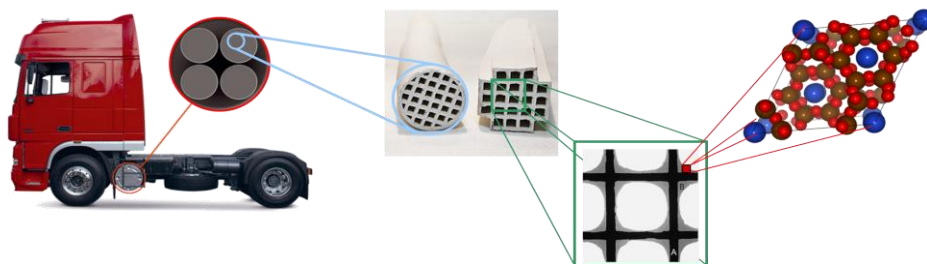


SELECTIEVE KATALYTISCHE REDUCTIE VAN NO_x DOOR AMMONIAK: ONTRAFELING VAN HET REACTIEMECHANISME VIA AB INITIO SIMULATIES

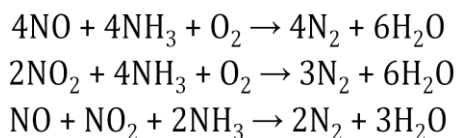
Keywords: Heterogeneous Catalysis, Chemical Kinetics, Computational Applications

Selectieve katalytische reductie (Selective Catalytic Reduction of SCR) heeft als doel de emissie van stikstofoxides (NO_x) die ontstaan bij verbrandingsprocessen te beperken. Dit chemisch proces is van toenemend industrieel belang gezien de continu strenger wordende Europese limieten i.v.m. emissie door auto- en vrachtwagenmotoren. Rookgassen verrijkt met NH₃ of ureum worden over een katalysator gevoerd waardoor NO_x wordt omgezet tot twee onschadelijke gassen, nl. N₂ en H₂O. De reactietemperaturen liggen hierbij tussen de 200 °C en 500 °C, afhankelijk van het katalysatortype.



Figuur 1. Voorstelling van gebruikte katalysatoren binnen het SCR-proces.

Een nieuwe generatie van gebruikte katalysatoren zijn **metaalhoudende zeolieten** (Figuur 1); de populariteit wordt bepaald door het behaalde hoge rendement en de temperatuurstabiliteit. Recent werd er experimenteel bewijs geleverd dat koperhoudend chabaziet (Cu-CHA) een uitermate geschikte katalysator is voor het SCR-proces. De structurele eigenschappen van dit nanoporeuze materiaal, en in het bijzonder positie van de koperionen in het rooster zijn nagenoeg gekend. Binnen het Centrum voor Moleculaire Modelling wordt eveneens onderzoek gedaan naar de gedetailleerde moleculaire structuur van Cu-CHA via een gecombineerde theoretische-experimentele aanpak.



Figuur 2. Basisreacties in de selectieve katalytische reductie (SCR) van NO_x [Brandenberger et al., Catal. Rev. 2008, 50, 492]

Er zijn duidelijke experimentele aanwijzingen dat de Cu^{2+} ionen de actieve sites zijn voor de katalytische reacties. Hoewel de basisreacties van het SCR-proces eenvoudig lijken (zie Figuur 2), zijn de exacte details van het onderliggende mechanisme en de intermediären die optreden in de elementaire stappen nog niet volledig gekend. Bovendien zijn afhankelijk van het specifieke katalysatormateriaal.

Doelstelling

Het doel van deze thesis is het **opstellen en modelleren van elementaire reactieroutes** binnen het SCR-proces, met NH_3 als selectief reductans. Het onderzochte katalysatormateriaal is **Cu-CHA**. Het CMM heeft reeds ervaring met dit materiaal en cruciale structurele eigenschappen zijn reeds goed gekend. Het modelleren van verschillende reactiestappen kan in eerste instantie gebeuren met eenvoudige gasfase-modellen. Daarna kan overgegaan worden op het in rekening brengen van de nanoporeuze omgeving met behulp van eindige clustermodellen of periodieke simulaties. De chemische kinetiek van de verschillende reactiestappen zal worden berekend a.d.h.v. transitietoestandstheorie. Het accuraat berekenen van snelheidscoëfficiënten en afgeleide kinetische grootheden binnen heterogene katalytische reacties is een centraal onderzoeksthema binnen het CMM, waarvoor veel expertise beschikbaar is. Er zal veel aandacht besteed worden aan de eerste stap van het reactiemechanisme, zijnde de **adsorptie** van de reactanten, i.h.b. NH_3 . Het is nog niet duidelijk of deze adsorptie preferentieel aan het Cu-cation (Lewiszure site) of aan een aanwezig proton (Brønstedzure site) gebeurt. Adsorptie-energieën en bijhorende IR-spectra zullen ab initio worden bepaald.

Dit thesisonderwerp verloopt in samenwerking met een experimentele onderzoeksgroep van de Universiteit Utrecht, wat garandeert dat er ook experimentele input voorhanden is en directe validatie van de bekomen resultaten mogelijk is. De grote complexiteit van het SCR-proces vormt zeker de grootste uitdaging aan dit onderwerp, het is belangrijk dat de student zijn/haar chemisch inzicht gebruikt om in te schatten (1) welke reactiestappen zullen domineren en (2) op welke manier de katalysatoromgeving de reacties zal beïnvloeden. Dit thesiproject omvat een relevant, industrieel-belangrijk onderwerp, waarbij creativiteit en technische vaardigheden gecombineerd moeten worden.

Promotoren: Prof. Dr. ir. V. Van Speybroeck - veronique.vanspeybroeck@ugent.be (09/264.65.58),
Dr. ir. K. Hemelsoet - karen.hemelsoet@ugent.be (09/264.65.64) / **Begeleiding:** 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>