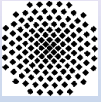


Quantitative Bestimmung von Aluminiumspezies in hydrothermal behandelten Zeolithen

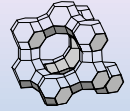
Michael Hunger

Institut für Technische Chemie

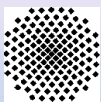
Universität Stuttgart



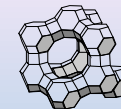
Gliederung des Vortrags



- **Einleitung**
- **Methoden**
- **Experimentelles**
- **Quantitative Charakterisierung**
- **Interpretation der Ergebnisse**
- **Zusammenfassung**

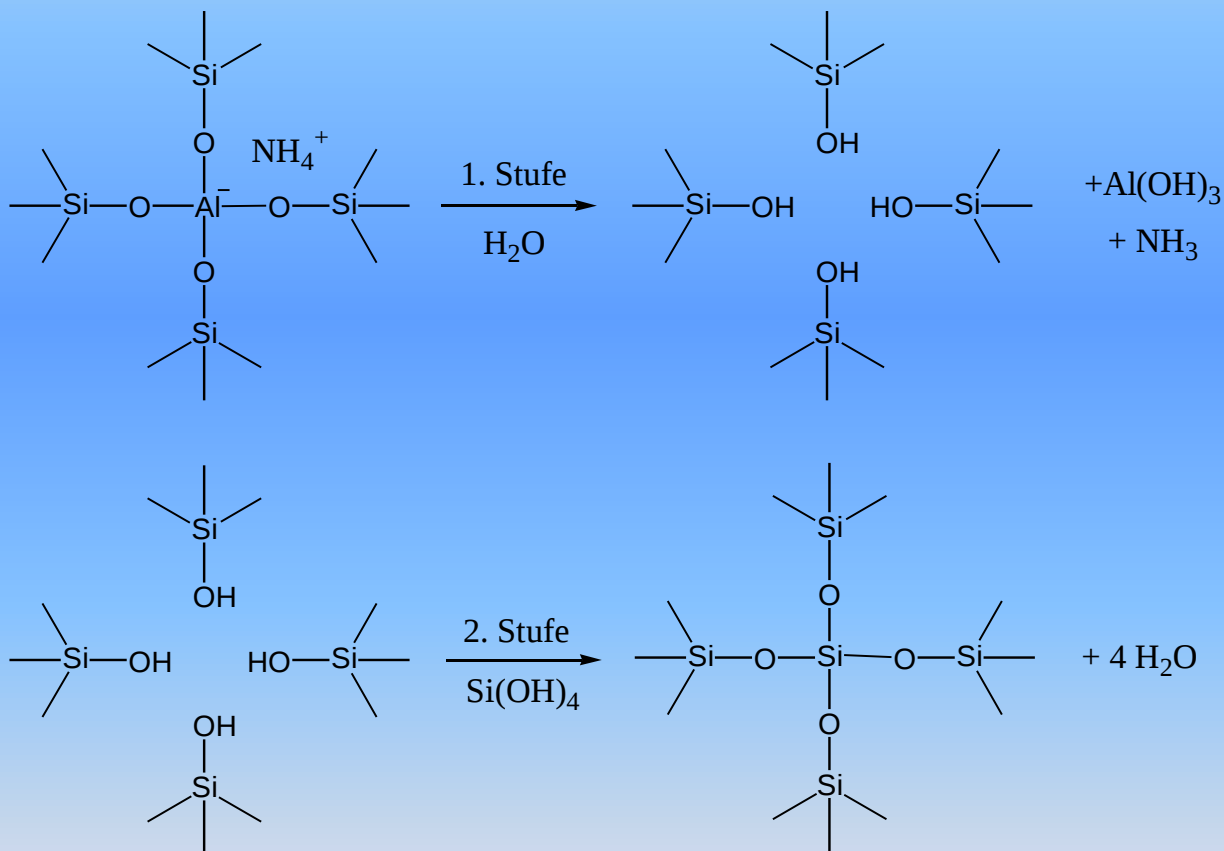


Einleitung I

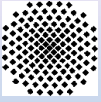


Vorschläge zum Mechanismus der Dealuminierung

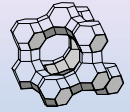
1. Zweistufiger Mechanismus nach Kerr



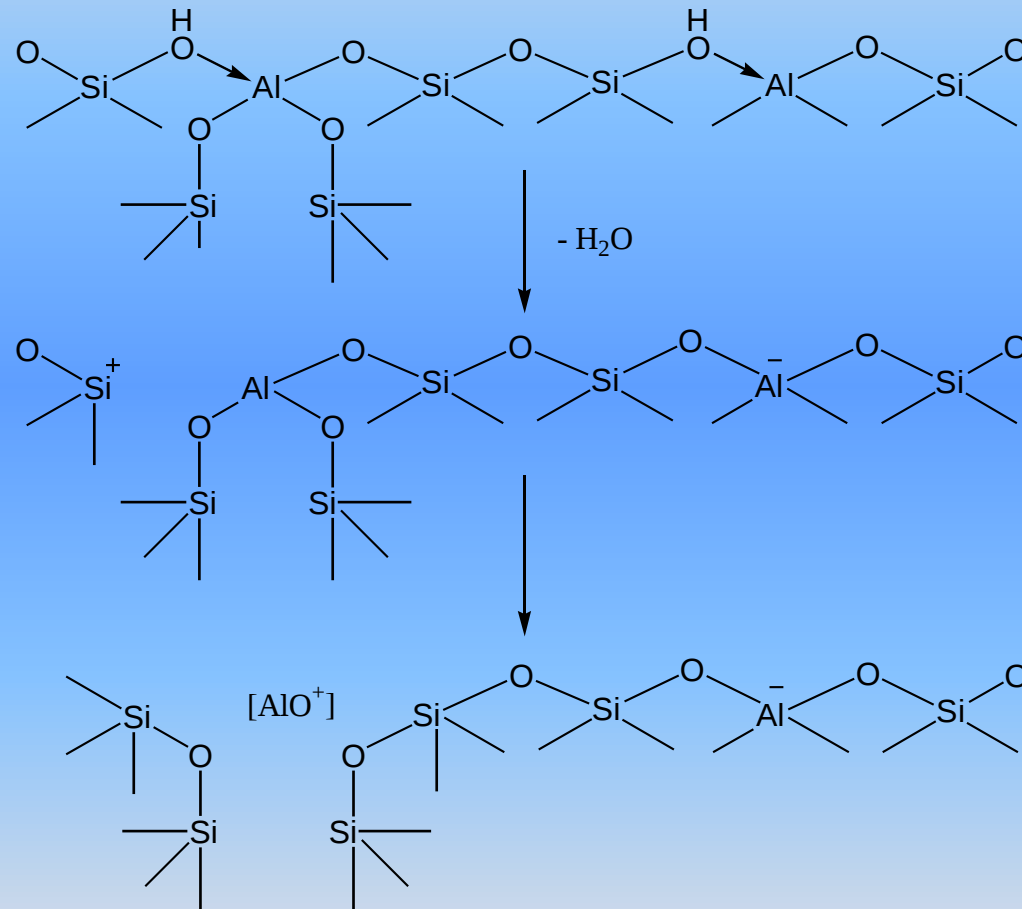
G.T. Kerr, in: W.M. Meier, J.B. Uytterhoeven (Hrsg.), Molecular Sieves, Advances in Chemistry Series, Band 121, American Chemical Society, Washington, 1974, S. 219-229.

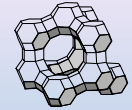
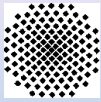


Einleitung II



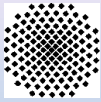
2. Modell für die Dehydroxylierung von Zeolith H-Y nach Kühl



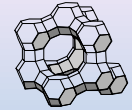


Methoden zur quantitativen Charakterisierung von Aluminium

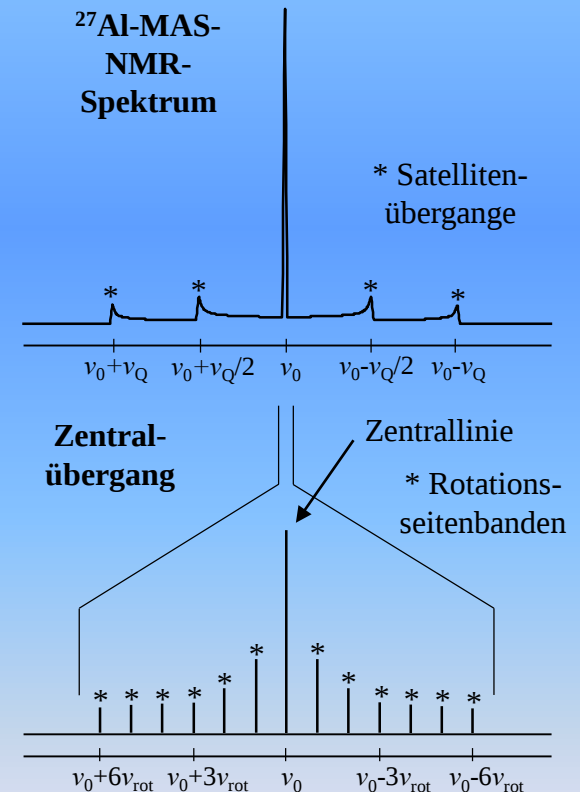
- Atomemissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (**AES/ICP**), keine Unterscheidung zwischen Gerüst- und Extragerüstaluminiumatomen möglich
- Röntgen-Pulverdiffraktometrie (**XRD**): Berechnung der Gerüstaluminiumgehalte über experimentell ermittelte Gitterkonstanten
- Infrarotspektroskopie (**FTIR**): Semiquantitative Charakterisierung von Brønsted- und Lewis-Säurezentren mit Pyridin als Sondenmolekül
- **^{29}Si -MAS-NMR-Spektroskopie**: Quantitative Bestimmung von Gerüst- $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnissen aus den relativen Verhältnissen der $\text{Si}(n\text{Al})$ -Signale mit $n = 0$ bis 4 ($\text{Si}(\text{OSi})_{4-n}(\text{OAl})_n$ -Einheiten)

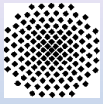


Methoden II

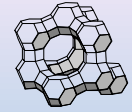


- **^{27}Al -MAS-NMR-Spektroskopie:**
 - „unsichtbares Aluminium“: bei dealuminierten Y-Zeolithen ist z.T. nur ca. 70 % des Gesamtaluminiums detektierbar ($B_0 = 9,4 \text{ T}$)
 - widersprüchliche Signalinterpretationen:
 - Gerüst- oder Extragerüstaluminiumspezies
 - unterschiedliche Koordinationszahlen
 - Einfluss von Quadrupolwechselwirkungen: Verteilung der Gesamtintensität auf Zentralübergang und Satellitenübergänge sowie im Zentralübergang auf Zentrallinie und Rotationsseitenbanden
 - reversibler Koordinationswechsel
- **^1H -MAS-NMR-Spektroskopie:** quantitative Bestimmung der SiOH-, AlOH- und SiOHAL-Gruppen





Experimentelles I

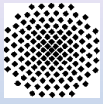


1. Probenpräparation

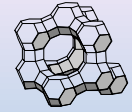
- Dealuminierung von Zeolith H-Y ($n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 2,7$) durch hydrothermale Behandlung in einem mit Wasserdampf beladenen Stickstoffstrom ($\dot{V} = 200 \text{ cm}^3/\text{min}$ oder $100 \text{ cm}^3/\text{min}$ (S)) bei $T = 813 \text{ K}$
- Benennung der Proben nach Wasserbadtemperatur in Grad Celsius, z.B. bei $T_{\text{Wasserbad}} = 98^\circ\text{C}$ dealuminierter Y-Zeolith: DAY98
- Auswaschen der dealuminierten Zeolithe mit verdünnter Salzsäure: $c(\text{HCl}) = 0,16 \text{ mol/l}$ (DAY98W8), $0,22 \text{ mol/l}$ (DAY98W9) und $0,28 \text{ mol/l}$ (DAY98W10), bei 353 K für 4 h
- Beladung mit NH_3 ($p = 50 \text{ hPa}$) bei 298 K für $1,5 \text{ h}$: z.B. DAY98N

2. Charakterisierung

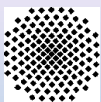
- **AES/ICP**: Bestimmung der Gesamtaluminiumgehalte
- **FTIR**: quantitative Auswertung der Banden bei 1455 cm^{-1} (Lewis-Säurezentren) und 1545 cm^{-1} (Brønsted-Säurezentren), Extinktionskoeffizienten nach Datka et al.



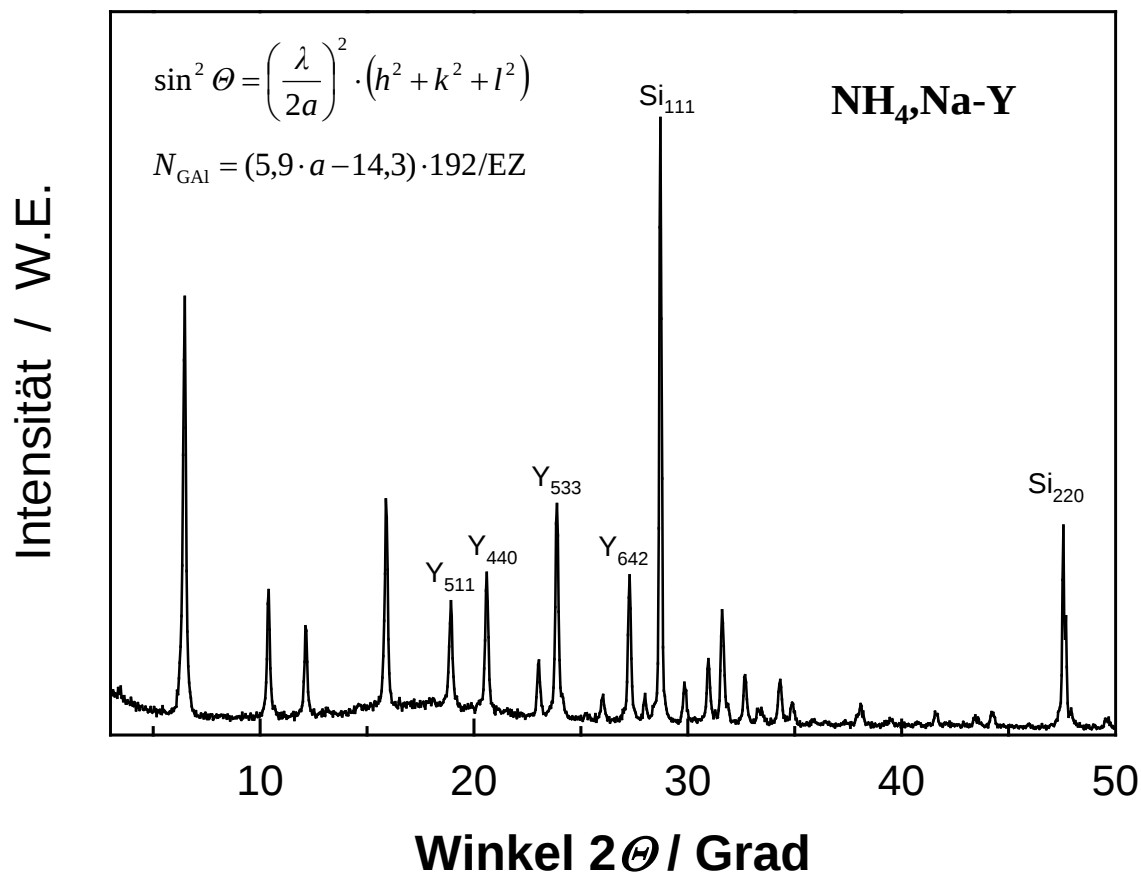
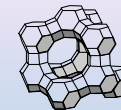
Experimentelles II



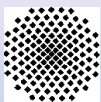
- **XRD:** Bestimmung der Gitterkonstante von hydratisierten Zeolithen, Verwendung eines internen Siliciumstandards, Berücksichtigung der Nullpunktverschiebung der 2θ -Achse
- **^{29}Si -MAS-NMR:** MSL-400 NMR-Spektrometer, hydratisierte Proben, Bestimmung der Gerüst- $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnisse:
$$n_{\text{Si}} / n_{\text{Al}} = \frac{\sum_{n=0}^4 I_{\text{Si}(n\text{Al})}}{\sum_{n=0}^4 \frac{n}{4} \cdot I_{\text{Si}(n\text{Al})}}$$
- **2D- ^{27}Al -3QMAS-NMR:** Avance 500 WB NMR-Spektrometer (Firma Bruker BioSpin, Rheinstetten), hydratisierte Proben, Bestimmung der Quadrupolparameter und Zuordnung von Aluminiumkoordinationen
- **1D- ^{27}Al -MAS-NMR:** MSL-400 NMR-Spektrometer, hydratisierte Proben, quantitative Charakterisierung der Aluminiumspezies
- **^1H -MAS-NMR-Spektroskopie:** MSL-400 NMR-Spektrometer, dehydratisierte Proben, quantitative Bestimmung der SiOH-, AlOH- und SiOHAl-Gruppen durch Vergleich mit einem externen Standard



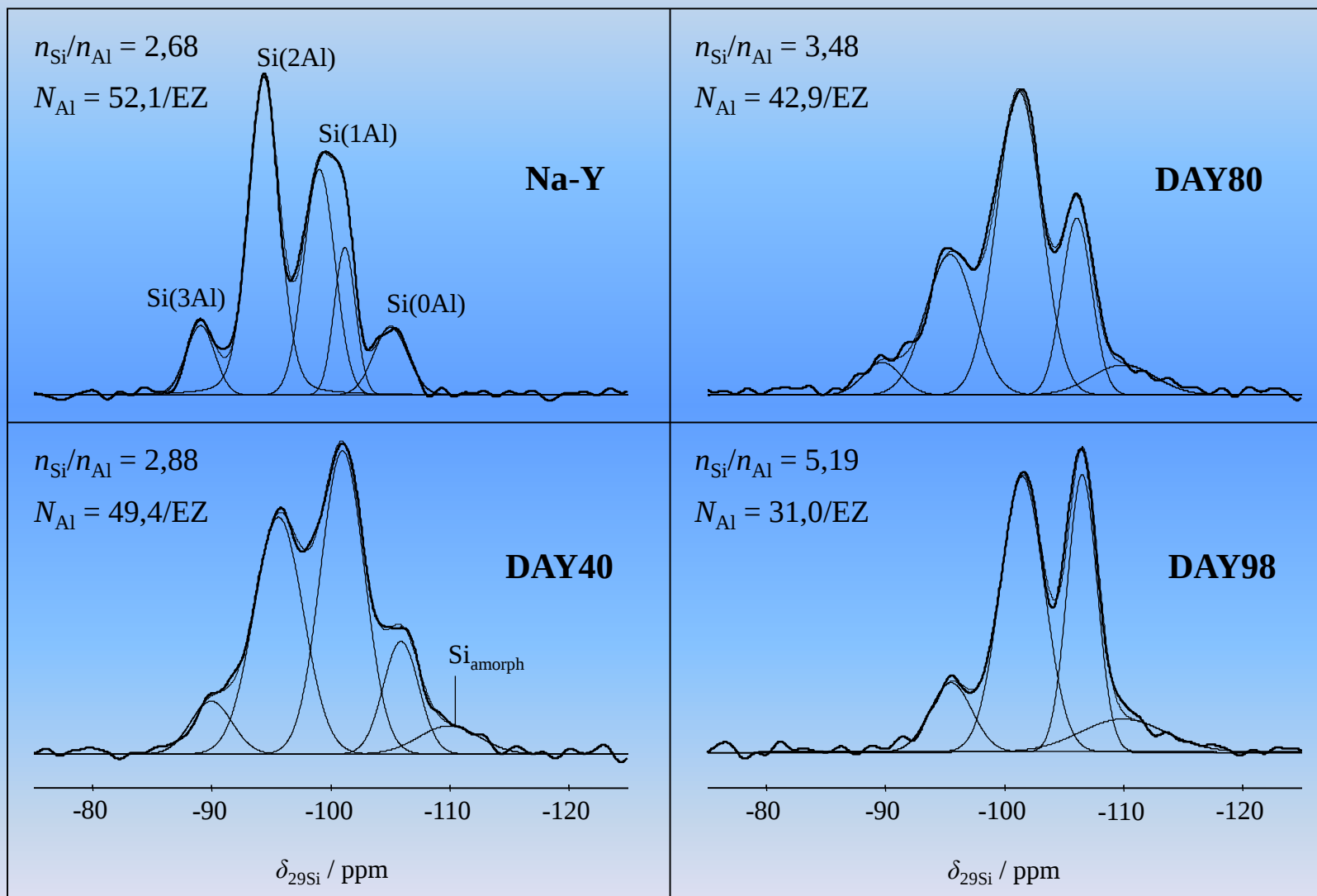
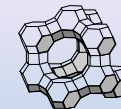
Röntgenpulverdiffraktometrie

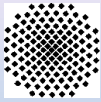


Substanz	$N_{\text{Al, ges.}} / \text{EZ}$
Na-Y	48,6
NH ₄ Na-Y	52,3
DAY40	42,0
DAY60	40,2
DAY70	39,6
DAY80	37,5
DAY90	31,6
DAY94	31,2
DAY98	29,6

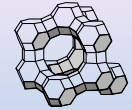


^{29}Si -MAS-NMR-Spektroskopie





Vergleich der XRD- und ^{29}Si -NMR-Daten

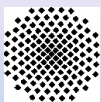


Substanz	XRD	^{29}Si -NMR
	$N_{\text{GAI}} / \text{EZ}$	$N_{\text{GAI}} / \text{EZ}$
$\text{NH}_4\text{,Na-Y}$	52,3	51,8
DAY40	42,0	49,4
DAY80	37,5	42,9
DAY90	31,6	33,9
DAY98	29,6	31,0
DAY40N	-	48,2
DAY80N	39,4	41,9
DAY90N	-	-
DAY98N	32,5	33,8

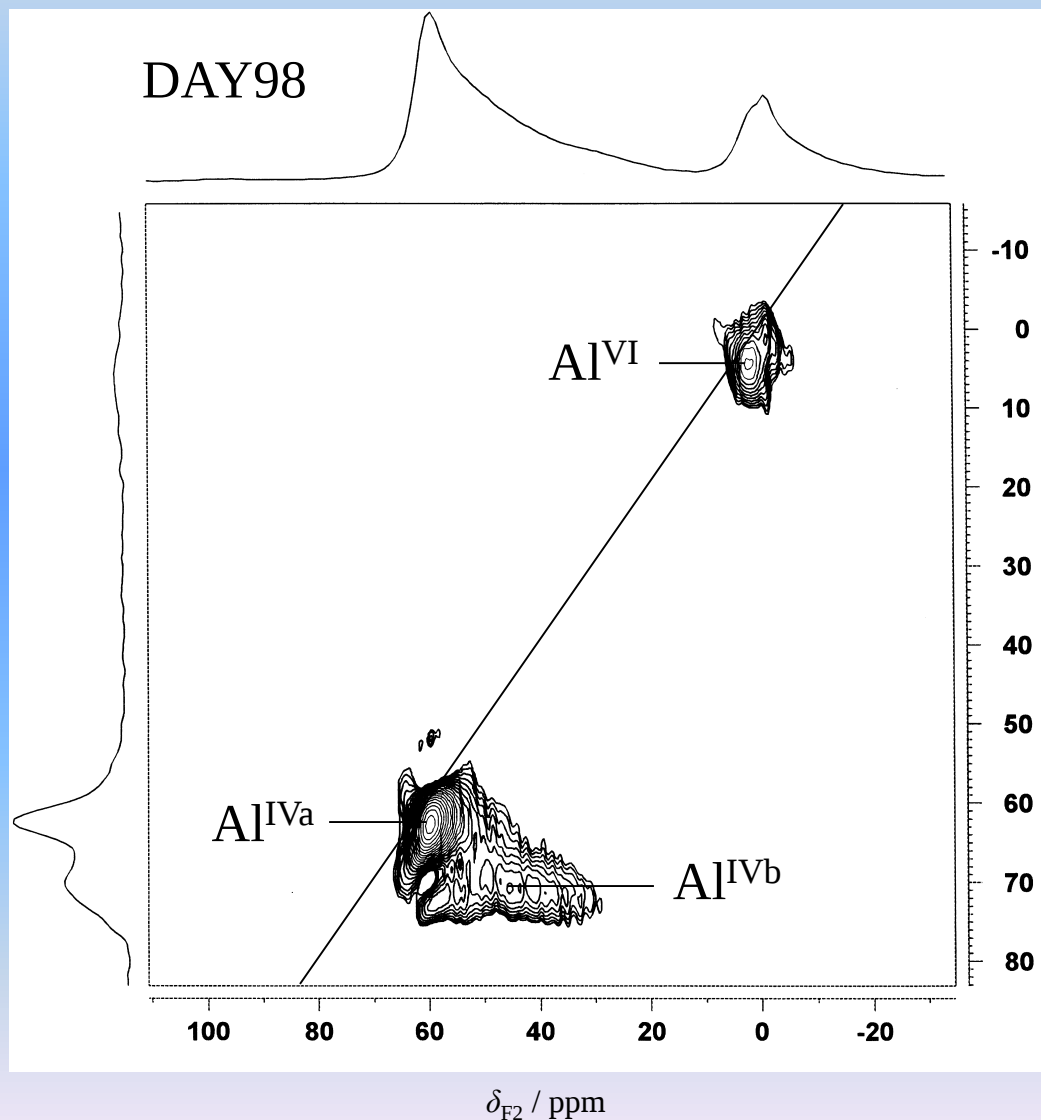
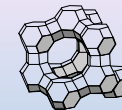
bei schwacher Dealuminiierung unerwartet starke Abnahme der mittels XRD bestimmten Anzahl der Gerüstaluminiumatome

Einfluss hochgeladener Extragerüstaluminiumkationen auf XRD-Daten

kein Einfluss der NH_3 -Beladung auf N_{GAI} -Werte



2D- ^{27}Al -3QMAS-NMR-Spektroskopie I



2 Signale von tetraedrisch koordiniertem Aluminium in der F1-Dimension aufgelöst

Signal Al^{IVa}:

$$\delta_{\text{iso}} = 61,6 \text{ ppm}$$

$$\nu_{\text{Q}} = 360 \text{ kHz}$$

Signal Al^{IVb}:

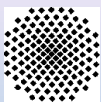
$$\delta_{\text{iso}} = 61,4 \text{ ppm}$$

$$\nu_{\text{Q}} = 1005 \text{ kHz}$$

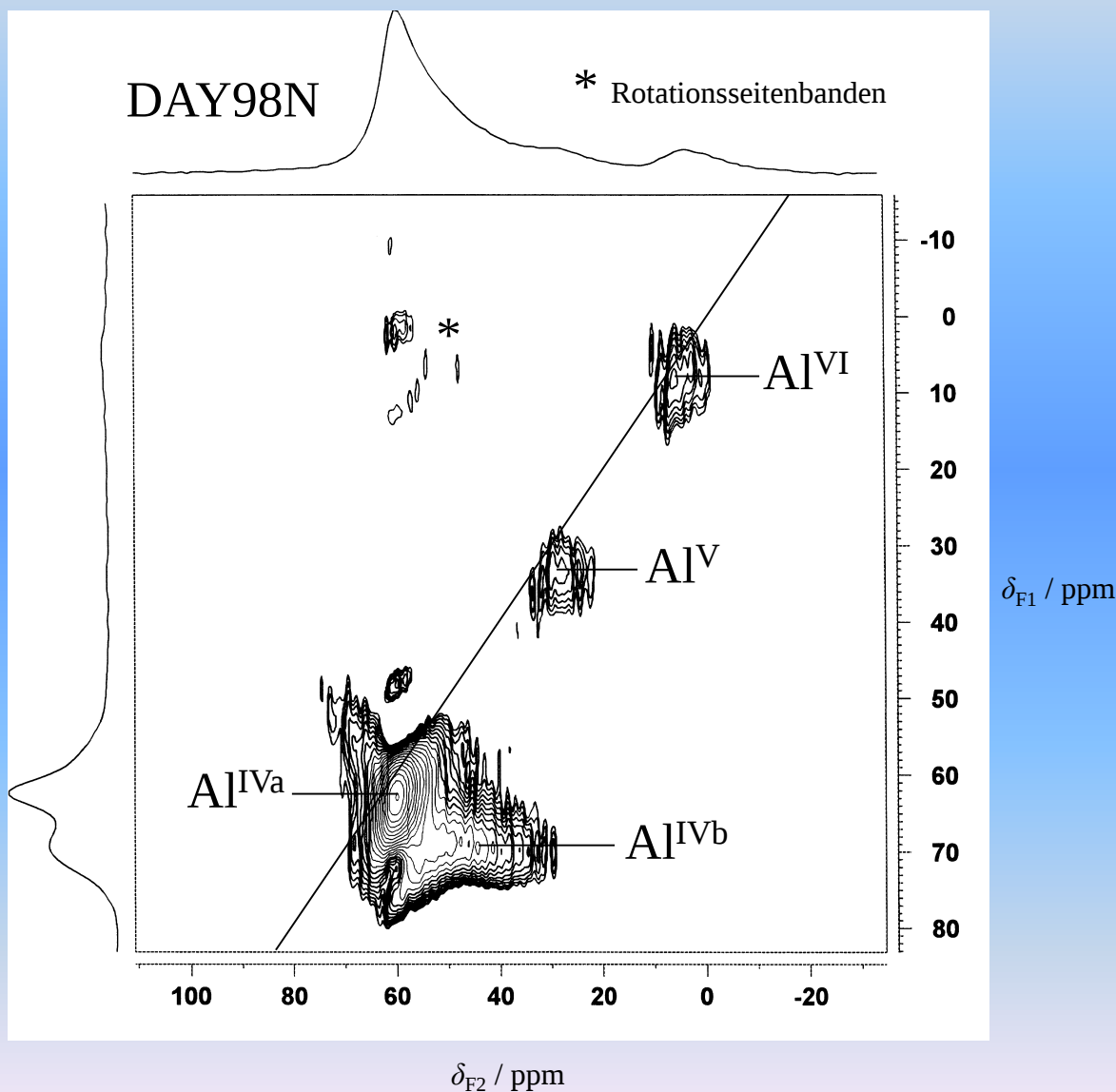
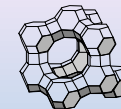
Signal Al^{VI}:

$$\delta_{\text{iso}} = 3,3 \text{ ppm}$$

$$\nu_{\text{Q}} = 315 \text{ kHz}$$



2D- ^{27}Al -3QMAS-NMR-Spektroskopie II



zusätzliches Signal von
fünffach koordinierten
Aluminiumspezies (Al^V)

Signal Al^{IVa}:

$$\delta_{\text{iso}} = 61,9 \text{ ppm}$$

$$\nu_Q = 330 \text{ kHz}$$

Signal Al^{IVb}:

$$\delta_{\text{iso}} = 60,1 \text{ ppm}$$

$$\nu_Q = 1005 \text{ kHz}$$

Signal Al^V:

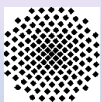
$$\delta_{\text{iso}} = 31,4 \text{ ppm}$$

$$\nu_Q = 450 \text{ kHz}$$

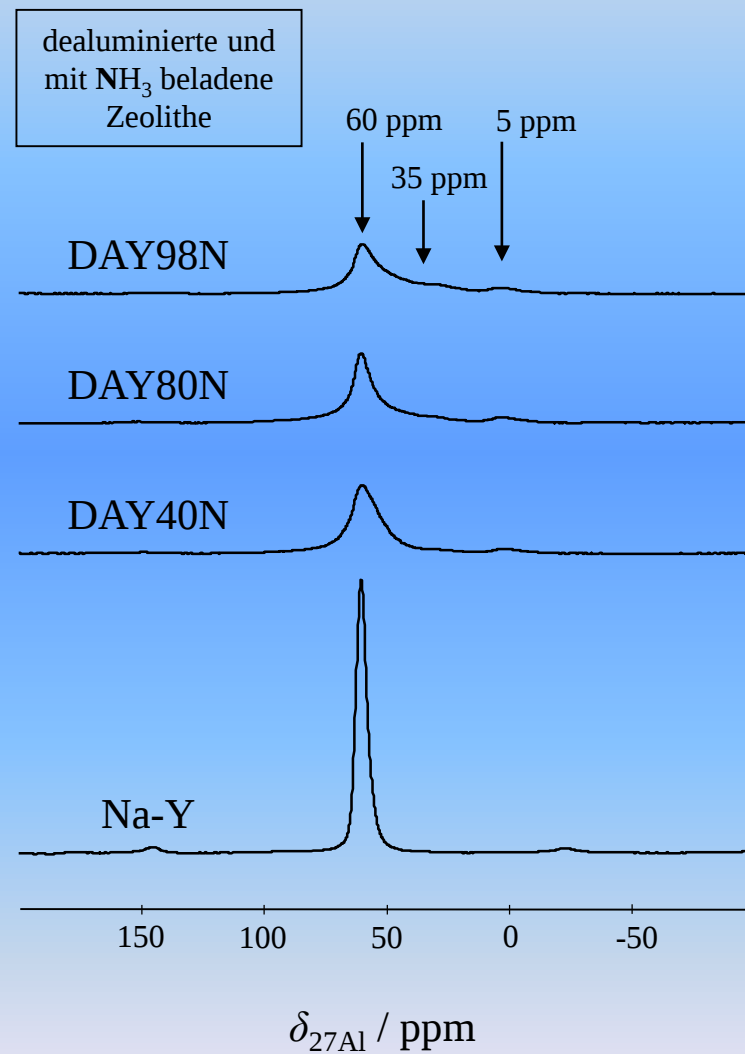
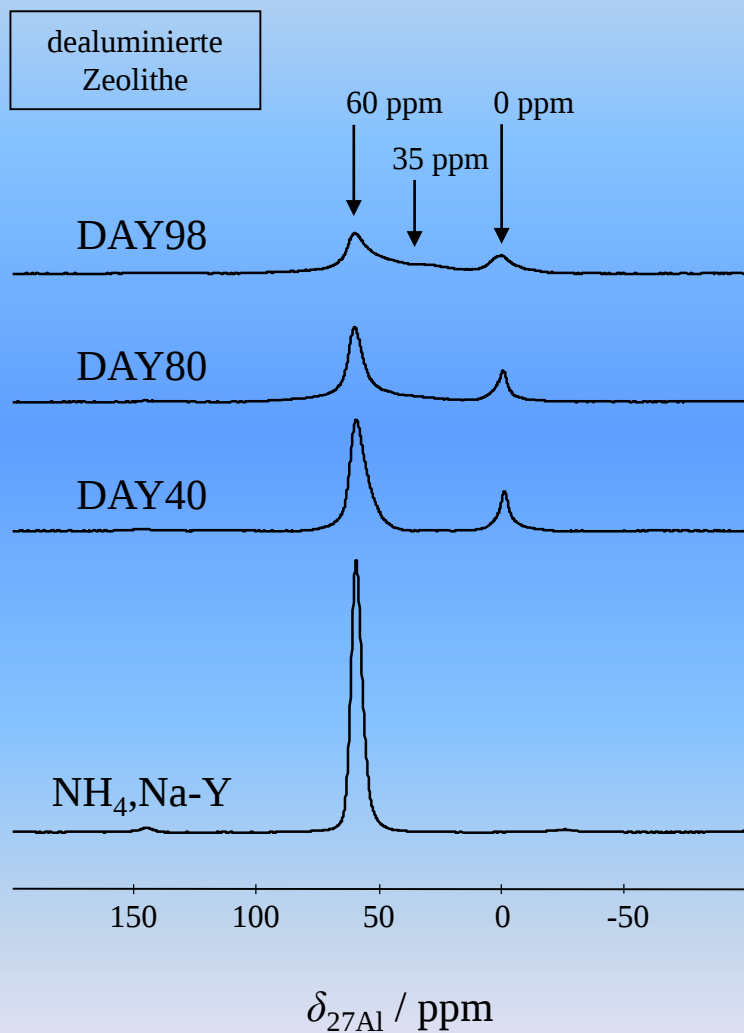
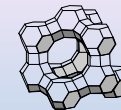
Signal Al^{VI}:

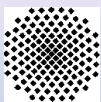
$$\delta_{\text{iso}} = 7,3 \text{ ppm}$$

$$\nu_Q = 285 \text{ kHz}$$

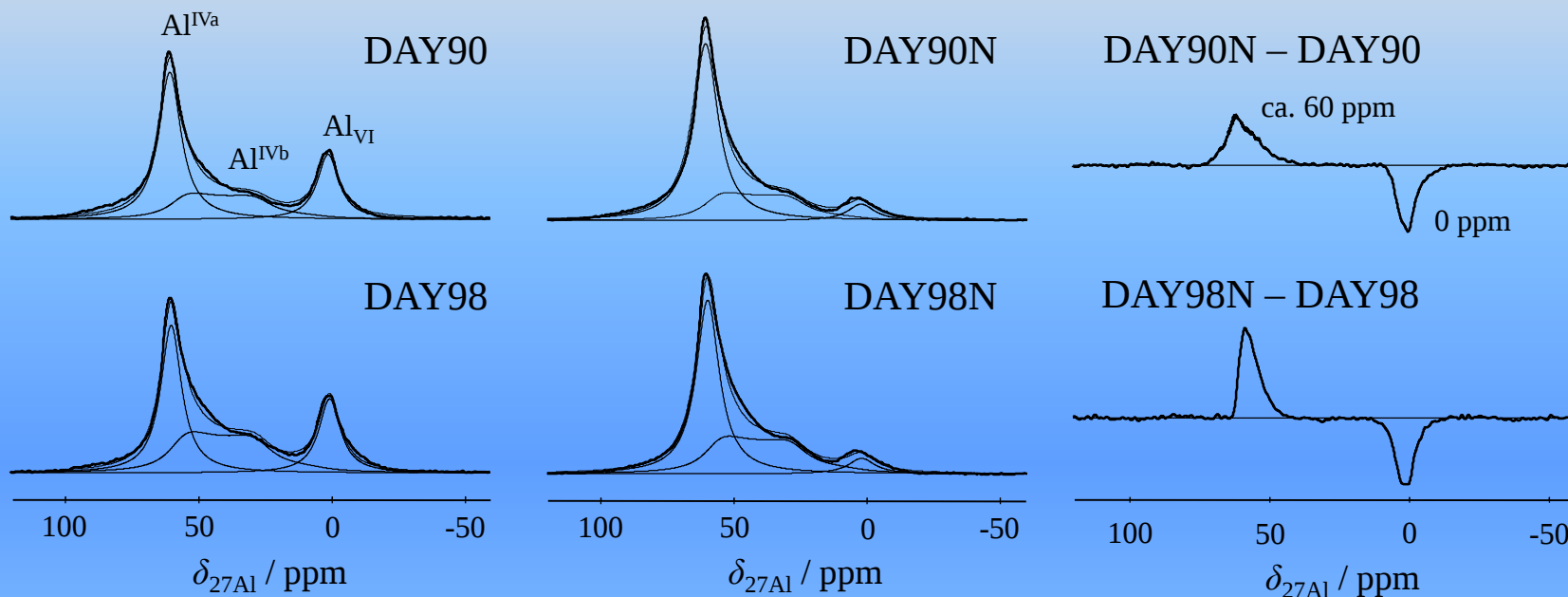
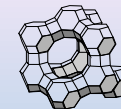


1D- ^{27}Al -MAS-NMR-Spektroskopie I



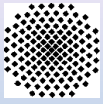


1D-²⁷Al-MAS-NMR-Spektroskopie II

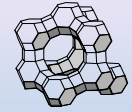


DAY98:

Al-Signal	Intensitätsanteil an Zentralbande	Korrektur -faktor	korrigierte Intensität	$N_{\text{Al}} / \text{EZ}$
Al_{IVa}	0,411	0,99	0,391	20,3
Al_{IVb}	0,377	0,87	0,408	21,2
Al_{VI}	0,212	1,00	0,201	10,5

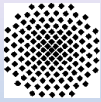


^{27}Al -MAS-NMR-Spektroskopie III

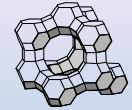


Substanz	$N_{\text{Al,IVa}}$ / EZ	$N_{\text{Al,IVb}}$ / EZ	$N_{\text{Al,VI}}$ / EZ
$\text{NH}_4\text{,Na-Y}$	52,0	-	-
DAY40	41,4	-	10,6
DAY80	32,2	10,2	9,6
DAY90	25,6	15,8	10,6
DAY98	20,3	21,2	10,5
DAY40N	47,6	2,2	2,2
DAY80N	42,7	13,3	2,8
DAY90N	36,1	20,1	3,2
DAY98N	32,0	24,7	2,9

- Berücksichtigung der mittels 2D- ^{27}Al -3QMAS-NMR-Spektroskopie bestimmten Quadrupolparameter bei Simulation der 1D- ^{27}Al -MAS-NMR-Spektren
- Abnahme der Al^{IVa} -Signalintensität und Zunahme der Intensität des Al^{IVb} -Signals für stärker dealuminierte Y-Zeolithe
- Reversibler Koordinationswechsel bei Beladung der Zeolithe mit Ammoniak: Umlagerung $\text{Al}^{\text{VI}} \rightarrow \text{Al}^{\text{IV}}$

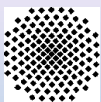


FTIR-Spektroskopie

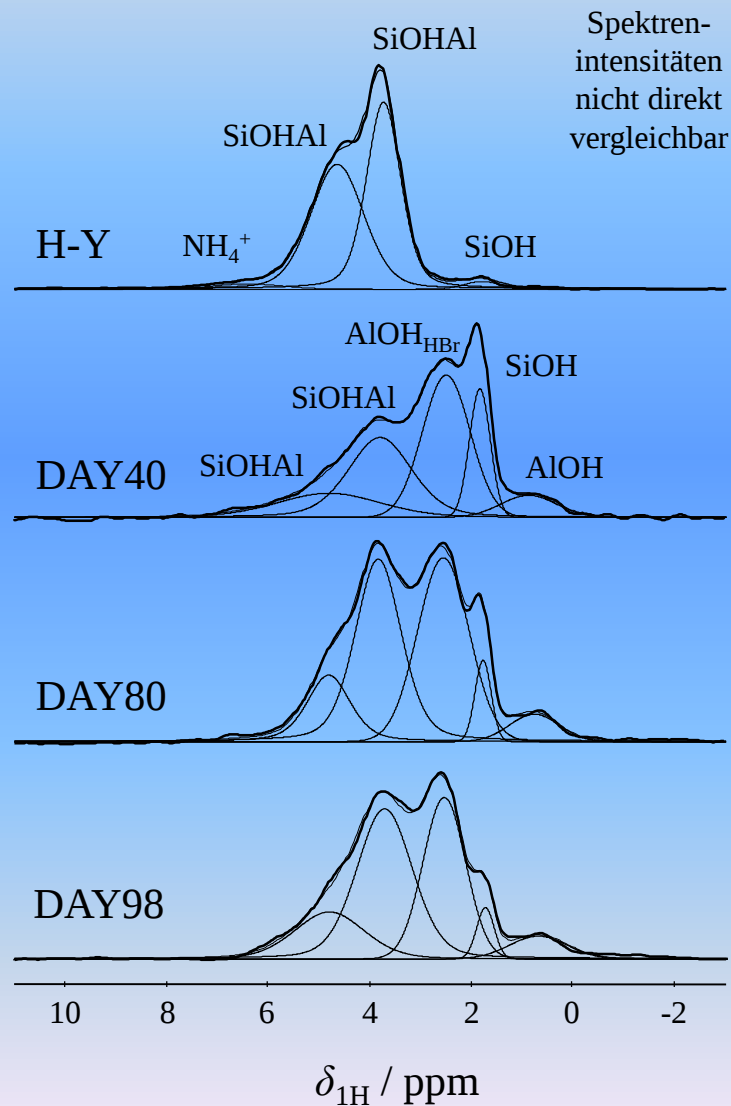
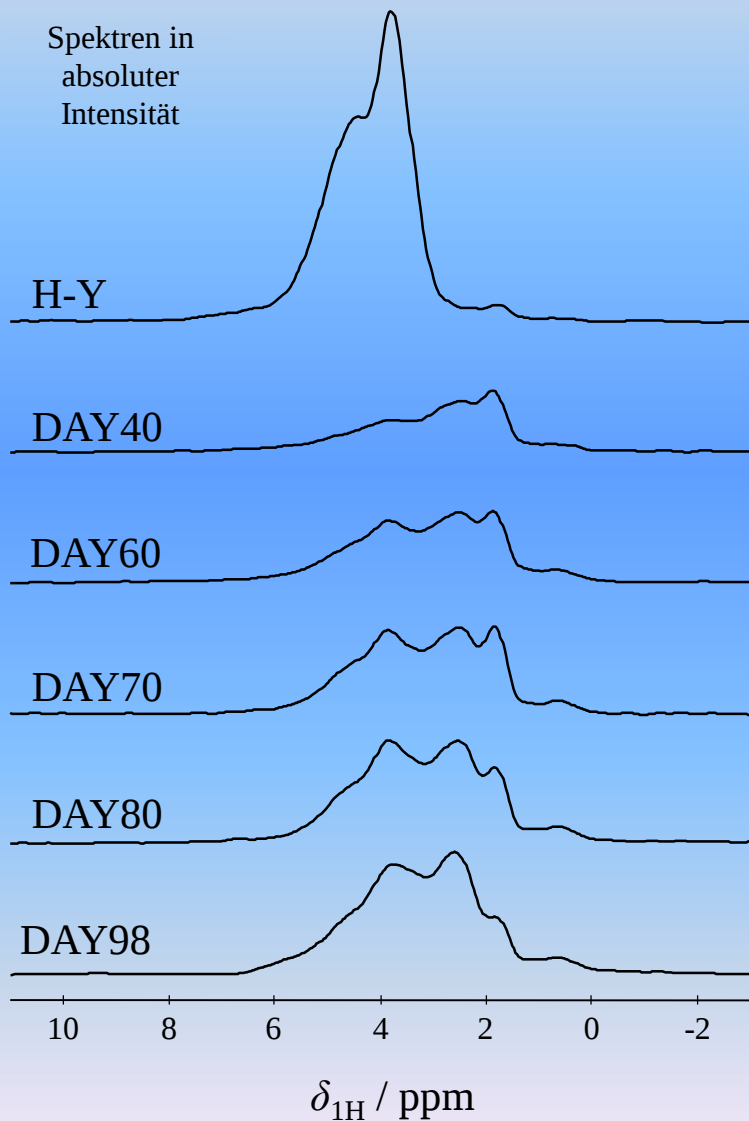
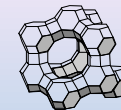


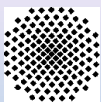
Substanz	$\dot{V}_{N_2}$ / $\text{cm}^3\text{min}^{-1}$	n_{BS} / EZ	n_{LS} / EZ	$\Delta n_{LS}/\Delta n_{BS}$
H-Y	-	28,4	1,6	-
DAY40	200	5,6	11,5	0,43
DAY60	200	11,1	11,4	0,57
DAY98	200	13,0	13,2	0,75
DAY40S	100	10,1	13,5	0,65
DAY98S	100	11,2	7,8	0,36

- Abnahme der Anzahl an Brønsted-Säurezentren bei gleichzeitiger Zunahme an Lewis-Säurezentren in den großen Hohlräumen
- Abschätzung des Kondensationsgrades der Extragerüstaluminiumspezies über das Verhältnis $\Delta n_{LS}/\Delta n_{BS}$
- starke Abhängigkeit des Kondensationsgrades der Extragerüstaluminiumspezies von den experimentellen Bedingungen ($\dot{V}_{N_2}$)

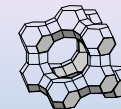


^1H -MAS-NMR-Spektroskopie I



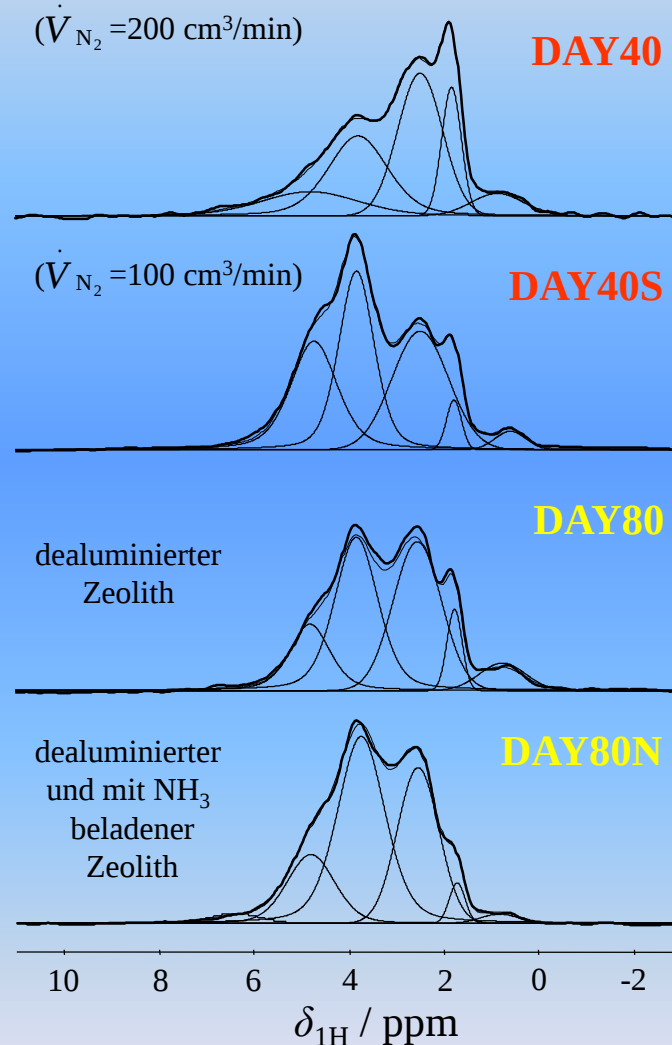


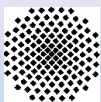
^1H -MAS-NMR-Spektroskopie II



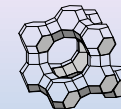
Substanz	N_{SiOHAl} / EZ	N_{AlOH} / EZ	N_{SiOH} / EZ
H-Y	45,8	-	0,9
DAY40	5,6	5,4	1,8
DAY80	14,4	12,1	1,5
DAY98	18,5	12,0	1,4
DAY80N	22,8	11,4	1,1
DAY40S	19,8	11,1	1,1
DAY98S	19,9	12,0	3,0

- starker Einfluss des Volumenstromes des Trärgases auf die Anzahl der Brücken-OH-Gruppen (SiOHAl)
- Zunahme der Anzahl der Brücken-OH-Gruppen bei vorheriger Beladung der dealuminierten Zeolithe mit Ammoniak



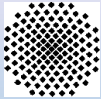


Ergebnisübersicht I

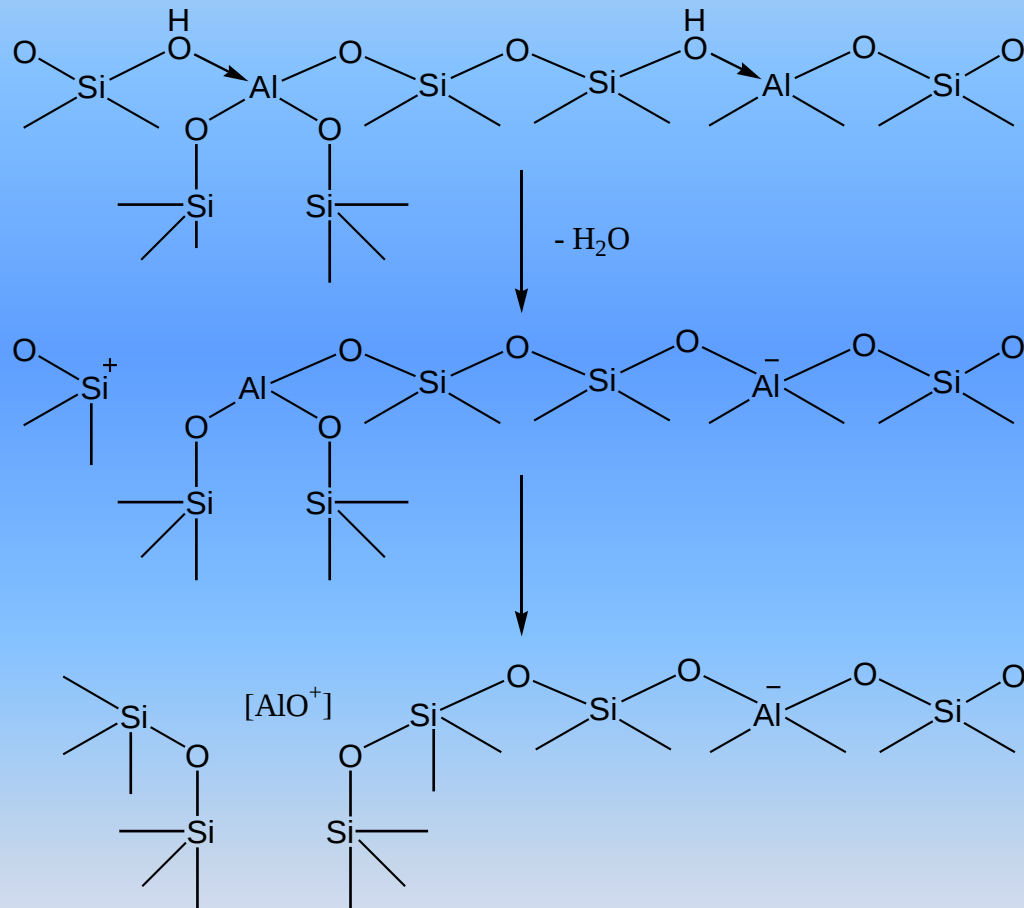
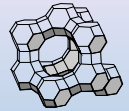


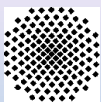
Substanz	²⁹ Si-NMR		¹ H-NMR	$(N_{\text{GAI}} - N_{\text{SiOHAl}} - N_{\text{Na}}) / N_{\text{EGAl}}$
	N_{GAI}	N_{EGAl}	N_{SiOHAl}	
DAY40	49,4	2,7	5,6	14,81
DAY60	47,0	5,1	9,5	6,61
DAY70	45,6	6,5	13,0	4,43
DAY80	42,9	9,2	14,4	2,68
DAY90	33,9	18,2	18,3	0,65
DAY94	31,7	20,4	19,3	0,42
DAY98	31,0	21,1	18,5	0,41

- Abschätzung der Ladungen der Extragerüstaluminiumkationen über den Term $(N_{\text{GAI}} - N_{\text{SiOHAl}} - N_{\text{Na}}) / N_{\text{EGAl}}$ mit $N_{\text{Na}} = 3,8 / \text{EZ}$
- Interpretation der teils **sehr hohen Werte** entsprechend dem Dehydroxylierungsmodell von Kühl

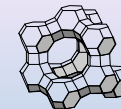


Dehydroxylierungsmodell nach Kühl



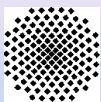


Ergebnisübersicht II

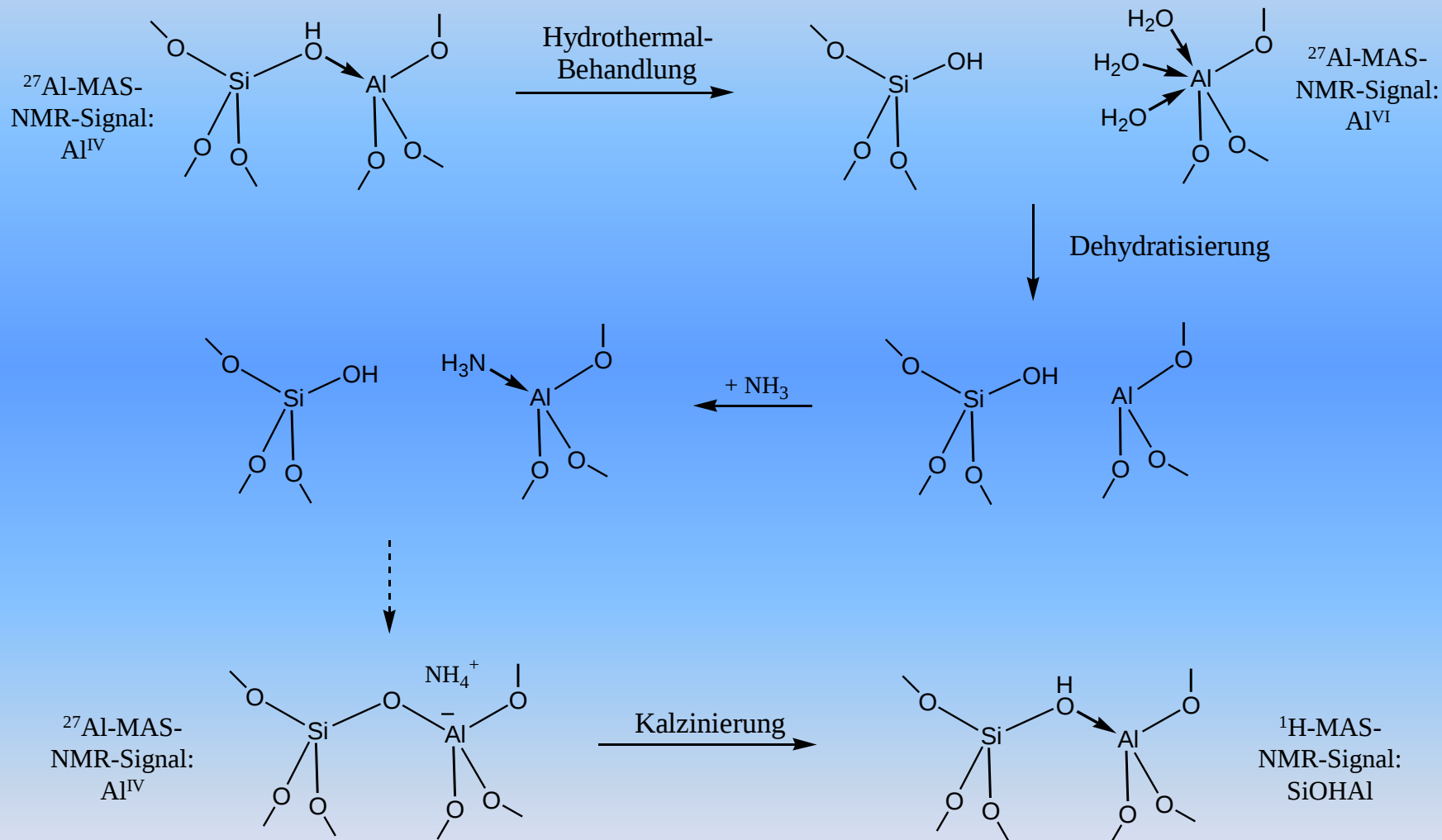
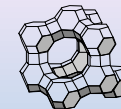


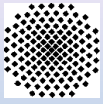
Substanz	XRD	²⁹ Si-NMR	²⁷ Al-NMR
	$N_{\text{GAl}} / \text{EZ}$	$N_{\text{GAl}} / \text{EZ}$	$N_{\text{GAl}} / \text{EZ}$
NH ₄ ,Na-Y	52,3	51,8	52,0
DAY40	42,0	49,4	41,4
DAY80	37,5	42,9	32,2
DAY90	31,6	33,9	25,6
DAY98	29,6	31,0	20,3
DAY40N	-	48,2	47,6
DAY80N	39,4	41,9	42,7
DAY90N	-	-	36,1
DAY98N	32,5	33,8	32,0

- Übereinstimmung der ²⁷Al- und ²⁹Si-MAS-NMR-Daten nach reversiblen Koordinationswechsels der nur partiell hydrolysierten Gerüstaluminiumatome
- Übereinstimmung der XRD- und NMR-Daten, wenn Einfluss hochgeladener Extragerüstaluminiumkationen ausgeschlossen werden kann

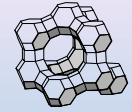


Phänomen des reversiblen Koordinationswechsels

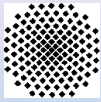




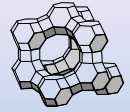
Vergleich der verschiedenen Methoden



- **AES/ICP** und **EDX**: Bestimmung des Gesamtaluminiumgehalts und der Aluminiumverteilung
- **XRD**: quantitative Bestimmung des Gerüstaluminiumgehalts aus der Gitterkonstante, signifikante Abweichungen bei hochgeladenen Extragerüstkationen
- **FTIR**: Aussagen über Zahl der zugänglichen Brønsted- und Lewis-Säurezentren sowie dem Kondensationsgrad des Extragerüstaluminiumspezies
- **^{29}Si -MAS-NMR-Spektroskopie**: quantitative Bestimmung von Gerüst- $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnissen aus den relativen Intensitäten der $\text{Si}(n\text{Al})$ -Signale
- **^{27}Al -MAS-NMR-Spektroskopie**: quantitative Bestimmung der verschiedenen Aluminiumspezies durch Spektrensimulation, Intensitätskorrektur für Zentralübergang und Berücksichtigung des Phänomens des reversiblen Koordinationswechsels
- **^1H -MAS-NMR-Spektroskopie**: quantitative Bestimmung der SiOH -, AlOH - und SiOHAl -Gruppen, Abschätzung der Ladungsbilanz der Zeolithgerüsts und der Extragerüstaluminiumkationen



Danksagung



- Stefan Altwasser, Diplomarbeit
- Mingcan Xu, Wei Wang, Präparation von Proben und NMR-Messungen
- Stefan Steuernagel, BRUKER BioSpin, MQMAS-NMR-Messungen
- Mitarbeiter des Instituts für Technische Chemie der Universität Stuttgart
- Max-Buchner-Forschungstiftung für finanzielle Unterstützung