DGMK-Fachbereichstagung
C_1-Chemie - Angewandte heterogene Katalyse - C_4-Chemie
vom 20. bis 22. Februar 1991 in Leipzig

M. Hunger, D. Freude, H. Pfeifer
Bereich Experimentalphysik der Sektion Physik der Universität Leipzig

^{1}H MAS NMR-UNTERSUCHUNGEN ZUR WECHSELWIRKUNG VON BRÖNSTED-ZENTREN MIT SONDENMOLEKÜLEN

Zusammenfassung

Acide Eigenschaften der Hydroxylprotonen in Faujasiten und Silicoalumophosphaten werden durch ihre Wechselwirkung mit adsorbierten Wasser-, Ammoniak-, Cyclohexan- und Pyridinmolekülen charakterisiert. Es wird gezeigt, daß in schwach rehydratisierten H-Faujasiten bis zu 30 % der adsorbierten Wassermoleküle als Hydroxoniumionen vorliegen. ^{1}H MAS NMR-Untersuchung der Reammonisierung aktivierter Katalysatoren erlauben eine genaue Bestimmung der Konzentration zugänglicher Brönsted-Zentren. Der Einsatz von Cyclohexan und Pyridin als Sondenmolekül liefert Informationen zur Lokalisierung acider Hydroxylprotonen in den Kanälen oder auf unzugänglichen Positionen.

1. Einleitung

Die magnetische Kernresonanz mit schneller Probenrotation um den magischen Winkel (MAS NMR) an Hydroxylprotonen in dehydratisierten Festkörper-Katalysatoren erlaubt einen Vergleich der Säurestärke von Brücken-OH-Gruppen und eine Bestimmung der Konzentration dieser Brönsted-Säurezentren [1, 2]. Der Einsatz von Sondenmolekülen zur Untersuchung der Brönsted-Acidität liefert zusätzliche Informationen über die Säurestärke der Hydroxylprotonen von OH-Gruppen unterschiedlicher Nahstruktur, über die Zugänglichkeit der Hydroxylprotonen für Moleküle unterschiedlicher Größe und über sterische Behinderungen von Sondenmolekülen im Kanal- und Hohlraumsystem der Molekularsiebe. Moleküle, die in der ^{1}H MAS NMR-Spektroskopie als Sonden Verwendung finden, müssen folgende Bedingungen erfüllen:

(i) Die Protonensignale der Sondenmoleküle und/oder die der ionisierten Formen dieser Moleküle liegen außerhalb des Bereichs der chemischen Verschiebung der zu untersuchenden Hydroxylprotonen von 1,3 ppm bis 5,2 ppm [1, 2].

(ii) Die deuterierten Formen der Sondenmoleküle tauschen nicht mit den zu untersuchenden Hydroxylprotonen aus. Falls dieser Deuteron-Proton-Austausch gezielt betrachtet werden soll, müssen die ausgetauschten Moleküle vor der spektroskopischen Untersuchung durch erneute Probenaktivierung entfernt werden.

In der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, welche Aussagen ^{1}H NMR-Untersuchungen an Brönsted-Zentren in Festkörperkatalysatoren unter Verwendung von Sondenmolekülen liefern.

2. Wechselwirkung von Wassermolekülen mit aciden Hydroxylprotonen

Beim MTO- und MTG-Prozeß [3, 4] entstehen als Nebenprodukt Wassermoleküle, die mit Adsorptionszentren der Katalysatoren in Wechselwirkung treten. Der Vergleich der ^{1}H NMR-Verschiebung von Wasser im gasförmigen und flüssigen Zustand von 0,31 ppm [5] bzw. 4,8 ppm [6] liefert eine Assoziationsverschiebung von ca. 4,5 ppm. Damit ist es möglich, die Zustände der Wassermoleküle zu unterscheiden.

Zur Untersuchung der Wechselwirkung von Wasser mit aciden OH-Gruppen wurde ein H-Y-Zeolith mit einem Si/Al-Verhältnis von 2,6 verwendet. Dieser H-Y-Zeolith enthält (53±2) Gerüst-Aluminiumatome und (6,2±0,2) Na-Kationen pro Elementarzelle. Wie bei allen in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Proben wurden die Substanzen im Vakuum langsam erhitzt (10 K/h) und für 20 Stunden bei 670 K evakuiert. Danach fand die Rehydratisierung im Vakuum durch Überdestillation von bidestilliertem Wasser statt. Alle hier angegebenen ^{1}H MAS NMR-Spektren wurden bei einer Resonanzfrequenz von 300 MHz mit einem $\pi/2$-Impuls von 5 μs, einer Taktzeit von 10 Sekunden und 100 bis 250 Akkumulationen aufgenommen. Die MAS-Rotationsfrequenz war 3 kHz, und es wurden Glasampullen verwendet, in denen die Probensubstanz eingeschmolzen war.

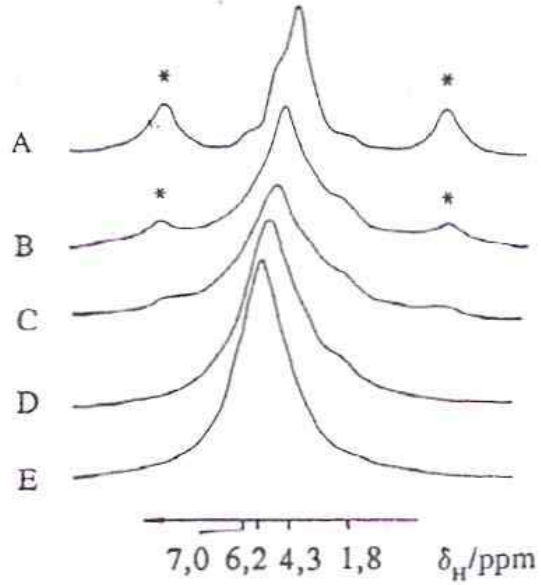


Abb. 1 ^{1}H MAS NMR-Spektren eines bei 670 K aktivierten H-Y-Zeoliths (A), nach Rehydratisierung mit 20 H_2O/EZ (B), 30 H_2O/EZ (C), 43 H_2O/EZ (D) und 50 H_2O/EZ (E). * bezeichnet MAS-Seitenbänder.

Zum ^{1}H MAS NMR-Spektrum der dehydratisierte H-Y-Probe (Abb. 1A) tragen folgende Signale bei: Linie **a** der SiOH-Gruppen bei (1,8±0,2) ppm mit einer Konzentration von (2,4±0,4) OH pro Elementarzelle (EZ), Linien **b** und **c** der Brücken-OH-Gruppen bei 3,8 - 5,2 ppm mit einer Konzentration von (45,5±4,5) OH/EZ und einem Signalschwerpunkt bei (4,3±0,2) ppm und Linie **d** bei (7,0±0,2) ppm der Protonen von (0,3±0,1) Rest-Ammoniumionen pro Elementarzelle, die im weiteren vernachlässigt werden. Die Abbildun-

gen 1B bis 1E enthalten die ^1H MAS NMR-Spektren dieser H-Y-Zeolithe mit zunehmender Rehydratisierung. Unter Berücksichtigung des Signals der Silanolgruppen, die bei den schwach rehydratisierten Zeolithen keine Wechselwirkung mit Wassermolekülen eingehen, besitzt die Resonanzposition der Brücken-OH-Gruppen die in Abb. 2 dargestellte Abhängigkeit vom Grad der Rehydratisierung.

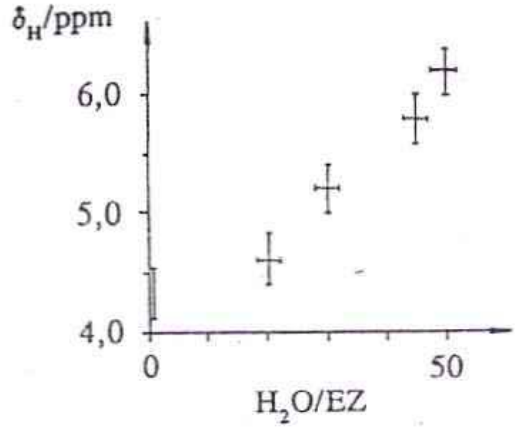


Abb. 2 Darstellung der chemischen Verschiebung des Linienschwerpunktes der Brücken-OH-Gruppen eines bei 670 K aktivierten H-Y-Zeoliths (Si/Al = 2,6) in Abhängigkeit von der Hydratisierung (H_2O/Elementarzelle).

Für einen teilweise rehydratisierten H-Y-Zeolith (16 H_2O/EZ) wurde in einer früheren Arbeit [7] eine mittlere Aufenthaltsdauer der Protonen der Brücken-OH-Gruppen von 80 μs für eine Temperatur von 300 K bestimmt. Bei Adsorption von einem Wassermolekül pro Brücken-OH-Gruppe (ca. 50 H_2O/EZ) ist eine breite ^1H NMR-Linie ohne MAS-Seitenbänder zu beobachten (Abb. 1E). Das wird erwartungsgemäß durch den schnellen Protonen-Austausch verursacht. In Flachbett-aktivierten und schwach rehydratisierten H-Y-Zeolithen, in denen der Beitrag von Extra-Gerüst-Aluminium-Komplexen und Kationen als Adsorptionszentren vernachlässigbar ist, läßt sich die Abhängigkeit der Resonanzposition des Signals der Brücken-OH-Gruppen durch einen schnellen Austausch zwischen den Protonen der Brücken-OH-Gruppen, adsorbierten Wassermolekülen und Hydroxoniumionen erklären [8]. In Übereinstimmung mit ab initio-Rechnungen und experimentellen Ergebnissen [9, 10] liegen die Werte für die chemische Verschiebung von isolierten Hydroxoniumionen im Bereich von (10±2) ppm. In sauren Lösungen, in denen Wasserstoff-Brücken zwischen den Protonen des H_3O^+ und den Lösungsmittel-Molekülen vorliegen, erhöht sich dieser Wert auf (19,2±0,2) ppm [11]. Die Anlagerung eines Hydroxoniumions an ein Gerüstsauerstoffatom führt damit zu einer Erhöhung der chemischen Verschiebung der isolierten H_3O^+ von (10±2) ppm um 3 ppm (1/3 der Differenz von 10 ppm und 19,2 ppm) auf (13±2) ppm. Unter dieser Voraussetzung ergibt sich die mittlere Resonanzverschiebung δ_0 aus:

$$\delta_0 = (N_1\text{-}N_3/3)\,\delta_1 + (N_2\text{-}2N_3/3)\,\delta_2 + N_3\,\delta_3) \,/\, (N_1+N_2)\,,$$

mit den Indizes (1) für Brücken-OH-Gruppen, (2) für adsorbiertes Wasser und (3) für Hydroxoniumionen, wobei N_i die Protonenkonzentrationen und δ_i die chemischen Verschiebungen bezeichet. Für die chemischen Verschiebungen wurden folgende Werte eingesetzt:

δ_1 = 4,3 ppm, δ_2 = 3,2 - 4,8 ppm, entsprechend den Werten für Wassermonomere adsorbiert an SiO_2-Oberflächen [12] als untere und für flüssiges Wasser als obere Grenze, und δ_3 = 13 ppm. Ausgehend von dem Verschiebungswert von δ_0 = 6,2 ppm für die mit 5O H_2O/EZ beladene H-Y-Probe erhält man aus obiger Gleichung eine Konzentration von 8,9 - 13,7 Hydroxoniumionen pro Elementarzelle. Bei Beladung von einem Wassermolekül pro Brücken-OH-Gruppe liegen somit 20 - 30% der adsorbierten Moleküle als Hydroxoniumionen vor.

3. Untersuchung der Reammonisierung von Brönsted-Zentren

^{1}H MAS NMR-Untersuchungen der Reammonisierung aktivierter Katalysatoren ermöglichen eine sehr genaue Bestimmung der Konzentration der für Ammoniak zugänglichen aciden Hydroxylprotonen. Die als starke Basen wirkenden Ammoniakmoleküle (pK_B = 4,77 [13]) besitzen eine ^{1}H NMR-Verschiebung im gasförmigen Zustand von -0,31 ppm [5] und in der protonisierten Form (NH_4^+) von 7 ppm [14] . Die durch die Protonisierung gebildete ^{1}H NMR-Linie besitzt eine um den Faktor vier größere Intensität als das Signal der aciden Hydroxylprotonen, so daß mit der Reammonisierung eine genaue Bestimmung geringer Konzentrationen acider Zentren möglich ist [15].

In den ^{1}H MAS NMR-Spektren eines SAPO-5- und eines SAPO-34-Molekularsiebs ($5{,}3\cdot10^{20}$ bzw. $7{,}5\cdot10^{20}$ Si/g) sind die Linie **a** der SiOH- und POH-Gruppen bei (1,5±0,2) ppm, die Linie **b** der aciden Brücken-OH-Gruppen bei (3,8±0,2) ppm und bei der SAPO-5-Probe die Linie **c** der Brücken-OH-Gruppen bei (4,8±0,2) ppm zu beobachten (Abb. 3A und 3E). Nach einer Beladung dieser Proben mit $3{,}0\cdot10^{20}$ NH_3/g tritt in den Spektren die eine Linie der Ammoniumionen bei (7,0±0,2) ppm, die mit einer Reduzierung der Intensitäten der Linien der Brücken-OH-Gruppen verbunden ist (Abb. 3B und 3F). Es ist festzustellen, daß bei der SAPO-5-Probe die Hydroxylprotonen der Linien **b** und **c** in gleicher Weise in die Reammonisierung einbezogen werden. Nach einer Beladung mit Ammoniakmolekülen, die der Zahl der Brücken-OH-Gruppen entspricht, führt die Reammonisierung der Brücken-OH-Gruppen zu einem vollständigen Verschwinden der Linien **b** und **c** (Abb. 3C und 3G). Eine Erhöhung der Beladung erzeugt eine Linienverschiebung zu hohem Feld, die durch einen schnellen Austausch der Protonen der Ammoniumionen mit den nicht adsoorbiert oder adsorbiert vorliegenden Ammoniakmolekülen zu erklären ist (Abb. 3D und 3H).

Analog führt die Beladung eines aktivierten H-Y-Zeoliths mit einer Konzentration von Ammoniakmolekülen, die kleiner ist als die Konzentration der Brücken-OH-Gruppen (Konzentrationsverhätnis $n < 1$), zur Herausbildung eines Signals der Protonen der Ammoniumionen (Abb. 4A) und bei $n = 1$ zu einem vollständigen Verschwinden der Linien **b** und **c** der Brücken-OH-Gruppen (Abb. 4B). Für $n = 1$ korreliert die Intensität der Ammoniumlinie mit der um den Faktor 4 zu multiplizierenden Konzentration der Brücken-

OH-Gruppen der aktivierten Probe von (32,0±1,6) Brücken-OH-Gruppen pro Elementarzelle. Für n = 4 kommt es zu einer erneuten Signalaufspaltung, und es erscheint eine Linie bei einer ^{1}H NMR-Verschiebung von (3,8±0,2) ppm. Außerdem treten zusätzlich zwei schwächere Linien bei (5,3±0,2) ppm und (7,0±0,2) ppm (Abb. 3C) auf.

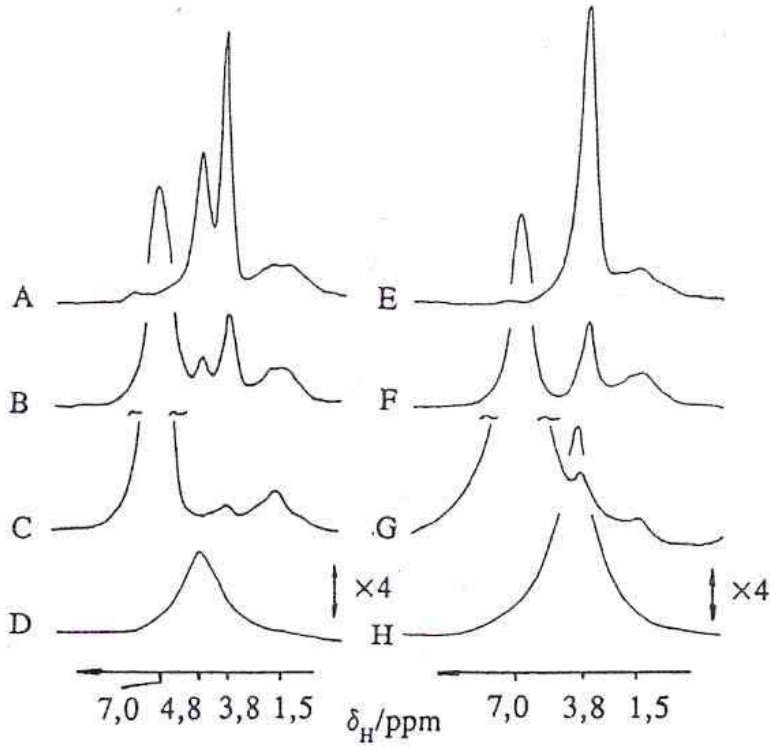


Abb. 3 ^{1}H MAS NMR-Spektren eines SAPO-5-Molekularsiebes: unbeladen (A), beladen mit $3{,}0\cdot10^{20}$ NH_3/g (B), $5{,}5\cdot10^{20}$ NH_3/g (C) und $15{,}0\cdot10^{20}$ NH_3/g (D); sowie eines SAPO-34-Molekular-siebes: unbeladen (E), beladen mit $3{,}0\cdot10^{20}$ NH_3/g (F), $7{,}5\cdot10^{20}$ NH_3/g (G) und $30{,}0\cdot10^{20}$ NH_3/g (H). * bezeichnet MAS-Seitenbänder.

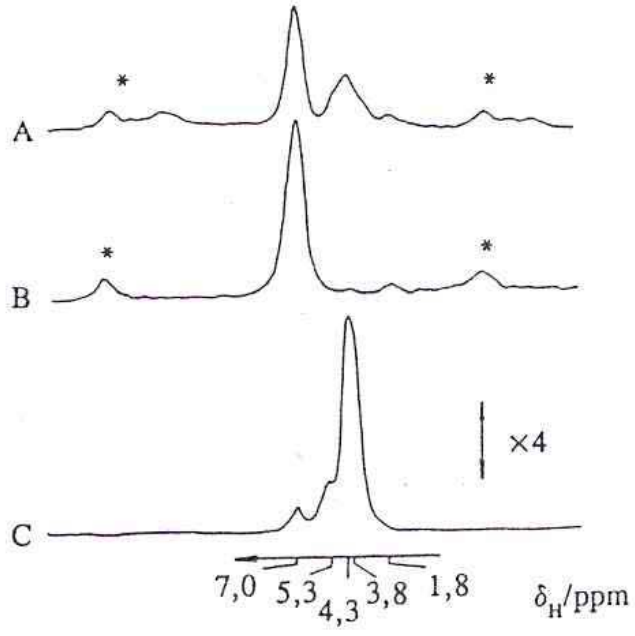


Abb. 4 ^{1}H MAS NMR-Spektren eines bei 670 K aktivierten H-Y-Zeoliths nach einer Beladung mit NH_3-Molekülen, angegeben im Verhältnis n zur Zahl der Brücken-OH-Gruppen: n = 0,3 (A), n = 1 (B) und n = 4 (C).

Ausgehend von der für diese Zeolith-Probe bestimmten Konzentration von Brücken-OH-Gruppen und den Intensitäten der genannten Linien bietet sich folgende Zuordnung an:

Die Linie bei 7,0 ppm entspricht einem Ammoniumion pro Hohlraum im Inneren einer Sodalitheinheit, dessen Protonenaustausch mit anderen Ammoniakmolekülen durch Blockierung der 6er-Sauerstoff-Fenster mit Ammoniumionen auf SII-Positionen [16] behindert wird. Die Linie bei 5,3 ppm entspricht einem Ammonium/Ammoniak-Komplex pro Hohlraum, bei dem sich zwei Ammoniakmoleküle im Inneren einer Sodalitheinheit im schnellen Austausch mit einer Brücken-OH-Gruppe befinden. Die Linie bei 3,8 ppm wird von den noch übrigen 1,5 Ammoniumionen und 9,5 Ammoniakmolekülen pro großen Hohlraum verursacht, die einem Protonenaustausch im großen Hohlraum unterliegen.

^{1}H MAS NMR-Untersuchungen der Reammonisierung der H-Y-Zeolithe liefern damit neben der Konzentration derjenigen Hydrxylprotonen, die zur Protonisierung adsorbierter Ammoniakmoleküle fähigen sind, die Verteilung der Ammoniumionen in den kleinen und großen Hohlräumen der Zeolithe.

4. Wechselwirkung von Cylohexan und Pyridin mit aciden Brücken-OH-Gruppen

Zur Untersuchung der unterschiedlichen Zugänglichkeit der Brücken-OH-Gruppen der Linien **b** und **c** der SAPO-5-Molekularsiebe wurde die oben verwendete SAPO-5-Probe mit $6{,}0 \cdot 10^{20}$ Molekülen Cyclohexan (Deuterierungsgrad 98%) beladen und eine Stunde bei 320 K getempert. Die ^{1}H MAS NMR-Messungen fanden unmittelbar nach einer weiteren Evakuierung über 4 Stunden bei 320 K statt. Wie Abb. 5A zeigt, ist in dem ^{1}H MAS NMR-Spektrum dieser SAPO-5-Probe ein vollständiger Abbau der Brücken-OH-Gruppen der Linie **b** zu beobachten. Die Linie **c** und das Signal der Hydroxylprotonen der Linie **a** erscheinen unverändert bei 4,8 ppm bzw. ca. 1,5 ppm. Das Verschwinden des Signals derjenigen Brücken-OH-Gruppen, die die Linie **b** bilden, ist durch eine bevorzugte Deuterierung dieser Hydroxylprotonen durch die adsorbierten Cyclohexanmoleküle zu erklären. Da für Cyclohexanmoleküle (Durchmesser 0,6 nm [16]) nur OH-Gruppen in den Kanälen der SAPO-5-Partikel (Durchmesser 0,73 nm [17]) zugänglich sind, müssen die Hydroxylprotonen der Linie **b** ebenfalls in diesen Kanälen lokalisiert sein. Ein bei Zimmertemperatur stattfindender langsamer Protonenaustausch der Brücken-OH-Gruppen der Linien **b** und **c** führt innerhalb einer Zeit von 10 Tagen zu einer Gleichverteilung der mit den Cyclohexanmolekülen ausgetauschten Deuteronen (Abb. 5B). Die Beladung dieses SAPO-5-Molekularsiebs mit $6{,}0 \cdot 10^{20}$ Molekülen perdeuterierten Pyridins pro Gramm führt zu einem vollständigen Abbau der Intensitäten der Linien **b** und **c** der Brücken-OH-Gruppen und der Herausbildung eines Signals großer Restlinienbreite bei einer chemischen Verschiebung von $(16{,}0 \pm 0{,}5)$ ppm (Abb. 5C).

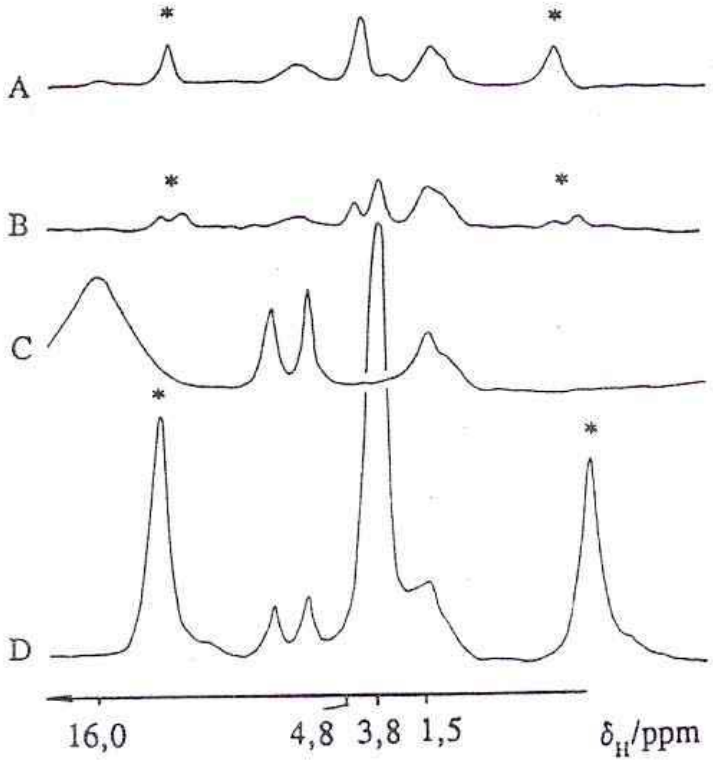


Abb. 5 ^{1}H MAS NMR-Spektren eines bei 670 K aktivierten SAPO-5- Molekularsiebes, beladen mit $6{,}0\cdot10^{20}$ Molekülen perdeuterierten Cyclohexans, reaktiviert bei 320 K und innerhalb von 2 Stunden (A) bzw. nach 10 Tagen gemessen (B) und beladen mit $6{,}0\cdot10^{20}$ Molekülen perdeuterierten Pyridins (C), sowie eines bei 670 K aktivierten SAPO-34-Molekularsiebes (E) beladen mit $10{,}0\cdot10^{20}$ Molekülen perdeuterierten Pyridins pro Gramm (D).

Nach der Beladung eines bei 670 K aktivierten H-Y-Zeoliths mit 16 Molekülen deuterierten Pyridins pro Elementarzelle wurde eine Verringerung der Korrelationszeit der Hydroxylprotonen der Brücken-OH-Gruppen auf $\tau_c = 27\pm3$ μs bei 300 K ermittelt [18]. Die hohe Säurestärke von Brücken-OH-Gruppen bewirkt bei Wechselwirkung dieser Hydroxylprotonen mit den basischen Pyridinmolekülen eine Protonisierung zu $NC_5D_5H^+$ [19]. Analog führt auch bei den SAPO-5-Molekularsieben die hohe Beweglichkeit der Pyridiniumionen und der vom Gerüst abgespaltenen Hydroxylprotonen der Brücken-OH-Gruppen der Linien b und c zu einer teilweisen Ausmittlung dipolarer Wechselwirkungen und dem Erscheinen einer ^{1}H NMR-Linie bei $(16{,}0\pm0{,}2)$ ppm. Im Gegensatz zu den Deuterierungsexperimenten mit Cyclohexan unterliegen bei einer Beladung mit den stärker basischen Pyridinmolekülen (pK_B 5,25 [13]) die Brücken-OH-Gruppen der Linien b und c einer gleichen Wechselwirkung mit den Sondenmolekülen. Da die Durchmesser beider Sondenmoleküle (Cyclohexan 0,60 nm und Pyridin 0,59 nm [16]) eine Adsorption in den Kanälen der SAPO-5-Molekularsiebe (Durchmesser 0,73 nm [17]) ermöglichen, muß die gegenüber dem Cyclohexan hohe Protonenaffinität der Pyridinmoleküle eine Migration der Hydroxylprotonen der Brücken-OH-Gruppen der Linie c in die Kanäle bewirken.

Im Gegensatz zu den SAPO-5-Molekularsieben, ist nach der Beladung des aktivierten SAPO-34-aktivierten Molekularsiebes (siehe Abb. 3E) mit $10{,}0 \cdot 10^{20}$ Molekülen perdeuterierten Pyridins kein Abbau des Signals der Brücken-OH-Gruppen der Linie b bei 3,8 ppm und der POH- und SiOH-Gruppen bei 1,5 ppm zu beobachten (Abb. 5D). Die Restprotonen der zu 98% deuterierten Pyridinmoleküle erzeugen zusätzliche Signale im Bereich der chemischen Verschiebung von 6,8 ppm bis 8,2 ppm. Da die Pyridinmoleküle nicht die 8er-Sauerstoff-Fenster (Durchmesser 0,38 nm [20]) der Hohlräume der SAPO-34-Partikel passieren können und nur auf deren äußerer Oberfläche adsorbiert werden, findet keine Wechselwirkung mit den in den Hohlräumen lokalisierten aciden Brücken-OH-Gruppen statt. Darüberhinaus ist dem Spektrum zu entnehmen, daß der Großteil der POH- und SiOH-Gruppen der Linie bei 1,5 ppm ebenfalls innnerhalb der SAPO-34-Partikel und nicht auf deren Oberfläche lokalisiert ist. Gegenüber Molekülen mit einem Durchmesser kleiner als 0,38 nm, wie z.B. dem Ammoniak mit einem Durchmesser von ca. 0.4 nm [16], kommen jedoch auch die Brücken-OH-Gruppen der SAPO-34-Katalysatoren als Brönsted-Zentren zur Wirkung (siehe Abb. 3F und 3G).

Literatur

[1] H. Pfeifer, D. Freude, M. Hunger, Zeolites 5 (1985) 274
[2] D. Freude, M. Hunger, H. Pfeifer, Z. Phys. Chem. (NF) 152 (1987) 171
[3] P.A. Jacobs: Carboniogenic Activity of Zeolites, Elsevier, Amsterdam, 1977
[4] M.W. Anderson, J. Klinowski, Nature, 339 (1989) 200
[5] R.K. Harris, B.E. Mann: NMR and the Periodic Table, Academic Press, London, 1978, S. 89
[6] J.W. Emsley, J. Feeney, M. Sutcliffe: High Resolution NMR Spectroscopy, Pergamon Press, Oxford, 1966, S. 263
[7] D. Freude, W. Oehme, H. Schmiedel, B. Staudte, J. Catal. 49 (1977) 123
[8] V.M. Mastikhin, O.B. Lapina, React. Kinet. Catal. Lett. 11 (1979) 353
[9] C.I. Ratcliffe, J.A. Ripmeester, J.S. Tse, Chem. Phys. Lett. 120 (1985) 427
[10] J. Sauer, J. Mol. Catal. 54 (1989) 323
[11] J.W. Akitt, J. Chem. Soc. , Dalton Trans. 1 (1973) 49
[12] C.E. Bronnimann, R.C. Zeigler, G.E. Maciel, J. Am. Chem. Soc. 110 (1988) 2023
[13] R.C. Weast, M.J. Astl: CRC Handbook of Chemistry and Physics, 63rd Ed., CRC Press, Florida, 1983
[14] E.B. Whipple, P.J. Green, M. Ruta, R.L. Bujalski, J. Phys. Chem. 80 (1976) 1350
[15] H. Ernst, D. Freude, M. Hunger, H. Pfeifer, B. Seiffert, Z. Phys. Chem. (Leipzig) 268 (1987) 304
[16] D.W. Breck: Zeolite Molecular Sieves, Willey-Interscience, New York, 1974,
[17] W.M. Meier, D.H. Olson: Atlas of Zeolite Structure Types, Butterworths, London, 1987
[18] W. Ploß, Thesis, Universität Leipzig, Sektion Physik, 1980
[19] D. Freude, H. Pfeifer, W. Ploß, B. Staudte, J. Mol. Catal. 12 (1981) 1
[20] M. Anderson, B. Sulikowski, P. Barrie, J. Klinowski, J. Phys. Chem. 94 (1990) 2730

DGMK DEUTSCHE WISSENSCHAFTLICHE GESELLSCHAFT FÜR ERDÖL, ERDGAS UND KOHLE E.V.

Tagungsbericht 9101

Vorträge der DGMK-Fachbereichstagung
C_1-Chemie – Angewandte heterogene Katalyse – C_4-Chemie
vom 20. bis 22. Februar 1991 in Leipzig