

Monte Carlo Simulation der Adsorption von Stickstoff und Kohlendioxid in MFI- und DDR-Zeolithen

Dietmar Paschek¹ Stefan Hufnagel und Alfons Geiger

*Physikalische Chemie, Universität Dortmund
Otto-Hahn Str. 6, D-44221 Dortmund*

Zusammenfassung

Monte Carlo Computersimulationen der Adsorption von Kohlendioxid und Stickstoff in zwei unterschiedlichen all-silika Zeolithen (MFI und DDR) zeigen jeweils eine bevorzugte Adsorption des Kohlendioxids im Vergleich zum Stickstoff. Für den Stofftransport durch eine Zeolith-Membran ist die adsorbierte Stoffmenge und der Gradient der adsorbierten Stoffmenge bei vorgegebenen Drücken auf beiden Seiten der Membran entscheidend. Entgegen der landläufigen Vorstellung des "Molekularen Siebens" ist das Verhältnis Porengröße/Molekülgröße für den Trennungsprozess nicht entscheidend. Eine wichtigere Rolle kommt den Adsorptionsgleichgewichten auf beiden Seiten der Membran zu. Der großporige MFI-Zeolith lässt für den Fall einer dichten Membran eine bis zu 20-fache höhere Permeationsrate für Kohlendioxid als für Stickstoff erwarten und ist damit um etwa einen Faktor drei mal effektiver als der kleinporige DDR-Zeolith.

Key words: Monte Carlo Simulation, Zeolithmembranen, DDR, MFI, Kohlendioxid, Stickstoff, Adsorption, Permeation

1 Einleitung

Die Beschreibung des diffusiven Transports in zeolithischen Materialien ist von Bedeutung für eine Reihe von technischen Prozessen der Katalyse und Stofftrennung (1; 2). Eine Vielzahl von Modellen und Techniken wird verwendet um den Prozess der Diffusion innerhalb von Zeolithen zu beschreiben. Angefangen von der phänomenologischen Beschreibung durch das Fick'sche

¹ E-mail: dietmar.paschek@udo.edu

Gesetz (1; 2), oder den Maxwell-Stefan-Beziehungen (3; 4), bis hin zu Monte Carlo(5) und Molekular Dynamik (MD) (6) Simulationen.

Um Einsichten in die für die Stofftrennung notwendige Adsorptionsvorgänge zu erhalten, führen wir *configurational-biased Monte Carlo* (CBMC) Simulationen anhand eines detailliert atomaren Wechselwirkungsmodells des Zeoliten und der adsorbierten Moleküle durch. Hierzu validieren wir zunächst die verwendeten Modelle anhand des Vergleichs mit publizierten Adsorptionsisothermen von Stickstoff und Kohlendioxid in MFI (Silicalit). Anschließend berechnen wir die Adsorptionsisothermen für weite Temperatur- und Druckbereiche. Zum Schluss ermitteln wir anhand von Adsorptionsisobaren für den Drucksprung von 10 bar auf 1 bar den zu erwartenden Unterschied in der Permeationsrate zwischen Kohlendioxid und Stickstoff, um so die Trennungseffizienz der unterschiedlichen Zeolithe (MFI und DDR) beurteilen zu können. Eine ähnliche Vorgehensweise ist von uns für die Simulation von membranbasierten Trennungsprozessen für die Aufspaltung von Alkangemischen angewendet worden (7; 8; 9; 10).

2 Configurational-biased Monte Carlo Simulationen

Um die Adsorptionsisothermen und molekularen Verteilungen berechnen zu können, benutzen wir configurational biased Monte Carlo (CBMC) Simulationen von Kohlendioxid und Stickstoff in DDR- und MFI-Zeolithen. Die Simulationen werden im großkanonischen Ensemble (GE) bei fixiertem chemischen Potential (bzw. Partialdruck) der jeweils adsorbierten Molekülspezies und bei konstanter Temperatur durchgeführt. Die Gleichgewichts-Beladung des Zeolithen bei konstanter Temperatur als Funktion des Partialdruckes liefert uns die Adsorptionsisotherme. Für alle diskutierten Simulationen wurde von uns das BIGMAC Simulationsprogramm aus der Gruppe von Berend Smit (Universiteit van Amsterdam, Niederlande) (11) verwendet.

Um sicherzustellen, dass das chemische Gleichgewicht wiedergegeben wird muss eine ausreichende Anzahl von Molekül-Austauschprozessen mit dem virtuellen Reservoir stattgefunden haben. Vergleichsweise lange Simulationen von 10^5 Monte Carlo *Moves* stellen dies in unserem Falle sicher. Die letzten 5×10^4 Simulationsschritte werden für die Auswertung herangezogen. Wir verwenden das besonders effiziente CBMC-Verfahren um die Moleküle in den zur Verfügung stehenden "freien" Hohlräumen zu erzeugen (12). Eine detaillierte Darstellung des Verfahrens findet sich in (13).

Die Moleküle werden als starre zwei- und drei-atomige lineare Rotatoren behandelt, wobei die Wechselwirkung der Atome durch Lennard-Jones-Wechselwirkungszentren und Partiaalladungen beschrieben werden. Das Zeolith-Gerüst wird ebenfalls als starres Gitter behandelt und die Sauerstoffatome werden ebenso durch Lennard-Jones Zentren dargestellt. Zudem tragen die Sauerstoffatome eine effektive Ladung von $-1|e|$ und die Siliziumatome von $+2|e|$. Hierbei verwenden wir das von Makrodimitris et al. vorgeschlagenen Wechselwirkungsmodell (14) für das Zeolith-Gitter. Die Modellparameter für das Kohlendioxid stammen von Harris und Yung (15) (EPM2-Modell). Für den Stickstoff verwenden wir das zwei-Zentren Lennard-Jones Modell (keine Partiaalladungen) von Makrodimitris et al. (14).

3 Ergebnisse

Die Abbildungen 1 und 2 stellen Schnappschüsse von Gleichgewichtskonfigurationen von Kohlendioxid und Stickstoff in den unterschiedlichen Zeolith-Gerüsten (DDR: Abbildung 1; MFI: Abbildung 2). Alle gezeigten Konfigurationen wurden für eine Temperatur von 400 K bei einem jeweiligen Partialdruck von 10 bar berechnet. Qualitativ zeigt sich in beiden Fällen das folgende Bild: Durch die stärkere Wechselwirkung mit dem Zeolith-Substrat ist die adsorbierte Menge Kohlendioxid deutlich größer als die adsorbierte Menge des Stickstoffs.

Um die Qualität der verwendeten Wechselwirkungsmodelle zu überprüfen haben wir unsere Simulationen mit publizierten experimentellen Daten in Form von Adsorptionsisothermen an MFI verglichen. Dieser Vergleich ist in Abbildung 3 dargestellt. In beiden Fällen (Stickstoff und Kohlendioxid) ist eine nahezu quantitative Übereinstimmung mit den experimentellen Daten festzustellen, wobei im Falle des Kohlendioxids eine leichte Überschätzung der Stärke der Adsorption nicht ausgeschlossen werden kann. Da bei Zeolithsystemen die Adsorptionsempirische (die Temperaturabhängigkeit der Adsorptionsisothermen) im wesentlichen durch die Porenstruktur determiniert wird, lässt die korrekte Wiedergabe der Adsorptionsisothermen ebenfalls eine verlässliche Beschreibung der Temperaturabhängigkeit erwarten (siehe Dubbeldam et al. (18)). Wir wollen darauf hinweisen, daß die Kombination bestehender Wechselwirkungsmodelle offenbar eine so ausreichende Genauigkeit liefert, dass eine weitere, systemspezifische Optimierung der Wechselwirkungs-Parameter von uns nicht vorgenommen werden musste.

In Abbildung 4 sind für den Temperaturbereich von 300 K bis 1000 K die Adsorptionsisothermen für Kohlendioxid und Stickstoff im MFI-Zeolithen dargestellt. Die Adsorptionsisothermen liefern das quantitative Gegenstück zu dem in Abbildungen 1 und 2 dargestellten qualitativen

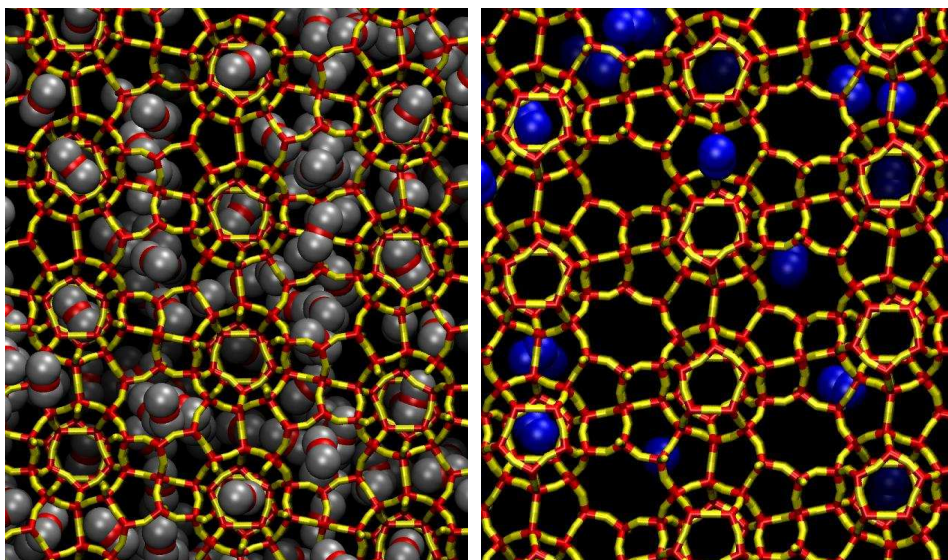


Abbildung 1. Schnappschüsse von Gleichgewichtskonfigurationen aus den CBMC-Simulationen der Adsorption von Kohlendioxid (links) und Stickstoff (rechts) im DDR-Zeolithen bei 400 K und 10 bar. Das Si-O Zeolith-Gitter ist als Stäbchenmodell dargestellt. Erkennbar ist die deutlich höhere Beladung im Falle des Kohlendioxids.

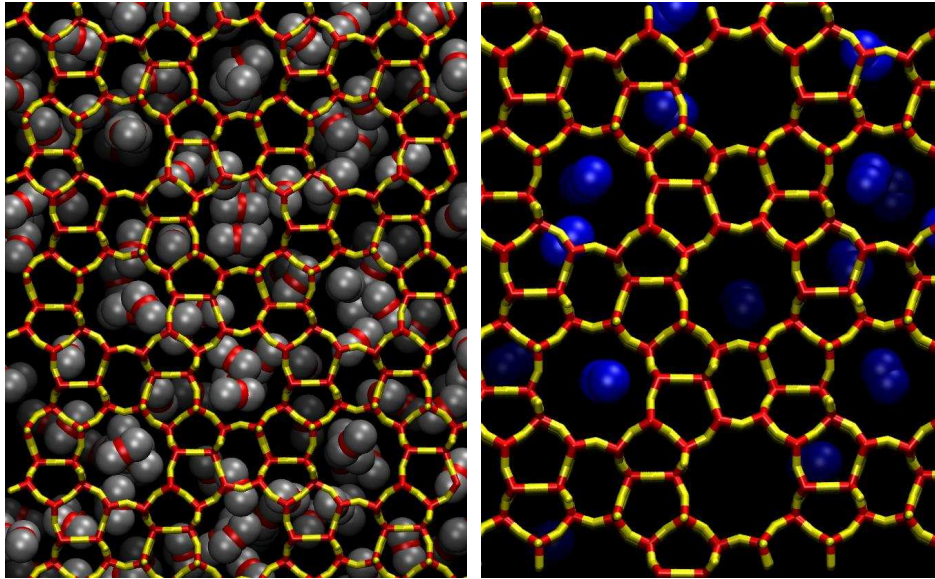


Abbildung 2. Schnappschüsse von Gleichgewichtskonfigurationen aus den CBMC-Simulationen der Adsorption von Kohlendioxid (links) und Stickstoff (rechts) im MFI-Zeolithen (Silikalit) bei 400 K und 10 bar. Das Si-O Zeolith-Gitter ist als Stäbchenmodell dargestellt. Erkennbar ist die deutlich höhere Beladung im Falle des Kohlendioxids.

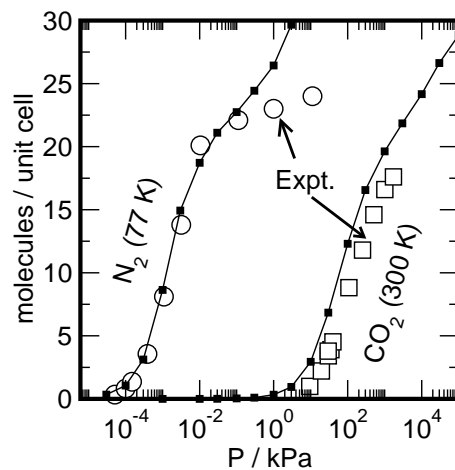


Abbildung 3. Vergleich von simulierten Adsorptionsisothermen (Beladung des Zeolithen in adsorbierten Molekülen pro Elementarzelle) mit publizierten experimentellen Daten für Kohlendioxid (bei $T = 300$ K) von T. Yamazaki et al. (16) und Stickstoff (bei $T = 77$ K) nach Müller et al. (17).

Verhalten: Kohlendioxid adsorbiert deutlich stärker. Im Bereich um 1 Atmosphäre (100 kPa) finden wir bei 300 K schon ein signifikante Beladung an Kohlendioxid von bis zu 12 Molekülen pro Elementarzelle, während Stickstoff mit deutlich weniger als einem Molekül pro Elementarzelle vertreten ist. Die maximal mögliche Beladung pro Elementarzelle beträgt im Falle des Kohlendioxids etwa 24 Moleküle und im Fall des Stickstoffs etwa 30 Moleküle (14).

Um die Permeationsrate abschätzen zu können, berechnen wir die Adsorptionsisobaren (Partialdrucke von 1 bar und 10 bar) von Kohlendioxid und Stickstoff in beiden Zeolith-Typen (siehe Abbildung 5). Der Hintergrund ist folgender: Der diffusive Stofftransport durch die Mem-

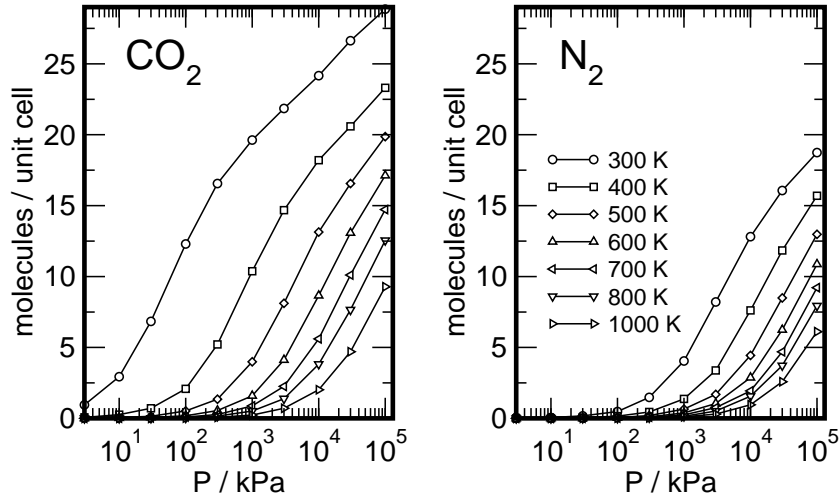


Abbildung 4. Berechnete Adsorptionsisothermen (Beladung des Zeolithen in adsorbierten Molekülen pro Elementarzelle) von Kohlendioxid und Stickstoff im MFI-Zeolithen über einen weiten Temperatur- und Druckbereich.

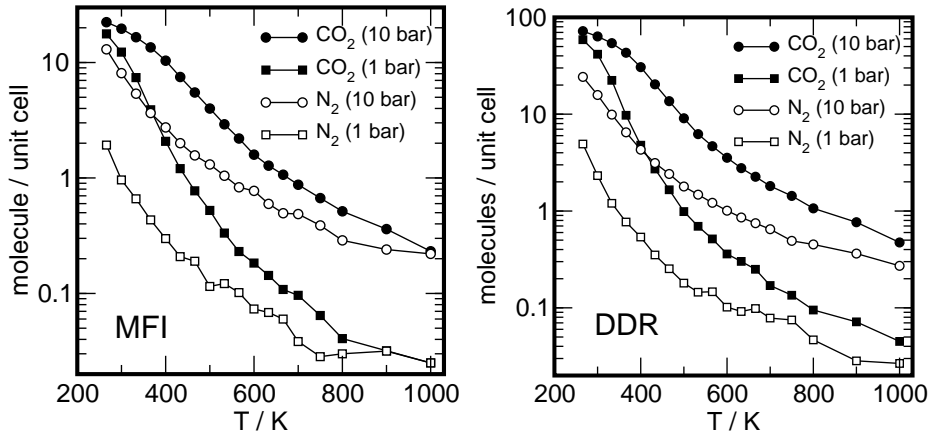


Abbildung 5. Berechnete Adsorptionsisobaren (Beladung des Zeolithen in adsorbierten Molekülen pro Elementarzelle) von Kohlendioxid und Stickstoff im DDR- und im MFI-Zeolithen für jeweils 1 bar und 10 bar.

bran wird durch den Konzentrationsgradienten innerhalb der Membran bestimmt und quantitativ durch das erste Fick'sche Gesetz beschrieben. Der Konzentrationsgradient ergibt sich aus der (im Gleichgewicht) adsorbierten Mengen an Molekülen auf beiden Seiten der Membran ('up-stream' und 'down-stream' compartment). Da beide Seiten im Gleichgewicht mit der Gasphase stehen, werden diese adsorbierten Mengen jeweils durch die Adsorptionsisothermen bestimmt. Hierzu nehmen wir jeweils das Vorliegen eines lokalen Gleichgewichtes an. Ausgehend für einen Drucksprung von 10 bar auf 1 bar ergibt sich nun der Stoffstrom pro Flächeneinheit J durch die Membran in erster Näherung gemäß

$$J_{\alpha} = - D_{\alpha} \frac{\Delta_{\alpha}^1 N}{\Delta x} \quad (1)$$

wobei $^1 N_{\alpha}$ die Anzahl adsorbierter Moleküle der Sorte α pro Volumeneinheit darstellt und

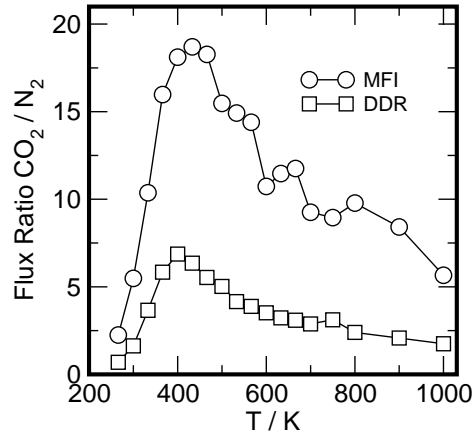


Abbildung 6. Verhältnis des “thermodynamischen Beitrags” zu den berechneten Stoffströmen von Kohlendioxid und Stickstoff durch MFI- und DDR-Membranen (Gleichung 3). Aufgrund der stärkeren Druckabhängigkeit der Beladung über das betrachtete Druck-Intervall, ist die Permeationsrate von Kohlendioxid im MFI um ein vielfaches höher als die Permeationsrate des Stickstoffs. Für den DDR-Zeolithen finden wir ein qualitativ ähnliches Verhalten, allerdings ist die Trennungseffizienz etwa um einen Faktor drei kleiner.

D_α den Fick’schen Diffusionskoeffizienten bezeichnet. $\Delta^1N/\Delta x$ repräsentiert den Konzentrationsgradienten innerhalb der Membran, wobei Δx die Dicke der Membran beschreibt. Der Stoffstrom lässt sich somit approximieren als

$$J_\alpha \approx - \frac{D_\alpha}{\Delta x} \times [{}^1N(p=10 \text{ atm}) - {}^1N(p=1 \text{ atm})] . \quad (2)$$

Hierbei sind ${}^1N(p=10 \text{ atm})$ und ${}^1N(p=1 \text{ atm})$ proportional zu den in Abbildung 5 dargestellten Beladungen der Zeolithe pro Elementarzelleinheit. Wenn wir in einem ersten Schritt den Effekt der unterschiedlichen Mobilität des adsorbierten Kohlendioxids und Stickstoffs vernachlässigen, ergibt sich der Quotient der Stoffströme von Kohlendioxid und Stickstoff zu

$$\frac{J_{\text{CO}_2}}{J_{\text{N}_2}} \approx \frac{{}^1N(\text{CO}_2, p=10 \text{ atm}) - {}^1N(\text{CO}_2, p=1 \text{ atm})}{{}^1N(\text{N}_2, p=10 \text{ atm}) - {}^1N(\text{N}_2, p=1 \text{ atm})} . \quad (3)$$

In Abbildung 6 ist eine Auftragung dieses Quotienten als Funktion der Temperatur für beide untersuchten Zeolith-Typen dargestellt. Im Falle des MFI-Zeolithen erwarten wir also eine bis zu einem Faktor 20 höhere Permeationsrate für das Kohlendioxid im “optimalen” Temperaturfenster von 400 K bis 500 K. Selbst bis Temperaturen von etwa 800 K liegt die Permeationsrate des Kohlendioxids noch etwa einen Faktor von 10 über der des Stickstoffs. Aufgrund der geringeren Variation in der Beladung als Funktion des Drucks beim DDR-Zeolithen erwarten wir aufgrund unserer Abschätzung eine deutlich geringere Trennungseffizienz für dieses Membranmaterial. Im Mittel ist der Quotient $J_{\text{CO}_2}/J_{\text{N}_2}$ etwa um einen Faktor drei kleiner als beim MFI-Zeolithen.

Wie Abbildung 6 entnommen werden kann, erwarten wir zum Beispiel für den MFI-Zeolithen bei 300 K eine um einen Faktor 6 höhere Permeationsrate für Kohlendioxid als für Stickstoff. Experimentell sind für die Silikalit(MFI)-Membranen bei 300 K aber nur um den Faktor drei

höhere Permeationsraten gemessen worden (19). Die Differenz dieser experimentellen Ergebnisse zu unserer Vorhersage kann zwei Ursachen haben:

- (1) Die kinetische Mobilität (Diffusionskoeffizient) des Stickstoffs ist sicher höher als die des Kohlendioxids, da das Stickstoffmolekül kleiner ist und weniger stark mit dem Zeolith-Gerüst wechselwirkt. Um den Größeneffekt zu illustrieren: Bei Alkanen findet man beispielsweise bei Methan im Vergleich zu Propan einen etwa dreimal so großen Diffusionskoeffizienten für den Grenzfall kleiner Beladungen (8). Wir wollen darauf hinweisen, dass offensichtlich die kinetische Mobilität der Teilchen dem thermodynamischen Trenneffekt entgegenwirkt.
- (2) Die Vollständige Dichtheit der Membran ist eine wesentliche Voraussetzung für Gültigkeit der oben gemachten Näherungen. Existieren Lecks, wird die Selektivität der Membran deutlich reduziert.

4 Zusammenfassung

Anhand von Monte Carlo Computersimulationen der Adsorption von Kohlendioxid und Stickstoff an Zeolith-Substraten können wir demonstrieren, dass das Verhältnis Porengröße/Molekülgröße für den Trennungsprozess nicht unbedingt entscheidend ist. Die stärkere Adsorption von Kohlendioxid in beiden untersuchten Zeolith-Typen führt zu einer deutlich höheren Permeationsrate für Kohlendioxid. Dies bezeichnen wir als "thermodynamischen Trenneffekt", im Unterschied zu dem auf den Mobilitäten der einzelnen adsorbierten Moleküle beruhenden "kinetischen Trenneffekt". Die Dominanz des thermodynamischen Trenneffektes widerspricht der landläufigen Vorstellung der Zeolithe als einem "Molekularen Sieb", wird aber den physikalischen Gegebenheiten eher gerecht. Ferner steht es in Einklang mit experimentellen Untersuchungen an MFI-Membranen, die für Kohlendioxid eine höhere Permeationsrate als für Stickstoff konstatieren (19). Aufgrund unserer Untersuchungen erwarten wir für Zeolithen vom MFI-Typ eine bessere Trennungseffizienz als für die vom DDR-Typ. Ferner zeigt sich, dass sich die Trenneffizienz durch geeignete Wahl der Temperaturbedingungen deutlich steigern lässt. Als Ausblick erwarten wir generell für großporige Zeolithen eine bessere Trennungseffizienz als für kleinporige Zeolithen.

Literatur

- [1] J. Kärger, D. M. Ruthven, Diffusion in Zeolites, Wiley, New York, 1992.
- [2] D. M. Ruthven, S. Farooq, K. S. Knaebel, Pressure Swing Adsorption, VCH Publishers, New York, 1994.
- [3] R. Krishna, J. A. Wesselingh, The Maxwell-Stefan approach to mass transfer, Chem. Eng. Sci. 52 (1997) 861–911.
- [4] F. Kapteijn, J. A. Moulijn, R. Krishna, The generalized Maxwell-Stefan model for diffu-

- sion in zeolites: sorbate molecules with different saturation loadings, *Chem. Eng. Sci.* 55 (2000) 2923–2930.
- [5] D. Paschek, R. Krishna, Monte Carlo simulations of self- and transport-diffusivities of 2-methylhexane in Silicalite, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2 (2000) 2389–2394.
 - [6] R. Haberlandt, S. Fritzsche, G. Peinel, K. Heinzinger, *Molecular Dynamics*, Vieweg, Braunschweig, 1995, in German.
 - [7] R. Krishna, D. Paschek, Permeation of hexane isomers across ZSM-5 zeolite membranes, *Ind. Eng. Chem. Res.* 29 (2000) 2618–2622.
 - [8] R. Krishna, D. Paschek, Separation of hydrocarbon mixtures using zeolite membranes: A modelling approach combining molecular simulations with the maxwell-stefan theory, *Separation and Purification Technology* 21 (2000) 111–136.
 - [9] D. Paschek, R. Krishna, Monte carlo simulation of sorption and diffusion of isobutane in silicalite, *Chem. Phys. Lett.* 342 (2001) 148–154.
 - [10] R. Krishna, D. Paschek, R. Baur, Modelling the occupancy dependence of diffusivities in zeolites, *Micopor. Mesopor. Mater.* 76 (2004) 233–246.
 - [11] T. J. H. Vlugt, B. Smit, The BIGMAC simulation program for configurational biased Monte Carlo simulations, <http://molsim.chem.uva.nl/bigmac>.
 - [12] T. J. H. Vlugt, R. Krishna, B. Smit, Molecular simulations of adsorption isotherms of linear and branched alkanes and their mixtures in Silicalite, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 1102–1118.
 - [13] T. J. H. Vlugt, M. G. Martin, B. Smit, J. I. Siepmann, R. Krishna, Improving the efficiency of the configurational-bias Monte Carlo algorithm, *Mol. Phys.* 94 (1998) 727–733.
 - [14] K. Makrodimitris, G. K. Papadopoulos, D. N. Theodorou, Prediction of permeation properties of CO₂ and N₂ through solicalite via molecular simulations, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 777–788.
 - [15] J. G. Harris, K. H. Yung, Carbon dioxide’s liquid-vapor coexistence curve and critical properties as predicted by a simple molecular model, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 12021–12024.
 - [16] T. Yamazaki, M. Katoh, S. Ozawa, Y. Ogino, Adsorption of CO₂ over univalent cation-exchanged zsm-5 zeolites, *Mol. Phys.* 80 (1993) 313–324.
 - [17] U. Müller, H. Reichert, E. Robens, K. K. Unger, Y. Grillet, F. Roquerol, J. Roquerol, P. Donfeng, A. Mersmann, high-resolution sorption studies of argon and nitrogen on large crystals of microporous zeolite zsm-5, *Fresenius Z. Anal. Chem.* 333 (1989) 433–436.
 - [18] D. Dubbeldam, S. Calero, T. J. H. Vlugt, R. Krishna, T. L. M. Maesen, E. Beerdsen, B. Smit, Force field parametrization through fitting on inflection points in isotherms, *Phys. Rev. Lett.* 93 (2004) 088302.
 - [19] Y. Yan, M. E. Davis, G. R. Gavalas, Preparation of zeolite zsm-5 membranes by in-situ crystallization on porous alpha-al₂o₃, *Ind. Eng. Chem. Res.* 34 (1995) 1652–1661.