Chemie Ingenieur Technik (69) 1+2/97
S. 77–79 © VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-69469 Weinheim, 1997
0009-286X/97/0102-0077 $10.00+.25/0

Hydrothermalsynthese und physikalisch-chemische Charakterisierung von Zeolith MCM-58

STEFAN ERNST, MICHAEL HUNGER UND JENS WEITKAMP*

Herrn Professor Dr. BERNHARD LÜCKE zum 60. Geburtstag

Zeolith MCM-58 wurde kürzlich erstmals in der Patentliteratur beschrieben [1, 2]. Er gehört zu denjenigen Zeolithen, die mit relativ hohem Siliciumgehalt synthetisiert werden können, nämlich mit Stoffmengenverhältnissen $n_{SiO_2}/n_{Al_2O_3}$ im Bereich von ca. 30 bis 100 [1]. Seine kristallographische Struktur ist bislang nicht bekannt. Aus einem Constraint Index von 0,3 bei 316 °C und einer relativ schnellen Adsorption von 2,2-Dimethylbutan bei 90 °C [1] kann jedoch geschlossen werden, daß dieser neue Zeolith relativ große Porenöffnungen, d. h. mindestens Zwölfring-Fenster besitzen muß. Somit ist Zeolith MCM-58 ein interessantes Ausgangsmaterial für die Herstellung von Katalysatoren zur (formselektiven) Umsetzung relativ sperriger Moleküle.

Ausgehend von Informationen aus der Patentliteratur [1, 2] wurde in der vorliegenden Arbeit zunächst die Hydrothermalsynthese von Zeolith MCM-58 optimiert. Eine ausgewählte Probe wurde sodann mittels ausgewählter Methoden charakterisiert, um mehr Informationen über die physikalisch-chemischen Eigenschaften dieses interessanten Materials zu erhalten.

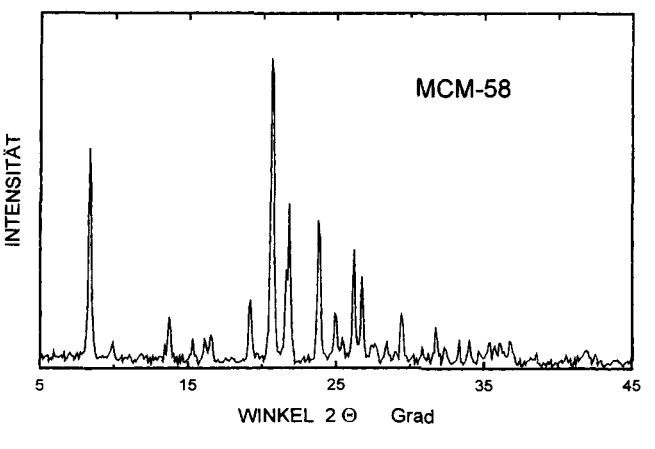
1 Experimentelles

Die Synthese von Zeolith MCM-58 erfolgte wie in der Patentliteratur beschrieben [1] mit Benzylchinuklidiniumbromid (BC) als Templat. Dieses wurde durch 16stündige Reaktion von Benzylbromid mit Chinuklidin in ethanolischer Lösung unter Rückfluß hergestellt. Die hydrothermale Synthese von Zeolith MCM-58 erfolgte dann typischerweise nach der folgenden Vorschrift: In einer Lösung von 1,99 g $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18\,H_2O$ in 88 g H_2O werden nacheinander 3,37 g KOH und 8,46 g Benzylchinuklidiniumbromid gelöst. Danach werden unter ständigem Rühren langsam 30 g Kieselsol (30 Ma.-% SiO_2 in Wasser; Levasil, Hersteller: Bayer AG) zugegeben. Es entsteht ein dünnflüssiges Gel, das noch für ca. zwei Minuten homogenisiert und dann in einen Edelstahlautoklaven (V 250 cm^3) umgefüllt wird. Das Gel hat die molare Zusammensetzung $n_{SiO_2} : n_{Al_2O_3} : n_{BC} : n_{K_2O} : n_{H_2O} = 50 : 1 : 10 : 12{,}5 : 2000$. In der entsprechenden Patentschrift [1] wird angegeben, daß der Druck im Autoklaven vor dem Aufheizen zunächst durch Aufpressen eines Inertgases auf ca. 2,8 MPa gebracht werden soll. Bei Vorversuchen zeigte sich jedoch im Rahmen der vorliegenden Arbeit, daß bei den hier eingesetzten Synthesemischungen und unter den angewandten Kristallisationsbedingungen (acht Tage bei 170 °C unter ständigem Rühren) der autogen entstehende Druck ausreicht, um eine Kristallisation von MCM-58 zu ermöglichen. Aus Gründen der Einfachheit wurde deshalb bei allen weiteren Syntheseversuchen auf ein zusätzliches Aufpressen mit Inertgas verzichtet. Nach der Hydrothermalsynthese wurden die erhaltenen Syntheseprodukte abfiltriert, mit destilliertem Wasser gewaschen und anschließend bei 120 °C an der Luft getrocknet. Die Charakterisierung der Kristallisationsprodukte erfolgte mittels Röntgen-Pulverdiffraktometrie (CuKα-Strahlung), Rasterelektronenmikroskopie und chemischer Analyse (Aufschluß in 40%iger HF; Analyse auf Si und Al durch Atomemissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma). Zur Überführung des templathaltigen Zeoliths in seine Brönstedsaure H^+-Form wurde zunächst das Templat 16 Stunden lang bei 540 °C in Luft abgebrannt. Dann wurde zweimal hintereinander ein Ionenaustausch mit einer 1-normalen, wäßrigen Lösung von NH_4Cl durchgeführt. Durch eine anschließende Calcination bei 400 °C wurde dann schließlich die H^+-Form (HMCM-58) des Zeoliths erhalten. Zeolith HMCM-58 wurde mittels Festkörper-MAS-NMR-Spektroskopie (Probenrotation um den magischen Winkel) für die Kerne ^1H, ^{27}Al und ^{29}Si charakterisiert (Bruker MSL 400 Spektrometer).

2 Ergebnisse und Diskussion

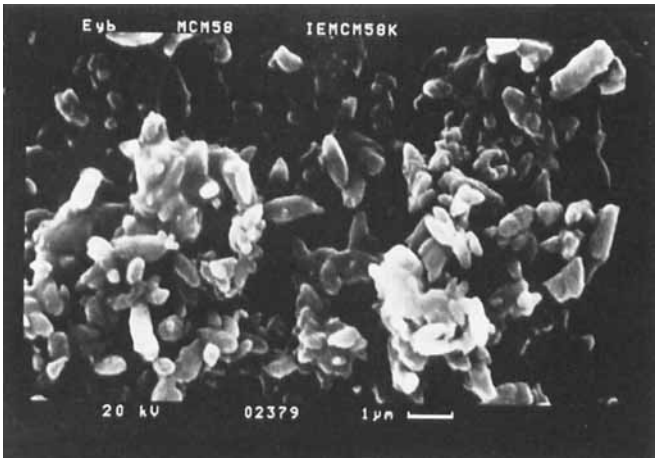
Das Röntgen-Pulverdiffraktogramm einer nach der oben angegeben Vorschrift synthetisierten Probe ist in Abb. 1 gezeigt. Ein Vergleich mit den in den Patentschriften [1, 2] aufgeführten Daten zeigt, daß die Positionen und die relativen Intensitäten der Röntgenreflexe der hier synthetisierten Probe sehr gut mit den angegebenen Werten übereinstimmen. Darüber hinaus konnte bei einem Vergleich der Röntgenbeugungsdaten von Zeolith MCM-58 mit einem ebenfalls erst kürzlich patentierten Zeolith der Firma Chevron (SSZ-42, [3]) eine weitgehende Übereinstimmung festgestellt werden. Beide Materialien besitzen demnach wahrscheinlich die gleiche Gerüststruktur. Die rasterelektronenmikroskopische Aufnahme zeigt (s. Abb. 2), daß die hier synthetisierte Probe von Zeolith MCM-58 aus Kristalliten mit

Abbildung 1.
Röntgen-Pulverdiffraktogramm von Zeolith MCM-58 (CuKα-Strahlung, 40 kV, 30 mA).



* Priv.-Doz. Dr.-Ing. S. ERNST, Priv.-Doz. Dr. M. HUNGER und Prof. Dr.-Ing. J. WEITKAMP, Institut für Technische Chemie I, Universität Stuttgart, D-70550 Stuttgart

Abbildung 2.
Aufnahme von Zeolith MCM-58 im Rasterelektronenmikroskop.



ellipsenförmiger Gestalt und maximalen Abmessungen von weniger als einem Mikrometer bestehen. Die chemische Analyse ergibt ein $n_{SiO_2}/n_{Al_2O_3}$-Verhältnis von 38.

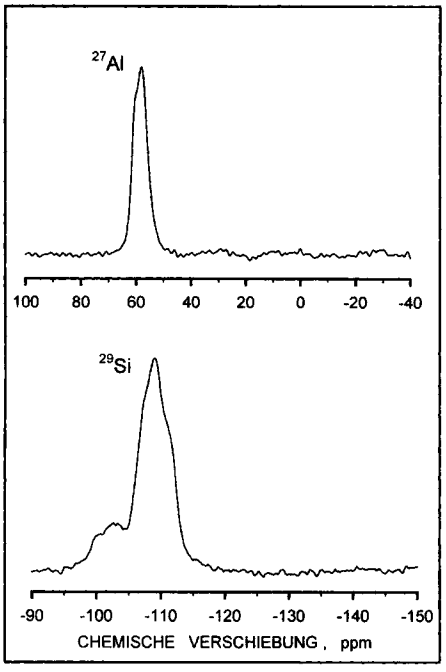
Im weiteren wurde systematisch die Verringerung des Templatgehalts im Synthesegel und der Einfluß des Aluminiumgehalts untersucht. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Es zeigt sich, daß der Gehalt an Benzylchinuklidiniumbromid im Synthesegel (n_{BC}/n_{SiO_2}) von dem ursprünglich im Patent angegebenen Wert von 0,2 um 25 % auf 0,15 abgesenkt werden kann, ohne die Synthesedauer und die Qualität des Syntheseprodukts merklich zu verändern. Bei noch weiterer Verringerung der Templatkonzentration entsteht neben Zeolith MCM-58 zunächst α-Quarz als Verunreinigung und schließlich, im templatfreien System, reiner α-Quarz. Die weiteren Untersuchungen wurden daher mit Synthesegelen mit $n_{BC}/n_{SiO_2} = 0,15$ durchgeführt. MCM-58 wird typischerweise aus Synthesemischungen mit einem $n_{SiO_2}/n_{Al_2O_3}$-Verhältnis um 50 erhalten. Bei einer Verringerung des Aluminiumgehalts tritt zunächst α-Quarz als Verunreinigung auf. Bei $n_{SiO_2}/n_{Al_2O_3}$-Verhältnissen ab 150 wird α-Quarz als reine Phase erhalten (s. Tab. 1). Diese Beobachtung ist in guter Übereinstimmung mit den in der Patentliteratur publizierten Daten [1].

Die erhaltenen ^{27}Al- und ^{29}Si-MAS-NMR-Spektren für Zeolith HMCM-58 ($n_{SiO_2}/n_{Al_2O_3} = 38$) sind in Abb. 3 gezeigt. Im ^{27}Al-Spektrum ist ein intensives Signal

Tabelle 1.
Variation des Templat- und des Aluminiumgehalts in Gelen zur Synthese von Zeolith MCM-58 bei sonst gleicher Zusammensetzung der Syntheseansätze.

$n_{SiO_2}/n_{Al_2O_3}$	$n_{BC}/n_{Si_2O_2}$	Produkt
50	0,2	MCM-58
50	0,15	MCM-58
50	0,1	MCM-58 (80 %) + α-Quarz (20 %)
50	0	α-Quarz
50	0,15	MCM-58
100	0,15	MCM-58 (70 %) + α-Quarz (30 %)
150	0,15	α-Quarz
∞	0,15	α-Quarz

Abbildung 3.
^{27}Al-MAS-NMR- (oben) und ^{29}Si-MAS-NMR- (unten) Spektren von Zeolith HMCM-58, aufgenommen bei Resonanzfrequenzen von 104,2 MHz bzw. 79,4 MHz und Rotationsfrequenzen von 10 kHz bzw. 4 kHz.



bei einer chemischen Verschiebung von ca. 58 ppm zu erkennen. Dieses ist typisch für tetraedrisch koordiniertes Aluminium in einem Zeolithgerüst [4]. Das Signal besitzt eine Schulter zu höheren chemischen Verschiebungen hin. Dies deutet darauf hin, daß in der Struktur von Zeolith MCM-58 mindestens zwei kristallographisch unterscheidbare Positionen für Aluminium existieren, so wie es in ähnlicher Weise auch schon für die Zeolithe Omega [5] und MCM-22 [6] mittels ^{27}Al-MAS-NMR-Spektroskopie gefunden wurde. Aus der Abwesenheit eines Signals bei 0 ppm im ^{27}Al-Spektrum kann der Schluß gezogen werden, daß in der hier untersuchten Probe kein oktaedrisch koordiniertes Aluminium auf Extra-Gerüstpositionen vorhanden ist. Im ^{29}Si-MAS-NMR-Spektrum (s. Abb. 3, untere Hälfte) ist ein breites Signal im Bereich der chemischen Verschiebungen von ca. – 108 ppm bis ca. – 112 ppm zu erkennen. Dies kann Si(0Al)-Spezies zugeordnet werden, d. h. tetraedrisch koordinierten Siliciumatomen im Zeolithgerüst, die von vier weiteren Siliciumatomen als den nächsten Nachbarn umgeben sind. Die erkennbaren Schultern auf beiden Seiten des Signals lassen den Schluß zu, daß in der Struktur von MCM-58 mehrere kristallographisch unterscheidbare Gerüstpositionen für Silicium existieren. Die Signale bei ca. – 103 ppm werden durch eine Überlagerung von Linien der Si(1Al)-Spezies (d. h. Silicium tetraedrisch umgeben von einem Aluminium- und drei Siliciumatomen) und der Silanolgruppen hervorgerufen. Tatsächlich tritt im ^{1}H-MAS-NMR-Spektrum (hier nicht gezeigt) eine starkes Signal bei einer chemischen Verschiebung von ca. 1,8 ppm auf, das Silanolgruppen zugeordnet werden kann. Die relativ hohe Konzentration an Silanolgruppen ist möglicherweise auf die geringe Kristallitgröße und die damit einhergehende große Anzahl

Chemie Ingenieur Technik (69) 1+2 | 97
S. 79–82 © VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-69469 Weinheim, 1997
0009-286X/970102-0079 $10.00+.25/0

an terminalen SiOH-Gruppen zurückzuführen. Im ^{1}H-MAS-NMR-Spektrum von HMCM-58 findet man weitere Signale im Bereich von 4,1 bis 5,3 ppm, die starken Brönsted-Säurezentren zugeordnet werden können.

3 Schlußfolgerungen

Die hydrothermale Synthese von Zeolith MCM-58 gelingt im Beisein von Benzylchinuklidiniumbromid (BC) als Templat. Beim schrittweisen Absenken der Templatkonzentration im Synthesegel wird das Syntheseprodukt zunehmend mit α-Quarz verunreinigt. Der gleiche Effekt tritt auf, wenn der Aluminiumgehalt im Synthesegel auf $n_{SiO_2}/n_{Al_2O_3}$-Verhältnisse oberhalb von ca. 100 verringert wird.

Die Charakterisierung von Zeolith HMCM-58 mittels Festkörper-NMR-Spektroskopie ergibt, daß sowohl für Aluminium als auch für Silicium mehrere kristallographisch unterscheidbare Tetraederpositionen existieren. Diese Information ist möglicherweise bei der Bestimmung der kristallographischen Struktur von Zeolith MCM-58 von Nutzen. Die Ergebnisse der ^{1}H-MAS-NMR-Spektroskopie zeigen, daß HMCM-58 starke Brönsted-Säurezentren besitzt. In Anschlußarbeiten sollen daher die katalytischen und insbesondere auch die formselektiven Eigenschaften dieses interessanten neuen Zeoliths untersucht werden.

Die Autoren danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Max-Buchner-Forschungsstiftung für die finanzielle Förderung dieser Untersuchungen.

Eingegangen am 17. September 1996 [K 2118]

Literatur

[1] WO Pat. 95/11196, 12. Aug. 1994, Mobil Oil Corp. (Erf.: VALYOCSIK, E. W.).

[2] US Pat. 5 441 721, 1. Dez. 1994, Mobil Oil Corp. (Erf.: VALYOCSIK, E. W.).

[3] WO Pat. 95/22507, 3. Feb. 1995, Chevron Corp. (Erf.: ZONES, S. I.; RAINIS, A.).

[4] ENGELHARDT, G.; MICHEL, D.: High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites, Wiley, Chichester, New York 1987, S. 212/216.

[5] CHAUVIN, B.; MASSIANI, P.; DUTARTRE, R.; FIGUERAS, F.; FAJULA, F.; DES COURIERES, T.: Zeolites *10* (1990) S. 174/182.

[6] HUNGER, M.; ERNST, S.; WEITKAMP, J.: Zeolites *15* (1995) S. 188/192.

Comparative Study of the NO-Decomposition over Cu-loaded ZSM-5 Zeolites Prepared via Different Routes

CONSTANZE SETZER, DIRK DEMUTH AND FERDI SCHÜTH*

Dedicated to Professor Dr. Dr. h. c. mult. EWALD WICKE

Catalytic exhaust gas treatment would benefit very much from using the thermodynamic instability of the NO molecule for applications in DIESEL engines, which are usually operated under very lean conditions, or in small cogeneration plants, where the ammonia as reducing agent considerably adds to the cost of such plants. Catalysts for this reaction have been tested already in the 1920s, and with renewed interest in the sixties and seventies. So far only two classes of catalysts have emerged which show some prospect for technical use, perovskite type oxides of transition metals with high surface area, and Cu-impregnated zeolites which were first described as efficient catalysts for this reaction by IWAMOTO in the early eighties [1].

Following the early work of IWAMOTO, other groups have joined the effort to develop technical catalysts based on such materials [2, 3]. These studies led to the conclusion that the decomposition efficiency is related to the copper content of the catalysts and increases strongly at exchange levels above 50% (1 copper per four aluminium atoms), ZSM-5 being the best zeolitic host. One of the most important drawbacks of the materials as technical catalysts is the high sensitivity to poisoning by SO_2, a problem which has not been solved yet.

However, although a lot of effort has been invested in the study of such catalysts, no Cu zeolites synthesised by any other means that conventional ion exchange have been prepared and tested in the NO decomposition in detail as yet. Since the performance of the catalysts depends crucially on the preparation conditions, it seemed worthwhile to study non-conventionally prepared Cu-ZSM-5 materials. We thus prepared Cu-ZSM-5 by solid state ion exchange and in situ synthesis from copper containing synthesis gels, and compared their properties with material obtained by conventional ion exchange.

1 Experimental

Materials: The Cu-ZSM-5 were prepared according to three different procedures, ion exchange from solution, solid state ion exchange, and direct crystallisation from Cu-containing synthesis gels. Direct synthesis from copper containing gels was carried out according to different published procedures. Copper was added in the form of different salts.

* Dr. C. SETZER (present address Grace GmbH, Worms), Dr. D. DEMUTH (present address BASF AG, Ludwigshafen) and Prof. Dr. F. SCHÜTH, Institut für Anorganische Chemie, Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt, Marie Curie Straße 11, D-60439 Frankfurt.