + E_{SM}^{HL} - E_{SM}^{LL}$$

Bij de berekeningen op het modelsysteem worden de gebroken bindingen gesatureerd met waterstofatomen. Deze atomen worden de linkatomen genoemd. Een schematische weergave van het ONIOM-schema wordt getoond in Figuur 4.2. De verschillende lagen zijn weergegeven.

4.3.2 Periodieke benadering

Een totaal andere aanpak bestaat erin periodieke berekeningen uit te voeren op zeolietstructuren. Dit is uiteraard een natuurlijkere aanpak voor kristallijne structuren die zelf periodiek zijn. Zeolieten zoals H-ZSM-5 bestaan uit eerder grote eenheidscellen waardoor de berekeningen computationeel bijzonder zwaar zijn. De CHA-topologie heeft echter een eenheidscel die slechts uit 108 atomen bestaat en tegenwoordig al gebruikt wordt in periodieke berekeningen.^[35,44] Hierbij moet wel opgemerkt worden dat het gebruik van slechts één eenheidscel niet fysisch is aangezien de inhoud van elke katalysatorkooi dan te veel interactie ondervindt van zijn periodiek beeld.



Figuur 4.2: Schematische weergave van de ONIOM-hybridetechniek met 2 lagen. I: binnenste laag, L: linkatomen, O: buitenste laag^[105]

4.4 Chemische kinetiek

De tak van de fysische chemie die zich bezighoudt met de beschrijving van reactiesnelheden wordt de chemische kinetiek genoemd. De reactiesnelheid is evenredig met de reactantconcentratie met als evenredigheidsfactor de snelheidscoëfficiënt. Deze factor wordt gedefinieerd in de transitietoestandstheorie (zie verder) en koppelt de microscopische eigenschappen van het systeem met de macroscopische, meetbare reactiesnelheid.

4.4.1 Arrheniusverband

De reactiesnelheid voor een unimoleculaire reactie kan uitgedrukt worden als functie van de reactantconcentratie en de temperatuur en heeft typisch de volgende vorm:

$$r = k(T)c_R$$

Met r de reactiesnelheid [$\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$], $k(T)$ de temperatuursafhankelijke reactiesnelheidscoëfficiënt [s^{-1}] en c_R de reactantconcentratie [mol m^{-3}].

In deze thesis worden enkel unimoleculaire reacties beschouwd. Zoals in Hoofdstuk 2 reeds werd aangehaald wordt de katalysator met alle geadsorbeerde gastmoleculen immers aanzien als een supramolecule. Een reactie tussen de opbouwende delen van die supramolecule wordt dan aanzien als een reorganisatie tot een nieuwe supramolecule. De verkregen resultaten worden dan intrinsieke kinetische data genoemd.

De temperatuursafhankelijkheid van de reactiesnelheid zit verscholen in de snelheidscoëfficiënt. Kinetische metingen bij constante temperatuur laten toe om de snelheidscoëfficiënt k van een

bepaalde chemische reactie te bepalen. Door het herhalen van deze procedure bij verschillende temperaturen kan het verband tussen k en T vastgesteld worden. In het algemeen wordt een exponentieel stijgend verband teruggevonden dat beschreven wordt door de volgende empirische relatie:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$$

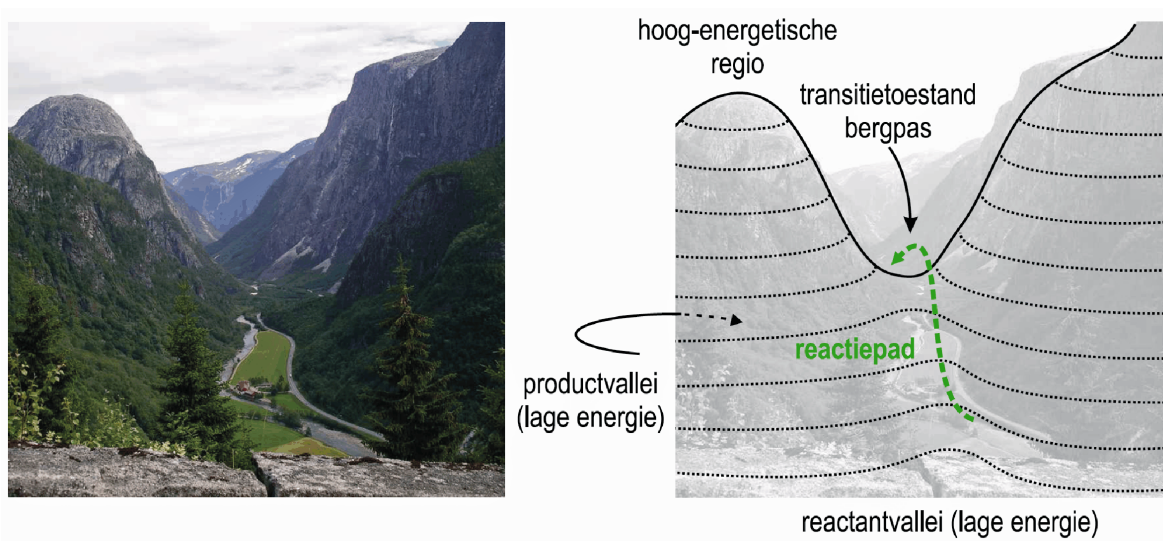
De voorgaande vergelijking kan geïntegreerd worden als E_a temperatuursonafhankelijk is. In exponentiële vorm geschreven levert dit de Arrheniuswet op

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

waarbij E_a de activeringsenergie [kJ mol^{-1}], A de pre-exponentiële factor [s^{-1}] en R de universele gasconstante voorstelt. Beide parameters (E_a en A) worden in het Arrheniusmodel onafhankelijk van de temperatuur verondersteld.

4.4.2 Transitietoestandstheorie

Het Arrheniusverband bevat twee kinetische parameters waaraan een fysische betekenis kan toegekend worden. De activeringsenergie is eenvoudig te begrijpen op basis van potentiële energiever verschillen. Welke betekenis aan de pre-exponentiële factor moet toegekend worden is echter minder voor de hand liggend. Enkele primaire theorieën werden in 1935 door Eyring en onafhankelijk daarvan door Evans en Polanyi samengesmolten tot de transitietoestandstheorie (TST). De nadruk ligt in deze theorie op de energetische veranderingen tijdens de reactie. Door zijn eenvoud en nauwkeurigheid is deze theorie wijd verspreid en kent ze een ongeëvenaard succes. De transitietoestandstheorie heeft als doel de twee kinetische parameters te linken met microscopische grootheden die uit kwantumchemische berekeningen kunnen worden afgeleid. Op het potentieel energie-oppervlak (Figuur 4.3) stellen de stabiele reactanten en producten van de reactie minima voor. De TST stelt dat er een zadelpunt bestaat op het reactiepad van de vallei der reactanten naar de vallei der producten. Dit kritisch punt is dus een minimum in alle vrijheidsgraden, maar het is een maximum in de reactiecoördinaat. Moleculen die voldoende energie bezitten kunnen dus langs het pad via de intrinsieke reactiecoördinaat (IRC) de productenvallei bereiken. Algemeen omvat de pre-exponentiële factor de entropische factoren die met de moleculaire herschikking langsheen de reactiecoördinaat gepaard gaan.



Figuur 4.3: Voorstelling van een reactiepad op een potentieel energie-oppervlak zoals beschreven in de transitietoestandtheorie, naar analogie met een berglandschap^[105]

De belangrijkste veronderstellingen in de TST zijn:

- Een moleculair systeem dat over de bergpas gaat in de richting van de productenvallei kan niet meer terugkeren naar de reactantenvallei.
- De energiedistributie tussen de reactanten wordt gegeven door een Maxwell-Boltzmann verdeling. Er wordt ook van uitgegaan dat de concentratie aan geactiveerde complexen die effectief producten vormen uit een evenwichtstheorie kan worden berekend, ook al is het gehele systeem niet in evenwicht.
- De beweging over de bergpas langsheen de reactiecoördinaat is volledig gescheiden van alle andere bewegingen geassocieerd met de transitietoestand.
- Er worden geen kwantumeffecten zoals tunneling doorheen een barrière in rekening gebracht.

Merk op dat het in de TST mogelijk wordt om een kinetische beschrijving van een systeem te geven op basis van de statische eigenschappen van drie verschillende toestanden van het reagerend systeem. Hierdoor is de microscopische bepaling van de kinetische parameters computationeel haalbaar.

Uitwerking van de TST levert uiteindelijk een uitdrukking op van de temperatuursafhankelijke snelheidscoëfficiënt van een unimoleculaire reactie als functie van microscopische grootheden:

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} \frac{q_{\ddagger}}{q_R} e^{-\frac{\Delta E_0^{\ddagger}}{k_B T}}$$

Hierin zijn q_{\ddagger} en q_R de temperatuursafhankelijke moleculaire partitiefuncties van respectievelijk het reactant en de transitietoestand waaruit één vrijheidsgraad werd weggenomen,

namelijk die overeenkomstig met de beweging over de bergpas. ΔE_0^\ddagger is het ZPE-gecorrigeerde energieverschil tussen reactant en transitietoestand bij 0 Kelvin:

$$\Delta E_0^\ddagger = E_0^\ddagger - E_R$$

Door de microscopisch berekende reactiesnelheidscoëfficiënt in een zeker temperatuursinterval uit te zetten als $\ln(k)$ versus T^{-1} in een diagram kunnen de macroscopische Arrheniusparameters A en E_a voor dat temperatuursinterval bepaald worden door lineaire regressie.

Energieën en partitiefuncties worden verkregen uit kwantumchemische berekeningen.

4.4.3 Normale mode analyse

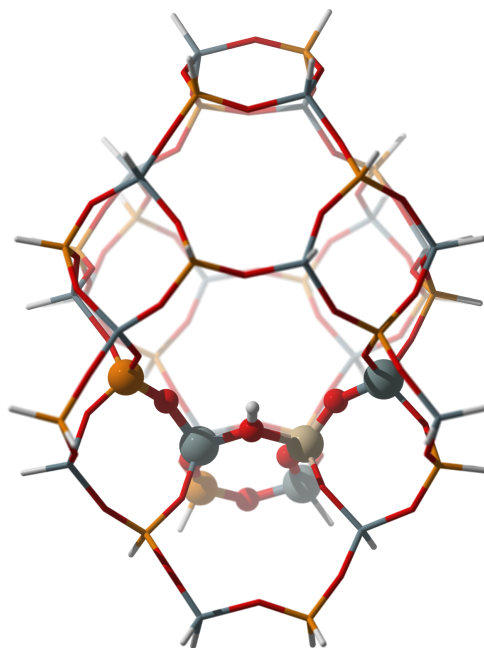
Door het toepassen van de clustermethode met vaste saturerende waterstofatomen aan de rand van de cluster is een deel van de zeolietstructuur niet geoptimaliseerd. In een normale mode analyse waarin de vibrationele partitiefunctie wordt bepaald treden dan ongewenste effecten op. De Hessiaan, de matrix die alle tweede orde afgeleiden van het potentiële energieoppervlak naar alle cartesische coördinaten bevat zou dan 3 in plaats van 6 nuleigenwaarden hebben. Ook imaginaire frequenties treden op. Tweede orde afgeleiden bepalen immers de kromming van het oppervlak en in de harmonische oscillator benadering dus ook de eigenfrequenties van een systeem. In de partiële Hessiaan vibrationele analyse (PHVA) wordt aan de desbetreffende waterstoffen een oneindige massa toegekend.^[106,107] In de normale mode analyse wordt vervolgens enkel gewerkt met een zinvolle submatrix van de Hessiaan. Op computationeel vlak heeft dit het voordeel dat geen onnodige, niet zinvolle modes worden berekend. De berekening van de frequenties die in de vibrationele partitiefunctie voorkomen, gebeurt aan de hand van de harmonische oscillator benadering.

4.5 Methodologie in deze thesis

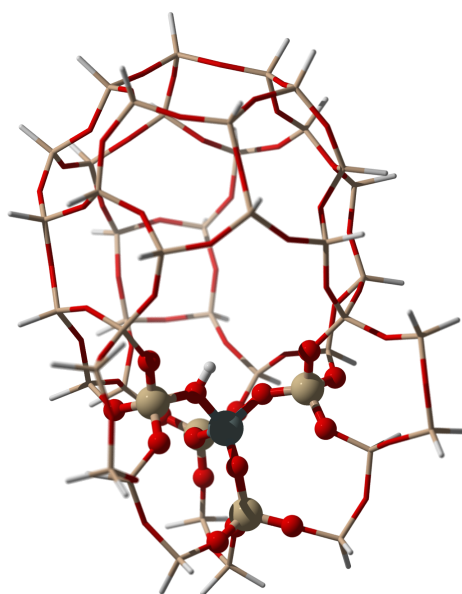
Met het oog op het vergelijken van resultaten wordt geopteerd voor een analoge methode als gebruikt in eerdere theses.^[45,105,108–110]

De katalysatoren worden d.m.v. een grote eindige cluster gemodelleerd. De CHA-topologie van H-SSZ-13 en H-SAPO-34 wordt voorgesteld door een 44T-cluster. Binnen de ONIOM-methode wordt een ruimtelijk symmetrische high level van 6 T-atomen gedefinieerd (zie Figuur 4.4). In de literatuur worden voor de CHA-topologie ook andere clusters gebruikt, zoals de 12T:48T-cluster.^[111] H-ZSM-58 met zijn DDR-topologie wordt benaderd door een 45T-cluster met 5 T-atomen in het high level gebied (zie Figuur 4.5). Structuren werden gebouwd aan de hand van Zeobuilder en Gaussview.^[112,113] Voor de CHA- en DDR-topologie zijn respectievelijk de 44T- en 45T-clusters een goede keuze wanneer de zeolietomgeving rond het actieve centrum ook in rekening moet worden gebracht. Merk op dat steeds gewerkt wordt met 1 actief centrum (dus 1 aluminium - of siliciumsubstitutie) per katalysatorkooi. Hierdoor stemt het gebruikte model niet steeds overeen met de chemische samenstelling van de werkelijke katalysator.

Via een gelijkaardige clusteraanpak is het mogelijk gebleken om accurate kinetische data te produceren zoals aangetoond in referentie^[114]. Clustermodellen zijn dan ook een goede keuze voor de studie van individuele reacties op één welbepaalde actieve site in een zeoliet- of zeotypekatalysator.



Figuur 4.4: De gebruikte 44T-cluster voor H-SSZ-13 en H-SAPO-34 met 6T high level (bolvormige atomen)



Figuur 4.5: De gebruikte 45T-cluster voor H-ZSM-58 met 5T high level (bolvormige atomen)

Op de high level regio van deze clusters worden DFT-berekeningen uitgevoerd. Er wordt voor de populaire B3LYP-functionaal geopteerd aangezien deze reeds meermaals met succes werd aangewend voor de beschrijving van zeolietgekatalyseerde reacties.^[45,51,114] Low level atomen worden in de geometrieoptimalisaties semi-empirisch beschreven met MNDO. Voor energieverfijningen worden B3LYP-berekeningen uitgevoerd op de volledige grote clusters ('full-B3LYP'). Als basisset wordt voor DGTZVP gekozen. Dit is een triple zeta basisset die polarisatiefuncties bevat. Berekeningen gebeuren steeds aan de hand van Gaussian 03.^[93] Alle gerapporteerde energieën zijn steeds ZPE-gecorrigeerd en aan de hand van de ORCA-software (versie 2.6.35) worden van der Waals correcties (D2) toegepast volgens de Grimme-aanpak (-D).^[115]

Bij het uitwerken van een reactie worden de 3 stationaire punten langsheen de reactiecoördinaat als volgt gevonden: vanuit de transitietoestand wordt aan de hand van GaussView een quasi-IRC methode toegepast.^[113] Hierbij wordt het systeem uit de transitietoestand gebracht langsheen de reactiecoördinaat om de reactanten en producten te vinden. Deze methode is robuust en snel maar het gevaar bestaat wel dat bij een complex potentieel energieoppervlak naar een ander minimum wordt geoptimaliseerd. Dit kan vermeden worden door slechts kleine perturbaties aan te brengen.

De aard van een verkregen geoptimaliseerde structuur wordt steeds nagegaan aan de hand van een frequentieberekening. Een minimum levert dan enkel positieve frequenties op, terwijl een transitietoestand exact één imaginaire frequentie vertoont die overeenstemt met de beweging langs de reactiecoördinaat.

Bij het berekenen van kinetische data wordt een partiële Hessiaan vibrationele analyse (PHVA) uitgevoerd zoals geïmplementeerd in het softwarepakket TAMkin.^[116] De intrinsieke snelheidscoëfficiënt wordt bepaald in het voor het MTO-proces relevante temperatuursinterval 620K-770K, waarna de kinetische parameters A en E_a door lineaire regressie uit de Arrheniusplots verkregen worden.

Samengevat wordt volgende methodologie gevolgd in alle berekeningen:

- Geometrie: ONIOM(B3LYP/dgtzvp:MNDO)
- Energie: B3LYP/dgtzvp - D

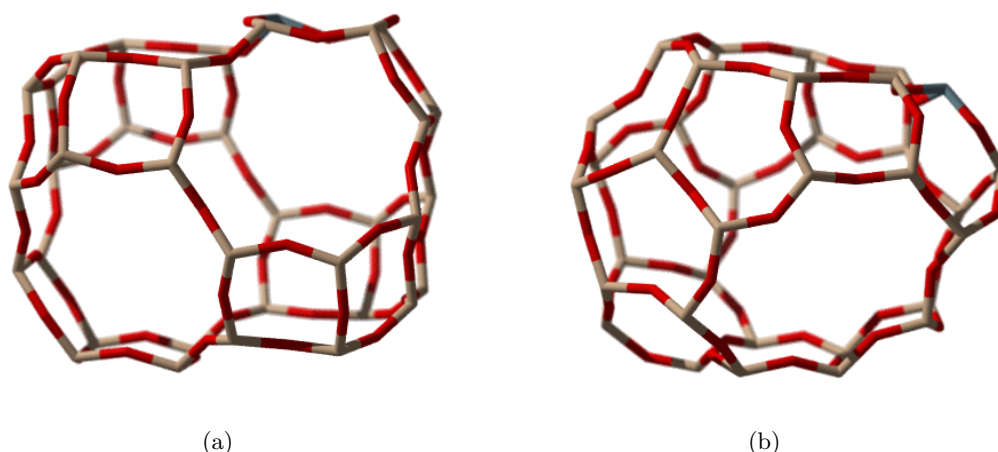
Hoofdstuk 5

Katalysator karakterisering

In dit werk wordt de activiteit van aromatische HP-species in MTO-katalysatoren nagegaan aan de hand van methyleringsreacties (zie Hoofdstuk 6). Twee belangrijke katalysatoreigenschappen die de methyleringssnelheid en dus ook de activiteit van de aromaten bepalen zijn de topologie en zuursterkte van het zeoliet-of zeotypemateriaal.

5.1 Topologie

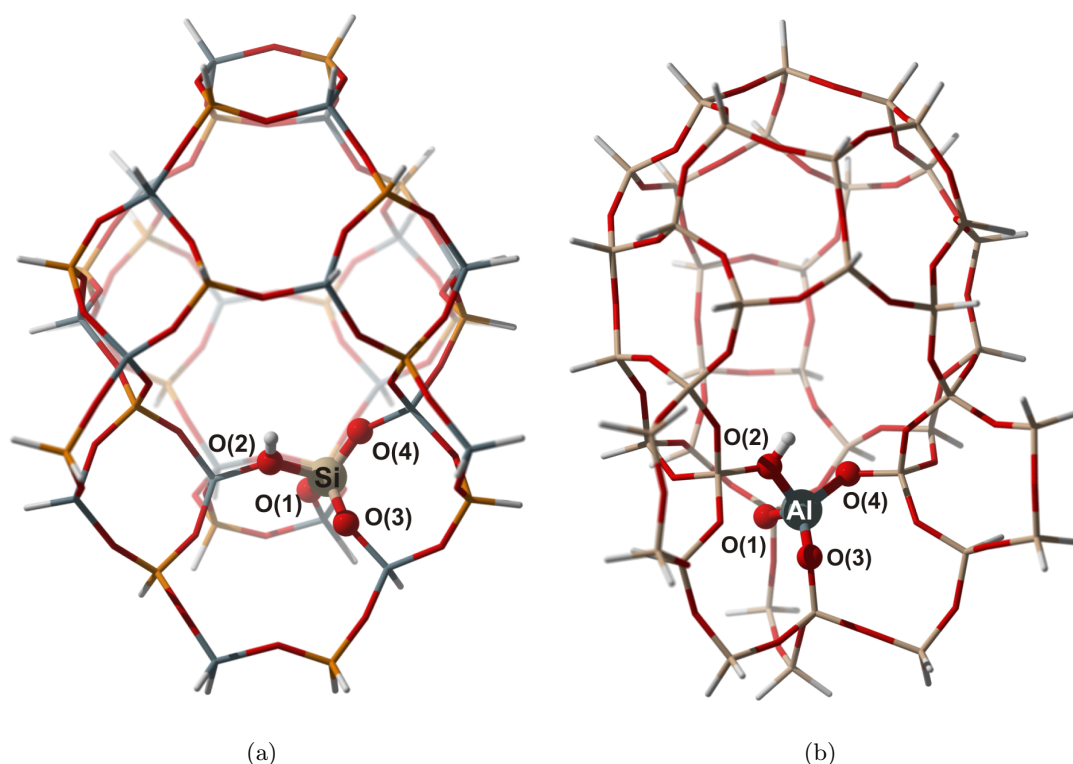
De bestudeerde katalysatoren hebben een CHA- of DDR-topologie. Beide topologieën werden reeds in Hoofdstuk 2, sectie 2.3 besproken. Figuur 5.1 toont voor CHA en DDR een kooi waarin de ‘8-membered rings’ (8MR) duidelijk te onderscheiden zijn. Het grootste verschil tussen CHA en DDR is dat de eerste een driedimensionaal poriënnetwerk vormt terwijl dat van DDR tweedimensionaal is. Het is de specifieke poreuze structuur van de katalysator die bepaalt in hoeverre vormselectiviteit optreedt.



Figuur 5.1: Kooi met zichtbare 8MR's van de CHA-topologie (a) en DDR-topologie (b)

5.2 Zuursterkte

De activiteit van een zeoliet- of zeotypekatalysator wordt hoofdzakelijk bepaald door de brughydroxylgroepen in het materiaal. Het gebruikte clustermodel voor de CHA-topologie (zie Hoofdstuk 4) bevat 1 aluminiumsubstitutie voor H-SSZ-13 en 1 siliciumsubstitutie voor H-SAPO-34. Ook voor de DDR-topologie wordt een cluster met 1 aluminiumsubstitutie beschouwd. In elke cluster zal dus telkens 1 tegenion, i.e. zuur proton aanwezig zijn. In de CHA-cluster zijn er 4 verschillende keuzes voor de protonpositie, zoals weergegeven voor H-SAPO-34 in Figuur 5.2(a). O(1) behoort tot twee 4MR's en één 8MR, O(2) is deel van een 4MR, 6MR en 8MR, O(3) zit in twee 4MR's en 1 6MR en tenslotte behoort O(4) tot één 4MR en twee 8MR's. De naamgeving van de 4 protonposities werd overgenomen uit referenties^[62,117–119]. Gezien de positie van O(2) en O(4) in de keuze van de high level regio in het ONIOM-schema (sectie 4.5) wordt verder naar O(2) gerefereerd als de 'symmetrische protonpositie' en naar O(4) als de 'asymmetrische protonpositie'. In Figuur 5.2(b) wordt duidelijk gemaakt waar de aluminiumsubstitutie en de 4 mogelijke protonposities zich in de gebruikte cluster voor H-ZSM-58 bevinden. Tenzij anders vermeld, wordt voor H-ZSM-58 enkel protonpositie O(2) beschouwd.



Figuur 5.2: De 4 verschillende protonposities in de CHA-kooi van H-SAPO-34 (a) en DDR-kooi van H-ZSM-58 (b)

Het probleem met vaste zuren is dat een karakteristieke grootte voor de Brønstedzuursterkte, zoals pK_a voor zuren in oplossing, ontbreekt. Experimenteel is gekend dat H-SSZ-13 zuurder is dan H-SAPO-34^[61–63], maar hoe de zuursterkte van H-ZSM-58 zich hiertegen verhoudt is

niet gekend. Daarom worden in wat volgt beknopt enkele eigenschappen van de katalysatoren berekend die als maat kunnen dienen voor de zuursterkte.

5.2.1 Deprotoneringsenergie

Een eenvoudige maat voor de zuursterkte van een zeoliet- of zeotypemateriaal is de deprotoneringsenergie.^[120] Dit is de energie die nodig is om het zure proton in de gasfase te abstraheren. Hoe groter deze energie, hoe moeilijker het is voor het rooster om het proton af te staan, m.a.w. hoe zwakker het zuur. Tabel 5.1 vat de deprotoneringsenergieën van H-SSZ-13, H-SAPO-34 en H-ZSM-58 samen. De energieën werden berekend zoals beschreven in Hoofdstuk 4. Voor de CHA-topologie werden protonposities O(1), O(2) en O(4) onderzocht aangezien deze 3 posities vervat zitten in de keuze van de HL-regio van het toegepaste ONIOM-schema en verbonden zijn aan minstens één 8MR. De deprotoneringsenergieën tonen geen opmerkelijke verschillen tussen de verschillende protonposities voor de CHA-topologie. Uit de berekende waarden blijkt dat H-ZSM-58 en H-SSZ-13 een vrij gelijkaardige zuursterkte hebben terwijl H-SAPO-34 een zwakker zuur is. Ter vergelijking: voor H-SSZ-13 vonden Lo et al. via periodieke DFT-berekeningen een deprotoneringsenergie van 1175 kJ mol^{-1} voor de symmetrische protonpositie en 1181 kJ mol^{-1} voor de asymmetrische.^[121] De berekende deprotoneringsenergie van een klassiek zuur zoals azijnzuur bedraagt 1428 kJ mol^{-1} , indien met dezelfde LOT wordt gerekend. Zeolieten en zeotypekatalysatoren zijn dus relatief zwakke zuren.

Tabel 5.1: Deprotoneringsenergieën in kJ mol^{-1} voor H-SSZ-13, H-SAPO-34 en H-ZSM-58 op B3LYP/dgtzvp-D//ONIOM(B3LYP/dgtzvp:MNDO)-niveau

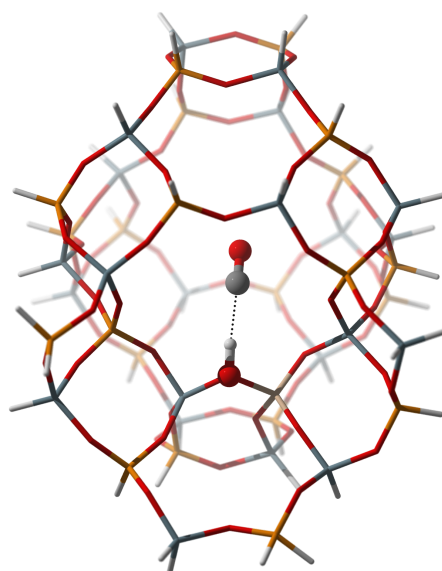
	ΔE_{depr}		
	O(1)	O(2)	O(4)
H-SSZ-13	1159	1164	1165
H-SAPO-34	1188	1186	1188
H-ZSM-58	1149		

Uit de waarden in Tabel 5.1 blijkt dat voor H-SSZ-13 protonpositie O(4) de stabielste is, terwijl dat voor H-SAPO-34 O(1) en O(4) zijn. Bovendien volgt uit de deprotoneringsenergieën dat in H-SSZ-13 en H-SAPO-34 O(2) respectievelijk 1,1 en $2,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ stabiel is dan O(4). Jeanvoine et al. concludeerden in hun werk dat voor beide katalysatoren protonpositie O(1) de stabielste is, zij vonden bovendien een energieverschil tussen O(2) en O(4) van 3,6 en $3,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ in H-SSZ-13 en H-SAPO-34.^[117] Merk op dat men sowieso voorzichtig moet zijn met het interpreteren van deze kleine energieverschillen afkomstig uit DFT-berekeningen. Via neutrondiffractie vonden Smith et al. dat in H-SSZ-13 voornamelijk posities O(1) en O(3) bezet zijn en in H-SAPO-34 O(2) en O(4).^[122,123] Hoe dan ook zijn de energieverschillen tussen de verschillende protonposities zodanig klein dat deze bij kamertemperatuur reeds overwon-

nen kunnen worden. Onder werkelijke MTO-condities, waarbij er temperaturen van 400°C heersen en waarbij methanol en water aanwezig zijn, zal het zure proton niet gepositioneerd zijn op één welbepaalde protonpositie. Dit is tevens een van de zwaktes van de gebruikte clustermodellen, waarbij één vaste protonpositie moet worden gekozen.

5.2.2 IR-spectra van CO-adsorptie

Een vaak gebruikte techniek om de zuursterkte van zeolieten of zeotypematerialen te vergelijken is het bepalen van IR-spectra na adsorptie van kleine, relatief zwakke basen zoals CO, water of methanol.^[61–63,124,125] Het polaire CO interageert via het koolstofeinde met de Brønsted zure sites van het nanoporeuze materiaal (zie Figuur 5.3) en deze interactie kan gevisualiseerd worden door middel van IR-spectroscopie.



Figuur 5.3: Interactie tussen CO en de Brønsted zure site in H-SAPO-34

Door interactie van de CO-molecule met de hydroxylgroep ondergaat de OH-stretchfrequentie $\nu(\text{O-H})$ van de Brønsted zure site een verschuiving naar lagere frequenties in het IR-spectrum. Hoe groter deze shift, hoe sterker de interactie en hoe zuurder het materiaal. De CO-stretchfrequentie ondergaat een verschuiving naar hogere frequenties. Deze hypsochrome shift is afhankelijk van de veldsterkte in het zeoliet. Zoals reeds besproken in Hoofdstuk 2 en getoond in de TPD-profielen uit Figuur 2.9, zijn er in de CHA-topologie 2 families Brønsted zure sites. FTIR-analyse met CO-adsorptie kan echter de verschillende families niet onderscheiden, zodat de opgemeten eigenschappen gemiddeld zijn over het hele materiaal. Tabel 5.2 vat de berekende en experimenteel opgemeten shifts (in cm^{-1}) voor de OH- en CO-stretchfrequenties in H-SSZ-13 en H-SAPO-34 samen. In het gebruikte ONIOM-schema zijn 3 van de 4 mogelijke protonposities (zie Figuur 5.2(a)) in de high level regio opgenomen, nl. O(1), O(2) en O(4). Voor elk van deze protonposities werden de frequentieshifts berekend

waarna een gemiddelde van deze resultaten genomen wordt. Hoewel de shifts tussen de verschillende protonposities sterk afwijken, mogelijks door het gebruik van het clustermodel en de keuze van de high level regio in het ONIOM-schema, kan de experimentele waarde vrij goed worden gereproduceerd door een gemiddelde waarde. Merk op dat er voor H-ZSM-58 geen experimentele data voorhanden zijn. Op basis van $\Delta\nu(\text{C-O})$ kan geen besluit getrokken worden omtrent de zuursterkte aangezien de waarden te dicht bij elkaar liggen en op de rand van de nauwkeurigheidsmarge liggen. Uit de $\Delta\nu(\text{O-H})$ -waarden daarentegen kan geconcludeerd worden dat H-ZSM-58 en H-SSZ-13 ongeveer even zuur zijn en beide zuurder dan H-SAPO-34. Deze conclusie is in overeenstemming met hetgeen uit de deprotoneringsenergieën volgde.

Tabel 5.2: OH - en CO-stretchfrequentieshifts (in cm^{-1}) bij CO-adsorptie in H-SSZ-13, H-SAPO-34 en H-ZSM-58 op ONIOM(B3LYP/dgtzvp:MNDO)-niveau

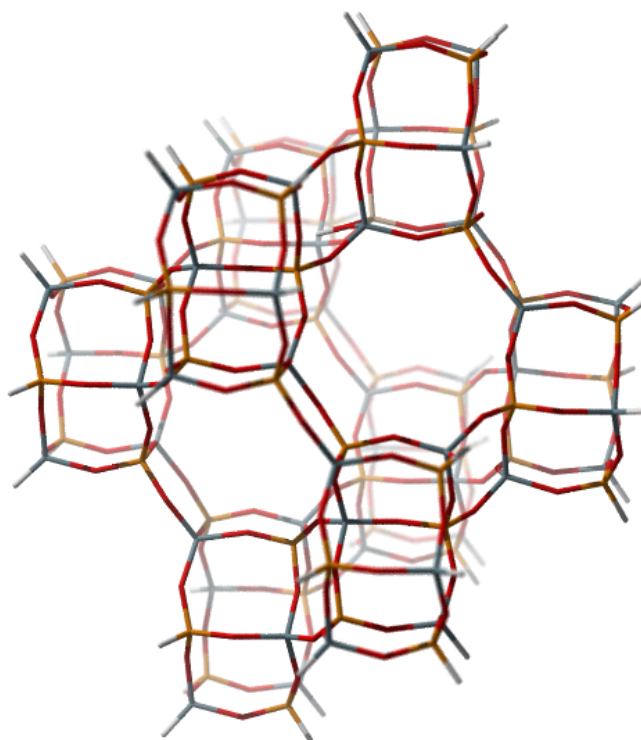
		O(1)	O(2)	O(4)	gemiddeld	exp. ^[62,63]
H-SSZ-13	$\Delta\nu(\text{O-H})$	-262	-352	-320	-311	-316
	$\Delta\nu(\text{C-O})$	30	24	39	31	36
H-SAPO-34	$\Delta\nu(\text{O-H})$	-198	-327	-257	-261	-270
	$\Delta\nu(\text{C-O})$	35	26	53	38	33
H-ZSM-58	$\Delta\nu(\text{O-H})$		-317		-317	-
	$\Delta\nu(\text{C-O})$		31		31	-

Over het berekenen van een IR-spectrum moet nog volgende opmerking gemaakt worden. Zoals vermeld in Hoofdstuk 4 wordt in de berekening van frequenties steeds met het harmonische oscillator model gewerkt. Deze berekende harmonische frequenties zijn echter vaak groter dan de werkelijke, experimenteel opgemeten frequenties. Dit is te wijten aan de verwaarlozing van anharmonische effecten, bovenop de andere benaderingen die ab initio berekeningen inhouden. Deze anharmoniciteit kan nochtans een grote invloed hebben op de waargenomen OH-stretchfrequentieshift na adsorptie van een base.^[124] Vaak past men daarom een correctiefactor toe op de berekende frequenties. Als benchmark wordt bijvoorbeeld de experimenteel opgemeten OH-stretchfrequentie van een verse H-SAPO-34 katalysator vergeleken met de berekende. Op die manier kan een schaalfactor berekend worden die vervolgens op het volledige IR-spectrum wordt toegepast.^[76,126]

Invloed keuze high level regio

De resultaten uit Tabel 5.2 laten zien dat de OH-stretchfrequentieshift afhangt van de beschouwde zure site. In de realiteit wordt in experimenten op zeolietkristallen de invloed van de kristallografische positie van het zure proton op de OH-frequenties waargenomen.^[118,119] Op computationeel vlak spelen zowel de cluster grootte als de keuze van de high level regio in het ONIOM-schema een grote rol bij de berekening van de OH-stretchfrequenties.

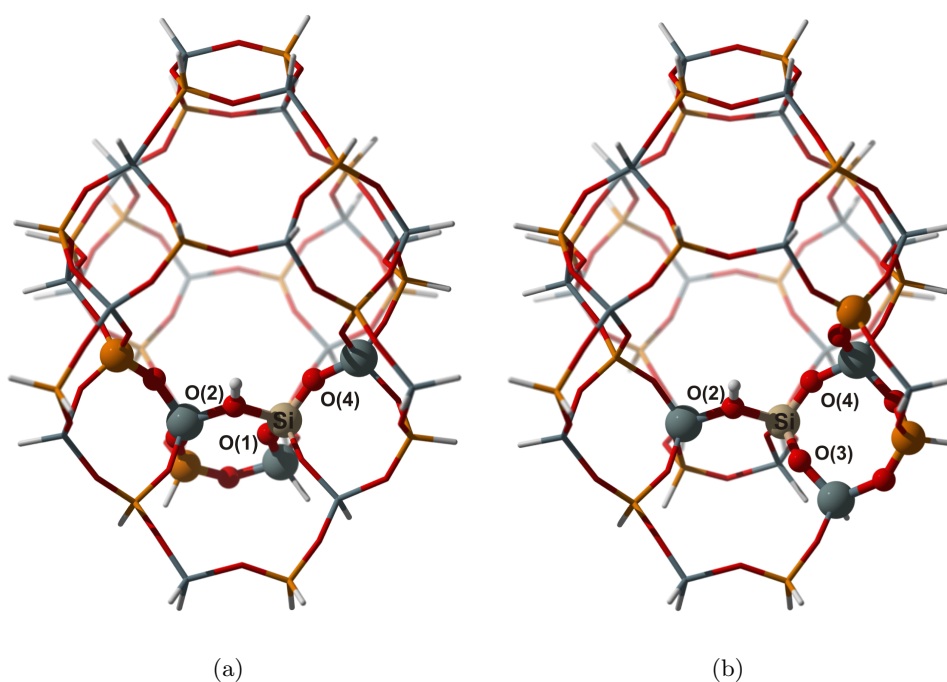
De invloed van de cluster grootte op de resultaten van de DFT-berekeningen kan enerzijds ingeschat worden door de cluster systematisch te vergroten en anderzijds door periodieke berekeningen uit te voeren. Voor de CHA-topologie zou bijvoorbeeld een 96T-cluster gebruikt kunnen worden (zie Figuur 5.4). Het is computationeel echter niet haalbaar om berekeningen op een hoge level of theory uit te voeren op deze cluster. Het aantal atomen in de cluster wordt immers opgedreven van 153 in de 44T-cluster naar 312 in de 96T-cluster, wat ongeveer een verzesvoudiging van de rekentijd met zich meebrengt. Ook periodieke berekeningen op zeolietstructuren zijn computationeel erg veeleisend; in dit werk wordt hier niet verder op ingegaan.



Figuur 5.4: 96T-cluster voor de CHA-topologie van H-SAPO-34

Ten slotte heeft ook de keuze van de HL-regio in het ONIOM-schema een invloed op de resultaten van de berekende eigenschappen van de katalysatoren. In principe moet nagegaan worden bij welke grootte van de HL-regio de numerieke waarde voor een bepaalde eigenschap geconvergeerd is, d.w.z. dat de waarde niet meer wijzigt bij een systematische uitbreiding van de HL-zone. Door de extra computationele vereisten en convergentieproblemen die hiermee gepaard gaan, werd dergelijke test niet uitgevoerd. Om de invloed van de HL-keuze toch enigszins in te schatten werd voor H-SAPO-34 een alternatieve 6T-HL gekozen, deze keer gecentreerd rond de asymmetrische protonpositie O(4) i.p.v. O(2). Figuur 5.5 visualiseert de twee high levels waarbij telkens ook de protonposities aangeduid worden. Merk op dat in de alternatieve HL protonpositie O(3) i.p.v. O(1) geïncorporeerd is. Tabel 5.3 geeft vervolgens weer wat de berekende frequentieshifts zijn in H-SSZ-13 en H-SAPO-34 na CO-

adsorptie voor de verschillende protonposities met de alternatieve HL. Vergelijking met de waarden in Tabel 5.2 leert dat de centrale protonpositie (O(2) of O(4)) steeds de grootste frequentieshift vertoont, wat een artefact is van de gebruikte methode. Het blijkt uit deze resultaten dat de karakteristieken van een bepaalde protonpositie niet eenduidig bepaald worden door de toegepaste methode. Voor H-SSZ-13 benadert de gemiddelde waarde van de OH-stretchfrequentieshift nu minder goed de experimentele waarde. De uitgemiddelde waarde voor H-SAPO-34 daarentegen ondervindt weinig invloed van de HL-keuze. Ook het verschil tussen de OH-stretchfrequentieshifts in H-SSZ-13 en H-SAPO-34 op basis waarvan het zuurdere karakter van deze eerste kan besloten worden, is nu kleiner. In verband met de keuze van de HL-regio kan geconcludeerd worden dat voor het vergelijken van resultaten omtrent reacties (zoals aan bod komt in Hoofdstuk 6), men er steeds behoedzaam voor moet zijn enkel ab initio clusterberekeningen te vergelijken die gebruik maken van dezelfde HL-regio en betrekking hebben op dezelfde protonpositie binnen deze HL.^[127]



Figuur 5.5: 6T HL-regio voor H-SAPO-34 gecentreerd rond O(2) (a) en O(4) (b)

5.2.3 Intrinsieke zuursterkte

Soscùn et al. stelden een schaal van zuursterkte voor vaste zuren voor.^[121] Zij definiëren de intrinsieke zuursterkte van een zeoliet of zeotype materiaal als volgt:

$$\text{intrinsieke zuursterkte} = \frac{d(\text{O-H})}{\nu(\text{O-H})}$$

Met $d(\text{O-H})$: de lengte van de OH-binding in cm

$\nu(\text{O-H})$: de OH-stretchfrequentie van het zuivere materiaal in cm^{-1}

Hoe via deze definitie een zinvolle maat voor de zuursterkte wordt verkregen kan als volgt worden verklaard: een OH-afstand zal groter zijn naarmate de OH-binding minder sterk is. Hoe

Tabel 5.3: OH - en CO-stretchfrequentieshifts (in cm^{-1}) bij CO-adsorptie in H-SSZ-13 en H-SAPO-34 berekend met alternatieve 6T-HL op ONIOM(B3LYP/dgtzvp:MNDO)-niveau

		O(2)	O(3)	O(4)	gemiddeld	exp. ^[62,63]
H-SSZ-13	$\Delta\nu(\text{O-H})$	-271	-226	-327	-275	-316
	$\Delta\nu(\text{C-O})$	23	21	42	29	36
H-SAPO-34	$\Delta\nu(\text{O-H})$	-193	-239	-348	-260	-270
	$\Delta\nu(\text{C-O})$	27	22	47	32	33

zwakker die binding, hoe makkelijker een proton wordt afgestaan, dus hoe zuurder het materiaal is. Anderzijds is ook een lage stretchfrequentie van de O-H binding een indicatie voor een hogere zuursterkte. De berekende intrinsieke zuursterktes worden weergegeven in Tabel 5.4. Wanneer de gemiddelde intrinsieke zuursterktes van H-SSZ-13 en H-SAPO-34 vergeleken worden, volgt hier opnieuw uit dat H-SSZ-13 zuurder is dan zijn silicoaluminofosfaatanaloog. Met het resultaat van H-ZSM-58 moet voorzichtig omgesprongen worden aangezien slechts 1 protonpositie beschouwd werd.

Tabel 5.4: O-H bindingslengtes (in cm), stretchfrequenties (in cm^{-1}) en intrinsieke zuursterkte (i.z.) voor H-SSZ-13, H-SAPO-34 en H-ZSM-58 op ONIOM(B3LYP/dgtzvp:MNDO)-niveau

		O(1)	O(2)	O(4)	gemiddeld
H-SSZ-13	d(O-H)	$9,71 \cdot 10^{-9}$	$9,73 \cdot 10^{-9}$	$1,06 \cdot 10^{-8}$	
	$\nu(\text{O-H})$	3737	3701	3763	
	i.z.	$2,60 \cdot 10^{-12}$	$2,63 \cdot 10^{-12}$	$2,83 \cdot 10^{-12}$	$2,69 \cdot 10^{-12}$
H-SAPO-34	d(O-H)	$9,68 \cdot 10^{-9}$	$9,68 \cdot 10^{-9}$	$9,70 \cdot 10^{-9}$	
	$\nu(\text{O-H})$	3778	3768	3751	
	i.z.	$2,56 \cdot 10^{-12}$	$2,57 \cdot 10^{-12}$	$2,58 \cdot 10^{-12}$	$2,57 \cdot 10^{-12}$
H-ZSM-58	d(O-H)		$9,68 \cdot 10^{-9}$		
	$\nu(\text{O-H})$		3777		
	i.z.		$2,56 \cdot 10^{-12}$		$2,56 \cdot 10^{-12}$

De intrinsieke zuursterkte voor vaste zuren is een concept dat nog niet goed gekend is in de literatuur. Lo et al. tabelleerden berekende intrinsieke zuursterktes tussen $2,73 \cdot 10^{-12}$ en $2,79 \cdot 10^{-12}$ voor de verschillende protonposities in H-SSZ-13.^[121] De spreiding op deze resultaten is vergelijkbaar met de verschillen in intrinsieke zuursterkte die hier berekend werden voor de verschillende katalysatoren. Verder is niets gekend over hoe gevoelig de intrinsieke zuursterkte is om verschillen in zuursterkte te kunnen verklaren.

5.3 Besluit

Naast de topologie, verschillen de drie verschillende katalysatoren vooral qua zuursterkte. In dit hoofdstuk werden drie methodes voorgesteld om via DFT-berekeningen de zuursterkte van vaste zuren onderling te vergelijken. Het berekenen van de deprotoneringsenergie blijkt de meest eenvoudige techniek. De resultaten voor de verschillende protonposities in de chabaziet-cluster vertonen hierbij slechts een beperkte spreiding. Ten tweede werd de OH-frequentieshift berekend na interactie van het zuur met CO. Het voordeel van deze techniek is dat met experimentele IR-spectra kan vergeleken worden. De grote spreiding voor de verschillende protonposities kan echter als nadeel beschouwd worden. Een factor die deze spreiding in de hand werkt is de keuze van de HL-regio in het ONIOM-schema. Men mag dus enkel resultaten vergelijken die verkregen zijn door het gebruik van eenzelfde HL-regio. Tot slot werd het concept van intrinsieke zuursterkte voorgesteld, over deze grootte is echter niet bekend hoe betrouwbaar ze de zuursterkte van een materiaal in beeld brengt. Op basis van de deprotoneringsenergieën en OH-stretchfrequentieshifts wordt besloten dat de zeolieten H-ZSM-58 en H-SSZ-13 beide zuurder zijn dan het silicoaluminofosfaat H-SAPO-34.

Hoofdstuk 6

Methylering van aromaten in zeoliet- en zeotypekatalysatoren

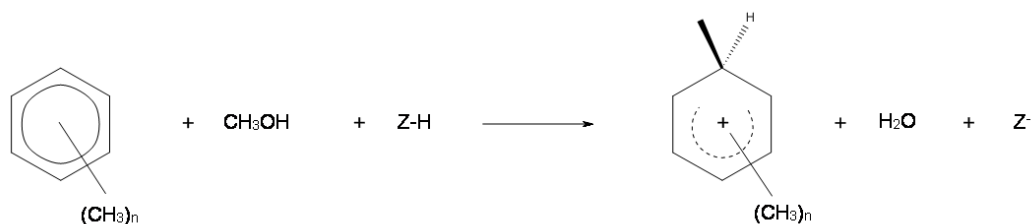
6.1 Het belang van methyleringsreacties

In Hoofdstuk 2 werd duidelijk dat methyleringen sleutelreacties zijn in het MTO-proces.^[52,128] Volgens McCann et al. is de methylering van een aromatische eenheid één van de traagste stappen in de reactiecyclus.^[129] Daarenboven is het een cruciale stap voor elke olefineproducerende cyclus, omdat die via methyleringen geïnitieerd wordt. Svelle et al. bevestigen dit en stellen dat de methylering van aromaten de voornaamste manier is waarop methanol in reactieve aromatische intermediären geïncorporeerd wordt.^[130,131]

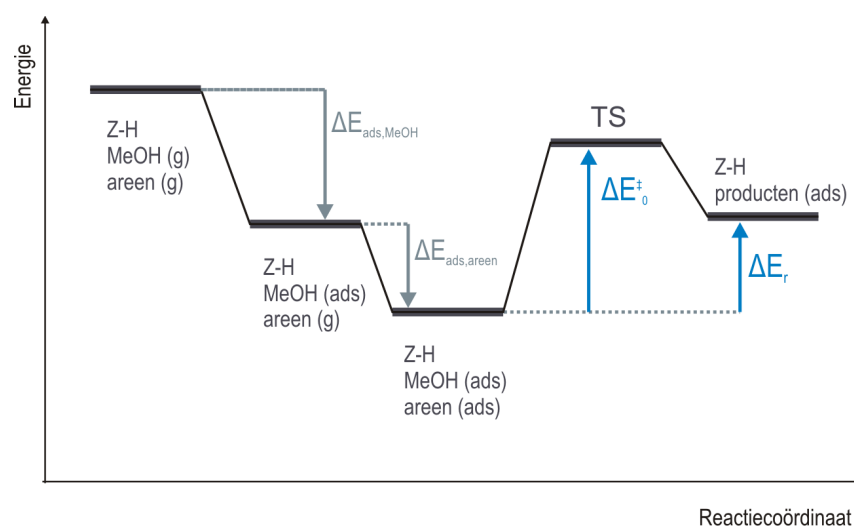
Hoewel Svelle et al. in 2005 zowel theoretisch als experimenteel aantoonde dat dimethylether (DME) lichtjes reactiever is dan methanol als methylbron, wordt hier toch voor methanol geopteerd.^[132] Bovendien is het niet geheel duidelijk welke rol DME speelt in de MTO-reacties.^[24] Deze keuze werd ook gemaakt met het oog op de vergelijking van resultaten van Hemelsoet et al.^[45,127]

In de literatuur zijn twee mechanismes voorgesteld voor de methylering van HP-species door methanol. De eerste route, gekend als een stapsgewijze methylering, verloopt via een intermediaire methoxygroep die aan het oppervlak gebonden is. Hierbij zal methanol eerst gechemisorbeerd worden waarna de methoxyspecies een areen methyleren. De andere route betreft een dissociatief, geconcentreerd mechanisme. Gefysisorbeerd methanol (in een ‘end-on’ configuratie, zie sectie 6.2) wordt direct gekoppeld aan de molecule die gemethyleerd wordt. Spectroscopische studies kunnen het best verklaard worden aan de hand van het stapsgewijs mechanisme^[133,134], terwijl kinetische data beter begrepen worden aan de hand van een geconcentreerd mechanisme.^[131,135] Recent stelden Svelle et al. een alternatief mechanisme voor waarbij een geprotoneerd areen reageert met een neutrale methanolmolecule.^[131] In deze thesis wordt geopteerd om te werken volgens het geconcentreerd mechanisme (zie Figuur 6.1). Voor dit type methylering wordt een schematisch energiediagram weergegeven in Figuur 6.2.

Eerst wordt methanol geadsorbeerd op de zure site waarna een aromaat geadsorbeerd wordt om een prereactief complex te vormen. Tot slot vindt de eigenlijke methylering plaats.



Figuur 6.1: Methylering van een aromatisch species volgens het geconcentreerd mechanisme



Figuur 6.2: Energiediagram voor de methylering van aromatische species

Benzeen, naftaleen, fenantreen en afgeleide (gemethyleerde) species zijn de geselecteerde aromaten waarvan de methylering zal onderzocht worden. Uit Hoofdstuk 3 bleek al dat sterk gemethyleerde benzenen de voornaamste actieve HP-species zijn in de CHA-topologie. Van naftaleenderivaten werd gesteld dat ze nog actief kunnen zijn in MTO-reacties, maar anderzijds ook als cokesprecursoren aanzien kunnen worden. Fenantreen ten slotte, is waarschijnlijk geen actief HP-species meer. De snelheid van de methylering zal als maat genomen worden voor de activiteit van de species in actieve maar ook deactiverende routes. Tijdens elke katalytische cyclus in het MTO-proces moet immers een methyleringsreactie doorlopen worden. Deze methyleringsreacties worden bestudeerd in H-SSZ-13, H-SAPO-34 en H-ZSM-58. Door de specifieke topologieën van deze katalysatoren zal het effect van de beperkte ruimte in de kooien op de reacties met volumineuze aromaten groot zijn. Vergelijking van methyleringsnelheden in de eerste twee katalysatoren moet de invloed van de zuursterkte ophelderen. De resultaten voor de derde katalysator zullen vooral onderhevig zijn aan een topologisch effect. Vooraleer de methyleringsreacties zelf aan bod komen, worden adsorptie-energieën voor methanol en de verschillende aromaten in elke katalysator berekend.

6.2 Adsorptie

Zowel methanol als de beschouwde aromaten adsorberen in de zeolietkooi. Voor methanol is het adsorptieproces intuïtief duidelijk: methanol diffundeert in het zeoliet en in de poriën waarna het interageert met de Brønsted zure sites. Aangezien de bestudeerde katalysatoren door het voorkomen van 8MR het in- en uitdiffunderen van aromaten niet toelaten, moet de adsorptie van aromaten hier vanuit een ander standpunt bekeken worden. Zoals reeds eerder vermeld, worden de HP-species gevormd vanuit kleinere fragmenten, bv. onzuiverheden in de methanolvoeding. Deze vormingsreacties kunnen ook al zuurgekatalyseerd zijn. Nadat aromaten gevormd zijn kunnen ze interageren met de actieve site van het zeoliet. In deze sectie worden de interacties van methanol en de verschillende aromaten met de actieve site bestudeerd. Anderzijds wordt ook de coadsorptie van methanol en een aromaats bij de vorming van het prereactief complex bekeken. De energieveranderingen die gepaard gaan met de adsorptie van methanol en de coadsorptie van een aromaats zijn aangeduid met respectievelijk $\Delta E_{ads, MeOH}$ en $\Delta E_{ads, areen}$ op het energieprofiel in 6.2.

6.2.1 Methanoladsorptie

Over de manier waarop alcoholen adsorberen in zeolitische systemen bestaat heel wat discussie. In de voorbije jaren kreeg dit onderwerp dan ook veel aandacht van verscheidene experimentele en computationele onderzoeksgroepen.^[125,125,136-141] Het grootste discussiepunt is of het alcohol-zeolietcomplex neutraal is dan wel positief geladen. In het eerste geval zou methanol zuiver via waterstofbruggen interageren met de Brønsted zure site en zuurstoffen van het zeolietrooster, en dus gefysisorbeerd zijn. In het tweede geval wordt methanol geprotoneerd door het zeoliet waarna de adsorptie door elektrostatische interacties beheerst wordt..

Naast algemeen onderzoek over adsorptie van alcoholen in zeolieten werd de aandacht vooral gericht op methanoladsorptie in enkele belangrijke MTO-katalysatoren. Zo werden via elektronische berekeningen en ab initio moleculaire dynamica van methanol in H-ZSM-5 methoxoniumkationen teruggevonden als lokale minima.^[142] In H-SSZ-13 wordt de gefysisorbeerde toestand als meest stabiele teruggevonden wanneer B3LYP-berekeningen worden gebruikt.^[142] Voor de gechemisorbeerde toestand worden sterke elektrostatische interacties tussen het methoxoniumkation en roosterzuurstoffen teruggevonden. Voor de gefysisorbeerde toestand worden ook meerdere configuraties geobserveerd: een structuur met 1 waterstofbrug, een structuur met een gebifurceerde waterstofbrug, maar de geprefereerde structuur is er één met een lineaire waterstofbrug tussen de methanolzuurstof en het zeolietproton.^[142]

Stich et al. bestudeerden de adsorptie van methanol in H-SSZ-13 aan de hand van moleculaire dynamica. Aan de hand van hun simulaties vonden zij dat de energie die nodig is voor protontransfers in de zeolietomgeving van de orde van thermische energie is. Het potentieel energieoppervlak bestaat volgens hen dan ook uit vele minima. Bovendien ziet het er sterk anharmonisch uit. Het feit dat er vele (lokale) minima zijn duidt op het nut van MD-simulaties. Stich et al. vonden geen methoxoniumspecies terug als minima, enkel gefysisorbeerde structuren. Bij een hoge methanolbelading verliest het framework wel een proton

aan de methanolpool.^[143]

Gale et al. bestudeerden methanoladsorptie op basis van periodieke berekeningen (GGA van Perdew Wang). In H-SSZ-13 werd geprotoneerd methanol als minimum teruggevonden; in H-SAPO-34 was dat niet het geval. In H-SAPO-34 worden 2 belangrijke geometrieën van methanol in het zeoliet teruggevonden. Methanol kan gebrugd zijn over het defect waarbij de OH-groep van methanol interageert met een roosterzuurstof uit de tetraëdrische omringing van het siliciumatoom. Een andere mogelijkheid is dat de methanol hydroxylgroep interageert met een volgende roosterzuurstof in de 8-ring. Deze laatste geometrie zou 10 kJ mol^{-1} stabiel zijn.^[144] Tijdens een experimentele studie naar de adsorptie van water en methanol in H-SSZ-13 en H-SAPO-34 observeerden Bordiga et al. dat enkel in deze eerste katalysator geprotoneerde species werden gevormd. In het minder zure silicoaluminofosfaat werden gefysisorbeerde toestanden teruggevonden.^[62] Geprotoneerde species worden in H-SAPO-34 enkel bij een hoge methanolbedekkingsgraad in kleine mate gevormd. Aan de hand van periodieke berekeningen werd dit eerder al door Shah et al. gerapporteerd^[61] en later door Kang en zijn medewerkers bevestigd na een vergelijking van periodieke berekeningen met 8T-clusterresultaten.^[145]

Omtrent de adsorptie van methanol in H-ZSM-58 met DDR-topologie zijn tot op heden geen data gerapporteerd.

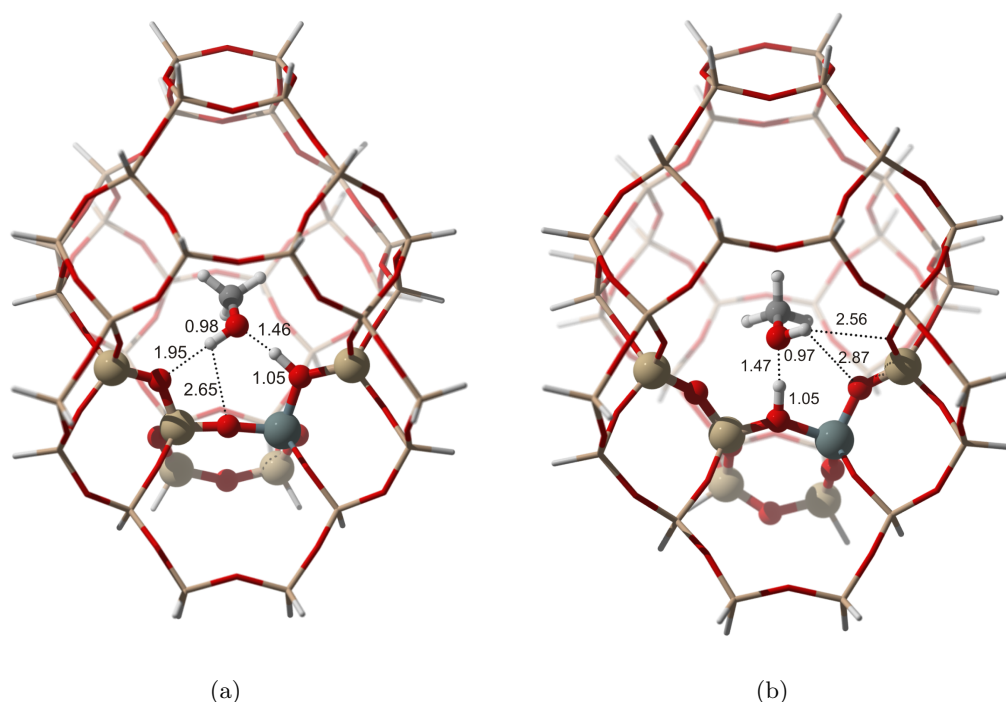
Bij het bestuderen van adsorptiecomplexen werd telkens uitgegaan van de structuur van het gecoördineerd complex in de reactanten van de methyleringsreacties. De structuur van het alcohol-katalysatorcomplex werd telkens gevonden door een optimalisatie uit te voeren van de gecoördineerde toestand waaruit het aromaat werd verwijderd.

H-SSZ-13 en H-SAPO-34

Zoals reeds besproken in sectie 5.2 zijn er in het gebruikte ONIOM-schema voor de CHA-cluster twee voor de hand liggende keuzes voor de positie van het zure proton in de katalysatorcokooi. Voor de methyleringen werd getracht de O(2)-positie te gebruiken. Bij het bespreken van de methanoladsorptie worden echter zowel O(2) als O(4) in beschouwing genomen. Hoewel uit de literatuur bekend is dat in H-SSZ-13 gechemisorbeerd methanol voorkomt, corresponderen de berekende structuren die hier worden voorgesteld steeds met gefysisorbeerde toestanden. Ook voor H-SAPO-34 worden enkel waterstofbruginteracties tussen methanol en het rooster waargenomen. Geprotoneerd methanol wordt tijdens experimenten gevonden wanneer hoge methanolbeladingen gebruikt worden. De modellering hiervan vereist echter dynamische simulaties waarbij meerdere methanolmoleculen in de katalysatorcokooi aanwezig zijn. Het is dan ook te verwachten dat in de hier gebruikte statische berekeningen met slechts 1 methanolmolecule per actieve site enkel gefysisorbeerde complexen worden verkregen.

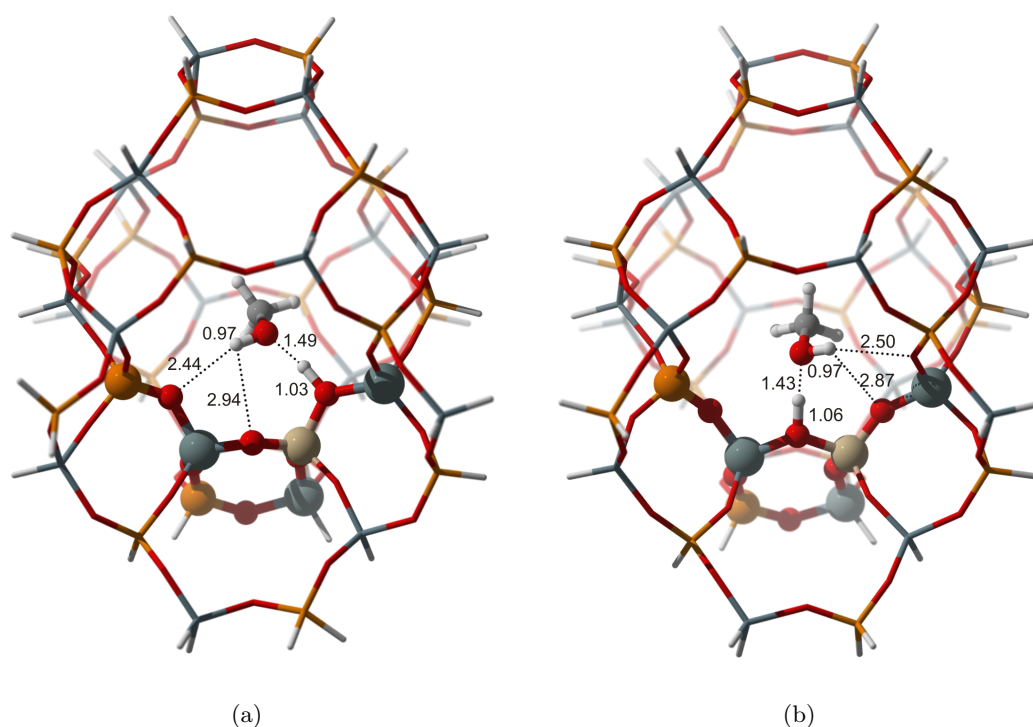
In Figuur 6.3 wordt de geometrie van gefysisorbeerd methanol in H-SSZ-13 getoond, de belangrijkste afstanden zijn weergegeven in Å. Het grootste verschil tussen beide structuren is de interactieafstand tussen het waterstofatoom van de methanol OH-groep en roosterzuurstof-

fen. De configuratie waarin de methanol hydroxylgroep interageert met de actieve site wordt 'end-on' genoemd. Hiertegenover staat de minder gunstige 'side-on' adsorptie waarbij de methylgroep met de actieve site interageert.^[139] Er worden steeds 3 waterstofbruggen gevormd waarbij het methanol een brug vormt over het aluminiumatoom.^[135] De hydroxylgroep van methanol interageert dan zowel met een roosterzuurstof aanpalend aan het aluminiumdefect als met een roosterzuurstof na de nearest neighbour van het aluminiumdefect. In het geval van de symmetrische protonpositie (Figuur 6.3(b)) wordt één sterke waterstofbrug gevormd tussen het zure proton en de methanolzuurstof, de andere twee zijn zwakker. Bij de asymmetrische protonpositie zijn er twee sterkere en één zwakke waterstofbrug aanwezig. Deze verschillen zijn hoofdzakelijk te wijten aan het feit dat enkel in het tweede geval de twee betrokken roosterzuurstoffen deel uitmaken van de high level van het ONIOM-schema. Zoals vermeld in Hoofdstuk 4 worden waterstofbruggen op het MNDO-niveau immers niet correct beschreven.



Figuur 6.3: Methanol gefysisorbeerd in H-SSZ-13 op de asymmetrische O(4) protonpositie (a) en symmetrische O(2) protonpositie (b)

Figuur 6.4 toont de geometrie van methanol gefysisorbeerd in H-SAPO-34. Ook hier wordt het alcohol over het siliciumdefect gebrugd. De opmerking omtrent de verschillen tussen de protonposities is ook hier geldig. Merk op dat de geometrie van het geadsorbeerde methanol licht afwijkt van die gerapporteerd in referentie^[76] wat aantoont dat het corresponderende potentieel energieoppervlak relatief 'vlak' is en verschillende lokale minima bevat. De interactieafstanden van de waterstofbruggen zijn in H-SAPO-34 systematisch groter dan in H-SSZ-13, wat kan gerelateerd worden aan de lagere zuursterkte van het silicoaluminofosfaat. Deze observatie wordt ook weerspiegeld in de adsorptie-energie (zie verder).



Figuur 6.4: Methanol gefysisorbeerd in H-SAPO-34 op de asymmetrische O(4) protonpositie (a) en symmetrische O(2) protonpositie (b)

In Tabel 6.1 worden de berekende adsorptie-energieën van methanol in H-SSZ-13 en H-SAPO-34 voor de beide protonposities gegeven. Zowel de elektronische energie als de ZPE - en vdw-bijdrage worden getabelleerd (in kJ mol^{-1}). Meteen valt op dat methanol sterker gefysisorbeerd wordt in H-SSZ-13 dan in H-SAPO-34. Het verschil is echter duidelijker voor de asymmetrische protonpositie. De vdw-bijdragen spelen duidelijk een grote rol. Alle eerder gerapporteerde berekende adsorptie-energieën van methanol in chabaziet variëren tussen -62 en -103 kJ mol^{-1} , afhankelijk van het gebruikte model. Mihaleva et al. berekenden de energie van methanoladsorptie in H-SSZ-13 en vonden een waarde die varieerde tussen -66 en -78 kJ mol^{-1} . De keuze voor de protonpositie in de gebruikte 8T-cluster was verantwoordelijk voor deze variatie. Het feit dat deze verschillen optreden is eigen aan het werken met eindige clusters aangezien Lo et al. in hun periodieke berekeningen slechts kleine afwijkingen zagen (variatie tussen $-90,9$ en $-94,0 \text{ kJ mol}^{-1}$).^[121] In H-ZSM-5 vonden Lee et al. een experimentele methanoladsorptie-enthalpie bij 400K van -115 kJ mol^{-1} .^[140] Voor datzelfde zeoliet werd door Svelle et al. een adsorptie-energie van -86 kJ mol^{-1} gerapporteerd na het uitvoeren van periodieke DFT-D berekeningen.^[146] Gebruik makend van periodieke modellen werd door Wang et al. een methanoladsorptie-energie in H-SAPO-34 tussen $-83,94$ en $-89,73 \text{ kJ mol}^{-1}$ berekend.^[35]

Door het feit dat het potentieel energieoppervlak van methanol geadsorbeerd in een zeoliet- of zeotypemateriaal zo complex is, worden in verschillende onderzoeken verschillende geometrieën van de geadsorbeerde toestand gevonden en bijgevolg ook uiteenlopende adsorptie-energieën.

Tabel 6.1: Adsorptie-energieën van methanol in H-SSZ-13 en H-SAPO-34: elektronische energie, ZPE-correctie en vdw-bijdrage in kJ mol^{-1} op B3LYP/dgtzvp-D//ONIOM(B3LYP/dgtzvp:MNDO)-niveau

		elektronisch	ZPE	vdw	totaal
H-SSZ-13	O(2)	-67,76	5,85	-39,05	-100,96
	O(4)	-86,90	5,58	-33,19	-114,52
H-SAPO-34	O(2)	-62,24	6,06	-41,35	-97,54
	O(4)	-66,84	3,82	-30,53	-93,55

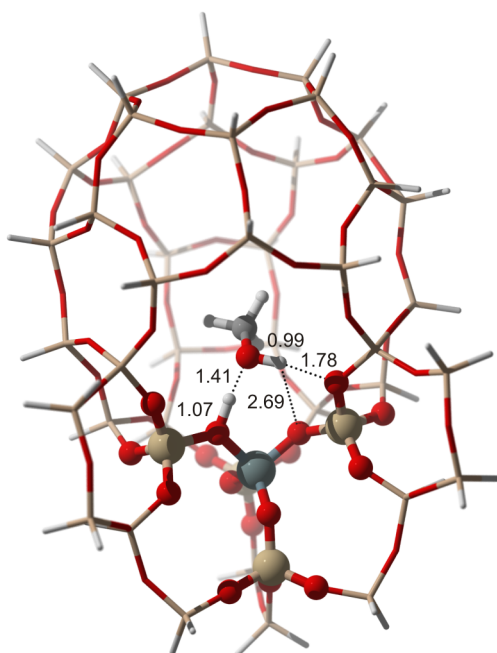
H-ZSM-58

Zoals reeds aangehaald zijn er voor H-ZSM-58 experimentele noch theoretische data gekend over methanoladsorptie. De verkregen resultaten worden hieronder kort weergegeven.

De geometrie van het gefysisorbeerde methanol wordt getoond in Figuur 6.5, de corresponderende adsorptie-energie is weergegeven in Tabel 6.2. Ook hier leveren de dispersiecorrecties een belangrijke bijdrage. De adsorptie-energie is in dit geval vrij gelijkaardig aan die van methanol in H-SSZ-13. H-ZSM-58 is immers ook een aluminosilicaat en heeft een zuursterkte die aanleunt bij die van H-SSZ-13 (zie sectie 5.2). Merk op dat het resultaat voor H-ZSM-58 best vergeleken wordt met de methanoladsorptie-energie in H-SSZ-13 op protonpositie O(4), aangezien dan in beide gevallen alle roosterzuurstoffen waarmee methanol interageert in de HL-regio van het ONIOM-schema vervat zitten.

Tabel 6.2: Adsorptie-energie van methanol in H-ZSM-58: elektronische energie, ZPE-correctie en vdw-bijdrage in kJ mol^{-1} op B3LYP/dgtzvp-D//ONIOM(B3LYP/dgtzvp:MNDO)-niveau

	elektronisch	ZPE	vdw	totaal
H-ZSM-58	-69,71	5,64	-42,83	-106,91



Figuur 6.5: Methanol gefysisorbeerd in H-ZSM-58

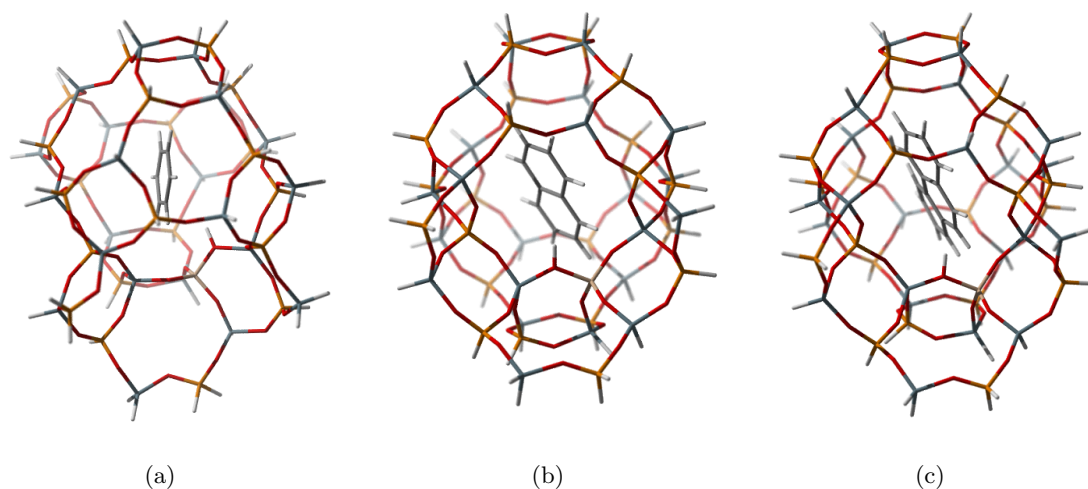
6.2.2 Adsorptie van aromaten

De gevormde aromatische HP-species adsorberen ook in de zeolietkooi. In dit onderdeel worden kort de adsorptie van benzeen, naftaleen en fenantreen in H-SSZ-13, H-SAPO-34 en H-ZSM-58 belicht. Merk op dat de tweede adsorptie-energie die getoond wordt in Figuur 6.2 betrekking heeft op de coadsorptie van een aromaat en methanol, zoals wordt toegelicht in de volgende sectie (6.2.3).

H-SSZ-13 en H-SAPO-34

Aangezien de manier waarop een molecule geadsorbeerd wordt in een zeolietkooi voornamelijk bepaald wordt door de katalysatortopologie, worden voor de CHA-topologie enkel resultaten getoond voor H-SAPO-34. De geometrieën van gefysisorbeerd benzeen, naftaleen en fenantreen worden getoond in Figuur 6.6. De π -wolk van het aromatisch systeem vertoont steeds een zekere mate van interactie met het 1s-orbitaal van het zure proton, zoals voor toluen in H-ZSM-5 door Mirth et al. werd gesuggereerd.^[136] Er is steeds een beperkte tot matige OH-stretchfrequentieshift waarneembaar als gevolg van deze relatief zwakke interactie. Merk op dat voor benzeen de asymmetrische protonpositie in beschouwing wordt genomen, in de andere gevallen is dat steeds de symmetrische. Bij de optimalisatie van de geadsorbeerde complexen vanuit de reactanten van de methylering van benzeen werd immers steeds een toestand met het proton op O(4) gelokaliseerd teruggevonden. Dit heeft uiteraard een invloed op de verkregen adsorptie-energieën en berekende OH-stretchfrequentieshifts, zodat vergelijking tussen de verschillende aromaten met een zekere voorzichtigheid moet gebeuren.

Tabel 6.3 bevat de fysisorptie-energieën van benzeen, naftaleen en fenantreen in de twee ka-



Figuur 6.6: Benzeen (a), naftaleen (b) en fenantreen (c) gefysisorbeerd in H-SAPO-34

talysatoren. Meteen valt op dat uitgezonderd voor benzeen in H-SSZ-13 de elektronische energiebijdrage nooit stabiliserend blijkt te zijn. Naarmate de aromaten groter zijn wordt dat destabiliserend effect duidelijk groter. Uit de berekeningen komt naar voor dat DFT blijkbaar een deel van de interacties die verantwoordelijk zijn voor de adsorptie van deze apolaire aromaten niet in rekening brengt. De vdW-correcties hebben echter wél een bijzonder grote stabiliserende bijdrage en vormen zo de belangrijkste bijdrage tot de totale adsorptie-energie. Merk op dat de D-correcties op B3LYP-energieën relatief groot zijn zodat enige voorzichtigheid noodzakelijk is bij de interpretatie van deze resultaten. Van B3LYP D-correcties is immers gekend dat ze werkelijke dispersie-interacties overschatten.^[98] De adsorptie van benzeen in zeolieten werd reeds eerder bestudeerd. Raksakoon et al. vonden via DFT-berekeningen in H-ZSM-5 een adsorptie-energie van $-57,53 \text{ kJ mol}^{-1}$ terwijl Coker et al. experimenteel $-58,58 \text{ kJ mol}^{-1}$ vonden.^[147,148] Beide onderzoeksgroepen concludeerden dat langedrachtsinteracties een zeer belangrijke rol spelen in de stabilisatie van het adsorptiecomplex.

Voor naftaleen is er een min of meer optimale balans tussen afstotende elektrostatische interacties en aantrekkende Van der Waals-interacties. Benzeen wordt minder goed gestabiliseerd in de chabazietkooi aangezien het kleiner is; voor fenantreen beginnen afstotende interacties belangrijker te worden. Grotere aromaten nemen steeds een groter volume van de katalysatorkooi in. Tijdens de accumulatie van cokesspecies in H-SAPO-34 tijdens het MTO-proces werd door Wragg et al. aan de hand van XRD-patronen zelfs een anisotrope verlenging van de eenheidscel waargenomen, wat wijst op het optreden van belangrijke repulsieve interacties.^[149] De verschillen tussen H-SSZ-13 en H-SAPO-34 zijn gezien de nauwkeurigheidsgrenzen van DFT-berekeningen niet groot genoeg om van een significant verschil te kunnen spreken. Algemeen wordt aangenomen dat de accuraatheid voor relatieve energieën, zoals de hier berekende adsorptie-energieën, ongeveer 10 kJ mol^{-1} is voor DFT-berekeningen.^[121,150]

Tabel 6.3: Adsorptie-energieën van benzeen, naftaleen en fenantreen in H-SSZ-13 en H-SAPO-34: elektronische energie, ZPE-correctie en vdw-bijdrage in kJ mol^{-1} op B3LYP/dgtzvp-D//ONIOM(B3LYP/dgtzvp:MNDO)-niveau

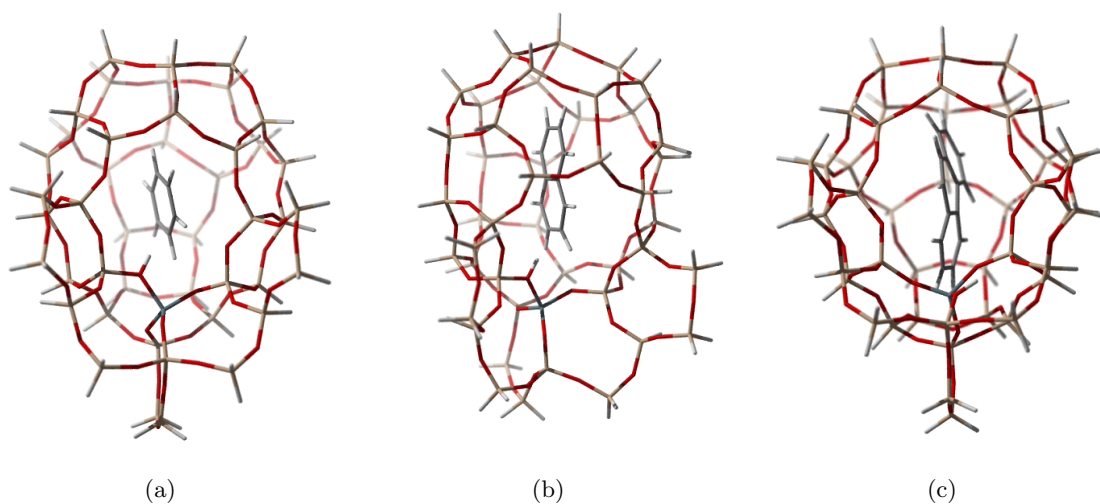
		elektronisch	ZPE	vdw	totaal
H-SSZ-13	benzeen ^(a)	-7,07	3,23	-69,10	-72,93
	naftaleen ^(b)	15,59	4,89	-107,86	-87,38
	fenantreen ^(b)	118,03	13,20	-198,52	-67,30
H-SAPO-34	benzeen ^(a)	0,14	2,66	-69,31	-66,51
	naftaleen ^(b)	14,88	6,71	-108,49	-86,90
	fenantreen ^(b)	107,70	15,91	-200,84	-77,22

^(a) asymmetrische protonpositie O(4)

^(b) symmetrische protonpositie O(2)

H-ZSM-58

Figuur 6.7 visualiseert de geometrie van gefysisorbeerd benzeen, naftaleen en fenantreen in H-ZSM-58. Merk op dat voor de adsorptie van fenantreen het zure proton een andere positie (O(3) in Figuur 5.2(b)) inneemt vergeleken met de andere structuren.



Figuur 6.7: Benzeen (a), naftaleen (b) en fenantreen (c) gefysisorbeerd in H-ZSM-58

Ten slotte worden de corresponderende adsorptie-energieën voor de drie aromaten in H-ZSM-58 weergegeven in Tabel 6.4. Voor benzeen en naftaleen worden ongeveer dezelfde adsorptie-energieën gevonden als in de CHA-topologie en gelden dezelfde opmerkingen. Voor fenantreen wordt echter een fysisch niet-zinvol resultaat verkregen. Een eenvoudige gasfaseberekening leert dat het aannemen van de niet-planaire toestand voor fenantreen zoals het in de DDR-kooi geadsorbeerd is $45,25 \text{ kJ mol}^{-1}$ kost. Voor fenantreen nemen de vdw-bijdragen zeer

grote proporties aan. Fenantreen bevindt zich op relatief korte afstand van het zeolietrooster waardoor afstotende interacties de bovenhand nemen en vdw-bijdragen groot zijn. Op basis van deze resultaten kan de bedenking gemaakt worden of fenantreen wel gevormd wordt in een DDR-kooi. Tot op heden zijn er geen experimentele resultaten waaraan dit vermoeden kan getoetst worden.

Tabel 6.4: Adsorptie-energieën van benzeen, naftaleen en fenantreen in H-ZSM-58: elektronische energie, ZPE-correctie en vdw-bijdrage in kJ mol^{-1} op B3LYP/dgtzvp-D//ONIOM(B3LYP/dgtzvp:MNDO)-niveau

		elektronisch	ZPE	vdw	totaal
H-ZSM-58	benzeen	6,09	4,07	-87,76	-77,60
	naftaleen	74,46	10,68	-169,80	-84,66
	fenantreen ^(a)	366,94	24,01	-284,06	106,89

^(a) andere protonpositie dan voor benzeen en naftaleen

6.2.3 Coadsorptie van methanol en een aroma

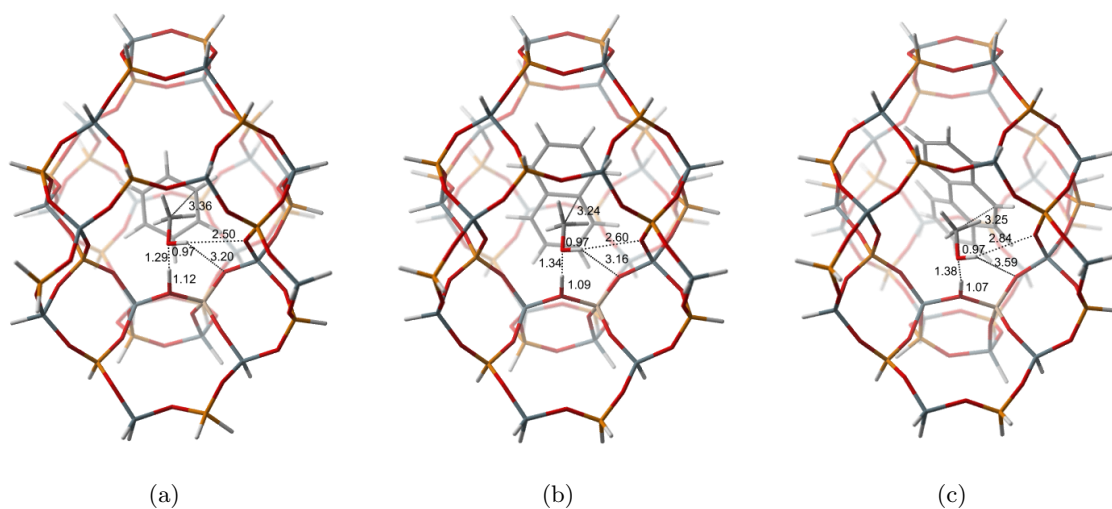
Het prereactief complex voor de methylering van een aroma is een gecoadsorbeerde toestand van methanol en het aroma in de zeolietkooi. Methanol interageert rechtstreeks met de Brønsted zure site en het aroma ondervindt vooral interactie met het rooster.^[136] De coadsorptie-energieën voor de 3 besproken aromaten in de 3 katalysatoren worden getabelleerd in Tabel 6.5. Deze waarden corresponderen met de $\Delta E_{ads,areen}$ zoals aangeduid in Figuur 6.2.

In de katalysatoren met CHA-topologie is de coadsorptie van een aroma met methanol steeds ongunstiger dan de zuivere adsorptie wanneer geen vdw-bijdragen in acht worden genomen. Met de dispersiecorrecties zijn er slechts beperkte verschillen waarneembaar. Dit kan wijzen op een slechte beschrijving van het systeem met de gebruikte methodologie. De structuren van de gecoadsorbeerde complexen in H-SAPO-34 worden weergegeven in Figuur 6.8. Een vergelijking van de interactieafstanden met die uit Figuur 6.4 leert dat bij de coadsorptie vooral de zure OH-binding van de katalysator verlengd is, terwijl de afstand tussen het zure proton en de methanolzuurstof verkleind is. De verschillen worden echter kleiner naarmate een groter aroma gecoadsorbeerd wordt. Verder is er ook een beperkte interactie tussen de methylgroep en het aroma, zoals beschreven door DFT. Aangezien dit hoofdzakelijk dispersie-interacties zijn, is dit niet verwonderlijk. Voor benzeen en naftaleen is deze interactie licht stabiliserend ($-1,5$ en $-3,7 \text{ kJ mol}^{-1}$) terwijl die voor fenantreen repulsief is ($18,1 \text{ kJ mol}^{-1}$). De grootste bijdrage in deze waarden is afkomstig van de D-correcties.

In H-ZSM-58 is de coadsorptie steeds minder gunstig dan de adsorptie van het zuivere aroma. Vooral voor benzeen en naftaleen zijn de verschillen groot op elektronisch niveau. Voor de coadsorptie van fenantreen en methanol wordt ook hier een niet-fysische waarde gevonden.

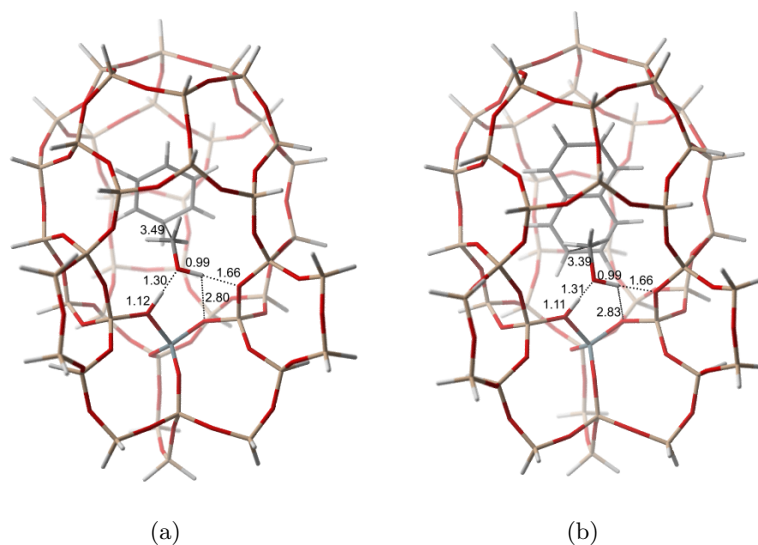
Tabel 6.5: Coadsorptie-energieën van benzeen, naftaleen en fenantreen in H-SSZ-13, H-SAPO-34 en H-ZSM-58: elektronische energie, ZPE-correctie en vdw-bijdrage in kJ mol⁻¹ op B3LYP/dgtzvp-D//ONIOM(B3LYP/dgtzvp:MNDO)-niveau

		elektronisch	ZPE	vdw	totaal
H-SSZ-13	benzeen	12,92	3,91	-99,42	-82,58
	naftaleen	39,74	5,68	-143,13	-97,71
	fenantreen	144,08	17,07	-225,11	-63,96
H-SAPO-34	benzeen	26,41	4,20	-103,13	-72,53
	naftaleen	31,77	7,10	-141,33	-102,46
	fenantreen	141,45	20,19	-229,60	-67,96
H-ZSM-58	benzeen	27,42	4,01	-102,07	-70,64
	naftaleen	139,55	11,49	-203,04	-52,00
	fenantreen	354,98	23,63	-285,97	92,63



Figuur 6.8: Benzeen (a), naftaleen (b) en fenantreen (c) gecoadsorbeerd met methanol in H-SAPO-34

Figuur 6.9 laat zien dat ook hier de OH-binding van het zeoliet verlengd wordt, terwijl de interactieafstand met het methanolzuurstofatoom verkort wordt.



Figuur 6.9: Benzeen (a) en naftaleen (b) gecoadsorbeerd met methanol in H-ZSM-58

6.3 Methyleringsreacties van aromatische HP-species

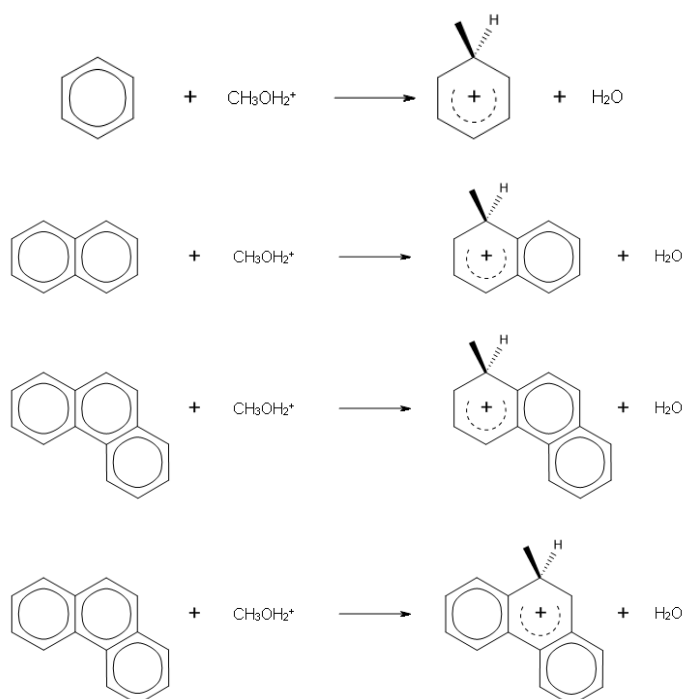
In deze sectie wordt de methylering van aromatische HP-species onderzocht. De activiteit van de aromaten wordt aan de hand van de kinetische resultaten voor deze methyleringsreacties ingeschat. Enerzijds wordt gezocht naar de invloed van de grootte van het aromaat dat aanwezig is in de katalysator­kooi, i.e. benzeen, naftaleen of fenantreen. Tevens wordt voor de benzeen - en naftaleenachtige HP-species ook gekeken naar de invloed van het aantal methylsubstituenten op hun activiteit.

6.3.1 Gasfase

In eerste instantie worden de methyleringen van benzeen, naftaleen en fenantreen in de gasfase onderzocht. Hierdoor kan het effect van de grootte van het aromaat op de snelheid van de methyleringsreactie geïsoleerd worden, zonder rekening te houden met mogelijke katalytische en sterische effecten van de katalysator­kooi.

Methanol wordt geprotoneerd en reageert simultaan met de aromatische molecule waarbij deze gemethyleerd wordt en water wordt afgesplitst. In de gasfase worden enkel de verschillende types aromaten vergeleken. De corresponderende reacties worden weergegeven in Figuur 6.10. In het licht van de regel van Clar (zie verder) worden voor fenantreen twee verschillende methyleringsplaatsen beschouwd.

De barrière, reactie-energie, activeringsenergie, pre-exponentieële factor en snelheidscoëfficiënt bij 670K voor de methylering worden samengevat in Tabel 6.6. De reactiebarrières zijn voor de 4 reacties ongeveer dezelfde. Wanneer de reactie-energieën vergeleken worden kunnen er echter wel conclusies getrokken worden omtrent de relatieve stabiliteit van de gevormde kationen. Door de methylering van benzeen wordt een sterk aromatisch systeem doorbroken.


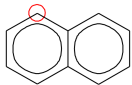
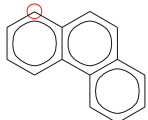
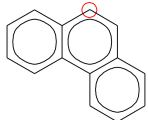


Figuur 6.10: Reactievergelijking voor de reactie van geprotoneerd methanol met benzeen, naftaleen en fenantreen in de gasfase

De positieve lading van het gevormde carbeniumion wordt in beperkte mate over de rest van de zesring gedelokaliseerd. In het geval van naftaleen en fenantreen zijn er echter meer resonantiestructuren mogelijk voor het gevormde carbeniumion waardoor de positieve lading hier over meerdere zesringen wordt uitgespreid. Vandaar dat de methylering van polycyclische aromaten exothermer is.


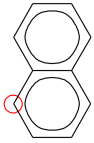
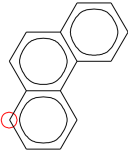
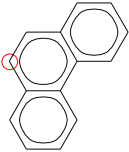
De zuivere gasfaseresultaten leveren echter geen gedetailleerde informatie op over het verschil tussen de methylering van naftaleen en van fenantreen. De barrières voor de methyleringen zijn nagenoeg identiek waaruit kan besloten worden dat het CH_3OH_2^+ -ion zodanig reactief is dat de grootte van het aromaat dat gemethyleerd wordt niet van belang is. In de gasfase is er dan ook geen enkele stabilisatie van het CH_3OH_2^+ -ion, het is een ‘naakt’ ion. Verder in deze thesis worden de methyleringen in het rooster van zeoliet-en zeotypekatalysatoren onderzocht. Om in de gasfaseresultaten het stabiliserend elektrostatisch effect van zo een rooster te simuleren worden single point berekeningen uitgevoerd, gebruik makend van een ‘Polarizable Continuum Model’ (PCM), door het keyword ‘scrf=(iefpcm,solvent=...)’ toe te voegen. De molecule (het soluut) bevindt zich dan in een caviteit in het reactieveld van een gespecificeerd solvent. Voor het definiëren van deze caviteit wordt gebruik gemaakt van de Pauling atomaire stralen.^[93] Het solvent wordt hierbij als een continuüm met diëlektrische constante ϵ beschreven. De berekeningen werden uitgevoerd in een solvent met een hoge diëlektrische constante (water, $\epsilon = 78,39$) en een lage diëlektrische constante (diëthylether, $\epsilon = 4,34$). Bovendien wordt voor diëthylether gekozen omdat het dipoolmoment van de C-O-binding dat van de Si-O-binding van een zeoliet benadert. PCM-berekeningen leveren

Tabel 6.6: Voorwaartse barrière (kJ mol^{-1}), reactie-energie (kJ mol^{-1}), activeringsenergie (kJ mol^{-1}), pre-exponentiële factor (s^{-1}) en intrinsieke snelheidscoëfficiënt bij 670K (s^{-1}) voor methyleringen in gasfase op B3LYP/dgtzvp-D-niveau

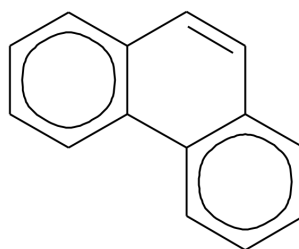
	ΔE_0^\ddagger	ΔE_r	E_a	A	k₆₇₀
	69,4	-16,0	76,9	$1,12 \cdot 10^{13}$	$1,13 \cdot 10^7$
	68,6	-48,6	76,3	$4,93 \cdot 10^{13}$	$5,52 \cdot 10^7$
	72,4	-52,3	79,8	$2,56 \cdot 10^{13}$	$1,53 \cdot 10^7$
	68,9	-47,7	77,5	$3,37 \cdot 10^{14}$	$3,07 \cdot 10^8$

Gibbs vrije energieën op. Aangezien de parameters die in een PCM-model gebruikt worden geparametriseerd zijn bij 298K, worden de Gibbs vrije energiebarrière ΔG_{298K}^\ddagger en Gibbs vrije reactie-energie $\Delta G_{r,298K}$ bij 298K getoond in Tabel 6.7. Hieruit blijkt dat nu in beide gevallen wel een duidelijk onderscheid kan gemaakt worden tussen de methylering van de verschillende aromaten. Het PCM-model is in staat de grootste artefacten van gasfaseberekeningen te onderdrukken.

Tabel 6.7: Gibbs vrije energiebarrière (kJ mol^{-1}) en Gibbs vrije reactie-energie (kJ mol^{-1}) voor methyleringen in gasfase en met een IEFPCM-model in water en ether op B3LYP/dgizvp-D-niveau gebruik makend van Pauling atomaire stralen

	GASFASE		WATER		ETHER	
	$\Delta G_{298K}^{\ddagger}$	$\Delta G_{r,298K}$	$\Delta G_{298K}^{\ddagger}$	$\Delta G_{r,298K}$	$\Delta G_{298K}^{\ddagger}$	$\Delta G_{r,298K}$
	73,9	-15,4	79,8	0,9	74,6	-5,9
	69,7	-50,2	62,4	-30,4	63,2	-37,4
	74,8	-54,1	63,4	-28,7	64,9	-36,9
	66,0	-54,3	42,5	-35,8	45,8	-43,1

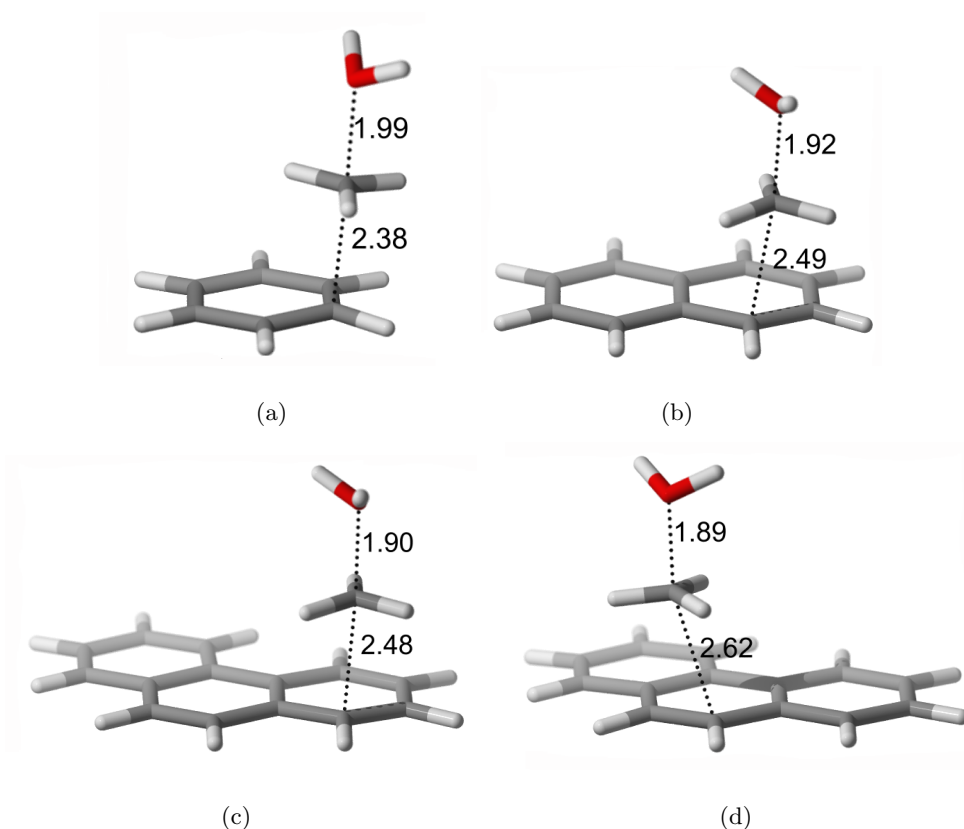
Een vergelijking van de Gibbs vrije energiebarrières leert dat de methylering van benzeen de moeilijkste is, gevolgd door die van naftaleen en fenantreen op de buitenste ring. De methylering van fenantreen op een koolstofatoom van de binnenste ring is het minst hoog geactiveerd. Deze observatie kan als volgt begrepen worden. Clar stelde een criterium voor dat de stabiliteit van de resonantiestructuren van polycyclische koolwaterstoffen voorspelt.^[151] Hij suggereert hierbij dat de regel van Hückel enkel van toepassing is op monocyclische systemen. Zijn postulaat komt erop neer dat de graad van aromaticiteit van polycyclische koolwaterstoffen verschillend is voor de verschillende ringen. Bovendien is de resonantiestructuur met het grootste aantal aromatische π -sextetten (ook het Clargetal genoemd) de meest stabiele. Benzeen heeft 1 π -sextet. Naftaleen ook, maar het wordt gedeeld tussen 2 gefuseerde ringen in de 2 resonantiestructuren (Kékulé-structuren) zodat elk van de twee zesringen minder aromatisch is dan benzeen. De meest stabiele resonantiestructuur van fenantreen heeft 2 π -elektronsextetten op de uiterste ringen (zie figuur 6.11) waardoor deze minder reactief zijn dan de middenste ring. Bovendien is er meer hyperconjugatie als een methylgroep niet op een π -elektronsextet gebonden wordt. Aangezien naftaleen minder aromatisch is dan benzeen gaat de methylering van deze eerste sneller. In de meest stabiele resonantiestructuur van fenantreen is de middenste ring minder aromatisch zodat deze gemakkelijker gemethyleerd wordt dan de uiterste ringen.



Figuur 6.11: Meest stabiele resonantiestructuur van fenantreen volgens de regel van Clar

Er blijkt ook dat hoe minder hoog de reactiebarrière is, hoe stabiel de gevormde producten zijn. Dit laatste kan begrepen worden op basis van het Hammond-Leffler postulaat.^[152] Hammond en Leffler postuleerden parallel en in het kader van de TST dat een transitietoestand geometrisch het dichtste aanleunt bij het minst stabiele minimum op het reactiepad (reactant of product). Wanneer de lengtes van de brekende O-C-binding en de vormende C-C-binding vergeleken worden, kan besloten worden dat de transitietoestanden van de methyleringen steeds het dichtst aanleunen bij de reactanten (zie Figuur 6.12), men spreekt van ‘vroege’ transitietoestanden. Hoe meer dit het geval is, hoe exothermer de methyleringsreactie is. De Bell-Evans-Polanyi relatie stelt vervolgens dat er een lineair verband bestaat tussen de activeringsenergie en reactie-enthalpie (hier de reactie-energie) van een reactie. Een reactie waarin een stabiel product gevormd wordt, zal dus ook lager geactiveerd zijn.

De resultaten in beide solventen vertonen geen grote verschillen. Dit wijst erop dat de aanwezigheid van een elektostatische omringing voldoende is om de artefacten van de zuivere



Figuur 6.12: Transitietoestanden voor de gasfasemethyleringen van benzeen (a), naftaleen (b) en fenantreen (c),(d)

gasfaseberekeningen te compenseren en de verwachte trend voor de methylering van de verschillende aromaten naar voren te brengen. De sterkte van het omringende diëlektricum blijkt weinig invloed te hebben op de methyleringsreacties. Merk ook op dat het hier slechts gaat om single point berekeningen en niet om optimalisaties die gebruik maken van het PCM-model. Het solvaterend effect zoals hier beschreven zal ook voor een deel aanwezig zijn in een katalysatorokooi, met hierop sterische effecten gesuperponeerd. De resultaten in solvent tonen aan dat de activiteit voor methylering van aromaten toeneemt met hun grootte. De verwachte verminderde activiteit van grote aromaten en hun deactiverend effect onder werkelijke MTO-condities zal dus hoofdzakelijk samenhangen met de eigenschappen van de katalysatorokooi waarin ze zich bevinden.

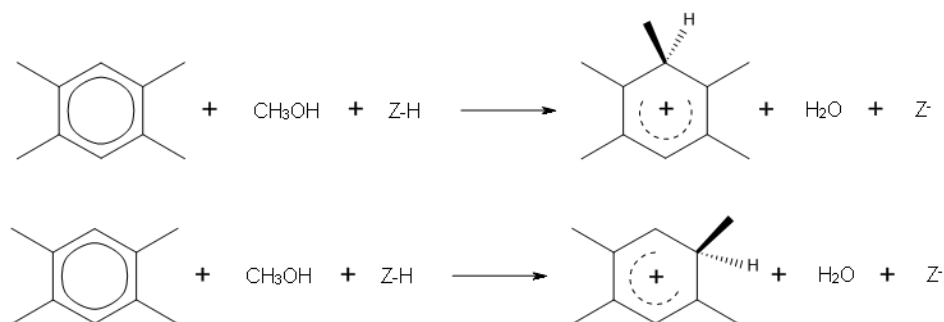
6.3.2 H-SSZ-13 en H-SAPO-34

De methyleringsreacties die in de gasfase aan bod kwamen, worden nu in een zeolietrooster bestudeerd. De methyleringen van benzeen, naftaleen en fenantreen worden vergeleken, waarbij voor de benzeenderivaten ook de invloed van het aantal methylsubstituenten op de aromatische ringen onderzocht wordt. Tenzij anders vermeld, bevindt het zure proton van de actieve site zich steeds op de O(2)-positie. Verwacht wordt dat zo de meest gunstige transitietoestanden verkregen worden binnen de ruimtelijke beperkingen van de CHA-kooi.^[127]

Methylering van benzeenderivaten

Uit experimentele waarnemingen blijkt dat methylbenzenen met 4 tot 6 methylgroepen het actiefst zijn tijdens methanolconversie in de CHA-katalysatoren (Hoofdstuk 2, sectie 2.2.4). Vandaar dat naast benzeen de methyleringen van 1,2,4,5-tetramethylbenzeen (dureen), penta- en hexamethylbenzeen (PMB, HMB) interessant zijn om te onderzoeken. Door het feit dat deze laatste drie als actief tot zeer actief worden beschouwd in het MTO-proces, creëren de berekende kinetische data voor deze species een vergelijkingskader waarin de resultaten voor minder actieve, deactiverende species kunnen begrepen worden.


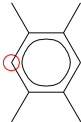

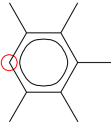
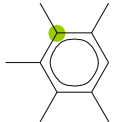
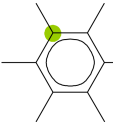
Voor de methylering van de benzeenderivaten wordt verder nog een onderscheid gemaakt tussen een vicinale en geminale methylering. Bij een vicinale methylering wordt het aromaat gemethyleerd op een vrije ringpositie, terwijl dat bij een geminale methylering op een positie is waarop reeds een methylgroep aanwezig is. Het onderscheid wordt voor dureen verduidelijkt in Figuur 6.13. In deze Figuur staat Z-H voor de geprotoneerde vorm van het zeoliet en Z⁻ voor de gedeprotoneerde vorm.



Figuur 6.13: Reactievergelijking voor de vicinale (boven) en geminale (onder) methylering van dureen

Tabel 6.8 vat uiteindelijk de resultaten voor de methyleringen van benzeen, dureen (vicinaal en geminaal), PMB (vicinaal en geminaal) en HMB (geminaal) samen. De rode cirkels in de meest linkse kolom indiceren de methyleringsplaats voor de vicinale methyleringen, terwijl de groene arceringen de geminale methyleringsplaatsen aanduiden.

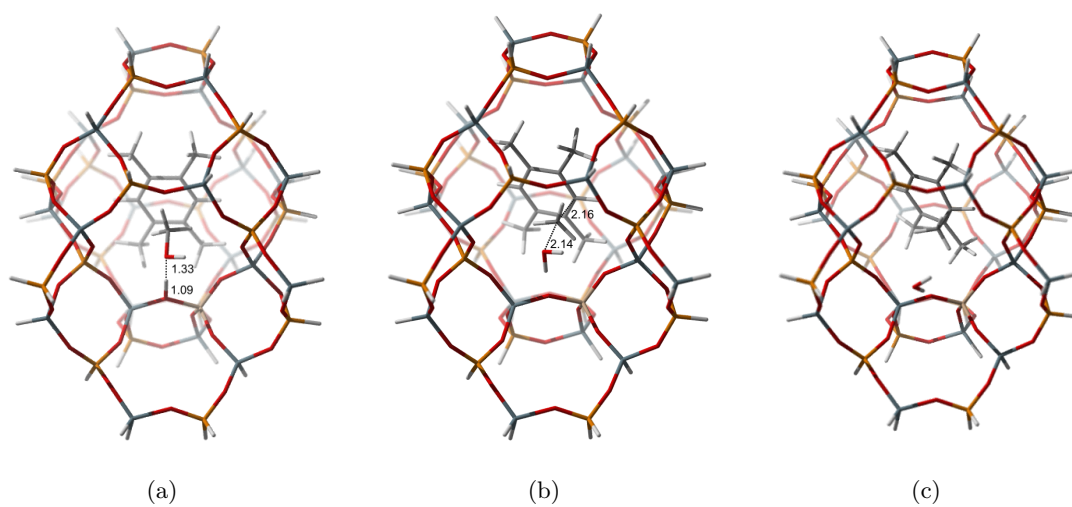
Tabel 6.8: Voorwaartse barrière (kJ mol^{-1}), reactie-energie (kJ mol^{-1}), activeringsenergie (kJ mol^{-1}), pre-exponentiële factor (s^{-1}) en intrinsieke snelheidscoëfficiënt bij 670K (s^{-1}) voor methylering van benzeenderivaten in H-SSZ-13 en H-SAPO-34 op B3LYP/dgtzvp-D//ONIOM(B3LYP/dgtzvp:MNDO)-niveau

	H-SSZ-13					H-SAPO-34					
	ΔE_0^\ddagger	ΔE_r	E_a	A	k_{670}	ΔE_0^\ddagger	ΔE_r	E_a	A	k_{670}	$k_{SSZ-13}/k_{SAPO-34}$
	138,2	63,3	143,7	$8,22 \cdot 10^{12}$	$5,19 \cdot 10^1$	147,9	129,5	151,1	$3,30 \cdot 10^{11}$	$5,47 \cdot 10^{-1}$	45
	96,2	55,9	100,3	$1,61 \cdot 10^{12}$	$2,43 \cdot 10^4$	125,5	96,2	129,0	$1,80 \cdot 10^{12}$	$1,57 \cdot 10^2$	155
	87,1	55,6	92,2	$3,29 \cdot 10^{12}$	$2,14 \cdot 10^5$	91,7	73,0	94,5	$4,68 \cdot 10^{11}$	$2,01 \cdot 10^4$	11
	89,9	41,0	94,8	$5,96 \cdot 10^{12}$	$2,43 \cdot 10^5$	114,6	77,1	119,4	$6,39 \cdot 10^{12}$	$3,15 \cdot 10^3$	77
	80,4	26,7	85,0	$1,94 \cdot 10^{12}$	$4,56 \cdot 10^5$	99,4	35,3	104,2	$4,19 \cdot 10^{12}$	$3,16 \cdot 10^4$	14
	72,6	15,6	78,3	$1,48 \cdot 10^{13}$	$1,16 \cdot 10^7$	100,0	56,5	105,5	$6,89 \cdot 10^{12}$	$4,12 \cdot 10^4$	282

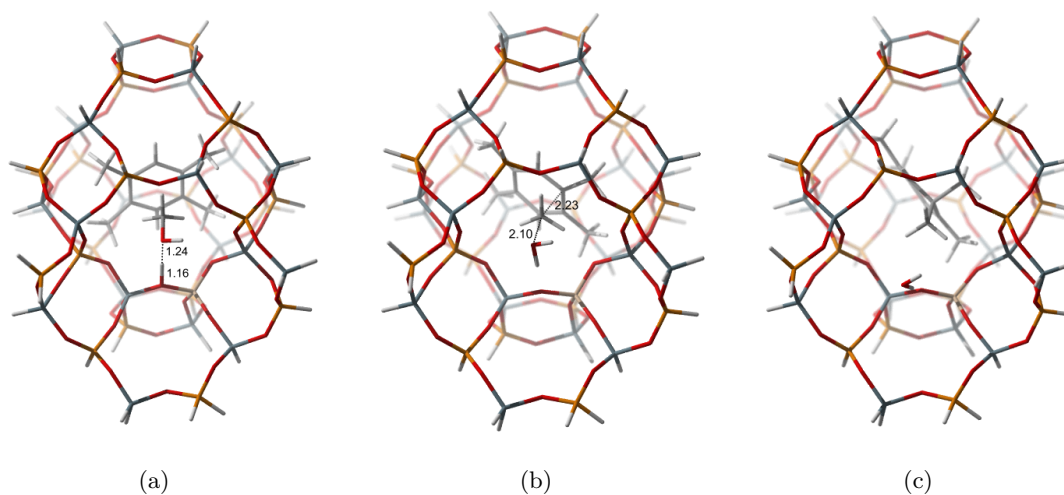
De linkerkant van Tabel 6.8 toont de resultaten voor H-SSZ-13. Benzeen is duidelijk het minst actieve species van deze reeks, en wordt dus terecht niet tot de actieve HP-species gerekend. Het gevormde toluenkation ondervindt bovendien weinig stabilisatie van het rooster wat kan afgeleid worden uit het feit dat in de geometrieoptimalisatie vanuit de TS naar de productzijde het kation aan een sterke rotatie wordt onderworpen. Naarmate het aantal methylgroepen toeneemt, daalt de barrière voor de additie van een methylgroep en hiermee ook de (endotherme) reactie-energie. Door het elektronenduwende karakter van methylgroepen wordt de aromatische ring immers geactiveerd. Merk op dat de geminale methyleringen een barrière hebben die 9 kJ mol^{-1} lager is dan die van de vicinale. HMB is, zoals verwacht, het meest actieve HP-species. Hoe meer methylgroepen aanwezig zijn op het benzeenderivaat, hoe beter de stabilisatie door de omringende CHA-kooi. Voor HMB blijkt er een ‘perfect fit’ te zijn zoals gesteld door Lesthaeghe et al.^[50]

De variatie in snelheidscoëfficiënt tussen de verschillende methyleringen zijn hoofdzakelijk te wijten aan de veranderingen in de activeringsenergie. Er spelen geen grote entropische factoren zoals af te leiden is uit de kleine wijzigingen in de pre-exponentiële factor. Actieve HP-species in H-SSZ-13 worden dus gekenmerkt door een intrinsieke snelheidscoëfficiënt voor methylering bij 670K in de grootteorde 10^4 - 10^7 s^{-1} . McCann et al. vonden via DFT-clusterberekeningen in H-ZSM-5 zonder vdW-correcties snelheidscoëfficiënten voor de methylering van toluen, para-xyleen en trimethylbenzeen van respectievelijk $1,30 \cdot 10^{-1}$, $1,60$ en $1,26 \text{ s}^{-1}$.

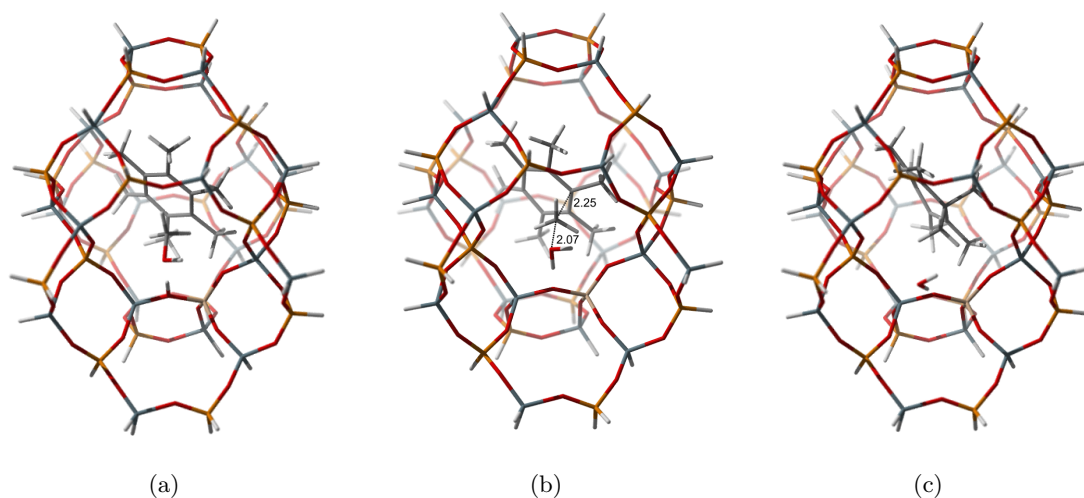
De rechterkant van Tabel 6.8 geeft de resultaten voor H-SAPO-34 weer. Hier is min of meer dezelfde trend waarneembaar. De geminale methyleringen van dureen en PMB zijn respectievelijk 34 en 15 kJ mol^{-1} minder hoog geactiveerd dan de corresponderende vicinale methyleringen. De structuren van reactant, transitietoestand en product voor de vicinale en geminale methylering van dureen worden weergegeven in Figuur 6.14 en Figuur 6.15. Merk op dat aan de reactantzijde van de geminale methylering van dureen, de interactieafstand tussen de methanolzuurstof en het zure proton opmerkelijk klein is t.o.v. het reactant van de vicinale methylering. In H-SSZ-13 treedt deze situatie niet op. Het gevormde water aan de productzijde blijft steeds via een waterstofbrug interageren met de gedeprotoneerde zure site. In H-SAPO-34 is de methylering van HMB niet gunstiger dan de geminale methylering van PMB. Figuur 6.16 visualiseert de corresponderende structuren van reactant, transitietoestand en product in H-SAPO-34. Vergelijking van de kritische afstanden in de transitietoestanden in katalysatorkooien met die uit de gasfase, leert dat de transitietoestanden in dit eerste geval dichterbij de productzijde liggen. Sterische effecten kunnen hier de voornaamste reden voor zijn. De pre-exponentiële factor wijzigt ook hier weinig doorheen de reeks benzeenderivaten, zodat niet van grote entropische effecten kan gesproken worden. Typische actieve HP-species vertonen in H-SAPO-34 een intrinsieke snelheidscoëfficiënt voor methylering bij 670K in het interval 10^2 - 10^4 s^{-1} .



Figuur 6.14: Reactanten (a), transitietoestand (b) en producten (c) voor de vicinale methylering van dureen in H-SAPO-34



Figuur 6.15: Reactanten (a), transitietoestand (b) en producten (c) voor de geminale methylering van dureen in H-SAPO-34



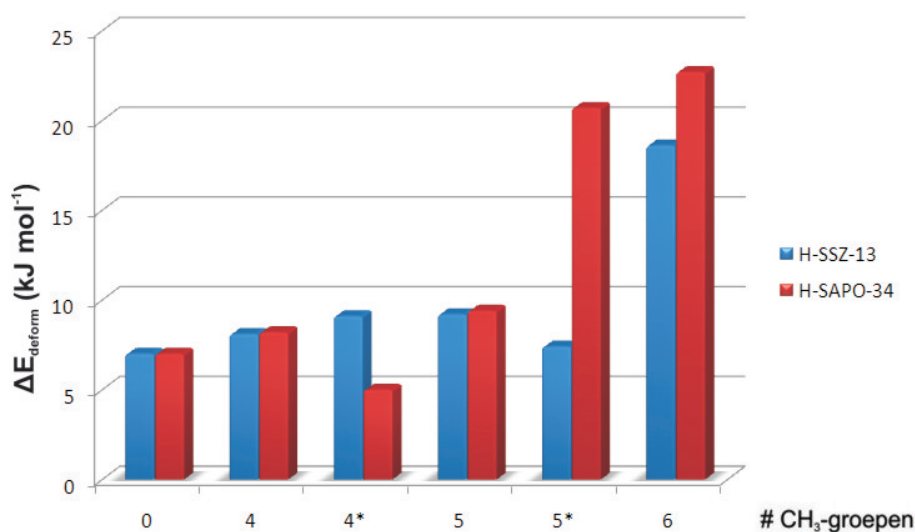
Figuur 6.16: Reactanten (a), transitietoestand (b) en producten (c) voor de geminale methylering van HMB in H-SAPO-34

Er werd steeds op toegezien dat de reactie van eenzelfde HP-species in H-SSZ-13 en H-SAPO-34 zo goed mogelijk overeenstemt op vlak van geometrie. Om dit te kwantificeren werd de vervormingsenergie voor de aromatische HP-species tijdens de methyleringsreactie berekend, i.e. de energie die nodig is om het aromaat vanuit zijn geometrie aan de reactantzijde tot de transitietoestandsgemetrie te brengen. Hiertoe worden alle atomen die niet tot het aromaat behoren uit de structuur van het reactant en de transitietoestand verwijderd. Merk op dat voor de transitietoestand ook de methylgroep afkomstig van methanol wordt verwijderd. Vervolgens wordt voor elk van deze twee toestanden een geometrieoptimalisatie in de gasfase uitgevoerd en een vervormingsenergie berekend ten opzichte van die geoptimaliseerde molecule in de gasfase. Het verschil tussen deze waarden levert uiteindelijk de gezochte vervormingsenergie op. De gevolgde procedure wordt hieronder kort geïllustreerd voor HMB:

$$\begin{aligned}
 E_R - E_{gas} &= 34,8 \text{ kJ mol}^{-1} \\
 E_{TS} - E_{gas} &= 57,5 \text{ kJ mol}^{-1} \\
 E_{TS} - E_R &= (E_{TS} - E_{gas}) - (E_R - E_{gas}) = 22,7 \text{ kJ mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

Figuur 6.17 visualiseert de vervormingsenergie voor de methyleringsreacties van benzeenderivaten. In acht genomen dat slechts energiever verschillen uit DFT-berekeningen die groter zijn dan 10 kJ mol^{-1} als significant worden aanzien, kan besloten worden dat de meeste waarden gelijkaardig zijn in H-SSZ-13 en H-SAPO-34. De hoge waarden voor de geminale methylering van PMB in H-SAPO-34 en de methylering van HMB in H-SSZ-13 en H-SAPO-34 vallen op. Bij een toenemend aantal methylgroepen wijkt het aromaat steeds meer af van de planaire toestand. Na deze controle kan ervan uitgegaan worden dat de resultaten van H-SSZ-13 en H-SAPO-34 weldegelijk mogen vergeleken worden.

De vergelijking van de resultaten voor beide CHA-katalysatoren leert dat het effect van de

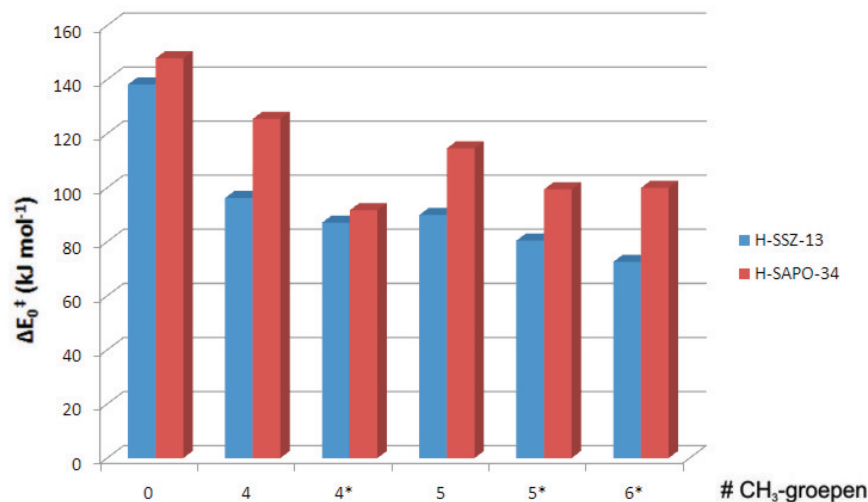


Figuur 6.17: Berekende vervormingsenergie (B3LYP/dgtzvp) van de benzeenderivaten tijdens methyleringsreactie in H-SSZ-13 en H-SAPO-34 (* staat voor geminale methylering)

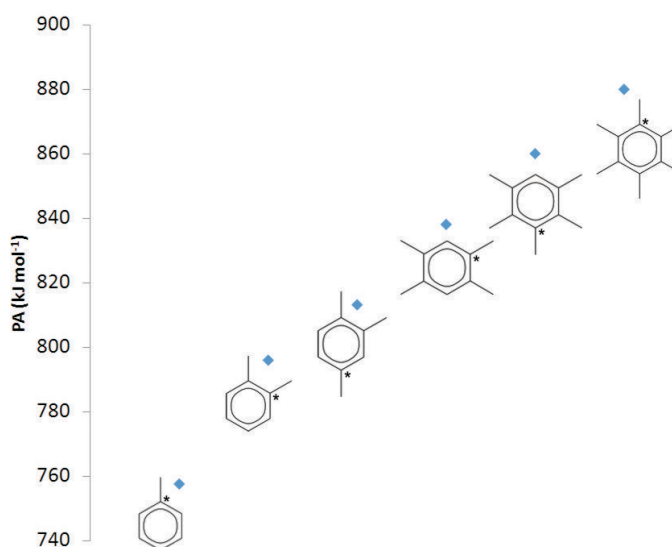
zuursterkte duidelijk zichtbaar is. In de zuurdere H-SSZ-13 katalysator (zie Hoofdstuk 5, sectie 5.2) is de barrière voor de methylering van benzeenderivaten gemiddeld 19 kJ mol^{-1} lager en de snelheidscoëfficiënt gemiddeld 97 keer hoger dan in H-SAPO-34. Ook uit Figuur 6.18 waarin de reactiebarrières in beide katalysatoren worden vergeleken kan het effect van de zuursterkte duidelijk afgeleid worden. De stabilisatie van de gevormde carbeniumionen is overigens groter in H-SSZ-13 dan in H-SAPO-34, wat blijkt uit de reactie-energieën. Voor de geminale methylering van dureen in H-SAPO-34 wordt een opmerkelijk lage barrière verkregen waardoor het effect van de zuursterkte hier niet goed zichtbaar is.

De globale trends die in de resultaten waarneembaar zijn, kunnen ook vanuit de geometrie van de transitietoestanden, het Hammond-Leffler postulaat en de Bell-Evans-Polanyi-relatie begrepen worden. Bij een groter aantal methylgroepen op de benzeenring worden na methylering stabielere producten gevormd, er worden immers meer tertiaire carbeniumionen gevormd. De protonaffiniteit (PA) van de besproken benzeenderivaten kan als indicator gebruikt worden om deze toenemende stabiliteit te verklaren.^[62,131] De protonaffiniteit neemt immers toe bij een groter aantal methylgroepen op de benzeenring (zie Figuur 6.19) aangezien meer tertiaire carbeniumionen kunnen gevormd worden en het gevormde kation bijgevolg beter wordt gestabiliseerd. Deze gasfaseprotonaffiniteit werd verkregen door het energieverschil (elektronisch en ZPE) tussen de neutrale molecule en de geprotoneerde molecule te berekenen op B3LYP/dgtzvp-niveau. Tabel 6.9 toont een vergelijking tussen enkele berekende en experimentele gasfaseprotonaffiniteiten van aromatische species om zo de betrouwbaarheid van de berekende PA na te gaan. Uit deze vergelijking kan besloten worden dat B3LYP/dgtzvp slechts een matige beschrijving geeft van de protonaffiniteit. Er is geen sprake van een systematische afwijking van de experimentele waarden. De gemiddelde absolute afwijking bedraagt $14,7 \text{ kJ mol}^{-1}$. Merk op dat voor de beschouwde structuren de PA van de monogemethyleerde species onderschat wordt, de andere waarden worden overschat. Hoe de gasfaseprotonaffini-

teit van een molecule de neiging tot deprotoneren van de gevormde kationen in een zeolietkooi kan voorspellen komt verder aan bod in sectie 6.4. De berekende gasfaseprotonaffiniteiten van de benzeenderivaten worden samengevat in Tabel A.1 van Bijlage A.




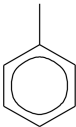
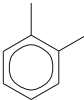
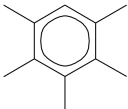
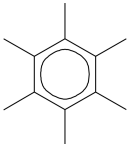
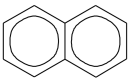
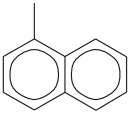
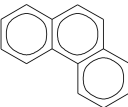
Figuur 6.18: Barrières in kJ mol⁻¹ voor de methylering van benzeenderivaten in H-SSZ-13 en H-SAPO-34 als functie van het aantal methylgroepen (* staat voor geminale methylering)



Figuur 6.19: Berekende protonaffiniteit van gemethyleerde benzeenderivaten op B3LYP/dgtzvp-niveau (* duidt de protonpositie aan)

Tabellen B.1 en B.2 uit bijlage B bevatten de resultaten uit Tabel 6.8 ook zonder vdw-correcties. In H-SSZ-13 en H-SAPO-34 worden de voorwaartse reactiebarrières voor de methylering van benzeenderivaten met respectievelijk 16,2 en 16,1 kJ mol⁻¹ verlaagd door het

Tabel 6.9: Protonaffiniteit (kJ mol^{-1}) van aromatische species in de gasfase: vergelijking tussen berekende (B3LYP/dgtzvp) en experimentele waarde^[153]

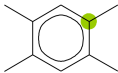
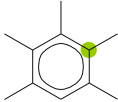
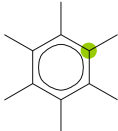
	B3LYP	exp. ^[153]	B3LYP vs. exp.
	763	750	13
	758	784	-26
	796	794	2
	860	851	9
	880	861	19
	821	803	18
	814	835	-21
	836	826	10

gebruik van vdw-correcties. De verhouding van de intrinsieke reactiesnelheidscoëfficiënt bij 670K met en zonder vdw-correcties is voor de methyleringen van benzeenderivaten gemiddeld 19 in H-SSZ-13 en 23 in H-SAPO-34.

De geminale methylering van dureen, PMB en HMB in H-SAPO-34 werd ook door Wang et al. onderzocht. Hierbij werden periodieke berekeningen uitgevoerd, gebruik makend van

een DFT-D methode met de PBE-functionaal.^[35] Een korte vergelijking van de resultaten wordt weergegeven in Tabel 6.10. De verwachte trend dat de reactiebarrière daalt met een toenemend aantal methylgroepen op de aromatische ring, komt bij deze periodieke DFT-berekeningen niet duidelijk naar voor. Op basis van de resultaten van Wang et al. is er immers nauwelijks een verschil in activiteit tussen dureen, PMB en HMB. Afgaande op experimentele data (zie Hoofdstuk 2) is er echter wel een merkbaar verschil in activiteit tussen dureen enerzijds en PMB en HMB anderzijds. Ook Arstad et al. onderzochten de methylering van benzeenderivaten met een toenemend aantal methylgroepen, uitgaande van een associatief mechanisme. De activeringsenergie voor de methylering vertoont een dalende trend bij een toenemend aantal methylgroepen.^[154]

Tabel 6.10: Voorwaartse barrière (kJ mol^{-1}) en reactie-energie (kJ mol^{-1}) voor de geminale methylering van dureen, PMB en HMB in H-SAPO-34 in dit werk en in het werk van Wang et al.^[35]

	Dit werk		Ref. ^[35]	
	ΔE_0^\ddagger	ΔE_r	ΔE_0^\ddagger	ΔE_r
	91,7	73,0	124,5	56,0
	99,4	35,3	119,6	44,4
	100,0	56,5	112,9	-

Methylering van naftaleenderivaten

Voor de methyleringsreacties van naftaleenderivaten worden naftaleen, 1,3,6-trimethylnaftaleen (triMN), 1,4,5,8-tetramethylnaftaleen (TMN1) en 1,2,3,4-tetramethylnaftaleen (TMN2) geselecteerd. Uit experimentele gegevens blijkt immers dat in de H-SAPO-34 nooit meer dan 4 methylgroepen worden teruggevonden op naftaleenspecies die aanwezig zijn in de katalysator na MTO-reactie (Hoofdstuk 2, sectie 2.2.4). Het is niet de bedoeling om de invloed van verschillende methyleringsplaatsen en posities van reeds aanwezige methylgroepen te kwantificeren, zoals gedaan werd door Hemelsoet et al.^[45] In de terminologie van die referentie wordt voor triMN en TMN2 een α -methylering bestudeerd terwijl dat voor TMN1 een β -methylering is.

De resultaten voor de methylering van de naftaleenspecies in H-SSZ-13 en H-SAPO-34 worden weergegeven in Tabel 6.11. De methyleringsposities worden aangeduid met een rode cirkel. Voor de naftaleenspecies worden enkel vicinale methyleringen beschouwd.

In H-SSZ-13 is wordt naftaleen minder snel gemethyleerd dan zijn gemethyleerde derivaten aangezien de methylgroepen het aromatisch systeem activeren door hun elektronenduwend effect. De resultaten voor de methylering van naftaleen komen goed overeen met die uit het werk van Hemelsoet et al. waarin barrières van 114,6 kJ mol⁻¹ en 144,4 kJ mol⁻¹ in H-SSZ-13 en H-SAPO-34 gerapporteerd worden¹.^[127] De barrière voor de methylering van TMN1 is 15 kJ mol⁻¹ hoger dan die voor triMN, wat erop wijst dat vanaf TMN1 sterische limitaties op de transitietoestand een rol beginnen spelen. Dit kan ook afgeleid worden uit het feit dat tetramethylnaftaleen in deze transitietoestand al relatief sterk van een planaire toestand afwijkt. Voor de methylering van TMN2 compenseren de sterische limitaties het activerend effect van methylgroepen zelfs aangezien de barrière dezelfde is als voor het niet-gemethyleerd naftaleen. Transitietoestandvormselectiviteit zorgt voor een moeilijkere methylering van gemethyleerde naftaleenspecies.

De daling van de reactie-energie bij een toenemend aantal methylgroepen zoals waargenomen voor de benzeenderivaten, wordt hier niet meer geobserveerd. Nochtans stijgt ook de protonaffiniteit van naftaleenderivaten met het aantal methylgroepen (zie Figuur 6.20). Ook de vorming van de kationische producten is dus onderhevig aan sterische restricties van het rooster. De berekende protonaffiniteit voor de naftaleenderivaten wordt samengevat in Tabel A.2 van Bijlage A.

Voor H-SAPO-34 gelden dezelfde bemerkingen, zij het dat de barrière voor de methylering van TMN1 hier 23 kJ mol⁻¹ hoger is dan die voor triMN. De resultaten voor de methylering van triMN springen in het oog. In H-SSZ-13 is de barrière te vergelijken met die voor methylering M4 uit het werk van Hemelsoet et al.^[127], in H-SAPO-34 is dat echter niet meer het geval en wordt een veel lagere barrière verkregen. Op basis van de *k*-waarde kan ook besloten worden dat naftaleen ongeveer 3 keer minder actief is voor methylering dan dureen, een benzeenderivaat met evenveel koolstofatomen als naftaleen. Een volledig reactiepad voor

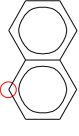
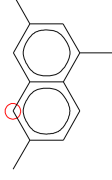
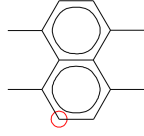
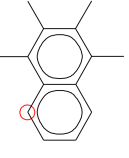
¹Er werd daar gebruik gemaakt van eenzelfde methodologie maar energieverfijningen werden uitgevoerd op het ONIOM(B3LYP/dgtzvp:HF/dgtzvp)-D-niveau

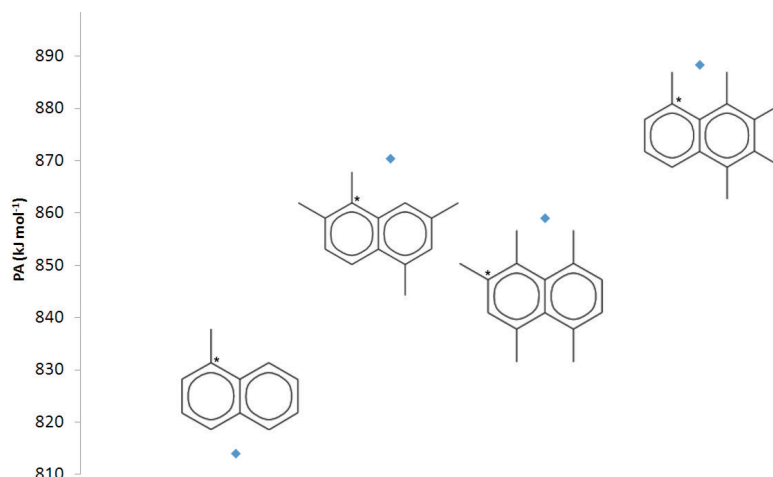
TMN2 in H-SAPO-34 werd niet verkregen. Er werd een transitietoestand gevonden die 88 kJ mol^{-1} stabiel is dan die voor de methylering van TMN1. Ter vergelijking: in H-SSZ-13 is de transitietoestand van TMN2 80 kJ mol^{-1} stabiel dan die van TMN1. Op basis van het resultaat in H-SSZ-13 en het gemiddelde effect van de zuursterkte op reactiebarrières, wordt verwacht dat de barrière voor de methylering van TMN2 tussen 130 en 140 kJ mol^{-1} ligt.

Zowel triMN als TMN zijn nog vrij actief voor methylering, maar de vraag is of de sterische limitaties verdere reacties voor olefineproductie niet onderdrukken waardoor deze species eerder bijdragen tot de deactivering van de katalysator. Dat deze sterische limitaties de zijketenroute voor olefineproductie in H-SSZ-13 en H-SAPO-34 onderdrukken werd reeds aangetoond.^[45,127] De paringroute is vermoedelijk wel nog mogelijk, maar hiervoor is verder onderzoek vereist. Label scrambling experimenten suggereren alvast aan dat een molecule zoals trimethylnaftaleen nog steeds deelneemt aan de paringroute.^[30] De structuur van reactant, transitietoestand en product voor de methylering van TMN zijn weergegeven in Figuur 6.23.

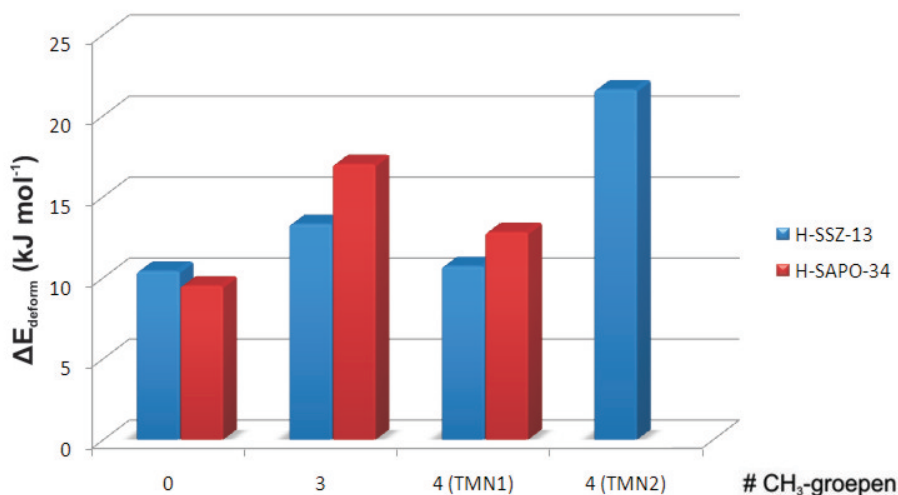
Ter rechtvaardiging van een vergelijking tussen resultaten voor H-SSZ-13 en H-SAPO-34 werden analoog als voor benzeenderivaten vervormingsenergieën berekend (zie Figuur 6.21). De barrières voor de methyleringen in H-SSZ-13 zijn hier gemiddeld 32 kJ mol^{-1} lager dan in H-SAPO-34. De intrinsieke snelheidscoëfficiënt bij 670K voor de methylering van naftaleenderivaten is gemiddeld 478 maal groter in H-SSZ-13 dan in H-SAPO-34. Het blokdiagram in Figuur 6.22 visualiseert het effect van de zuursterkte op de barrières voor de methylering van de naftaleenderivaten als functie van het aantal methylgroepen.

Tabel 6.11: Voorwaartse barrière (kJ mol^{-1}), reactie-energie (kJ mol^{-1}), activeringsenergie (kJ mol^{-1}), pre-exponentiële factor (s^{-1}) en intrinsieke snelheidscoëfficiënt bij 670K (s^{-1}) voor methylering van naftaleenderivaten in H-SSZ-13 en H-SAPO-34 op B3LYP/dgtzvp-D//ONIOM(B3LYP/dgtzvp:MNDO)-niveau

	H-SSZ-13					H-SAPO-34					$k_{\text{SSZ-13}}/k_{\text{SAPO-34}}$
	ΔE_0^\ddagger	ΔE_r	E_a	A	k_{670}	ΔE_0^\ddagger	ΔE_r	E_a	A	k_{670}	
	107,3	40,5	111,9	$5,09 \cdot 10^{12}$	$9,59 \cdot 10^3$	137,2	94,4	141,5	$6,09 \cdot 10^{12}$	$5,62 \cdot 10^1$	171
	78,8	-1,3	84,5	$3,02 \cdot 10^{13}$	$7,82 \cdot 10^6$	107,3	39,5	112,6	$8,72 \cdot 10^{12}$	$1,46 \cdot 10^4$	536
	93,7	8,4	98,3	$6,00 \cdot 10^{12}$	$1,30 \cdot 10^5$	130,4	34,8	135,1	$6,10 \cdot 10^{12}$	$1,79 \cdot 10^2$	726
	107,4	20,7	113,8	$1,94 \cdot 10^{13}$	$2,60 \cdot 10^4$	-	-	-	-	-	-



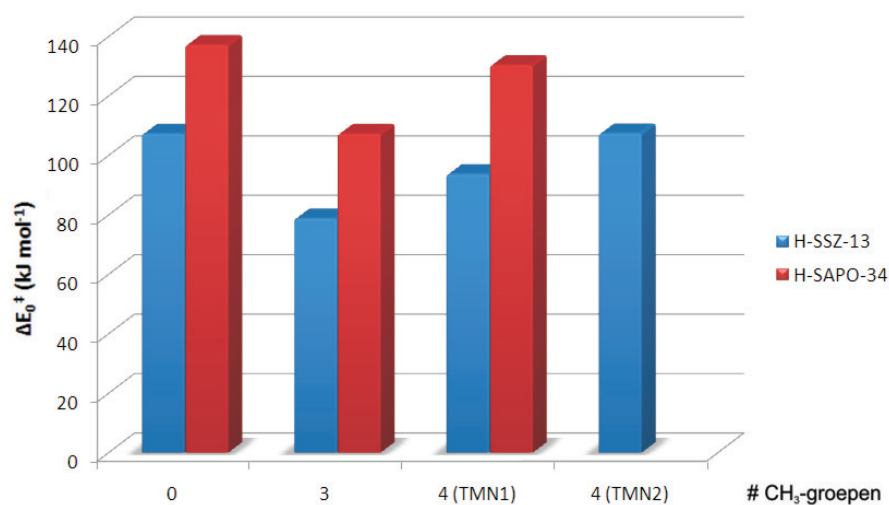
Figuur 6.20: Berekende protonaffiniteit van gemethyleerde naftaleenderivaten op B3LYP/dgtzvp-niveau (* duidt de protonpositie aan)



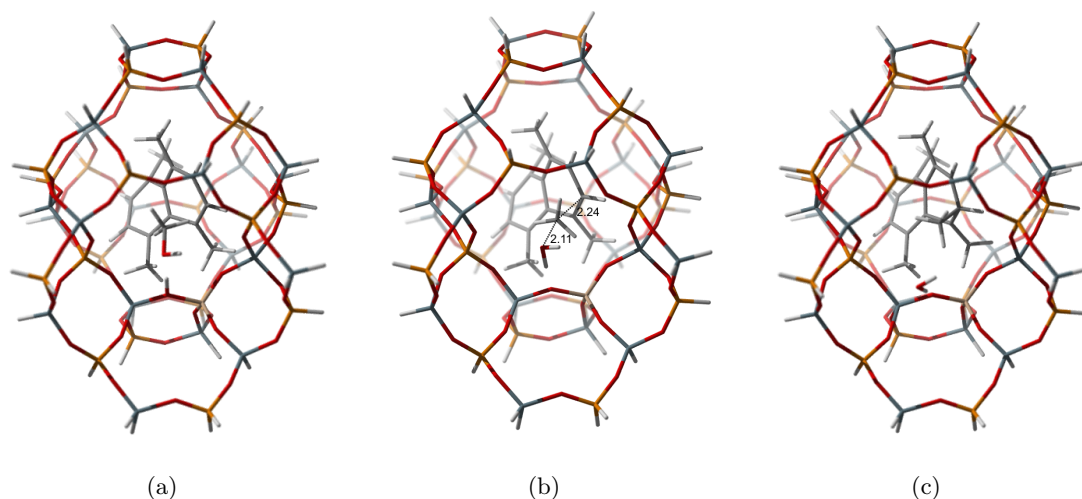
Figuur 6.21: Berekende vervormingsenergie (B3LYP/dgtzvp) van de naftaleenderivaten tijdens methyleringsreactie in H-SSZ-13 en H-SAPO-34

Bijlage B toont in Tabel B.3 en B.4 de invloed van vdw-correcties op de resultaten voor de methylering van naftaleenderivaten. In H-SSZ-13 en H-SAPO-34 worden de voorwaartse reactiebarrières voor de methylering van naftaleen respectievelijk met 9,4 en 4,3 kJ mol⁻¹ verlaagd door het in rekening brengen van vdw-correcties. De verhouding van de intrinsieke reactiesnelheidscoëfficiënt bij 670K met en zonder vdw-correcties is gemiddeld gezien 6 in H-SSZ-13 en 3 in H-SAPO-34. De invloed van vdw-correcties is hier merkbaar minder groot dan voor de benzeenderivaten.

Verder wordt nog opgemerkt dat de resultaten voor deze methyleringsreacties mede bepaald



Figuur 6.22: Barrières in kJ mol^{-1} voor de methylering van naftaleenderivaten in H-SSZ-13 en H-SAPO-34 als functie van het aantal methylgroepen



Figuur 6.23: Reactanten (a), transitietoestand (b) en producten (c) voor de methylering van 1,4,5,8-tetramethylnaftaleen (TMN1) in H-SAPO-34

worden door de keuze van de HL-regio in het ONIOM-schema, zoals aangetoond werd door Hemelsoet et al.^[127] Zoals reeds opgemerkt werd in Hoofdstuk 5 is het dus van groot belang enkel resultaten van DFT-clusterberekeningen te vergelijken die gebruik maken van eenzelfde ONIOM-schema en keuze van de HL-regio in het bijzonder.

Methylering van fenantreen

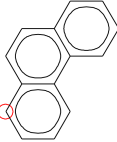
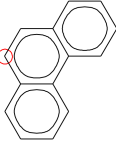
Uit de analyse van de species die na MTO-reactie achterblijven in CHA-katalysatoren blijkt dat ook fenantreen gevormd wordt. GC-analyses laten bovendien blijken dat fenantreenderivaten hoogstens 2 methylgroepen bevatten (zie Hoofdstuk 2, sectie 2.2.4). Er wordt dus

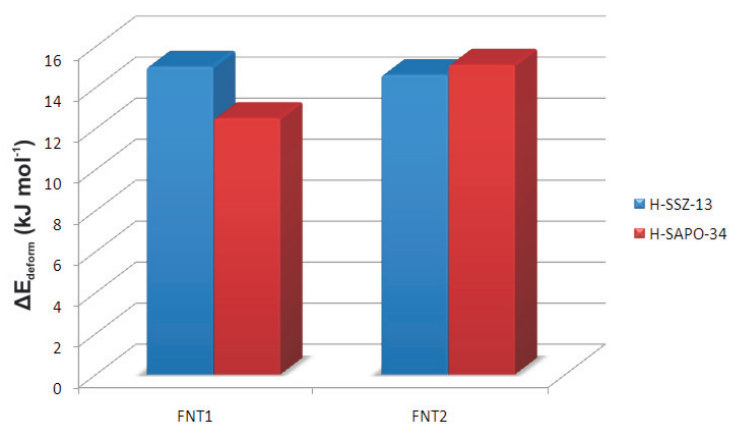
verwacht dat de methylering van fenantreen nog mogelijk is, maar eventueel wel aan sterke sterische beperkingen onderhevig is. Voor fenantreen worden twee verschillende methyleringsposities beschouwd zoals reeds aangegeven werd in sectie 6.3.1. Enerzijds wordt fenantreen gemethyleerd op een uiterste zesring (FNT1), anderzijds ook op een middenste ringpositie (FNT2).

De berekende thermodynamische en kinetische data voor de methylering van fenantreen in de twee CHA-katalysatoren worden getabelleerd in Tabel 6.12. Een vergelijking van de barrières en reactie-energieën van deze resultaten met die voor benzeen - en naftaleenderivaten laat toe te concluderen dat voor fenantreen duidelijke sterische limitaties werkzaam zijn voor zowel de vorming van de transitietoestand als van de producten. Op basis van de resultaten verkregen met het PCM-model in sectie 6.3.1 wordt immers verwacht dat de methylering van fenantreen op de middenste ring gemakkelijker gaat dan de methylering van naftaleen. Het verschil in reactiebarrière tussen de twee verschillende methyleringsplaatsen dat met het PCM-model werd teruggevonden is in deze resultaten niet meer zichtbaar gezien de relatief kleine energiever schillen. Sterische effecten domineren hier het elektrostatisch solvaterend effect van de katalysator-kooi en de invloed van het grotere aromatisch systeem. Reactant, transitietoestand en product van de methylering op de uiterste ring van fenantreen worden getoond in Figuur 6.25. Het is duidelijk dat fenantreen een groot deel van het beschikbare kooivolume inneemt. De methylering van reeds gemethyleerd fenantreen werd niet onderzocht, maar er wordt verwacht dat een extra elektronenduwende methylgroep op fenantreen geen activerend effect meer zal hebben. Uit de resultaten van Hemelsoet et al. blijkt dat de methylering van methylnaftaleen in H-SSZ-13 en H-SAPO-34 niet substantieel sneller gaat dan die van zuiver naftaleen.^[127] Bovendien zal een mogelijke transitietoestand in het geval van methylfenantreen een grote sterische hinder van het rooster ondervinden. Op basis van deze overwegingen en de k-waarden die hier verkregen werden is het gerechtvaardigd om fenantreenderivaten tot echte passiverende cokesspecies te rekenen. Dit is in overeenstemming met hetgeen experimenteel via ¹³C-label scrambling werd vastgesteld (zie Hoofdstuk 3, sectie 3.5).

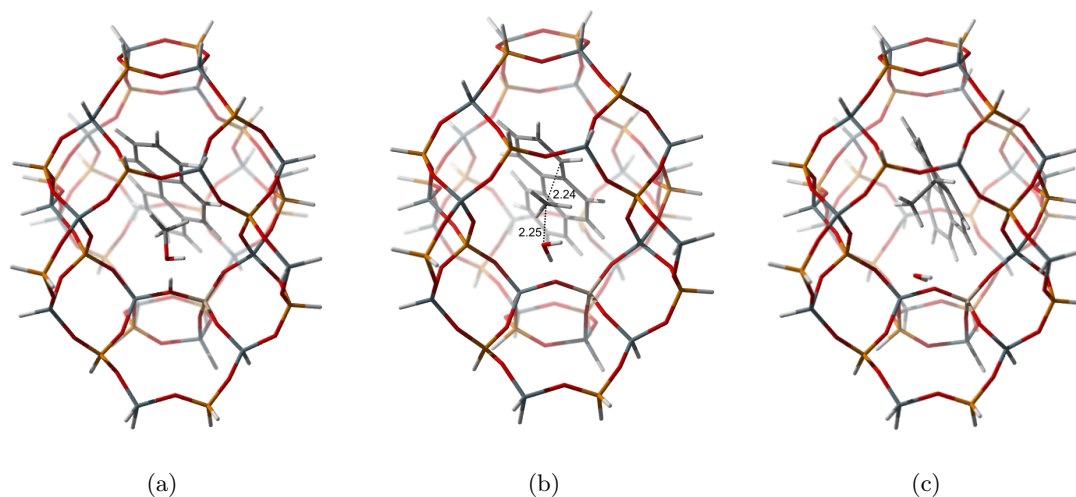
Voor fenantreen is de barrière voor methylering in H-SSZ-13 gemiddeld 22 kJ mol⁻¹ lager dan in H-SAPO-34, zodat ook hier de verwachte invloed van de zuurtegraad merkbaar is. De verhouding van de snelheidscoëfficiënten bij 670K in H-SSZ-13 en H-SAPO-34 is gemiddeld 93. De vervormingsenergieën zijn in H-SSZ-13 en H-SAPO-34 zo goed als identiek (Figuur 6.24).

Tabel 6.12: Voorwaartse barrière (kJ mol⁻¹), reactie-energie (kJ mol⁻¹), activeringsenergie (kJ mol⁻¹), pre-exponentiële factor (s⁻¹) en intrinsieke snelheidscoëfficiënt bij 670K (s⁻¹) voor methylering van fenantreen in H-SSZ-13 en H-SAPO-34 op B3LYP/dgtzvp-D//ONIOM(B3LYP/dgtzvp:MNDO)-niveau

	H-SSZ-13					H-SAPO-34					
	ΔE_0^\ddagger	ΔE_r	E_a	A	k₆₇₀	ΔE_0^\ddagger	ΔE_r	E_a	A	k₆₇₀	k_{SSZ-13}/k_{SAPO-34}
	115,4	56,4	122,3	2,48 10 ¹³	7,24 10 ³	141,6	93,3	148,5	1,65 10 ¹³	4,33 10 ¹	167
	123,9	49,1	128,5	3,98 10 ¹²	3,79 10 ²	141,1	81,1	146,1	5,17 10 ¹²	2,10 10 ¹	18



Figuur 6.24: Berekende vervormingsenergie (B3LYP/dgtzvp) van fenantreen tijdens methyleringsreactie in H-SSZ-13 en H-SAPO-34



Figuur 6.25: Reactanten (a), transitietoestand (b) en producten (c) voor de methylering in H-SAPO-34 van fenantreen op een uiterste ring

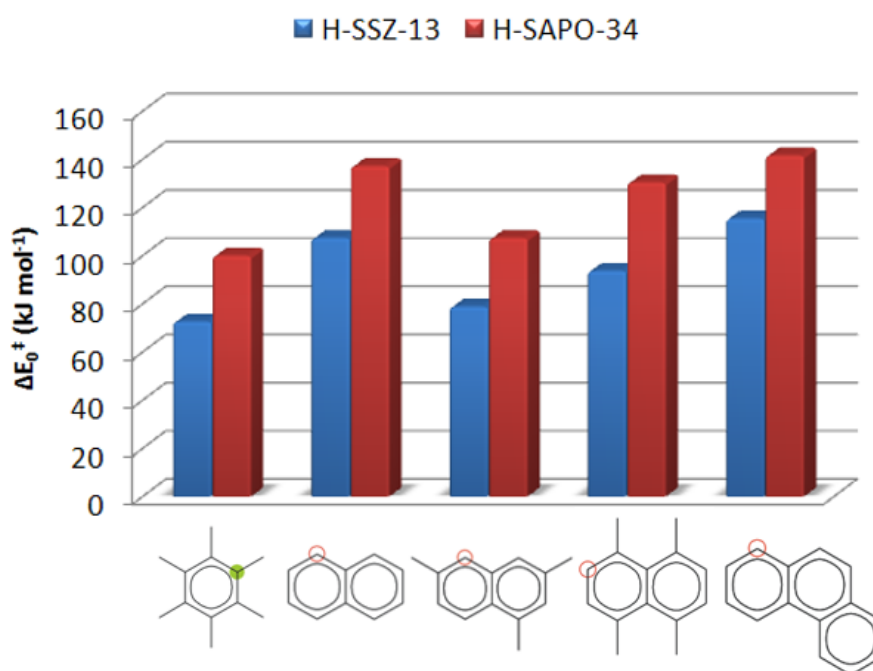
De gasfaseprotonaffiniteit van de gevormde fenantreenderivaten wordt getabelleerd in Tabel A.3 uit Bijlage A. Gezien hun relatief lage PA zullen de kationische producten wellicht deprotoneren.

Bijlage B toont in Tabel B.5 en B.6 de invloed van vdw-correcties op de resultaten voor de methylering van fenantreen. In H-SSZ-13 en H-SAPO-34 worden de voorwaartse reactiebarrières voor de methylering van fenantreen respectievelijk met 10,1 en 9,8 kJ mol⁻¹ verlaagd door het in rekening brengen van vdw-correcties. De verhouding van de intrinsieke reactiesnelheidscoëfficiënt bij 670K met en zonder vdw-correcties is gemiddeld gezien 6 in beide katalysatoren. De invloed van vdw-correcties is ook hier minder groot dan voor de benzeenderivaten.

Besluit

Voor de twee katalysatoren met CHA-topologie blijkt hexamethylbenzeen een zeer actief HP-species te zijn, terwijl grotere aromaten steeds moeilijker gemethyleerd worden. Voor naftaleenderivaten blijken sterische limitaties van de katalysatorpore een grote invloed te hebben op de kinetiek van de bestudeerde methyleringsreactie. Hoewel hun methylering minder snel gaat dan die van gemethyleerde benzeenderivaten kunnen ze nog een rol spelen in olefineproducerende cycli. Fenantreen daarentegen is eerder een inactief cokesspecies. Deze resultaten zijn in overeenstemming met de experimenten van Song et al. zoals besproken in Hoofdstuk 3, sectie 3.5. Ruimtelijke beperkingen induceren een zekere transitietoestand- en productvormselectiviteit die bepaalt welke HP-species het meest reactief zijn in een bepaalde katalysator. Dit werd eerder ook al gesuggereerd door Lesthaeghe et al.^[50]

De barrières voor de bestudeerde methyleringen zijn in H-SSZ-13 gemiddeld 23 kJ mol^{-1} lager dan in H-SAPO-34. Dit is een waarde die vrij goed overeenkomt met de waarde van 29 kJ mol^{-1} die Hemelsoet et al. vonden voor de methylering van naftaleenderivaten.^[127] De bestudeerde methyleringen gaan in H-SSZ-13 gemiddeld 200 keer sneller door dan in H-SAPO-34. Figuur 6.26 vat de belangrijkste resultaten van de voorgaande sectie samen.



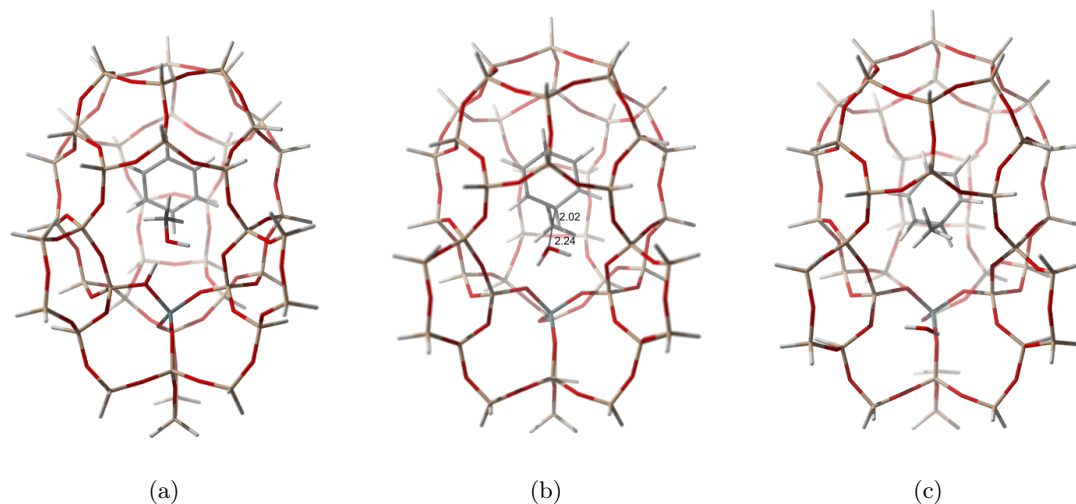
Figuur 6.26: Barrières in kJ mol^{-1} voor de methylering van aromatische HP-species in H-SSZ-13 en H-SAPO-34

6.3.3 H-ZSM-58

Voor de DDR-topologie en voor H-ZSM-58 in het bijzonder, is naar eigen inzicht nog niet bekend welke de voornaamste HP-species zijn die verantwoordelijk zijn voor olefineproductie.

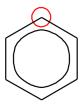
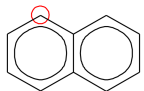
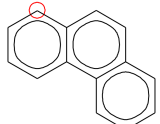
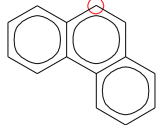
Het doel van dit werk is niet om de activiteit van alle reeds besproken aromatische HP-species in te schatten als functie van de topologie waarin gewerkt wordt, zodat ook geen uitvoerige studie gedaan wordt naar de invloed van het aantal methylsubstituenten op de aromatische HP-species. Door de methylering van benzeen, naftaleen en fenantreen in H-ZSM-58 te onderzoeken moet echter wel duidelijk worden dat naast de zuursterke, ook de topologie een grote invloed heeft op het al dan niet actief karakter van bepaalde HP-species.

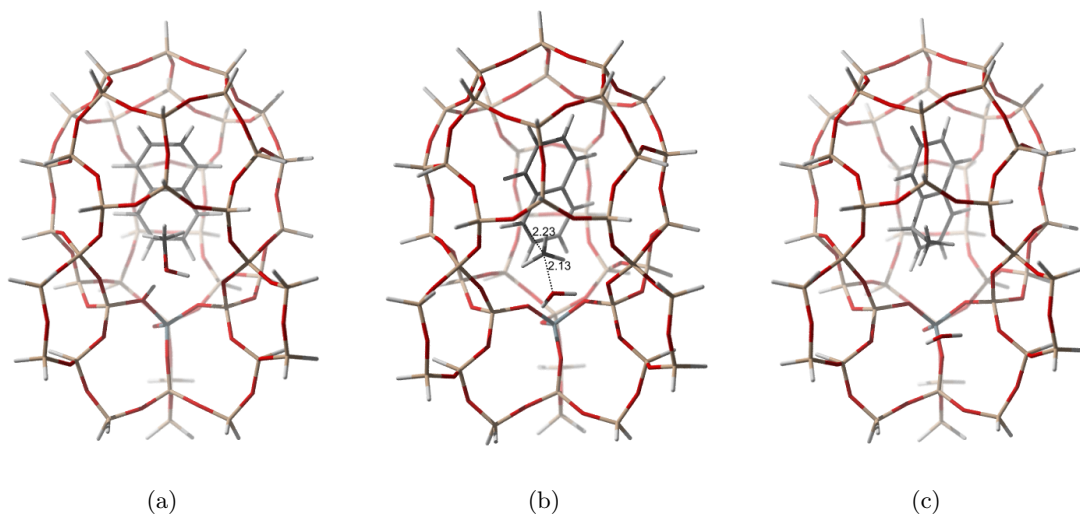
De resultaten voor de methylering van de 3 types aromaten zijn samengevat in Tabel 6.13. De resultaten voor benzeen in H-ZSM-58 liggen in dezelfde lijn als die voor benzeen in H-SSZ-13 (Tabel 6.8). Aangezien benzeen een relatief kleine molecule is, wordt er geen groot effect van de topologie verwacht. Bovendien is de zuursterkte van beide katalysatoren gelijkaardig, waardoor de gelijkaardige resultaten kunnen worden begrepen. Voor de methylering van naftaleen en fenantreen worden steeds hogere barrières gevonden. Vanaf hier spelen sterische limitaties die gepaard gaan met de specifieke topologie van de katalysator een grote rol. Wanneer vergeleken wordt met de resultaten voor de CHA-topologie, blijkt geen van deze aromaten echt actief te zijn voor een methyleringsreactie. Deze resultaten doen vermoeden dat voor de aromatische katalytische MTO-cyclus in H-ZSM-58 enkel kleinere aromatische species in aanmerking komen. Uit de gelijkaardige productdistributie van H-ZSM-58 en H-SAPO-34 volgt dat een HP-mechanisme op basis van aromatische componenten met grote waarschijnlijkheid werkzaam is (zie Hoofdstuk 2, sectie 2.3.2). De geometrieën van de reactanten, transitietoestanden en producten voor de methyleringen van benzeen, naftaleen en fenantreen worden gevisualiseerd in Figuur 6.27, 6.28 en 6.29. Merk op dat voor de methylering van fenantreen de protonpositie tijdens de geometrieoptimalisaties gewijzigd is.



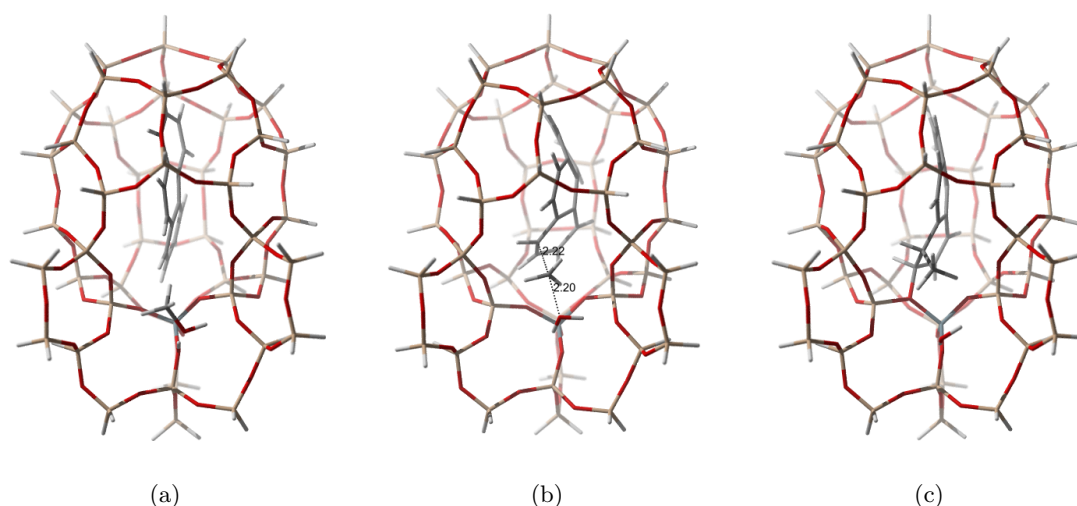
Figuur 6.27: Reactanten (a), transitietoestand (b) en producten (c) voor de methylering van benzeen in H-ZSM-58

Tabel 6.13: Voorwaartse barrière (kJ mol^{-1}), reactie-energie (kJ mol^{-1}), activeringsenergie (kJ mol^{-1}), pre-exponentiële factor (s^{-1}) en intrinsieke snelheidscoëfficiënt bij 670K (s^{-1}) voor methyleringen in H-ZSM-58 op B3LYP/dgtzvp-D//ONIOM(B3LYP/dgtzvp:MNDO)-niveau

	ΔE_0^\ddagger	ΔE_r	E_a	A	k_{670}
	133,4	77,0	139,4	$1,38 \cdot 10^{13}$	$1,87 \cdot 10^2$
	151,1	48,9	158,2	$1,33 \cdot 10^{13}$	$6,22 \cdot 10^0$
	227,1	103,4	232,1	$7,34 \cdot 10^{11}$	$5,95 \cdot 10^{-7}$
	186,8	96,1	193,6	$9,89 \cdot 10^{12}$	$7,95 \cdot 10^{-3}$



Figuur 6.28: Reactanten (a), transitietoestand (b) en producten (c) voor de methylering van naftaleen H-ZSM-58



Figuur 6.29: Reactanten (a), transitietoestand (b) en producten (c) voor de methylering in H-ZSM-58 van fenantreen op een uiterste ring

Bijlage B vat in Tabel B.7 de invloed van vdw-correcties op de resultaten voor de methyleringen van benzeen, naftaleen en fenantreen in H-ZSM-58 samen. Door het in rekening brengen van vdw-correcties worden de barrières voor de methylering van benzeen, naftaleen en fenantreen respectievelijk 12,7, 8,7 en 34,0 kJ mol⁻¹ verlaagd. Merk op dat de invloed bij de methylering van fenantreen zeer groot is. De f_{vdw} -factor zoals gedefinieerd in Tabel B.8 van Bijlage B is 10, 5 en 810 voor benzeen, naftaleen en fenantreen. Ook hier valt op dat vdw-correcties een bijzonder grote invloed hebben op de verkregen resultaten voor de methylering van fenantreen.

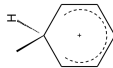
6.4 Deprotonering van de gevormde kationen

De producten van de methyleringsreacties zijn kationen. Behalve na een geminale methylering, kan de aromaticiteit van de zesring waarop gemethyleerd werd steeds hersteld worden door een deprotonering. Bij deze deprotonering kan het zeolietrooster opnieuw geprotoneerd worden, maar evengoed kan een base met voldoende hoge protonaffiniteit het proton abstraheren. Kortom, elke base die een protonaffiniteit heeft die hoger is dan die van het beschouwde HP-species kan er een proton van abstraheren. De elektrostatische stabilisatie van het kation door omringende roosterzuurstoffen zal mede bepalen wat de drijvende kracht is voor deze deprotonering. Zoals blijkt uit Figuur 6.19 en 6.20 neemt de protonaffiniteit van de kationen toe naarmate meer methylgroepen aanwezig zijn en naarmate het aromaat zelf groter is. Een kation afkomstig van een molecule met een hoge protonaffiniteit zal dan ook moeilijker deprotoneren. Een kation dat moeilijk deprotoneert zal een sterke interactie blijven ondergaan met het aluminium - of siliciumdefect van het zeoliet- of zeotypemateriaal, wat een negatief effect heeft op de activiteit.^[50] Uit de literatuur blijkt dat als de protonaffiniteit van een HP-species groter is dan 874 kJ mol⁻¹ volgens Haw^[155] of 820 kJ mol⁻¹ volgens Svelle et al. (in H-Beta),^[131] het HP-species met grote waarschijnlijkheid geprotoneerd voorkomt in de

zeolietkooi. Wanneer de waarde van Haw (874 kJ mol^{-1}) als limietwaarde wordt aangenomen kan besloten worden dat van de benzeenderivaten enkel hexamethylbenzeen bij protonering een persistent carbeniumion kan vormen, wat consistent is met de resultaten van Bjørgen et al.^[156] Onder de beschouwde naftaleenderivaten zal enkel geprotoneerd tetramethylnaftaleen (TMN1) weinig neiging vertonen tot deprotonering. Dit is misschien ook een reden waarom tetramethylnaftaleen niet meer verder gemethyleerd wordt en op die manier een deactiverend effect heeft op de katalysator. Er worden immers nooit naftaleenderivaten met meer dan 4 methylgroepen teruggevonden na MTO-reactie in CHA-katalysatoren (zie Hoofdstuk 2, sectie 2.2.4).

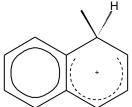
Voor het toluenekation dat gevormd wordt na de methylering van benzeen werd de deprotonering gemodelleerd. Op basis van de experimentele en berekende PA (784 en 758 kJ mol^{-1}) kan immers besloten worden dat dit kation deprotoneert in de katalysatorkooi. De resultaten voor deze reactie in H-SSZ-13 en H-SAPO-34 worden samengevat in Tabel 6.14. Meteen valt op dat in beide gevallen een negatieve voorwaartse barrière verkregen wordt, wat uiteraard fysisch niet zinvol is. Wanneer enkel de elektronische bijdrage op het B3LYP/dgtzvp-niveau in rekening wordt gebracht, worden in H-SSZ-13 en H-SAPO-34 barrières van respectievelijk $6,8$ en $6,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ verkregen. Door het toevoegen van een ZPE-correctie op het ONIOM(B3LYP/dgtzvp:MNDO)-niveau en een B3LYP-D-correctie worden negatieve barrières verkregen. Dit wijst erop dat het potentieel energieoppervlak voor en na de energieverfijning niet mooi evenwijdig is. Aangezien het probleem bij deze deprotoneringsreacties steeds in de voorwaartse barrière ligt, wordt vermoed dat de gedeprotoneerde cluster in combinatie met een kation slecht beschreven wordt. Dit wijst op een tekortkoming van het model en de toegepaste methodologie.

Tabel 6.14: Voorwaartse barrière (kJ mol^{-1}), reactie-energie (kJ mol^{-1}), activeringsenergie (kJ mol^{-1}), pre-exponentiële factor (s^{-1}) en intrinsieke snelheidscoëfficiënt bij 670K (s^{-1}) voor deprotonering van het toluenkation in H-SSZ-13 en H-SAPO-34 op B3LYP/dgtzvp-D//ONIOM(B3LYP/dgtzvp:MND0)-niveau

	H-SSZ-13					H-SAPO-34				
	ΔE_0^\ddagger	ΔE_r	E_a	A	k_{670}	ΔE_0^\ddagger	ΔE_r	E_a	A	k_{670}
	-5,4	-39,4	-3,8	$2,40 \cdot 10^{12}$	$4,72 \cdot 10^{12}$	-36,3	-162,2	-33,7	$6,54 \cdot 10^{11}$	$2,77 \cdot 10^{14}$

Voor de deprotonering van het methylnaftaleenkation, verkregen na de methylering van naftaleen, in H-SAPO-34 worden de resultaten van Hemelsoet et al. in Tabel 6.15 weergegeven.^[127] Hier werd ook op een negatieve activeringsenergie gestoten. De gebruikte methodologie was daar dan ook analoog.

Tabel 6.15: Voorwaartse barrière (kJ mol^{-1}), reactie-energie (kJ mol^{-1}), activeringsenergie (kJ mol^{-1}), pre-exponentiële factor (s^{-1}) en intrinsieke snelheidscoëfficiënt bij 670K (s^{-1}) voor deprotonering van het methylnaftaleenkation in H-SAPO-34 op ONIOM(B3LYP/dgtzvp:HF/dgtzvp)-D//ONIOM(B3LYP/dgtzvp:MNDO)-niveau^[127]

	H-SAPO-34				
	ΔE_0^\ddagger	ΔE_r	E_a	A	k₆₇₀
	6,6	-74,5	-3,7	6,61 10^{12}	1,29 10^{13}

Hoe dan ook kan gesteld worden dat de deprotonering van het toluenkation en methylnaftaleenkation met herstel van de aromaticiteit, bijzonder snel doorgaat. Dit is in overeenstemming met de resultaten van McCann et al. in H-ZSM-5.^[129] Gemethyleerde HP-species die een hoge protonaffiniteit vertonen kunnen persistente carbeniumionen vormen in de katalysatorkooi en als intermediair optreden in olefineproducerende of deactiverende katalytische cycli.

6.5 Besluit

In dit Hoofdstuk werd de methylering van verschillende aromatische HP-species bestudeerd uitgaande van een geconcentreerd mechanisme. In eerste instantie wordt methanol geadsorbeerd in de katalysatorkooi. Het potentieel energieoppervlak dat bij dit systeem hoort, bestaat uit vele lokale minima, waardoor verschillende geometrieën van het geadsorbeerd complex en adsorptie-energieën kunnen gevonden worden. Wanneer voor de CHA-katalysatoren de meest waarschijnlijke protonpositie wordt beschouwd, bedraagt de methanoladsorptie-energie in H-SSZ-13 en H-SAPO-34 respectievelijk -114,52 en -93,55 kJ mol^{-1} . Dit is in vrij goede overeenstemming met resultaten uit eerdere experimentele en theoretische studies. Voorafgaand aan de eigenlijke methylering coadsorbeert het aromatisch HP-species coadsorbeert in de katalysatorkooi. Het zijn hoofdzakelijk dispersie-interacties die voor een stabiliserend effect van de katalysatorkooi op dit gecoadsorbeerd complex zorgen.

Gasfaseberekeningen in combinatie met een PCM-model tonen het effect van de grootte van een aroma op de methyleringssnelheid. Grotere aromaten worden gemakkelijker gemethyleerd en geven ook aanleiding tot stabielere producten. Bovendien is de methylering van

fenantreen op de middelste ring lager geactiveerd dan die op een uiterste ring, wat in overeenstemming is met de regel van Clar.

Wanneer de methyleringsreacties in katalysatorkooien worden beschouwd, spelen naast de grootte van het aromaat ook het aantal methylsubstituenten en sterische limitaties van de kooi een grote rol. Vergelijking van de methylering van verschillende benzeenderivaten in H-SSZ-13 en H-SAPO-34 toont een duidelijk activerend effect van methylgroepen op de benzeenring. Zowel de reactiebarrière als reactie-energie vertonen een dalende trend bij een toenemend aantal CH₃-groepen. Hexamethylbenzeen wordt in beide katalysatoren zeer snel gemethyleerd. De methylering van naftaleen in de CHA-katalysatoren gaat sneller dan die van benzeen, maar eens er methylgroepen aanwezig zijn op de naftaleenstructuur, beginnen sterische limitaties een rol te spelen. Transitietoestandvormselectiviteit bepaalt de methyleringssnelheid van de gemethyleerde naftaleenspecies. De dalende trend van de barrière en reactie-energie met toenemend aantal methylgroepen zoals waargenomen voor de benzeenderivaten zet zich hier niet door. Ook productvormselectiviteit begint een rol te spelen bij hoger gemethyleerde polycyclische aromaten. triMN en TMN zijn nog vrij actief voor methylering, maar laten de vorming van een zijketen voor olefineproductie via het sidechainmechanisme niet meer toe. Het paringmechanisme kan mogelijks wel nog doorgaan zoals experimenteel gesuggereerd wordt. Naftaleenderivaten worden nog als actieve cokes bestempeld en vervullen hiermee dus een duale rol. Op basis van de resultaten van de methylering van fenantreen kan besloten worden dat fenantreenderivaten inactieve cokes zijn. De methylering van fenantreen gaat in beide katalysatoren immers $2 \cdot 10^3$ keer trager dan die van hexamethylbenzeen. De barrières voor de bestudeerde methyleringen zijn in H-SSZ-13 gemiddeld 23 kJ mol^{-1} lager dan in H-SAPO-34, wat een rechtstreeks gevolg is van het zuurder karakter van deze eerste katalysator. In H-ZSM-58 blijkt de methylering van polycyclische aromaten bijzonder moeilijk te zijn. Er wordt verwacht dat in deze katalysator enkel kleine aromatische HP-species in aanmerking komen voor de aromatische katalytische MTO-cyclus.

De neiging tot deprotonering van de gevormde producten kan voorspeld worden aan de hand van de gasfaseprotonaffiniteit van de HP-species en de eigenschappen van het zeolietrooster. Het effectief modelleren van deze reacties blijkt problematisch te zijn met het gebruikte model. Niettemin kan toch besloten worden dat deze deprotoneringsreacties met herstel van de aromaticiteit bijzonder snel gaan. HP-species met een hoge protonaffiniteit deprotoneren echter niet en reageren verder in actieve of deactiverende katalytische cycli.

Hoofdstuk 7

Vorming van bicyclische HP-species

7.1 Inleiding

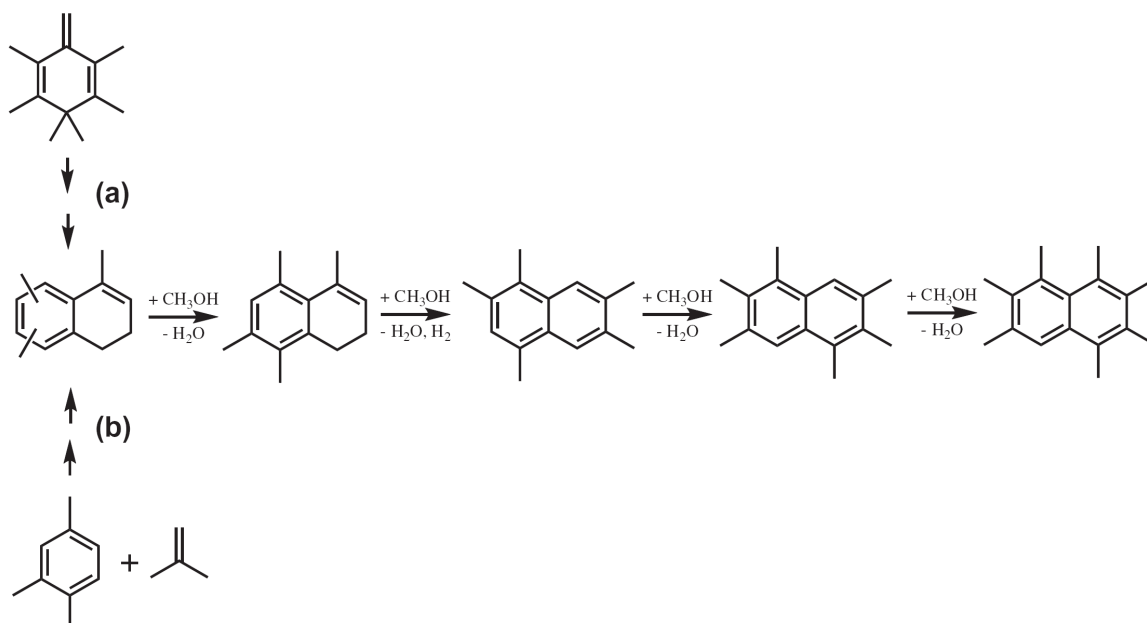
In het MTO-proces zijn de initieel gevormde HP-species alkeen- en benzeenderivaten.^[31] Uit experimentele waarnemingen blijkt dat in H-SAPO-34 na een zekere TOS polyaromatische structuren zoals naftaleen- en fenantreenderivaten gevormd worden. In Hoofdstuk 6 werd de activiteit voor methylering van deze species in H-SSZ-13, H-SAPO-34 en H-ZSM-58 onderzocht, waarbij een afname van de activiteit werd vastgesteld naarmate de species groter worden.

Een belangrijke vraag is echter hoe benzeenderivaten groeien tot polyaromatische structuren. Het antwoord hierop is meteen ook het antwoord op de vraag welke reactiemechanismes leiden tot katalysatordeactivering. Er wordt namelijk vaak gesteld dat de vorming van naftaleenderivaten de eerste stap is naar cokesvorming, en dus naar deactivering van de H-SAPO-34 katalysator.

Experimenteel wordt de vorming van grotere polyaromaten waargenomen. Met IR-spectroscopie wordt een typische cokesband waargenomen rond 1600 cm^{-1} .^[76] Ook met UV/Vis-spectroscopie wordt de groei van een cokesband rond 500-600 nm geobserveerd.^[157] Zoals vermeld in Hoofdstuk 3, sectie 3.3 geven experimentele technieken evenwel geen of weinig informatie over een mogelijk reactiepad.

In de literatuur werden tot nog toe enkele suggesties gedaan omtrent de typische reacties die in het deactiveringsmechanisme betrokken zijn. Bjørgen et al. onderzochten de deactivering van H-Beta door er hexamethylbenzeen in te laten reageren. Ze observeerden een snelle deactivering, waarbij de kleinste bicyclische structuur die gevormd werd dihydrotrimethylnaftaleen bleek te zijn, een molecule die na enkele moleculaire herschikkingen en waterstoftransfers uit het heptamethylbenzeniumkation verkregen kan worden.^[158] In recenter werk voegde dezelfde onderzoeksgroep hieraan toe dat de koppeling van alkylgroepen op benzeenringen ook tot bicyclische structuren kan leiden zoals eerder voorgesteld door Sassi et al. (zie Figuur 7.1).^[128,159] Bjørgen et al. toonden d.m.v. van experimenten met ^{13}C -labels aan dat route

(a) uit Figuur 7.1 met grote waarschijnlijkheid niet optreedt. Guisnet suggereerde in zijn algemeen werk over cokesvorming eveneens dat naftaleen kan gevormd worden vanuit benzeen door additie van een olefine, een denkpiste die recent ook door Schulz werd gevolgd.^[69,160] Ook Haw stelde dat bicyclische cokesprecursoren gevormd kunnen worden door de reactie van buteen met methylbenzenen, gevolgd door waterstofafplitsing en ringsluiting.^[17]



Figuur 7.1: De twee door Bjørgen et al. voorgestelde reactiepaden voor de vorming an naftaleende-derivaten in H-Beta onder MTO-condities^[128]

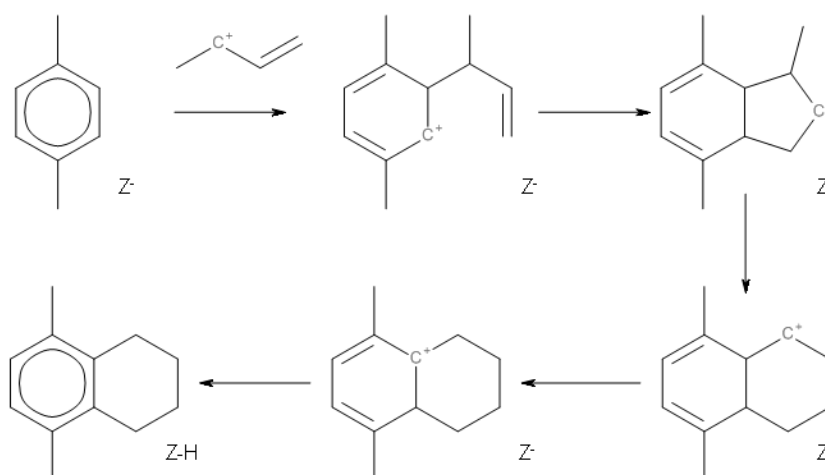
Er zijn voldoende aanwijzingen in de literatuur om aan te nemen dat carbeniumionen als intermediären optreden tijdens MTO-reacties, en tijdens cokesvorming in het bijzonder. Er wordt algemeen aangenomen dat moleculen met een gasfaseprotonaffiniteit (PA) van minstens 874 kJ mol^{-1} persistente carbeniumionen vormen in een zeoliet.^[155] FT-IR is een ideale methode om (de)protoneringen te bestuderen aangezien het protoneren van een aromatische structuur de symmetrie ervan verlaagt en hiermee stille vibrationele modes activeert. Aan de hand van FT-IR en UV-vis spectroscopie van HMB in het H-Beta zeoliet konden Bjørgen et al. aantonen dat de PA hiervoor niet de enige bepalende factor is. Bij het beschouwen van protoneringen moet niet enkel naar de protonaffiniteit van de base gekeken worden, maar moet ook de sterkte van de protondonor (i.e. het zeoliet) ingecalculeerd worden. Op basis van de berekende PA van HMB (860 kJ mol^{-1} , zie Figuur 6.19 in Hoofdstuk 6 en Tabel A.1 in Bijlage A) wordt net niet verwacht dat het een persistent carbeniumion vormt in een zeoliet. IR- en UV/Vis-spectra bevestigen dat HMB weldegelijk als kation voorkomt in het zeoliet H-Beta.^[156] Bjørgen et al. concludeerden dat de zuursterkte, de poriëngeometrie en de grootte van de base ook een belangrijke rol spelen.^[156] Daarnaast komen sommige geprotoneerde olefines ook voor als carbeniumionen in zeolietkooien, zoals het tertiair butylkation. Etheen en propaan vormen alkoxides (i.e. er wordt een chemische binding tussen een koolstof en een

roosterzuurstof gevormd), terwijl t-butyl⁺ zonder additie aan het rooster kan bestaan.^[161,162] Palumbo et al. konden aan de hand van transmissie IR-spectroscopie ook de aanwezigheid van carbeniumionen in ZSM-5 tijdens MTH-reacties aantonen.^[157] Boronat en Corma concludeerden in hun werk dat zowel carbenium - als carboniumionen reactie-intermediëren zijn in zeolietgekatalyseerde processen op voorwaarde dat de positieve lading van het kation geen gemakkelijke toegang heeft tot roosterzuurstoffen.^[163] Recent werd het optreden van carbokationen in H-ZSM-5 onder MTO-condities aangetoond door Stavitski et al.^[164]

7.2 Reactiepad voor de vorming van bicyclische cokesprecursoren

Uit de literatuur blijkt dat er nog geen rigoureuus onderzoek werd uitgevoerd naar een mogelijk reactiepad voor de vorming van geperifuseerde bicyclische componenten in MTO-katalysatoren. In dit thesiswerk wordt een dergelijk reactiepad voorgesteld op basis van suggesties uit de literatuur en experimentele aanwijzingen. Er zal onderzocht worden welke bijdrage het kan leveren tot de vorming van deactiverende species in H-SAPO-34 aan de hand van DFT-berekeningen. Naar eigen inzicht is dit de eerste modellering van een reactiepad waarbij een benzeenderivaat omgezet wordt tot een bicyclische structuur in een CHA-katalysator.

Het voorgestelde reactiepad wordt beknopt weergegeven in Figuur 7.2. Er wordt verder gewerkt met het idee dat Bjørgen opperde in referentie^[128] en dat weergegeven wordt in route (b) van Figuur 7.1.



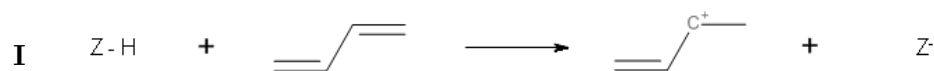
Figuur 7.2: Het voorgestelde reactiepad voor de vorming van bicyclische cokesprecursoren

Het benzeenderivaat dat gealkyleerd wordt is p-xyleen. Merk op dat de keuze van het aantal methylgroepen en de positie ervan arbitrair zijn. Het is niet de bedoeling de invloed van deze keuze te bepalen. Naar analogie met wat door Bjørgen et al. werd voorgesteld (zie

Figuur 7.1) wordt geopteerd om een C₄-component het benzeenderivaat te laten alkyleren. Het C₄-kation dat aan de benzeenring addeert is het butadienylkation, dat kan verkregen worden uit butadieen. Uiteraard komen hier meerdere olefines in aanmerking. Zoals Hereijgers stelde dragen ook niet aromatische moleculen (bvb. olefines) bij tot de deactivering van de katalysator.^[37] Aangezien C₄-componenten reeds groter kunnen zijn dan wat door de 8MR van de CHA-topologie kan diffunderen, wordt het waarschijnlijk geacht dat C₄-species reageren met aanwezige polymethylbenzenen. Na de alkylering volgt een cyclisatie met vorming van een indeenachtige structuur waarna via een ringexpansie de tweede zesring wordt gevormd. De laatste stap in de vorming van een naftaleenderivaat is de aromatisering. In wat volgt worden de verschillende sleutelreacties voorgesteld en wordt nagegaan of ze een pad vormen naar een bicyclische cokesprecursor.

Initiatie

Zoals reeds aangegeven wordt verondersteld dat de groei van een benzeenderivaat het gevolg is van de additie van een C₄-alkylgroep op de ring. De protonering van butadieen levert het butadienylkation op (Figuur 7.3). In Figuur 7.3 staat Z-H zoals steeds voor het geprotoneerde zeoliet, terwijl Z⁻ het gedeprotoneerde zeoliet symboliseert.



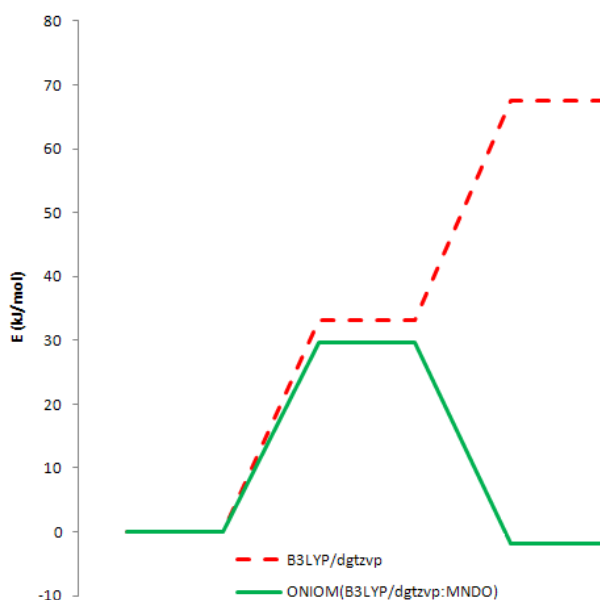
Figuur 7.3: Initiatiereactie voor de vorming van het butadienylkation

Tabel 7.1 geeft de resultaten voor de beschouwde initiatiereactie weer. De reactiebarrière voor deze protoneringsreactie met vorming van een allylisch carbeniumion is relatief laag. Er werd een negatieve terugwaartse barrière gevonden. Het product van deze reactie ligt na een energieverfijning op B3LYP/dgtzvp-niveau 34 kJ mol⁻¹ hoger in energie dan de transitietoestand. De energieën verkregen met het niveau van de geometrieoptimalisatie resulteren echter wel in een zinvol energieprofiel zoals zichtbaar in Figuur 7.4. Uit deze Figuur kan besloten worden dat de potentiële energieoppervlakken voor en na de energieverfijning niet meer parallel zijn, iets wat in principe wel wordt verondersteld. Het optreden van dit artefact wijst op het feit dat het gebruikte model faalt in de beschrijving van de ionen in de productfase. Merk op dat een gelijkaardig probleem reeds opdook in Hoofdstuk 6, sectie 6.4. Figuur 7.5 visualiseert uiteindelijk het reactant, transitietoestand en product van de initiatiereactie, waarbij de lengte van de brekende en vormende koolstof-waterstofbinding in Å wordt getoond. Verder valt ook op dat aan de productzijde geen alkoxide teruggevonden wordt, hoewel op basis van de protonaffiniteit van butadieen (783,4 kJ mol⁻¹^[153]) niet verwacht wordt dat het een persistent carbeniumion vormt in de kooi van H-SAPO-34. Een toestand waarin het koolwaterstof aan een roosterzuurstof wordt gebonden zal een lagere energie hebben en dus stabielere zijn. Op het ONIOM(B3LYP/dgtzvp:MNDO)-niveau vormt de geprotoneerde vorm van butadieen een

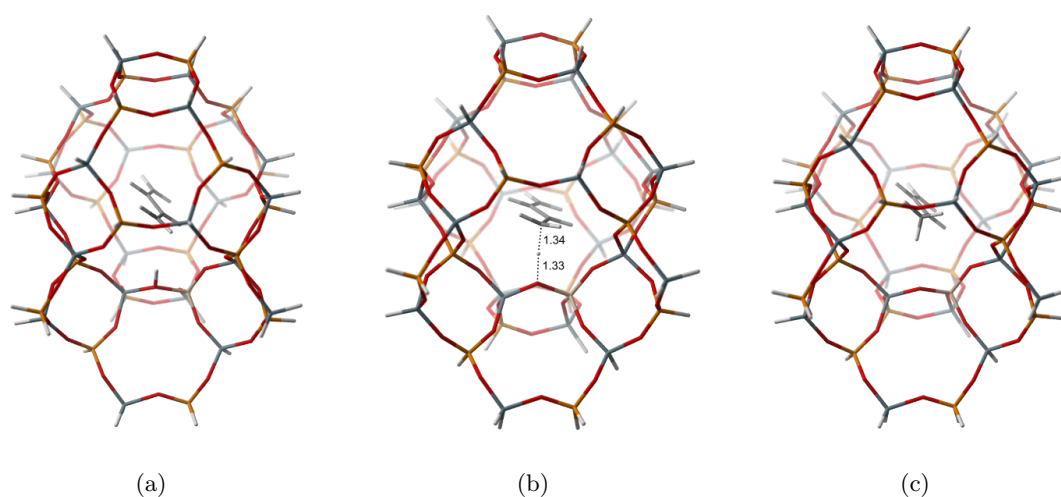
lokaal minimum in een zeer ondiepe potentiaalput, dat op B3LYP/dgtzvp-niveau klaarblijkelijk geen minimum meer is. Om deze reden worden geen reactie-energie gerapporteerd in Tabel 7.1. Deze waarde bedraagt op het optimalisatieniveau $-1,8 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Tabel 7.1: Voorwaartse barrière (kJ mol^{-1}), activeringsenergie (kJ mol^{-1}), pre-exponentiële factor (s^{-1}) en intrinsieke snelheidscoëfficiënt bij 670K (s^{-1}) voor de initiatiereactie in H-SAPO-34 op B3LYP/dgtzvp-D//ONIOM(B3LYP/dgtzvp:MNDO)-niveau

	ΔE_0^\ddagger	E_a	A	k_{670}
I	33,2	32,9	$2,79 \cdot 10^{11}$	$7,64 \cdot 10^8$



Figuur 7.4: Energieprofiel (reactant, transitietoestand en product) van de protonering van butadieen na geometrieoptimalisatie (groene volle lijn) en energieverfijning (rode streepjeslijn)

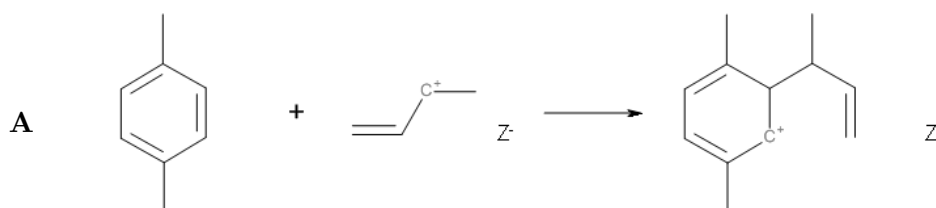


Figuur 7.5: Reactanten (a), transitietoestand (b) en producten (c) voor de protonering van butadieen

Ondanks de problemen bij het modelleren van deze reactie, kan toch besloten worden dat de vorming van het butadienylkation vlot doorgaat.

Alkylering

Tijdens de alkylering addeert het butadienylkation aan p-xyleen zoals weergegeven in Figuur 7.6. Hierdoor wordt een vertakte zijketen gevormd op de aromatische ring.



Figuur 7.6: Alkylering van p-xyleen door het butadienylkation

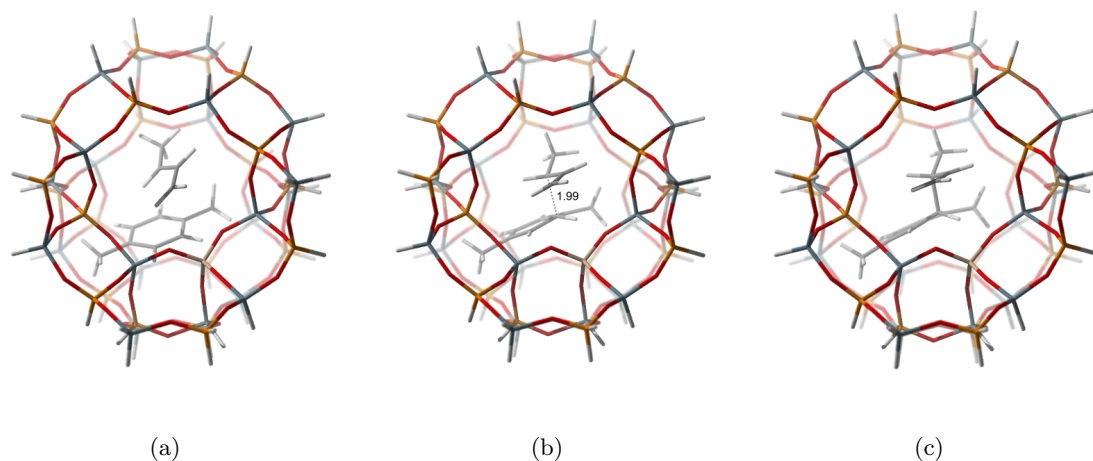
In deze reactie is er geen directe interactie met de actieve site van de katalysator, zodat enkel het effect van de omringende CHA-kooi een invloed heeft op deze reactie. Hierdoor zijn er veel vrijheidsgraden voor de geometrieën van reactant, transitietoestand en product. Het reactantencomplex dat tijdens de quasi-IRC berekening vanuit de transitietoestand werd verkregen kon niet volledig geoptimaliseerd worden. Er blijft een negatieve frequentie aanwezig, overeenkomstig met niet nader te bepalen vibraties van de ONIOM HL-regio. Aan de hand van deze structuur kan er dus enkel een ruwe schatting gemaakt worden van de reactiebarrière

en reactie-energie (zie Tabel 7.2). Omwille van het feit dat deze structuur geen minimum voorstelt worden geen kinetische data berekend. Wat opvalt is dat de reactie-energie hoger is dan de barrière, wat in principe niet zinvol is (zie verder). Op basis van de geschatte reactiebarrière kan wel gesteld worden dat de alkylering vermoedelijk snel doorgaat.

Tabel 7.2: Geschatte voorwaartse barrière (kJ mol^{-1}) en reactie-energie (kJ mol^{-1}) voor de alkylering van p-xyleen door het butadienylkation in H-SAPO-34 B3LYP/dgtzvp-D//ONIOM(B3LYP/dgtzvp:MNDO)-niveau

	ΔE_0^\ddagger	ΔE_r
A	33,8	39,4

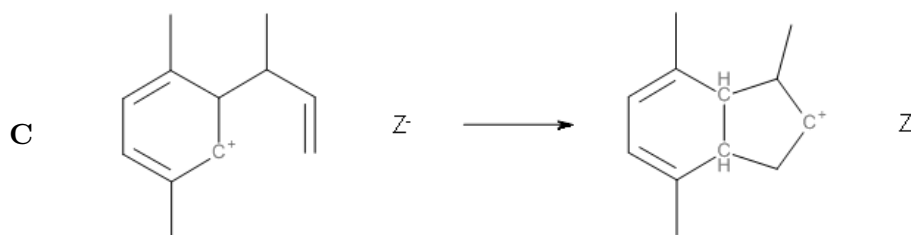
Figuur 7.7 visualiseert het reactantencomplex, transitietoestand en het product van deze alkyleringsreactie. Uit deze figuur blijkt dat de transitietoestand en het gevonden product zeer sterk op elkaar lijken. Men spreekt dan van een ‘late’ transitietoestand. In termen van energie liggen deze twee niveau’s ook dicht bij elkaar zodat na energieverfijning zelfs een licht negatieve terugwaartse barrière wordt gevonden. Op het niveau van de geometrieoptimalisatie is deze waarde $2,4 \text{ kJ mol}^{-1}$. Ook hier blijkt het potentieel energieoppervlak te gevoelig om na energieverfijning op B3LYP/dgtzvp-niveau nog een zinvol energieprofiel op te leveren. Merk ook op dat in tegenstelling tot de reacties die hiervoor werden beschreven, er hier geen ladingsverandering op de katalysatorcokooi optreedt tijdens de reactie.



Figuur 7.7: Reactanten (a), transitietoestand (b) en producten (c) voor de alkyleringsreactie

Cyclisatie

Door de aanwezigheid van π -elektronen op de zijketen en een positieve lading op de zesring wordt verwacht dat er een drijvende kracht is voor een ringsluiting, met vorming van een vijfring (zie Figuur 7.8). De molecule die hier gevormd wordt is een kation afgeleid van een indeenachtige structuur (1,4,7-trimethyl-2,3,3a,7a-tetrahydro-1H-indeen). Dit soort species wordt soms teruggevonden in GC-analyses^[37,63] in de periode waarin benzeenspecies groeien tot bicyclische cokesprecursoren (zie Figuur 3.11 in Hoofdstuk 3).

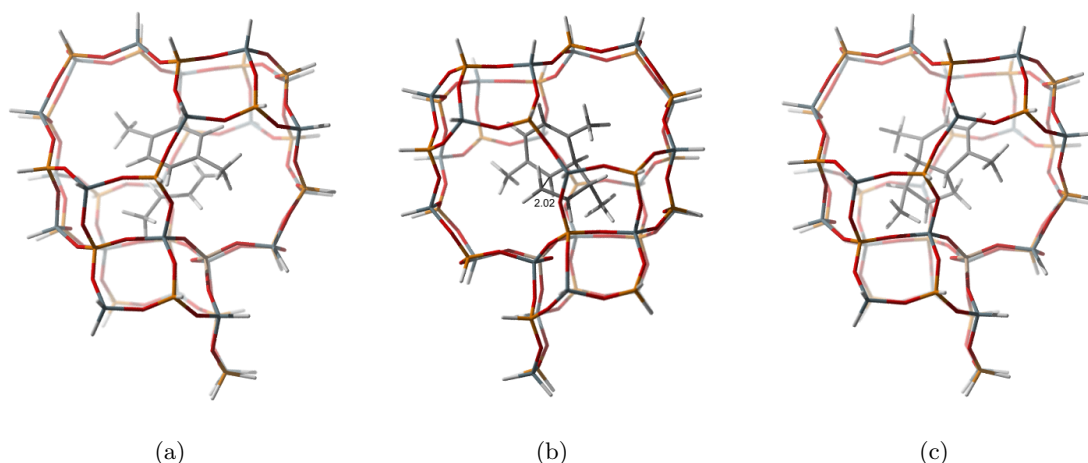


Figuur 7.8: Cyclisatie met vorming van een vijfring

Opnieuw zijn er veel vrijheidsgraden voor de oriëntatie van de reagerende moleculen in de katalysatorokooi gezien er geen directe interactie is met het actief centrum van het zeotype-materiaal. De resultaten worden samengevat in Tabel 7.3. De corresponderende structuren van reactant, transitietoestand en product worden getoond in Figuur 7.9. Tabel 7.3 vermeldt ook resultaten verkregen in H-SSZ-13. Hieruit blijkt dat de chemische samenstelling van het CHA-rooster slechts een beperkte invloed heeft op de kinetiek van deze cyclisatiereactie, wat gezien het feit dat er geen rechtstreekse interactie is met de Brønsted actieve site verwacht kon worden.

Tabel 7.3: Voorwaartse barrière (kJ mol^{-1}), reactie-energie (kJ mol^{-1}), activeringsenergie (kJ mol^{-1}), pre-exponentiële factor (s^{-1}) en intrinsieke snelheidscoëfficiënt bij 670K (s^{-1}) voor de eerste cyclisatie van het gealkyleerde p-xyleen in H-SAPO-34 op B3LYP/dgtzvp-D//ONIOM(B3LYP/dgtzvp:MND0)-niveau

	H-SSZ-13					H-SAPO-34				
	ΔE_0^\ddagger	ΔE_r	E_a	A	k_{670}	ΔE_0^\ddagger	ΔE_r	E_a	A	k_{670}
C	129,1	107,2	122,6	$2,15 \cdot 10^{10}$	5,98	127,4	94,5	120,6	$2,19 \cdot 10^{10}$	8,78

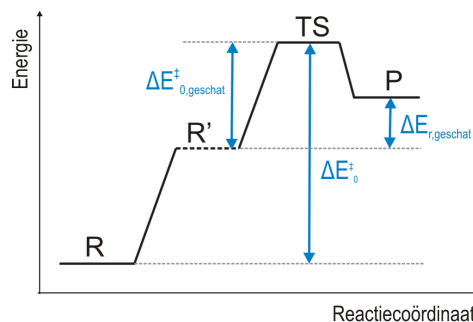


Figuur 7.9: Reactanten (a), transitietoestand (b) en producten (c) voor de eerste cyclisatiereactie

Het minimum dat voor de reactanten gevonden wordt (R) is niet het gezochte (R') wat resulteert in een vrij hoge activeringsenergie (Figuur 7.10). In de optimalisatie naar de reactantzijde dissocieert de C₄-zijketen immers van de zesring. Wanneer het product van de alkylering beschouwd wordt als het reactant van de cyclisatiereactie, kan een schatting van de barrière en reactie-energie voor de 'werkelijke' cyclisatie gemaakt worden:

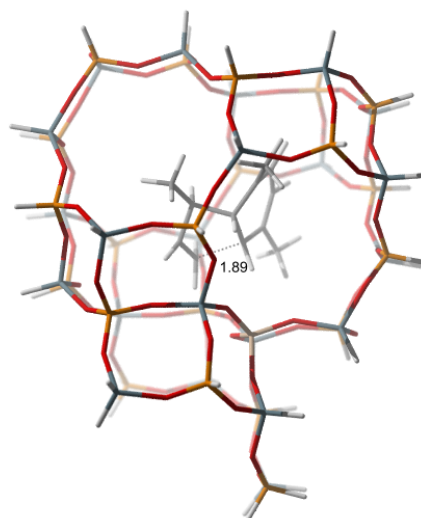
$$\Delta E_{0, \text{geschat}}^{\ddagger} \approx 55,7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta E_{r, \text{geschat}} \approx 33,8 \text{ kJ mol}^{-1}$$



Figuur 7.10: Energieprofiel van de gemodelleerde cyclisatiereactie: R is het gevonden minimum voor het reactant, R' het gezochte minimum

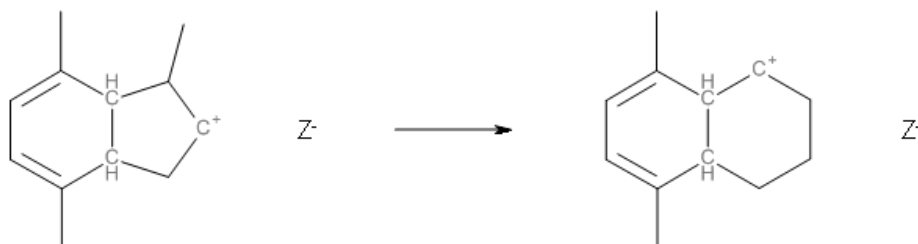
Voor deze reactie werd ook een tweede transitietoestand gevonden (Figuur 7.11) waarvan het corresponderende reactant niet dealkyleert. Deze transitietoestand kon niet volledig geoptimaliseerd worden. Het voornaamste verschil met de eerder gevonden transitietoestand is de oriëntatie van de C₄-zijketen ten opzichte van de zesring.



Figuur 7.11: Alternatieve transitietoestand voor de cyclisatiereactie

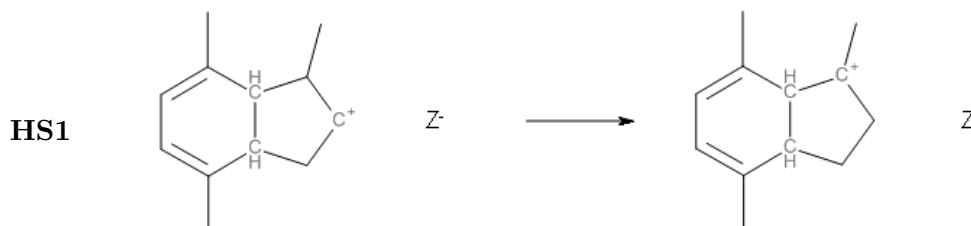
Ringexpansie

Joshi et al. suggereerden twee mogelijke routes voor een ringexpansie van een vijf- naar een zesring.^[165,166] In de eerste route wordt uitgegaan van een secundair carbeniumion zoals verkregen na de cyclisatiereactie (Figuur 7.12), in de tweede vindt eerst een hydrideshift plaats met de vorming van een stabielere tertiair carbeniumion (Figuur 7.13) waarna de ringexpansie plaatsvindt (Figuur 7.14). De resultaten voor de vorming van het tertiair carbeniumion zijn weergegeven in Tabel 7.4. De hydrideshift gaat zoals verwacht bijzonder vlot door, er is slechts een kleine barrière en een grote drijvende kracht (de reactie is vrij exotherm). De overeenkomstige transitietoestand wordt getoond in Figuur 7.15.

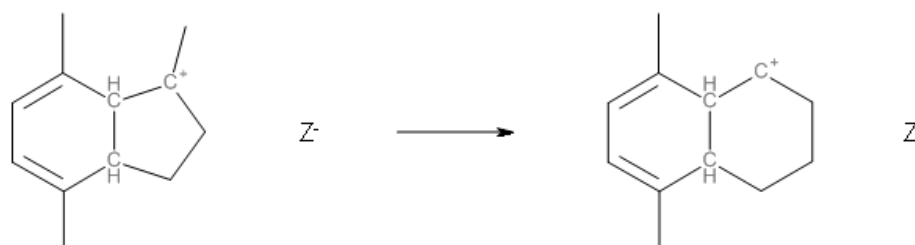


Figuur 7.12: Ringexpansie met omzetting van een vijfring naar een zesring via een secundair carbeniumion

Joshi et al. vonden echter op basis van DFT-berekeningen dat de expansie vertrekkende van een secundair carbeniumion energetisch voordeliger is.^[165] De eerste stap bestaat er dan ook in om een primair carbeniumion te maken (Figuur 7.16), waarna de eigenlijke expansie plaatsvindt. De omzetting van een secundair carbeniumion naar een primair is lager geactiveerd



Figuur 7.13: Hydrideshift met vorming van een tertiair carbeniumion

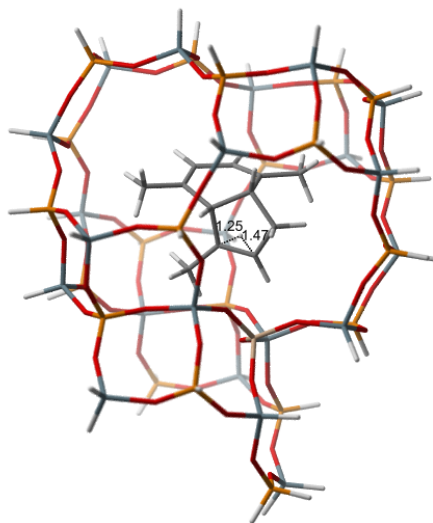


Figuur 7.14: Ringexpansie met omzetting van een vijfring naar een zesring via een tertiair carbeniumion

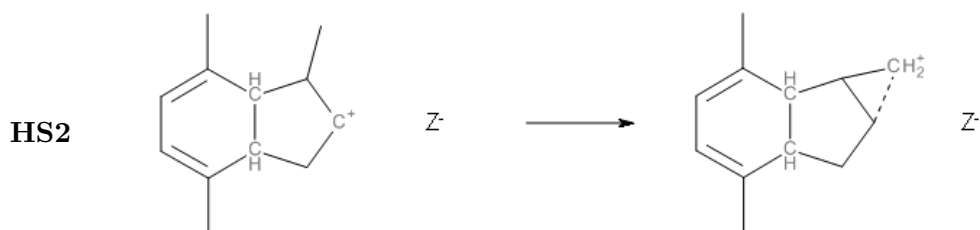
Tabel 7.4: Voorwaartse barrière (kJ mol^{-1}), reactie-energie (kJ mol^{-1}), activeringsenergie (kJ mol^{-1}), pre-exponentiële factor (s^{-1}) en intrinsieke snelheidscoëfficiënt bij 670K (s^{-1}) voor de hydrideshift van een secundair naar een tertiair carbeniumion in H-SAPO-34 op B3LYP/dgtzvp-D//ONIOM(B3LYP/dgtzvp:MNDO)-niveau

	ΔE_0^\ddagger	ΔE_r	E_a	A	k₆₇₀
HS1	11,7	-40,5	14,8	1,00 10 ¹⁴	7,02 10 ¹²

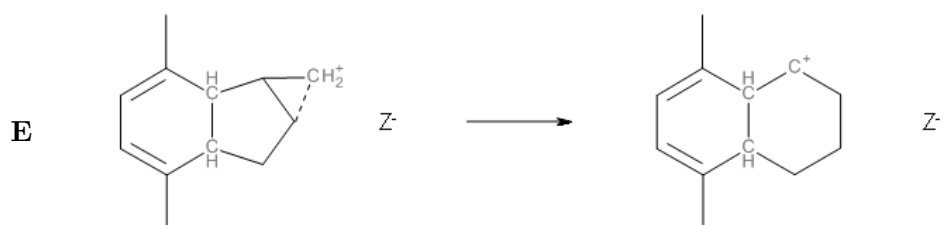
dan die van een tertiair naar een primair. Het primaire carbeniumion ondergaat vervolgens de uiteindelijke ringexpansie zoals weergegeven in Figuur 7.17. De berekende thermodynamische en kinetische grootheden voor reactie HS2 worden samengevat in Tabel 7.5. Deze reactie heeft duidelijk een hogere barrière dan HS1. Ook de gevormde producten zijn minder stabiel, zoals kan afgeleid worden uit de reactie-energie. Figuur 7.18 toont vervolgens de overeenkomstige geometrieën van reactant, transitietoestand en product. In het product is de koolstof-koolstofbinding van de vijfring reeds sterk verlengd en de positieve lading wordt als het ware verdeeld over 3 koolstofatomen. Hierdoor heeft dit carbeniumion in zekere zin ook een secundair karakter. Merk op dat in eerder modelleringswerk geen primaire carbeniumionen als minima werden teruggevonden.



Figuur 7.15: Transitietoestand voor reactie HS1



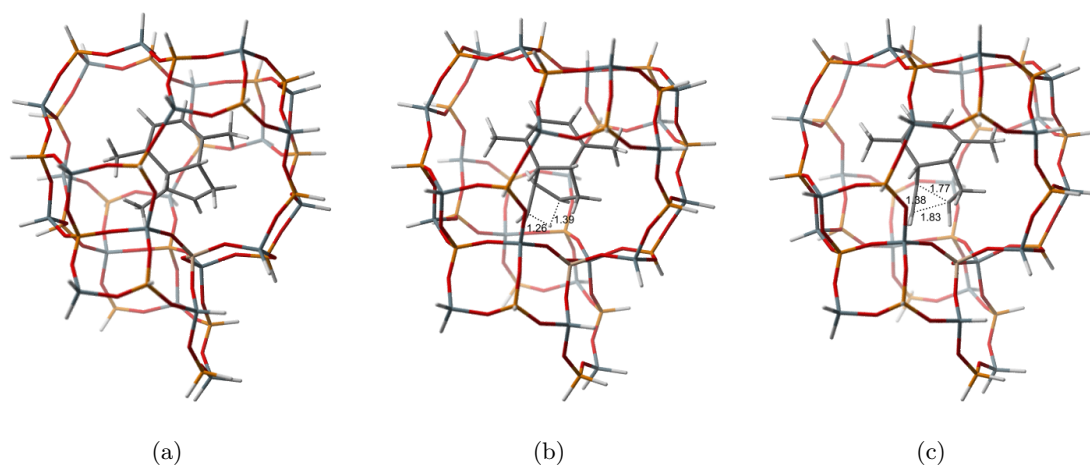
Figuur 7.16: Hydrideshift met vorming van een primair carbeniumion



Figuur 7.17: Ringexpansie vanuit een primair carbeniumion

Tabel 7.5: Voorwaartse barrière (kJ mol^{-1}), reactie-energie (kJ mol^{-1}), activeringsenergie (kJ mol^{-1}), pre-exponentiële factor (s^{-1}) en intrinsieke snelheidscoëfficiënt bij 670K (s^{-1}) voor de hydrideshift van een secundair naar een primair carbeniumion in H-SAPO-34 op B3LYP/dgtzvp-D//ONIOM(B3LYP/dgtzvp:MNDO)-niveau

	ΔE_0^\ddagger	ΔE_r	E_a	A	k₆₇₀
HS2	41,8	35,7	40,5	$1,06 \cdot 10^{12}$	$7,37 \cdot 10^8$



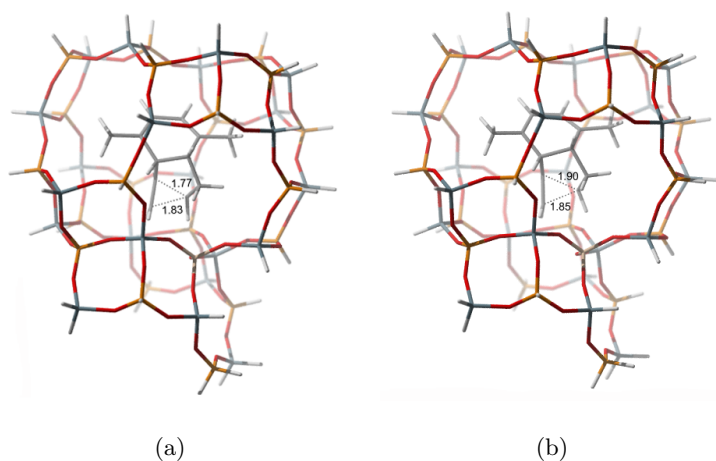
Figuur 7.18: Reactant (a), transitietoestand (b) en product (c) van reactie HS2

De uiteindelijke ringexpansie zoals voorgesteld door Joshi et al. kon niet probleemloos gemodelleerd worden. Op basis van een niet-geoptimaliseerde transitietoestand (Figuur 7.19) werd een schatting gemaakt van de reactiebarrière op B3LYP/dgtzvp-D//ONIOM(B3LYP/dgtzvp:MNDO)-niveau. Deze bedraagt slechts $28,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ wat laag is vergeleken met de waarde van $89,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ zoals gerapporteerd door Joshi et al. voor een gelijkaardige reactie.^[166] Figuur 7.19 toont de geometrie van het reactant en de niet-geoptimaliseerde transitietoestand. Merk op dat deze qua kritische afstanden niet sterk verschillen, wat minder het geval is in de structuren van Joshi et al.^[165]

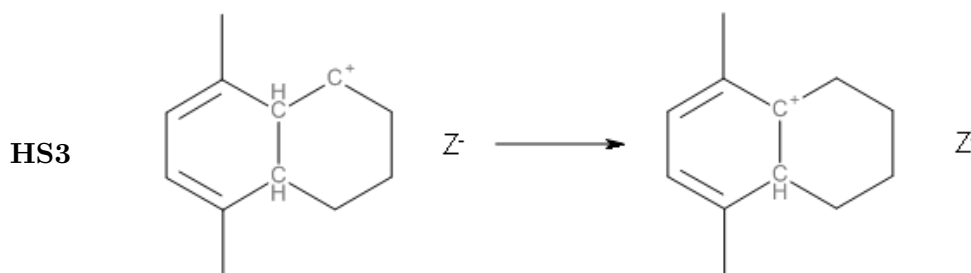
Aromatisering

Om de aromaticiteit van de eerste, oorspronkelijk aanwezige zesring te herstellen zijn opeenvolgende hydrideshifts en deprotoneringen nodig waarvan de eerste weergegeven worden in Figuur 7.20 en 7.21. Voor de hydrideshift HS3 worden de resultaten en structuur van de TS getoond in Tabel 7.6 en Figuur 7.22. De reactie heeft een barrière van $42,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ en is thermodynamisch vrij gunstig met een reactie-energie van $-18,3 \text{ kJ mol}^{-1}$). De reactie gaat zoals verwacht snel door gezien de grootteorde van de snelheidscoëfficiënt.

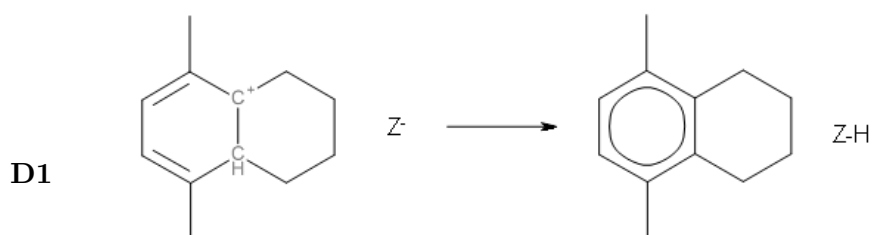
Er is doelbewust voor gekozen om de deprotoneringsreactie D1 niet meer te modelleren om-



Figuur 7.19: Reactant (a) en transitietoestand (b) van de ringexpansie



Figuur 7.20: Hydrideshift als eerste stap van de aromatisering

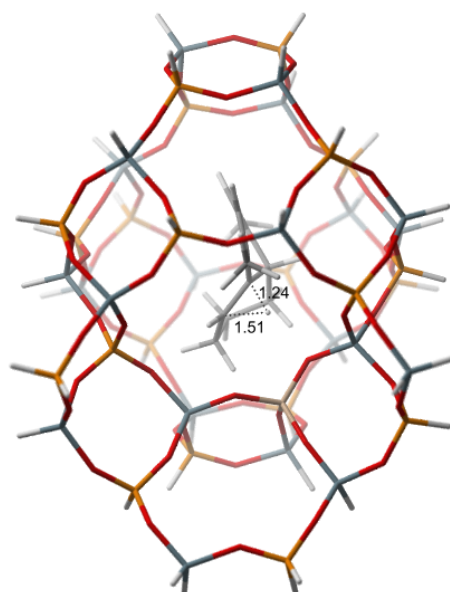


Figuur 7.21: Eerste deprotonering tijdens de aromatisering

wille van de gekende problemen met de beschrijving van deprotoneringsreacties (zie Hoofdstuk 6, sectie 6.4). Ook de volgende hydrideshifts en deprotoneringen om de aromatisering te vervolledigen worden verder niet gemodelleerd. Hierbij moet opgemerkt worden dat verdere hydrideshifts naar aanwezige carbeniumionen (geprotoneerde olefinen bijvoorbeeld) mogelijk zijn met vorming van een alkaan, terwijl verdere deprotoneringen van de bicyclische structuur

Tabel 7.6: Voorwaartse barrière (kJ mol⁻¹), reactie-energie (kJ mol⁻¹), activeringsenergie (kJ mol⁻¹), pre-exponentiële factor (s⁻¹) en intrinsieke snelheidscoëfficiënt bij 670K (s⁻¹) voor de eerste hydrideshift tijdens de aromatisering in H-SAPO-34 op B3LYP/dgtzvp-D//ONIOM(B3LYP/dgtzvp:MNDO)-niveau

	ΔE_0^\ddagger	ΔE_r	E_a	A	k₆₇₀
HS3	42,7	-18,3	45,9	8,58 10 ¹²	2,26 10 ⁹



Figuur 7.22: Transitietoestand van reactie HS3

deze carbeniumionen kunnen produceren. Hoe dan ook kan verwacht worden dat deze reacties snel doorgaan gezien de resultaten van eerder gemodelleerde hydrideshifts en deprotoneringen. Tot slot kan nog vermeld worden dat dehydrogeneringsreacties ook kunnen optreden op metaalozuiverheden die aanwezig zijn in de katalysator.^[105]

7.3 Besluit

In dit hoofdstuk werd getracht een reactiepad te modelleren die de vorming van dimethylnaftaleen verklaart uitgaande van para-xyleen en een C₄-species. Het vormen van een butadienylkation door de protonering van butadieen gaat zeer snel. Nadien alkyleert dit kation para-xyleen, een reactie waarvoor maar een kleine barrière moet overwonnen worden. Het verkregen product vertoont vervolgens een vrij grote drijvende kracht voor een snelle cyclisatie tot een indeenachtige structuur. Via een opeenvolgende hydrideshift en ringexpansie wordt de tweede zesring verkregen. Een finale aromatisering levert het gewenste dimethylnaftaleen op.

Geen enkele reactiestap kon volledig gemodelleerd worden. Er konden echter voor de meeste stappen wel schattingen verkregen worden van de barrières en/of reactie-energieën. Er werden geen stappen gevonden waarvoor hoge energiebarrières moeten overwonnen worden. Wat wel opvalt is dat de cruciaalste stappen zoals de alkylering en cyclisatie endotherm zijn. Er mist dus enigzins een grote drijvende kracht om al deze reacties te doorlopen. Om een sluitende conclusie te kunnen trekken over het belang van dit reactiepad tijdens katalysatordeactivering in het MTO-proces is een grondigere studie van de beschouwde reacties nodig. Niettemin kunnen deze resultaten een aanzet vormen voor toekomstig onderzoek. Tot slot kan nog opgemerkt worden dat een mechanisme met kationische intermediären slechts één van de mogelijke denkpijlers is. Er kan bijvoorbeeld ook rekening gehouden worden met zuurstofhoudende intermediären of radicalen. Hoewel zulke intermediären tot nu toe zelden of nooit experimenteel werden gedetecteerd, kan verder onderzoek hiernaar toch nuttig zijn.

Hoofdstuk 8

Conclusies en toekomstperspectieven

In het kader van de huidige olie- en energieproblematiek en de grote vraag naar basischemicaliën zoals etheen en propeen, is het MTO-proces bijzonder aantrekkelijk. Methanol is immers een grondstof die zowel op basis van aardgas, steenkool als biomassa kan verkregen worden. Conversie van methanol naar lichte olefines vindt typisch plaats in zure zeolieten en zeotypekatalysatoren.

Het achterhalen van de exacte mechanismes die op moleculaire schaal werkzaam zijn tijdens de methanolconversie, is bijzonder uitdagend wegens de complexiteit van het MTO-proces. Vandaag de dag wordt het hydrocarbon pool mechanisme algemeen aanvaard. Op basis van zowel experimentele als theoretische aanwijzingen werden reeds verschillende katalytische cycli voorgesteld om de olefinevorming te verklaren. De paring- en sidechaincycli zijn gebaseerd op aromatische HP-species, met name gemethyleerde benzeenderivaten. De activiteit en selectiviteit naar etheen en propeen van de verschillende polymethylbenzenen hangt af van de graad van methylering. Recenter werd ook een alkeencyclus gesuggereerd, waarin de gevormde olefines een autokatalytisch effect hebben en dus zelf dienst doen als HP-species. Welke cyclus voornamelijk verantwoordelijk is voor de vorming van etheen en propeen, hangt af van onder meer de zeoliettopologie. In H-ZSM-5 zijn allebei de routes actief. In H-SAPO-34 is wellicht enkel de aromatische route actief maar werd nog geen etheen eliminerende cyclus gevonden.

Zoals bij elk zeolietgekatalyseerd proces treedt ook in het MTO-proces deactivering door cokesvorming op. Deactivering van H-SAPO-34 gebeurt voornamelijk door inwendige cokesvorming. Polycyclische aromatische koolwaterstoffen worden gevormd in de ruime kooien en deze kunnen niet diffunderen door de nauwe 8MR-vensters, zodat uiteindelijk de toegang tot de actieve sites geblokkeerd geraakt. De grootte van de kooien bepaalt de grootte van de cokesmoleculen. Cokesvormingssnelheden worden significant beïnvloed door o.a. de zuursterkte en topologie van de katalysator. In H-SAPO-34 worden na enige TOS polymethylbenzenen en -naftalenen, al dan niet gemethyleerd fenantreen en zuiver pyreen in de katalysatorkooien teruggevonden.

Sommige cokesprecursoren zijn niet volledig inert, maar spelen nog een rol tijdens de MTO-reacties. Om een beter inzicht te verkrijgen in het onderscheid tussen actieve HP-species en inactieve cokes, werd in een eerste luik van deze thesis de activiteit van verschillende aromatische species voor methylering in H-SSZ-13, H-SAPO-34 en H-ZSM-58 onderzocht aan de hand van moleculaire modellering. Het zijn immers deze methyleringsreacties waarmee de katalytische cycli in het MTO-proces geïnitieerd worden. Vandaar dat dit type reactie algemeen beschouwd wordt als een sleutelstap in het MTO-proces. Het onderzoeken van methyleringsreacties blijkt zeer nuttig te zijn om de activiteit van HP-species in een bepaalde katalysator in te schatten. Op basis van de methyleringssnelheid kan immers bepaald worden of een species actief of eerder passiverend is.

In eerste instantie werden de bestudeerde katalysatoren gekarakteriseerd, waarbij de bepaling van de zuursterkte werd benadrukt. De zuursterkte van de drie katalysatoren werd gekarakteriseerd op basis van drie verschillende grootheden: de deprotoneringsenergie, de OH-stretchfrequentie-shift bij adsorptie van CO aan de Brønsted zure site en de intrinsieke zuursterkte. De deprotoneringsenergie is het eenvoudigst te berekenen. De OH-stretchfrequentie-shift heeft als voordeel dat het theoretische resultaat met experimentele IR-spectra kan vergeleken worden. Het concept van intrinsieke zuursterkte is relatief nieuw, zodat van deze grootte nog niet bekend is hoe betrouwbaar het de zuursterkte van een materiaal in beeld brengt. Op basis van alle indicatoren werd besloten dat de zeolieten H-ZSM-58 en H-SSZ-13 beide zuurder zijn dan het silicoaluminofosfaat H-SAPO-34.

Vervolgens werd de methylering van verschillende aromatische HP-species in drie katalysatoren bestudeerd, uitgaande van een geconcerteerd mechanisme. Hierbij wordt in eerste instantie methanol geadsorbeerd in de katalysator-kooi. Het potentieel energieoppervlak bevat vele lokale minima, waardoor verschillende geometrieën van het geadsorbeerd complex kunnen gevonden worden. Wanneer voor de CHA-katalysatoren de meest waarschijnlijke protonpositie wordt beschouwd, bedraagt de adsorptie-energie voor methanol in H-SSZ-13 en H-SAPO-34 respectievelijk -115 en -94 kJ mol⁻¹. Dit is in vrij goede overeenstemming met resultaten uit eerdere experimentele en theoretische studies. Voorafgaand aan de eigenlijke methylering coadsorbeert het aromatisch HP-species dat zal gemethyleerd worden in de katalysator-kooi. Dit gecoadsorbeerd complex wordt hoofdzakelijk gestabiliseerd door dispersie-interacties.

Om het effect van de grootte van een aromaat op de methyleringssnelheid in te schatten werden gasfaseberekeningen in combinatie met een PCM-model uitgevoerd. Grotere polycyclische aromaten worden gemakkelijker gemethyleerd waarbij ook stabielere producten worden gevormd. Bovendien is bij fenantreen de barrière voor methylering op de middelste ring lager dan die voor methylering op een uiterste ring, wat in overeenstemming is met de regel van Clar.

Studie van de methylering van benzeenderivaten in H-SSZ-13 en H-SAPO-34 toont het verwachte activerende effect van de aanwezigheid van methylgroepen op de benzeenring. Zowel de reactiebarrière als de reactie-energie vertonen een dalende trend bij een toenemend aantal CH₃-groepen. Hexamethylbenzeen wordt in beide katalysatoren zeer snel gemethyleerd.

In de CHA-katalysatoren gaat de methylering van naftaleen sneller dan die van benzeen, maar van zodra er methylgroepen aanwezig zijn op de naftaleenstructuur, beginnen sterische limitaties een rol te spelen. De dalende trend van barrière en reactie-energie met toenemend aantal methylgroepen zoals waargenomen voor de benzeenderivaten, zet zich hier niet door. Tri- en tetramethylnaftaleen zijn nog vrij actief voor methylering, maar laten de vorming van een zijketen noodzakelijk voor olefineproductie via het sidechainmechanisme niet meer toe. Het paringmechanisme kan mogelijk wel nog doorgaan zoals experimenteel gesuggereerd wordt. Naftaleenderivaten zijn dus cokesprecursoren, maar het is niet uitgesloten dat ze nog bijdragen tot olefineproductie. Voor fenantreenderivaten kan besloten worden dat ze tot de inactieve cokes behoren, aangezien de methylering van fenantreen in beide katalysatoren 2000 keer trager verloopt dan die van hexamethylbenzeen. Ruimtelijke beperkingen induceren een zekere vorm van transitietoestand - en productvormselectiviteit die bepaalt hoe snel een HP-species nog kan gemethyleerd worden in een bepaalde katalysator. De barrières voor de bestudeerde methyleringen zijn in H-SSZ-13 gemiddeld 23 kJ mol^{-1} lager dan in H-SAPO-34, wat rechtstreeks aan het verschil in zuursterkte kan toegeschreven worden.

De methylering van benzeen, naftaleen en fenantreen werd eveneens bestudeerd in H-ZSM-58. Deze katalysator heeft een DDR-topologie, die vooral qua vorm en volume van de kooien verschilt van de CHA-topologie. Door sterische limitaties blijkt de methylering van polycyclische aromaten bijzonder moeilijk te zijn. Er wordt daarom verwacht dat in H-ZSM-58 enkel kleinere aromaten, zoals polymethylbenzenen, als HP-species kunnen optreden in een katalytische MTO-cyclus.

De neiging tot deprotonering van de gevormde producten kan voorspeld worden aan de hand van hun gasfaseprotonaffiniteit en de eigenschappen van het zeolietrooster. Het effectief modelleren van deze reacties blijkt problematisch te zijn met het gebruikte model. Verder onderzoek is nodig naar een geschikt model waarmee deze reacties wel op een accurate manier kunnen gesimuleerd worden. Op basis van eerdere resultaten kan echter wel verondersteld worden dat de deprotoneringsreacties met herstel van de aromaticiteit bijzonder snel gaan. Hierbij moet opgemerkt worden dat enkel species met een te lage protonaffiniteit zullen deprotoneren en eventueel verder gemethyleerd worden. Gemethyleerde HP-species die persistente kationen vormen in de katalysatorkooi kunnen deelnemen aan actieve of deactiverende katalytische cycli.

In een tweede luik van deze thesis werd getracht een reactiepad te construeren voor de vorming van een bicyclische cokesprecursor (dimethylnaftaleen) uit actieve HP-species. Hiervoor werden experimentele aanwijzingen gecombineerd met eerder bestudeerde reacties uit de literatuur. De voorgestelde route gaat uit van p-xyleen en butadien. Door de protonering van butadien wordt een butadienylkation gevormd, waarmee vervolgens p-xyleen wordt gealkyleerd. Het hierbij verkregen product vertoont een vrij grote drijvende kracht voor cyclisatie tot een indeenachtige structuur. Via een hydrideshift en daaropvolgende ringexpansie wordt de tweede zesring verkregen. Na aromatisering ontstaat ten slotte het gewenste dimethylnaftaleen. Bij de modellering van de verschillende reactiestappen doken uiteenlopende computationele problemen op, waardoor voor de meeste enkel schattingen konden verkregen

worden van de barrières en/of reactie-energieën. Bij geen enkele reactiestap moet een zeer hoge energiebarrières overwonnen worden, maar anderzijds ontbreekt meestal ook een duidelijke drijvende kracht. De berekende data zijn ontoereikend om een sluitende conclusie te kunnen trekken over het werkzame mechanisme voor de vorming van bicyclische cokesprecursoren in H-SAPO-34 tijdens het MTO-proces. Deze resultaten vormen eerder een aanzet voor verder onderzoek, waarbij het voorgestelde reactiepad in een ruimer kader moet gezien worden. Vergelijking met competitieve reactiepaden, waarin naast carbeniumionen bijvoorbeeld ook radicalaire of zuurstofhoudende intermediairen en rol spelen, is hiervoor noodzakelijk. Experimentele aanwijzingen zijn in dit soort onderzoek onontbeerlijk.

Tot slot worden de belangrijkste conclusies hieronder samengevat:

- Door de berekening van verschillende grootheden was het mogelijk het zuurder karakter van H-SSZ-13 en H-ZSM-58 ten opzichte van H-SAPO-34 aan te tonen. De hogere zuursterkte reflecteert zich ook in een grotere methanoladsorptie-energie. Bovendien zijn hierdoor de barrières voor methylering in H-SSZ-13 gemiddeld 23 kJ mol^{-1} lager dan in H-SAPO-34.
- Hooggemethyleerde benzeenderivaten zijn zeer actief in H-SSZ-13 en H-SAPO-34. Naf-taleenspecies zijn minder actief en vervullen een duale rol: olefineproductie blijft mogelijk maar deze species zijn tevens belangrijke cokesprecursoren, terwijl fenantreen daarentegen als inactief cokesspecies kan aanzien worden. In H-ZSM-58 zijn mogelijk enkel polymethylbenzenen actief als HP-species.
- Het voorgestelde reactiepad voor de vorming van bicyclische cokesprecursoren uit actieve HP-species kon niet helemaal gemodelleerd worden. Voor de individuele reactiestappen worden geen hoge barrières teruggevonden, anderzijds is er voor geen enkele reactie een grote drijvende kracht. De berekende data laten echter niet toe een definitieve uitspraak te doen over het werkzame mechanisme voor de vorming van polycyclische cokesprecursoren in H-SAPO-34 tijdens MTO-reactie.

Het gebruik van een ONIOM-schema, toegepast op grote eindige clusters, maakt het mogelijk om elementaire reacties op individuele actieve sites in detail te bestuderen met een aanvaardbare computationele kost. Deze hybride methode heeft echter ook nadelen: berekende karakteristieken van zure sites (zoals zuursterkte) blijken afhankelijk van de cluster grootte en de keuze van de HL-regio. De invloed van de omringende katalysatorstructuur op de reactie wordt slechts op een laag theoretisch niveau in rekening gebracht om de rekentijd te beperken. Hierdoor worden uiteraard artefacten in de berekeningen gebracht. In de gebruikte clusters werd telkens verondersteld dat er 1 actieve site is per kooi. Dit strookt niet noodzakelijk met de werkelijkheid. De clusteraanpak zou eventueel wel toelaten om het effect van meerdere actieve sites per kooi te onderzoeken.

Periodieke berekeningen zijn computationeel zwaar, maar zouden zeker nuttig zijn bij het berekenen van eigenschappen die de zuursterkte karakteriseren of voor het in rekening brengen

van effecten zoals ‘pore breathing’. Het opstellen van een werkend model en gepaste methodologie vormt hierbij een grote uitdaging. Zo is bijvoorbeeld voor de studie van reacties, het vinden van transitietoestanden nog steeds problematisch met periodieke codes.

Verder onderzoek kan erop gericht zijn de activiteit van verschillende HP-species in uiteenlopende katalysatortopologieën te achterhalen. Dit is een eerste stap in het verder ophelderen van de mogelijke olefineproducerende katalytische cycli. Tot op heden bleek nog geen enkele cyclus in staat om etheenproductie te verklaren. In de toekomst kan MTO-onderzoek zich richten op het ontdekken van de werkzame olefineproducerende katalytische cycli en het bepalen van de invloedsfactoren op de productselectiviteit. Samen met een verdere studie naar het mechanisme achter katalysatordeactivering, kan dit het ontwerp van nieuwe katalysatoren mogelijk maken. Het ultieme doel is het ontwikkelen van een katalysator waarmee het gewenste productenspectrum wordt verkregen en waarin cokesvorming zo veel mogelijk wordt onderdrukt. Verder speelt de aanwezigheid van water in het proces een grote rol. Om de invloed van water te modelleren moet de complexiteit van het model opgevoerd worden.


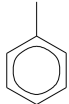

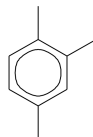
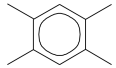
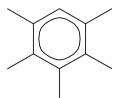
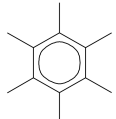
Tot nu toe werden in het MTO-onderzoek voornamelijk berekeningen gedaan ter bepaling van de zuursterkte en chemische kinetiek van reacties. Om een realistischer en completer beeld te krijgen van het MTO-proces is het noodzakelijk dat ook andere eigenschappen zoals spectroscopische data op een betrouwbare manier berekend kunnen worden. In de toekomst kan een intensere samenwerking tussen theoretische en experimentele onderzoeksgroepen nieuwe invalshoeken opleveren voor verder MTO-onderzoek. Het MTO-proces heeft nog lang niet al zijn geheimen prijsgegeven en verder onderzoek biedt een grote waaier aan uitdagingen.

Bijlage A

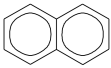
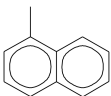
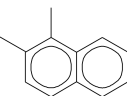
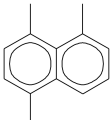
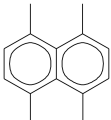
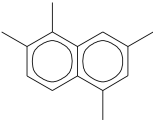
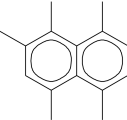
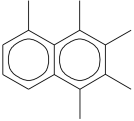
Protonaffiniteit van aromatische species

In deze bijlage worden alle berekende gasfaseprotonaffiniteiten getabelleerd.

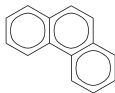
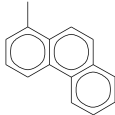
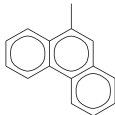
Tabel A.1: Protonaffiniteit (kJ mol^{-1}) van benzeenderivaten in de gasfase op B3LYP/dgtzvp-niveau

	PA (kJ mol^{-1})
	762,5
	757,6
	796,0
	813,2
	838,0
	860,0
	879,9

Tabel A.2: Protonaffiniteit (kJ mol^{-1}) van naftaleenderivaten in de gasfase op B3LYP/dgtzvp-niveau

	PA (kJ mol^{-1})
	820,8
	813,9
	827,6
	868,6
	886,7
	xxx
	xxx
	xxx

Tabel A.3: Protonaffiniteit (kJ mol^{-1}) van fenantreenderivaten in de gasfase op B3LYP/dgtzvp-niveau


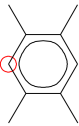

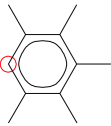

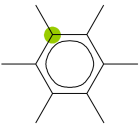
	PA (kJ mol^{-1})
	836,1
	829,8
	827,9

Bijlage B


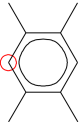

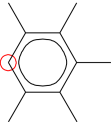
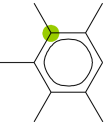

Invloed van Van der Waalscorrecties

In deze bijlage worden de resultaten uit Hoofdstuk 6 met en zonder Van der Waalscorrecties getabelleerd.

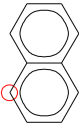
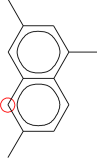
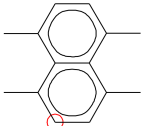
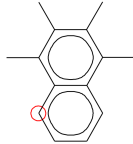
Tabel B.1: Voorwaartse barrière (kJ mol⁻¹), reactie-energie (kJ mol⁻¹), activeringsenergie (kJ mol⁻¹), pre-exponentiële factor (s⁻¹) en intrinsieke snelheidscoëfficiënt bij 670K (s⁻¹) voor methylering van benzeenderivaten in H-SSZ-13 met en zonder vdw-correcties

	Met vdw					Zonder vdw				
	ΔE_0^\ddagger	ΔE_r	E_a	A	k₆₇₀	ΔE_0^\ddagger	ΔE_r	E_a	A	k₆₇₀
	138,2	63,3	143,7	8,22 10 ¹²	5,19 10 ¹	155,9	40,9	161,3	8,22 10 ¹²	2,17 10 ⁰
	96,2	55,9	100,3	1,61 10 ¹²	2,43 10 ⁴	111,4	54,8	115,5	1,61 10 ¹²	1,58 10 ³
	87,1	55,6	92,2	3,29 10 ¹²	2,14 10 ⁵	103,2	45,8	108,3	3,29 10 ¹²	1,18 10 ⁴
	89,9	41,0	94,8	5,96 10 ¹²	2,43 10 ⁵	103,0	34,9	107,9	5,96 10 ¹²	2,29 10 ⁴
	80,4	26,7	85,0	1,94 10 ¹²	4,56 10 ⁵	98,5	22,4	103,1	1,94 10 ¹²	1,79 10 ⁴
	72,6	15,6	78,3	1,48 10 ¹³	1,16 10 ⁷	89,7	7,8	95,4	1,48 10 ¹³	5,43 10 ⁵

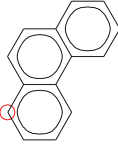
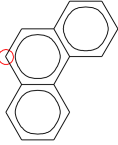
Tabel B.2: Voorwaartse barrière (kJ mol⁻¹), reactie-energie (kJ mol⁻¹), activeringsenergie (kJ mol⁻¹), pre-exponentiële factor (s⁻¹) en intrinsieke snelheidscoëfficiënt bij 670K (s⁻¹) voor methylering van benzeenderivaten in H-SAPO-34 met en zonder vdw-correcties

	Met vdw					Zonder vdw				
	ΔE_0^\ddagger	ΔE_r	E_a	A	k_{670}	ΔE_0^\ddagger	ΔE_r	E_a	A	k_{670}
	147,9	129,5	151,1	3,30 10 ¹¹	5,47 10 ⁻¹	170,6	104,1	173,9	3,30 10 ¹¹	9,15 10 ⁻³
	125,5	96,2	129,0	1,80 10 ¹²	1,57 10 ²	140,0	94,2	143,6	1,80 10 ¹²	1,15 10 ¹
	91,7	73,0	94,5	4,68 10 ¹¹	2,01 10 ⁴	111,2	67,2	114,0	4,68 10 ¹¹	6,06 10 ²
	114,6	77,1	119,4	6,39 10 ¹²	3,15 10 ³	127,5	71,7	132,3	6,39 10 ¹²	3,11 10 ²
	99,4	35,3	104,2	4,19 10 ¹²	3,16 10 ⁴	113,3	23,9	118,1	4,19 10 ¹²	2,61 10 ³
	100,0	56,5	105,5	6,89 10 ¹²	4,12 10 ⁴	113,3	48,4	118,7	6,89 10 ¹²	3,81 10 ³

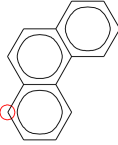
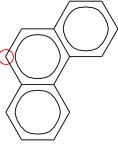
Tabel B.3: Voorwaartse barrière (kJ mol⁻¹), reactie-energie (kJ mol⁻¹), activeringsenergie (kJ mol⁻¹), pre-exponentiële factor (s⁻¹) en intrinsieke snelheidscoëfficiënt bij 670K (s⁻¹) voor methylering van naftaleenderivaten in H-SSZ-13 met en zonder vdw-correcties

	Met vdw					Zonder vdw				
	ΔE_0^\ddagger	ΔE_r	E_a	A	k_{670}	ΔE_0^\ddagger	ΔE_r	E_a	A	k_{670}
	107,3	40,5	111,9	5,09 10 ¹²	9,59 10 ³	113,0	39,3	117,6	5,09 10 ¹²	3,43 10 ³
	78,8	-1,3	84,5	3,02 10 ¹³	7,82 10 ⁶	87,6	-13,5	93,3	3,02 10 ¹³	1,61 10 ⁶
	93,7	8,4	98,3	6,00 10 ¹²	1,30 10 ⁵	104,7	-0,9	109,3	6,00 10 ¹²	1,81 10 ⁴
	107,4	20,7	113,8	1,94 10 ¹³	2,60 10 ⁴	119,5	32,0	125,9	1,94 10 ¹³	2,99 10 ³


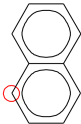
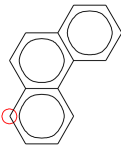
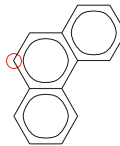
Tabel B.5: Voorwaartse barrière (kJ mol⁻¹), reactie-energie (kJ mol⁻¹), activeringsenergie (kJ mol⁻¹), pre-exponentiële factor (s⁻¹) en intrinsieke snelheidscoëfficiënt bij 670K (s⁻¹) voor methylering van fenantreen in H-SSZ-13 met en zonder vdw-correcties

	Met vdw					Zonder vdw				
	ΔE_0^\ddagger	ΔE_r	E_a	A	k_{670}	ΔE_0^\ddagger	ΔE_r	E_a	A	k_{670}
	115,4	56,4	122,3	2,48 10 ¹³	7,24 10 ³	126,1	57,5	133,0	2,48 10 ¹³	1,05 10 ³
	123,9	49,1	128,5	3,98 10 ¹²	3,79 10 ²	133,4	43,8	138,0	3,98 10 ¹²	6,90 10 ¹

Tabel B.6: Voorwaartse barrière (kJ mol⁻¹), reactie-energie (kJ mol⁻¹), activeringsenergie (kJ mol⁻¹), activeringsenergie (kJ mol⁻¹), pre-exponentiële factor (s⁻¹) en intrinsieke snelheidscoëfficiënt bij 670K (s⁻¹) voor methylering van fenantreen in H-SAPO-34 met en zonder vdw-correcties

	Met vdw					Zonder vdw				
	ΔE_0^\ddagger	ΔE_r	E_a	A	k_{670}	ΔE_0^\ddagger	ΔE_r	E_a	A	k_{670}
	141,6	93,3	148,5	1,65 10 ¹³	4,33 10 ¹	152,1	88,7	159,0	1,65 10 ¹³	6,60 10 ⁰
	141,1	81,1	146,1	5,17 10 ¹²	2,10 10 ¹	150,3	74,9	155,3	5,17 10 ¹²	4,05 10 ⁰

Tabel B.7: Voorwaartse barrière (kJ mol⁻¹), reactie-energie (kJ mol⁻¹), activeringsenergie (kJ mol⁻¹), pre-exponentiële factor (s⁻¹) en intrinsieke snelheidscoëfficiënt bij 670K (s⁻¹) voor methyleringen in H-ZSM-58 met en zonder vdw-correcties

	Met vdw					Zonder vdw				
	ΔE_0^\ddagger	ΔE_r	E_a	A	k_{670}	ΔE_0^\ddagger	ΔE_r	E_a	A	k_{670}
	133,4	77,0	139,4	1,38 10 ¹³	1,87 10 ²	146,0	88,9	152,1	1,38 10 ¹³	1,91 10 ¹
	151,1	48,9	158,2	1,33 10 ¹³	6,22 10 ⁰	159,8	42,9	166,8	1,33 10 ¹³	1,32 10 ⁰
	227,1	103,4	232,1	7,34 10 ¹¹	5,95 10 ⁻⁷	267,8	119,1	272,7	7,34 10 ¹¹	4,01 10 ⁻¹⁰
	186,8	96,1	193,6	9,89 10 ¹²	7,95 10 ⁻³	214,1	119,2	221,0	9,89 10 ¹²	5,82 10 ⁻⁵

Tabel B.8: Gemiddelde invloed van vdw-correcties op de voorwaartse barrière (kJ mol^{-1}) en gemiddelde f_{vdw} ($= k_{met} / k_{zonder}$) bij 670K voor de methyleringen van benzeen-, naftaleen- en fenantreenderivaten (B, N, F) in H-SSZ-13, H-SAPO-34 en H-ZSM-58

	$\Delta E_{0zonder\ vdw}^{\ddagger} - \Delta E_{0met\ vdw}^{\ddagger}$		f_{vdw}			
	H-SSZ-13	H-SAPO-34	H-ZSM-58	H-SSZ-13	H-SAPO-34	H-ZSM-58
B	16,2	14,5	12,7	19	19	10
N	9,4	4,3	8,7	6	3	5
F	10,1	9,8	34	6	6	810

Bijlage C

Poster NCCC

Deze bijlage bevat een kleinere versie van de poster die op 28 februari 2011 werd gepresenteerd op de XIIth Netherlands' Catalysis and Chemistry Conference (NCCC), 28 februari - 2 maart 2011, Noordwijkerhout (NL).

Ab initio study on the deactivation of an H-SSZ-13 and H-SAPO-34 catalyst during the MTO process

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

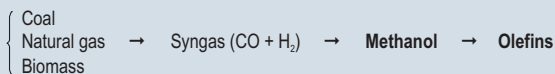
Center for Molecular Modeling, Ghent University, Technologiepark 903, B-9052 Zwijnaarde



Center for Molecular Modeling

Methanol to Olefins Process (MTO)

Based on alternative feedstock

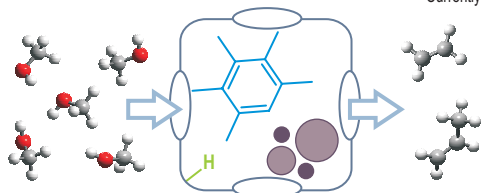


Quest for alternative chemical processes initiated by

- Depletion of oil reserves
- Increasing demand for base chemicals such as ethylene and propylene

The reaction mechanism: a controversial issue

Initial proposals: direct C-C coupling → not correct [1]
Currently hydrocarbon pool mechanism generally accepted [2]



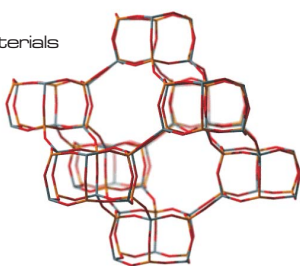
- Active site = inorganic zeolite framework with acid function + hydrocarbon reaction scaffold
- Polymethylbenzenes and alkenes are proposed as organic co-catalysts [3] [4]
- Degree of methylation of polymethylbenzenes determines selectivity towards ethene or propene [5]
- Methylations are key reactions in any reaction cycle towards olefin formation [6]

The catalyst

Acidic zeolite/zeotype materials

- Industrially applied catalysts:

H-ZSM-5 (MFI)
H-SAPO-34 (CHA)

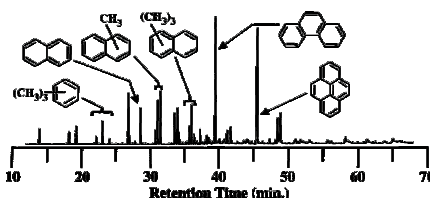


- + Silico-aluminophosphate
- + Narrow 8-ring windows (0.38 nm)
- + Large cage dimensions (1 nm x 0.67 nm x 0.67 nm)
- + Best performance
- + Highest selectivity towards lighter olefins (>80%) [7]

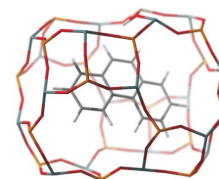
H-SAPO-34 deactivation

Large polyaromatics block catalyst cages

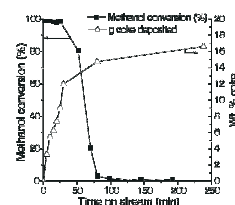
- Methanol reacts with adsorbed hydrocarbons AND smaller gas phase molecules trapped in the catalyst cages
- Polyaromatics are mainly formed after deactivation
- Deactivation by internal coking [8]



Polyaromatics block catalyst cages: GC analysis of accumulated hydrocarbons after MTO reaction at 450°C and once methanol conversion has dropped to 20% [10]



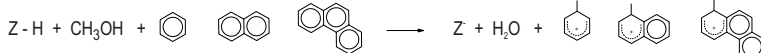
H-SAPO-34 framework with phenanthrene trapped in the cage



Amount of accumulated hydrocarbons increases after complete deactivation [9]

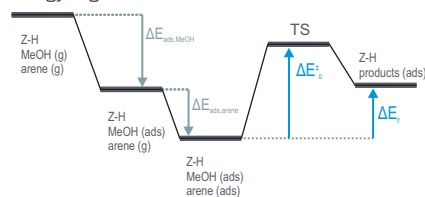
Methylation reactions in H-SSZ-13 and H-SAPO-34

Assessment of the activity of benzene, naphthalene and phenanthrene toward methylation in H-SAPO-34 and its more acidic aluminosilicate analogue H-SSZ-13 with methanol as methylating agent [11]

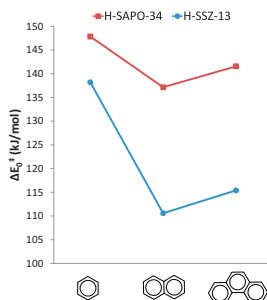
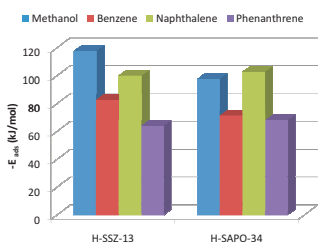


	ΔE (kJ mol ⁻¹)		ΔE^\ddagger (kJ mol ⁻¹)		k_{670K} (s ⁻¹)	
	H-SSZ-13	H-SAPO-34	H-SSZ-13	H-SAPO-34	H-SSZ-13	H-SAPO-34
Benzene	63.3	129.5	138.2	147.9	5.19 · 10 ¹	5.47 · 10 ¹
Naphthalene	53.2	94.4	110.6	137.2	9.85 · 10 ³	5.62 · 10 ¹
Phenanthrene	56.4	93.3	115.4	141.6	7.24 · 10 ³	4.33 · 10 ¹

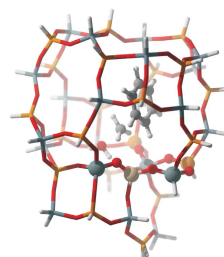
Energy diagram



ΔE : reaction energy
 ΔE^\ddagger : forward reaction barrier
 k_{670K} : rate coefficient
 $\Delta E_{ads,MeOH}$: adsorption energy methanol
 $\Delta E_{ads,arene}$: (co-)adsorption energy arene



Methodology



Cluster approach

B7:44T cluster with symmetrical high level

Geometries: ONIOM(B3LYP/dgtzvp:MND0)

Energies:

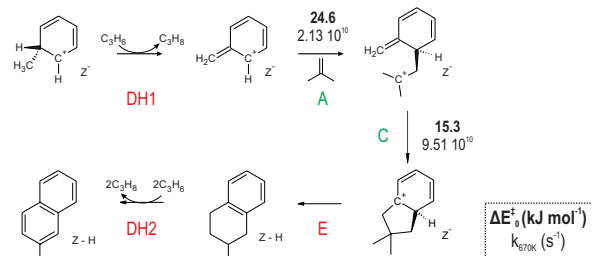
- B3LYP/dgtzvp with ZPE corrections
- dispersion corrections according to Grimme

Kinetics: unimolecular (intrinsic) approach at 670 K [12]

Software packages: Gaussian, ORCA, TAMkin, Zeobuilder

Reaction path: formation of bicyclic species

Proposal of a possible route for the formation of peri-fused bicyclic compounds via isobutene and investigation of its contribution to the formation of deactivating species in H-SAPO-34



DH1: dehydrogenation - formation exocyclic double bond

A: alkylation

C: cyclisation

E: expansion

DH2: dehydrogenation - aromatisation

References

- [1] Lesthaeghe et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45 (2006) 1714
- [2] McCann et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47 (2008) 5179
- [3] Haw et al., *Acc. Chem. Res.*, 36 (2003) 317
- [4] Svelle et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 128 (2006) 14770
- [5] Song et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 123 (2001) 4749
- [6] Hemelsoet et al., *ChemCatChem*, 1 (2009) 373
- [7] Chen et al., *Catal. Today*, 106 (2005) 103
- [8] Mores et al., *Chem. Eur. J.*, 14 (2008) 11320
- [9] Herejigers et al., *J. Catal.*, 264 (2009) 77
- [10] Marcus et al., *Langmuir*, 18 (2002) 8386
- [11] Bleken et al., *Top. Catal.*, 52 (2009) 218
- [12] Van Speybroeck et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 133 (2010) 888
- [13] Hemelsoet et al., *Catal. Today*, (2011) submitted

Conclusions

- Methylation reactions occur faster in H-SSZ-13 than in H-SAPO-34 due to its higher acid strength by an average factor of 146 for the intrinsic rate coefficient at 670K.
- The rates of methylation of naphthalene and phenanthrene are similar and both faster than the methylation of benzene. The growth of aromatic species by methylation occurs fast once naphthalene is present.
- The carbocation products are more stabilized in H-SSZ-13 than in H-SAPO-34
- Van der Waals interactions dominate the adsorption. The small benzene molecule is rather weakly adsorbed while phenanthrene becomes too bulky to reside in the chabazite cage.

Current/future work

- Assessment of the influence of model size
- Arene methylations in other catalyst topologies
- Investigation of a reaction path for the formation of peri-fused bicyclic components
- Comparison of theoretical IR-spectra with experimental data [13]

Bijlage D

Ingediend artikel

Deze bijlage bevat het ingediend artikel voor de Catalysis Today special issue "Theory and Experiment" waarin structuren en spectra zijn opgenomen die in het kader van deze thesis werden berekend.

Experimental and theoretical IR study of methanol and ethanol conversion over H-SAPO-34

Karen Hemelsoet,^{1,3,4} An Ghysels,^{1,2} Davide Mores,³ Kristof De Wispelaere,¹ Veronique Van Speybroeck,¹ Bert M. Weckhuysen,³ and Michel Waroquier^{1,4}

Abstract

Theoretical and experimental IR data are combined to gain insight into the methanol and ethanol conversion over an acidic H-SAPO-34 catalyst. The theoretical simulations use a large finite cluster and the initial physisorption energy of both alcohols is calculated. Dispersive contributions turn out to be vital and ethanol adsorbs stronger than methanol with approximately 14 kJ mol⁻¹. Calculated IR spectra of the alcohols and of formed aromatic cations upon conversion are also analyzed and support the peak assignment of the experimental in situ DRIFT spectra, in particular for the C-H and C=C regions. Theoretical IR spectra of the gas phase compounds are compared with those of the molecules loaded in a SAPO cluster and the observed shifts of the peak positions are discussed. To get a better understanding of these framework-guest interactions, a new theoretical procedure is proposed based on a normal mode analysis. A cumulative overlap function is defined and enables the characterization of individual peaks as well as induced frequency shifts upon adsorption.

Contribution from Center for Molecular Modeling (CMM), Ghent University, Technologiepark 903, B-9052 Zwijnaarde, Belgium; QMMM-alliance, Ghent-Brussels, Belgium and Inorganic Chemistry and Catalysis, Debye Institute for Nanomaterials Science, Utrecht University, Sorbonnelaan 16, Utrecht, Netherlands

¹Center for Molecular Modeling

²Current address: Department of Chemistry, University of California - Berkeley; Gilman Hall, 94720 Berkeley, California, USA

³Inorganic Chemistry and Catalysis

⁴To whom all correspondence should be addressed. Karen.Hemelsoet@UGent.be, Michel.Waroquier@UGent.be

Keywords. Methanol to Hydrocarbons, IR, H-SAPO-34, DFT calculations, in situ DRIFT measurements, normal mode analysis

1. Introduction

The characterization of reaction intermediates of complex catalytic processes can occur via a variety of spectroscopic techniques; it nevertheless always remains an extremely challenging task from a purely experimental viewpoint. Nowadays, theoretical simulations of realistic model systems are feasible and they can hence supply valuable complementary information. A combination of experiment and theory already provided insight into the reaction mechanism of several commercially important catalytic processes, including the intensively explored methanol to hydrocarbons process. This conversion of methanol or another methylating agent occurs over microporous solid acids such as zeolites and zeotypes [1, 2] and H-ZSM-5 and H-SAPO-34 are at present the most important industrially applied materials. The actual reaction mechanism is particularly complex and consists of many parallel routes. There is now general consensus about the hydrocarbon pool (HP) mechanism assuming that organic reaction centres act as co-catalysts inside the zeolite pores [2, 3, 4, 5, 6]. The HP intermediates serve as platforms to which C₁ species can add and from which primary olefin products can dissociate. The actual active catalyst is thus the combined organic-inorganic supramolecular complex of the HP and zeolite framework. Many studies focussed on olefin eliminating cycles in H-ZSM-5 for which dual aromatic and alkene based routes are both shown to be active [7, 8, 9, 10, 11, 12]. If not limited by space restrictions, as is the case in H-SAPO-34 or H-Beta, the aromatic HP species are known to be the higher methylated benzene derivatives [13, 14, 15]. Recently Wang et al. claimed on basis of periodic DFT calculations in H-SAPO-34 that methylbenzenes (MBs) with five or six methyl groups are not more reactive than those with fewer methyl groups [16, 17]. In addition to the methylbenzenes, methylnaphthalenes were also found to be active HP species exhibiting a high initial selectivity for ethylene [18]. Recent theoretical calculations indicated that exocyclic methylation of these bulky compounds exhibits a very high activation barrier (175.7 kJ mol⁻¹ at 670 K) and hence a low reaction rate [19]. Concluding there is still a lot of discussion on the particular nature of the HP species. Re-

cently experimental evidence was given that depending on the material's topology other hydrocarbons play an active role in the reaction mechanism [8, 20, 21]. In addition to methanol conversion, ethanol has gained attention as possible feedstock. Madeira et al. studied ethanol conversion over three different zeolites (H-FAU, H-Beta, H-MFI) and a high activity for C_{3+} hydrocarbon production was observed [22, 23]. Little is known about the ethanol conversion over H-SAPO-34, although Dahl et al. pointed out that ethanol rapidly dehydrates to ethene, which only reacted over H-SAPO-34 after activation with a propene pulse [24].

In H-SAPO-34, the aromatic HP species can readily age into larger aromatic compounds which block the active sites and severely restrict mass transport [15, 25, 26]. Haw and Marcus outlined possible aging routes that lead to less active, aromatic species which are entrapped in the zeolitic pore and will remain there until regeneration of the catalyst [15]. Thus far, no exact mechanisms for the growth of these large (methylated) polyaromatics are known; a problem which is enforced by the generally poor characterization of large carbonaceous compounds. The nature of the coke species in H-ZSM-5 and H-SAPO-34 has been studied by Mores et al. using in-situ UV/VIS spectroscopy combined with confocal fluorescence micro-spectroscopy. Graphitic coke on H-ZSM-5 crystals is initially formed at the edges of the crystal, whereas in H-SAPO-34 aromatic coke compounds are mainly formed inside the crystals [27]. The same experimental approach was used for analyzing a set of individual H-ZSM-5 crystals with different Brønsted acidity (Si/Al ratio ranging between 11 and 44), and indicated that an increased acid site density facilitates the formation of larger coke species and enhances their formation rate [28]. In situ Raman data of Wragg et al. also point out the formation of larger aromatic compounds inside H-SAPO-34, inducing strain in the zeolitic lattice [29]. IR spectroscopy provides another technique and is extensively used to study interactions between basic molecules and the zeolitic Brønsted acid site since the formation of medium-strong hydrogen bonds has peculiar infrared features [30, 31, 32]. A recent review of Lamberti et al. discusses the use of in situ IR spectroscopy for probing the surfaces of heterogeneous catalysts using H_2 , CO, NO and C_2H_4 [33]. Experimental FTIR studies of H-SAPO-34 catalysts were

performed by Marchese et al., investigating host-guest and guest-guest interactions of morpholine in H-SAPO-34 [34]. Calculated vibrational modes were consequently used to assign the main absorptions of morpholinium and indicated the importance of additional water molecules [35]. A study on the adsorption of methanol and water in H-SSZ-13 and H-SAPO-34 indicated that protonated species can be formed in the former material, whereas the smaller acidity of the aluminophosphate only leads to hydrogen bonded species in H-SAPO-34 [36]. Palumbo et al. used IR in combination with UV/VIS to study the formation of carbonaceous compounds in H-ZSM-5 and methylated aromatic carbocationic species were found to be present as coke precursors [37]. The topology specific structure-activity relationship was investigated by in situ IR for the MTO reaction comparing six zeolites (CHA, LTA, MFI, BEA, MOR and FAU) [38]. It was found that the concentration of methylbenzenes principally depends on the number of strong acid sites, whereas the deactivation rate is dominated by the pore topology.

FTIR of probe molecules combined with MAS NMR spectroscopy proved to be another valuable tool which has in particular been used to describe the silicon distribution and site location of hydroxyls in SAPO materials. For a review on this topic, we refer to Pastore et al. [39]. Generally speaking, three possible mechanisms allow for insertion of Si in aluminophosphates. Replacement of an aluminum atom by a silicon (SM1), replacement of a phosphorous atom by silicon and hydrogen (SM2) or the double substitution of neighboring Al and P by two Si atoms (SM3). Since Si-O-P bonds are unlikely [40, 41, 42, 43], only the SM2 or a combined SM2+SM3 mechanism have found experimental evidence. The combined mechanism leads to the formation of silicate islands which have been shown to possess strong acid sites at their borders [44, 45]. The relative importance of the different substitution mechanisms depends on the complex interplay of various factors, such as template and synthesis conditions [39, 46]. Using tetraethylammonium hydroxide as a template, the chabazite cage can host only one template molecule leading to a material with only one acid site per cage whereas a material with two acid sites per cage can be synthesized using morpholine as a template [15, 46]. In the case of H-SAPO-34, Barthomeuf has shown based on topological grounds that above $x_{Si} \approx 0.11$

the SiO_4 tetrahedra cannot be isolated, meaning that silicate aggregates will be present in the sample [47]. Their presence is evident from ^{29}Si MAS NMR data, revealing peaks in the range -93 to -115 ppm whereas an isolated Si atom (indicated as Si(4A) species) reveals a distinct peak at -90 ppm [39, 46, 48]. The stability of clusters comprising Si-O-Si bridges was confirmed using theoretical simulations by Sastre et al. [49], who also reported deprotonation energies and OH stretching frequencies of the various acid sites [45].

Molecular simulations on extended zeolitic systems have become a ubiquitous tool as it allows to study in detail single reaction steps of complex reaction networks. The nanoporous topology can be taken into account by periodic calculations in which one or more unit cells of the zeolite are considered or by a finite cluster, provided it is large enough to include a large portion of the material. Two recent computational studies investigated in detail methylation reactions on alkenes within an acidic H-ZSM-5 catalyst. It was shown that both enthalpy barriers [50] and rate coefficients [51] of individual reactions can now be calculated with "near chemical accuracy". In the latter work, large finite clusters and a hybrid QM/MM ONIOM calculation scheme were applied. The large finite clusters were saturated with fixed outer hydrogens and a normal mode analysis was hence performed using the partial hessian vibrational analysis (PHVA) method [52, 53, 54, 55, 56]. In addition to the PHVA scheme, other vibrational analysis schemes can be applied to study extended systems. In particular, the Mobile Block Hessian (MBH) method [56, 57, 58, 59] introduces rigid regions in the system (blocks) as a result of which internal vibrations are kept fixed. This concept can serve as a tool to identify vibrational modes in the spectrum and to filter the spectrum in order to focus on a particular region. This is the approach followed in this work: a combined PHVA-MBH approach is employed to identify the normal modes of the guest species in the spectrum of a framework-guest complex. Along the same line, also the framework vibrations can be separated from the full spectrum allowing to study the shift induced by adsorption of various guest molecules. Very recently both the PHVA and MBH method was tested by De Moor et al. to calculate the adsorption entropies of n-octane and isobutene in H-ZSM-22 and H-FAU using

periodic DFT simulations [60]. They showed that the computationally less demanding PHVA scheme leads to calculated physisorption and chemisorption entropies which are in good agreement (maximal deviation of $10 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) with those obtained from a full hessian calculation, provided stricter convergence criteria are used for the optimization. For loosely bonded complexes the mobile block adsorbate method was applied leading to predicted physisorption entropies within an accuracy of 10-15 $\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ compared to the experimental values. Both methods lead to a considerable reduction of the computational cost.

In this work, the adsorption of methanol and ethanol in a large finite silico-aluminophosphate cluster is examined from first principle calculations. The corresponding computed IR spectra are discussed next. Furthermore, calculated IR spectra of singly methylated aromatic cations both in gas phase and in the zeolitic environment are given. These species are likely to be formed in the zeolitic pore during methanol and ethanol conversion and represent hydrocarbon pool (HP) and coke-like species. The theoretical data are matched with experimental in situ DRIFT spectra and lead to identification of various bands. In a final section an analysis procedure is presented using different NMA schemes (PHVA and PHVA-MBH) which will aid to unravel the complex vibrational spectra and thus enable a more systematic assignment of the observed peaks. It is our aim to show how the combined PHVA-MBH approach is a powerful tool for scanning and interpreting theoretical spectra and hence support the interpretation of experimental spectra.

2. Computational and Experimental Details

2.1. Theoretical simulations

Catalyst model and level of theory. The investigated silico-aluminophosphate has the chabazite (CHA) topology which is characterized by spacious cages interconnected by small windows. In this work all calculations were performed on a 44T finite zeolite cluster cut out of the CHA crystallographic structure and one acid site per cage is simulated. This acid site originates from the insertion of a Si at a phosphorous site, inducing a negative framework charge which is counterbalanced by a proton forming a Si-OH-Al bridge (SM2 mechanism). The outer hydrogen atoms of the cluster were

constrained in space to prevent unphysical deformations due to the neglect of the full molecular environment. Structures for starting geometries were built using the in-house developed software package Zeobuilder [61, 62]. The computations are performed with the Gaussian03 package [63] using a well-established multi-layered method combining an ONIOM(B3LYP/dgtxvp:HF/dgtxvp) energy and ONIOM(B3LYP/dgtxvp: MINDO) geometry. The high level is composed of a 6T cluster which is constructed spatially symmetric around the active site. The true nature of the stationary points was confirmed by a normal mode analysis at the level of theory of the geometry optimization, resulting in only positive frequencies for all minima. Van der Waals contributions are taken into account by using the DFT-D approach as implemented in the Orca software package [64]. Using the optimized ONIOM(B3LYP/dgtxvp:MINDO) geometries, the B3LYP-D method was used to quantify the order of magnitude of the dispersion interactions. In this scheme, the dispersive energy is described by damped interatomic potentials of the form C_6R^{-6} [65]. Analysis of IR spectra has been performed using the GaussView visualization software [66], the spectra are plotted in the range 4000-0 cm^{-1} using a full width at half maximum (FWHM) of 4 cm^{-1} . Computed harmonic vibrational frequencies are typically larger than the experimentally observed fundamentals, due to the neglect of anharmonic effects, the incomplete incorporation of electron correlation and the use of a finite basis set. Using the acidic O-H absorption peak of the fresh H-SAPO-34 material as a benchmark, a scale factor of 0.9641 was obtained, which is in line with reported scale factors for the B3LYP functional combined with a basis set of triple-zeta quality [67].

Detailed normal mode analysis: PHVA and PHVA-MBH. A normal mode analysis (NMA) of a system consists of diagonalizing the (mass-weighted) Hessian, which is the matrix containing the second derivatives of the energy with respect to the atom positions. The resulting eigenvalues and eigenvectors are the frequencies and vibrational modes respectively. In the case of periodic calculations, a full Hessian vibrational analysis (FHVA) is possible, however this is computationally very demanding. In the studied 44T clusters, the saturating hydrogen atoms are constrained during the geometry optimization to prevent the unphysical collapse of the finite cluster. Such a partial geometry optimization with fixed hydrogens asks for an adapted NMA method: the saturating hy-

drogens should also be kept fixed during the vibrational analysis to ensure consistency. This is accomplished by the Partial Hessian Vibrational Analysis (PHVA), where first the rows and columns corresponding to the fixed atoms are deleted from the Hessian and then this smaller submatrix is diagonalized [52, 53, 54, 55, 56]. This NMA scheme is labeled as PHVA_H, referring to the hydrogens as the fixed atoms. The PHVA model has previously successfully been applied in MFI- and CHA-type catalysts leading to thermodynamic and kinetic results of relevant individual reaction steps [10, 51, 60, 68, 69].

Fixing the hydrogens is indispensable to allow a proper geometry optimization but more atoms can be fixed during the vibrational analysis although they have never been constrained during the optimization process. Figure 1 schematically presents the two choices of the fixed region considered in this paper: (1) all saturating hydrogens in the minimal scheme PHVA_H: (2) all SAPO-atoms, including the saturating hydrogens, in the scheme PHVA_{SAPO}. The second choice, PHVA_{SAPO}, is motivated by the fact that it allows to filter out the framework frequencies from the complex spectra. In both schemes, the acid proton is unconstrained.

A combined PHVA-MBH model was applied to further analyze the spectra. In the Mobile Block Hessian method, groups of atoms are considered as mobile blocks during the vibrational analysis [56, 57]. Individual atom motions are not allowed in the block, but the block as a whole can translate and rotate as a rigid unit. As such, the internal vibrations within each block will be absent from the spectrum and thus this method allows to filter some of the internal motions from the full vibrational spectrum. In this paper, particular block choices are considered, as indicated in Figure 1. For e.g., the scheme PHVA_H-MBH_{HP} (model 2 in Figure 1), applied on the SAPO cluster loaded with methanol and a hydrocarbon pool (HP) species, filters out the frequencies of the hydrocarbon from the full spectrum. The lower the coupling between the framework and the motions of the guest molecules, the better the filtering performs.

In addition, a cumulative overlap analysis of the normal modes calculated in various

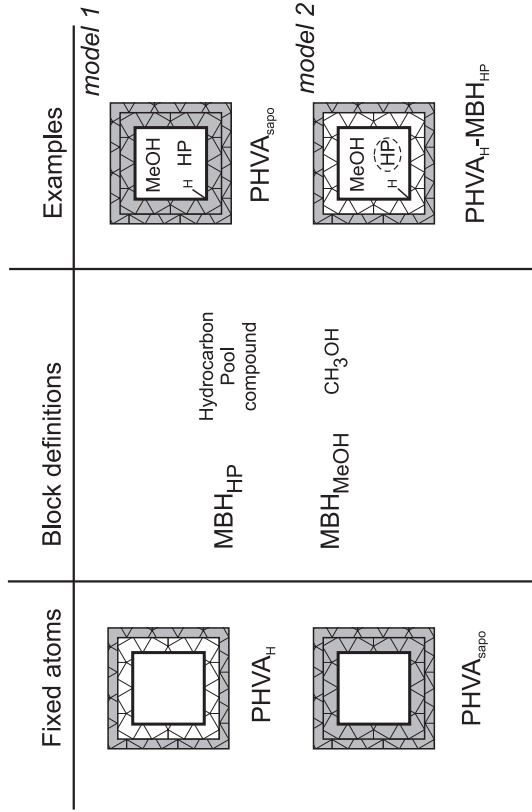


Figure 1: Representation of the investigated NMA schemes. The fixed atoms in the PHVA schemes are the saturating hydrogens (PHVA_H) or the SAPO atoms (PHVA_{sapo}). The PHVA can be combined with any MBH block choice. In the right column some examples studied in this work are depicted representing a SAPO cluster loaded with methanol and a HP compound. In model 1 all atoms belonging to the SAPO framework are constrained during the normal mode analysis, whereas the methanol and HP are unconstrained. In model 2 the outer hydrogen atoms are constrained and the internal structure of the HP species is kept fixed (indicated by a dashed frame), the methanol molecule is entirely unconstrained during the NMA analysis. The acid proton is visualized here to illustrate it is unconstrained; however in the remainder of the Figures it will be omitted.

schemes allows to provide further insight in the frequencies associated with adsorption of a guest species in the SAPO cluster. The overlap between two modes i and j calculated according to two methods (e.g. models 1 and 2 of Figure 1) is defined as the square of the dot product between the mass-weighted and normalized mode vectors v_i^1 and v_j^2 . This number between 0 and 1 thus expresses the similarity between the two modes. The cumulative overlap of a mode i calculated with model 1 versus model 2 is defined as [59, 70]

$$O_i = \sum_j |v_i^1 \cdot v_j^2|^2 \quad (1)$$

The cumulative overlap O_i expresses to what extent a mode i calculated with model 1 is

still present in the spectrum when using model 2. A value close to 0% indicates that the mode i is nearly completely filtered out, whilst a value close to 100% means that mode i is also reproduced when applying model 2. Hence the cumulative overlap can serve as a technique to identify the character of the modes by comparing different PHVA and PHVA-MBH schemes. A second application of the cumulative overlap is the visualization of the induced shifts caused by framework-guest interactions, i.e. the shifts in the spectrum when a compound is brought inside a zeolitic framework. First, the reference spectrum is the full spectrum of the compound in gas phase, calculated with the standard NMA method (without fixed atoms). Next, the cumulative overlap is used to identify the frequencies of the compound adsorbed in the framework, as described above. Finally by superimposing the gas phase spectrum and the cumulative overlap, the shift of the peak locations induced by adsorption of the guest molecule can be visualized.

The aim of this detailed NMA analysis (see section 3.3) is to unravel the separate contributions of the zeolitic framework and the various guest molecules in the calculated vibrational spectra. These are plotted as a density of states (d.o.s.) spectrum [71] where each Gaussian shaped peak has an equal amplitude (IR intensity is not taken into account) using a FWHM of 10 cm^{-1} . This post-processing analysis been done using the in-house developed software TAMkin, a free and versatile toolkit for NMA and chemical kinetics [72].

2.2. In situ IR experiments

In-situ Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform (DRIFT) Spectroscopy measurements were performed on a Bruker Tensor 27 instrument utilizing a HVC-DRP-3 Diffuse Reflectance Reaction Chamber containing CaF₂ windows and a MCT detector. The bottom of the sample cup was filled with siliconcarbide in order to restrict thermal gradients and a grid separated the sample from the SiC. Freshly calcined SAPO-34 (1.0 - 2.0 μm with a (Al+P)/Si ratio of 7, obtained through SEM-EDX measurements) was heated at 300°C for 3 h under inert atmosphere. The amount of Si ($x_{\text{Si}} = 0.12$) suggests the presence of silicate islands in our sample. This was indeed confirmed by means of ²⁹Si NMR data, showing signals in the range -90 to -120 ppm (pointing at Si(nAl) species with

$n < 4$) in addition to the clear peak around -90 ppm (characteristic of Si(4Al) species). For a detailed characterization of the catalytic sample we refer to ref. [73]. Consecutive pulses of 5×5 sec, 5×15 sec and 40×30 sec with 50 ml/min introduced the reactant in the sample. The spectra were recorded every two minutes from 4000-1000 cm^{-1} with 50 scans accumulation and 4 cm^{-1} resolution.

3. Results and Discussion

Section 3.1 presents the theoretical results of the physisorption of methanol and ethanol in H-SAPO-34. Corresponding calculated IR spectra of these alcohols and some hydrocarbons formed after alcohol conversion in the SAPO cluster as well as experimental DRIFT spectra are given in section 3.2. The analysis procedure based on NMA and the cumulative overlap is explained and illustrated using three case studies in section 3.3; the vibrational spectra of (i) a SAPO framework loaded with methanol, (ii) a framework loaded with naphthalene and (iii) an empty cluster are discussed.

3.1. Physisorption of methanol and ethanol in H-SAPO-34 from first-principle calculations

The exact nature of adsorbed alcohol complexes has received a lot of attention in literature [74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84]. Mainly the issue whether the adsorbed complex is a neutral hydrogen-bonded (physisorbed) or a positively charged protonated (chemisorbed) complex is heavily debated. The nature of the alcohol, the acidity and topology of the zeolite framework and the coverages of the guest molecules determine the final outcome [84, 85, 86]. Also for the CHA topology, a broad set of theoretical calculations were performed but they initially did not uniquely determine the answer as the final outcome is largely dependent on the particular theoretical protocol that was used for the calculations (periodic versus cluster calculations, size of the cluster) [84, 85, 86, 87, 88, 89, 90]. Small cluster calculations lead to the observation that methanol was physisorbed on the acid site, whereas Shah et al. used periodic DFT calculations to reveal that the optimized geometry of adsorbed methanol in CHA corresponds to the methoxonium ion (i.e. chemisorption of methanol). Later Haase et al. [91] showed by periodic molecular dynamics calculations that two minima exist: the hydrogen-bonded physisorbed complex

and the protonated chemisorbed complexes. This was later confirmed by Stich et al. [92] and Mihaleva et al. [93], who also predicted that B3LYP geometries were fairly accurate based on the comparison of calculated methanol hydroxyl frequencies with experimental ones. A comprehensive overview of calculated adsorption energies of methanol in CHA can be found in ref. [94]. The silico-aluminophosphate (SAPO) material was studied using periodic boundary conditions leading to the finding that at low loadings methanol is not protonated in H-SAPO-34 [95]. Kang et al. confirmed this observation comparing periodic results with an 8T finite cluster approach [96]. In this paper, we report calculated adsorption properties of methanol and ethanol in H-SAPO-34 using large finite clusters and including dispersive interactions.

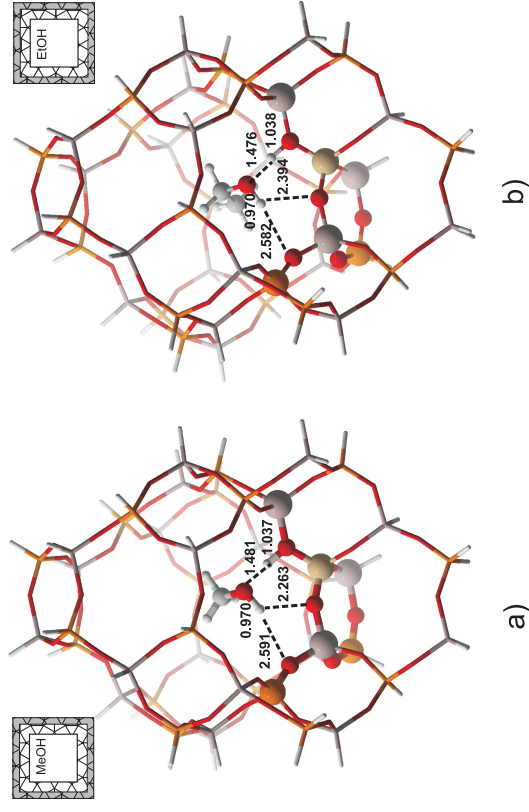


Figure 2: Representation of physisorbed methanol (a) and ethanol (b) in a SAPO 44T cluster. O-H bond lengths are given in Å.

The theoretically obtained adsorption position of methanol and ethanol is schematically shown in Figure 2. In correspondence with earlier calculations we also find that methanol exists in its neutral form as a hydrogen-bonded complex. The alcohol is ad-

sorbed end-on bridging across the silicon atom. Three hydrogen bonds are formed: a strong one between the acid proton and the methanol oxygen and two weaker bonds between the methanol hydroxyl proton and a zeolite oxygen. Obtained bond lengths of optimized adsorbed methanol and ethanol are very similar, as can be seen from Figure 2. We computed corresponding physisorption energies (listed in Table 1). Similar to a previous theoretical study involving the adsorption of methanol in H-ZSM-5, it is seen that the contribution from dispersion interactions is crucial and determines the relative adsorption between both compounds. The difference between the final adsorption energy of methanol and ethanol equals 14 kJ mol^{-1} , the larger alcohol being more strongly adsorbed. This is in agreement with available experimental as well as periodic DFT-D results for adsorption in H-ZSM-5 where the adsorption energies are -115 and -130 kJ mol^{-1} for methanol and ethanol, respectively [97, 98]. Overall, the linear increase of adsorption enthalpies with chain length is well-documented for the series of n-alkanes [99, 100, 101, 102, 103, 104, 105, 106, 107]. The actual increase (generally between $10\text{-}15 \text{ kJ mol}^{-1}$ per added CH_2 group) depends on the zeolite type; the zeolite with the smallest pore diameter shows the largest increase.

Table 1: Theoretical physisorption energies ΔE_{phys} of methanol and ethanol in a SAPO 44T cluster, calculated using the ONIOM(B3LYP/dgtxvp:HF/dgtxvp) level of theory within the PHVA scheme. The electronic energies, Zero Point Vibrational Energies (ZPVE) and Van der Waals corrections (vdw) are separately listed. All values in kJ mol^{-1} .

	electronic energies	ZPVE	vdw	total
methanol	-58.94	4.21	-31.14	-85.88
ethanol	-59.95	3.32	-42.81	-99.44

3.2. Methanol and ethanol conversion over H-SAPO-34: theoretical and experimental IR spectra

3.2.1. IR spectra of the fresh H-SAPO-34 sample

The experimental DRIFT spectrum of the fresh H-SAPO-34 catalyst in the $\nu(\text{O}_2\text{H}_2)$ region is reported in Figure 3(a) (the spectrum in the vibrational range $4000 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ is included in the Supporting Information). Two peaks can be distinguished at 3615 and at 3593 cm^{-1} and these are usually referred to as the high-frequency (HF) and low-frequency (LF) bands [108]. It has previously been demonstrated that these

bands originate from Brønsted acid sites located at different crystallographic positions, and in particular the O(4) and O(2) positions, respectively [108]. This nomenclature (employed in e.g. refs. [19, 109, 110]) is clarified for our finite cluster in Figure 3(b). The chabazite structure consists of double six-ring units linked to give a three-dimensional channel network with eight-ring apertures and the topology of the SAPO material allows for four distinct structural positions of the acid sites. Figure 3(b) shows that in our calculations for the alcohol adsorption the acid site is located at the O(4) position which belongs to one 4T and two 8T rings. The calculated frequency value of the O_2H_2 stretching vibration of the acid proton with the framework oxygen in an empty framework was fitted towards the experimentally obtained HF peak at 3615 cm^{-1} resulting in a scaling factor of 0.9641 which is used throughout the manuscript. Our results are in line with data reported by Martins et al., indicating peak maxima at 3631 , 3617 and 3600 cm^{-1} [110, 111]. In addition to the HF and LF band, the third band (3617 cm^{-1}) was attributed - combining FTIR and ^{29}Si MAS NMR data - to strong acidic protons present either at the borders of silica patches/islands or inside aluminosilicate domains. Although present in the applied experimental sample (see section 2.2) modeling of such acid sites is outside the scope of the present paper; in the present cluster calculations we mainly focus on the local environment (steric limitations of the pore topology) around one isolated Si site. Finally, we note that the spectrum of the fresh sample will be used as background for all other experimental DRIFT spectra.

3.2.2. Adsorption of methanol and ethanol

We calculated IR spectra of adsorbed methanol and ethanol in a SAPO cluster (Figure 2). An overview of all important modes is given in Table 2, together with the characteristic frequencies of the empty SAPO cluster and those of methanol and ethanol in the gas phase. The most notable difference upon adsorption of the alcohols and the fresh H-SAPO-34 sample is observed for the O-H stretching modes. The $\nu(\text{O}_2\text{H}_2)$ corresponding to the framework Brønsted acid site is redshifted to low frequencies, giving rise to highly resolved peaks at 2332 (methanol) and 2306 (ethanol) cm^{-1} , whereas the nearly free $\nu(\text{OH})$ of the alcohols is observed at 3579 (methanol) and 3594 (ethanol) cm^{-1} . Compared to the gas phase O-H frequency the original frequency at 3678 and 3674 cm^{-1} is

Table 2: Calculated harmonic frequencies of the empty H-SAPO-34 44T cluster and of the cluster loaded with a physisorbed methanol or ethanol. Values in cm^{-1}

	$\nu(\text{CH})$	$\delta(\text{CH})$	$\delta(\text{CH}_3)$	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{O}_2\text{H}_2)$	$\delta_s(\text{O}_2\text{H}_2)$	$\delta_o(\text{O}_2\text{H}_2)$
H-SAPO-34					3615	1084	374
Methanol							
gas phase	2888-3006	1441-1452	1423	3678			
in sapo	2928-3041	1439-1456	1414	3579	2332	1449	1070
Ethanol							
gas phase	2877-3001	1394-1469	1353	3674			
in sapo	2921-3016	1441-1465	1369	3594	2306	1453	990

(methanol) and 3594 (ethanol) cm^{-1} , in fairly good agreement with experiment. The progressive appearance of a broad absorption in the range 3500-3050 cm^{-1} range can also originate from H-bonded reactants with P-OH, Al-OH and Si-OH species which are not modeled in the theoretical simulations [36, 112]. Similarly, several signals observed around 3800 cm^{-1} also indicate the presence of Al-OH bonds. [113] In the region 2500 - 2000 cm^{-1} broad peaks are observed which are growing with increasing doses of alcohol. These bands relate to the vibration of the acid proton, which was also theoretically shown to be present in this region (peaks at 2332 and 2306 cm^{-1} for methanol and ethanol, respectively, see Figure 4). It is also seen that the in-situ experimental spectra in this region are severely influenced by additional framework vibrations. These framework vibrations are not expected based on the theoretical data, although application of the PHVA-MBH analysis scheme (see section 3.3.3) will rationalize that even the skeleton vibrations are susceptible upon adsorption of guest molecules. The experimental C-H stretching vibrations originating from CH_2 and CH_3 groups are at similar positions for both alcohols and clearly visible at 2980, 2927 and 2870 cm^{-1} for methanol and 2976, 2932 and 2880 cm^{-1} in case of ethanol [114]. The calculated peak positions are slightly too much blue-shifted compared with experiment. The experimental spectra of Figure 4 are in correlation with previously reported transmission FTIR spectra recorded by Bordiga et al. who analyzed in detail the adsorption of increasing dosages of methanol on both H-SSZ-13 and H-SAPO-34 (at 300K) and who reported the continuous growth of the ABC triad [36]. It is noteworthy to mention that improvement of the theoretical values can be obtained by explicitly taking

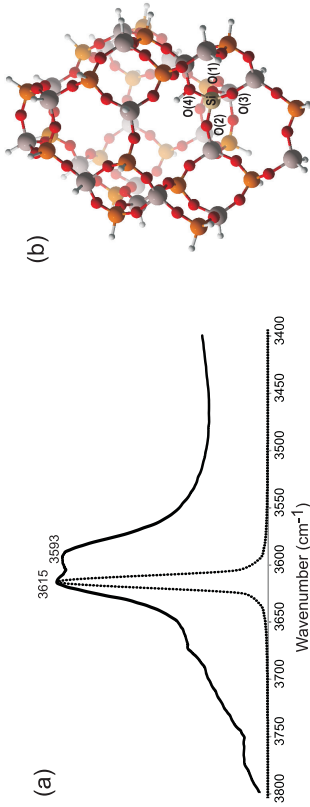


Figure 3: (a) Experimental DRIFT (solid line) and theoretical (dashed line) spectrum of the fresh H-SAPO-34 sample in the region 3800 - 3400 cm^{-1} . All theoretical frequencies are scaled with an overall scale factor of 0.9641. (b) Framework H-SAPO-34 44T cluster with indication of the four distinct oxygen sites O(1)-O(4).

redshifted with approximately 100 and 80 cm^{-1} for methanol and ethanol, respectively, due to the hydrogen-bonding with oxygen frameworks. The in- (δ_i) and out- (δ_o) of-plane bending of the acid proton also changes substantially; the frequencies are blue-shifted to 1449-1453 and 1070-990 cm^{-1} . The $\delta_s(\text{O}_2\text{H}_2)$ values now fall in the C-H bending region. The observations are quite similar for both alcohols. The bending modes of the hydrocarbon chains ($\delta(\text{CH})$ and $\delta(\text{CH}_3)$) remain almost unaltered upon physisorption of the alcohols and the C-H stretchings shift minorly to higher frequencies. The identification of the separate modes is often ambiguous due to coupling between nearby-lying modes. In section 3.3 we will discuss a theoretical procedure to separate the various contributions.

The theoretical observations are now linked with experimental data. Figure 4 displays the spectra recorded after 5 and 10 s (representing the initial adsorption stage of the alcohol) in the high-frequency vibrational range 4000 - 2200 cm^{-1} since the most striking features are observed in the O-H stretching region. In Figure 4 the calculated peaks are also indicated. A broad band is growing starting from 3500 cm^{-1} , with maxima at 3495 (methanol) and 3505 (ethanol) cm^{-1} . This absorption at about 3500 cm^{-1} is due to the nearly free $\nu(\text{OH})$ mode of methanol. Theoretically this mode is located at 3579

into account anharmonicities, as shown by Mihaleva et al. for the adsorption of water in CHA [115].

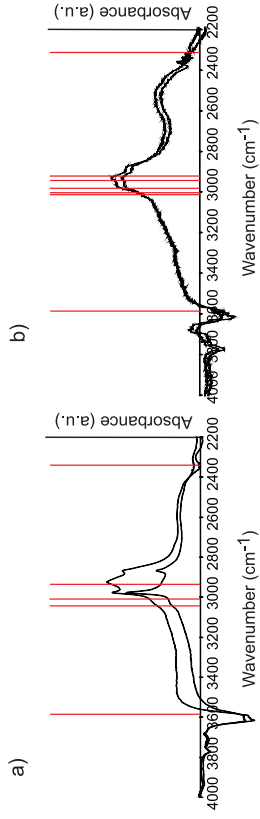


Figure 4: Experimental DRIFT spectra (in black) and calculated peak positions (in red) for methanol (a) and ethanol (b) adsorption in H-SAPO-34. The experimental spectra are taken after 5 and 10 s.

3.2.3. Formation of hydrocarbon pool species

In addition to the adsorbed C_1 and C_2 alcohols, (poly)aromatic carbonaceous compounds entrapped within the zeolitic pore are also investigated. For sake of clarity, we restrict the discussion to singly methylated aromatic cations; these species represent carbonaceous compounds which can be further methylated to active HP species and further degrade to coke-like molecules. The thermodynamics and kinetics of methylation reactions of naphthalene and its derivatives were previously studied from a theoretical viewpoint [19], however the corresponding IR spectra of these species are investigated here for the first time. Simulations are performed on a SAPO 44T cluster loaded with a methylated benzenium (**mB**), naphthalenium (**mN**) and phenanthrenium (**mPH**) ion, respectively. These structures are assumed to be actual reaction products resulting from methylation via methanol (Figure 5 (a)) including the formed water molecule. The optimized geometries (at the ONIOM(B3LYP/dgitzvp:MINDO) level of theory) of the methylated aromatic cations are also included in Figure 5 (b-d). It is interesting to see that in the case of **mB** the molecule has been submitted to a rotation during the geometry optimization indicating that this small molecule encounters little steric hindrance within the pore. For the cases involving two or three aromatic rings, the bulkier structure is more confined and rotation is hence severely hampered [116].

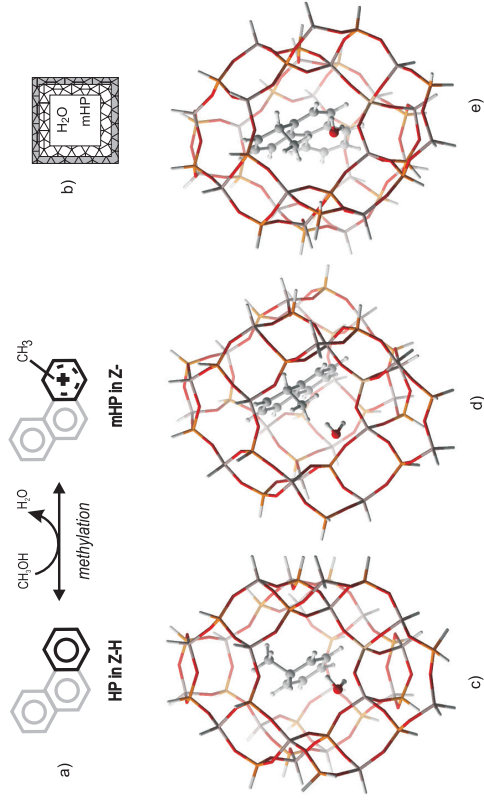


Figure 5: Schematic representation of methylation reactions of an HP species (a), applied scheme for the geometry optimization and NMA (b), optimized structures at the ONIOM(B3LYP/dgitzvp:MINDO) level of theory of **mB** (c), **mN** (d) and **mPH** (e) in a SAPO cluster. The water molecule formed during the methylation reaction is also shown.

Corresponding calculated IR spectra are depicted in Figure 6. The spectra are reported in the interesting vibrational ranges between 1700 - 1300 ($\nu(C=C)$ and $\delta(CH)$) and 3300 - 2800 cm^{-1} ($\nu(CH)$). Calculated harmonic frequencies are also tabulated in Table 3. Focussing on the $\nu(CH)$ modes, we differentiate between the aromatic and aliphatic hydrogen atoms. The IR intensity of the first group is much higher (Figure 6(a)) compared to the second one since the computed species are only singly methylated compounds. The computed frequencies are overall found to be higher for the species in the zeolitic environment and increase with the size of the aromatic. An analogous behavior is found for the frequencies of the additional methyl group ($\nu_{methyl}(CH)$). Both regions are clearly separated from each other. In addition, the C-H stretching of the extra proton ($\nu_{proton}(CH)$) can also clearly be observed since it lies at lower frequency values; except for the **mPH** compound in SAPO where this mode is located in between the $\nu_{methyl}(CH)$ stretches. The $\nu(C=C)$ band consists of various peaks, the values of the gas phase cations

are also lower compared to those in the SAPO 44T cluster. It is seen that in the case of **mB** a peak maximum is identified at 1417 cm^{-1} , whereas in the case of **mN** and **mPH** the maximum is observed at 1610 cm^{-1} .

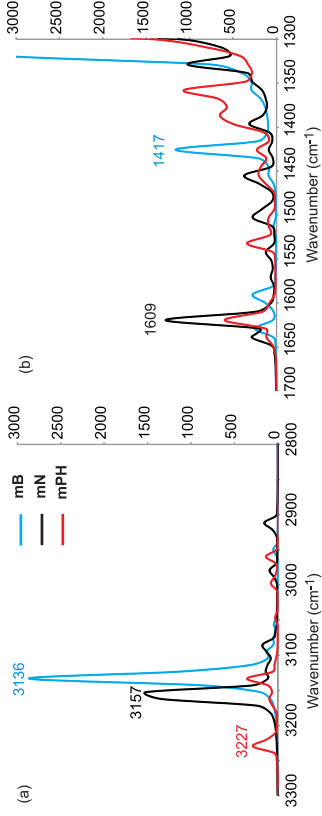


Figure 6: Calculated IR spectra of **mB**, **mN** and **mPH** enclosed in an SAPO 44T cluster in the $\nu(\text{CH})$ vibrational range $3300 - 2800\text{ cm}^{-1}$ (a) and $\nu(\text{C}=\text{C})$ vibrational range $1700 - 1300\text{ cm}^{-1}$ (b). Peak maxima are indicated.

Table 3: Calculated harmonic frequencies for the singly methylated aromatic cations in gas phase and loaded in the SAPO 44T cluster. Values in cm^{-1}

	$\nu_{\text{aromatic}}(\text{CH})$	$\nu_{\text{methyl}}(\text{CH})$	$\nu_{\text{proton}}(\text{CH})$	$\nu(\text{C}=\text{C})$
mB				
gas phase	3070-3098	2952-3039	2796	1430-1576
in sapo	3057-3136	2952-3044	2788	1417-1584
mN				
gas phase	3062-3099	2949-3038	2857	1338-1593
in sapo	3082-3157	2982-3091	2915	1449-1609
mPH				
gas phase	3067-3100	2947-3035	2873	1323-1587
in sapo	3126-3227	2960-3110	2995	1453-1636

The alcohol to hydrocarbon conversion is now further experimentally explored using DRIFT spectroscopy. The spectra of adsorbed and retained materials are recorded as a function of time and the results are given in Figure 7 for similar regions as the theoretical spectra in Figure 6. After reaction, darkening of the samples is observed, in particular a yellowish and greyish coloration in the case of methanol and ethanol, respectively.

Whereas the comparison between methanol and ethanol is made for some selected zeolites (in particular H-Y, H-ZSM-5 and H-mordenite) [112], this is the first study to compare IR spectra of both alcohols over H-SAPO-34.

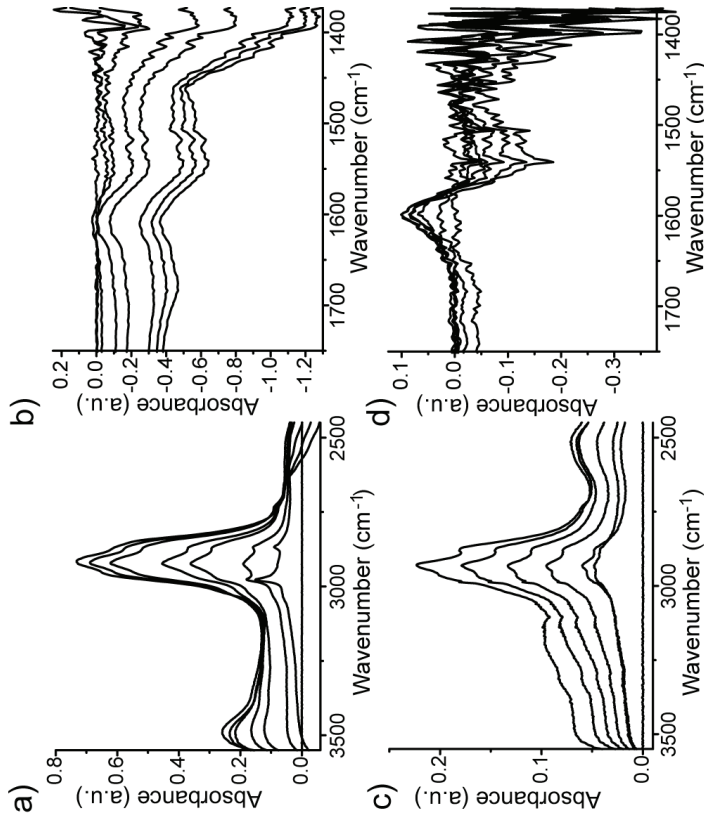


Figure 7: Selection of the time-resolved DRIFT spectra recorded during the methanol (a-b) and ethanol (c-d) conversion over H-SAPO-34 at 300°C . The illustrated spectra are background-subtracted.

Figure 7 shows that the addition of methanol and ethanol to SAPO-34 provides overall similar vibrational spectra. Nevertheless, shifts in peak positions and clear variations in relative intensities are observed when the C_1 and C_2 alcohol conversion is carefully compared. Our experimental results agree with previous detailed studies [37, 38] as well

as with the simulated spectra. With increasing alcohol coverage, the acid sites at 3615 and 3620 cm^{-1} for methanol and ethanol, respectively progressively erode (see Figure 4 and the full DRIFT spectra in the Supporting Information) [36, 112, 117]. In Figure 7 (a) and (c) the progressive growth and overall broadening of the C-H region is indicative for the formation of alkylated aromatics with increasing substitution. The formation of bands at 3025 and 3060 cm^{-1} for methanol and ethanol respectively, advocates the formation of aromatic C-H vibrations. Especially in the case of ethanol, bands arise at higher frequencies and the theoretical values listed in Table 3 suggest that these might also originate from larger aromatic compounds. This is accompanied by growth of the C=C band at 1607 cm^{-1} with shoulder at 1640 cm^{-1} for methanol and 1600 cm^{-1} with shoulder at 1660 cm^{-1} for ethanol (see Figure 7 (b) and (d)) which also demonstrate the formation of aromatic carbenium ions as suggested in literature earlier [38, 37, 118, 119, 120] and is in line with the calculated IR spectra of Figure 6 (b). Once formed, these bands remain rather stable throughout the entire period of reaction though the relative stronger intensity in the case of ethanol is evident.

3.3. Advanced normal mode analysis to explore vibrational spectra

Particular regions of the vibrational range of the full framework-guest spectrum are obscured by the skeletal modes of the zeolite, as is illustrated for **mN** in Figure 8. The calculated IR spectrum of a gasphase species is compared with that of the same species entrapped in the SAPO cluster. The vibrational modes of the extra water molecule in the cluster are of course absent for the gasphase molecule. In order to overcome this shortcoming, we present a new theoretical procedure which will enable to unravel the vibrational spectra and which can for example filter out the zeolitic framework vibrations.

3.3.1. NMA of adsorbed methanol

We analyze in detail the computed vibrational spectrum of methanol adsorbed in the SAPO 44T cluster (see Figure 2), which was already discussed in section 3.1. An overview of the results is given in Figure 9. Panel (a) depicts the computed d.o.s. spectrum for the full system, i.e. the SAPO framework with adsorbed methanol, using the PHVA_H scheme (minimal fixed region). When computing the cumulative overlap between the modes with model PHVA_H versus model PHVA_H-MBH_{MeOH} (where the internal modes

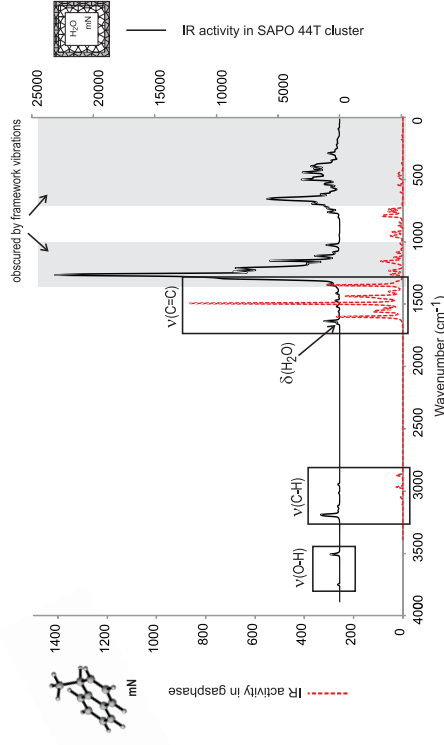


Figure 8: Calculated IR spectra (scaled with 0.9641) of **mN** in gasphase (red dashed line) compared with in a SAPO 44T cluster (black solid line). In some frequency regions (grey shaded) the **mN** spectrum is mixed up with framework vibrations.

of methanol are kept fixed), the framework modes remain well reproduced by the second model leading to high cumulative overlaps, while the methanol modes are absent leading to low cumulative overlaps. In practice it is more instructive to consider the complementary cumulative overlap, i.e. $1-O_i$ (see Equation 1) expressed in percentages. To illustrate: the internal vibrations of methanol are absent in the PHVA_H-MBH_{MeOH} spectrum. The peaks around 3000 and 3700 cm^{-1} in Figure 9(a) and (c) represent the C-H and O-H stretches of methanol, respectively. They have no cumulative overlap with modes of the PHVA_H-MBH_{MeOH} scheme and hence are displayed as 100% lines in the complementary cumulative overlap plot depicted in Figure 9(b). The vertical lines are positioned at the vibrations according to the PHVA_H model. This plot can be superimposed on the original PHVA_H spectrum in order to locate the methanol frequencies (resulting in panel (d)). Hence the cumulative overlap can serve as a technique to identify the character of the modes by comparing different PHVA and PHVA-MBH schemes. Similarly, when the plot in Figure 9 (b) is superimposed on the gas phase spectrum of methanol (c), the shifts of the internal methanol frequencies induced by the SAPO framework become visible (see Figure 9(e)).

Using the PHVA-MBH technique it is easy to see that the positions of particular peaks have changed substantially upon adsorption. The $\nu(\text{OH})$ stretch exhibits a redshift of 100 cm^{-1} , whereas the $\nu(\text{CH})$ modes shift to higher frequencies with an average value of 46 cm^{-1} (see also Table 2).

3.3.2. *NMA of adsorbed naphthalene*

A similar analysis has been performed for the adsorption of pure naphthalene (N). By means of the cumulative overlap, the influence of the adsorption is visualized in Figure 10. Characteristic frequency ranges are given (similar to those examined for the singly methylated aromatic cations in Figure 6): 1700 - 1300 cm^{-1} and 3300 - 2800 cm^{-1} . The cumulative overlap considered here involves the PHVA_H and PHVA_H-MBH_H scheme. In the latter scheme, the internal vibrations of naphthalene are missing, such that modes mainly consisting of naphthalene vibrations have a low value of the cumulative overlap, which translates into a high value of the complementary cumulative overlap. In Figure 10 the vertical lines corresponding to the complementary cumulative overlap all have very high values (between 98 and 100%) in the selected frequency ranges, indicative of their pure naphthalenic character. The complementary cumulative overlap is superimposed onto the gas phase spectrum. This clearly shows a consistent non-negligible shift of the gas phase naphthalene frequencies to higher values upon adsorption. The average shift is higher in the high frequency spectrum: in the $\nu(\text{C}=\text{C})$ an average frequency shift of 12 cm^{-1} is obtained (Figure 10 (a)), whereas this increases to 44 cm^{-1} for the $\nu(\text{CH})$ region (Figure 10 (b)). The overall qualitative picture is in accordance to the results in section 3.2.3 where for the singly methylated aromatic cations the comparison was made between frequencies of gas phase compounds versus those upon adsorption in the SAPO cluster (see in particular Table 3), however application of the PHVA-MBH method enables an easier and more transparent approach.

3.3.3. *NMA of the SAPO 44T model cluster*

The PHVA-MBH method is applied to investigate the influence of guest molecules on the vibrations of the zeolitic framework. We therefore traced the SAPO frequencies for a series of adsorbed guests. In Figure 11 the reference is the spectrum of the empty SAPO structure (a), calculated with the minimal fixed atom region (PHVA_H). The skeleton

vibrations are located in the intervals 750 - 0 and 1300 - 1020 cm^{-1} ; both regions are well-separated by a clear gap (see also Figure 8). In the remaining plots of Figure 11, the following species are adsorbed: (b) methanol, (c) naphthalene, (d,e) both naphthalene and methanol in the reactant and transition state of an actual methylation reaction (see Figure 5(a)) and (f) methylated naphthalene and formed water, i.e. the product state of the methylation step. The cumulative overlap between the PHVA_H and PHVA_{sapo} models is considered here. The latter NMA scheme leads to the calculation of only the guest frequencies since all zeolite atoms are constrained. In Figure 11 the complementary cumulative overlap is plotted, and hence the positions with a high value (represented by a large vertical line) are those with a high framework character. Panels (b-f) indicate that the SAPO frequencies shift little such that a decoupling of the framework modes on one hand and the modes of the guest molecules on the other is a fair first approximation. However, for the actual reaction intermediates (b-d) it is seen that framework modes are observed in the region 1020 - 750 due to the strong coupling with the guest molecules. For the reactant state (Figure 11(d)) a peak slightly below 800 cm^{-1} is found and for the transition (Figure 11(e)) and product (Figure 11(f)) state a few SAPO frequencies are located at values around 1000 cm^{-1} . Visualization of these vibrational modes revealed that they correspond to the asymmetric Al-O-Si stretch of the structural acid site which couples strongly with the out-of-plane C-H modes of the aromatic HP compound. When investigating the frequency range around 800 and 1000 cm^{-1} , one should be aware of the fact that some modes are no pure guest vibrations but also include some SAPO vibrations. We note that for the cases investigated here, the overlap between the framework and guest modes is still minimal. The PHVA-MBH method can provide more detailed information in these cases where the characteristic frequencies of the guest molecules lie exactly within the range of the skeleton vibrations, which is for instance the case for amines (characteristic C-N stretch lies between 1360 - 1080 cm^{-1}).

4. Conclusions

The conversion of methanol and ethanol over H-SAPO-34 is a very complex mechanism for which theoretical spectroscopic data can aid the interpretation of the experiments. In

this paper, theoretical and experimental IR results have been discussed. For the theoretical simulations a large finite cluster was applied to mimic the zeolitic pore and parts of the environment. The initial physisorption of the alcohols in the SAPO material was modeled and calculated adsorption energies indicate that ethanol is adsorbed more strongly compared to methanol by almost 14 kJ mol^{-1} . Corresponding calculated IR spectra indicate that both alcohols behave in a similar way, which is in agreement with the experimental in situ DRIFT measurements. Framework-guest interactions, mainly due to hydrogen bonding, result in a clear redshift of the OH stretching vibration of the Brønsted acid site. The alcohol conversion over H-SAPO-34 results in the formation of carbonaceous compounds in the zeolitic pore and singly methylated aromatic cations are taken as representatives. Computed IR spectra of these species adsorbed on H-SAPO-34 point out that the characteristic C=C vibrations of the larger aromatic HP compounds exhibit a peak with maximal IR intensity at 1610 cm^{-1} , which is in agreement with experimentally observed bands at 1607 and 1600 cm^{-1} for methanol and ethanol, respectively.

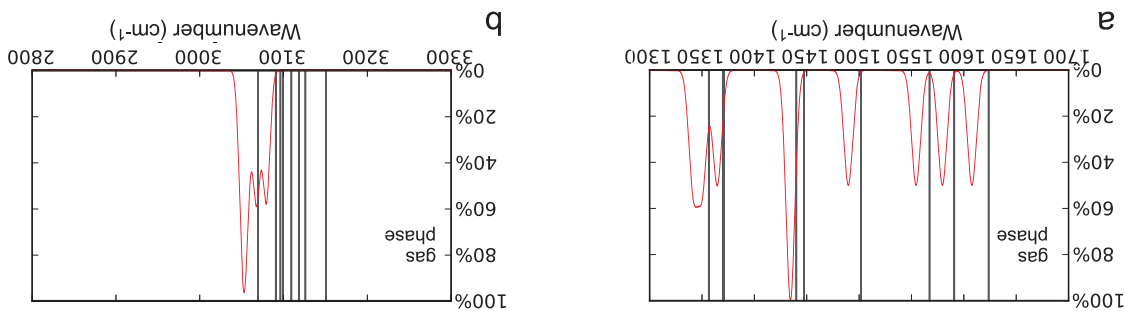
Particular frequency regions are obscured due to the overlap of guest and framework vibrations. In order to overcome this deficiency, an advanced normal mode analysis, based on the PHVA and PHVA-MBH schemes, has been presented to analyze the computed vibrational spectra. The use of a particular block filters out the internal modes of this block. A cumulative overlap function comparing different NMA models has been defined. It can be used to identify the character of individual modes as well as visualize frequency shifts when comparing spectra of compounds in the gas phase versus entrapped in a zeolitic environment. It is found that the SAPO skeleton vibrations are relatively unaffected upon adsorption, although exceptions are reported originating from the strong coupling between the asymmetric Al-O-Si stretch and the C-H out-of-plane bending of entrapped hydrocarbons. Moreover, loading of a SAPO framework with methanol and naphthalene result in non-negligible peak shifts due to the framework-guest interactions. In the case of the aromatic hydrocarbon, an average peak shift of 12 and 44 cm^{-1} is reported for the $\nu(\text{C}=\text{C})$ and $\nu(\text{CH})$, respectively. One should hence be careful to assign experimental peaks based on simulated gas phase data.

In general, the combined PHVA-MBH analysis procedure has the potential to become a valuable tool to explore computed vibrational spectra and the obtained information can in turn serve as a reference to assign peaks of complex experimental spectra. The advanced normal mode analysis enables a systematic separation of the framework-guest vibrational modes and it can describe induced peak shifts upon adsorption in a nanoporous environment.

Supporting Information In situ DRIFT spectrum of a fresh H-SAPO-34 sample heated at 300°C for 3 hours as well as time-resolved spectra recorded during the methanol and ethanol conversion over H-SAPO-34 at 300°C . Optimized geometries in xyz coordinates of all calculated structures.

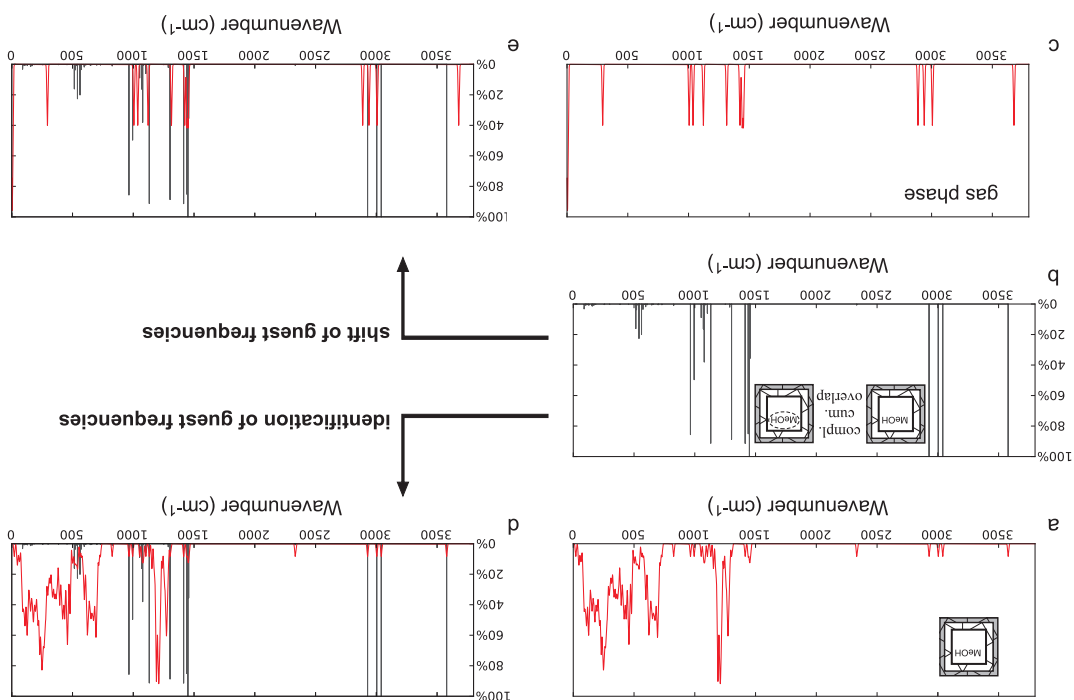
Acknowledgments We wish to acknowledge the Fund for Scientific Research - Flanders (FWO), the Research Board of Ghent University, and BELSPO in the frame of IAP/6/27. Funding was also received from the European Research Council under the European Community's Seventh Framework Programme [FP7(2007-2013) ERC grant agreement number 240483]. Computational resources and services used in this work were provided by Ghent University. This work was also supported by the Dutch National Science Foundation (NWO-CW VICI and TOP subsidies to B.M.W) and the National Research School Combination Catalysis (NRSC-C).

Figure 10: Influence of adsorption in SAPO on the calculated naphthalene spectrum for the $\nu(C=C)$ range between 1700 - 1300 cm^{-1} (a) and the $\nu(\text{CH})$ range between 3300 - 2800 cm^{-1} (b). The d.o.s. of a gas phase naphthalene molecule is given in red. The vertical lines correspond with the complementary cumulative overlap of the PHVA_H and PHVA_H-MBH_M models, indicating the vibrations of the naphthalene compound. Adsorption induced shift of the frequencies with respect to the gas phase spectrum are observed.



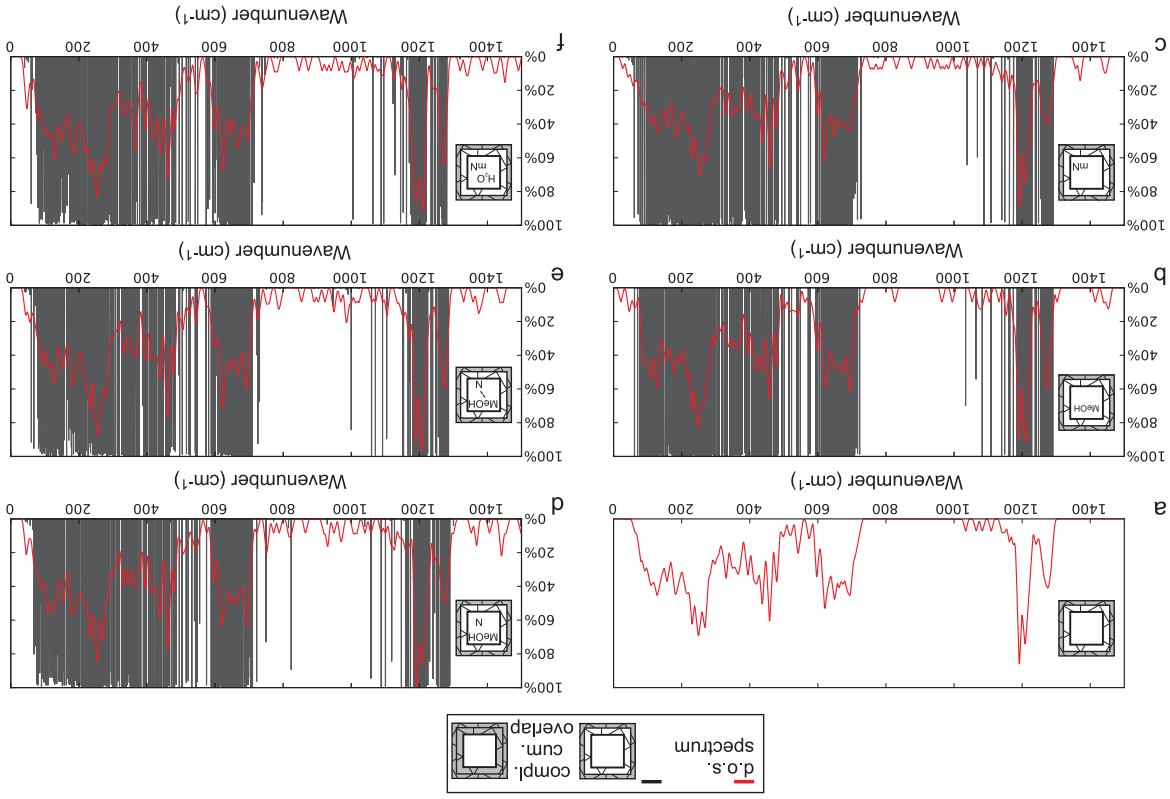
28

Figure 9: Methodology to unravel calculated spectra with NMA for the case of methanol adsorbed in a SAPO 44T cluster. (a) The overall d.o.s. spectrum calculated with the minimal fixed region, PHVA_H. (b) complementary cumulative overlap (compl. cum. overlap in %) of the PHVA_H and PHVA_H-MBH_M models indicate the location of the methanol frequencies. The vertical lines are positioned at the vibrations according to the PHVA_H model. (c) The d.o.s. spectrum of methanol in the gas phase calculated with the standard full NMA. (d) Superposition of plots (a+b) allows identification of the methanol frequencies. (e) Superposition of plots (b+c) visualizes the frequency shifts between methanol in the gas phase and methanol adsorbed in H-SAPO-34.



27

Figure 11: Influence of adsorption on the calculated SAPO spectrum is investigated with NMA and the cumulative overlap in the lower part of the spectrum (1500 - 0 cm^{-1}). The d.o.s. are plotted in red. (a) The spectrum of empty SAPO calculated with the minimal fixed atom region, PHVAH. Identification of SAPO frequencies in (b) sapo plus methanol, (c) sapo plus naphthalene, (d,e) sapo plus naphthalene and methanol in the reactant and transition state and (f) sapo plus methylated naphthalene and water.



References

- [1] M. Stocker, *Micropor. Mesopor. Mater.* 29 (1999) 3.
- [2] J. F. Haw, W. G. Song, D. M. Marcus, J. B. Nicholas, *Acc. Chem. Res.* 36 (2003) 317.
- [3] I. M. Dahl, S. Kolboe, *Catal. Lett.* 20 (1993) 329.
- [4] I. M. Dahl, S. Kolboe, *J. Catal.* 149 (1994) 458.
- [5] I. M. Dahl, S. Kolboe, *J. Catal.* 161 (1996) 304.
- [6] W. G. Song, D. M. Marcus, H. Fu, J. O. Ehresmann, J. F. Haw, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 3844.
- [7] R. M. Dessau, *J. Catal.* 99 (1986) 111.
- [8] S. Svelle, F. Joensen, J. Nerlov, U. Olsbye, K. P. Lillerud, S. Kolboe, M. Bjorgen, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 14770.
- [9] M. Bjorgen, F. Joensen, K. P. Lillerud, U. Olsbye, S. Svelle, *Catal. Today* 142 (2009) 90.
- [10] D. M. McCann, D. Lesthaeghe, P. W. Kletnieks, D. R. Guenther, M. J. Hayman, V. Van Speybroeck, M. Waroquier, J. F. Haw, *Ang. Chem., Int. Ed.* 47 (2008) 5179.
- [11] D. Lesthaeghe, A. Horre, M. Waroquier, G. B. Marin, V. Van Speybroeck, *Chem.-Eur. J.* 15 (2009) 10803.
- [12] D. Lesthaeghe, J. Van der Mynsbrugge, M. Vandichel, M. Waroquier, V. Van Speybroeck, *ChemCatChem* 3 (2011) 208.
- [13] M. Bjorgen, F. Bonino, S. Kolbie, K. P. Lillerud, A. Zecchina, S. Bordiga, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 15863.
- [14] W. G. Song, J. F. Haw, J. B. Nicholas, C. S. Heneghan, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 10726.

[15] J. F. Haw, D. M. Marcus, *Top. Catal.* 34 (2005) 41.

[16] C. M. Wang, Y. D. Wang, Z. K. Xie, Z. P. Liu, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 4584.

[17] C. M. Wang, Y. D. Wang, H. X. Lie, Z. K. Xie, Z. P. Liu, *J. Catal.* 271 (2010) 386.

[18] W. G. Song, H. Fu, J. F. Haw, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 12839.

[19] K. Hemelsoet, A. Nollet, V. Van Speybroeck, M. Waroquier, *Chem.-Eur. J.* DOI:10.1002/chem.201100920 (2011).

[20] S. Teketel, U. Olsbye, K. P. Lillerud, P. Beato, S. Svelle, *Micropor. Mesopor. Mater.* 136 (2010) 33.

[21] Y. Kumita, J. Gascon, E. Stavitski, J. A. Moulijn, F. Kapteijn, *Appl. Catal. A* 391 (2011) 234.

[22] F. F. Madeira, N. S. Gnep, P. Magnoux, S. Maury, N. Cadran, *Appl. Catal. A* 367 (2009) 39.

[23] F. F. Madeira, N. S. Gnep, P. Magnoux, H. Vezin, S. Maury, N. Cadran, *Chem. Eng. J.* 161 (2010) 403.

[24] I. M. Dahl, R. Wendelbo, A. Andersen, D. Akporiaye, H. Mostad, T. Fuglerud, *Micropor. Mesopor. Mater.* 29 (1999) 159.

[25] H. Fu, W. G. Song, J. F. Haw, *Catal. Lett.* 76 (2001) 89.

[26] B. P. C. Hereijgers, F. Bleken, M. H. Nilsen, S. Svelle, K. P. Lillerud, M. Bjorgen, B. M. Weckhuysen, *U. Olsbye, J. Catal.* 264 (2009) 77.

[27] D. Mores, E. Stavitski, M. H. F. Kox, J. Kornatowski, U. Olsbye, B. M. Weckhuysen, *Chem.-Eur. J.* 14 (2008) 11320.

[28] D. Mores, J. Kornatowski, U. Olsbye, B. M. Weckhuysen, *Chem.-Eur. J.* 17 (2011) 2874.

[29] D. S. Wragg, R. E. Johnsen, M. Balasundaram, P. Norby, H. Fjellvag, A. Gronvold, T. Fuglerud, J. Hafizovic, O. B. Vistad, D. Akporiaye, *J. Catal.* 268 (2009) 290.

[30] A. Corma, *Chem. Rev.* 95 (1995) 559.

[31] A. Zecchina, C. Lamberti, S. Bordiga, *Catal. Today* 41 (1998) 169.

[32] S. Coluccia, L. Marchese, G. Martra, *Micropor. Mesopor. Mater.* 30 (1999) 43.

[33] C. Lamberti, A. Zecchina, E. Groppo, S. Bordiga, *Chem. Soc. Rev.* 39 (2010) 4951.

[34] L. Marchese, A. Frache, E. Gianotti, G. Martra, M. Causa, S. Coluccia, *Micropor. Mesopor. Mater.* 30 (1999) 145.

[35] A. Martucci, A. Alberti, G. Cruciani, A. Frache, S. Coluccia, L. Marchese, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 9655.

[36] S. Bordiga, L. Regli, C. Lamberti, A. Zecchina, M. Bjorgen, K. P. Lillerud, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 7724.

[37] L. Palumbo, F. Bonino, P. Beato, M. Bjorgen, A. Zecchina, S. Bordiga, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 9710.

[38] J. W. Park, G. Seo, *Appl. Catal. A* 356 (2009) 180.

[39] H. O. Pastore, S. Coluccia, L. Marchese, *Annu. Rev. Matter. Res.* 35 (2005) 351.

[40] E. M. Flanigen, R. L. Patton, S. T. Wilson, *Innovation in Zeolite Science*; Grobet, P. J. et al., Eds.; *Stud. Surf. Sci. Catal.* 37 (1988) 13.

[41] S. L. Suib, A. M. Winnicki, A. Kostapapas, *Langmuir* 3 (1987) 483.

[42] C. S. Blackwell, R. L. Patton, *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 3965.

[43] G. Sastre, D. W. Lewis, C. R. A. Catlow, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 6722.

[44] C. Morterra, G. Magnacca, *Catal. Today* 27 (1996) 497.

[45] G. Sastre, D. W. Lewis, R. A. Catlow, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 5249.

[46] R. Vonscheid, M. Briand, M. J. Peltre, P. P. Man, D. Barthomeuf, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 9614.

[47] D. Barthomeuf, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 10092.

[48] A. Buchholtz, W. Wang, M. Xu, A. Arnold, M. Hunger, *Micropor. Mesopor. Mater.* 56 (2002) 267.

[49] G. Sastre, D. W. Lewis, C. R. A. Catlow, *J. Mol. Catal. A* 119 (1997) 349.

[50] S. Svelle, C. Tuma, X. Rozanska, T. Kerber, J. Sauer, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 816.

[51] V. Van Speybroeck, J. Van der Mynsbrugge, M. Vandichel, K. Hemelsoet, D. Lesthaeghe, A. Ghysels, G. B. Marin, M. Waroquier, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 888.

[52] S. Q. Jin, J. D. Head, *Surf. Sci.* 318 (1994) 204.

[53] M. D. Calvin, J. D. Head, S. Q. Jin, *Surf. Sci.* 345 (1996) 161.

[54] J. D. Head, *Int. J. Quantum Chem.* 65 (1997) 827.

[55] H. Li, J. H. Jensen, *Theor. Chem. Acc.* 107 (2002) 211.

[56] A. Ghysels, D. Van Neck, M. Waroquier, *J. Chem. Phys.* 127 (2007) 164108.

[57] A. Ghysels, D. Van Neck, V. Van Speybroeck, T. Verstraelen, M. Waroquier, *J. Chem. Phys.* 126 (2007) 224102.

[58] A. Ghysels, V. Van Speybroeck, T. Verstraelen, D. Van Neck, M. Waroquier, *J. Chem. Theory Comput.* 4 (2008) 614.

[59] A. Ghysels, V. Van Speybroeck, E. Pauwels, S. Catak, B. R. Brooks, D. Van Neck, M. Waroquier, *J. Comp. Chem.* 31 (2010) 994.

[60] B. A. De Moor, A. Ghysels, M.-F. Reyniers, V. Van Speybroeck, M. Waroquier, G. B. Marin, *J. Chem. Theory Comput.* 7 (2011) 1090.

[61] Cmm code, -, <http://molmod.ugent.be/code/wiki>.

[62] T. Verstraelen, V. Van Speybroeck, M. Waroquier, *J. Chem. Inf. Model.* 48 (2008) 1530.

[63] M. J. Frisch, G. W. Trucks, 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, J. A. Pople, *Gaussian 03, Revision C.02*, 2004. Gaussian, Inc., Wallingford, CT.

[64] F. Neese, *Orca, Version 2.6, An Ab Initio, DFT and Semiempirical electronic structure package*, 2008. University of Bonn, Germany.

[65] S. Grimme, *J. Comp. Chem.* 25 (2004) 1463.

[66] *Gaussview 4.1.2*, 2004. Gaussian, Inc., Wallingford, CT.

[67] J. P. Merrick, D. Moran, L. Radom, *J. Phys. Chem. A* 111 (2007) 11683.

[68] K. Hemelsoet, A. Nollet, M. Vandichel, D. Lesthaeghe, V. Van Speybroeck, M. Waroquier, *ChemCatChem* 1 (2009) 373.

[69] M. Vandichel, D. Lesthaeghe, J. Van der Mynsbrugge, M. Waroquier, V. Van Speybroeck, *J. Catal.* 271 (2010) 67.

[70] A. Ghysels, D. Van Neck, B. R. Brooks, V. Van Speybroeck, M. Waroquier, J. Chem. Phys. 130 (2009) 084107.

[71] A. Ghysels, V. Van Speybroeck, E. Pauwels, D. Van Neck, B. R. Brooks, M. Waroquier, J. Chem. Theory Comput. 5 (2009) 1203.

[72] A. Ghysels, T. Verstraelen, K. Hemelsoet, M. Waroquier, V. Van Speybroeck, J. Chem. Inf. Model. 50 (2010) 1736.

[73] L. Aramburo-Corrales, B. M. Weckhuysen in preparation (2011).

[74] K. I. Zamarayev, J. M. Thomas, Adv. Catal. 41 (1996) 335.

[75] C. P. Bezoukhanova, Y. A. Kalvachev, Catal. Rev. Sci. Eng. 36 (1994) 125.

[76] J. Kotrla, L. Nachtigallová, L. Kubelková, L. Heeribout, C. Doremieux-Morin, J. Fraissard, J. Phys. Chem. B 102 (1998) 2454.

[77] S. G. Izmailova, I. V. Karetina, S. Khvoshchev, M. A. Shubbaeva, J. Coll. Int. Sci. 165 (1994) 318.

[78] G. Mirth, J. A. Lercher, M. W. Anderson, J. Kinowski, J. Chem. Soc.-Far. Trans. 86 (1990) 3039.

[79] L. Kubelková, J. Nováková, K. Nedomová, J. Catal. 124 (1990) 441.

[80] M. T. Aronson, R. J. Gorte, W. E. Farneth, J. Catal. 98 (1986) 434.

[81] M. T. Aronson, R. J. Gorte, W. E. Farneth, J. Catal. 105 (1987) 455.

[82] R. A. van Santen, G. J. Kramer, Chem. Rev. 95 (1995) 637.

[83] R. A. van Santen, Catal. Today 38 (1997) 377.

[84] J. Sauer, P. Uglieno, E. Garonne, V. R. Saunders, Chem. Rev. 94 (1994) 2095.

[85] F. Haase, J. Sauer, J. Am. Chem. Soc. 117 (1995) 3780.

[86] S. R. Blaszczkowski, R. A. van Santen, J. Phys. Chem. 99 (1995) 11728.

[87] J. D. Gale, C. R. A. Catlow, J. R. Carruthers, Chem. Phys. Lett. 216 (1993) 155.

[88] R. Shah, M. C. Payne, M. H. Lee, J. D. Gale, Science 271 (1996) 1395.

[89] R. Shah, J. D. Gale, M. C. Payne, J. Phys. Chem. 100 (1996) 11688.

[90] J. D. Gale, R. Shah, M. C. Payne, I. Stich, K. Terakura, Catal. Today 50 (1999) 525.

[91] F. Haase, J. Sauer, J. Hutter, Chem. Phys. Lett. 266 (1997) 397.

[92] I. Stich, J. D. Gale, K. Terakura, M. C. Payne, Chem. Phys. Lett. 283 (1998) 402.

[93] V. V. Mihaleva, R. A. van Santen, A. P. J. Jansen, J. Phys. Chem. B 105 (2001) 6874.

[94] C. Lo, B. L. Trout, J. Catal. 227 (2004) 77.

[95] R. Shah, J. D. Gale, M. C. Payne, Chem. Comm. (1997) 131.

[96] L. H. Kang, T. Zhang, Z. M. Liu, K. L. Han, J. Phys. Chem. C 112 (2008) 5526.

[97] C. C. Lee, R. J. Gorte, W. E. Farneth, J. Phys. Chem. B 101 (1997) 3811.

[98] C. M. Nguyen, M. F. Reyniers, G. B. Marin, PhysChemChemPhys 12 (2010) 9481.

[99] H. Stach, U. Lohse, H. Thamm, W. Schirmer, Zeolites 6 (1986) 74.

[100] R. E. Richards, L. V. C. Reed, Langmuir 3 (1987) 335.

[101] H. B. Abdul-Rehman, M. A. Hasanain, K. F. Loughlin, Ind. Eng. Chem. Res. 29 (1990) 1525.

[102] J. R. Hufton, R. P. Danner, AIChE J. 39 (1993) 954.

[103] M. S. Sun, O. Talu, D. B. Shah, J. Phys. Chem. 100 (1996) 17276.

[104] F. Eder, J. A. Lercher, J. Phys. Chem. B 101 (1997) 1273.

[105] F. S. M. Eder, J. A. Lercher, J. Phys. Chem. B 101 (1997) 5414.

- [106] F. Eder, J. A. Lercher, *Zeolites* 18 (1997) 75.
- [107] J. F. Denayer, G. V. Baron, J. A. Martens, P. A. Jacobs, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 3077.
- [108] L. Smith, A. K. Cheetham, L. Marchese, J. M. Thomas, P. A. Wright, J. Chen, E. Gianotti, *Catal. Lett.* 41 (1996) 13.
- [109] Y. Jeanvoine, J. G. Angyán, G. Kresse, J. Hafner, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 5573.
- [110] G. A. V. Martins, G. Berlier, S. Coluccia, H. O. Pastore, G. B. Superti, G. Gatti, L. Marchese, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 330.
- [111] G. V. A. Martins, G. Berlier, C. Bisio, S. Coluccia, H. O. Pastore, L. Marchese, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 7193.
- [112] A. Zecchina, G. Spoto, S. Bordiga, *PhysChemChemPhys* 7 (2005) 1627.
- [113] C. Morterra, G. Magnacca, *Catal. Today* 27 (1996) 497.
- [114] S. Bordiga, B. Civalieri, G. Spoto, C. Paze, C. Lamberti, P. Ugliengo, A. Zecchina, *J. Chem. Soc.-Far. Trans.* 93 (1997) 3893.
- [115] V. V. Mihaleva, van Santen R. A., A. P. J. Jansen, *J. Chem. Phys.* 120 (2004) 9212.
- [116] D. Lesthaeghe, V. Van Speybroeck, M. Waroquier, *PhysChemChemPhys* 11 (2009) 5222.
- [117] A. Zecchina, S. Bordiga, G. Spoto, D. Scarano, G. Spano, F. Geobaldo, *J. Chem. Soc.-Far. Trans.* 92 (1996) 4863.
- [118] M. Rozwadowski, M. Lezanska, J. Wloch, K. Erdmann, R. Golembiewski, J. Konatowski, *Chem. Mater.* 13 (2001) 1609.
- [119] H. G. Karge, W. Niessen, H. Bludau, *Appl. Catal. A* 146 (1996) 339.
- [120] D. Meloni, D. Martin, P. Ayrault, M. Guisnet, *Catal. Lett.* 71 (2001) 213.

Lijst van figuren

1.1	Wereldwijde energieconsumptie van 1984 tot 2009 ^[2]	2
1.2	Boven: bewezen oliereserves eind 2009; onder: evolutie van de geografische verdeling ervan in de periode 1989 - 2009 ^[2]	3
1.3	De verhouding van reserves tot productie voor aardolie, aardgas en steenkool ^[2]	4
1.4	Wereldwijde productie van vloeibare aardoliederivaten ^[4]	4
1.5	Evolutie van de wereldwijde vraag naar etheen en propeen ^[5]	5
1.6	Evolutie van de productie en consumptie van propeen ^[6]	5
1.7	Overzicht van de ontwikkelde processen op basis van steenkool en aardgas ^[7]	6
1.8	Mogelijke routes voor de omzetting van biomassa tot koolwaterstoffen ^[3]	8
1.9	De methanoleconomie ^[11]	9
1.10	Schematische weergave van het UOP/Hydro MTO-proces ^[12]	10
1.11	Selectiviteit naar etheen en propeen als functie van de P/E verhouding in het MTO-proces (eventueel aangevuld met het OC-proces) ^[6]	11
1.12	De productendistributie van het MTO-proces (eventueel aangevuld met het OC-proces) ^[6]	11
1.13	Return on Investment als functie van de aardolieprijs voor een stoomkraker en het MTO-proces bij verschillende methanolprijzen ^[6]	12
2.1	Algemene weergave van het MTO-proces ^[17]	13
2.2	De hybride actieve site van een MTO-katalysator volgens de hydrocarbon pool hypothese ^[17]	15
2.3	Het sigaarmodel van de 5 verschillende stappen tijdens het MTO hydrocarbon pool mechanisme ^[17]	16
2.4	GC-MS chromatogrammen van de organische reactiecentra na methanolpulsen op de H-SAPO-34 katalysator bij MTO-condities ^[30]	17
2.5	Etheen - en propeenselectiviteit als functie van het aantal methylgroepen per ring ^[33]	18
2.6	Het paringmechanisme en sidechainmechanisme ^[38]	20
2.7	De gesuggereerde duale cyclus voor de methanolconversie over H-ZSM-5 ^[49]	21
2.8	De CHA-topologie en een CHA-kooi met typerende "8-membered ring" vensters ^[54]	22
2.9	Ammoniak TPD-profielen voor H-SAPO-34 katalysatoren met variërende Si/Al verhouding ^[57]	24

2.10	De prestaties van H-SAPO-34 en H-ZSM-5 in het MTO-proces, gerelateerd aan hun topologie ^[6]	24
2.11	De DDR-topologie ^[54]	25
3.1	Invloed van deactivering op het productenspectrum tijdens methanolconversie over H-SAPO-34 bij 480°C en een 30:70 wt% methanol:water voeding ^[7]	28
3.2	Productenspectrum als functie van de TOS tijdens MTO-reactie over H-SAPO-34 bij 350°C ^[37]	29
3.3	Microscopische beelden van H-ZSM-5 kristallen tijdens MTO-reactie bij 530K (a) en 745K (b) ^[74]	31
3.4	Microscopische beelden van H-SAPO-34 kristallen tijdens MTO-reactie bij 530K (a) en 745K (b) ^[74]	32
3.5	Oppervlakte en poriënvolume beschikbaar bij toenemend cokesgehalte in H-SAPO-34 kristallen ^[70]	32
3.6	GC-analyse van geaccumuleerde species in H-SAPO-34 na MTO-reactie op 450°C ^[65]	33
3.7	GC-analyse van geaccumuleerde species in H-SAPO-34 na MTO-reactie op 600°C ^[65]	34
3.8	GC-analyse van geaccumuleerde species in een gedeactiveerde H-SAPO-34 en H-ZSM-5 na MTO-reactie op 350°C ^[49]	35
3.9	Ammoniak TPD profielen voor H-SAPO-34 en Ni-SAPO-34 ^[7]	37
3.10	Methanol conversie per massa-eenheid katalysator voor H-SAPO-34 en H-SSZ-13 bij verschillende temperaturen ^[63]	38
3.11	Gaschromatogram van de geaccumuleerde species in H-SAPO-34 en H-SSZ-13 na 20 min. MTO-reactie bij 350°C (a,c) en eventueel flushen met He (b,d) ^[63]	39
3.12	Cokesvorming als functie van TOS bij verschillende reactietemperaturen ^[70]	40
3.13	DTA-profielen van de cokesspecies gevormd tijdens methanolconversie bij verschillende reactietemperaturen (1: 773K, 2: 723K, 3:673K) ^[70]	40
3.14	Chromatogram van het CCl ₄ extract van H-SAPO-34 na 10 minuten TOS bij 325°C met een methanolvoeding (a) en propeenvoeding (b)) ^[27]	41
3.15	Cokesinhoud als functie van de water/methanol verhouding in de voeding in eenheden van massa ^[70]	42
3.16	Cokesinhoud en methanolconversie als functie van de TOS tijdens methanolconversie op 350°C ^[37]	44
3.17	GC-analyse van de koolwaterstoffen in H-SAPO-34 na MTO-reactie op 350°C na verschillende reactietijden ^[37]	45
3.18	Ionen massadistributie van de verschillende methylbenzenen (links) en methylnaftalenen (rechts) toont de mate van ¹³ C-incorporatie ^[30]	46
4.1	Jacobs ladder, een metaforische voorstelling van de verschillende klassen functionalen in het DFT-formalisme ^[91]	50
4.2	Schematische weergave van de ONIOM-hybridetechniek met 2 lagen. I: binnenste laag, L: linkatomen, O: buitenste laag ^[105]	55

4.3	Voorstelling van een reactiepad op een potentieel energie-oppervlak zoals beschreven in de transitietoestandtheorie, naar analogie met een berglandschap ^[105]	57
4.4	De gebruikte 44T-cluster voor H-SSZ-13 en H-SAPO-34 met 6T high level (bolvormige atomen)	59
4.5	De gebruikte 45T-cluster voor H-ZSM-58 met 5T high level (bolvormige atomen)	59
5.1	Kooi met zichtbare 8MR's van de CHA-topologie (a) en DDR-topologie (b)	61
5.2	De 4 verschillende protonposities in de CHA-kooi van H-SAPO-34 (a) en DDR-kooi van H-ZSM-58 (b)	62
5.3	Interactie tussen CO en de Brønsted zure site in H-SAPO-34	64
5.4	96T-cluster voor de CHA-topologie van H-SAPO-34	66
5.5	6T HL-regio voor H-SAPO-34 gecentreerd rond O(2) (a) en O(4) (b)	67
6.1	Methylering van een aromatisch species volgens het geconcentreerd mechanisme	71
6.2	Energiediagram voor de methylering van aromatische species	71
6.3	Methanol gefysisorbeerd in H-SSZ-13 op de asymmetrische O(4) protonpositie (a) en symmetrische O(2) protonpositie (b)	74
6.4	Methanol gefysisorbeerd in H-SAPO-34 op de asymmetrische O(4) protonpositie (a) en symmetrische O(2) protonpositie (b)	75
6.5	Methanol gefysisorbeerd in H-ZSM-58	77
6.6	Benzeen (a), naftaleen (b) en fenantreen (c) gefysisorbeerd in H-SAPO-34	78
6.7	Benzeen (a), naftaleen (b) en fenantreen (c) gefysisorbeerd in H-ZSM-58	79
6.8	Benzeen (a), naftaleen (b) en fenantreen (c) gecoadsorbeerd met methanol in H-SAPO-34	81
6.9	Benzeen (a) en naftaleen (b) gecoadsorbeerd met methanol in H-ZSM-58	82
6.10	Reactievergelijking voor de reactie van geprotoneerd methanol met benzeen, naftaleen en fenantreen in de gasfase	83
6.11	Meest stabiele resonantiestructuur van fenantreen volgens de regel van Clar	86
6.12	Transitietoestanden voor de gasfasemethyleringen van benzeen (a), naftaleen (b) en fenantreen (c),(d)	87
6.13	Reactievergelijking voor de vicinale (boven) en geminale (onder) methylering van dureen	88
6.14	Reactanten (a), transitietoestand (b) en producten (c) voor de vicinale methylering van dureen in H-SAPO-34	91
6.15	Reactanten (a), transitietoestand (b) en producten (c) voor de geminale methylering van dureen in H-SAPO-34	91
6.16	Reactanten (a), transitietoestand (b) en producten (c) voor de geminale methylering van HMB in H-SAPO-34	92
6.17	Berekende vervormingsenergie (B3LYP/dgtzvp) van de benzeenderivaten tijdens methyleringsreactie in H-SSZ-13 en H-SAPO-34	93
6.18	Barrières in kJ mol^{-1} voor de methylering van benzeenderivaten in H-SSZ-13 en H-SAPO-34 als functie van het aantal methylgroepen (* staat voor geminale methylering)	94

6.19	Berekende protonaffiniteit van gemethyleerde benzeenderivaten	94
6.20	Berekende protonaffiniteit van gemethyleerde naftaleenderivaten	100
6.21	Berekende vervormingsenergie (B3LYP/dgtzvp) van de naftaleenderivaten tijdens methyleringsreactie in H-SSZ-13 en H-SAPO-34	100
6.22	Barrières in kJ mol^{-1} voor de methylering van naftaleenderivaten in H-SSZ-13 en H-SAPO-34 als functie van het aantal methylgroepen	101
6.23	Reactanten (a), transitietoestand (b) en producten (c) voor de methylering van 1,4,5,8-tetramethylnaftaleen (TMN1) in H-SAPO-34	101
6.24	Berekende vervormingsenergie (B3LYP/dgtzvp) van fenantreen tijdens methyleringsreactie in H-SSZ-13 en H-SAPO-34	104
6.25	Reactanten (a), transitietoestand (b) en producten (c) voor de methylering in H-SAPO-34 van fenantreen op een uiterste ring	104
6.26	Barrières in kJ mol^{-1} voor de methylering van aromatische HP-species in H-SSZ-13 en H-SAPO-34	105
6.27	Reactanten (a), transitietoestand (b) en producten (c) voor de methylering van benzeen in H-ZSM-58	106
6.28	Reactanten (a), transitietoestand (b) en producten (c) voor de methylering van naftaleen H-ZSM-58	107
6.29	Reactanten (a), transitietoestand (b) en producten (c) voor de methylering in H-ZSM-58 van fenantreen op een uiterste ring	108
7.1	De twee door Bjørgen et al. voorgestelde reactiepaden voor de vorming an naftaleenderivaten in H-Beta onder MTO-condities ^[128]	114
7.2	Het voorgestelde reactiepad voor de vorming van bicyclische cokesprecursoren	115
7.3	Initiatie-reactie voor de vorming van het butadienylkation	116
7.4	Energieprofiel (reactant, transitietoestand en product) van de protonering van butadien na geometrieoptimalisatie (groene volle lijn) en energieverfijning (rode streepjeslijn)	117
7.5	Reactanten (a), transitietoestand (b) en producten (c) voor de protonering van butadien	118
7.6	Alkylering van p-xyleen door het butadienylkation	118
7.7	Reactanten (a), transitietoestand (b) en producten (c) voor de alkyleringsreactie	119
7.8	Cyclisatie met vorming van een vijftring	120
7.9	Reactanten (a), transitietoestand (b) en producten (c) voor de eerste cyclisatiereactie	122
7.10	Energieprofiel van de gemodelleerde cyclisatiereactie: R is het gevonden minimum voor het reactant, R' het gezochte minimum	122
7.11	Alternatieve transitietoestand voor de cyclisatiereactie	123
7.12	Ringexpansie met omzetting van een vijftring naar een zesring via een secundair carbeniumion	123
7.13	Hydrideshift met vorming van een tertiair carbeniumion	124
7.14	Ringexpansie met omzetting van een vijftring naar een zesring via een tertiair carbeniumion	124

7.15	Transitietoestand voor reactie HS1	125
7.16	Hydrideshift met vorming van een primair carbeniumion	125
7.17	Ringexpansie vanuit een primair carbeniumion	125
7.18	Reactant (a), transitietoestand (b) en product (c) van reactie HS2	126
7.19	Reactant (a) en transitietoestand (b) van de ringexpansie	127
7.20	Hydrideshift als eerste stap van de aromatisering	127
7.21	Eerste deprotonering tijdens de aromatisering	127
7.22	Transitietoestand van reactie HS3	128

Lijst van tabellen

5.1	Deprotoneringsenergieën in kJ mol^{-1} voor H-SSZ-13, H-SAPO-34 en H-ZSM-58	63
5.2	OH - en CO-stretchfrequentieshifts (in cm^{-1}) bij CO-adsorptie in H-SSZ-13, H-SAPO-34 en H-ZSM-58	65
5.3	OH - en CO-stretchfrequentieshifts (in cm^{-1}) bij CO-adsorptie in H-SSZ-13 en H-SAPO-34 berekend met alternatieve 6T-HL	68
5.4	O-H bindingslengtes (in cm), stretchfrequenties (in cm^{-1}) en intrinsieke zuursterkte (i.z.) voor H-SSZ-13, H-SAPO-34 en H-ZSM-58	68
6.1	Adsorptie-energieën van methanol in H-SSZ-13 en H-SAPO-34	76
6.2	Adsorptie-energie van methanol in H-ZSM-58	76
6.3	Adsorptie-energieën van benzeen, naftaleen en fenantreen in H-SSZ-13 en H-SAPO-34	79
6.4	Adsorptie-energieën van benzeen, naftaleen en fenantreen in H-ZSM-58	80
6.5	Coadsorptie-energieën van benzeen, naftaleen en fenantreen in H-SSZ-13, H-SAPO-34 en H-ZSM-58	81
6.6	Voorwaartse barrière, reactie-energie, activeringsenergie, pre-exponentiële factor en intrinsieke snelheidscoëfficiënt bij 670K voor methyleringen in gasfase	84
6.7	Gibbs vrije energiebarrière en Gibbs vrije reactie-energie voor methyleringen in gasfase en met een IEFPCM-model in water en ether	85
6.8	Voorwaartse barrière, reactie-energie, activeringsenergie, pre-exponentiële factor en intrinsieke snelheidscoëfficiënt bij 670K voor methylering van benzeenderivaten in H-SSZ-13 en H-SAPO-34	89
6.9	Protonaffiniteit van aromatische species in de gasfase: vergelijking tussen berekende en experimentele waarde	95
6.10	Voorwaartse barrière en reactie-energie voor de geminale methylering van dur-een, PMB en HMB in H-SAPO-34 in dit werk en in het werk van Wang et al. [35]	96
6.11	Voorwaartse barrière, reactie-energie, activeringsenergie, pre-exponentiële factor en intrinsieke snelheidscoëfficiënt bij 670K voor methylering van naftaleenderivaten in H-SSZ-13 en H-SAPO-34	99
6.12	Voorwaartse barrière, reactie-energie, activeringsenergie, pre-exponentiële factor en intrinsieke snelheidscoëfficiënt bij 670K voor methylering van fenantreen in H-SSZ-13 en H-SAPO-34	103

6.13	Voorwaartse barrière, reactie-energie, activeringsenergie, pre-exponentiële factor en intrinsieke snelheidscoëfficiënt bij 670K voor methyleringen in H-ZSM-58	107
6.14	Voorwaartse barrière, reactie-energie, activeringsenergie, pre-exponentiële factor en intrinsieke snelheidscoëfficiënt bij 670K voor deprotonering van het toluenekation in H-SSZ-13 en H-SAPO-34	110
6.15	Voorwaartse barrière, reactie-energie, activeringsenergie, pre-exponentiële factor en intrinsieke snelheidscoëfficiënt bij 670K voor deprotonering van het methylnaftaleenkation in H-SAPO-34 ^[127]	111
7.1	Voorwaartse barrière, activeringsenergie, pre-exponentiële factor en intrinsieke snelheidscoëfficiënt bij 670K voor de initiatiereactie in H-SAPO-34	117
7.2	Geschatte voorwaartse barrière en reactie-energie voor de alkylering van p-xyleen door het butadienylkation in H-SAPO-34	119
7.3	Voorwaartse barrière, reactie-energie, activeringsenergie, pre-exponentiële factor en intrinsieke snelheidscoëfficiënt bij 670K voor de eerste cyclisatie van het gealkyleerde p-xyleen in H-SAPO-34	121
7.4	Voorwaartse barrière, reactie-energie, activeringsenergie, pre-exponentiële factor en intrinsieke snelheidscoëfficiënt bij 670K voor de hydrideshift van een secundair naar een tertiair carbeniumion in H-SAPO-34	124
7.5	Voorwaartse barrière, reactie-energie, activeringsenergie, pre-exponentiële factor en intrinsieke snelheidscoëfficiënt bij 670K voor de hydrideshift van een secundair naar een primair carbeniumion in H-SAPO-34	126
7.6	Voorwaartse barrière, reactie-energie, activeringsenergie, pre-exponentiële factor en intrinsieke snelheidscoëfficiënt bij 670K voor de eerste hydrideshift tijdens de aromatisering in H-SAPO-34	128
A.1	Protonaffiniteit van benzeenderivaten in de gasfase	136
A.2	Protonaffiniteit van naftaleenderivaten in de gasfase	137
A.3	Protonaffiniteit van fenantreenderivaten in de gasfase	138
B.1	Voorwaartse barrière, reactie-energie, activeringsenergie, pre-exponentiële factor en intrinsieke snelheidscoëfficiënt bij 670K voor methylering van benzeenderivaten in H-SSZ-13 met en zonder vdw-correcties	140
B.2	Voorwaartse barrière, reactie-energie, activeringsenergie, pre-exponentiële factor en intrinsieke snelheidscoëfficiënt bij 670K voor methylering van benzeenderivaten in H-SAPO-34 met en zonder vdw-correcties	141
B.3	Voorwaartse barrière, reactie-energie, activeringsenergie, pre-exponentiële factor en intrinsieke snelheidscoëfficiënt bij 670K voor methylering van naftaleenderivaten in H-SSZ-13 met en zonder vdw-correcties	142
B.4	Voorwaartse barrière, reactie-energie, activeringsenergie, pre-exponentiële factor en intrinsieke snelheidscoëfficiënt bij 670K voor methylering van naftaleenderivaten in H-SAPO-34 met en zonder vdw-correcties	143

B.5	Voorwaartse barrière, reactie-energie, activeringsenergie, pre-exponentiële factor en intrinsieke snelheidscoëfficiënt bij 670K voor methylering van fenantreen in H-SSZ-13 met en zonder vdw-correcties	144
B.6	Voorwaartse barrière, reactie-energie, activeringsenergie, pre-exponentiële factor en intrinsieke snelheidscoëfficiënt bij 670K voor methylering van fenantreen in H-SAPO-34 met en zonder vdw-correcties	145
B.7	Voorwaartse barrière, reactie-energie, activeringsenergie, pre-exponentiële factor en intrinsieke snelheidscoëfficiënt bij 670K voor methyleringen in H-ZSM-58 met en zonder vdw-correcties	146
B.8	Gemiddelde invloed van vdw-correcties op de voorwaartse barrière (kJ mol^{-1}) en gemiddelde f_{vdw} ($= k_{met} / k_{zonder}$) bij 670K voor de methyleringen van benzeen-, naftaleen- en fenantreenderivaten (B, N, F) in H-SSZ-13, H-SAPO-34 en H-ZSM-58	147

Bibliografie

- [1] G. B. Marin; Chemische productieprocessen. Cursus gedoceerd in 1^e master in de ingenieurswetenschappen: chemische technologie, **2010**.
- [2] BP; BP Statistical Review of World Energy; <http://www.bp.com/statisticalreview>, **2010**.
- [3] C. Okkerse and H. van Bekkum, *Green Chemistry*, **1999**, *1*(2), 107–114.
- [4] U.S. Energy Information Administration International Energy Outlook 2010: Highlights; <http://www.eia.doe.gov/oiaf/ieo/highlights.html>, **2010**.
- [5] G. M. Intille; Propylene in asia: Growing demand and issues in supply; <http://www.sriconsulting.com/sric/public/newseventsart/2005apicintille.pdf>, **2005**.
- [6] J. Q. Chen, A. Bozzano, B. Glover, T. Fuglerud, and S. Kvisle, *Catalysis Today*, **2005**, *106*(1-4), 103–107.
- [7] M. Stöcker, *Microporous and Mesoporous Materials*, **1999**, *29*(1-2), 3–48.
- [8] F. J. Keil, *Microporous and Mesoporous Materials*, **1999**, *29*(1-2), 49–66.
- [9] O. Levenspiel, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **2005**, *44*(14), 5073–5078.
- [10] A. Demirbas, *Energy Conversion and Management*, **2008**, *49*(8), 2106–2116.
- [11] G. A. Olah, *Angewandte Chemie-International Edition*, **2005**, *44*(18), 2636–2639.
- [12] UOP; Methanol to olefins; <http://www.uop.com>, **2005**.
- [13] UOP; UOP/Hydro MTO process: Methanol to olefins conversion; <http://www.uop.com>, **2004**.
- [14] S. M. Alwahabi and G. F. Froment, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **2004**, *43*(17), 5112–5122.
- [15] Icis - methanol prices and pricing information; <http://www.icis.com/>.
- [16] U.S. Energy Information Administration: World Crude Oil Prices; <http://www.eia.doe.gov/dnav/pet/>, **2010**.

- [17] J. F. Haw and D. M. Marcus, *Topics in Catalysis*, **2005**, *34*(1-4), 41–48.
- [18] J. F. Haw, W. G. Song, D. M. Marcus, and J. B. Nicholas, *Accounts of Chemical Research*, **2003**, *36*(5), 317–326.
- [19] W. G. Song, D. M. Marcus, H. Fu, J. O. Ehresmann, and J. F. Haw, *Journal of the American Chemical Society*, **2002**, *124*(15), 3844–3845.
- [20] D. Lesthaeghe, V. Van Speybroeck, G. B. Marin, and M. Waroquier, *Angewandte Chemie International Edition*, **2006**, *45*(11), 1714–1719.
- [21] I. M. Dahl and S. Kolboe, *Journal of Catalysis*, **1994**, *149*(2), 458–464.
- [22] I. M. Dahl and S. Kolboe, *Journal of Catalysis*, **1996**, *161*(1), 304–309.
- [23] S. R. Blaszowski and R. A. vanSanten, *Journal of the American Chemical Society*, **1996**, *118*(21), 5152–5153.
- [24] R. Shah, J. D. Gale, and M. C. Payne, *Journal of Physical Chemistry B*, **1997**, *101*(24), 4787–4797.
- [25] W. G. Song, J. F. Haw, J. B. Nicholas, and C. S. Heneghan, *Journal of the American Chemical Society*, **2000**, *122*(43), 10726–10727.
- [26] H. Fu, W. G. Song, and J. F. Haw, *Catalysis Letters*, **2001**, *76*(1-2), 89–94.
- [27] B. Arstad and S. Kolboe, *Catalysis Letters*, **2001**, *71*(3-4), 209–212.
- [28] B. Arstad and S. Kolboe, *Journal of the American Chemical Society*, **2001**, *123*(33), 8137–8138.
- [29] S. Svelle, F. Joensen, J. Nerlov, U. Olsbye, K. P. Lillerud, S. Kolboe, and M. Bjorgen, *Journal of the American Chemical Society*, **2006**, *128*(46), 14770–14771.
- [30] W. G. Song, H. Fu, and J. F. Haw, *Journal of Physical Chemistry B*, **2001**, *105*(51), 12839–12843.
- [31] M. Vandichel, D. Lesthaeghe, J. Van der Mynsbrugge, M. Waroquier, and V. Van Speybroeck, *Journal of Catalysis*, **2010**, *271*(1), 67–78.
- [32] Z. M. Cui, Q. Liu, Z. Ma, S. W. Bian, and W. G. Song, *Journal of Catalysis*, **2008**, *258*(1), 83–86.
- [33] W. G. Song, H. Fu, and J. F. Haw, *Journal of the American Chemical Society*, **2001**, *123*(20), 4749–4754.
- [34] B. Arstad, J. B. Nicholas, and J. F. Haw, *Journal of the American Chemical Society*, **2004**, *126*(9), 2991–3001.
- [35] C. M. Wang, Y. D. Wang, H. X. Lie, Z. K. Xie, and Z. P. Liu, *Journal of Catalysis*, **2010**, *271*(2), 386–391.

- [36] Y. J. Jiang, J. Huang, V. R. R. Marthala, Y. S. Ooi, J. Weitkamp, and M. Hunger, *Microporous and Mesoporous Materials*, **2007**, *105*(1-2), 132–139.
- [37] B. P. C. Hereijgers, F. Bleken, M. H. Nilsen, S. Svelle, K. P. Lillerud, M. Bjorgen, B. M. Weckhuysen, and U. Olsbye, *Journal of Catalysis*, **2009**, *264*(1), 77–87.
- [38] D. Lesthaeghe, A. Horre, M. Waroquier, G. B. Marin, and V. Van Speybroeck, *Chemistry-a European Journal*, **2009**, *15*(41), 10803–10808.
- [39] M. Bjorgen, U. Olsbye, D. Petersen, and S. Kolboe, *Journal of Catalysis*, **2004**, *221*(1), 1–10.
- [40] M. Bjorgen, U. Olsbye, S. Svelle, and S. Kolboe, *Catalysis Letters*, **2004**, *93*(1-2), 37–40.
- [41] D. Lesthaeghe, B. De Sterck, V. Van Speybroeck, G. B. Marin, and M. Waroquier, *Angewandte Chemie-International Edition*, **2007**, *46*(8), 1311–1314.
- [42] U. Olsbye, M. Bjorgen, S. Svelle, K. P. Lillerud, and S. Kolboe, *Catalysis Today*, **2005**, *106*(1-4), 108–111.
- [43] S. Svelle, M. Bjorgen, S. Kolboe, D. Kuck, M. Letzel, U. Olsbye, O. Sekiguchi, and E. Uggerud, *Catalysis Letters*, **2006**, *109*(1-2), 25–35.
- [44] C. M. Wang, Y. D. Wang, Z. K. Xie, and Z. P. Liu, *Journal of Physical Chemistry C*, **2009**, *113*(11), 4584–4591.
- [45] K. Hemelsoet, A. Nollet, M. Vandichel, D. Lesthaeghe, V. Van Speybroeck, and M. Waroquier, *Chemcatchem*, **2009**, *1*(3), 373–378.
- [46] S. Svelle, P. A. Ronning, and S. Kolboe, *Journal of Catalysis*, **2004**, *224*(1), 115–123.
- [47] S. Svelle, P. O. Ronning, U. Olsbye, and S. Kolboe, *Journal of Catalysis*, **2005**, *234*(2), 385–400.
- [48] S. Svelle, U. Olsbye, F. Joensen, and M. Bjorgen, *Journal of Physical Chemistry C*, **2007**, *111*(49), 17981–17984.
- [49] M. Bjorgen, S. Svelle, F. Joensen, J. Nerlov, S. Kolboe, F. Bonino, L. Palumbo, S. Bordiga, and U. Olsbye, *Journal of Catalysis*, **2007**, *249*(2), 195–207.
- [50] D. Lesthaeghe, V. Van Speybroeck, and M. Waroquier, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2009**, *11*(26), 5222–5226.
- [51] D. Lesthaeghe, J. Van der Mynsbrugge, M. Vandichel, M. Waroquier, and V. Van Speybroeck, *Chemcatchem*, **2011**, *3*(1), 208–212.
- [52] M. Bjorgen, F. Joensen, K. P. Lillerud, U. Olsbye, and S. Svelle, *Catalysis Today*, **2009**, *142*(1-2), 90–97.
- [53] J. W. Park, J. Y. Lee, K. S. Kim, S. B. Hong, and G. Seo, *Applied Catalysis a-General*, **2008**, *339*(1), 36–44.

- [54] Database of zeolite structures; <http://www.iza-structure.org/databases/>.
- [55] Z. D. Zhu, M. Hartmann, and L. Kevan, *Chemistry of Materials*, **2000**, *12*(9), 2781–2787.
- [56] F. Salehirad and M. W. Anderson, *Journal of Catalysis*, **1996**, *164*(2), 301–314.
- [57] A. Izadbakhsh, F. Farhadi, F. Khorasheh, S. Sahebdehfar, M. Asadi, and Y. Z. Feng, *Applied Catalysis a-General*, **2009**, *364*(1-2), 48–56.
- [58] L. Lisi, L. Marchese, H. O. Pastore, A. Frache, G. Ruoppolo, and G. Russo, *Topics in Catalysis*, **2003**, *22*(1-2), 95–99.
- [59] L. Marchese, A. Frache, G. Gatti, S. Coluccia, L. Lisi, G. Ruoppolo, G. Russo, and H. O. Pastore, *Journal of Catalysis*, **2002**, *208*(2), 479–484.
- [60] L. Sommer, D. Mores, S. Svelle, M. Stocker, B. M. Weckhuysen, and U. Olsbye, *Microporous and Mesoporous Materials*, **2010**, *132*(3), 384–394.
- [61] R. Shah, J. D. Gale, and M. C. Payne, *Chemical Communications*, **1997**, (1), 131–132.
- [62] S. Bordiga, L. Regli, D. Cocina, C. Lamberti, M. Bjorgen, and K. P. Lillerud, *Journal of Physical Chemistry B*, **2005**, *109*(7), 2779–2784.
- [63] F. Bleken, M. Bjorgen, L. Palumbo, S. Bordiga, S. Svelle, K. P. Lillerud, and U. Olsbye, *Topics in Catalysis*, **2009**, *52*(3), 218–228.
- [64] Y. Kumita, J. Gascon, E. Stavitski, J. A. Moulijn, and F. Kapteijn, *Applied Catalysis a-General*, **2011**, *391*(1-2), 234–243.
- [65] D. M. Marcus, W. G. Song, L. L. Ng, and J. F. Haw, *Langmuir*, **2002**, *18*(22), 8386–8391.
- [66] Z. M. Cui, Q. Liu, W. G. Song, and L. J. Wan, *Angewandte Chemie-International Edition*, **2006**, *45*(39), 6512–6515.
- [67] S. Teketel, U. Olsbye, K. P. Lillerud, P. Beato, and S. Svelle, *Microporous and Mesoporous Materials*, **2010**, *136*(1-3), 33–41.
- [68] M. Guisnet and P. Magnoux, *Catalysis Today*, **1997**, *36*(4), 477–483.
- [69] M. Guisnet and P. Magnoux, *Applied Catalysis a-General*, **2001**, *212*(1-2), 83–96.
- [70] G. Z. Qi, Z. K. Xie, W. M. Yang, S. Q. Zhong, H. X. Liu, C. F. Zhang, and Q. L. Chen, *Fuel Processing Technology*, **2007**, *88*(5), 437–441.
- [71] M. Guisnet, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2002**, *182-183*, 367–382.
- [72] J. W. Park and G. Seo, *Applied Catalysis a-General*, **2009**, *356*(2), 180–188.
- [73] M. Guisnet, L. Costa, and F. R. Ribeiro, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2009**, *305*(1-2), 69–83.

- [74] D. Mores, E. Stavitski, M. H. F. Kox, J. Kornatowski, U. Olsbye, and B. M. Weckhuysen, *Chemistry-a European Journal*, **2008**, *14*(36), 11320–11327.
- [75] D. Mores, J. Kornatowski, U. Olsbye, and B. M. Weckhuysen, *Chemistry-a European Journal*, **2011**.
- [76] K. Hemelsoet, A. Ghysels, D. Mores, K. De Wispelaere, V. Van Speybroeck, B. M. Weckhuysen, and M. Waroquier, *Catalysis Today*, **2011**.
- [77] D. Chen, H. P. Rebo, K. Moljord, and A. Holmen, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **1999**, *38*(11), 4241–4249.
- [78] D. Chen, H. P. Rebo, K. Moljord, and A. Holmen, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **1997**, *36*(9), 3473–3479.
- [79] D. Chen, H. P. Rebo, A. Gronvold, K. Moljord, and A. Holmen, *Microporous and Mesoporous Materials*, **2000**, *35-6*, 121–135.
- [80] S. M. Alwahabi and G. F. Froment, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **2004**, *43*(17), 5098–5111.
- [81] H. Hu, F. Cao, W. Ying, Q. Sun, and D. Fang, *Chemical Engineering Journal*, **2010**, *160*(2), 770–778.
- [82] H. Hu, W. Ying, and D. Fang, *Journal of Natural Gas Chemistry*, **2010**, *19*(4), 409–416.
- [83] M. Inoue, P. Dhupatemiya, S. Phatanasri, and T. Inui, *Microporous and Mesoporous Materials*, **1999**, *28*(1), 19–24.
- [84] M. Kang and T. Inui, *Catalysis Letters*, **1998**, *53*(3-4), 171–176.
- [85] A. M. Prakash, M. Hartmann, Z. D. Zhu, and L. Kevan, *Journal of Physical Chemistry B*, **2000**, *104*(7), 1610–1616.
- [86] I. M. Dahl, H. Mostad, D. Akporiaye, and R. Wendelbo, *Microporous and Mesoporous Materials*, **1999**, *29*(1-2), 185–190.
- [87] F. F. Madeira, N. S. Gnep, P. Magnoux, H. Vezin, S. Maury, and N. Cadran, *Chemical Engineering Journal*, **2010**, *161*(3), 403–408.
- [88] D. Chen, K. Moljord, T. Fuglerud, and A. Holmen, *Microporous and Mesoporous Materials*, **1999**, *29*(1-2), 191–203.
- [89] V. Van Speybroeck and M. Waroquier; Moleculaire Modelling. Cursus gedoceerd in le master ingenieurswetenschappen: chemische technologie, **2009**.
- [90] V. Van Speybroeck; Simulations and Modeling for the Nanoscale. Keuzevak gedoceerd in 2e master ingenieurswetenschappen: chemische technologie, **2010**.
- [91] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, J. M. Tao, V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, and G. I. Csonka, *Journal of Chemical Physics*, **2005**, *123*(6), 9.

- [92] V. Barone and C. Adamo, *International Journal of Quantum Chemistry*, **1997**, *61*(3), 429–442.
- [93] M. J. Frisch, G. W. Trucks, 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, and J. A. Pople; Gaussian 03, revision c.02.
- [94] V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, J. M. Tao, and J. P. Perdew, *Journal of Chemical Physics*, **2003**, *119*(23), 12129–12137.
- [95] S. Grimme, *Journal of Computational Chemistry*, **2004**, *25*(12), 1463–1473.
- [96] S. Grimme, *Journal of Computational Chemistry*, **2006**, *27*(15), 1787–1799.
- [97] S. Grimme, J. Antony, T. Schwabe, and C. Muck-Lichtenfeld, *Organic and Biomolecular Chemistry*, **2007**, *5*(5), 741–758.
- [98] S. Grimme, S. Ehrlich, and L. Goerigk, *Journal of Computational Chemistry*, **2011**, *32*(7), 1456–1465.
- [99] L. Goerigk and S. Grimme, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2011**, *13*(14), 6670–6688.
- [100] T. Schwabe and S. Grimme, *Accounts of Chemical Research*, **2008**, *41*(4), 569–579.
- [101] M. J. S. Dewar and W. Thiel, *Journal of the American Chemical Society*, **1977**, *99*(15), 4899–4907.
- [102] J. J. P. Stewart, *Journal of Molecular Modeling*, **2007**, *13*(12), 1173–1213.
- [103] A. Alparone, V. Librando, and Z. Minniti, *Chemical Physics Letters*, **2008**, *460*(1-3), 151–154.
- [104] N. Godbout, D. R. Salahub, J. Andzelm, and E. Wimmer, *Canadian Journal of Chemistry-Revue Canadienne De Chimie*, **1992**, *70*(2), 560–571.
- [105] M. Vandichel; *Ship-in-a-bottle creatie van een supramoleculair complex voor MTO-conversie*; Master thesis, UGent, **2008**.

- [106] A. Ghysels, V. Van Speybroeck, E. Pauwels, S. Catak, B. R. Brooks, D. Van Neck, and M. Waroquier, *Journal of Computational Chemistry*, **2010**, *31*(5), 994–1007.
- [107] A. Ghysels, V. Van Speybroeck, T. Verstraelen, D. Van Neck, and M. Waroquier, *Journal of Chemical Theory and Computation*, **2008**, *4*(4), 614–625.
- [108] A. Nollet; *Ab initio studie naar het gedrag van naftaleenderivaten in het MTO-proces: reactieve species of cokes?*; Master thesis, UGent, **2009**.
- [109] B. De Sterck; *Invloed van het zeolietrooster op elementaire reacties in het hydrocarbon pool model voor het MTO-proces*; Master thesis, UGent, **2006**.
- [110] J. Van der Mynsbrugge; *Verificatie van de alkeencyclus voor MTO-conversie in ZSM-5*; Master thesis, UGent, **2009**.
- [111] X. Solans-Monfort, M. Sodupe, V. Branchadell, J. Sauer, R. Orlando, and P. Ugliengo, *Journal of Physical Chemistry B*, **2005**, *109*(8), 3539–3545.
- [112] T. Verstraelen, V. Van Speybroeck, and M. Waroquier, *Journal of Chemical Information and Modeling*, **2008**, *48*(7), 1530–1541.
- [113] R. Dennington, T. Keith, and J. Millam; Gaussview Version 5, **2008**.
- [114] V. Van Speybroeck, J. Van der Mynsbrugge, M. Vandichel, K. Hemelsoet, D. Lesthaeghe, A. Ghysels, G. B. Marin, and M. Waroquier, *Journal of the American Chemical Society*, **2011**, *133*(4), 888–899.
- [115] F. Neese; Orca version 2.6.35; University of Bonn, Germany, **2008**.
- [116] A. Ghysels, T. Verstraelen, K. Hemelsoet, M. Waroquier, and V. Van Speybroeck, *Journal of Chemical Information and Modeling*, **2010**, *50*(9), 1736–1750.
- [117] Y. Jeanvoine, J. G. Angyan, G. Kresse, and J. Hafner, *Journal of Physical Chemistry B*, **1998**, *102*(29), 5573–5580.
- [118] G. A. V. Martins, G. Berlier, S. Coluccia, H. O. Pastore, G. B. Superti, G. Gatti, and L. Marchese, *Journal of Physical Chemistry C*, **2007**, *111*(1), 330–339.
- [119] G. V. A. Martins, G. Berlier, C. Bisio, S. Coluccia, H. O. Pastore, and L. Marchese, *Journal of Physical Chemistry C*, **2008**, *112*(18), 7193–7200.
- [120] M. Sierka, U. Eichler, J. Datka, and J. Sauer, *Journal of Physical Chemistry B*, **1998**, *102*(33), 6397–6404.
- [121] C. Lo and B. L. Trout, *Journal of Catalysis*, **2004**, *227*(1), 77–89.
- [122] L. Smith, A. K. Cheetham, L. Marchese, J. M. Thomas, P. A. Wright, J. Chen, and E. Gianotti, *Catalysis Letters*, **1996**, *41*(1-2), 13–16.
- [123] L. J. Smith, A. Davidson, and A. K. Cheetham, *Catalysis Letters*, **1997**, *49*(3-4), 143–146.

- [124] V. V. Mihaleva, R. A. van Santen, and A. P. J. Jansen, *Journal of Chemical Physics*, **2003**, *119*(24), 13053–13060.
- [125] R. A. van Santen, *Catalysis Today*, **1997**, *38*(3), 377–390.
- [126] J. P. Merrick, D. Moran, and L. Radom, *Journal of Physical Chemistry A*, **2007**, *111*(45), 11683–11700.
- [127] K. Hemelsoet, A. Nollet, V. Van Speybroeck, and M. Waroquier, *Chemistry a european journal*, **2011**.
- [128] M. Bjorgen, S. Akyalcin, U. Olsbye, S. Benard, S. Kolboe, and S. Svelle, *Journal of Catalysis*, **2010**, *275*(1), 170–180.
- [129] D. M. McCann, D. Lesthaeghe, P. W. Kletnieks, D. R. Guenther, M. J. Hayman, V. Van Speybroeck, M. Waroquier, and J. F. Haw, *Angewandte Chemie-International Edition*, **2008**, *47*(28), 5179–5182.
- [130] S. Svelle, S. Aravinthan, M. Bjorgen, K. P. Lillerud, S. Kolboe, I. M. Dahl, and U. Olsbye, *Journal of Catalysis*, **2006**, *241*(2), 243–254.
- [131] S. Svelle and M. Bjorgen, *Journal of Physical Chemistry A*, **2010**, *114*(47), 12548–12554.
- [132] S. Svelle, S. Kolboe, O. Swang, and U. Olsbye, *Journal of Physical Chemistry B*, **2005**, *109*(26), 12874–12878.
- [133] Y. J. Jiang, M. Hunger, and W. Wang, *Journal of the American Chemical Society*, **2006**, *128*(35), 11679–11692.
- [134] W. Wang, Y. J. Jiang, and M. Hunger, *Catalysis Today*, **2006**, *113*(1-2), 102–114.
- [135] I.I. Ivanova and A. Corma, *Journal of Physical Chemistry B*, **1997**, *101*(4), 547–551.
- [136] G. Mirth and J. A. Lercher, *Journal of Physical Chemistry*, **1991**, *95*(9), 3736–3740.
- [137] S. G. Izmailova, I. V. Karetina, S. S. Khvoshchev, and M. A. Shubaeva, *Journal of Colloid and Interface Science*, **1994**, *165*(2), 318–324.
- [138] F. Haase and J. Sauer, *Journal of the American Chemical Society*, **1995**, *117*(13), 3780–3789.
- [139] S. R. Blazzkowski and R. A. Vansanten, *Journal of Physical Chemistry*, **1995**, *99*(30), 11728–11738.
- [140] C. C. Lee, R. J. Gorte, and W. E. Farneth, *Journal of Physical Chemistry B*, **1997**, *101*(19), 3811–3817.
- [141] J. Kotrla, D. Nachtigallova, L. Kubelkova, L. Heeribout, C. Doremieux-Morin, and J. Fraissard, *Journal of Physical Chemistry B*, **1998**, *102*(14), 2454–2463.

- [142] V. V. Mihaleva, R. A. van Santen, and A. P. J. Jansen, *Journal of Physical Chemistry B*, **2001**, *105*(29), 6874–6879.
- [143] I. Stich, J. D. Gale, K. Terakura, and M. C. Payne, *Chemical Physics Letters*, **1998**, *283*(5-6), 402–408.
- [144] J. D. Gale, R. Shah, M. C. Payne, I. Stich, and K. Terakura, *Catalysis Today*, **1999**, *50*(3-4), 525–532.
- [145] L. H. Kang, T. Zhang, Z. M. Liu, and K. L. Han, *Journal of Physical Chemistry C*, **2008**, *112*(14), 5526–5532.
- [146] S. Svelle, C. Tuma, X. Rozanska, T. Kerber, and J. Sauer, *Journal of the American Chemical Society*, **2009**, *131*(2), 816–825.
- [147] C. Raksakoon and J. Limtrakul, *Journal of Molecular Structure-Theochem*, **2003**, *631*, 147–156.
- [148] E. N. Coker, C. J. Jia, and H. G. Karge, *Langmuir*, **2000**, *16*(3), 1205–1210.
- [149] D. S. Wragg, R. E. Johnsen, P. Norby, and H. Fjellvag, *Microporous and Mesoporous Materials*, **2010**, *134*(1-3), 210–215.
- [150] M. Neurock, *Journal of Catalysis*, **2003**, *216*(1-2), 73–88.
- [151] K. Chuhev and J. J. BelBruno, *Journal of Physical Organic Chemistry*, **2006**, *19*(2), 115–121.
- [152] A.D. McNaught and A. Wilkinson, *IUPAC Compendium of Chemical Terminology (the "Gold Book")*; Vol. 2nd ed.; Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1997.
- [153] E. P. L. Hunter and S. G. Lias, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, **1998**, *27*(3), 413–656.
- [154] B. Arstad, S. Kolboe, and O. Swang, *Journal of Physical Chemistry B*, **2002**, *106*(49), 12722–12726.
- [155] J. F. Haw, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2002**, *4*(22), 5431–5441.
- [156] M. Bjorgen, F. Bonino, S. Kolboe, K. P. Lillerud, A. Zecchina, and S. Bordiga, *Journal of the American Chemical Society*, **2003**, *125*(51), 15863–15868.
- [157] L. Palumbo, F. Bonino, P. Beato, M. Bjorgen, A. Zecchina, and S. Bordiga, *Journal of Physical Chemistry C*, **2008**, *112*(26), 9710–9716.
- [158] M. Bjorgen, U. Olsbye, and S. Kolboe, *Journal of Catalysis*, **2003**, *215*(1), 30–44.
- [159] A. Sassi, M. A. Wildman, and J. F. Haw, *Journal of Physical Chemistry B*, **2002**, *106*(34), 8768–8773.
- [160] H. Schulz, *Catalysis Today*, **2010**, *154*(3-4), 183–194.

-
- [161] C. Tuma and J. Sauer, *Angewandte Chemie-International Edition*, **2005**, *44*(30), 4769–4771.
- [162] M. Boronat, P. M. Viruela, and A. Corma, *Journal of the American Chemical Society*, **2004**, *126*(10), 3300–3309.
- [163] M. Boronat and A. Corma, *Applied Catalysis a-General*, **2008**, *336*(1-2), 2–10.
- [164] E. Stavitski, E. A. Pidko, M. H. F. Kox, E. J. M. Hensen, R. A. van Santen, and B. M. Weckhuysen, *Chemistry-a European Journal*, **2010**, *16*(31), 9340–9348.
- [165] Y. V. Joshi, A. Bhan, and K. T. Thomson, *Journal of Physical Chemistry B*, **2004**, *108*(3), 971–980.
- [166] Y. V. Joshi and K. T. Thomson, *Journal of Catalysis*, **2005**, *230*(2), 440–463.