



Doctoral Thesis

The 0-18-exchange method in zeolite chemistry synthesis, characterization and dealumination of high silica zeolites

Author(s):

Ballmoos, Roland <<von>>

Publication Date:

1981

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000215092> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. ETH No. 6765

**The ^{18}O -Exchange Method in Zeolite
Chemistry Synthesis, Characterization and
Dealumination of High Silica Zeolites**

DISSERTATION

submitted to the
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY
ZURICH
for the degree of Doctor of Natural Sciences

Presented by

ROLAND VON BALLMOOS
dipl. Chem. ETH
born 31 May 1952
citizen of Heimiswil BE

Accepted on the recommendation of
Prof. Dr. W. M. Meier
Prof. Dr. J. B. Uytterhoeven

Verlag Sauerländer, Aarau
1981

SUMMARY

The studies on the synthetic zeolites ZSM-5 and mordenite described in this thesis show that - even under relatively mild conditions - oxygen exchange in zeolites is much more extensive than anticipated. The exchange reactions studied are rate processes, no equilibria were investigated.

Kinetic studies of the oxygen exchange of NH_4 -ZSM-5 at 95°C in D_2^{18}O demonstrated that two exchange steps overlap. The faster reaction (primary exchange) involves OH groups from terminal silanols and Brønsted acid sites (from NH_4^+ -hydrolysis). The slower reaction (secondary exchange) comprises the exchange of bridging oxygens and must be associated with breaking T-O-T bonds. The rate of the primary exchange ($2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$) is approximately 40 times greater than that of the secondary exchange. Protons in acidic solutions and steam at elevated temperatures were found to increase the rate and extent of the exchange reactions.

When exposed to steam of D_2^{18}O at 600°C for 1 - 2 hours, Al-free ZSM-5 has been found to exchange 40% of the total oxygen atoms, whereas ZSM-5 with 4 Al/uc exchanged 70%. For comparison, less than .5 and 10% oxygen exchange has been recorded for the two ZSM-5 samples, respectively, after treatment with 1 N HCl at 95°C for 2 days.

Because the terminal silanol groups of gel particles exchange ^{18}O rapidly, very pure samples, free of gel, are necessary for tracing reactions. It has been demonstrated, on the basis of

extensive characterization using conventional methods and IR, TPD and TGA measurements, that NH_4 -ZSM-5 exchanges one ^{18}O per Al atom (one Brønsted OH-group per Al) in D_2^{18}O at 95°C after 2 d. Samples which exchanged considerably more than this amount of $^{18}\text{O}_{\text{ex}}$ could be shown to contain gel.

Since the H-forms of zeolites exchange more ^{18}O (about 4 ^{18}O per Al in 2 d at 95°C and $\text{pH} = 2$), tracing the dealumination reaction in acid has been partly obscured by high ^{18}O exchanges. Some of the hypothetical dealumination mechanisms described in the literature can still be excluded, however. Two mechanisms have been proposed: a) The vacancies created by dealumination may be filled again by Si^{4+} or Al^{3+} from solution. Because the Si/Al ratio in solution has always been greater than one, a net Al removal would result. b) The filling of the vacancies by migration of T-atoms in the framework. By this mechanism adjacent T-atoms fill up the vacancies via acid- or water-catalyzed T-O-T bond cleavage. Under steaming conditions this mechanism seems to be the only one probable. In solution both mechanisms could conceivably be concurrent.

In some of the ZSM-5 syntheses from dilute systems large crystals (twinned) have been obtained. Microprobe analyses of polished sections have shown strong zoning of the Al in ZSM-5 crystals. The rim Al concentration of the crystals (2.5 to 4 Al/uc) invariably exceeds that of the core by a factor of 5 to 10 or more. ZSM-5 is believed to nucleate in the solution which contains little Al (as most of the Al is concentrated in the gel). At a later stage the gel dissolves and Al atoms are incorporated progressively into the framework.

ZUSAMMENFASSUNG

Die vorliegenden Untersuchungen an den synthetischen Zeolithen ZSM-5 und Mordenit zeigen, dass diese Aluminosilikate - sogar unter relativ milden Bedingungen - bedeutend mehr Sauerstoff austauschen als angenommen wurde. Es wurden keine Gleichgewichtszustände betrachtet, da die Austauschreaktionen dynamische Prozesse sind.

Kinetische Studien des Sauerstoffaustausches von NH_4 -ZSM-5 in D_2^{18}O bei 95°C zeigten, dass zwei Austauschreaktionen überlappen. In der schnelleren Reaktion (primary exchange) werden OH-Gruppen terminaler Silanole oder von Brønsted Säurezentren (resultierend aus der NH_4 -Hydrolyse) ausgetauscht. Der langsamere Reaktionsschritt beinhaltet den Austausch von Brückensauerstoffen und muss mit dem Aufbrechen von T-O-T Bindungen in Zusammenhang gebracht werden. Wurde Al-freier ZSM-5 während 1 - 2 Stunden D_2^{18}O -Dampf bei 600°C ausgesetzt, so tauschten 40 % der gesamten Sauerstoffatome aus, bei ZSM-5 mit 4 Al pro Elementarzelle tauschten sogar 70 % aus. Nach 2 Tagen bei 95°C in 1 N HCl wurden von den beiden Proben weniger als 0.5 bzw. 10 % ausgetauscht.

Da die terminalen Silanolgruppen von Gelpartikeln ^{18}O schnell austauschen, werden sehr reine, gelfreie Proben für die Isotopen-Dotierungsversuche benötigt. Aufgrund ausgedehnter Charakterisierung mittels konventioneller Methoden, sowie IR, TGA und TPD Messungen, konnte gezeigt werden, dass NH_4 -ZSM-5 in

$D_2^{18}O$ bei $95^\circ C$ nach 2 Tagen ein ^{18}O pro Al Atom austauscht (eine Brønsted OH-Gruppe pro Al). Es stellte sich heraus, dass Produkte, die bedeutend mehr als diese Menge an ^{18}O austauschten, Gel enthielten.

Da die H-Formen der Zeolithe mehr ^{18}O austauschen (ca. 4 ^{18}O pro Al in 2 Tagen bei $95^\circ C$ und $pH = 2$), ist der Isotopenaustausch während der Dealuminisierungsreaktion teilweise von hohen ^{18}O -Austauschwerten überdeckt worden. Einige der in der Literatur beschriebenen, hypothetischen Dealuminisierungsmechanismen können aber dennoch ausgeschlossen werden. Zwei Mechanismen sind vorgeschlagen worden: a) Die durch die Dealuminisierung entstandenen Leerstellen können von Si^{4+} oder Al^{3+} aus der Lösung gefüllt werden. Da das Si/Al-Verhältnis in der Lösung immer grösser als eins war, ergibt sich eine Al Extraktion. b) Auffüllen der Leerstellen durch Wanderung von T-Atomen im Gerüst. In diesem Mechanismus füllen benachbarte T-Atome die Leerstellen auf, nachdem T-O-T Brücken durch Säure- oder Wasser-Katalyse aufgebrochen worden sind. Dieser Mechanismus scheint bei Dampfbehandlungen ausschliesslich zu wirken. In Lösung kann das Zusammenspiel beider Mechanismen in Betracht gezogen werden.

Bei einigen der ZSM-5 Synthesen in verdünnten Systemen sind grosse (verzwilligte) Kristalle erhalten worden. Mikrosondenuntersuchungen von Anschliffen der Kristalle haben eine starke Zonierung des Al gezeigt. Die Randkonzentration der Kristalle (2.5 - 4 Al/EZ) ist durchwegs um einen Faktor 5 bis 10 oder mehr grösser als die Konzentration im Kern. Es wird angenommen,

dass die Keimbildung der ZSM-5 Kristalle in der Lösung erfolgt. Die Lösung enthält nur wenig Aluminium, da der grösste Teil des Al in das Gel eingebaut ist. Zu einem späteren Zeitpunkt wird das Gel aufgelöst und das Aluminium freigesetzt. Diese Al Atome können in zunehmendem Masse in das Gerüst eingebaut werden.