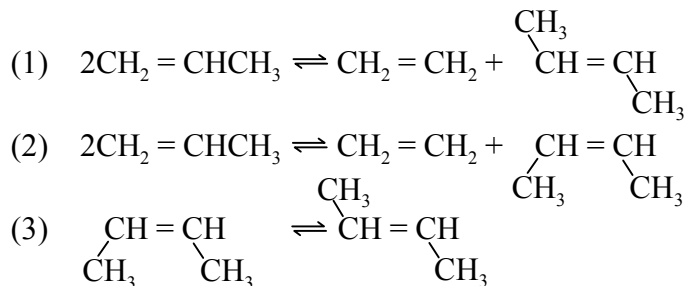


Abschlussbericht zum Projekt  
KZ: 2479 mit dem Titel

## Molekulare Modellierung von Reaktions- und Phasengleichgewichten in porösen Katalysatorträgern

Die Wände von porösen Medien beeinflussen Reaktions- und Phasengleichgewichte. Die Wände sind als zusätzliche Reaktionspartner, wenn auch nur indirekt beteiligt, zu betrachten. Zunächst wurde das Problem der Reaktionsgleichgewichte am Beispiel der Propenmethathese zu Ethen und cis- bzw. trans-2-Buten in Silikalit-1 gelöst, gemäß folgender Reaktionsgleichungen



Zwei der drei vorigen Gleichungen sind unabhängig und müssen in den Simulationen berücksichtigt werden. Die Porenwände beeinflussen durch ihre starke Wechselwirkung mit den Reaktionsgasen auch die Reaktionsgleichgewichte. Um diese Einflüsse zu berechnen, wurden Anfang der neunziger Jahre von Gubbins und Panagiotopoulos sowie Smith and Triska die sog. „Reactive Monte Carlo“-Methode (RxMC) entwickelt und auf einfache Reaktionen einfach strukturierter Moleküle, wie z.B. Ammoniaksynthese, angewandt. Diese Methode wurde im vorliegenden Projekt mit Monte-Carlo-Verfahren im großkanonischen Ensemble (GCMC) verglichen. Die Berechnung der Reaktionsgleichgewichte, die bisher nur für einfache Moleküle durchgeführt wurde, konnte mit Hilfe der „Configurational Bias Monte Carlo“-Methode (CBMC) auf große Moleküle ausgedehnt werden. Dabei konnte eine allgemeine Akzeptanzregel abgeleitet werden, die für alle MC-Schritte in Kombination mit CBMC gilt. .

Es sollen nun einige Details der „Reactive Monte Carlo“- und der CBMC-Methode angegeben werden. Bei einer RxMC-Simulation werden den üblichen Monte-Carlo-Schritten noch Reaktionsschritte hinzugefügt. Das System geht dabei von einem alten Zustand ( $o$ ) in einen neuen ( $n$ ) über, indem bestimmte Reaktionen  $R$  ablaufen. Der neue ist mit dem alten Zustand durch folgende Beziehung verknüpft:

$$(4) \quad N_i(n) = N_i(o) + \sum_{j=1}^R \nu_{ij} \zeta_j; \quad i = 1, \dots, C$$

wobei  $N_i(n)$  die Zahl der Moleküle vom Typ  $i$  im neuen Zustand  $n$  ist, entsprechend  $N_i(o)$  im alten Zustand. Die Matrix der stöchiometrischen Koeffizienten wird durch  $\nu_{ij}$  dargestellt. Der Term  $\zeta_j$  ist die Reaktionslaufzahl der Reaktion  $j$ . Der RxMC-Algorithmus besteht aus folgenden Schritten:

- 1) Wähle zufällig eine einzelne oder eine Menge von Reaktionen aus;
- 2) wähle zufällig einen Wert für die Reaktionslaufzahl  $\zeta$  der Reaktion  $j$  aus. Normalerweise wird  $\zeta = \pm 1$  gewählt;
- 3) wähle zufällig eine Menge reagierender Moleküle aus, die zu der in Schritt 1 gewählten Reaktion oder Menge an Reaktionen gehören und entferne sie aus dem System;

- 4) füge zufällig Produktmoleküle in das System ein. Um die Akzeptanz zu erhöhen, werden die Produktmoleküle an den Positionen der entfernten Eduktmoleküle eingeführt. Falls das nicht möglich ist, werden zufällig ausgewählte Positionen verwendet. Der Schritt des Molekülersatzes muss für die Vor- und Rückreaktionen konsistent sein, d.h. wenn z.B. ein Molekül vom Typ  $i$  durch ein Molekül  $j$  in einer Vorwärtsreaktion ersetzt wird, muss  $j$  durch  $i$  in der Rückwärtsreaktion ersetzt werden;
- 5) eine Reaktion wird mit folgender Wahrscheinlichkeit akzeptiert:

$$acc(o \rightarrow n) = \min \left( 1, \exp \{ -\beta [U(n) - U(o)] \} \prod_{i=1}^C \frac{N_i!}{(N_i + \bar{v}_i)!} (q_i)^{\bar{v}_i} \right)$$

Dabei ist  $q_i$  die Zustandsfunktion eines isolierten Moleküls vom Typ  $i$ . Der Term  $\beta = 1/(k_B T)$ , wobei  $k_B$  die Boltzmann-Konstante ist. Der Ausdruck  $\bar{v}_i$  ist wie folgt definiert:

$$\bar{v}_i = \sum_{j=1}^R \nu_{ij} \zeta_j$$

Die Zustandsfunktion  $q(V, T)$  erhält man für ideale polyatomare Gase im Rahmen der Näherung des starren Rotators und harmonischen Oszillators als:

$$q(V, T)/V = \left( \frac{2\pi M k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{\pi^{1/2}}{\sigma_{ext}} \left( \frac{T^3}{\theta_{rot,A} \theta_{rot,B} \theta_{rot,C}} \right)^{1/2} q_{int\ rot} \left[ \prod_{j=1}^{3n-6} \frac{1}{(1 - e^{-\theta_{vib,j}/T})} \right] g_{el} e^{-\frac{D_0}{k_B T}} =$$

$$= q^0(V, T)/V (e^{D_0/(k_B T)})$$

wobei  $q^0(V, T)/V$  die Energie relativ zur Energie des Grundzustands ist. Die Symbole in voriger Formel haben folgende Bedeutung:

$M \equiv$  Molmasse

$k_B \equiv$  Boltzmann-Konstante

$T \equiv$  Temperatur

$\sigma_{ext} \equiv$  externe Symmetriezahl

$\theta_{rot,i} \equiv$  Rotationstemperatur

$\theta_{vib,i} \equiv$  Vibrationstemperatur

$q_{int\ rot} \equiv$  Zustandsfunktion der internen Rotation

$g_{el} \equiv$  Entartung des ersten elektronischen Niveaus (hier = 1)

$D_0 \equiv$

Alternativ kann die Zustandsfunktion idealer Gase aus der Gibbs-Funktion berechnet werden. Wird RxMC mit CBMC kombiniert, dann wird die Akzeptanzwahrscheinlichkeit aus Schritt 5 wie folgt geändert:

$$acc(o \rightarrow n) = \min \left[ 1, \frac{\prod_k^{\text{Produkte}} W_k(n) \langle W_k^{IG} \rangle^{-1}}{\prod_l^{\text{Reaktanten}} W_l(o) \langle W_l^{IG} \rangle^{-1}} \prod_{i=1}^C \frac{N_i!}{(N_i + \bar{v}_i)!} (q_i)^{\bar{v}_i} \right],$$

wobei die  $W_i$  die normierten Rosenbluth-Faktoren sind, die entsprechend der CBMC-Methode berechnet wurden.

Die CBMC-Methode wurde deshalb verwendet, weil die Einfügung größerer Moleküle in dichte Medien nur schwer möglich ist, da es leicht zu Überlappungen mit anderen Molekülen kommt. Dies wird durch stückweisen Aufbau des Moleküls im Rahmen der CBMC-Methode wesentlich erleichtert.

Es sollen nun einige Ergebnisse besprochen werden.

Um die molekularen Modelle zu validieren, wurden Simulationen im NPT-Ensemble bei unterschiedlichen Drücken durchgeführt (0,5 bis 10 [bar]). Die Ergebnisse sind in Fig. 1 dargestellt.

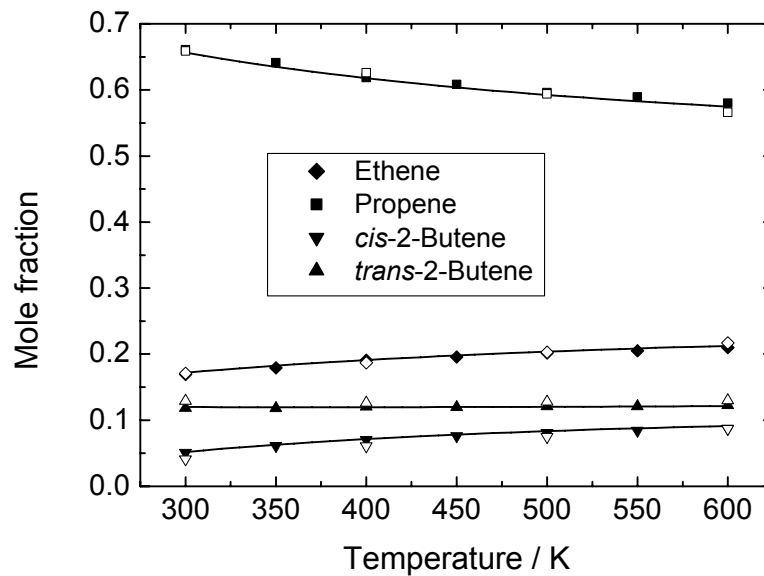


Fig. 1

Die durchgezogenen Linien stellen die Gleichgewichtszusammensetzung in der freien Gasphase dar, wobei die Berechnung durch Minimierung der Gibbschen Energie vorgenommen wurde. Wie erwartet, waren die Ergebnisse druckunabhängig, da sich die Molzahl durch die Reaktionen nicht ändert. Die Daten aus den Simulationen sind durch geschlossene Symbole dargestellt, die experimentellen Ergebnisse durch offene Symbole (F. Kapteijn et al. J. Chem. Thermodyn. 15 (1983), 147).

In Fig. 2 sind Zusammensetzungen in den Poren von Silikalit-1 aus GCMC-Simulationen angegeben (geschlossene Punkte). Der Druck beträgt 1 [bar]. Zum Vergleich wurden die Zusammensetzungen in der freien Gasphase angegeben (offene Symbole). Man erkennt, dass der scheinbare Umsatz in der Pore 66,1 % bei 300 K beträgt. Bei 300 K ist das *trans*-/*cis*-2-Buten-Verhältnis 4,2. Dieser Wert wurde auch experimentell bei 296 K in einem katalytischen Membranreaktor erhalten (J.M. van de Graaf et al. Chem. Eng. Sci. 54 (1999), 1441; Appl. Catal. A 178 (1999), 225).

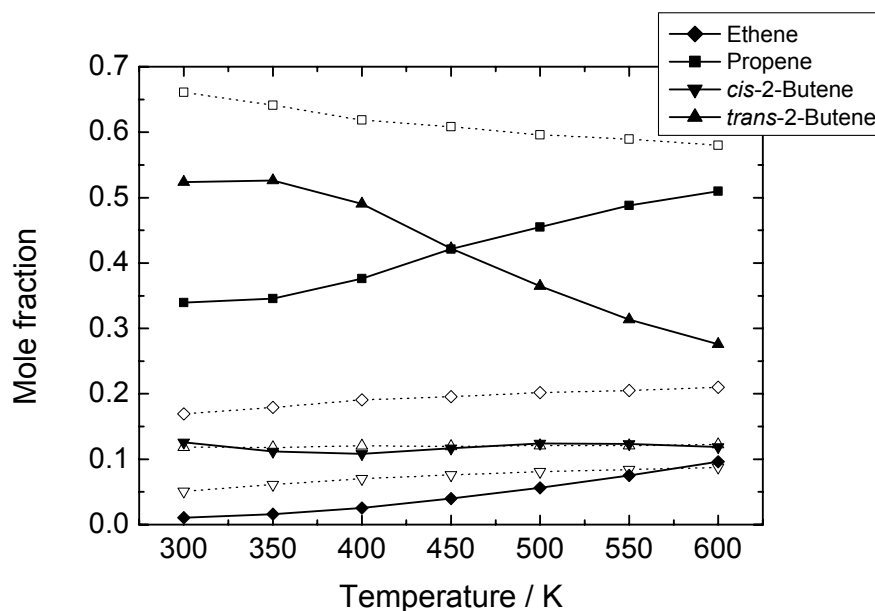


Fig. 2

Zusätzlich wurde in den oben angegebenen experimentellen Arbeiten die Isomerisierung von cis- zu trans-2-Buten untersucht. Der Umsatz von 76,1 % in der freien Gasphase hat sich 79,4 % bei 296 K in den Membranporen verschoben. Die GCMC-Simulation hat bei 300 K 78,6 % Umsatz ergeben, was sehr gut mit den Messdaten übereinstimmt.

Fig. 3a, b zeigt die simulierten Adsorptionsisotherme von Ethen, Propen und cis-/trans-2-Buten in Silikalit-1 bei 300 K (a) sowie 450 K (b).

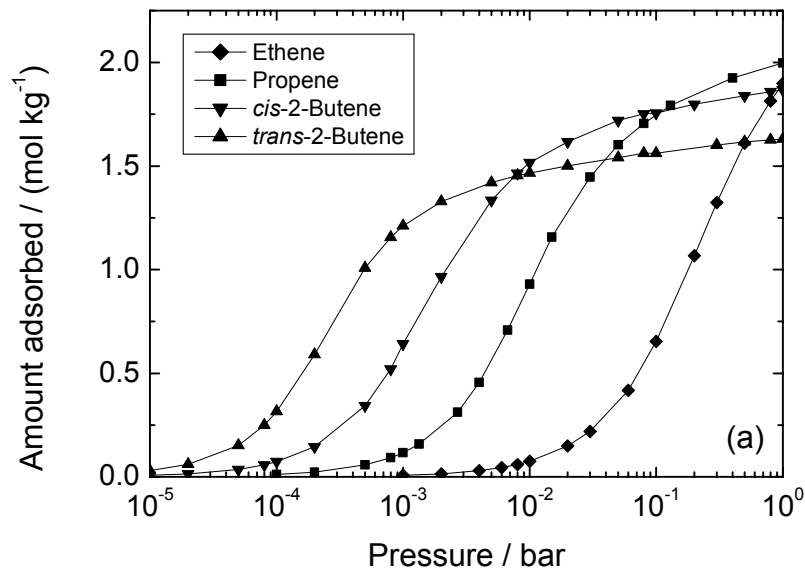


Fig. 3a

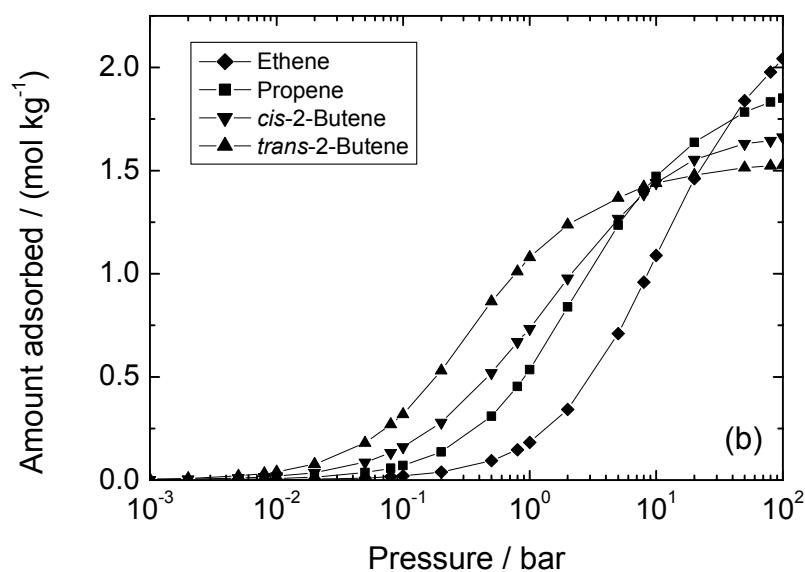


Fig. 3b

Man erkennt, dass die Anordnung der Isotherme in beiden Fällen gleich ist, d.h. trans-2-Buten wird am stärksten adsorbiert und Ethen am schwächsten. Bei 450 K sind die Unterschiede in der Adsorption geringer als bei 300 K. Bei der niedrigeren Temperatur benötigt man einen um zwei Größenordnungen höheren Druck, um eine Beladung von 1 [mol/kg] Ethen im Vergleich zu trans-2-Buten zu erreichen. Bei 450 K beträgt diese Druckdifferenz nur eine Größenordnung. Während die Gleichgewichtszusammensetzung in der freien Gasphase mindestens bis 10 [bar] unabhängig vom Druck ist, hängt diese in den Poren sowohl vom Druck als auch von der Temperatur ab. Den höchsten Propengleichgewichtsumsatz erhält man bei tiefer Temperatur und niedrigem Druck. Es wurden noch Gleichgewichtszusammensetzungen in anderen Zeolithen (TON, FER, LTL) untersucht. Die Ergebnisse sind der unten angegebenen Literatur zu entnehmen.

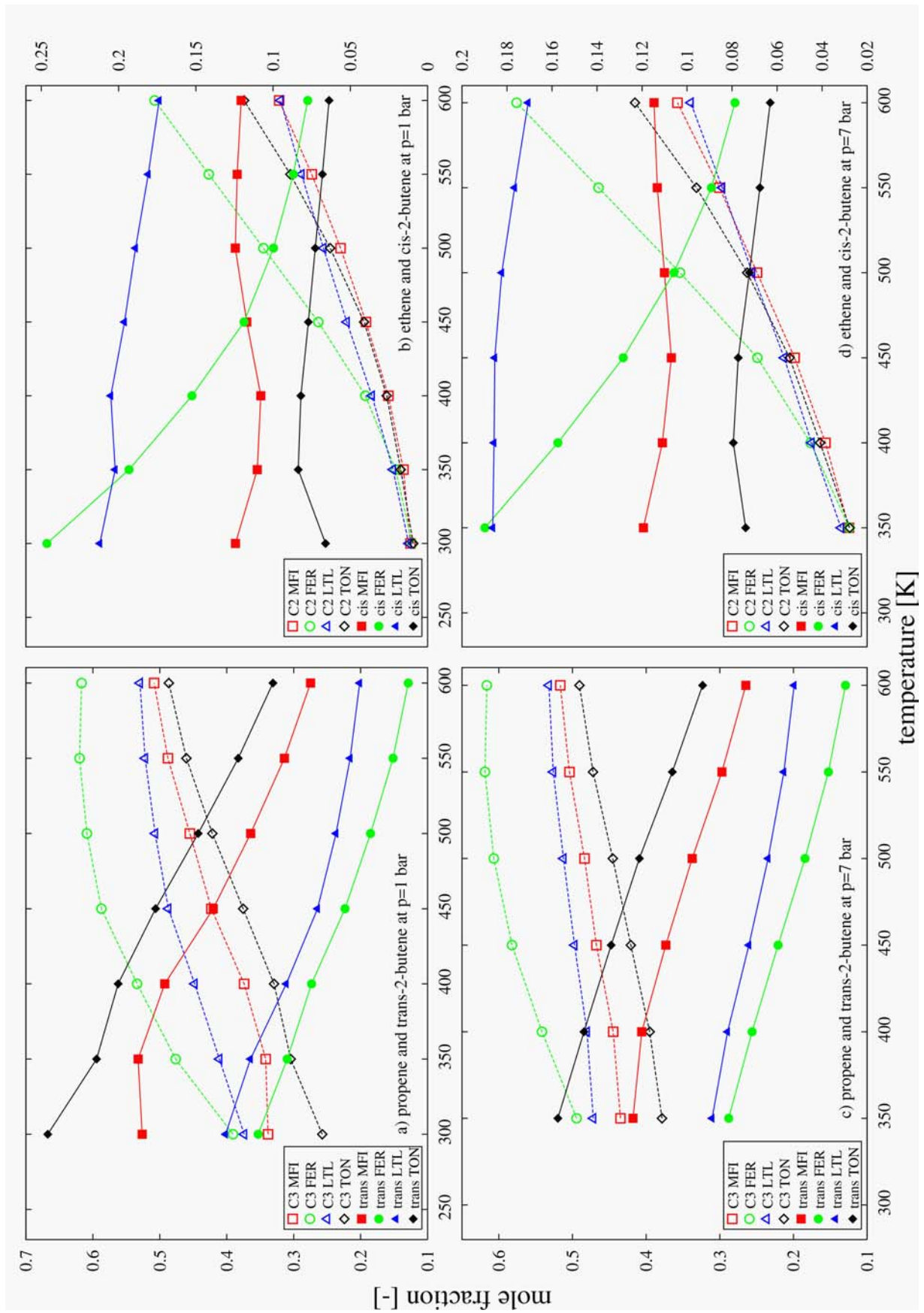


Fig. 4a-d

TON (hier: theta-1) hat eindimensionale Kanäle, die nicht untereinander verbunden sind. Der freie Durchmesser der Kanäle beträgt (0,46-0,57 [nm]), ähnlich dem von Silikalit-1. LTL besteht aus relativ großen Käfigen (1,3 nm Durchmesser), die durch Fenster (0,71 nm  $\varnothing$ ) miteinander verbunden sind. Der Zeolith FER besteht aus geraden Kanälen (0,54 x 0,42 [nm]), die durch Käfige (0,7 [nm] Durchmesser) miteinander verbunden sind. Die Fenster sind elliptisch (0,48 x 0,35 [nm]). Die Zusammensetzung ist selbst bei Zeolithen ähnlicher Porenstruktur (MFI und TON) sehr unterschiedlich. TON ist eindimensional, während bei MFI die Kanäle untereinander verbunden sind. Im Vergleich zur freien Gasphase ist der Gehalt an Ethen und Propen in allen Zeolithen verringert, während der Butengehalt erhöht ist, insbesondere der von trans-2-Butan. In allen Zeolithen erhält man den höchsten Gleichgewichtsumsatz von Propen bei niedriger Temperatur und niedrigem Druck.

Literatur:

N. Hansen, S. Jakobtorweihen, F.J. Keil: J. Chem. Phys. 122 (2005), 164705-1/11

S. Jakobtorweihen, N. Hansen, F.J. Keil: J. Chem. Phys. 125 (2006), 224709-1/9