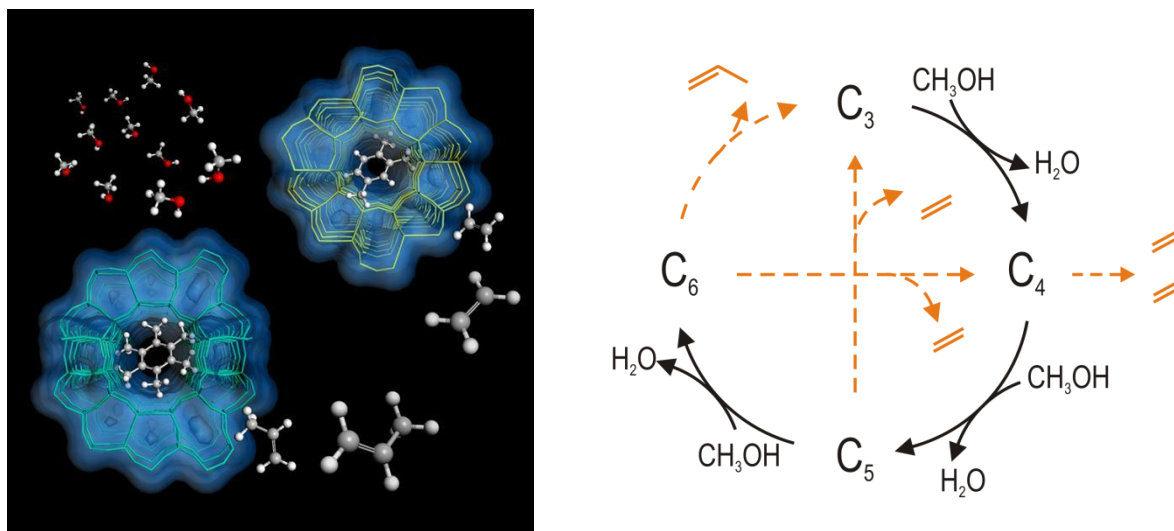


AB INITIO STUDIE NAAR DE KINETIEK VAN KRAKINGSREACTIES IN METHANOL-TO-OLEFIN CONVERSIE IN H-ZSM-5

Keywords: Heterogeneous Catalysis, Chemical Kinetics, Computational Applications

De omzetting van methanol in olefines over zure zeolieten (methanol-to-olefins of MTO) is één van de belangrijkste alternatieve technologieën om tegemoet te komen aan de steeds stijgende vraag naar basischemicaliën zoals etheen en propaan. De veelzijdigheid van dit proces is vooral te danken aan het feit dat methanol uit zowat elke koolstofbron kan geproduceerd worden (aardgas, steenkool, biomassa, ...). Naar het onderliggende reactiemechanisme van het MTO-proces werd jarenlang onderzoek gevoerd. Uiteindelijk is gebleken dat MTO-conversie via het *hydrocarbon pool* (HP) model verloopt. Hierbij zijn organische componenten aanwezig in de zeolietporiën die optreden als co-katalysator. (Figuur 1a)

Oorspronkelijk werden polymethylbenzenen als de cruciale actieve hydrocarbonpoolspecies beschouwd, maar achteraf werden echter belangrijke verschillen vastgesteld naargelang de gekozen zeolietkatalysator, i.h.b. de gekozen topologie of chemische samenstelling. Voor H-ZSM-5 is bv. gebleken dat, naast de zgn. aromatenroute, een parallelle alkeenroute ook sterk bijdraagt aan de productie van lichte olefines. Alkenen met drie of meer koolstoffen kunnen rechtstreeks worden gemethyleerd, zodat grotere alifatische HP species ontstaan. Lichte olefines worden ten slotte gevormd door kalking van deze alifatische koolwaterstoffen. (Figuur 1b)



Figuur 1. (a) Illustratie van de methanol-to-olefins (MTO) conversie in een zeolietkatalysator. (b) Schematische voorstelling van een alkeencyclus voor methanolconversie.

Het zeolietrooster (zowel ruimtelijke beperking als de zuurtegraad) en de reactiecondities bepalen vanaf wanneer kalking zal domineren t.o.v. de verdere aangroei van de alifatische HP species, en welke kalkingstappen dan preferentieel doorgaan. Deze factoren zullen een doorslaggevend effect hebben op de productselectiviteit die bij MTO-conversie wordt verkregen. Een grondig begrip van deze krakingsreacties is dus van zeer groot belang voor de verdere optimalisatie van het MTO-proces. Moleculaire modellering is bijzonder geschikt om individuele reactiestappen te bestuderen en daarbij de vormselectiviteit op de transitietoestand en producten in detail te beschrijven.

Doelstelling

Van de student wordt verwacht om de kalking te modelleren van verschillende alifatische intermediären die kunnen gevormd worden tijdens de methanolconversie in H-ZSM-5. Hierbij zal tevens de invloed van de zeoliettopologie op de kinetiek van de krakingsreacties in rekening gebracht worden. Het CMM heeft reeds ruime ervaring het modelleren van reacties in nanoporeuze materialen, zowel met behulp van eindige clustermodellen als periodieke simulaties. De berekening van betrouwbare snelheidsconstanten op actuele werkingstemperaturen is mogelijk, dankzij de ruime computercapaciteit en performante software waarover de onderzoeksgroep beschikt. Dit thesisonderwerp verloopt in samenwerking met een experimentele onderzoeksgroep. Experimentele observaties zullen een leidraad vormen voor het modelleringswerk en toelaten de bekomen resultaten te valideren. Het voorgestelde onderzoekswerk is uitdagend en afwisselend, en vereist zowel technische vaardigheden als creativiteit en chemisch inzicht.

Promotor: Prof. Dr. ir. V. Van Speybroeck - veronique.vanspeybroeck@ugent.be (09/264.65.58)

Begeleiding: Dr. ir. K. Hemelsoet - karen.hemelsoet@ugent.be (09/264.65.64),

ir. J. Van der Mynsbrugge jeroen.vandermynsbrugge@ugent.be (09/264.65.65), ir. K. De Wispelaere kristof.dewispelaere@ugent.be (09/264.65.65) / <http://molmod.ugent.be/student-corner>