

Berichte aus der Chemie

Stefan Kotrel

**Acidity and Catalytic Performance
of Protonated Zeolites**

Shaker Verlag
Aachen 1999

Die Deutsche Bibliothek - CIP-Einheitsaufnahme

Kotrel, Stefan:

Acidity and Catalytic Performance of Protonated Zeolites/

Stefan Kotrel. - Als Ms. gedr. - Aachen : Shaker, 1999

(Berichte aus der Chemie)

Zugl.: München, Univ., Diss., 1999

ISBN3-8265-6471-5

Copyright Shaker Verlag 1999

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Als Manuskript gedruckt. Printed in Germany.

ISBN 3-8265-6471-5

ISSN 0945-070X

Shaker Verlag GmbH • Postfach 1290 • 52013 Aachen

Telefon: 02407 / 95 96 - 0 • Telefax: 02407 / 95 96 - 9

Internet: www.shaker.de • eMail: info@shaker.de

Kurzzusammenfassung

der Dissertation

“Acidity and Catalytic Performance of Protonated Zeolites”

In vielen wissenschaftlichen Studien wird die Säurestärke einer Festkörpersäure durch die Wechselwirkung der Säurezentren mit schwachen Basen (z.B. H₂, N₂, CO) charakterisiert. Generell bestimmt man die Stärke dieser Wechselwirkung durch das Ausmaß der Frequenzerniedrigung, die die OH-Streckschwingung durch die Adsorption der Base an die OH-Gruppe erfährt. Je größer sich die ursprüngliche OH-Bande zu niedrigeren Frequenzen hin verschiebt, desto größer ist dabei die Wechselwirkung der betreffenden Säurezentren mit der adsorbierten Base. Diese Frequenzverschiebung dient auch als erster Anhaltspunkt für die katalytische Aktivität einer Festkörpersäure. Dabei geht man davon aus, daß zwischen der so charakterisierten Säurestärke und der säurekatalytischen Aktivität ein direkter Zusammenhang besteht. Am Beispiel vier verschiedener Zeolithstrukturen wurde in dieser Arbeit versucht, die allgemeine Gültigkeit dieser Annahme zu bestätigen. Die dabei verwendeten Zeolithstrukturen waren H-β, H-ZSM-5, dealuminiertes und nicht dealuminiertes Faujasit (H-Y).

Die zunächst durchgeführte Charakterisierung der Säurestärke ergab folgende relative Abfolge bezüglich der Rotverschiebung der OH-Banden: dealuminiertes H-Y > H-ZSM-5 ≈ H-β > H-Y. Im Vergleich mit dem nicht dealuminierten Faujasitmaterial, führte die Adsorption von schwachen Basen an dealuminiertes Faujasit zu einer deutlich stärkeren Rotverschiebung der OH-Bande. Dies ist ein starker Hinweis darauf, daß eine Erniedrigung der Gitteraluminiumkonzentration zu einer deutlichen Erhöhung der Säurestärke führt. Die vergleichbaren Rotverschiebungen der OH-Banden in H-ZSM-5 und H-β lassen dagegen ähnliche säurekatalytische Eigenschaften für diese Materialien erwarten.

Die beobachteten Frequenzerniedrigungen wurden dann mit der Aktivität für die säurekatalysierte Umsetzung von *n*-Hexan an diesen Zeolithen verglichen. Um von den gemessenen Aktivitäten auf die intrinsische Säurestärke der Materialien zu schließen und diese mit den spektroskopischen Ergebnissen vergleichen zu können, benötigt man zusätzlich Information über die Anzahl der aktiven Zentren und die Adsorptionseigenschaften von Hexan an den zu untersuchenden Materialien. Für die Quantifizierung der aktiven Zentren wurden die Säurezentren sukzessive durch Natriumionen ersetzt. Die letale Natriummenge, welche sowohl die OH-Streckschwingungen als auch die katalytische Aktivität vollkommen unterdrückt, entspricht dabei der Anzahl der katalytisch aktiven Säurezentren. Die Adsorptionseigenschaften des Hexans an den Zeolithen wurden gravimetrisch bei Subreaktionstemperaturen gemessen und anschließend zu der Reaktionstemperatur hin extrapoliert. Auch die katalytischen Daten zeigten eine aktivitätssteigernde Wirkung der Dealuminierung auf den Faujasiten. Doch ergab sich generell eine veränderte relative Abfolge bezüglich der katalytischen Aktivität: H-ZSM-5 > H-β ≈ deal. H-Y > H-Y. Der Vergleich der spektroskopischen Ergebnisse mit den intrinsischen katalytischen Aktivitäten der Säurezentren zeigt, daß die von schwachen Basen hervorgerufene Frequenzerniedrigung nur dann einen Rückschluß auf die tatsächliche katalytische Aktivität rechtfertigt, wenn die zu charakterisierenden Materialien eine enge strukturelle Verwandtschaft aufweisen – wie es für die beiden Faujasitproben der Fall ist. Für H-ZSM-5 und H-β allerdings versagt diese Methode, da zu große strukturelle Unterschiede bestehen. Bei einem zukünftigen Einsatz dieser Methode muß dies berücksichtigt werden.

In situ-DRIFTS Messungen an arbeitenden Katalysatoren machten eine kritische Diskussion des in der Literatur vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus für die säurekatalysierte Umsetzung von Kohlenwasserstoffen notwendig. Sowohl die *in situ*-Experimente als auch die Simulation eines integralen *plug flow* Reaktors zeigten, daß, entgegen der gängigen Auffassung, unter bimolekularen Reaktionsbedingungen nur ein geringer Teil der OH-Gruppen durch Alkoxygruppen ersetzt wird. Der Grund hierfür liegt in der hohen Reaktivität der Alkoxygruppen, welche sich wegen konkurrierender Oligomerisierungsprozesse nicht über eine geringe Konzentration hinaus im Katalysator anreichern kann.