

DISS. ETH Nr. 12645

# Zusammenhang zwischen der Entaluminierung von Zeolithen und defekten Stellen im Gitter

ABHANDLUNG

Zur Erlangung des Titels

DOKTOR DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN

der

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZÜRICH

Vorgelegt von

Marcia Francisca Müller

Dipl. Chem.-Ing. ETH

geboren am 22. Juli 1970

von Luzern (LU)

Angenommen auf Antrag von:

Prof. Dr. Roel Prins, Referent

Dr. Gillian Harvey Estermann, Korreferentin

Dr. Michael Hunger, Korreferent

1998

## Zusammenfassung

Spektroskopische Methoden (Festkörper-Kernresonanz-Spektroskopie und Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie) wurden in Kombination mit Elementaranalyse (AAS), Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD) und Stickstoffadsorption zur Charakterisierung der Entaluminierung von Zeolithen angewendet.

Das Gesamtverhältnis Si/Al der Zeolithproben lässt sich mittels AAS bestimmen. Es war bisher jedoch nicht möglich, zwischen Aluminium innerhalb und ausserhalb des Gerüsts zu unterscheiden. Nach einer Entaluminierung verbleibt unter Umständen ein Teil des Aluminiums als extrastrukturelles Aluminium in den Poren. Es fehlte eine Analysemethode, welche die direkte Quantifizierung der im Gitter des Zeolithen verbleibenden Aluminiumatome ermöglicht hätte.

Eine Bedingung, um  $^1\text{H}$  MAS NMR Spektren quantitativ auszuwerten, ist die eindeutige Zuordnung der einzelnen Signale. Den Brønsted-Protonen wurden zwei Signale zugeordnet, die durch das Auftreten bzw. das Fehlen einer Wechselwirkung mit dem Gerüstsauerstoff zustandekommen. Weiterhin konnten die Signale der terminalen freien Silanolgruppen und ein durch SiOH-Gruppen an Defektstellen verursachter breiter Peak unterschieden werden. Die Silanolgruppen kommen sich in den Defektbereichen so nahe, dass sie über Wasserstoffbrücken in Wechselwirkung treten. Diese systematische Analyse der  $^1\text{H}$  MAS NMR Spektren hat gezeigt, dass sich aus den beiden Signalen der Brønsted-Protonen einer dehydratisierten Probe die genaue Menge an Aluminium im Gerüst berechnen lässt. Jedem sauren Brønsted-Zentrum im Zeolithen kann man ein Aluminiumatom im Gerüst zuordnen. Um die so ermittelte Anzahl Aluminiumatome im Gitter bestätigen zu können, wurden zusätzlich die entsprechenden  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR Spektren untersucht. Aus dem Vergleich mit den unbehandelten Proben konnte geschlossen werden, dass im Spektrum das im Gerüst eingebaute Aluminium vollständig sichtbar war. Durch die zwei voneinander unabhängigen Methoden konnte so der Aluminiumanteil im Gitter bestimmt werden. Aus den  $^1\text{H}$  MAS NMR Spektren liess sich aufgrund der eindeutigen Zuordnung der Signale der terminalen SiOH-Gruppen zusätzlich die Grösse der Kristalle abschätzen.

Es wurde hauptsächlich das Verhalten der vier unterschiedlichen Zeolithtypen Beta, Ferrierit, Mordenit und ZSM-5 während der Entaluminierung untersucht. Die Entfernung des Aluminiums wurde jeweils

entweder durch thermische Behandlung, Säurebehandlung, Komplexbildung mit Oxalsäure oder mit einer Siliciumtetrachloridbehandlung in der Gasphase erreicht. Es konnte bestätigt werden, dass die Entaluminierbarkeit bei allen Behandlungen in der folgenden Reihenfolge zunimmt: Ferrierit < ZSM-5 < Mordenit < Beta. Zeolith Beta liess sich sehr leicht entaluminieren. Daraus kann man schliessen, dass die Menge an T-Atomen, die in einem 4-Ring gebunden sind, einen Einfluss auf die Entaluminierbarkeit einer bestimmten Zeolith-Probe hat. Gleichzeitig wurde aber beobachtet, dass Proben mit gleicher Struktur sich in Abhängigkeit von den Synthesebedingungen sehr unterschiedlich verhalten können.

Mit Hilfe der Festkörper-NMR-Untersuchungen wurde festgestellt, dass unabhängig vom Zeolithtyp mit der Entaluminierbarkeit der Anteil der Brønsted-Protonen, welche mit dem Gerüst wechselwirken, zunimmt. Es konnte auch beobachtet werden, dass die Aluminiumatome, deren Protonen eine Wechselwirkung eingehen, leichter aus dem Gerüst entfernt werden. Parallel dazu konnte aus der Quantifizierung der entsprechenden  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR Spektren der Anteil an Fehlstellen im Gitter über den Anteil an Silanolgruppen bestimmt werden. Unabhängig von der Struktur der Zeolithprobe liess sich der Anteil an defekten Stellen mit dem Anteil an Brønsted-Protonen, die mit dem Gitter in Wechselwirkung treten, korrelieren. In Abhängigkeit von den Synthesebedingungen können sich also in Proben mit gleicher Struktur mehr oder weniger defekte Stellen bilden und durch die Zunahme der Beweglichkeit kann es zu einer Wechselwirkung zwischen Sauerstoffatomen im Gitter und Brønsted-Protonen kommen.

Es ist somit möglich, anhand der Struktur, des Si/Al-Verhältnisses im Gitter, der Grösse der Kristallite und der Menge an Brønsted-Protonen, welche mit Sauerstoffatomen im Gerüst, bzw. an defekten Stellen in der Struktur wechselwirken die Entaluminierbarkeit einer Zeolith-Probe vorauszusagen.

## Summary

MAS NMR and FTIR investigations combined with elemental analysis (AAS), X-ray diffraction (XRD) and nitrogen adsorption of zeolites dealuminated by different methods were performed.

The bulk Si/Al ratio of the samples was determined by AAS, but it was not possible to distinguish between aluminium atoms in and out of the framework. In order to quantify the true Si/Al ratio of the framework before and after dealumination, the unambiguous assignment of the peaks in the  $^1\text{H}$  MAS NMR spectra was necessary. Two peaks at  $\delta_{\text{H}} = 3.8 - 4.2$  ppm and  $5.1 - 5.9$  ppm could be identified as Brønsted acid sites. The latter signal is due to interaction of the bridging hydroxyl groups with the zeolite framework. The spectra also allowed the assignment of peaks due to terminal SiOH groups and hydrogen-bonded silanols caused by the presence of internal defects in the framework. Starting from the integrated area of the two Brønsted protons peaks, the number of aluminium atoms in the framework could be calculated. The results obtained were confirmed by quantification of the tetrahedrally coordinated aluminium peaks in the  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR spectra. Additionally the surface area of the samples could be estimated from the number of terminal silanols calculated from the  $^1\text{H}$  MAS NMR spectra and the results agreed very well with those obtained from nitrogen adsorption (BET).

The dealumination behaviour of four different zeolite types was investigated: beta, ferrierite, mordenite and ZSM-5. The dealuminations were carried out by thermal treatment, acid leaching, complexation by oxalic acid and direct replacement of aluminium by silicon using gaseous silicon tetrachloride. The following order regarding the ease of dealumination could be confirmed: beta > mordenite > ZSM-5 > ferrierite. The aluminium atoms in the framework of zeolite beta are less stable than in the other three zeolite types. The number of T-sites in 4-rings influences the stability of a zeolite sample towards dealumination. At the same time considerable differences depending on the synthesis conditions between samples of the same zeolite type were observed.

The MAS NMR experiments showed that the number of Brønsted acid sites interacting with the framework increased with the ease of dealumination. The aluminium atoms which have a proton that interacts with the framework are more easily removed than those having a free Brønsted proton. Parallel to this, quantification of  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR spectra of

corresponding samples showed that, independently of the structure type, the number of defect sites in the samples correlated with the number of Brønsted protons interacting with the framework. Depending on the synthesis conditions the framework was interrupted to differing extents and as a result of these defect sites the framework becomes more flexible, thereby enabling an interaction between Brønsted protons and oxygen atoms in the structure.

It is possible, by consideration of factors such as the structure type, the Si/Al ratio in the framework, the size of the crystals and the amount of Brønsted acid sites interacting with the framework or the number of defect sites, to predict the behaviour of a zeolite sample towards dealumination.