

Monte-Carlo-simulaties van de adsorptie van methaan in zeolieten

B. Smit en C.J.J. den Ouden

Een gedetailleerde kennis van het gedrag van geadsorbeerde moleculen in zeolieten is van belang voor een beter begrip van katalytische processen in deze materialen. Zulke kennis is moeilijk te verkrijgen via experimentele methoden. Met behulp van computersimulaties daarentegen kan men direct-zichtbare informatie verkrijgen over het gedrag van deeltjes op moleculair niveau. In dit artikel worden Monte-Carlo-simulaties beschreven waarin het adsorptiegedrag van methaan in verschillende zeolieten bestudeerd wordt. In het bijzonder is het effect van de temperatuur en de chemische samenstelling van enkele zeolieten op de adsorptiewarmte van methaan bestudeerd. Voor een van de beschouwde zeolieten (mordeniet) voorspellen de simulaties dat de adsorptiewarmte van methaan plotseling sterk afneemt als de verhouding Al/Si groter wordt dan 0,15. Uit de verdeling van methaan in de poriën van mordeniet volgt een eenvoudige verklaring voor dit effect.

Inleiding

Indien men chemische processen in de natuur vergelijkt met processen in de olie- en chemische industrie, dan valt direct het verschil in selectiviteit op. In de natuur wordt, door het gebruik van enzymen, een selectiviteit van nagenoeg 100% verkregen. Getuige de enorme investeringen in apparatuur voor de zuivering van produkten wordt in het algemeen deze optimale selectiviteit bij de chemische industrie niet bereikt. Het gebruik van selectievere katalysatoren kan leiden tot aanzienlijke besparingen.

Een heel belangrijke klasse van katalysatoren in de petrochemische industrie is die der zeolieten. Zeolieten zijn poreuze kristallijne materialen welke bestaan uit silicium, aluminium, zuurstof en eventueel kationen (natrium, kalium). Verdere details over de structuur en stabiliteit van zeolieten zijn gegeven in het artikel van Van Beest en Van Santen, het artikel van Kuipers en De Bruijn en in [1]. Vanwege de aanwezigheid van een groot inwendig oppervlak, gevormd door de micro-poriën, en vanwege de welgedefinieerde poriegrootte, worden zeolieten onder andere gebruikt als ionenwisselaars, als moleculaire zeven en als katalysator. Minerale zeolieten adsorberen van nature water, dat bij verhitting weer wordt afgestaan, vandaar hun naam ($\xi\acute{\epsilon}\omega$ = koken, bruisen, $\lambda\acute{\iota}\theta\omicron\varsigma$ = steen).

Bij een katalytische reactie in een zeoliet zijn drie stappen van belang: de diffusie van een geadsorbeerd molecuul in een zeoliet naar een katalytisch actieve positie, de reactie, en ten slotte de diffusie van de produkten uit het zeoliet. Optimale selectiviteit zou men

in het ideale geval kunnen bereiken door de poriegrootte van het zeoliet en de katalytisch actieve positie zo te kiezen dat alleen de gewenste reactie optreedt. Om dit te kunnen bereiken, is het van essentieel belang een gedetailleerde kennis te hebben van het gedrag van moleculen in de poriën van een zeoliet. Helaas is deze informatie moeilijk met behulp van experimenten te verkrijgen. Als gevolg hiervan is onze kennis van het gedrag en de interacties van moleculen in zeolieten slechts zeer beperkt.

Om de kennis van zeolieten op moleculair niveau te vergroten, is men onlangs gestart met de bestudering van het gedrag van geadsorbeerde moleculen in de poriën van zeolieten met behulp van computersimulaties^[2,3]. Gebruik makend van de Monte-Carlo-methode of moleculaire dynamica kan men in principe zeer gedetailleerde informatie verkrijgen over het gedrag van moleculen in een zeoliet op basis van de intermoleculaire potentiaal. Ook zijn op dit gebied aanzetten gemaakt om het gedrag van geadsorbeerde moleculen analytisch te beschrijven^[4].

In dit artikel wordt het gedrag van methaan in verschillende zeolieten bestudeerd. Hierbij beperken wij ons tot de fysische aspecten; de chemische katalyse wordt in dit artikel buiten beschouwing gelaten. Wij zijn met name geïnteresseerd in de invloed van de temperatuur en de chemische samenstelling van het zeoliet op de adsorptie van moleculen. Het is bekend dat veranderingen in de chemische structuur grote invloed op de katalytische activiteit kunnen hebben^[5]. We zullen dit nagaan met behulp van Monte-Carlo-simulaties.

J. m. i. 89 3



Ir. B. Smit (1962) studeerde van 1981 tot 1988 aan de TU Delft. In 1987 behaalde hij zijn ingenieurs-examen aan de afdeling der Scheikundige Technologie. Voor zijn afstudeerwerk bij de sectie Toegepaste Thermodynamica ontving hij de Unilever-Researchprijs. In 1988 behaalde hij het doctoraal examen aan de afdeling der Technische Natuurkunde. Sinds 1987 is hij werkzaam op de afdeling Separation Technology van het KSLA. Daar houdt hij zich bezig met computersimulaties.

De Monte-Carlo-methode

De statistische thermodynamica legt een verband tussen microscopische grootheden (in ons geval de intermoleculaire potentialen) en macroscopische grootheden, die in principe gemeten kunnen worden. Voor een systeem van N deeltjes, bij een constant volume en een constante temperatuur (canoniek ensemble) wordt de verwachtingswaarde van een grootheid A die niet van de impulsen afhangt, gegeven door:

$$\langle A \rangle = \frac{\int d\mathbf{r}^N A(\mathbf{r}^N) e^{-\beta\Phi(\mathbf{r}^N)}}{\int d\mathbf{r}^N e^{-\beta\Phi(\mathbf{r}^N)}} \quad (1)$$

Hierin staat \mathbf{r}^N voor de coördinaten van de N deeltjes, $\beta = 1/kT$ en Φ is de potentiële energie. Het is ondoenlijk deze integraal, voor veel deeltjes, met behulp van conventionele numerieke integratie op te lossen. Indien we bij voorbeeld proberen voor een driedimensionaal systeem van 100 deeltjes deze integraal te berekenen met behulp van de eenvoudige rechthoekregel waarbij de assen in k stukken worden verdeeld, is het aantal functie-evaluaties van de orde k^{300} . Deze berekening zou voor $k = 5$ op een Cray-supercomputer meer dan 10^{280} jaar kosten. Via een speciale methode, de Monte-Carlo-methode, geïntroduceerd door Metropolis e.a.^[6], is het mogelijk verwachtingswaarden van grootheden met een computer binnen een acceptabele tijd te berekenen.

De Monte-Carlo-methode, zoals die gebruikt wordt in dit artikel, is gebaseerd op het principe van 'importance sampling'^[6]. Hierbij wordt de verwachtingswaarde (1) door middel van het nemen van een steekproef geschat. Indien een verzameling van M configuraties (\mathbf{r}_i^N) gekozen wordt volgens een

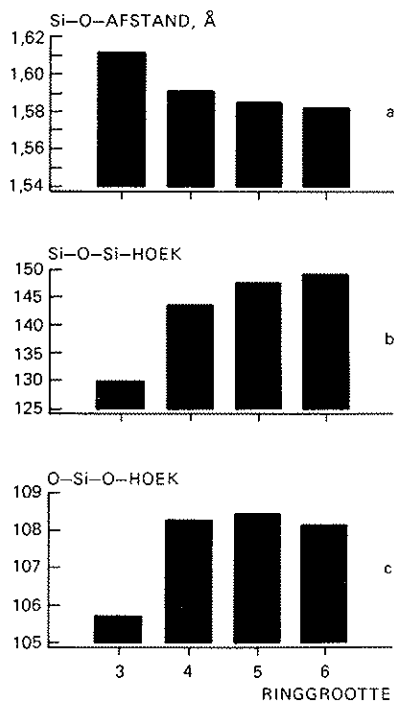


Fig. 6. Evenwichtsgeometrie voor het ringskelet van de clusters $Si_nO_n(OH)_{2n}$ als functie van het aantal geschakelde tetraëders in de ring ($n = 3, 4, 5, 6$). a) De bindingsafstand Si-O. b) De hoek Si-O-Si. c) De hoek O-Si-O.

III. $AlSi_2O_3(OH)_3^-$

Wordt in II een Si-atoom ($Z = 14$) vervangen door een Al-atoom ($Z = 13$), maar houdt men het aantal elektronen in het systeem constant, dan krijgt men het negatief geladen modelsysteem $AlSi_2O_3(OH)_3^-$ (fig. 4c). Van de oorspronkelijke C_{3v} -symmetrie is slechts het spiegelvlak door Al bewaard gebleven; de symmetriegroep is daarmee C_s geworden. De bindingslengte Al-O is veel groter dan de overeenkomstige Si-O-afstand in II. Ook de overgebleven Si-O-bindingen hebben een significante verandering ondergaan.

IV. $AlSi_2O_3(OH)_3^- + Na^+$

Wordt in II, naast de vervanging van een Si door een Al, tevens een natrium-atoom toegevoegd, dan verkrijgt men modelsysteem IV (fig. 4d). Het Na-atoom verliest zijn vrije elektron aan de ring. Optimalisering van de geometrie wijst uit dat er twee posities zijn voor het Na^+ -ion. De eerste mogelijkheid is dat het Na^+ -ion in het spiegelvlak door het aluminium gaat zitten, zodat het gehele complex nog steeds een C_s -symmetrie bezit (fig. 4d). Het aluminium steekt duidelijk uit het vlak, gevormd door de overige ringatomen. De andere natriumpositie ligt 'buiten' de ring (fig. 4e). In dit geval is er geen ruimtelijke symmetrie meer aanwezig. De gevonden veranderingen in onderlinge afstanden en hoeken kunnen, althans kwalitatief, goed begrepen worden door louter de

Coulomb-wisselwerking te beschouwen. Het positief geladen Na^+ oefent een aantrekkende werking uit op de zuurstofatomen, terwijl Al en Si juist zullen worden afgestoten. Uit de figuur kan men afleiden dat dit betekent dat de afstand Al-O groter moet worden, evenals de aangrenzende Si-O-afstand, terwijl zowel de hoeken O-Al-O als de hoeken Al-O-Si juist kleiner zullen worden.

V. $AlSi_2O_3(OH)_3 + H$

Een geheel andere situatie ontstaat wanneer men in plaats van een natriumatoom een waterstofatoom in het systeem brengt (fig. 4f). Het waterstof verliest zijn elektron niet geheel aan de ring, maar gaat daarentegen een covalente binding aan met een van de aan het aluminium gebonden zuurstofatomen. Dat gaat echter ten koste van de twee andere bindingen aan het betrokken zuurstofatoom: de aangrenzende bindingslengten Al-O en Si-O nemen verder toe.

Ab-initiebepaling van potentiaalparameters

Zoals gezegd, is een van de doelstellingen van ons theoretisch zeolietonderzoek de bepaling van nieuwe interactie-potentialen uit ab-initieberekeningen aan alumino-silicaatclusters, en de toetsing ervan op overdraagbaarheid naar verschillende zeolieten. De grondgedachte hierbij is dat, voor een bepaalde configuratie $\{r_1, \dots, r_N\}$, een interactiepotentiaal zoals in vgl. (1) door aanpassing van de parameters $\{A_{ij}, \dots\}$ zo goed mogelijk in overeenstemming wordt gebracht met de uit een ab-initio-methode volgende totale energie

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{tot}}(r_1, \dots, r_N), \quad (5)$$

en de partiële eerste en tweede afgeleiden ervan. Aangezien het de bedoeling is het energieoppervlak in slechts een beperkt aantal punten af te tasten, kiest men deze het best niet al te ver van de evenwichtssituatie, die derhalve in ruwe benadering bepaald moet worden. In de Hartree-Fock-berekening daarvoor is dan een minimaal stelsel van basisfuncties voldoende. Vervolgens wordt in de omliggende punten de berekening opnieuw gedaan, maar nu met behulp van een meer uitgebreid stelsel van basisfuncties. De zo berekende energieën en partiële afgeleiden worden vervolgens dus gebruikt om de potentiaalparameters aan te passen. Met deze strategie hebben we recent een begin gemaakt.

* * *

	Exp.	Emp. pot.	Abinitio
C_{11}	8,674	9,472	7,174
C_{12}	0,699	1,837	0,871
C_{13}	1,191	1,969	1,177
C_{14}	-1,791	-1,451	-1,1
C_{33}	10,72	11,61	9,090
C_{44}	5,794	5,006	4,035

Tabel 2. Elasticiteitsconstanten (in 10^{10} Nm^{-2}) voor α -kwarts (trigonale structuur). Eerste kolom: experimenteel; tweede kolom: berekend met een empirisch bepaalde potentiaal^[5]; derde kolom: berekend met een ab-initio bepaalde potentiaal^[8].

De hier uiteengezette methode is nieuw voor de vaste-stofchemie van zeolieten. Voor enkele silicaten met hogere dichtheid (α -kwarts, α -kristobaliet, coesiet) is onlangs aangetoond^[8] dat bepaling van potentiaalparameters met een ab-initiomethode inderdaad kan leiden tot potentialen die kunnen wedijveren met empirisch bepaalde parameters; zie tabel 2. De huidige stand van zaken is echter nog niet zo dat deze vorm van parameterbepaling als een routinehandeling kan worden uitgevoerd.

Referenties

1. R.A. van Santen, G. Ooms, C.J.J. den Ouden, B.W.H. van Beest en M.F.M. Post. Proceedings symposium Advances in Zeolite Synthesis. ACS, Los Angeles, 1988. in druk.
2. G. Ooms, R.A. van Santen, R.A. Jackson en C.R.A. Catlow. Studies in surface science and catalysis **37** (1988) 69. G. Ooms, R.A. van Santen, C.J.J. den Ouden, R.A. Jackson en C.R.A. Catlow. J. Phys. Chem. **93** (1988) 4462.
3. R.A. Jackson en C.R.A. Catlow. Molecular Simulation **1** (1988) 207.
4. C.R.A. Catlow en W.C. Mackrodt, (red.), Computer Simulation of Solids. Lecture Notes in Physics no. 166. Springer, Berlijn, 1982.
5. A. de Man, B.W.H. van Beest, M. Leslie en R.A. van Santen, te verschijnen in J. Phys. Chem.
6. Structure and Bonding in Crystals, Vol. I. Eds. M. O'Keefe and Alexandra Navrotsky. Academic Press, New York, 1981.
7. B.W.H. van Beest, J. Verbeek en R.A. van Santen. Catalysis Letters **1** (1988) 147.
8. Tsuneyuki, Tsukada en Aoki. Phys. Rev. Lett. **61** (1988) 869. Zie ook Nature **335** (1988) 201.



Drs. C.J.J. den Ouden (1961) studeerde scheikunde aan de Vrije Universiteit te Amsterdam. Na het behalen van het doctoraal examen Theoretische en Fysische Chemie trad hij begin 1987 in dienst bij het KSLA. Daar is hij thans werkzaam op de afdeling Catalysts/Catalysis and General Processes. Zijn werkzaamheden behelzen het introduceren en integreren van computersimulatiemethoden op het gebied van bereiding, karakterisering en modificatie van katalysatoren.

willekeurige verdelingsfunctie $W(r_i^N)$, kunnen de integralen in (1) op standaardwijze door sommen vervangen worden:

$$\langle A \rangle \approx \frac{\sum_{i=1}^M \frac{A(r_i^N) e^{-\beta\Phi(r_i^N)}}{W(r_i^N)}}{\sum_{i=1}^M \frac{e^{-\beta\Phi(r_i^N)}}{W(r_i^N)}} \quad (2)$$

Indien men voor de functie $W(r_i^N)$ een uniforme verdeling kiest, d.w.z. dat men elk deeltje een willekeurige positie geeft, dan leert een eenvoudige rekensom voor een systeem van harde bollen bij een vloeistofdichtheid, dat de kans zeer groot is dat twee deeltjes elkaar overlappen. Als dat het geval is, is de bijdrage van deze configuratie aan (2) nul. Essentieel bij de Monte-Carlo-methode is dan ook dat de verdelingsfunctie zo wordt gekozen dat voornamelijk het gedeelte van de faseruimte wordt bemonsterd dat de belangrijkste bijdrage levert aan vergelijking (1). Het ligt voor de hand hiervoor juist de Boltzmann-verdeling te kiezen:

$$W(r_i^N) = e^{-\beta\Phi(r_i^N)} \quad (3)$$

Met deze verdeling is het b.v. onmogelijk dat een configuratie getrokken wordt waarbij twee deeltjes elkaar overlappen, daar voor zo een configuratie de potentiële energie oneindig hoog is. Vgl. (2) vereenvoudigt nu tot:

$$\langle A \rangle \approx M^{-1} \sum_{i=1}^M A(r_i^N) \quad (4)$$

De volgende stap van de Monte-Carlo-methode is het genereren van een verzameling van M configuraties volgens de Boltzmann-verdeling (3). Indien men uitgaat van een bepaalde beginconfiguratie, kan een nieuwe configuratie gecreëerd worden door bij voorbeeld

Tabel 1. a) De parameters C en D in de Lennard-Jones-potentiaal.

	O	Na	Si, Al	O	Na	Si, Al
	$C/10^3(\text{kJ mol}^{-1} \text{Å}^6)$			$D/10^6(\text{kJ mol}^{-1} \text{Å}^{12})$		
C	1,72	0,554	-	1,017	0,699	-
H	0,58	0,170	-	0,112	0,076	-

een deeltje te verplaatsen. Uit de theorie van Markov-processen^[7] volgt dat, als de nieuwe configuratie wordt geaccepteerd met een waarschijnlijkheid P die afhangt van het energieverval $\Delta\Phi$ tussen de nieuwe en oude configuratie volgens

$$P = \min(1, e^{-\beta\Delta\Phi}), \quad (5)$$

de aldus gegenereerde keten van configuraties de gewenste verdeling (3) heeft.

Voor de adsorptie van methaan in de poriën van een zeoliet worden op deze manier voornamelijk de poriën van het zeoliet bemonsterd. Als een configuratie gegenereerd wordt waarbij het methaan dicht bij een atoom van het zeoliet geplaatst wordt, zal ten gevolge van de repulsie de sprong $\Delta\Phi$ sterk positief zijn en zal de kans klein zijn dat deze configuratie geaccepteerd wordt.

De intermoleculaire potentiaal

In onze simulaties hebben we aangenomen dat zowel het zeoliet als het methaan star zijn. Bovendien zijn bij de meeste experimenten waarmee onze resultaten vergeleken worden, de concentraties van methaan dermate laag, dat de interacties tussen de methaanmoleculen onderling te verwaarlozen zijn. Hieruit volgt dat de potentiële energie alleen interacties tussen methaan en het zeoliet bevat. Deze interacties zijn benaderd met een Coulomb-term en een Lennard-Jones-potentiaal^[8, 9]:

$$\Phi = \sum_i \sum_j \left\{ \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + \frac{D_{ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} \right\} \quad (6)$$

Hierin is q_i de lading op atoom i , r_{ij} de afstand tussen de atomen i en j . De waarden van de parameters C , D en q volgen respectievelijk uit de polariseerbaarheden der atomen^[8], hun Van der

b) Atomaire ladingen in methaan en de zeolieten (atomaire eenheden).

Atoom	Lading
C	0,07
H	-0,0175
Na	1,0
O	-0,7
Si, Al	*

* In de simulaties is er geen onderscheid gemaakt tussen de Si- en Al-atomen. De lading van de Si- en Al-atomen is afhankelijk van de verhouding Al/Si, zodanig dat de totale lading van het zeoliet nul is.

Waals-stralen^[8], en uit quantummechanische berekeningen aan methaan en aan zeolietroosters^[2]. De waarden van de parameters die gebruikt zijn in deze studie, worden gegeven in *tabel 1*. De posities van de atomen van het zeoliet zijn verkregen uit röntgendiffractiestudies^[9, 10, 11]. Opgemerkt dient te worden dat de Lennard-Jones-bijdrage tot de interactie van methaan met Al- en Si-atomen, gezien de posities van deze atomen in het zeolietrooster en hun polariseerbaarheden, te verwaarlozen is.

Berekening van de adsorptiewarmte

Om de betrouwbaarheid van de intermoleculaire potentiaal te testen, is de adsorptiewarmte van methaan in enkele veel gebruikte zeolieten berekend. De berekende waarden worden in *tabel 2* vergeleken met experimentele resultaten. Uit deze tabel blijkt dat, ondanks het gebruik van een zeer eenvoudig model voor de intermoleculaire interacties van methaan met het zeoliet, redelijke overeenstemming met de experimentele resultaten is verkregen.

Voor veel praktische toepassingen is de poriediameter van een zeoliet van groot belang. Tabel 2 laat zien dat in zeolieten met een kleine poriediameter (ZSM-5) de adsorptiewarmte hoger is dan in zeolieten met een grote poriediameter (faujasiet). In een kleine porie heeft methaan meer interactie met de wand en dit resulteert in een hogere adsorptiewarmte. Verreemd is de relatief hoge adsorptiewarmte van methaan in mordeniet. Op grond van de poriediameter zou men een lagere adsorptiewarmte

Tabel 2. Resultaten van de Monte-Carlo-simulaties voor de adsorptiewarmte van methaan in zeolieten met verschillende Al/Si-verhouding en poriediameter ($T = 300 \text{ K}$). Ter vergelijking: de diameter van een methaan-molecuul is ongeveer $3,9 \text{ Å}$.

Zeoliet	Al/Si	Poriediameter (Å)	Adsorptiewarmte (kJ/mol)	
			Exp	Berekend
Faujasiet	0,33	8,0	15,2 ^[12]	14,1 ± 0,4
Mordeniet	0,09	7,0	23,0 ^[13]	21,4 ± 2,6
ZSM-5	0	5,4	28,0 ^[14]	22,3 ± 0,4

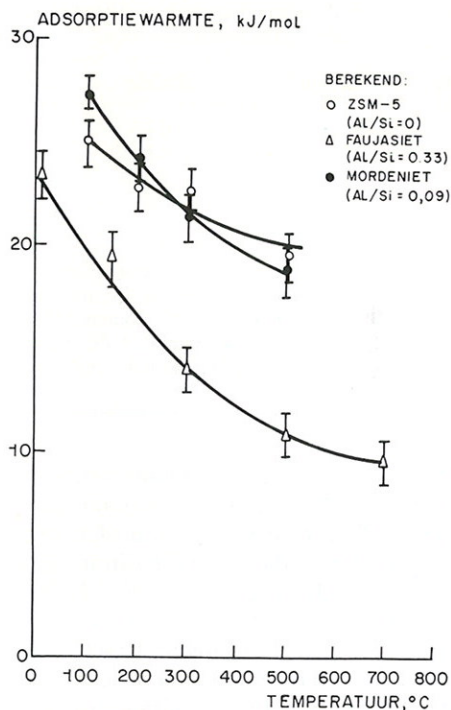


Fig. 1. De berekende adsorptiewarmte van methaan in drie zeolieten als functie van de temperatuur. Bij alle drie is de adsorptiewarmte bij hogere temperatuur kleiner.

verwachten dan de experimentele en berekende waarden. Uit de hieronder beschreven computersimulaties volgt een eenvoudige verklaring voor dit bijzondere gedrag van methaan in mordeniet.

De meeste experimentele resultaten zijn bij kamertemperatuur verkregen. De processen waarbij zeolieten gebruikt worden, verlopen echter bij veel hogere temperaturen. Veel experimenten zijn onder deze omstandigheden niet mogelijk. Computersimulaties hebben deze beperkingen niet. Het berekende effect van de temperatuur op de adsorptiewarmte is weergegeven in fig. 1. Uit deze figuur volgt dat de adsorptiewarmte afneemt naarmate de temperatuur toeneemt. Vergelijking van de resultaten voor de verschillende zeolieten laat zien dat voor zeolieten met kleinere poriën de invloed van de temperatuur kleiner is. In fig. 2a is de verdeling van methaan in faujasiet bij 100 K weergegeven en in fig. 2b de verdeling bij 700 K. Zoals verwacht, volgt uit deze figuren dat methaan bij lagere temperaturen veel meer 'gelokaliseerd' is dan bij hogere temperaturen. Bovendien blijkt uit de kleurcodering dat methaan zich bij hoge temperaturen vaker op posities bevindt waar de energie minder negatief is. Daardoor zal de adsorptiewarmte bij hogere temperatuur lager zijn.

De chemische samenstelling van een zeoliet kan men veranderen door Si-atomen te vervangen door Al-atomen. Het tekort aan positieve lading

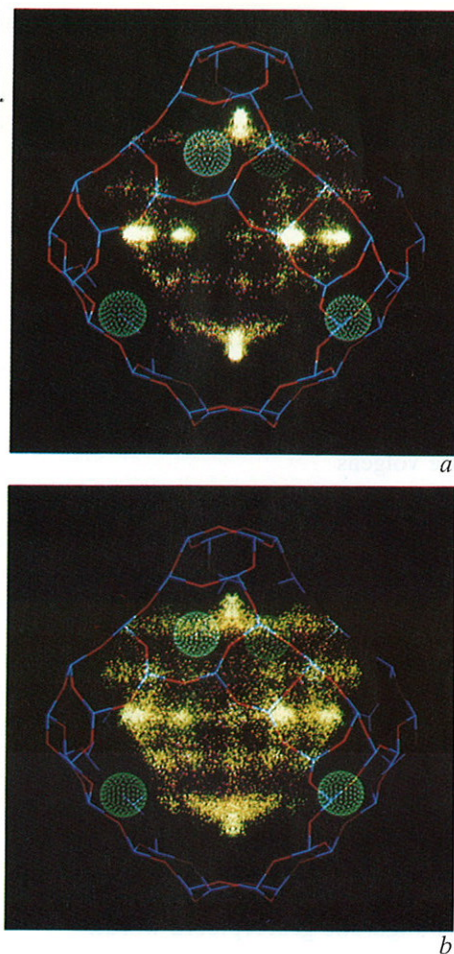


Fig. 2. De verdeling van methaan in faujasiet met Al/Si-verhouding 0,33 bij 100 K (a) en bij 700 K (b). In deze figuur zijn de zuurstofatomen weergegeven door rode staafjes, de Si- of Al-atomen door blauwe staafjes en de natriumatomen door groene bolletjes. Elke stip vertegenwoordigt het massamiddelpunt van methaan. De kleur van een stip is een maat voor de energie (geel: lage energie, paars: hoge energie).

Fig. 3. De berekende adsorptiewarmte van methaan in faujasiet en mordeniet bij $T = 300$ K als functie van de verhouding Al/Si.

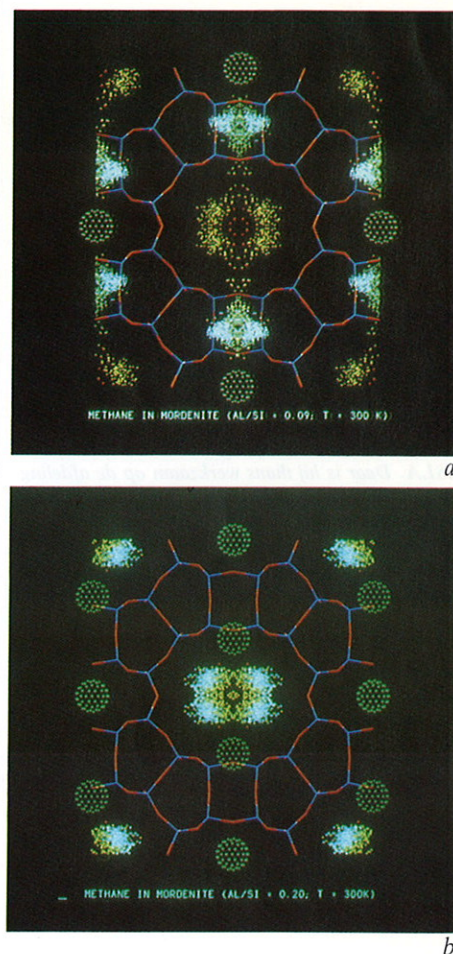
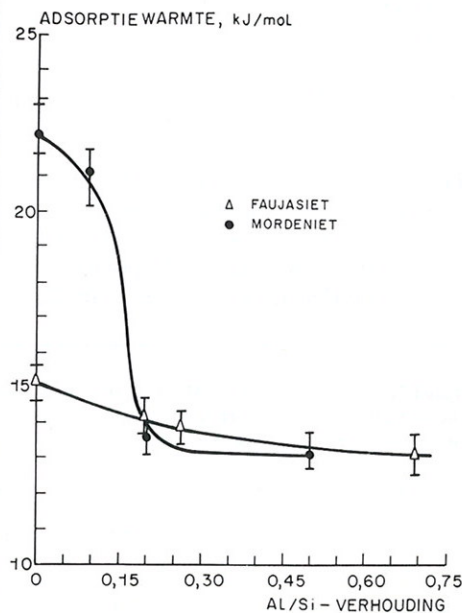


Fig. 4. De verdeling bij $T = 300$ K van methaan in mordeniet voor waarden van Al/Si van 0,09 (a) en 0,20 (b). De kleuren van de stippen zijn een maat voor de energie van het methaanmolecuul. De energie neemt af in de volgorde rood, geel, groen en wit (zie ook het onderschrift bij fig. 2).

(Si is vierwaardig en Al is driewaardig), wordt gecompenseerd door kationen, in ons geval natriumionen. Het berekende effect op de adsorptiewarmte van een verandering in de verhouding Al/Si van mordeniet en faujasiet is weergegeven in fig. 3. Uit deze grafiek blijkt dat de adsorptiewarmte in faujasiet nauwelijks door de verhouding Al/Si beïnvloed wordt. De adsorptiewarmte van methaan in mordeniet daarentegen neemt plotseling zeer sterk af als de verhouding Al/Si groter dan 0,15 wordt.

In fig. 4 zijn verdelingen van methaan in mordeniet weergegeven. Voor lage verhoudingen Al/Si (fig. 4a) zien we dat methaan zich zowel in de rechte kanalen bevindt als in de 'zij-zakjes'. De kleurcodering in deze figuur geeft aan dat de energie van methaan in een zij-zakje lager is dan de energie in een recht kanaal. Bij hogere Al/Si-verhoudingen blokkeren natriumionen zij-zakjes, zodat methaan deze lage-energieposities niet meer kan bereiken (fig. 4b). Deze blokkades door natriumionen zijn een mogelijke verklaring van de plotselinge afneming van de adsorptiewarmte. Helaas zijn er op dit moment onvoldoen-

de experimentele gegevens beschikbaar om een bewijs te leveren voor deze voorspellingen.

Op basis van het voorafgaande kunnen we nu ook de relatief hoge waarden van de experimentele en berekende adsorptiewarmten van methaan in mordeniet (zie tabel 2) verklaren. Alhoewel mordeniet een poriediameter (7 Å) heeft die niet veel verschilt met de poriediameter van faujasiet (8 Å), is ten gevolge van de aanwezigheid van de zij-zakjes in mordeniet de adsorptiewarmte veel hoger.

* *
* *

Samenvattend kunnen we zeggen dat het mogelijk is, door gebruik te maken van een combinatie van Monte-Carlo-simulaties en 'computer graphics', een eenvoudige verklaring te geven voor experimenteel waargenomen verschillen in het adsorptiegedrag van methaan in verschillende zeolieten. Bovendien is voorspeld dat verandering van de verhouding Al/Si in mordeniet een groot effect op de adsorptiewarmte van methaan zal hebben, als gevolg van het blokkeren van zij-zakjes. Deze waarnemingen ondersteunen recente speculaties over blokkering van poriën door kationen als mogelijke verklaring voor veranderingen in de katalytische activiteit van zeolieten^[5]. Op dit moment worden de hier beschreven simulaties uitgebreid naar het gedrag van grotere koolwaterstoffen in zeolieten. Toepassing van moleculaire dynamica zal het mogelijk maken de diffusie van moleculen in zeolieten te bestuderen.

Referenties

1. R.A. van Santen, G. Ooms, C.J.J. den Ouden, B.W. van Beest en M.F.M. Post, Proceedings Symposium Advances in Zeolite Synthesis, Los Angeles, 1988.
2. S. Yashonath, J.M. Thomas, A.K. Nowak en A.K. Cheetham, Nature **331** (1988) 601.
3. B. Smit en C.J.J. den Ouden, J. Phys. Chem. **92** (1988) 7169.
4. G.B. Woods, A.Z. Pangiopoulos en J.S. Rowlinson, Molecular Physics **63** (1988) 49.
5. C. Mirodatos en D. Barthomeuf, J. Catalysis **93** (1985) 246.
6. M. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A.N. Teller en E. Teller, J. Chem. Phys. **21** (1953) 1087.
7. N.G. van Kampen, Stochastic processes in physics and chemistry, North-Holland, Amsterdam, 1981.
8. A.G. Bezus, A.V. Kiselev, A.A. Lopatkin en P.Q. Du, J. Chem. Soc. Faraday Trans. II **74** (1978) 367.
9. A.K. Nowak en A.K. Cheetham, Proc. 7th Int. Zeolite Conf., 1986, biz. 475.
10. T. Hseu, Thesis University of Washington, 1972.
11. W.M. Meier, Z. Kristallogr. **115** (1961) 439.
12. C. Baerloer, Proc. 6th Int. Zeolite Conf., 1983.
13. R.M. Barrer, Zeolites: Science and Technology, Nato ASI series E no. 80, biz. 227, Martinus Nijhoff, Den Haag, 1984.
14. H. Papp, W. Hinscn, N.T. Do en M. Baerns, Thermochemica Acta **82** (1984) 137.

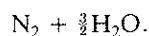
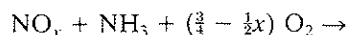
Fysische karakterisering van heterogene katalysatoren

H.P.C.E. Kuipers en D.P. de Bruijn

Er bestaat vrijwel geen chemisch produkt ter vervaardiging waarvan niet een of ander katalytisch proces nodig is. Op het KSLA wordt daarom veel katalyse-onderzoek verricht. Een belangrijke rol daarin speelt de karakterisering van de katalysatoren zelf. De bovenste paar atoomlagen in het oppervlak van een heterogene katalysator bepalen verregaand het katalytisch gedrag. Voor het karakteriseren van zulke katalysatoren kan men echter niet met oppervlakteanalyse volstaan, omdat de samenstelling van het oppervlak, zeker onder procescondities, dynamisch is. In feite is een zeer volledige kennis van de katalysatorstructuur op microschaal nodig. Een afzonderlijke analytische methode zal in dit opzicht slechts beperkte informatie kunnen leveren, en soms zelfs tot onjuiste conclusies aanleiding geven. De beschrijving van de katalysatorstructuur op microschaal vergt de inzet van een aantal analysemethoden. Een grote toegevoegde waarde wordt verkregen door een 'integrale' aanpak, waarbij de experimenten in onderlinge samenhang worden uitgevoerd en geïnterpreteerd. Daar is een efficiënte strategie voor nodig.

Een voorbeeld: Ti-V-katalysatoren voor 'denoxing'

In veel processen waarbij stikstof of stikstofhoudende verbindingen met zuurstof aan hoge temperaturen worden blootgesteld, kunnen zich kleine hoeveelheden stikstofoxiden (NO en NO₂, samengevat onder de naam NO_x) vormen, die bijdragen aan de zure-reageproblematiek. Dit NO_x kan door reactie met een exact gedoseerde hoeveelheid ammoniak (NH₃) in tegenwoordigheid van voldoende zuurstof worden omgezet in de onschuldige stoffen stikstof en water:



Op het KSLA werd een voor deze zogeheten denoxing-reactie opmerkelijk actief type katalysator ontdekt. Om aanwijzingen voor de oorzaak van deze hoge activiteit te verkrijgen, werden twee van dit soort katalysatoren, een minder actieve (in het vervolg monster A genoemd) en een bijzonder actieve (monster B), aan een zo volledig mogelijke karakterisering onderworpen. Omdat hierbij een groot aantal analysemethoden op elkaar moesten steunen, is dit een goed voorbeeld van de integrale aanpak van materiaalkarakterisering.

De element-samenstelling van de twee katalysatoren is weergegeven in tabel 1. Het silica (SiO₂) dient als draagmateriaal. Dragers zijn meer of minder inerte materialen met een vaak grote 'specifieke oppervlakte' (i.c. van 260 m²/g). Men kan zich deze drager hier voorstellen als opgebouwd uit massieve bolletjes met

een gemiddelde diameter van ongeveer 12 nm. Deze bolletjes vormen een los driedimensionaal netwerk, doordat zij op sommige punten aan elkaar vastzitten. In de zo verkregen poriën kan men de actieve componenten titania (= titaanoxide) en vanadia (= vanadiumoxide) op het silica aanbrengen, b.v. door 'opzuigen' uit waterige oplossingen.

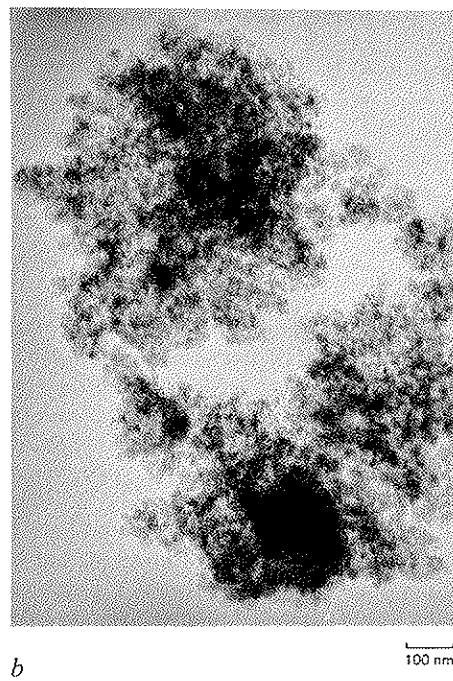
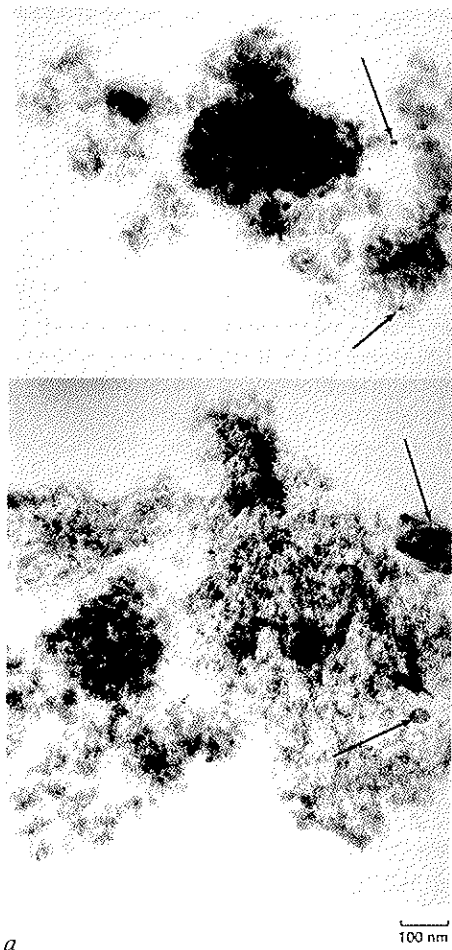
Titania en vanadia zijn afzonderlijk, maar in het bijzonder in combinatie, goede katalysatoren voor denoxing^[1]. Zoals uit tabel 1 blijkt, zijn de concentraties titaan en vanadium voor de twee katalysatoren verschillend. Dit verklaart echter geenszins het verschil in activiteit tussen de twee katalysatoren. Wel zijn titaan en vanadium op verschillende manieren op de drager aangebracht. Op katalysator A door sequentiële impregnatie: eerst titaan en, na drogen, vervolgens vanadium. In tegenstelling hiertoe werden titaan en vanadium in katalysator B in één stap gecoïmpregneerd.

Transmissie-elektronenmicroscopie (TEM)

Door een dun monster elektronenoptisch af te beelden, kan de morfologie van de katalysator tot op een schaal van enkele tienden van nanometers worden

Tabel 1. De elementsamenstelling van de katalysatoren A en B.

Katalysator	Elementconcentraties (%w) van			
	Ti	V	Si	O
A	4,91	9,50	34,10	ad 100%
B	3,09	10,06	35,10	ad 100%



bestudeerd. De microscopische samenstelling kan worden onderzocht door een fijn gefocuseerde elektronenbundel op een bepaalde plek te richten en de daarbij vrijkomende karakteristieke röntgenstraling te detecteren (EDX: Energy-Dispersive analysis of X-rays). Fig. 1 toont opnamen van katalysator A en katalysator B. In A kon een kleine hoeveelheid discrete deeltjes van 5-200 nm gevonden worden (zie de pijlen in fig. 1a). Uit EDX bleek dat dit een titaanverbinding is, die ongeveer $\frac{2}{3}$ van al het titaan bevat. Door buiten deze deeltjes met EDX de lokale atomaire verhoudingen Ti/Si en V/Si te meten, kon worden aangetoond dat $\frac{1}{3}$ van het titaan en alle vanadium 'onzichtbaar' en zeer gelijkmatig over de katalysator

verspreid is, zelfs op een schaal van een enkel silicaboolletje.

In katalysator B kon elektronenmicroscopie geen enkel Ti- of V-bevattend deeltje vinden. Al het titaan en vanadium bleken zeer gelijkmatig verspreid. Deze bevindingen leidden tot de conclusie dat, met uitzondering van twee derde van het titaan in katalysator A, de actieve componenten hoog-dispers (dus in zeer kleine deeltjes) over de drager verdeeld zijn, en dus ook tot op zeer kleine schaal in elkaars nabijheid zitten. Tabel 2 geeft een samenvatting van de conclusies van TEM/EDX.

Foto-elektronenspectroscopie (XPS)

XPS (X-ray Photo-electron Spectroscopy) maakt gebruik van het feit dat element-karakteristieke foto-elektronen die door zachte röntgenstraling uit een oppervlak zijn vrijgemaakt, in een vaste stof niet ver kunnen komen zonder energie te verliezen. Daardoor kunnen alleen die foto-elektronen aan het signaal bijdragen die in de bovenste paar atoomlagen zijn vrijgemaakt. In geometrische zin kijkt XPS op een soortgelijke manier naar katalysatoren als de reactanten. Het signaal voor een gegeven hoeveelheid materiaal op een oppervlak zal toenemen met de verhouding oppervlakte/volume, dus met de dispersie. Deze gedachte is op het KSLA kwantitatief zodanig uitgewerkt, dat uit XPS-spectra grootheden zoals deeltjesgrootte en totale actieve oppervlakte op absolute schaal afgeleid kunnen worden^[2, 3]. Voor systemen met meer componenten hangen de voor deze grootheden afgeleide waarden af

Fig. 1. a) Transmissie-elektronenmicroscopische opname van katalysator A. De pijlen wijzen titaniadeeltjes aan. De grijze bolletjes zijn de silicadeeltjes waaruit de drager is opgebouwd. De grote donkere plekken worden veroorzaakt door dikkere gedeelten van het monster. Uit elementanalyse d.m.v. röntgenstraling blijkt dat de titaniadeeltjes $\frac{2}{3}$ van al het titaan bevatten, terwijl $\frac{1}{3}$ van het titaan en alle vanadium hoog-dispers over de drager verdeeld zijn. b) Idem van katalysator B. Hier zijn geen deeltjes van de actieve componenten waarneembaar. Alle titaan en vanadium zijn hoog-dispers verdeeld.

Tabel 2. Overzicht van de resultaten voor katalysatoren A en B, zoals verkregen met verschillende analysemethoden.

Methode	Soort informatie	Resultaten voor A	Resultaten voor B
TEM/EDX	<ul style="list-style-type: none"> micromorfologie microscopische element-samenstelling 	<ul style="list-style-type: none"> titania: $\frac{2}{3}$ in deeltjes van 5-200 nm, $\frac{1}{3}$ hoog dispers vanadia: hoog dispers 	<ul style="list-style-type: none"> titania: hoog dispers vanadia: hoog dispers
XPS	<ul style="list-style-type: none"> valentie samenstelling oppervlak deeltjesgrootte 	<ul style="list-style-type: none"> Ti⁺⁴, V⁺⁵ gemiddelde deeltjesgrootten: titania: 10-114 nm vanadia: 24-26 nm 	<ul style="list-style-type: none"> Ti⁺⁴, V⁺⁵ gemiddelde deeltjesgrootten: titania: 5-31 nm vanadia: 21-25 nm
XRD	<ul style="list-style-type: none"> structuur van kristallieten groter dan ca. 3 nm thermische stabiliteit 	<ul style="list-style-type: none"> hoge amorfe achtergrond weinig TiO₂-anataas en -rutiel weinig V₂O₅ 	<ul style="list-style-type: none"> hoge amorfe achtergrond weinig TiO₂-anataas vanadia: ca. 20% als VO₂(B) VO₂(B) stabiel tot 1000 K
EXAFS	<ul style="list-style-type: none"> afstand van buuratomen aantal buuratomen 	<ul style="list-style-type: none"> titaan: afstand als in rutiel, 6 naaste burenen vanadium: afstand en aantal burenen als in V₂O₅ 	<ul style="list-style-type: none"> titaan: afstand als in rutiel, 3,9 naaste burenen vanadium: afstand en aantal burenen als in V₂O₅
XANES	<ul style="list-style-type: none"> coördinatie-symmetrie van het centrale atoom 	<ul style="list-style-type: none"> Ti: lijkt op rutiel V: lijkt op V₂O₅ 	<ul style="list-style-type: none"> Ti: lijkt op geen van de referentieverbindingen V: lijkt op V₂O₅
LEIS	<ul style="list-style-type: none"> elementsamenstelling in bovenste atoomlaag dicpteprofiel 	<ul style="list-style-type: none"> titania en vanadia bedekt door laag silica van ca. 1 nm dikte 	<ul style="list-style-type: none"> titania en vanadia bedekt door laag silica van ca. 1 nm dikte