Chemie Ingenieur Technik (73) 7|2001
S. 869–872 © WILEY-VCH Verlag GmbH, D-69469 Weinheim, 2001
0009-286X/2001/0707-0869 $17.50+50/0

Cumolsynthese an Zeolithen: Aufklärung der Ursachen für die Katalysatordesaktivierung mittels In-situ-FTIR-Spektroskopie

MARCUS BREUNINGER, CHRISTINE BERGER, RAINER ALBERT RAKOCZY, MICHAEL HUNGER UND JENS WEITKAMP*

Herrn Professor Dr. WOLF-DIETER DECKWER zum 60. Geburtstag

1 Problemstellung

Cumol, ein wichtiges Zwischenprodukt bei der Herstellung von Phenol, Aceton und α-Methylstyrol, wird durch säurekatalysierte Alkylierung von Benzol mit Propen hergestellt. Als Katalysatoren werden in älteren Verfahren vorwiegend Phosphorsäure auf Kieselgur („Solid Phosphoric Acid", SPA), in geringem Umfang auch $AlCl_3$ genutzt. Aus verschiedenen Gründen gelten diese Katalysatorsysteme heute nicht mehr als zeitgemäß, und sie werden mehr und mehr durch saure Zeolithe verdrängt [1 – 3]. Besondere Bedeutung kommt bei der Entwicklung neuer Verfahren den Zeolithen Beta, MCM-22 und dealuminiertem Mordenit zu [2]. Zu den einschränkenden Faktoren bei der Anwendung solcher Katalysatoren gehört vor allem ihre Desaktivierung aufgrund von Koksablagerungen.

In der vorliegenden Arbeit wird über detaillierte Untersuchungen der Katalysatordesaktivierung von sauren Zeolithkatalysatoren bei der Cumolsynthese berichtet. Hierbei wurde eine spezielle Technik der In-situ-FTIR-Spektroskopie unter Strömungsbedingungen angewandt [3]. Als Katalysatoren wurden die Zeolithe Beta (dreidimensionale 12-Ring-Poren), NU-87, EU-1 und MCM-22 ausgewählt. Den letztgenannten drei Zeolithen ist gemeinsam, dass ihre Kanalsysteme von außen nur über 10-Ring-Poren zugänglich sind, aber im Inneren der Kristallite vergleichsweise geräumige 12-Ring-Poren, -Sackgassen bzw. -Käfige vorkommen. Bei allen vier Zeolith-Typen wurde der Aluminiumgehalt des Gerüstes, ausgedrückt durch das $n_{Al}/(n_{Si}+n_{Al})$-Verhältnis – mitangegeben ist jeweils das in der Literatur noch sehr gebräuchliche n_{Si}/n_{Al}-Verhältnis – variiert.

2 Experimenteller Teil

Die Zeolithe Beta [4], NU-87 [5, 6], EU-1 [7] und MCM-22 [8] wurden mittels Hydrothermalsynthese nach bekannten Vorschriften präpariert. Die Präparation der NH_4-Form der Zeolithmaterialien fand durch mehrmaligen Ionenaustausch in einer 1M NH_4NO_3-Lösung bei 353 K statt. Die Zeolithe Beta, NU-87 und EU-1 wurden zur Verminderung des $n_{Al}/(n_{Si}+n_{Al})$-Verhältnisses nach dem Calcinieren mit verdünnter Salpetersäure dealuminiert. Die Dealuminierung des Zeoliths MCM-22 erfolgte nach dem Ionenaustausch durch Behandlung mit verschiedenen Mengen $(NH_4)_2SiF_6$ [9].

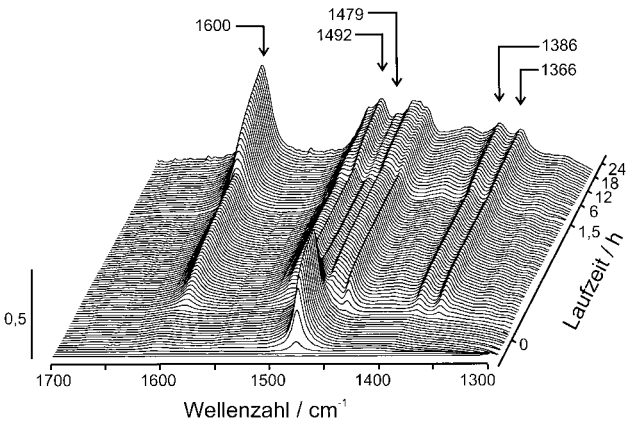
Die In-situ-FTIR-spektroskopischen Untersuchungen wurden an einem FTIR-Spektrometer BRUKER Vector 22 mit einer Transmissions-Zelle [10] durchgeführt, die sowohl für Untersuchungen unter Ultrahochvakuum als auch für die Beobachtung von Reaktionen unter kontinuierlichen Strömungsbedingungen bei 1 bar geeignet ist. Die In-situ-Experimente erfolgten mit selbsttragenden Presslingen (Flächendichte ca. 10 mg/cm^2, $m_{Kat.}$ ca. 20 mg), die in der IR-Messzelle für 12 h bei 723 K im Stickstoffstrom aktiviert wurden. Die katalytische Umsetzung von Benzol (Bz) und Propen (Pr) fand bei 448 K mit einer $WHSV_{Pr}$ (*weight hourly space velocity*) von 0,25 h^{-1} und bei einem $\dot{n}_{Benzol}/\dot{n}_{Propen}$-Verhältnis von 9 statt.

Die Analyse der Reaktionsprodukte erfolgte mittels On-line-Kapillargaschromatographie mit einem Gaschromatographen HP 6890 und einer Trennsäule HP-5 (30 m Länge). Nach einer Reaktionszeit von 24 h wurde die IR-Messzelle bei Reaktionstemperatur mit Stickstoff gespült und danach evakuiert. Zur Bestimmung des relativen Anteils der nach der Katalyse noch zugänglichen aktiven Zentren wurde Pyridin adsorbiert und die Bande der mit Brønsted-Säurezentren wechselwirkenden Sondenmoleküle bei 1540 cm^{-1} ausgewertet (A_{BS}). Analog wurde mit allen Presslingen vor Beginn der Katalyse verfahren. Zusätzlich erfolgte vor Adsorption von Pyridin eine Bestimmung des relativen Anteils der wechselwirkungsfreien OH-Gruppen durch Bestimmung der Amplituden der Valenzschwingungsbanden bei ca. 3600 cm^{-1} (A_{OH}).

3 Ergebnisse und Diskussion

Abb. 1 zeigt exemplarisch die während der Synthese von Cumol an dem Zeolith H-EU-1 ($n_{Al}/(n_{Si}+n_{Al})$ = 0,055, n_{Si}/n_{Al} = 17,3) bei verschiedenen Reaktionszeiten aufgenommenen In-situ-FTIR-Spektren. Vor Beginn der Reaktion wurde der

Abbildung 1.
Während der Synthese von Cumol an dem Zeolithkatalysator H-EU-1 ($n_{Al}/(n_{Si}+n_{Al})$ = 0,055) bei verschiedenen Laufzeiten aufgenommene In-situ-FTIR-Spektren.



* Dipl.-Chem. M. BREUNINGER, cand. chem. C. BERGER, R. A. RAKOCZY, Prof. Dr. M. HUNGER, Prof. Dr.-Ing. J. WEITKAMP, Universität Stuttgart, Institut für Technische Chemie, D-70550 Stuttgart.

Katalysator mit Benzol beladen. Dies erwies sich als wichtiger Schritt zur Vermeidung einer vorzeitigen Desaktivierung durch Propenoligomerisierung, da bei sofortiger Zugabe eines Benzol/Propen-Gemisches zuerst nur Propen in die Poren eindiffundiert. Der Propenstrom wurde deshalb erst nach einer vollständigen Beladung des Katalysators mit Benzol zugemischt, d. h. nachdem die Bande des adsorbierten Benzols bei 1479 cm^{-1} ein stationäres Verhalten erreicht hatte. Dies führte zu einer raschen Abnahme der Benzolbande zugunsten der Banden der Ringschwingungen des Cumols bei 1492 cm^{-1} sowie der symmetrischen CH_3-Deformationsschwingungen des Cumols und der Diisopropylbenzole bei 1386 cm^{-1} und 1366 cm^{-1}. Es ist zu erkennen, dass sich die Intensitäten der Banden der Reaktanden nach einer Anlaufphase von ca. 20 min kaum noch ändern. Nur die Bande der Koksablagerungen bei 1600 cm^{-1} wächst mit zunehmender Reaktionszeit weiter an.

In Abb. 2 sind der Propenumsatz (X_{Pr}), die Ausbeuten (Y_i) der Reaktionsprodukte Cumol (Cm), 1,3- und 1,4-Diisopropylbenzol (1,3-DIPBz bzw. 1,4-DIPBz) und n-Propylbenzol (n-PrBz) am Zeolith H-EU-1 ($n_{Al}/(n_{Si}+n_{Al})$ = 0,055, n_{Si}/n_{Al} = 17,3) sowie die Entwicklung der integralen Absorption der Koksbande bei 1600 cm^{-1} als Funktion der Laufzeit dargestellt. Durch Eliminierung der Zeit als Variable kann gezeigt werden, welcher Zusammenhang zwischen der Koksbildung und der Katalysatordesaktivierung besteht. Hierzu sind in den Abbn. 3 bis 5 die an den verschiedenen Zeolithkatalysatoren gemessenen Propenumsätze in Abhängigkeit von der integralen Absorption der Bande bei 1600 cm^{-1} dargestellt. Mit fallendem $n_{Al}/(n_{Si}+n_{Al})$-Verhältnis, d. h. mit abnehmender Zahl an katalytisch aktiven Brønsted-Säurezentren, fällt bei allen untersuchten Zeolithstrukturen der Propenumsatz zu Beginn der Reaktion ab. Zusätzlich ist, außer für den Zeolith H-MCM-22, bei allen Zeolithkatalysatoren mit einem niedrigen Aluminiumgehalt eine stärkere Abnahme des Propenumsatzes mit zunehmender Verkokung zu beobachten als bei Proben mit einem hohen Aluminiumgehalt (s. Abbn. 3 und 4). Dies ist ein Hinweis darauf, dass die Desaktivierung dieser Zeolithkatalysatoren durch eine direkte Blockierung der einzelnen aktiven Brønsted-Säurezentren verursacht wird.

Abbildung 2.
Propenumsatz (X_{Pr}) und Produktausbeuten (Y_i), ermittelt während der Cumolsynthese an dem Zeolithkatalysator H-EU-1 ($n_{Al}/(n_{Si}+n_{Al})$ = 0,055) als Funktion der Laufzeit. An der rechten Ordinate ist die integrale Absorption der durch Koksablagerungen verursachten Bande bei 1600 cm^{-1} in willkürlichen Einheiten (w. E.) aufgetragen.

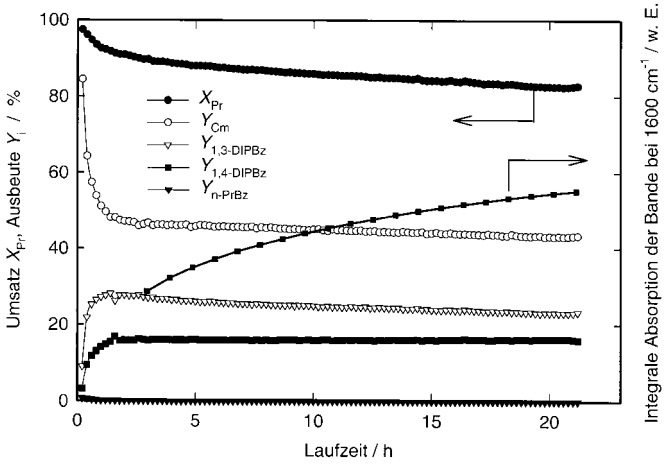


Abbildung 3.
Propenumsatz (X_{Pr}), ermittelt während der Cumolsynthese an verschiedenen Zeolithkatalysatoren des Typs H-Beta als Funktion der integralen Absorption der Koksbande bei 1600 cm^{-1}.

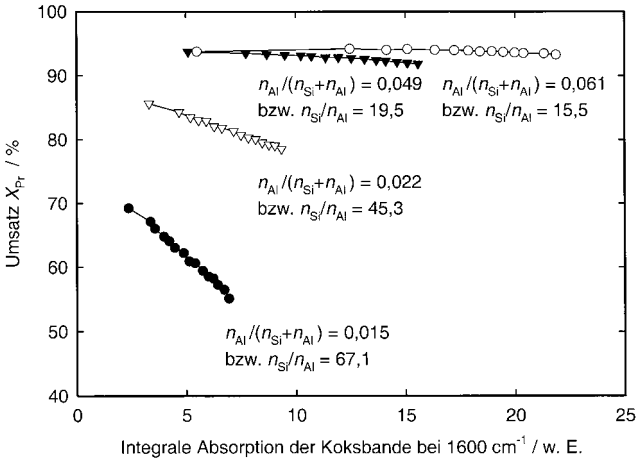
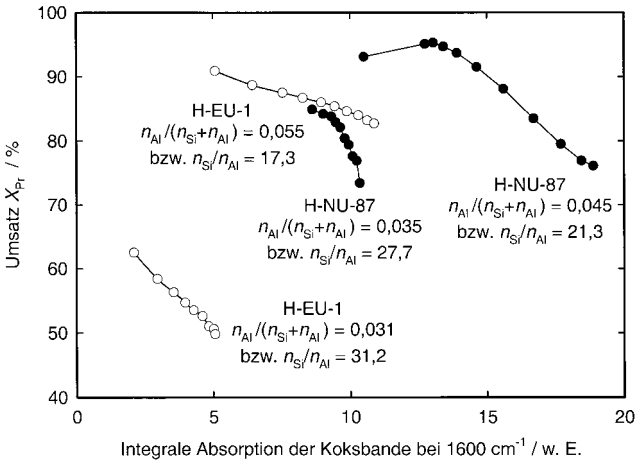


Abbildung 4.
Propenumsatz (X_{Pr}), ermittelt während der Cumolsynthese an verschiedenen Zeolithkatalysatoren des Typs H-NU-87- und H-EU-1 als Funktion der integralen Absorption der Koksbande bei 1600 cm^{-1}.



Im Gegensatz dazu zeigen die Zeolithkatalysatoren des Typs H-MCM-22 einen Abfall des Propenumsatzes mit der Entwicklung der Koksbande, der bei den beiden dealuminierten Materialien ($n_{Al}/(n_{Si}+n_{Al})$ = 0,032 und 0,024, n_{Si}/n_{Al} = 30,2 und 41,0) unabhängig vom Aluminiumgehalt ist (s. Abb. 5). Dieses Verhalten der H-MCM-22-Zeolithe kann durch eine Blockierung der Poren durch Koksdeposite erklärt werden, die in gleicher Weise zu einer Desaktivierung von Zeolithkatalysatoren mit unterschiedlichen Aluminiumgehalten bzw. Konzentrationen an Brønsted-Säurezentren führt. Diese Erklärung wird durch die Beobachtung gestützt, dass die IR-Bande des voradsorbierten Benzols im Zeolith H-MCM-22 bei 1479 cm^{-1} über die gesamte Laufzeit erhalten bleibt (s. z. B. Abb. 6), während diese bei allen anderen Zeolithkatalysatoren innerhalb von wenigen Minuten

Abbildung 5.
Propenumsatz (X_{Pr}), ermittelt während der Cumolsynthese an verschiedenen Zeolithkatalysatoren des Typs H-MCM-22 als Funktion der integralen Absorption der Koksbande bei 1600 cm^{-1}.

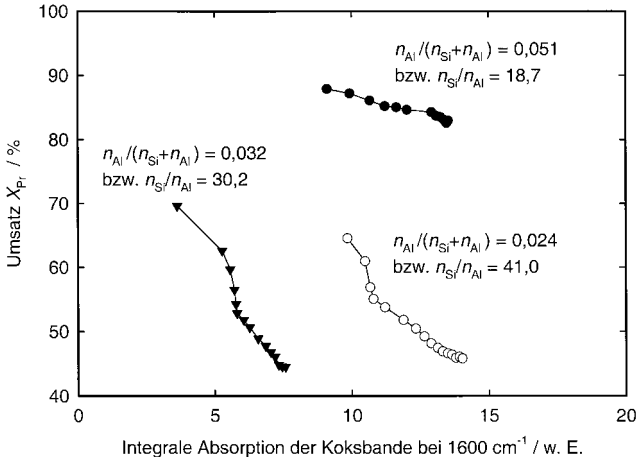
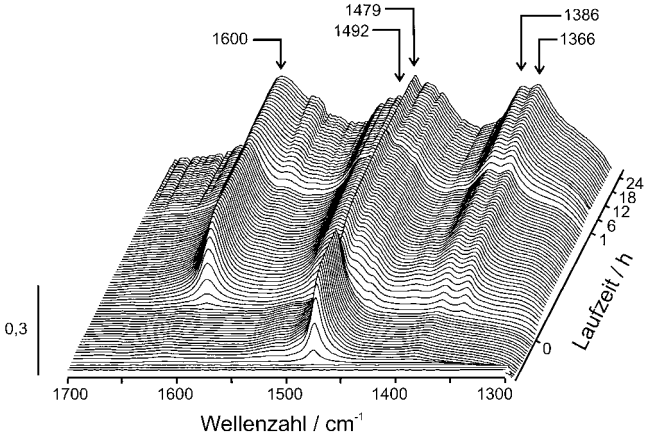


Abbildung 6.
Während der Synthese von Cumol an dem Zeolithkatalysator H-MCM-22 ($n_{Al}/(n_{Si}+n_{Al})$ = 0,032) bei verschiedenen Laufzeiten aufgenommene In-situ-FTIR-Spektren.



nach dem Zumischen des Propens stark reduziert wird. Dies bedeutet, dass im Zeolith H-MCM-22 vor Beginn der Reaktion das Porensystem für Benzol zugänglich ist, die Reaktion aber nur in einer äußeren Schale der Kristallite abläuft.

Eine genauere Betrachtung der Veränderungen, denen die Brønsted-Säurezentren während der Reaktion unterworfen sind, erlauben die in Tab. 1 angegebenen relativen Anteile der wechselwirkungsfreien Brønsted-Säurezentren ($A_{OH,24h}/A_{OH,0h}$) und der für Pyridin zugänglichen Brønsted-Säurezentren ($A_{BS,24h}/A_{BS,0h}$) der Zeolithkatalysatoren H-Beta, H-NU-87, H-EU-1 und H-MCM-22 nach einer Reaktionszeit von 24 h, bezogen auf den Zustand zu Beginn (0 h) der Reaktion. Diesen Daten ist zu entnehmen, dass nach einer Reaktionszeit von 24 h bei allen Zeolithkatalysatoren der relative Anteil der wechselwirkungsfreien Brönsted-Säurezentren mit abnehmendem Aluminiumgehalt ebenfalls stark abnimmt. Bei einem geringen Aluminiumgehalt sind somit nach dieser Reaktionszeit eine große Zahl der Brønsted-Säurezentren abgebaut oder mit schwer desorbierenden Depositen belegt. Demgegenüber nimmt bei fast allen untersuchten Zeolithkatalysatoren der relative Anteil der für Pyridin zugänglichen Brønsted-Säurezentren nur geringfügig ab. Dies deutet darauf hin, dass während der Cumolsynthese eine Blockierung der einzelnen Brønsted-Säurezentren durch schwer desorbierende Produktmoleküle (z. B. Diisopropylbenzol) erfolgt, diese Deposite jedoch durch das stark basische Sondenmolekül Pyridin verdrängt werden können.

Eingegangen am 5. Dezember 2000 [K 2809]

Literatur

[1] MEIMA, G. R.; VAN DER AALST, M. J. M.; SAMSON, M. S. U.; GARCES, J. M.; LEE, J. G.
Recent Developments in the Production of Cumene with Zeolite Catalysts, in: DGMK-Conference, Catalysis on Solid Acids and Bases, March 14 to 15, 1996, Berlin (Hrsg.: WEITKAMP, J.; LÜCKE, B.), Tagungsbericht 9601, S. 125/138, DGMK, Hamburg 1996.

[2] PEREGO, C.; AMARILLI, S.; MILLINI, R.; BELLUSSI, G.; GIROTTI, G.; TERZONI, G.
Experimental and Computational Study of Beta, ZSM-12, Y, Mordenite and ERB-1 in Cumene Synthesis, Microporous Mater. *6* (1996) S. 395/404.

[3] KARGE, H. G.; BOLDINGH, E. P.
In-situ IR Investigation of Coke Formation on Dealuminated Mordenite Catalysts, Catal. Today *3* (1988) S. 53/63.

[4] WEITKAMP, J.; KUMAR, R.; ERNST, S.
Zeolith Beta: Synthese, Charakterisierung und

Tabelle 1.
Relative Anteile der wechselwirkungsfreien Brønsted-Säurezentren ($A_{OH,24h}/A_{OH,0h}$), bestimmt aus der Amplitude der OH-Valenzschwingungsbande bei ca. 3600 cm^{-1} nach einer Reaktionszeit von 24 h und zu Beginn (0 h) der Reaktion, und der für Pyridin zugänglichen Brønsted-Säurezentren ($A_{BS,24h}/A_{BS,0h}$), ermittelt aus der integralen Absorption der IR-Bande bei 1540 cm^{-1} nach einer Reaktionszeit von 24 h und zu Beginn (0 h) der Reaktion, für verschiedene Zeolithe H-Beta, H-NU-87, H-EU-1 und H-MCM-22 mit den in der zweiten und dritten Zeile angegebenen Aluminiumgehalten.

Zeolith	H-Beta				H-NU-87		H-EU-1		H-MCM-22		
$n_{Al}/(n_{Si}+n_{Al})$	0,061	0,049	0,022	0,015	0,045	0,035	0,055	0,031	0,051	0,032	0,024
n_{Si}/n_{Al}	15,5	19,5	45,3	67,1	21,3	27,7	17,3	31,2	18,7	30,2	41,0
$(A_{OH,24h}/A_{OH,0h})$/%	48	43	3	0	69	55	n.a.	31	56	30	29
$(A_{BS,24h}/A_{BS,0h})$/%	85	84	94	81	68	79	71	74	87	64	80

n. a.: nicht auswertbar

Chemie Ingenieur Technik (73) 7|2001
S. 872–874 © WILEY-VCH Verlag GmbH, D-69469 Weinheim, 2001
0009-286X/2001/0707-0872 $17.50+50/0

katalytische Eigenschaften, Chem.-Ing.-Tech. *61* (1989) S. 731/733.

[5] CASCI, J.L.; STEWARD, A.
Imperial Chemical Industries Plc., U.K., Eur. Patent Appl. 377 291 (1990).

[6] GLÄSER, R.; LI, R.; HUNGER, M.; ERNST, S.; WEITKAMP, J.
Zeolite HNU-87: Synthesis, Characterization and Catalytic Properties in the Shape-Selective Conversion of Methylnaphthalenes, Catal. Lett. *50* (1998) S. 141/148.

[7] LI, R.
Herstellung, Charakterisierung und katalytische Eigenschaften von Übergangsmetall-Salen-Komplexen in Zeolithen, Dissertation, Universität Stuttgart 1997.

[8] UNVERRICHT, S.; HUNGER, M.; ERNST, S.; KARGE, H. G.; WEITKAMP, J.
in: Zeolites and Related Microporous Materials: State of the Art 1994 (Hrsg.: WEITKAMP, J.; KARGE, H. G.; PFEIFER, H.; HÖLDERICH, W.), Studies in Surface Science and Catalysis, Bd. 84, Teil A, S. 37/44, Elsevier, Amsterdam, London, New York, Tokio 1994.

[9] WEITKAMP, J.; SAKUTH, M.; CHEN, C. Y.; ERNST, S.
Dealumination of Zeolite Beta Using $(NH_4)_2SiF_6$ and $SiCl_4$, J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1989) S. 1908/1910.

[10] KARGE, H. G.; NIESSEN, W.
New Method for the Study of Diffusion and Counter-Diffusion in Zeolites, Catal. Today *8* (1991) S. 451/465.

Neue Hydrospalt-Katalysatoren auf Basis mesoporöser MCM-41-Materialien*

ANDREAS KLEMT UND WLADIMIR RESCHETILOWSKI**

Herrn Professor Dr. ALBERT RENKEN zum 60. Geburtstag

1 Problemstellung

Das Hydrospalten ist neben dem katalytischen Spalten ein Schlüsselprozess bei der stofflichen Aufarbeitung von Erdölfraktionen und gewinnt auf Grund seiner Flexibilität zunehmend an Bedeutung [1]. Hydrospalt-Katalysatoren sind bifunktionelle Katalysatorsysteme, die aus einem aciden Träger und einer hydrier-/dehydrieraktiven Metallkomponente bestehen. Eine praxisrelevante Kombination enthält in der Regel Ni, Mo auf einem alumosilicatischen Träger. Für die hohe Wirksamkeit von Hydrospalt-Katalysatoren ist neben dem optimalen Verhältnis der verschiedenen aktiven Zentren auch die Zugänglichkeit für große Substratmoleküle von entscheidender Bedeutung.

Aus diesem Grunde wurde die Eignung reiner Al-MCM-41-Materialien als mesoporöse Trägerkomponente und als aktive Katalysatormatrix beim Spalten von Kohlenwasserstoffen untersucht [2, 3]. Darüber hinaus wurden Al-MCM-41/ZSM-5-Mischphasen durch eine neuartige Simultansynthese hergestellt und umfassend charakterisiert [4]. In dieser Arbeit werden die katalytischen Eigenschaften der entsprechenden NiMo-modifizierten Katalysatorproben und eines repräsentativen industriellen Vergleichskatalysators beim Hydrospalten des Modellkohlenwasserstoffs n-Decan untersucht.

2 Experimentelles

In Anlehnung an die von KARLSSON et al. [5] beschriebene Vorgehensweise wurde eine Reihe von Al-MCM-41/ZSM-5-Mischphasen synthetisiert. Jedoch wurden im Gegensatz zu KARLSSON et al. als Template Tetrapropylammoniumbromid (FLUKA, > 98 %) und Hexadecyl-trimethylammoniumbromid (FLUKA, ~ 98 %) mit variablem Templatverhältnis eingesetzt. Es handelte sich dabei um gängige Template für die Synthese von ZSM-5 bzw. MCM-41-Materialien [6, 7]. Als Siliciumquelle wurde Natriumtrisilicat (FLUKA, Na_2O 18 Ma.-%, SiO_2 60 Ma.-%) und als Aluminiumquelle Natriumaluminat (RIEDEL-DE HAËN, Al_2O_3 50-56 Ma.-%, Fe_2O_3 < 0,05 Ma.-%, Na_2O 40-45 Ma.-%) verwendet. Die Einstellung des erforderlichen pH-Wertes erfolgte mit halbkonzentrierter Schwefelsäure.

Die molare Zusammensetzung des Synthesegels betrug:
19,5 Template:13 Na_2O:Al_2O_3:40 SiO_2:5,2 H_2SO_4:4400 H_2O,
wobei sich das Templatverhältnis aus 19,5 mol * (x_3 + x_{16}) errechnet.

Zur Herstellung von Mischphasen wurden zunächst die entsprechenden Mengen an Templatverbindungen in Wasser gelöst. Danach wurden zu der Lösung unter Rühren Natriumsilicat, Natriumaluminat und 10%-ige Schwefelsäure zugegeben. Mit einem pH-Messgerät wurde in der Reaktionsmischung die zügige Einstellung des pH-Wertes mit 50%-iger Schwefelsäure auf pH 10 verfolgt. Das Reaktionsgemisch wurde in einen mit Teflon ausgekleideten Autoklaven überführt, in dem dann die Synthese unter statischen Bedingungen bei autogenem Druck erfolgte. Die Synthesebedingungen wurden durch die Änderung der Reaktionsdauer, der Reaktionstemperatur und des Templatverhältnisses im weiten Bereich variiert (s. Tab. 1).

Die repräsentativen NiMo-modifizierten Proben wurden nach der von KLEMT et al. [2] beschriebenen Methode hergestellt. Die katalytische Aktivität der hergestellten bifunktionellen Katalysatorproben wurde beim Hydrospalten von n-Decan ausgetestet [4]. Zum Vergleich wurde die Probe NiMo/Y/Matrix auf der Basis von Zeolith Y und einer aktiven γ-Al_2O_3-Matrix als Prototyp eines industriellen Katalysators eingesetzt (s. Tab. 2).

* Vortrag von A. KLEMT anlässlich der ACHEMA 2000, 22./27. Mai 2000 in Frankfurt am Main.

** Dr. rer. nat. A. KLEMT, KATALEUNA GMBH CATALYSTS, Prof. Dr. rer. nat. habil. W. RESCHETILOWSKI, TU Dresden, Institut für Technische Chemie, D-01062 Dresden.