

Abschlussbericht zum Max-Buchner-Forschungsprojekt

Aufklärung eines Reaktionsmechanismus der Alkanspaltung in Zeolithen

KZ 2894

D. Tranca, F.J. Keil, TU Hamburg-Harburg

In diesem Abschlussbericht werden die Fortschritte gegenüber dem letzten Zwischenbericht dargestellt. Wesentliche Fortschritte konnten durch Anwendung von kombinierten quantenmechanischen, molekülmechanischen und ab initio Moleküldynamik erzielt werden. Adsorption und Spaltung von Heptan und Hexan an ZSM-5 und Faujasit-Zeolithen wurden untersucht, und zwar nunmehr mit voller Reaktionsdynamik, sodass auch das Produktspektrum erhalten werden konnte. Es wurden langreichweitige elektrostatische und auch van-der-Waals-Wechselwirkungen berücksichtigt.

Details der Modellierung

Die Zeolithe H-ZSM-5 und Faujasit (Y-Zeolith) wurden als T276- bzw. T400-Cluster modelliert, wobei die Strukturdaten aus Röntgendiffraktionsmessungen entnommen wurden. Für die ZSM-5-Struktur wurde ein Si-Atom durch ein Al-Atom an die T12-Position ersetzt und die sich daraus ergebende negative Ladung wurde durch ein Proton kompensiert, das an eines der benachbarten Sauerstoffatome des Zeolithkristalls gebunden war. Die T12-Position wird, wie sich aus experimentellen Daten ergibt, bevorzugt durch Aluminium substituiert. Der quantenmechanisch berechnete Teil bestand aus einem T5-Cluster und den jeweils adsorbierten Heptan- bzw. Hexanmolekülen (s. Fig. 1).

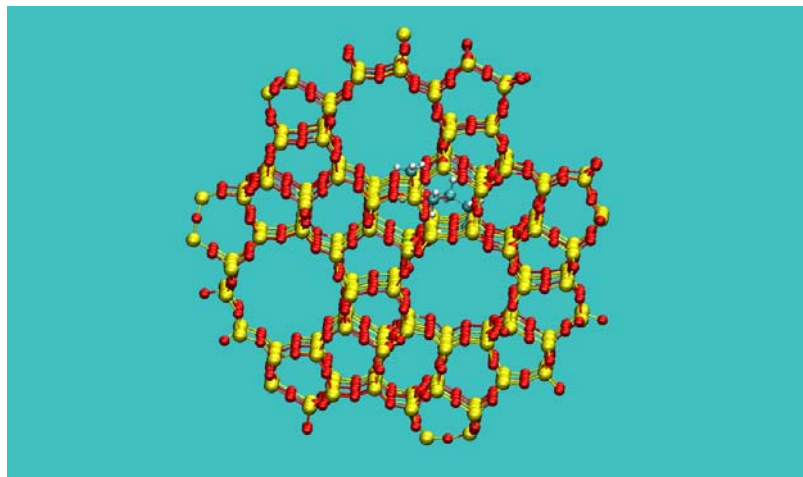


Abb. 1 Quantenmechanisch berechneter Teil des Clusters

Der Rest des Clusters wurde entsprechend dem Schema einer elektrostatischen Einbettung molekülmechanisch berechnet, wobei das CHARMM-Kraftfeld benutzt wurde, allerdings mit modifizierten Lennard-Jones-Parametern für Silizium und Sauerstoff. Die Atome im quantenmechanisch berechneten Teil wurden voll relaxiert, während der molekülmechanische Teil in seinen kristallographischen Positionen gehalten wurde. Die Übergangszustände wurden mittels des sog. „Partitioned Rational Function Optimization“ (R-PFO)-Algorithmus bestimmt. Dazu wurde die chemische Bindung der Alkane, die durch das saure Zentrum gespalten werden sollte, in die Nähe dieses Zentrums gebracht. Ob ein Übergangszustand gefunden wurde, ergab sich aus der Prüfung der Schwingungsfrequenzen, von der eine imaginär sein sollte. Wenn dies nicht der Fall war, wurde mit einer anderen Anfangsposition erneut begonnen. Diese Prozedur wurde für alle drei möglichen Bindungen beim Hexan (ent-

sprechend auch beim Heptan) ($C_1 - C_2$, $C_2 - C_3$, $C_3 - C_4$) wiederholt. Um die Trajektorien von den Übergangszuständen bis zu den Produkten zu verfolgen, wurden quasi-klassische Moleküldynamik-Simulationen ausgeführt. Diese Trajektorien erhält man, indem man die klassischen Bewegungsgleichungen löst, wobei die Potentialgradienten (Kräfte) quantenmechanisch berechnet werden. Diese sog. „Quasi-classical-Moleküldynamik-Methode“ (QCT-MD) gibt Schwingungsenergie in jede Schwingungsmode, um die Startgeschwindigkeiten einzustellen. Dazu wurden die Schwingungen durch harmonische Oszillationen, die entkoppelt sind (Normalschwingungen), beschrieben:

$$E_{vib}^n(n) = h \nu_m \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (1)$$

Der Term m beschreibt die Normalschwingung m , und n ist die Quantenzahl, h das Plancksche Wirkungsquantum. Die Wahrscheinlichkeit p_n^m , dass die m -te Normalschwingung im Zustand n ist, ergibt sich aus dem Boltzmann-Faktor:

$$p_n^m = \frac{1}{Z_m} \exp(-E_{vib}^n(n)/(kT)) = \frac{1}{Z_m} \exp(-\theta_m(n + \frac{1}{2})/T) \quad (2)$$

Der Term θ_m beschreibt die Schwingungstemperatur und Z_m ist die Zustandssumme der Schwingung. Die Energieniveaus der Schwingungen ergeben sich aus

$$n = \left\lceil \frac{T}{\theta_m} (\ln p_n^m + \ln Z_m) - \frac{1}{2} \right\rceil, \quad (3)$$

wobei $\lceil \rceil$ die Ceiling-Funktion ist. Diese Methode verteilt die Schwingungsniveaus entsprechend der Boltzmann-Statistik bei der Temperatur T . Die Anfangsgeschwindigkeiten entlang der Normalschwingung m ist gegeben durch:

$$q_m^{(0)} = \pm \sqrt{\frac{2E_{vib}^m(n) - V(q_m^{(0)})}{\mu_m}}, \quad (4)$$

wobei V die potentielle Energie und μ_m die reduzierte Masse ist. Die Bewegung beginnt bei den Übergangszuständen und verläuft in Richtung der Reaktanten oder Produkte. Mit dieser Methode können Einsichten in die Reaktionsdynamik gewonnen werden. Ebenso können Aussagen über die Selektivität von Reaktionen und das Produktspektrum gewonnen werden, für die oftmals die Theorie des Übergangszustandes nicht ausreicht. Zusätzlich wurden die Adsorptionsenergien, Aktivierungsenergien der Spaltungsreaktionen und die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten $k(T)$ berechnet. Die Adsorptionsenergien wurden für die realen Reaktionstemperaturen berechnet.

Ergebnisse

Es wurden die Adsorptionsenergien und Adsorptionsenthalpien für Heptan und Hexan in ZSM-5 und Faujasit berechnet und mit experimentellen Daten verglichen (s. beigegebene eingereichte Arbeiten). Es ergab sich eine gute bis sehr gute Übereinstimmung. Die Aktivierungsenergien und Entropien wurden ebenfalls berechnet. Strukturen der Übergangszustände sind in Fig. 2a-c erkennbar.

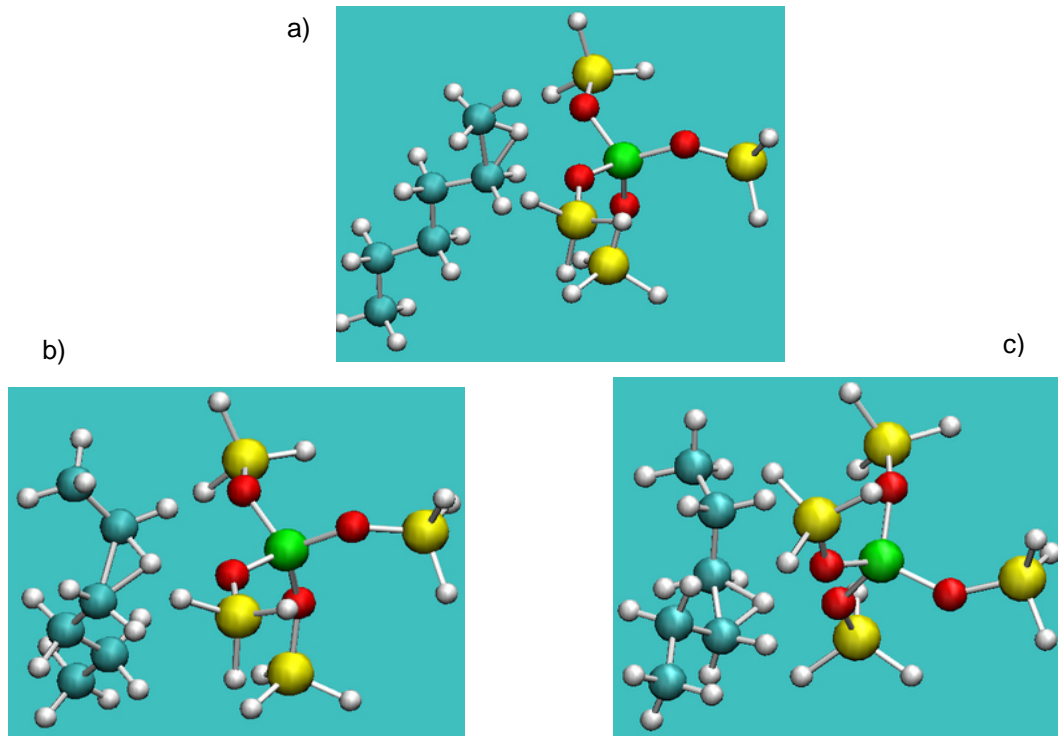


Abb. 2 Strukturen der Übergangszustände der Hexan-Spaltungsreaktionen $C_1 - C_2$ (a), $C_2 - C_3$ (b), $C_3 - C_4$ (c)

Von besonderem Interesse sind die QCT-MD-Berechnungen. Die Trajektorien wurden für den Zeitraum von 1 [ps] berechnet, in Einzelfällen auch für 2 [ps]. Die Trajektorien wurden bei den Übergangszuständen der Spaltungen $C_1 - C_2$, $C_2 - C_3$ und $C_3 - C_4$ begonnen: Am Ende des Reaktionspfades, wenn sich die Moleküle den quasi-stabilen Strukturen nähern, kann man die Schwingungen beobachten, die vom Transfer potentieller Energie in kinetische Energie bei der Bewegung von den Übergangszuständen abwärts zu den Produkten herrühren. Die Trajektorien wurden für drei Temperaturen (673 K, 773 K, 813 K) berechnet. Für jede Temperatur wurden jeweils für ZSM-5 und Faujasit fünfzig Trajektorien berechnet, um eine statistisch signifikante Mittelung über die Produktverteilung zu erreichen. Die Produktverteilungen für ZSM-5 und Faujasit für die Hexanspaltung sind in den Abbildungen 3 und 4 angegeben.

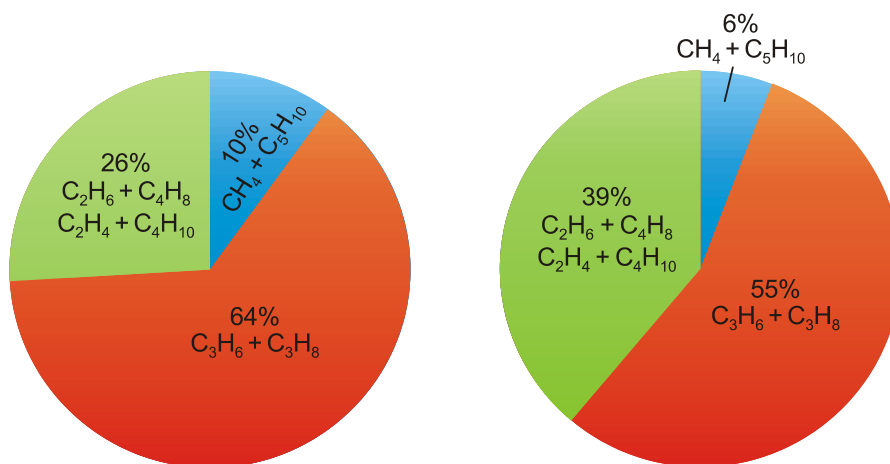


Abb. 3 Produktverteilung der Hexanspaltung an ZSM-5

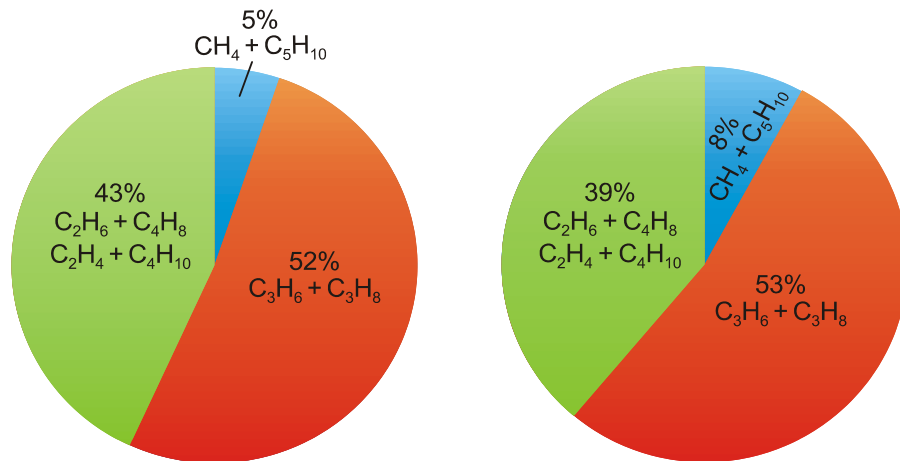


Abb. 4 Produktverteilung der Hexanspaltung an Faujasit

Man erkennt die recht gute Übereinstimmung zwischen Berechnung und Experiment. In Abb. 5 sind Strukturen nach unterschiedlichen Zeiten der Spaltungsreaktion $\text{C}_2 - \text{C}_3$ zu erkennen.

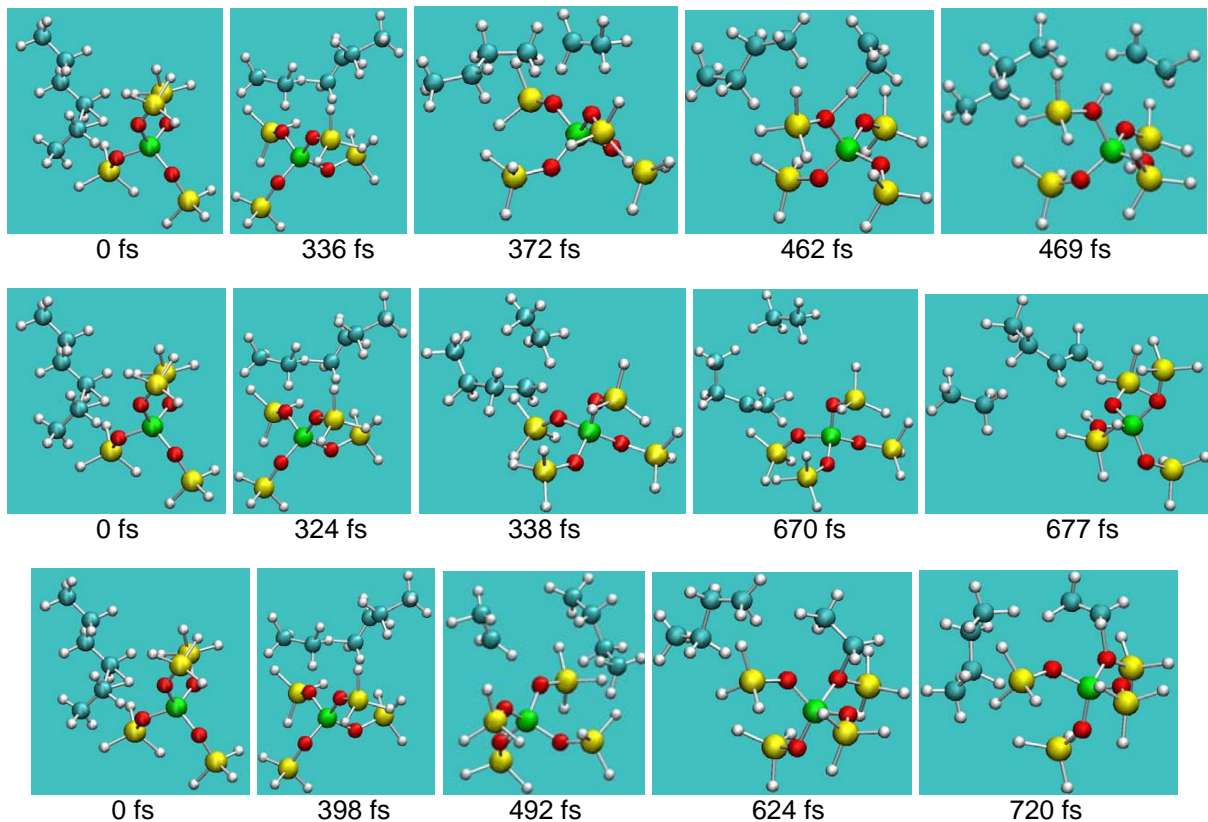


Abb. 5 Schnappschüsse der Trajektorien ausgehend vom Übergangszustand $\text{C}_2 - \text{C}_3$ im Faujasit

Der Saure Wasserstoff ist eng mit den $\text{C}_2 - \text{C}_3$ -Fragmenten für die ersten 336 fs verbunden. Nach 336 fs kann der Wasserstoff entweder an das C_2 - oder C_3 -Atom transferiert werden. Wird es an das C_3 -Atom transferiert, dann bildet sich C_4H_{10} , während das C_2 -Fragment als C_2H_5^+ zurückbleibt, das entweder zu C_2H_4 deprotoniert oder ein Alkoxid bildet. Nach etwa 469 fs wird C_2H_4 gebildet. Eine andere Trajektorie zeigt bis etwa 324 fs eine ähnliche Struktur, um nach 338 fs das Wasserstoffatom nach C_2 zu transferieren und C_2H_6 zu bilden. Das C_4 -Fragment bleibt als C_4H_9^+ zurück, das entweder deprotoniert und C_3H_8 -Isomere erzeugt oder eine Alkoxid-Zwischenstruktur nach etwa 624 fs bildet.

Durch die Reaktionsdynamik können wesentlich mehr Einsichten in den Ablauf von Reaktionen gewonnen werden als mit der Theorie des Überganges.