

BAYERISCHER FORSCHUNGSVERBUND KATALYSE (FORKAT)

Teilprojekt A6 Charakterisierung und Modifikation der äußeren Oberfläche von Zeolithen
Synthese, Charakterisierung und Katalyse

Projektleiter Prof. Johannes A. Lercher
Lehrstuhl für Technische Chemie I
Technische Universität München

Projektbearbeiter Hilton Heydenrych (ab Nov. 1998)
Shourong Zeng (ab Mai 1999)
Dr. Peter Röger (Südchemie AG)

1. Zielsetzung

Zeolithe (Tektosilikate mit einer regelmäßigen Porenstruktur und gut definierbaren Eigenschaften) werden in der petrochemischen Industrie verbreitet als formselektive Katalysatoren oder Katalysatorträger eingesetzt. Die weite Verbreitung hat zu einer großen Anzahl von Arbeiten über die Eigenschaften der katalytisch aktiven Stellen in den Zeolithporen und deren mögliche Modifikation geführt. Im Gegensatz dazu ist die Information über die Beschaffenheit der äußeren Oberfläche solcher Materialien bestenfalls fragmentarisch. Eigene Arbeiten haben jedoch gezeigt, daß gerade die äußere Oberfläche für die Sorption von Molekülen, die dann im Poreninneren umgesetzt werden, besonders wichtig ist.

Das Ziel des Projekts ist es, die äußere Oberfläche von Zeolithen und den Transport durch diese äußere Oberfläche zu charakterisieren, und Methoden zu entwickeln die erlauben, den Porendurchmesser und den Transport von umzusetzenden Molekülen gezielt einzustellen. Aus dem oben gesagten wird deutlich, daß zusätzlich zu den beschriebenen physikalisch-chemischen und katalytischen Messungen zwei synthetische Elemente nötig sind: Das Startmaterial muß eine relativ glatte Oberfläche besitzen und der Prozeß der Oberflächenfunktionalisierung muß sehr selektiv sein, um den Poreneingang einheitlich zu verkleinern. Während verschiedene Syntheserouten für MFI und BEA Zeolithe verglichen werden, wird die Oberflächenmodifikation durch Reaktion aus der Flüssig- oder Gasphase (z.B. mit

Tetraorthosilikat) geschehen. Die Routen sollen kritisch bewertet werden und die erfolgversprechende wird unter industriellen Bedingungen umgesetzt.

Die Basis eines solchen Vorgehens muß jedoch die detaillierte Kenntnis der Oberfläche des Katalysators auf molekularem Niveau sein. Die wichtigsten Ziele dabei sind (i) die Beschreibung der Sorption und des Transports in der und durch die Zeolith - Oberflächenschicht (ii) die mikrokinetische und mechanistische Beschreibung von zwei formselektiven Reaktionen an ausgewählten Katalysatoren (selektive Toluol Disproportionierung und Isomerisierung von Alkanen) (iii) die morphologische Beschreibung der Zeolithoberfläche.

2. Arbeitsschritte im ersten Jahr

Im ersten Abschnitt (**9 Monate**) werden Zeolithe der Strukturen MFI und BEA bei *Süd-Chemie* hergestellt und nach Anleitung und Vorversuchen an der TU München modifiziert. An der *TU München* beginnt *Student A* mit der Charakterisierung dieser Ausgangsmaterialien (eine sorgfältige Charakterisierung ist nötig, um eine gute Qualität des zu modifizierenden Materials zu gewährleisten). Die Charakterisierung wird vorwiegend mit Hilfe von IR-Spektroskopie und Kalorimetrie/Gravimetrie, temperaturprogrammierter Desorption, sowie der Sorption von inerten Gasen (N₂, Ar) (Bestimmung der Mikroporenverteilung und des Porenvolumen) durchgeführt. Vor allem die Sorption von zunehmend sperrigeren Molekülen (Ammoniak, Pyridin, 2,5-Dimethylpyridin) soll erlauben, die äußere Oberfläche der Zeolithe zu charakterisieren. Die Kinetik der Adsorption von Toluol, bei 473K durch IR-Spektroskopie untersucht, wird als Maß für die Diffusivität in der Zeolithpore verwendet. Parallel zu diesen Messungen (ca. 40 % seiner Zeit) hat Student A die Aufgabe, eine Meßapparatur zur schnellen Messung von Transportvorgängen zu planen und aufbauen, bei der das Volumen periodisch um inkrementelle Beträge variiert wird, um die Diffusion nahe dem Gleichgewicht zu messen.

Student B wird das IR-Reaktorsystem für *in situ* Studien zur selektiven Disproportionierung von Toluol adaptieren. Das primäre Ziel in dieser Phase ist es, die Diffusion der Reaktanten und möglicher Produkte zu evaluieren und die Wechselwirkung zwischen diesen Molekülen und den aktiven Zentren in den Zeolithen zu charakterisieren. Die experimentellen Techniken werden IR and ¹³C MAS-NMR Spektroskopie und Mikrokalorimetrie umfassen.

3. Stand der Arbeiten

3.1. Herstellung und Modifizierung der Katalysatoren

Von der Firma Südchemie wurden fünf Katalysatoren auf der Basis von Zeolith ZSM-5 (MFI) in einem ersten Ansatz synthetisiert und an die TU München geliefert. Diese Zeolithe hatten ein molares Si/Al Verhältnis von 45. Die Materialien wurden in allen Stadien der Herstellung dokumentiert und als Referenzmuster bewahrt. Die bei der Synthese eingesetzten Template wurden in zwei verschiedenen Verfahren pyrolysiert und anschließend oxidiert. Die besten Ergebnisse lieferte jedoch eine thermische Behandlung des Materials in strömendem Ammoniak.

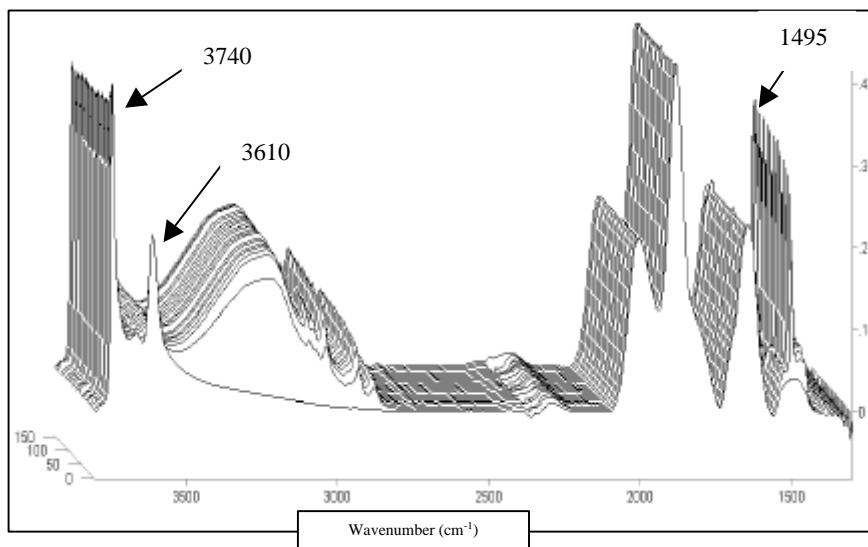
Für zwei Materialien wurden mit Hilfe von unterschiedlichen Mengen von Tetraorthosilikat (TEOS) die Oberfläche/Porenöffnungen modifiziert. Zu diesem Zweck wurden 3 g des Zeolithen in 150 ml n-Hexan in einem Rundkolben (mit Rückflußkühler) suspendiert und bis zur Siedetemperatur (69°C) erhitzt. Zu dieser Suspension wurden die gewünschten Mengen an TEOS rasch zugefügt und die Suspension für weitere 60 min unter Rückfluß gerührt. Anschließend wurde n-Hexan im Rotavapor unter reduziertem Druck abgedampft. Der Feststoff wurde danach in Luft mit 2°C/min bis 120°C erwärmt, bei dieser Temperatur zwei Stunden belassen und mit 5°C/min bis 500°C (4 Stunden Haltezeit) kalziniert. Die resultierenden Materialien hatten eine Schicht von SiO₂ an der äußeren Oberfläche, die Massenzuwächse von 1, 4 und 12 % entsprechen.

3.2. Charakterisierung der Proben und deren Sorptionseigenschaften

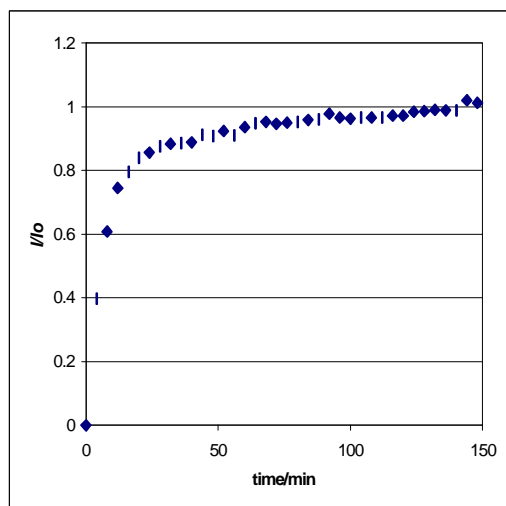
In ersten Versuchen wurden diese Proben in einem *in situ* IR Reaktor im Vakuum untersucht. Die IR Spektren der aktivierten Probe zeigten die Anwesenheit von SiOH (3740 cm⁻¹) und SiOHAl Gruppen (3610 cm⁻¹) in den Materialien an. Die Intensität der Banden entspricht den Erwartungen, wenn man davon ausgeht, daß pro Aluminiumatom im Gitter des Zeolithen eine stark saure Hydroxylgruppe existiert.

Die aktivierten Proben wurden anschließend in Kontakt mit 10⁻⁴, 10⁻³ und 10⁻² mbar Toluol gebracht. Die Aufnahme von Toluol in die Poren der verschiedenen Materialien wurde

zeitaufgelöst untersucht. Ein Beispiel für ein solches Experiment ist in Abbildung 1a zu sehen. Die Intensität einer IR-Bande von adsorbiertem Toluol ist als Maß für die aufgenommene Menge in Abbildung 1b gezeigt. Da die Adsorption von Toluol unter diesen Umständen ein nicht aktivierter Prozeß ist, kann aus der Zunahme der Menge adsorbierten Toluols die Diffusionskonstante berechnet werden. Überraschenderweise zeigten die ersten Messungen einen weitaus geringeren Einfluß der postsynthetischen Behandlung auf die Diffusion von Toluol in MFI, als bei Experimenten mit Mordeniten gefunden wurde. Die Gründe für dieses unterschiedliche Verhalten werden im Augenblick untersucht.



(a)



(b)

Abbildung 1 (a) Adsorption von Toluol an H-MFI bei einem Partialdruck von 10^{-2} mbar; (b) Auf die Gleichgewichtskonzentration normalisierte Intensität von Toluol (Bande bei 1495 cm^{-1}) als Funktion der Equilibrierungszeit.

3.3 Planung und Konstruktion der Meßapparatur für schnelle Transportprozesse

Das molekulare Verstehen der (raschen) Transportprozesse verlangt, daß die Zeitauflösung der Information deutlich größer als in den oben beschriebenen Experiment sein muß. Diese hohe Zeitauflösung ist nötig, da vor allem der Schritt der Adsorption an der äußeren Oberfläche des Zeolithen und die darauf folgende Reorientierung des Moleküls schnell ablaufen. Darüberhinaus kann die bei der Adsorption immer frei werdende Wärme die Resultate verfälschen. Um dies zu vermeiden wird in den geplanten Experimenten das Volumen der Reaktionskammer periodisch um einen kleinen Betrag (bis max 10 % des Geamtvolumens) verändert. Mit Hilfe der daraus resultierenden periodischen Veränderung des Drucks und der Konzentration der adsorbierten Gase kann der Sorptionsvorgang qualitativ und quantitativ beschrieben werden (Frequenz-Response-Methode). Auf Grund der Wiederholbarkeit der Sorptions/Desorptionsvorgänge kann die Veränderung der Sorption mit Hilfe eines Step Scan Interferometers mit sehr hoher Zeitauflösung aufgenommen werden.

Die geplante und im Bau befindliche Apparatur besteht aus

- (a) einem IR Spektrometer mit der Möglichkeit Step Scan Messungen durchzuführen (Bruker IFS 66) einschließlich Datenerfassung und Verarbeitung,
- (b) einer Vakuumzelle (einschließlich Probenhalterung mit integriertem Ofen) die in situ ohne Bewegung des Katalysators eine Temperaturbehandlung von bis zu 600°C zuläßt (Abbildung 3);
- (c) einem zweiten Reaktor, der soviel Katalysator enthält, daß die Systemantwort auf die periodischen Störungen gut meßbar ist.
- (d) eine Metallplatte, die mit einem Metall-Faltenbalg verbunden ist und durch zwei alternativ magnetisierte Elektromagneten bewegt wird.
- (e) ein schneller Baratron Differenzdruckaufnehmer kombiniert mit einem schnellen A/D Konverter, um die Druckvariationen auslesen zu können; einem *on line* Computer, um die Frequenz der Volumenänderungen zu kontrollieren, den Druck des Baratron Meßgeräts zu bestimmen und das Aufnehmen eines IR Spektrums auszulösen.
- (f) ein UHV System einschließlich Pumpstand
- (g) ein Gasdosiersystem

Eine schematische Zeichnung des Systems ist in Abbildung 2, eine Darstellung der Reaktionszelle in Abbildung 3 zu sehen. Besonders soll darauf hingewiesen werden, daß sowohl die Konstruktion der Apparatur, als auch die experimentelle Realisierung völliges Neuland beschreiten.

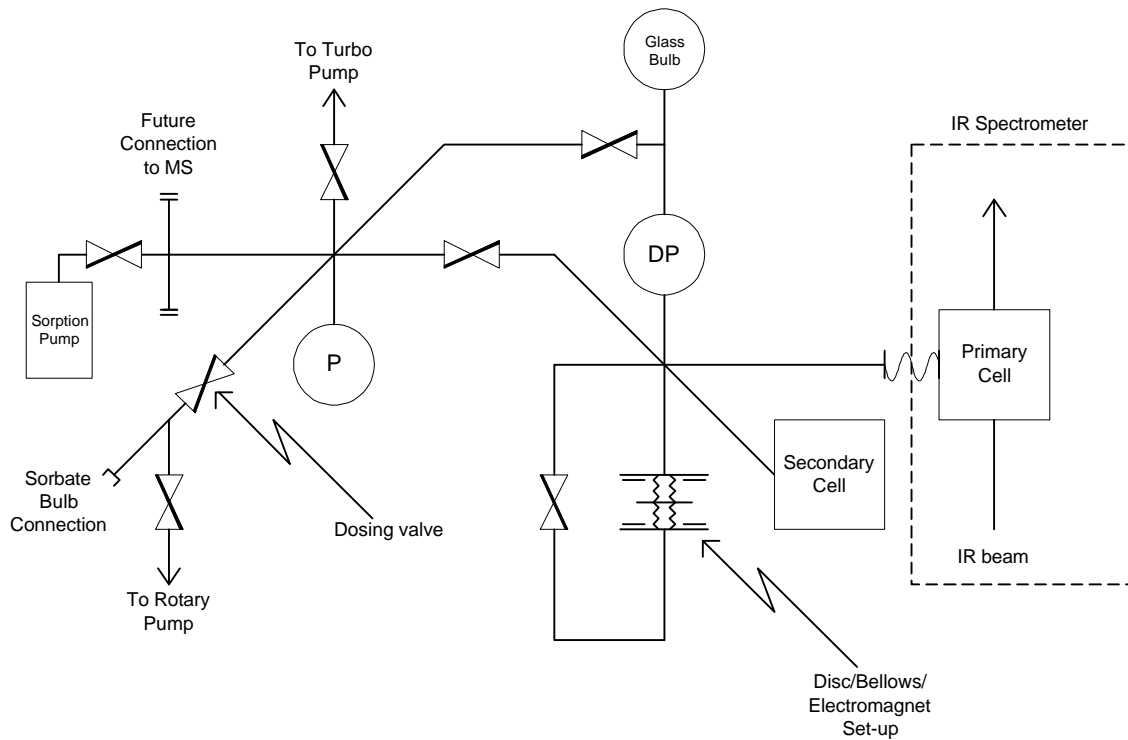


Abbildung 2 Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus für die Frequenz-Response Messungen

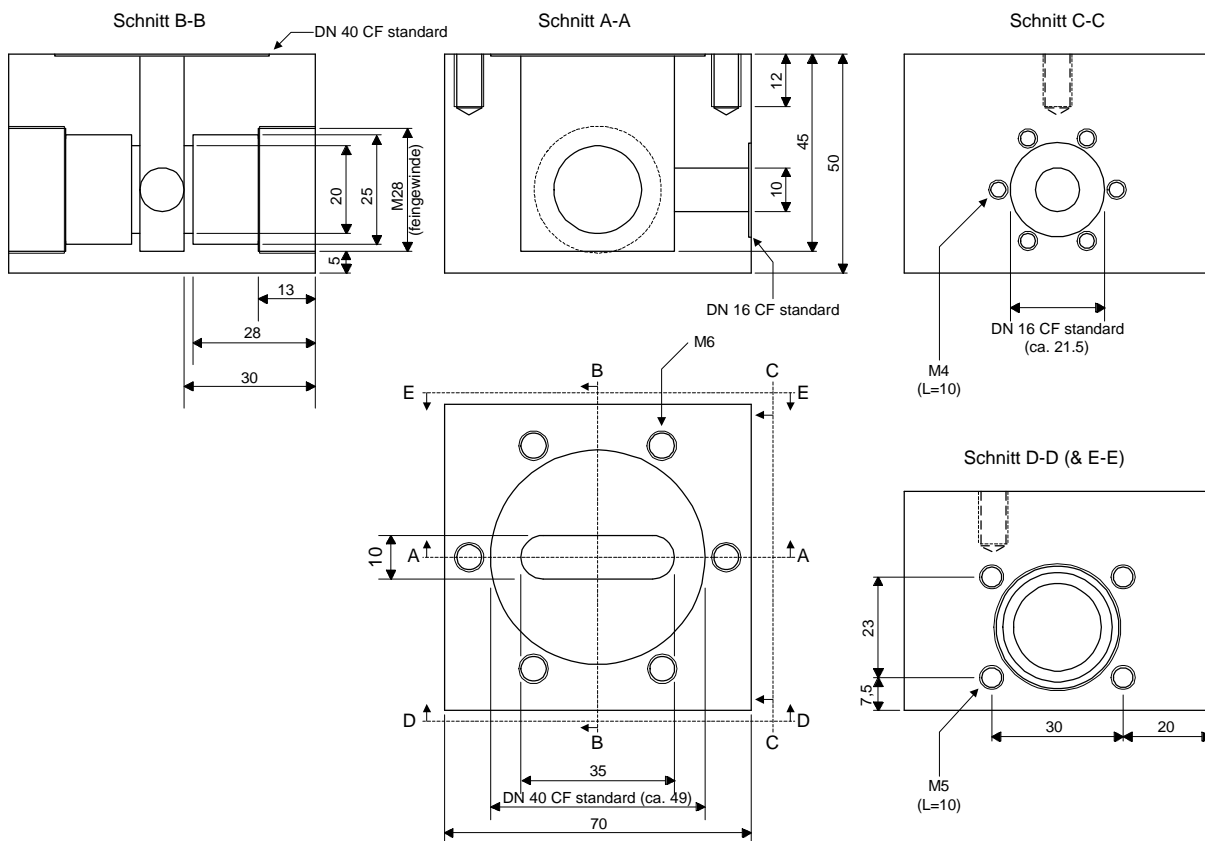


Abbildung 3 Werkzeichnung des Reaktors für *in situ* IR-spektroskopische Messungen