



Studiengang Diplom-Chemie

Diplomarbeit

Charakterisierung der sauren und basischen  
Eigenschaften von Katalysatoren mit Hilfe der  
temperaturprogrammierten Desorption

vorgelegt von Claudia Rolf

betreuender Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. habil. Frank Rößner

zweiter Gutachter: apl. Prof. Dr. rer. nat. habil. Axel Brehm

Oldenburg, 16. August 2007

## DANKSAGUNG

Diese Diplomarbeit entstand in der Zeit von Februar bis August 2007 in der Arbeitsgruppe „Technische Chemie 2“ des Institutes für Reine und Angewandte Chemie (IRAC) an der Universität Oldenburg. Ich bedanke mich an dieser Stelle bei allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Allen voran danke ich Herrn Prof. Frank Rößner für die Überlassung des interessanten Themas und des Arbeitsplatzes. Durch Ihre herzliche Art haben Sie viel Raum für hilfreiche Diskussionen und Anregungen geschaffen.

Bei Dipl. Chem. Phillip Adryan bedanke ich mich für seine stetige Unterstützung. Besonders in der Anfangs- und Endphase mag Dir dies einiges an Zeit und Nerven gekostet haben.

Natürlich gilt mein Dank ebenso allen anderen Mitarbeitern der TC2 für das angenehm heitere Arbeitsklima.

Auch an Herrn Dr. Olaf Klepel richtet sich mein Dank für gute Ideen und Anregungen zum Thema.

Herrn Prof. Axel Brehm danke ich für die Bereitschaft, diese Diplomarbeit als Zweitgutachter zu bewerten.

Für jeden Fehler, den einer der lieben Korrekturleser/innen entdeckt hat, bin ich sehr dankbar. Eure Mühen weiß ich zu schätzen, insbesondere bei denjenigen von Euch, die wenig chemisches Hintergrundwissen besaßen.

Allen Freunden, die in dieser arbeitsintensiven Zeit zu kurz gekommen sind, aber dennoch unsagbar wichtig waren, danke ich für ihr Verständnis.

Meiner lieben Familie danke ich für alles, was Euch auszeichnet. Muddel, Dir danke ich für die Unterstützung, vor allem aber für Deine Liebe und Dein Vertrauen.

Meinem großartigen Freund Tobias danke ich für seine tägliche Fürsorge. Geduldig hast du mich geliebt, aufgemuntert, abgelenkt und motiviert.

---

**INHALTSVERZEICHNIS**

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG.....</b>	<b>1</b>
<b>1.1</b>	<b>Zielsetzung .....</b>	<b>2</b>
<b>2</b>	<b>LITERATURÜBERSICHT .....</b>	<b>4</b>
<b>2.1</b>	<b>Acidität und Basizität von Feststoffen .....</b>	<b>4</b>
2.1.1	Charakteristika ausgewählter acider und basischer Feststoffe.....	5
2.1.1.1	Zeolithe .....	5
2.1.1.2	Metalloxide .....	11
2.1.1.3	Hydrotalcite .....	12
<b>2.2</b>	<b>Methoden zur Charakterisierung der acido-basischen Eigenschaften von Feststoffen.....</b>	<b>15</b>
2.2.1	Verwendung von Sondenmolekülen .....	17
2.2.1.1	Kriterien zur Auswahl geeigneter Sondenmoleküle.....	18
2.2.1.2	Ammoniak als basisches Sondenmolekül .....	19
2.2.1.3	Pyrrrol in Wechselwirkung mit verschiedenen aktiven Zentren .....	21
2.2.2	IR-spektroskopische Analyse acider und basischer Zentren .....	23
2.2.3	Indikatormethoden .....	25
2.2.4	Testreaktionen.....	27
<b>2.3</b>	<b>Grundlegende Theorie zur temperaturprogrammierten Desorption (TPD).....</b>	<b>28</b>
2.3.1	Aufnahme von Desorptionsprofilen.....	29
2.3.1.1	Detektion.....	30
2.3.2	Einfluss experimenteller Parameter auf das Desorptionsprofil .....	31
2.3.2.1	Trägergasstrom und Katalysatoreinwaage .....	32
2.3.2.2	Korngröße der Katalysatorprobe.....	34
2.3.2.3	Anfangsbedeckung und Adsorptionstemperatur .....	35
2.3.2.4	Heizrate.....	36

<b>2.4</b>	<b>Entwicklungen der temperaturprogrammierten Desorption .....</b>	<b>37</b>
<b>2.5</b>	<b>Ammoniak-TPD zur Charakterisierung acider Zentren .....</b>	<b>40</b>
2.5.1	Interpretation des Ammoniak-Desorptionsprofils .....	40
2.5.1.1	Verbesserung der Selektivität .....	42
<b>2.6</b>	<b>Pyrrrol-TPD zur Charakterisierung basischer Zentren.....</b>	<b>44</b>
2.6.1	TPD mit Kohlendioxid.....	46
<b>3</b>	<b>EXPERIMENTELLER TEIL .....</b>	<b>49</b>
<b>3.1</b>	<b>Verwendete Katalysatoren und Chemikalien .....</b>	<b>49</b>
<b>3.2</b>	<b>Versuchsaufbau und Durchführung .....</b>	<b>51</b>
3.2.1	Aufbau der TPD-Anlage .....	51
3.2.2	Aufnahme der TPD-Profile.....	52
3.2.2.1	Parameter für die TPD mit Ammoniak als Sonde.....	54
3.2.2.2	Parameter für die TPD mit Pyrrrol als Sonde.....	54
3.2.2.3	Parameter für die TPD mit <i>N</i> -Methylpyrrrol als Sonde .....	55
<b>3.3</b>	<b>Reproduzierbarkeit .....</b>	<b>55</b>
<b>3.4</b>	<b>Kalibrierung.....</b>	<b>56</b>
3.4.1	Kalibrierung mit Ammoniak.....	56
3.4.2	Kalibrierung mit Pyrrrol.....	57
<b>4</b>	<b>ERGEBNISSE UND DISKUSSION .....</b>	<b>59</b>
<b>4.1</b>	<b>Charakterisierung saurer Katalysatoren .....</b>	<b>59</b>
4.1.1	Analyse von H-ZSM-5 (45) als Referenzmaterial .....	59
4.1.1.1	Erste Variante der Ammoniak-TPD: Separation des Hochtemperaturpeaks.....	60
4.1.1.2	Quantitative Auswertung der TPD-Profile von Ammoniak auf H-ZSM-5 (45) .....	61
4.1.1.3	Zweite Variante der Ammoniak-TPD: Aufnahme des kompletten TPD-Profils .....	67
4.1.2	Optimierung des Konditionierungsschrittes .....	70

4.1.3	Analyse von H-ZSM-5 (18).....	71
4.1.4	Analyse von H-ZSM-5 (80).....	75
4.1.5	Analyse eines ZSM-5 in Ammoniumform .....	75
4.1.6	Resümee zur Quantifizierung Brønsted-saurer Zentren auf H-ZMS-5-Zeolithen .....	78
<b>4.2</b>	<b>Charakterisierung basischer Katalysatoren .....</b>	<b>79</b>
4.2.1	TPD-Profile der LSX-Zeolithe aus der Alkali-Gruppe.....	79
4.2.1.1	Pyrrrol-TPD-Profile auf LSX-Zeolithen der Alkali-Gruppe .....	79
4.2.1.2	<i>N</i> -Methylpyrrrol-TPD-Profile auf LSX-Zeolithen der Alkali-Gruppe .....	84
4.2.1.3	Ammoniak-TPD-Profile auf LSX-Zeolithen der Alkali-Gruppe .....	86
4.2.2	Vergleich der TPD-Profile auf LSX-Zeolithen der Alkal-Reihe .....	88
4.2.3	Pyrrrol-TPD-Profile auf kalzinierten Hydrotalciten .....	90
<b>5</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....</b>	<b>98</b>
<b>6</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS .....</b>	<b>100</b>
<b>7</b>	<b>ANHANG.....</b>	<b>104</b>
<b>A</b>	<b>Anhang zum experimentellen Teil.....</b>	<b>104</b>
A 1	Bestimmung des Wassergehaltes der Katalysatoren .....	104
A 2	TPD-Anlage .....	105
A 2.1	Umrechnungsfaktoren für die Durchflussregler.....	105
A 2.2	Pyrrrol-Stoffmengenstrom nach dem Sättiger.....	106
A 3	Kalibrierungen .....	109
A 4	Messdaten in digitaler Form .....	110
<b>B</b>	<b>Anhang zum Ergebnisteil.....</b>	<b>111</b>
B 1	Berechnung des Si/Al-Verhältnisses aus TPD-Profilen .....	111
B 1.1	Berechnung des prozentualen Anteils an Gitteraluminium.....	112
<b>C</b>	<b>Abkürzungsverzeichnis .....</b>	<b>113</b>

# 1 EINLEITUNG

In der chemischen Industrie spielen heterogen katalysierte Produktionsprozesse eine wichtige Rolle. Gegenüber der homogenen Prozessführung besitzt die heterogene Variante sowohl aus ökologischer als auch aus ökonomischer Sicht wichtige Vorteile: zum einen können Festkörperkatalysatoren ohne aufwendige Trennverfahren aus dem Reaktionsgemisch abgetrennt und wiederholt verwendet werden. Zum anderen sind sie, im Gegensatz zu vielen ihrer flüssigen Verwandten, nicht korrosiv und können bezüglich ihrer Aktivität und Selektivität an die jeweiligen prozesstechnischen Anforderungen angepasst werden [1].

Zu den wichtigsten Klassen heterogen katalysierter Prozesse zählen säure- und basenkatalysierte Umsetzungen [2]. Saure Feststoffkatalysatoren, allen voran saure Zeolithe, werden vor allem in Erdölveredelungsverfahren eingesetzt. 1999 resümierten TANABE *et al.* [1] über 100 industrielle Prozesse, in denen verschiedene Säure-Base-Katalysatoren eingesetzt werden. Rund 80 % davon zählen zu den säurekatalysierten, lediglich knapp 10 % zu basenkatalysierten Umsetzungen. Bei den restlichen 10 % sind acido-basische Eigenschaften am Katalysezyklus beteiligt. Infolgedessen sind bisher die sauren Oberflächeneigenschaften von Katalysatoren generell besser definiert worden als die basischen. Gleiches gilt für die Beschreibung der Oberflächenstruktur und der Adsorptionszentren von Zeolithen verglichen mit denen anderer katalytisch aktiver Feststoffe, wie beispielsweise den Oxiden [2]. Insbesondere für die Beschreibung basischer Zentren ist daher die Verbesserung der bestehenden sowie die Entwicklung neuer Charakterisierungsmethoden erstrebenswert [3].

Seit ihren Anfängen in den 1960er Jahren hat sich die temperaturprogrammierte Desorption (TPD) zu einer bewährten und weitverbreiteten Charakterisierungsmethode für Festkörperkatalysatoren entwickelt [4]. Sie gehört zu den indirekten, thermoanalytischen Techniken, die sich Gas-Feststoff-Wechselwirkungen zur Ermittlung der Oberflächenaktivität des Katalysators zunutze machen [4]. Unter definierten Bedingungen adsorbiert ein Adsorptiv, das sogenannte „Sondenmolekül“ zunächst auf dem aktivierten Katalysator. Anschließend wird die temperaturinduzierte, instationäre Desorption dieser Sonde verfolgt. Verglichen mit anderen Methoden besteht der große Vorteil der TPD

darin, dass der Katalysator unter Bedingungen erforscht werden kann, die denen des realen katalytischen Prozesses gleichen. Zudem ist die Durchführung eines TPD-Experimentes gegenüber vielen anderen Methoden kostengünstig, kurzweilig und mit geringem apparativen Aufwand verbunden [4, 5].

Zurzeit ist Ammoniak das populärste Sondenmolekül für die Charakterisierung saurer Oberflächeneigenschaften mit Hilfe der TPD. Der Grund hierfür liegt einerseits in seinen basischen Eigenschaften und andererseits in der geringen Größe des Ammoniakmoleküls, welches in enge Katalysatorporen eindringen kann [6]. Demgegenüber konnte für die Charakterisierung basischer Oberflächeneigenschaften bisher kein zuverlässiges Sondenmolekül gefunden werden. Derzeit wird Kohlendioxid am häufigsten verwendet. Diese Methode ist jedoch kritisch einzuschätzen, da Kohlendioxid aufgrund seines stark sauren Charakters starke, unspezifische und teils irreversible Oberflächenreaktionen eingeht. Während die Gesamtzahl basischer Zentren via Kohlendioxid-TPD in vielen Fällen zugänglich ist, verhindert die geringe Selektivität der Kohlendioxid-adsorption die Unterscheidung von ungleich starken basischen Zentren [7, 8].

## **1.1 ZIELSETZUNG**

Vor dem diskutierten Hintergrund besteht das Ziel der vorliegenden Diplomarbeit in der Entwicklung einer TPD-Methode zur Charakterisierung basischer Oberflächenzentren von Katalysatoren. Als Sondenmolekül soll Pyrrol eingesetzt werden. Dieses eignet prinzipiell sich aufgrund seiner schwachen Acidität und der damit einhergehenden reversiblen Adsorption an basische Zentren zu deren Analyse. Darüber hinaus sollten Zentren mit unterschiedlicher Basenstärke mit Hilfe der Pyrroladsorption im TPD-Experiment unterschieden werden können [8]. Seit etwa 1980 bestand in der Literatur ein Interesse an der Verwendung von Pyrrol für die IR-spektroskopische Analyse der Stärke basischer Zentren nicht nur von Zeolithen sondern auch von verschiedenen Oxiden [8, 9, 10, 11]. Obwohl es sich in beiden Fällen als Sonde bewährte, wurde Pyrrol erst kürzlich auch für TPD-Experimente auf Faujasiten verwendet [12, 13]. TPD-Untersuchungen mit Pyrrol auf basischen Oxiden sind in der Literatur bislang nicht beschrieben worden.

Im Rahmen dieser Arbeit werden die TPD-Profile von Pyrrol auf basischen LSX-Zeolithen aufgezeichnet und unterstützend mit denen der *N*-Methylpyrrol-TPD-Profile verglichen. Erstmals wird die Pyrrol-TPD für die Untersuchung von Mischoxiden aus Magnesium- und Aluminiumoxid angewendet, welche durch die vorangestellte thermische Behandlung von Hydrotalciten erhalten werden.

Zuvor wird sich der praktische Teil dieser Arbeit jedoch mit der Weiterentwicklung einer in der Arbeitsgruppe bereits bestehenden Methode der Ammoniak-TPD beschäftigen. Hier liegt der Schwerpunkt auf der Quantifizierung Brønsted-saurer Zentren zeolithischen Materials. Bestehende Parameter für die Ammoniak-TPD sollen anhand der quantitativen Auswertung der TPD-Profile von H-ZSM-5-Zeolithen mit unterschiedlichem Aluminiumgehalt optimiert werden.

Im folgenden Kapitel wird zunächst der Stand des Wissens zusammengefasst. Als erstes werden Eigenschaften und Struktur saurer und basischer Feststoffe vorgestellt. Es folgt die Aufzählung der wichtigsten Charakterisierungsmöglichkeiten für die sauren/basischen Eigenschaften dieser Verbindungen, bevor auf die Grundlagen der TPD eingegangen wird. Der experimentelle Teil fasst die Informationen bezüglich Aufbau und Durchführung der im Rahmen dieser Arbeit aufgenommenen TPD-Profile zusammen, während sich das vierte Kapitel mit deren Auswertung und Diskussion befassen wird. Zunächst werden die Ergebnisse der Charakterisierung saurer Katalysatoren präsentiert. Im Anschluss werden TPD-Profile auf basischen Katalysatoren gezeigt und diskutiert. Im letzten Kapitel dieser Diplomarbeit werden die gewonnenen Ergebnisse zusammengefasst und darauf aufbauend wird ein kurzer Ausblick auf weitere interessante Forschungsmöglichkeiten gegeben.



## 2 LITERATURÜBERSICHT

Dieses Kapitel gibt einen Überblick über die bisher in der Literatur veröffentlichte Forschung zum Thema der vorliegenden Diplomarbeit. Zunächst werden einige acide und basische Feststoffe auf struktureller Ebene vorgestellt. Im Anschluss daran werden verschiedene Methoden zur Charakterisierung der Säure/Base-Oberflächeneigenschaften von Feststoffen erläutert. In diesem Zusammenhang wird die Verwendung von Sondenmolekülen beschrieben und auf die Anforderungen an solche Moleküle eingegangen. Ein Schwerpunkt wird danach auf Infrarot-spektroskopische Untersuchungen gelegt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen bilden die Basis für die Interpretation der Profile, die durch temperaturprogrammierte Desorption (TPD) von Ammoniak und Pyrrol als Sondenmoleküle im praktischen Teil dieser Arbeit aufgezeichnet wurden. Bevor dieses Kapitel mit der Beschreibung solcher TPD-Profilen in der Literatur schließt, wird die Methode der temperaturprogrammierten Desorption in ihren Grundzügen vorgestellt.

### 2.1 ACIDITÄT UND BASIZITÄT VON FESTSTOFFEN

Mit den Begriffen „Säure“ und „Base“ werden überwiegend zuerst die wässrigen Lösungen von sauren und basischen Verbindungen assoziiert. Es gibt aber auch eine Reihe von Feststoffen, die acido-basische Eigenschaften besitzen. In genereller Formulierung sind dies binäre oder ternäre Oxide, amorph oder kristallin, die Hydroxygruppen (Brønsted-saure bzw. -basische Zentren) und/oder koordinativ ungesättigte Kationen (Lewis-saure Zentren) bzw. Anionen (Lewis-basische Zentren) besitzen. Dazu gehören zahlreiche Zeolithe und Tonmineralien sowie Metalloxide und einige Salze. Acidität und Basizität stellen bei Feststoffen eine Eigenschaft der Oberfläche dar. Struktur sowie Bindungscharakter und Zusammensetzung des Materials entscheiden, ob in der Summe entweder die sauren oder die basischen Eigenschaften dominieren [2].

Die Charakterisierung der Oberflächeneigenschaften acido-basischer Feststoffe richtet sich nach drei Aspekten. Zum einen kann zwischen Brønsted- und

Lewis-Acidität (-Basizität) unterschieden werden. Damit verbunden ist die Fähigkeit der aktiven Zentren während einer Reaktion entweder an Protonenübergängen oder an Elektronenpaarübergängen beteiligt zu sein. Es können auch beide Arten saurer (basischer) Zentren auf einer Feststoffoberfläche nebeneinander vorliegen. Für die Einordnung der Stärke von sauren (basischen) Zentren gibt es trotz vieler Bemühungen noch keine einheitliche Skala, wie sie für ihre löslichen Verwandten besteht. Daher wird zum anderen nach Methoden geforscht, die Säure- bzw. Basenstärke von Feststoffen einzuordnen. Neben Art und Stärke der aktiven Zentren ist ihre Verteilung und Dichte auf der Oberfläche Gegenstand der Forschung.

## 2.1.1 CHARAKTERISTIKA AUSGEWÄHLTER ACIDER UND BASISCHER FESTSTOFFE

### 2.1.1.1 ZEOLITHE

Zeolithe sind regelmäßig aufgebaute, natürliche oder künstliche Alumosilikate mit der allgemeinen Summenformel  $M_{x/n}^{n+}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y] \cdot zH_2O$  [14]. Jedes Silizium- und Aluminiumatom im Gitter ist ein sogenanntes T-Atom, welches von vier Sauerstoffatomen tetraedrisch umgeben ist. Die poröse Gitterstruktur wird dadurch bestimmt, auf welche Weise diese  $(SiO_{4/2})^-$ - und  $(AlO_{4/2})^-$ -Tetraeder über die Sauerstoffatome kantenverknüpft sind. Die negative Ladung am Aluminiumatom wird von Kationen ausgeglichen. In natürlichen Zeolithen sind dies meist Erdalkalimetallkationen. Bei synthetischen Zeolithen werden häufig Alkalimetallkationen, Ammoniumionen sowie Protonen eingesetzt. In Abhängigkeit der Porenöffnungen des Zeolithen, die aus acht, zehn oder zwölf Tetraedern gespannt sein können, wird er als engporig, mittelporig oder weitporig bezeichnet. Auch der Aluminiumgehalt variiert in den verschiedenen Zeolithtypen. Eine von LÖWENSTEIN [15] empirisch aufgestellte Regel besagt, dass die Menge an Aluminium auf T-Positionen im Zeolithgerüst nur kleiner oder höchstens gleich der Menge an Silizium auf T-Positionen sein kann. Als Maß für den Aluminiumgehalt synthetischer Zeolithe dient der Modul, das Molverhältnis der beiden Oxide.

$$\text{Gl. (2-1)} \quad \text{Modul} = \frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$$

Aluminium nimmt nicht ausschließlich T-Positionen im Gitter ein, als sogenanntes Gitteraluminium ( $\text{Al}_F$ , framework). Daneben kann es als Extragitteraluminium außerhalb des Zeolithgitters oktaedrisch koordiniert vorliegen ( $\text{Al}_{EF}$ , extra framework). Der Anteil an Gitteraluminiumatomen wird durch das Verhältnis von Aluminium auf T-Position zur Gesamtzahl an T-Atomen wiedergegeben.

$$\text{Gl. (2-2)} \quad \text{Al}_F = \frac{\text{Al}}{\text{Al} + \text{Si}} \quad \Leftrightarrow \frac{\text{Si}}{\text{Al}} = \frac{1}{\text{Al}_F} - 1$$

Dieses Si/Al-Verhältnis kann nach Gl. (2-2) unter Kenntnis des Gehaltes an Gitteraluminium berechnet werden. Einige wichtige Zeolith-Typen sowie ihr typischer Aluminiumgehalt sind in Tab. 2-1 aufgelistet.

**Tab. 2-1** Zusammensetzung einiger Zeolithtypen [16].

Zeolith	Strukturtyp	Porenweite	Elementarzelle	Modul [17]
A	LTA <sup>1)</sup>	8-Ring	$\text{Na}_{12}[\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}] \cdot 27 \text{H}_2\text{O}$	2,0 - 2,5
ZSM-5	MFI	10-Ring	$\text{Na}_n[\text{Al}_n\text{Si}_{96-n}\text{O}_{192}] \cdot \sim 27 \text{H}_2\text{O}$	20 - $\infty$ [18]
X	FAU <sup>2)</sup>	12-Ring	$\text{Na}_{58}[\text{Al}_{58}\text{Si}_{134}\text{O}_{384}] \cdot 240 \text{H}_2\text{O}$	2,0 - 3,0
Y	FAU	12-Ring	$\text{Na}_{58}[\text{Al}_{58}\text{Si}_{134}\text{O}_{384}] \cdot 240 \text{H}_2\text{O}$	3,0 - 6,0
Mordenit	MOR	12-Ring	$\text{Na}_8[\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}] \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$	8,0 - 10,0

<sup>1)</sup>Linde Type A, <sup>2)</sup>Faujasit

#### ZEOLITHE IN PROTONIERTER FORM

Aluminiumhaltige Zeolithe in der sogenannten H-Form, in denen Protonen die negativen Ladungen an  $(\text{AlO}_{4/2})^-$ -Tetraedern ausgleichen, sind Feststoffe mit Brønsted-saurem Charakter. Die Elektronegativität von Silizium ist größer als die von Aluminium (Si: 1,8; Al: 1,5). Die Gerüstsauerstoffatome in Nachbarschaft zu einem Aluminiumatom ziehen somit verstärkt Elektronendichte vom T-Atom ab und die verbrückende Silanolgruppe fungiert als Protonendonator [14]. Die Anzahl an Brønsted-sauren OH-Gruppen ist somit direkt proportional zum Gitteraluminiumgehalt.

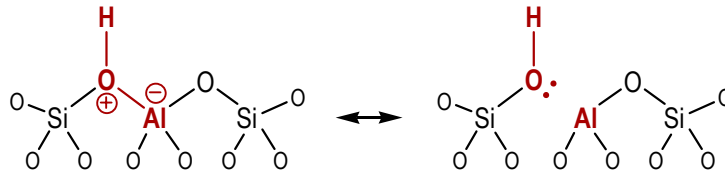


Abb. 2-1 Grenzstrukturformeln Brønsted-saurer Silanolgruppen in Zeolithen [14].

Auf der Basis von quantenchemischen Berechnungen kamen KAWAKAMI *et al.* [19] zu dem Ergebnis, dass starke Brønsted-Acidität vorliegt, sofern das bei der Deprotonierung generierte Anion durch Delokalisierung der negativen Ladung stabilisiert werden kann. Dies ist der Fall, wenn sich in direkter Nachbarschaft zum Proton ein Elektronenakzeptor, also eine Lewis-Säure, befindet. Die Gitteraluminiumatome sind umso mehr zur Elektronenaufnahme bereit, also Lewis-sauer, je weiträumiger sie von den elektronegativeren Siliziumatomen umgeben sind. Dies ist eine Erklärung dafür, dass die Stärke der einzelnen Brønsted-aciden Zentren von Alumosilikaten mit steigendem Aluminiumgehalt abnimmt. Befindet sich eine Hydroxygruppe in direkter Nachbarschaft zu einem Siliziumkation, zeigt diese besonders starke Brønsted-saure Eigenschaften [19].

Bei der thermischen Dehydratisierung von Zeolithen in der Protonenform bilden sich stark Lewis-saure Zentren. 1965 postulierten UYTTERHOEVEN *et al.* [20], dass es sich dabei um trigonal koordiniertes Gitteraluminium handeln könnte (s. Abb. 2-2, links).

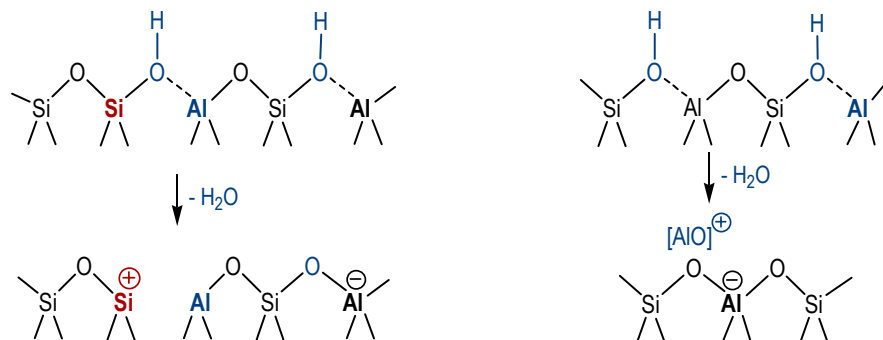


Abb. 2-2 Bildung echt Lewis-saurer Zentren durch Dehydratisierung von H-Zeolithen [21].

Dies konnte zwar für siliziumreiche Zeolith-Typen bestätigt werden [22], jedoch nicht für die aluminiumreichen Faujasite [21]. Hier ist der von KÜHL [21, 23] vorgeschlagene Mechanismus (s. Abb. 2-2, rechts) unter Bildung hexagonal koordinierter Extragitteraluminiumspezies,  $\text{AlO}^+$  -Kationen oder

$\text{Al}_x\text{O}_y^{n+}$ -Cluster [24], zutreffend. Diese als „echte Lewis-Zentren“ bezeichneten Spezies bilden sich in beiden Fällen durch Dehydratisierung zweier Brønsted-saurer Zentren zu einem stark Lewis-sauren Zentrum.

#### ZEOLITHE IN ALKALI- UND ERDALKALIMETALLKATIONENFORM

Bei kationischen Zeolithen muss stets berücksichtigt werden, dass korrespondierende Säure-Base-Paare im Zeolithgerüst vorliegen. Bereits 1984 veröffentlichte BARTHOMEUF [9] eine Arbeit, in der sie die Acidität und Basizität von alkalimetallkationischen Zeolithen, hauptsächlich mit Faujasit-Struktur, aber auch einige Mordenite und ZSM-5-Zeolithe, untersuchte. Die Säurestärke ermittelte BARTHOMEUF [9] durch Titration mit Pyridin aus der Suspension mit *iso*-Oktan. Zusätzlich führte sie infrarotspektroskopische Untersuchungen mit Pyrrol als Sondenmolekül durch und verwendete die Verschiebung der N-H-Streckschwingungsbande zum Vergleich der Basenstärke. In Tab. 2-2 sind ihre Ergebnisse zusammengefasst. Die Basizität der Faujasite nimmt entgegengesetzt der Acidität in der Reihe  $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$  sowie mit zunehmendem Aluminiumgehalt ( $Y < X$ ) zu. Allerdings konnten erst oberhalb eines gewissen Aluminiumgehaltes basische Eigenschaften festgestellt werden. So zeigte Cs-ZMS-5 mit einem Si/Al-Verhältnis von 24 kein basisches Verhalten. Die Zeolithe NaX und KY zeigten amphotere Eigenschaften.

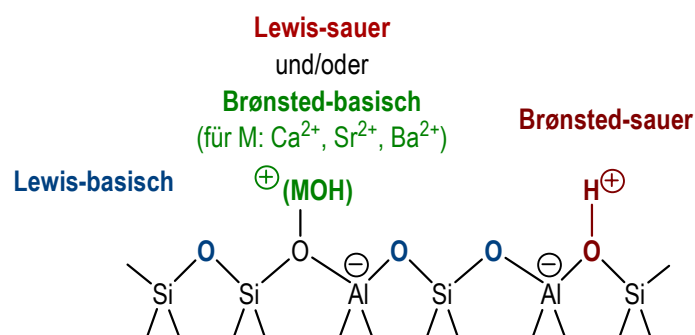
**Tab. 2-2** Säure-Base-Eigenschaften verschiedener Faujasite [9].

	Säure	Base	
Zunahme der Acidität	LiY		Zunahme der Basizität
	NaY		
	NaX	KY	
	KY	RbY	
		NaX	
		KX	
		RbX	
		CsX	

Die eigentlichen basischen Zentren von Zeolithen sind die Gerüstsauerstoffatome. BARTHOMEUF [9] zeigte dies unter Berechnung der negativen Partialladung an den Sauerstoffatomen mittels der Sandersonschen Gleichung für die mittlere Elektronegativität. Demnach verläuft der Anstieg der Basizität

proportional zur negativen Partialladung an den Gerüstsauerstoffatomen, die wiederum mit abnehmender Elektronegativität der Kationen ( $\text{Li}^+$  bis  $\text{Cs}^+$ ) oder der T-Atome (Si zu Al) ansteigt. Später wurden BARTHOMEUFS Ergebnisse von anderen Autoren bestätigt. Beispielsweise veröffentlichten HUANG *et al.* [10] 1992 eine Arbeit, in der sie ebenfalls die Zunahme der Basizität von X-Zeolithen in der Alkalimetallkationenform mit dem Aluminiumgehalt sowie in der Reihe  $\text{Li}^+$  bis  $\text{Rb}^+$  fanden. Auch sie erkannten die Gerüstsauerstoffatome in direkter Nachbarschaft zu den Kationen als basische Zentren. Diese Zuordnung trafen die Autoren, nachdem sie die IR-Spektren der Brønsted-basischen Feststoffe Calciumhydroxid sowie mit Natronlauge behandeltem Siliziumoxid mit adsorbiertem Pyrrol aufgenommen und anschließend mit denen der Zeolithe verglichen hatten. Die deutlichen Unterschiede in diesen Spektren führten sie auf das Vorhandensein von Lewis-basischen Zentren in den Zeolithen zurück. Weiterhin untersuchten die Autoren Zeolithe, die zwei verschiedene Kationen enthielten und beobachteten in den entsprechenden IR-Spektren auch zwei Banden für die N-H-Streckschwingung. Folglich kann die Basizität der Sauerstoffatome innerhalb eines Zeolithgitters variieren.

Neben den alkalimetallkationischen Faujasiten untersuchten XIE *et al.* [11] 1994 die Faujasite  $\text{MgX}$ ,  $\text{CaX}$ ,  $\text{SrX}$  und  $\text{BaX}$  hinsichtlich ihrer acido-basischen Eigenschaften. Sie kamen zu dem Ergebnis, dass in der Erdalkalimetallkationenform der X-Zeolithe alle Arten saurer und basischer Zentren nebeneinander vorliegen. Die Ausnahme stellt  $\text{MgX}$  dar, dem die Brønsted-basischen Eigenschaften fehlen. Die Erklärung hierfür sei, so die Autoren, dass bei der Dehydratisierung der Zeolithe das koordinativ an bivalente Kationen gebundene Wasser zu  $(\text{MOH})^+$ -Kationen sowie Protonen dissoziiere. Hierbei entstünde das in Abb. 2-3 schematisch dargestellte Strukturelement.



**Abb. 2-3** Acide und basische Eigenschaften von X-Zeolithen in der Erdalkalimetallkationenform [11].

Die Berechnungen der jeweiligen mittleren Partialladungen nach Sanderson zeigten, dass die Wasserstoffatome im  $(\text{CaOH})^+$ -,  $(\text{SrOH})^+$ - und  $(\text{BaOH})^+$ -Kation eine negative Partialladung tragen. Somit stellen diese Kationen Brønsted-basische Zentren dar. Die Unterscheidung zwischen Lewis-Basizität und Lewis- bzw. Brønsted-Acidität trafen die Autoren ebenfalls anhand von IR-spektroskopischen Untersuchungen mit Pyrrol als Sondenmolekül (vgl. Abschnitt 2.2.2). Die Gittersauerstoffatome in direkter Nachbarschaft zu einem  $(\text{MOH})^+$ -Kation sind, verglichen mit denen in Nachbarschaft zu einem  $\text{M}^{2+}$ -Kation, stärker Lewis-basisch [11].

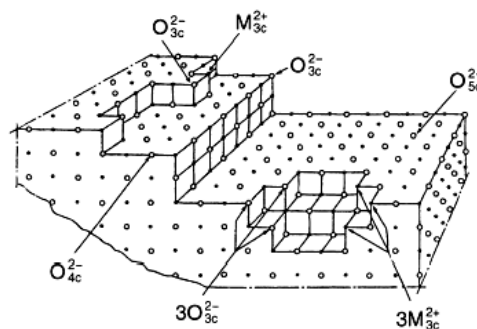
Die Säure-Base-Eigenschaften der Zeolithe können, im Gegensatz zu denen der Metalloxide, nicht nur durch ihre Struktur sondern zusätzlich durch die Wahl des Kations und durch den Aluminiumgehalt modifiziert werden. Da sowohl Aluminiumgehalt als auch Kationenaustausch kombiniert verändert werden können, existiert theoretisch ein nahezu übergangloser Bereich für die Stärke konjugierter Säure-Base-Paare [9].

Die Acidität und Basizität von Zeolithen (die nicht in Protonenform vorliegen) müssen folglich als lokale Eigenschaften angesehen werden, welche auf die direkte Umgebung einzelner Zentren beruhen. In Form von korrespondierenden Säure-Base-Paaren üben sie wechselseitigen Einfluss aufeinander aus. Sowohl die Lewis-sauren Eigenschaften der außerhalb des Gitters liegenden Kationen als auch die Lewis-basischen Eigenschaften der Gittersauerstoffatome nehmen Einfluss auf den effektiven acido-basischen Charakter eines Zeolithen. Auf makroskopischer Ebene sind diese Eigenschaften daher oft schwer kollektiv beschreibbar. Welche der beiden Eigenschaften insgesamt dominiert, hängt von der Struktur und dem Si/Al-Verhältnis im Zeolithgerüst, vom Kation, vom Hydratisierungszustand des Zeolithen und letztlich auch vom Adsorptiv und dessen Eigenschaften ab. Die Bezeichnung „saurer bzw. basischer Feststoffkatalysator“ wird daher in Bezug auf die katalytische Funktionalität während der entsprechenden heterogen katalysierten Reaktion sinnvoll verwendet [3].

## 2.1.1.2 METALLOXIDE

Viele Metalloxide fungieren als basische Feststoffkatalysatoren. Hierzu zählen Aluminiumoxid, die Erdalkalimetalloxide (MgO bis BaO) sowie einige Nebengruppenmetalloxide ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ) und Seltenerdoxide (z.B.  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ThO}_2$ ). Auch die Verwendung von Mischoxiden z.B. aus Aluminium- und Siliziumoxid oder Magnesium- und Aluminiumoxid ist üblich.

Bis in die 1970er Jahre wurden Metalloxide als inert angesehen und lediglich als Trägermaterial für die Herstellung heterogener Katalysatoren verwendet [3, 25]. Dies ist darauf zurückzuführen, dass eine Aktivierung bei hohen Temperaturen – oberhalb  $450\text{ }^\circ\text{C}$  – notwendig ist, die sogenannte Kalzinierung, um die aktiven Zentren von kleinen Molekülen wie Kohlendioxid, Wasser und seltener auch Sauerstoff zu befreien. Die Natur der aktiven basischen Zentren hängt bei Erdalkalimetalloxiden stark von der Aktivierungstemperatur ab. Mit zunehmender Temperatur desorbieren Wasser und Kohlendioxid von stärker basischen Zentren. Für verschiedene basenkatalysierte Reaktionen existiert jeweils ein optimaler Temperaturbereich für die Kalzinierung. Dass die katalytische Aktivität nach zu hoher thermischer Belastung wieder nachlässt, ist vor allem der Sinterung und der damit einhergehenden Neuordnung der Metalloxydoberfläche zuzuschreiben [25]. Die Oxide der Erdalkalimetalle Magnesium bis Barium kristallisieren im NaCl-Typ [26]. COLUCCIA *et al.* [3, 25, 27] schlagen das in Abb. 2-4 gezeigte Modell einer MgO-Oberfläche vor, welches auch auf andere Metalloxide übertragbar ist. Auf der Oberfläche liegen verschiedene MgO-Ionenpaare vor, wobei solche mit niedriger Koordinationszahl an den Ecken und Kanten sowie in Ebenen mit hohen Millerschen Indices zu finden sind.



**Abb. 2-4** Koordinativ ungesättigte Ionenpaare auf einer MgO-Oberfläche [25, 27]. Die Indices „3c“ bis „5c“ geben die Koordinationszahlen der Ionen an.



Durch Variation der Aktivierungstemperatur erfolgt die Desorption an Ionenpaaren mit verschiedenen Koordinationszahlen. Am dreifach ungesättigten Ionenpaar  $\text{Mg}_{3c}^{2+} - \text{O}_{3c}^{2-}$  sind Kohlendioxid und Wasser am stärksten adsorbiert. Diese Zentren sind am reaktivsten und für ihre Aktivierung müssen Temperaturen aufgebracht werden, die bereits hoch genug für das Sintern des Oxides sein können [25].

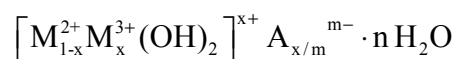
Seltenerdmetalloxide sind gute basische Feststoffkatalysatoren, sofern sie in der Oxidationsstufe +3 stabil sind. Sie unterscheiden sich von anderen basischen Metalloxiden, weil sie eine einheitliche optimale Aktivierungstemperatur für diverse basenkatalysierte Reaktionen besitzen, die bei etwa 650 °C liegt. Dieses zeigt, dass die Seltenerdmetalloxide im Vergleich zu denen der Haupt- und Nebengruppenelemente verstärkt die Charakteristika einer homogenen Oberfläche aufweisen [3].

Letztlich bestimmen Sauerstoffspezies an der Oberfläche die basischen Eigenschaften. Dabei sind  $\text{O}^{2-}$ - und/oder  $\text{OH}^-$ -Spezies von herausragender basenkatalytischer Bedeutung [2]. Gleichzeitig besitzen die Kationen im Metallgitter aber auch Lewis-saure Eigenschaften, die für einige katalytische Umsetzungen bedeutsam sein können. Verglichen mit den Kationen im Zeolithhohlraum sind diejenigen eines Metalloxides aber wesentlich schlechter für Adsorptive zugänglich, weil sie in die Kristallstruktur eingebaut sind und dort von den großen Oxidanionen abgeschirmt werden. Daneben kann die Dissoziation von Wasser während der Dehydratisierung unter Bildung von Brønsted-sauren Zentren nach Gl. (2-3) auf der Metalloxydoberfläche stattfinden [28].



### 2.1.1.3 HYDROTALCITE

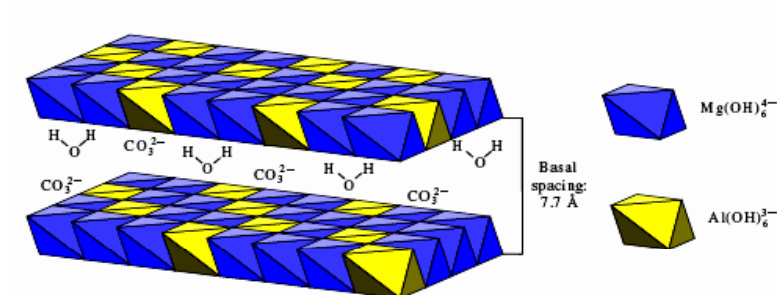
Hydrotalcite sind doppelschichtige Tonminerale mit der allgemeinen Summenformel [29, 30]:



Die folgenden Ionen können in einem Hydrotalcit enthalten sein:

bivalente Kationen	$\text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}$
trivalente Kationen	$\text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Mn}^{3+}, \text{Co}^{3+}, \text{La}^{3+}$
Gegenanionen	$\text{OH}^-, \text{Cl}^-, \text{NO}_3^-, \text{CO}_3^{2-}, \text{SO}_4^{2-}$

Für katalytische Zwecke sind zunächst vor allem die Magnesium-Aluminium-Hydroxycarbonate untersucht worden. Der stöchiometrische Aluminiumgehalt liegt üblicherweise im Bereich  $0,33 > x > 0,25$ . Das entspricht einem Mg/Al-Verhältnis von 2 – 3 [29]; darüber hinaus sind Mg/Al-Verhältnisse von 1 – 5 realisierbar [30]. Abb. 2-5 veranschaulicht die Struktur der Hydrotalcite.



**Abb. 2-5** Hydrotalcitstruktur. Der Überschuss an positiver Ladung in brucit-ähnlichen Oktaederschichten wird durch Anionen in Zwischenschichten ausgeglichen [31].

Die Hydrotalcitstruktur besteht aus zwei alternierenden Schichten, von denen die erste brucit-ähnlich aufgebaut ist. In der Brucit-Struktur ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) bilden  $[\text{MgO}_6]$ -Oktaeder, welche über gemeinsame Kanten entlang der kristallographischen Achse verknüpft sind, die kationische Schicht. Die Hydroxidationen sind oberhalb und unterhalb dieser Oktaederschicht angeordnet [32]. In der Hydrotalcitstruktur sind einige  $\text{Mg}^{2+}$ -Ionen durch dreiwertige Kationen ausgetauscht. Dadurch entsteht ein Überschuss an positiver Ladung in den Oktaederschichten, der durch zusätzliche Anionen in den Zwischenschichten kompensiert werden muss. Auch das Kristallwasser befindet sich in diesen Zwischenschichten.

Hydrotalcite sind zunächst nicht katalytisch aktiv; aber sie sind sehr gute Vorläuferverbindungen, die nach thermischer Behandlung im Inertgasstrom katalytisch aktive, basische Mischoxide vom MgO-Typ ausbilden [29]. Tab. 2-3 fasst die Vorgänge zusammen, die sich im Verlauf der Kalzinierung strukturell in Abhängigkeit der Temperatur abspielen.

**Tab. 2-3** Zusammenfassung: Thermische Behandlung von Hydrotalciten [29]

Kalzinierungstemperatur	Struktur-Typ	Vorgänge im Gitter / Bemerkungen
bis 200 °C	Hydrotalcit, brucit-ähnlich	Kristallwasser entweicht aus Zwischenschicht
200 – 400 °C	Hydrotalcit, brucit-ähnlich	Verlust der ladungsausgleichenden $\text{CO}_3^{2-}$ -Anionen in der Zwischenschicht, kaum Verlust an Hydroxidionen, keine Phasenumwandlung
400 – 800 °C	Mischoxid, $\text{Mg}(\text{Al})\text{O}$	weitere Decarboxylierung, Dehydroxylierung, reversible Bildung des katalytisch aktiven porösen Mischoxides
500 °C	Mischoxid, $\text{Mg}(\text{Al})\text{O}$	höchste Aktivität als basischer Feststoffkatalysator
über 800 °C	Spinell $\text{MgAl}_2\text{O}_4$	irreversible Bildung der thermodynamisch stabilsten Struktur

Die katalytische Aktivität der Mischoxide durchläuft ein Maximum bei einer Kalzinierungstemperatur von etwa 500 °C. Bis zu dieser Temperatur sind schwach wechselwirkende Carbonat- und einige Hydroxidationen unter Ausbildung basischer Sauerstoffspezies entfernt worden; stark eingebundene Carbonatspezies können allerdings noch enthalten sein [29]. Durch das Entweichen von Kohlendioxid steigt die innere Porosität des Materials. Die Umwandlung vom Hydrotalcit zum porösen Mischoxid ist zunächst reversibel. Unter Anwesenheit von Wasser bildet sich die Hydrotalcitstruktur zurück.

#### BASIZITÄT KALZINIRTER HYDROTALCITE IN ABHÄNGIGKEIT VON DER CHEMISCHEN ZUSAMMENSETZUNG

Die Oberflächeneigenschaften wie Typ, Stärke und Dichte basischer Zentren werden von der chemischen Zusammensetzung des kalzinierten Hydrotalcites bestimmt. Grundsätzlich sind Oberflächenzentren sowohl mit schwacher ( $\text{OH}^-$ -Gruppen), mittlerer ( $\text{MgO}$ -Ionenpaare) als auch starker ( $\text{O}^{2-}$ -Anionen) Basizität vorhanden [30].

Bei der Synthese von Hydrotalciten aus  $\text{Mg}^{2+}$ - und  $\text{Al}^{3+}$ -kationenhaltigen Salzlösungen segregieren kleine Aluminiummengen ( $\text{Mg}/\text{Al} > 5$ ) in Form amorpher  $\text{AlO}_y$ -Einheiten auf eine Magnesiumoxidoberfläche, bedecken dort  $\text{MgO}$ -Ionenpaare und verringern dadurch drastisch die Dichte der basischen

Oberflächenzentren im Vergleich zum reinen Magnesiumoxid. Bei einem Aluminiumgehalt von  $1 < \text{Mg/Al} < 5$  bildet sich die oben beschriebene Hydrotalcitstruktur aus. Ein höherer Aluminiumgehalt führt zur phasenweisen Umwandlung des Mischoxides in den  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ -Spinell, wodurch die Dichte an basischen Zentren wieder stark verringert ist [30].

CANTRELL *et al.* [33] fanden heraus, dass Hydrotalcite mit einem Mg/Al-Verhältnis von etwa 3:1 nach der Kalzinierung die höchste Aktivität für die von ihnen untersuchte basenkatalysierten Umesterung eines Triglycerides mit Methanol besitzen. Unter Anwendung der Indikatormethode (mit Benzoesäure in Methanol) auf verschiedene Hydrotalcite kamen XIE *et al.* [34] ebenso zu dem Schluss, dass ein Mg/Al-Verhältnis von 3:1 im kalzinierten Material maximale Basizität liefere. DI COSIMO *et al.* [30] zeigten hingegen anhand von Isotopen-Austausch-Experimenten mit  $^{13}\text{CO}_2$  und  $^{12}\text{CO}_2$ , dass die Dichte an basischen Zentren, welche für die reversible Adsorption von Kohlendioxid zur Verfügung stehen, bei einem Mg/Al-Verhältnis von 1:1 im thermisch behandeltem Hydrotalcit am größten sei. Mittels Kohlendioxid-TPD-Experimenten wiesen die Autoren nach, dass mit zunehmendem Aluminiumgehalt im ehemaligen Hydrotalcit vor allem die Dichte an schwachen und mittelstarken basischen Zentren zunimmt.

Verwendung finden Hydrotalcite aufgrund ihrer großen inneren Oberfläche, ihren basischen Eigenschaften sowie ihrer hohen strukturellen Reinheit und Stabilität als Antacidum (Magensäurebinder), als Ionenaustauscher und Ionenabsorber sowie als Katalysator und Trägermaterial. Von Hydrotalciten abgeleitete Mischoxide katalysieren beispielsweise die Knoevenagel-Reaktion, die basenkatalysierte Aldol-Reaktion, die Konvertierungsreaktion, die Bildung höherer Alkohole aus Synthesegas oder die Dehydratisierung von Alkoholen.

## **2.2 METHODEN ZUR CHARAKTERISIERUNG DER ACIDO-BASISCHEN EIGENSCHAFTEN VON FESTSTOFFEN**

Zur Charakterisierung der sauren und basischen Eigenschaften von Feststoffen gibt es wenige direkte Techniken, bei denen der reine Feststoff untersucht wird. Dabei handelt es sich um spektroskopische Methoden wie die

MAS NMR (magic angle spinning nuclear magnetic resonance), XPS (x-ray photoelectron spectroscopy, Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie) und in begrenzter Form die IR- (Infrarot) Spektroskopie.

Demgegenüber steht eine Vielzahl indirekter Methoden, bei denen Sondenmoleküle verwendet werden, welche gezielt an die Feststoffoberfläche adsorbieren. Hierzu zählen die Indikatormethoden, IR- und selten UV/VIS- (Ultraviolett-visible) Spektroskopie sowie verschiedene thermische Methoden wie die Thermogravimetrie (TG), Differential-Thermoanalyse (DTA), die dynamische Differentialkalorimetrie (DSC) sowie die temperaturprogrammierte Desorption (TPD), -Reduktion (TPR) und -Oxidation (TPO). Bei der TG, DTA und DSC wird der Stoffmengenverbrauch bzw. die Energieänderung mit der Temperatur verfolgt [35]. Mikrokalorimetrische Analysen liefern zwar gute Ergebnisse, sind jedoch aufwendig in der Durchführung. Eine weitere indirekte Methode ist die Anwendung von Testreaktionen, die Einblicke in die katalytische Aktivität von Feststoffkatalysatoren ermöglichen.

#### MAGNETRESONANZ-SPEKTROSKOPIE

Bei der Aufnahme eines Feststoff-MAS NMR-Spektrums rotiert die Probe um eine Achse, die um den „magischen“ Winkel von  $54,7^\circ$  gegen das Magnetfeld geneigt ist [17]. Die charakteristischen chemischen Verschiebungen  $\delta$  eines Atoms in der Kristallstruktur geben Auskunft über seine Ladungen sowie Bindungswinkel und -längen [28]. Aus einem MAS NMR-Spektrum können sämtliche Informationen zur Charakterisierung des Katalysators auf atomarer Ebene gewonnen werden [12]. Je nach Problemstellung ist die Aufnahme eines  $^1\text{H}$ -,  $^{27}\text{Al}$ - oder  $^{29}\text{Si}$ -MAS NMR-Spektrums sinnvoll.

#### RÖNTGENPHOTOELEKTRONEN-SPEKTROSKOPIE

Die XPS ist eine Spezialform der Elektronenspektroskopie, bei der weiche Röntgenstrahlung zur Ionisation verwendet wird. Sie liefert die Ionisierungsenergie der Kernelektronen sowie Bindungsenergien und -zustände. Darüber hinaus gibt sie die qualitative Elementaranalyse der Feststoffoberfläche bis zu einer Informationstiefe von 1 – 10 nm für alle Elemente außer Wasserstoff und Helium. Bei ausreichend homogener Oberfläche und Elementkonzentration ist auch eine quantitative Auswertung des XP-Spektrums möglich [32].

### 2.2.1 VERWENDUNG VON SONDENMOLEKÜLEN

Als Sondenmoleküle werden Verbindungen bezeichnet, die gezielt an aktive Zentren adsorbieren und diese somit für eine Analyse „sichtbar“ machen.

Zur Charakterisierung der acido-basischen Eigenschaften von Feststoffen werden dabei Säure-Base-Wechselwirkungen zwischen Sonde und Adsorbens ausgenutzt. Schwach bindende Sondenmoleküle adsorbieren mit höherer Selektivität als diejenigen, die starke Bindungen eingehen. Damit ist aber immer Chemisorption, also die Ausbildung chemisch gebundener Spezies, und nicht die unspezifischere Physisorption gemeint. Die Abb. 2-6 bis Abb. 2-8 zeigen schematisch die Säure-Base-Reaktion an protischen und aprotischen sauren Oberflächenzentren sowie an basischen Oxidoberflächen. Die Stärke der Interaktionen ist generell proportional zur Säure- bzw. Basenstärke des Oberflächenzentrums und der Sonde.

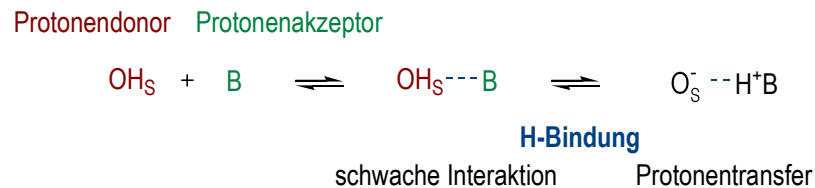


Abb. 2-6 Brønsted-saures Oberflächenzentrum [2].

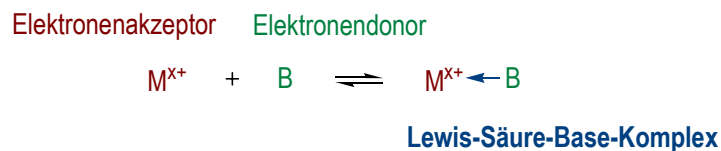


Abb. 2-7 Lewis-saures Zentrum, koordinativ ungesättigtes Kation [2].

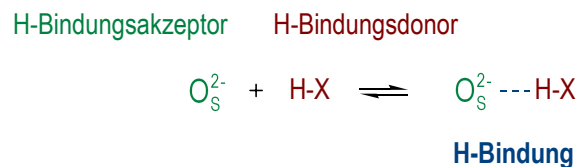


Abb. 2-8 Basisches Oberflächenzentrum und H-acides Sondenmolekül. Anstelle eines  $\text{O}_S^{2-}$ -Zentrums wäre auch ein  $\text{OH}_S^-$ -Anion denkbar [2].

Die zur Auswahl stehende Palette geeigneter Sondenmoleküle ist groß. Zur Charakterisierung saurer Zentren sind beispielsweise Ammoniak, Amine,

Pyridin, Schwefelwasserstoff, Olefine sowie Aromaten in der Literatur beschrieben worden [z.B. 2, 7]. Für die Charakterisierung basischer Zentren wurden Kohlendioxid, Kohlenmonoxid, Schwefeldioxid, Methan und andere kurzkettige Alkane, Chloroform, Pyrrol, Wasser oder Alkohole verwendet [2, 7]. Für IR-spektroskopische Untersuchungen zeichnet sich folgende Entwicklung ab: Anstelle kleiner Sondenmoleküle werden bevorzugt größere, schwach wechselwirkende Sonden eingesetzt, die allerdings für die übersichtlichere Auswertung der Spektren vorzugsweise symmetrisch aufgebaut sein sollten, wie z.B. Methan [2]. Während im Fall glatter Metalloberflächen zumeist einfache, zweiatomige Sonden – bisher am häufigsten Kohlenmonoxid – verwendet wurden, kommen zur Untersuchung von Zeolithen meist größere Moleküle wie Kohlendioxid, Ammoniak oder Pyridin zum Einsatz [13]. Dies hat den Vorteil, dass die Ergebnisse leichter auf reelle katalytische Umformungen mit Zeolithen als Katalysator übertragen werden können. Die Analyse gestaltet sich durch die Verwendung von mehratomigen Molekülen jedoch nicht einfacher, da diese auch in der Lage sind, mit mehreren aktiven Zentren zur gleichen Zeit zu interagieren.

#### 2.2.1.1 KRITERIEN ZUR AUSWAHL GEEIGNETER SONDENMOLEKÜLE

Bei der Auswahl eines geeigneten Sondenmoleküls für die temperaturprogrammierte Desorption muss naturgemäß als erstes auf die Reversibilität der Adsorbat-Adsorbens-Wechselwirkung geachtet werden. Darüber hinaus darf sich das Sondenmolekül durch die thermische Belastung nicht zersetzen (vgl. Abschnitt 2.3). Im Idealfall erfüllt eine Sonde darüber hinaus die unten aufgeführten Bedingungen [2]:

- Die Adsorption des Sondenmoleküls an saure bzw. basische Zentren sollte möglichst selektiv erfolgen. Je höher die *Selektivität der Sonde* desto genauer kann zwischen unterschiedlich starken Adsorptionszentren unterschieden werden.
- Der *kinetische Durchmesser* des Sondenmoleküls sollte möglichst klein sein, damit sterische Hinderungen vermieden werden und auch aktive Zentren in engen Poren erreicht werden können. Auf diese Weise erreicht

die Sonde jedoch auch Zentren im Porensystem, die für Reaktanden nicht zugänglich und somit für die katalytische Aktivität des Katalysators unerheblich sind.

- Abgesehen von der Säure-Base-Reaktion sollte *keine weitere chemische Reaktion* zwischen Adsorbens und Sondenmolekül stattfinden. Die Bildung solcher Oberflächenspezies kann unter Umständen die intrinsischen acido-basischen Eigenschaften des Katalysators während der Analyse verändern und ist daher unerwünscht.

Für IR-spektroskopische Untersuchungen (vgl. Abschnitt 2.2.2) sind ferner folgende Kriterien von Bedeutung [2]:

- Das aus der Säure-Base-Wechselwirkung resultierende spektroskopisch detektierbare Signal muss dieser Interaktion eindeutig zugeordnet werden können, mit ausreichender Genauigkeit messbar und intensiv genug sein, um sich aus dem normalen Schwingungsspektrum abzuzeichnen.
- Die Empfindlichkeit der IR-spektroskopischen Methode ist besser, je größer der molare Absorptionskoeffizient der betrachteten Schwingungsbande ist. Die genaue Kenntnis dieses Wertes ist erforderlich, wenn die IR-Spektren quantitativ ausgewertet werden sollen.

Die Verwendung von Molekülen mit einfacher Struktur erlaubt zusätzlich die quantenchemische Berechnung der Oberflächeneigenschaften zur Unterstützung experimenteller Befunde.

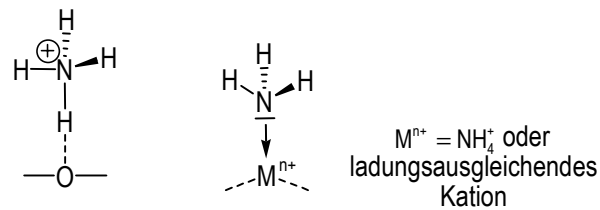
Ein perfektes Sondenmolekül, welches jedes der oben genannten Kriterien erfüllt, ist nicht existent. Bei der Auswahl einer geeigneten Verbindung müssen daher Prioritäten gesetzt werden, die sich auf die jeweilige Problemstellung beziehen.

#### 2.2.1.2 AMMONIAK ALS BASISCHES SONDENMOLEKÜL

Ammoniak chemisorbiert als basisches Molekül über H-Bindungen unter Bildung von Ammoniumionen ( $\text{NH}_4^+$ -Ionen) an Brønsted-saure Zentren. Zudem neigt es aufgrund seines freien Elektronenpaares am Stickstoffatom zur koordinativen Wechselwirkung mit positiven Ladungsträgern. Aufgrund seiner

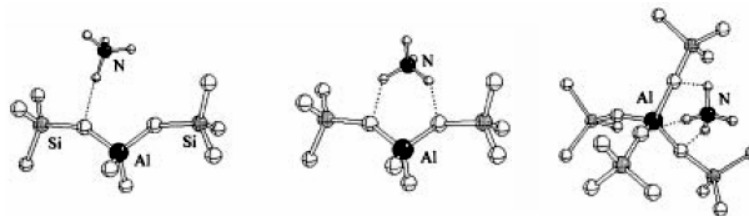


geringen Größe, beispielsweise im Vergleich zum Pyridinmolekül, ist das Ammoniakmolekül als Sonde in der Lage, auch in enge Poren von Zeolithen einzudringen [36].



**Abb. 2-9** links: Säure-Base-Wechselwirkung zwischen Ammoniak und Brønsted-saurem Zentrum sowie rechts: koordinative Wechselwirkung zu Kationen.

ZECCHINA *et al.* [37] führten IR-spektroskopische Untersuchungen mit Ammoniak als Sondenmolekül auf verschiedenen Zeolith-Typen durch. Ihr Ziel war es, die über H-Bindungen adsorbierten Ammoniumionen genauer zu identifizieren. Dabei fanden sie größtenteils zwei- und dreizählige Spezies mit unterschiedlicher lokaler Symmetrie, das heißt mit unterschiedlicher Stärke der einzelnen H-Bindungen, die in den Hohlräumen der Zeolithe H-ZSM-5, H-MOR, H-Beta, und H-Y stabilisiert vorliegen. Beim Mordenit kamen zusätzlich vierzählige Ammoniumspezies vor.

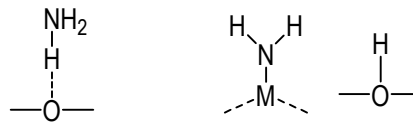


**Abb. 2-10** Darstellung von ein-, zwei- und dreizähligen H-gebundenen Ammoniumionen auf verschiedenen Zeolith-Fragmenten [37].

Darüber hinaus konnten ZECCHINA *et al.* [37]  $NH_4^+ \cdot n NH_3$ -Spezies bei hoher Beladung der Zeolithe mit Ammoniak nachweisen. Überschüssige Ammoniakmoleküle physisorbieren dabei über ihr freies Elektronenpaar an bereits adsorbierte Ammoniumionen. LONYI *et al.* [38] vertieften diese Studie und kombinierten die IR-spektroskopischen Untersuchungen mit der temperaturprogrammierten Desorption von Ammoniak. Diese Ergebnisse werden in Abschnitt 2.5.1 vorgestellt.

Auf einigen Metalloxiden kann Ammoniak auch dissoziativ unter Bildung einer  $NH_2^-$ - und einer Hydroxygruppe adsorbieren. Neben einem basischen

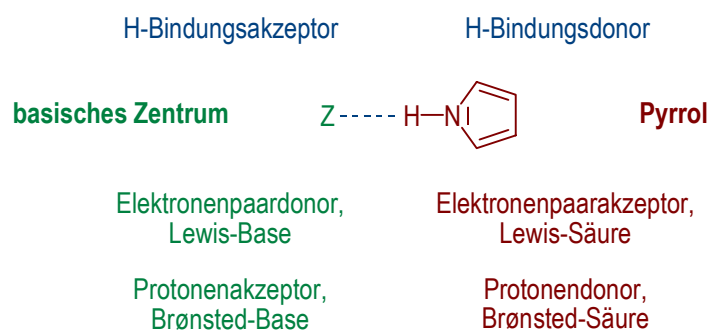
Zentrum ist hierfür ein saures Kation erforderlich, wie in Abb. 2-11 veranschaulicht [7, 39].



**Abb. 2-11** Adsorption von Ammoniak auf basischen Oxidoberflächen. *Links:* auf CoO, NiO, CaO, MgO und *rechts:* auf CaO, SrO, MgO, ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und stark dehydroxyliertem SiO<sub>2</sub> [7,39].

### 2.2.1.3 PYRROL IN WECHSELWIRKUNG MIT VERSCHIEDENEN AKTIVEN ZENTREN

Pyrrrol ist ein elektronenreicher Heteroaromat mit amphoterem Charakter. Die Protonierung an C-2 oder C-5 erfolgt nur in Gegenwart starker Protonensäuren. Bevorzugt reagiert Pyrrrol über das Iminowasserstoffatom als Protonendonator, also Brønsted-sauer. Der Grund hierfür ist die Zugehörigkeit des freien Elektronenpaares am Stickstoffatom zu dem  $\pi$ -Elektronensextett. Infolgedessen besitzt das Stickstoffatom eine positive Partialladung. Die Acidität von Pyrrrol ist vergleichbar mit der von Acetylen. Der aromatische Ring kann gleichzeitig als Nucleophil agieren. Pyrrrol ist eine farblose Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 131 °C, die sich unter Luftwirkung durch allmähliche Polymerisierung braun verfärbt [40]. Auch in Gegenwart von Säuren kommt es schnell zur Bildung von Polymeren [10, 40]. In Abb. 2-12 ist die saure Reaktion von Pyrrrol unter Bildung einer H-Bindung über das Iminowasserstoffatom zum basischen Oberflächenzentrum dargestellt.

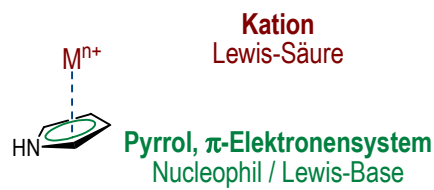


**Abb. 2-12** H-Bindung zwischen Pyrrrol und einem basischen Oberflächenzentrum. „Z“ könnte ein O<sup>2-</sup>- oder OH<sup>-</sup>-Anion sowie ein Sauerstoffatom im Zeolithgitter sein [2, 7, 8, 12].

An einem stark basischen Zentrum, kann es zur Deprotonierung des Pyrrrols unter Bildung eines Pyrrrolatanions und einer Hydroxygruppe auf der Oberfläche

kommen [7]. LAURIE *et al.* [7, 41] konnten IR-spektroskopisch zeigen, dass die ersten Pyrrolmoleküle, welche auf  $\text{ThO}_2$  adsorbieren, diese Dissoziationsreaktion eingehen. Für IR-spektroskopische Untersuchungen ist dies nachteilhaft, da somit die N-H-Streckschwingungsbande und mit ihr die Messskala für die Basizität verschwindet [7]. Bei der temperaturprogrammierten Desorption stört diese Reaktion, sofern das Pyrrolatanion zum einen die Bindung zum basischen Zentrum verliert und im Trägergasstrom aus dem Reaktor gespült wird oder zum anderen eine irreversible Bindung eingeht. In beiden Fällen wäre dieser Anteil an Pyrrol nicht detektierbar.

Mit Kationen wechselwirkt Pyrrol über seinen aromatischen Ring unter Ausbildung einer in Abb. 2-13 dargestellten koordinativen Bindung. Die Stärke dieser Interaktion ist in vergleichbarer Größenordnung wie die H-Bindung in Abb. 2-12.



**Abb. 2-13** Koordinative Bindung zwischen Pyrrol und einem Kation.

Diese unterschiedlichen Bindungsmöglichkeiten können einerseits den Informationsgewinn vergrößern. Andererseits erfordert dies zusätzliche Bemühungen, um zwischen den beiden möglichen Adsorptionsplätzen unterscheiden zu können. Eine Strategie zur Lösung dieses Problems wäre die Kombination verschiedener Charakterisierungstechniken. Eine andere Möglichkeit wäre die Modifizierung der acido-basischen Eigenschaften des Pyrrols durch die Substitution eines Wasserstoffatoms gegen eine Methylgruppe [12]. Dies kann entweder am Iminowasserstoffatom des Pyrrols oder auch am Ring erfolgen (vgl. Abschnitt 2.6) [13]. Als geeignetes Sondenmolekül zur Charakterisierung von basischen Zentren wird Pyrrol in der Literatur einerseits wegen seiner amphoteren, vor allem aber wegen seiner N-H-aciden Eigenschaften beschrieben. Ein weiterer Vorteil ist der ausreichend hohe Dampfdruck des Pyrrols für Adsorptionsexperimente aus der Gasphase.

### 2.2.2 IR-SPEKTROSKOPISCHE ANALYSE ACIDER UND BASISCHER ZENTREN

Die IR-Spektroskopie mit geeigneten Sondenmolekülen ist eine wirkungsvolle und daher sehr weit verbreitete Methode zur Charakterisierung der acidobasischen Eigenschaften von Feststoffen. Sie findet sowohl als eigenständige Methode als auch in Kombination mit weiteren Techniken, wie beispielsweise der temperaturprogrammierten Desorption, Anwendung. Diese Kopplung kann sogar *in situ* angeordnet werden. Die Durchführung des reinen IR-Experimentes ist vergleichsweise einfach und die resultierenden Spektren haben Fingerabdruck-Qualität, das bedeutet das IR-Spektrum jeder Substanz besitzt einen individuellen, charakteristischen Verlauf. Somit können Strukturelemente verschiedener Katalysatoren verglichen und zugeordnet werden. Entscheidend ist aber, dass die molekularen Wechselwirkungen wie die H-Bindung, die Ausbildung von Koordinationsbindungen und Lewis-Säure-Base-Komplexe zwischen Sondenmolekül und aktiven Oberflächenzentren IR-spektroskopisch analysiert werden können. Unter Kenntnis der genauen Adsorbentstruktur sind Rückschlüsse auf die Art, die Stärke und potentiell auch auf die Verteilungsdichte der sauren (basischen) Zentren möglich [2]. Wenn eine quantitative Auswertung der IR-Spektren mit dem Ziel der Ermittlung von Verteilungsdichten möglich sein soll, ist die Kenntnis des molaren Absorptionskoeffizienten der charakteristischen Schwingungszustände notwendig. Dieser ist jedoch nicht einfach zu bestimmen; es wären simultane gravimetrische oder volumetrische Messungen erforderlich [2, 7].

Die Ausbildung einer in Abb. 2-6 schematisch gezeigten H-Bindung zwischen einem basischen Sondenmolekül und einem Brønsted-sauren Zentrum nimmt Einfluss auf das IR-Spektrum des Adsorbens. Die O-H-Streckschwingungsbande, die bei Zeolithen für gewöhnlich im Wellenzahlenbereich von ca.  $3520 - 3650 \text{ cm}^{-1}$  [2, 24] erscheint, verschiebt sich zu niedrigeren Wellenzahlen, ist signifikant verbreitert und es ist ein starker Anstieg der Absorptionsintensität zu beobachten. Das Ausmaß dieses Effektes ist proportional zur H-Bindungsstärke und kann damit als Maß für die Stärke des sauren Oberflächenzentrums betrachtet werden [2]. Zusätzlich zeigt das Sondenmolekül nach der Säure-Base-Reaktion charakteristische Banden. An Brønsted-saure Zentren gebundene Ammoniumionen zeigen eine N-H-Bande bei etwa

1445  $\text{cm}^{-1}$  [24]. Für Lewis-saure Zentren existiert ein so genereller Zusammenhang nicht, wodurch ihre Charakterisierung erschwert wird. Aber häufig gibt es systemabhängige Banden, die auch die Anwesenheit Lewis-saurer Zentren aufdecken können. Über das freie Elektronenpaar koordinativ gebundenes Ammoniak beispielsweise zeigt in diesem Fall eine sehr breite Bande im Bereich von 1620  $\text{cm}^{-1}$  [24].

#### IR-SPEKTROSKOPIE MIT PYRROL ALS SONDENMOLEKÜL

Für die IR-spektroskopische Charakterisierung basischer Zentren mit sauren Sondenmolekülen werden vorzugsweise H-acide Verbindungen verwendet [2]. Dies hat den großen Vorteil, dass die oben beschriebene proportionale Verschiebung der Streckschwingungsbande auch hier ausgenutzt werden kann. Dabei sind lediglich die Donor- und Akzeptor-Rollen zwischen Adsorbens und Adsorptiv vertauscht. Bereits 1980 veröffentlichten SCOKART *et al.* [8] eine Arbeit, in der sie Pyrrol als saures Sondenmolekül für die IR-spektroskopische Untersuchung verschiedener basischer Oxide verwendeten. Sie zeigten, dass die N-H-Streckschwingungsbande, die im flüssigen Pyrrol bei 3497  $\text{cm}^{-1}$  liegt, bei Interaktion mit einem basischen Oberflächenzentrum zu kleineren Wellenzahlen verschoben wird und dass das Ausmaß dieser Verschiebung mit der Basenstärke einhergeht. Anhand des Vergleiches der IR-Spektren von reinem und verdünntem flüssigen Pyrrols konnten die Autoren zeigen, dass die Verschiebung dieser N-H-Bande jedoch nur bei geringer Pyrrolbeladung des untersuchten Oxides erkennbar ist [8].

Später zeigten XIE *et al.* [11], dass der amphotere Charakter des Pyrrolmoleküls zur Erfassung sowohl der basischen als auch der sauren Eigenschaften und deren Natur bei X-Zeolithen in der Erdalkalimetallkationenform geeignet ist. Generell ist die bathochrome Verschiebung der N-H-Streckschwingungsbande durch eine Wechselwirkung mit basischen Zentren über das Iminowasserstoffatom stärker ausgeprägt als diejenige, die durch eine Ringwechselwirkung zu sauren Zentren entsteht. Die Autoren konnten eine Ringstreckschwingungsbande bei 1470  $\text{cm}^{-1}$  den über das Iminowasserstoffatom an Lewis-basische Zentren H-gebundenen Pyrrolmolekülen zuordnen. Da auch physisorbiertes Pyrrol diese Bande lieferte, mussten sie dieses durch vorherige Evakuierung bei 65 °C entfernen. Eine andere Ringstreckschwingungsbande

trat bei  $1490\text{ cm}^{-1}$  auf, wenn Pyrrol an Lewis- oder Brønsted-saure Zentren adsorbiert war. Um die Natur der sauren Zentren unterscheiden zu können, verwendeten XIE *et al.* [11] zusätzlich Pyridin, welches gezielt an Brønsted-saure Zentren adsorbiert. Die Autoren räumten ein, dass die basischen Eigenschaften von alkalimetallkationischen Zeolithen so dominant sind, dass sie neben den basischen Eigenschaften dieser Zeolithe mit Hilfe der Pyrroladsorption keine sauren Eigenschaften detektieren konnten.

Insgesamt sind IR-Spektren mit Pyrrol als Sondenmolekül komplizierter als zunächst vermutet wurde [7]. Neben den oben erwähnten Banden sind weitere Kombinationsschwingungen zum Beispiel bei  $2940$  und  $2850\text{ cm}^{-1}$  auf Interaktionen zwischen Pyrrol und stark basischen Zentren zurückzuführen [9]. Bei der Interpretation der IR-Spektren besteht bei Anwesenheit von Kohlendioxid zudem die Gefahr, dass chemisch adsorbierte Carbonatspezies die ursprünglichen basischen Zentren der Probe blockieren und dafür die Anwesenheit von anderen, stärker basischen Zentren suggerieren [8]. Dennoch hat sich die Pyrrol-Adsorption zu einer häufig angewandten Technik für die IR-spektroskopische Charakterisierung basischer Feststoffe entwickelt [2].

### 2.2.3 INDIKATORMETHODEN

In Anlehnung an die Einteilung der Säure- und Basenstärke wässriger Systeme wurde versucht, auch saure (basische) Feststoffe in ähnliche Skalen einzuordnen. Am weitesten verbreitet sind die Hammetschen  $H_0$ -Werte, anhand derer die Stärke sowohl wässriger als auch nichtwässriger saurer Systeme durch Titration eingeordnet werden können [42]. Dabei kommt eine ungeladene Indikatorbase B zum Einsatz, die die folgende Säure-Base-Reaktion eingeht.



$$H_0 = \text{p}K_{\text{BH}^+} - \log \frac{[\text{BH}^+]}{[\text{B}]}$$

Das Verhältnis der Konzentrationen von konjugierter Indikatorsäure und -base  $[\text{BH}^+]/[\text{B}]$  ist am Farbumschlag des Indikators direkt sichtbar. Der entsprechende  $H_0$ -Wert hängt weiterhin vom Säure-Base-Gleichgewicht des

eingesetzten Indikators ab, hier durch den  $pK_{\text{BH}^+}$ -Wert ausgedrückt, dem dekadischen Logarithmus der Dissoziationskonstante von  $\text{BH}^+$ . Dieser entspricht den tabellierten  $pK_a$ -Werten [28]. Wenn eine Indikatorsäure (BH) zur Quantifizierung und Einteilung basischer Feststoffe im nichtwässrigen System Verwendung findet, kann dies mittels der von PAUL und LONG [42] vorgeschlagenen  $H_-$ -Funktion für anionische Indikatorbasen ( $\text{B}^-$ ) beschrieben werden [3, 25].  $B_s$  steht für ein basisches Oberflächenzentrum.



$$H_- = pK_{\text{BH}} + \log \frac{[\text{B}^-]}{[\text{BH}]}$$

Als saure Maßlösung wird zur Titration häufig Benzoesäure verwendet; als basische Maßlösung häufig Pyridin. Die definierte Menge an Feststoff wird in einem unpolaren Lösungsmittel wie *n*-Heptan oder *iso*-Oktan suspendiert und mit dem Indikator versetzt. Der Verbrauch an organischer Säure/Base gibt die Anzahl detektierter Zentren bis zur dem  $pK_a$ -Wert entsprechenden Stärke an.

Diese Methode ist in eingeschränktem Rahmen auf die Charakterisierung der acido-basischen Eigenschaften von porösen Katalysatoren anwendbar. Bei weitporigen Zeolithen wie Typ X und Y liefert die Indikatormethode mit Butylamin als Indikatormolekül beispielsweise zufriedenstellende Ergebnisse [24, 43], während sie für den ebenfalls weitporigen Mordenit keine sinnvollen Ergebnisse liefert [24, 44]. Die weit verbreitete Vorstellung, dass die Grenze der Indikatormethode durch die sterische Hinderung der Moleküle im Porengewebe des Katalysators vorgegeben sei, gibt demzufolge nur einen Teil der Problematik wieder. Mit Hilfe von *in situ* IR-Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass es mehrere Stunden dauern kann, bevor sich das Adsorptionsgleichgewicht zwischen den zum Teil stark mit den Adsorptionszentren wechselwirkenden Lösungsmittelmolekülen und den Indikatormolekülen einstellt [24]. Gleiches gilt für die Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes zwischen der organischen Säure (Base) und den aktiven Zentren [3, 25]. In einigen Fällen ist auch die partielle Löslichkeit der Katalysatoroberfläche in der Titrationslösung denkbar, woraus eine Überschätzung der Anzahl an Adsorptionsplätzen resultieren würde [3, 25]. Darüber hinaus ist ein durch eine

andere als die Säure-Base-Reaktion ausgelöster Farbumschlag des Indikators, nicht immer auszuschließen [3, 25]. Fragwürdig ist weiterhin, ob der im Poreninneren erfolgter Farbwechsel von außen richtig wahrgenommen werden kann [24].

#### 2.2.4 TESTREAKTIONEN

Vor allem die spektroskopischen, aber auch viele thermische Charakterisierungsmethoden, haben den großen Nachteil, dass sie nicht unter den realen Bedingungen durchgeführt werden können, welche im heterogen katalysierten Prozess herrschen. Es ist daher fraglich, ob solche Erkenntnisse auf einen Prozess übertragbar sind. Aufgründessen wurden verschiedene Testreaktionen entwickelt, mit Hilfe derer die sauren/basischen Eigenschaften von Katalysatoren beurteilt werden können. Dabei wird die Aktivität der sauren/basischen Zentren anhand des Umsatzes und des Produktspektrums vergleichend eingeordnet. Dahinter steht die Annahme, dass ein Katalysator, der in der Testreaktion eine hohe Aktivität zeigt, diese auch in anderen säure- bzw. basenkatalysierten Reaktionen besitzt. Zum Beispiel liefert die von LAURON-PERNOT *et al.* [45, 46, 47] vorgeschlagene Umsetzung von Methylbutinol an sauren, basischen und amphoteren Katalysatoren unterschiedliche Produkte (Abb. 2-14) und ist somit zur Einschätzung acido-basischer Eigenschaften geeignet.

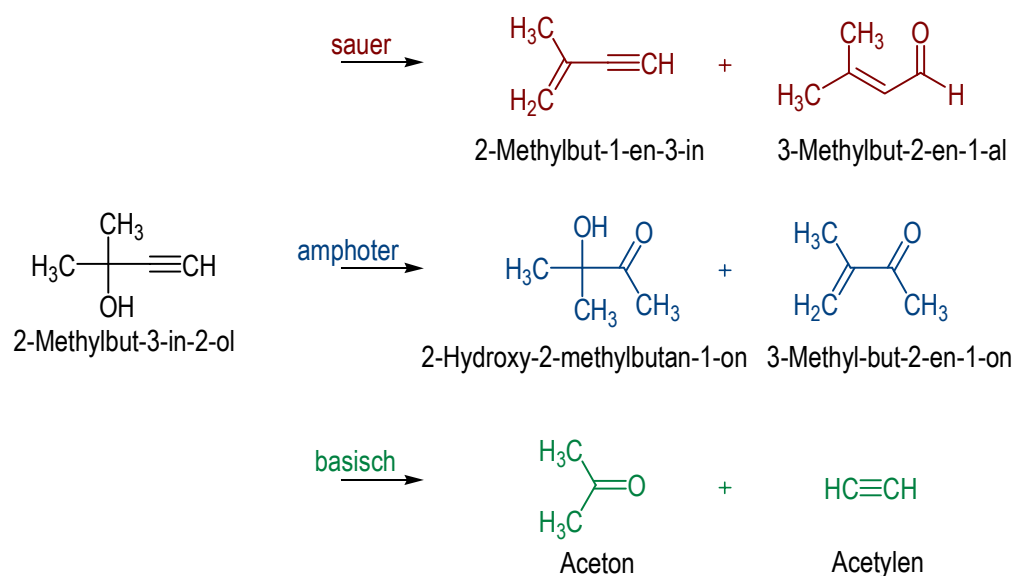


Abb. 2-14 Reaktionsschema für die Umsetzung von Methylbutinol [45].



Eine ebenfalls häufig verwendete Sorte von Testreaktionen ist die Umsetzung sekundärer Alkohole wie beispielsweise 2-Propanol, 2-Butanol oder 1-Phenylethanol [46, 47]. Diese dehydratisieren bei moderaten Temperaturen in Anwesenheit eines sauren Katalysators überwiegend zum Alken, während in Anwesenheit eines basischen Katalysators sowie bei Temperaturen oberhalb von 400 °C bevorzugt die Dehydrierung zum Keton abläuft [46]. Das Produktspektrum ist zwar wesentlich übersichtlicher als bei der Methylbutinoltestreaktion, dafür sind aber die Ergebnisse weniger signifikant und zuverlässig. Enthält der Katalysator neben Säure-Base-Eigenschaften auch redoxaktive Zentren (wie beispielsweise oxidische Katalysatoren mit hoher Aktivität), können diese die Dehydrierung ebenfalls katalysieren. Ferner kann die Porenstruktur von zeolithischen Katalysatoren das Ergebnis der Testreaktion beeinflussen [46]. Weitere häufige Testreaktionen für basische Katalysatoren sind die Aldol-Kondensation, die Michael-Addition sowie die Knoevenagel-Kondensation.

Am Beispiel der Umwandlung von Alkoholen sei angeführt, dass die katalytische Aktivität nicht ausschließlich von der Basenstärke (Säurestärke) des Feststoffkatalysators abhängen muss. Die Adsorption der Hydroxygruppe des Alkohols erfolgt über das Wasserstoffatom an ein basisches Zentrum. Diese Wechselwirkung wird durch zusätzliche Adsorption des Hydroxy-Sauerstoffatoms an ein Lewis-saures Oberflächenzentrum [30] stabilisiert. Folglich besteht in diesem Beispiel kein proportionaler Zusammenhang zwischen Basenstärke und Reaktivität. Vielmehr handelt es sich um eine strukturempfindliche Reaktion, die acido-basisch katalysiert wird.

### **2.3 GRUNDLEGENDE THEORIE ZUR TEMPERATURPROGRAMMIERTEN DESORPTION (TPD)**

Bei der TPD handelt es sich um ein Experiment, in welchem die instationäre, temperaturabhängige Desorptionsrate eines Sondenmoleküls von der Katalysatoroberfläche verfolgt und als Funktion der Temperatur aufgetragen wird (Desorptionskurve/Desorptionsprofil).

Die TPD-Profile eines Probematerials stimmen häufig so gut mit dessen katalytischer Aktivität und Selektivität überein, dass beides ins Verhältnis

gesetzt werden kann. So wird der Katalysator unter Arbeitsbedingungen untersucht [5]. Prinzipiell gibt die Fläche unterhalb einer Desorptionskurve die desorbierte Menge an Sondenmolekülen wieder, während anhand der maximalen Desorptionsraten zwischen Adsorptionszentren verschiedener Stärke (Desorptionsenergie) qualitativ unterschieden werden kann [48]. Sind unterschiedlich starke Adsorptionszentren auf der Oberfläche vorhanden, entsprechen die Flächen unterhalb dieser Kurvenausschnitte („Peaks“) der Menge der einzelnen Adsorbatspezies [49]. Somit können grundsätzlich sowohl die Anzahl als auch die Stärke und die Verteilung der aktiven Zentren mit Hilfe der TPD ermittelt werden. Die Grenze dieser Methode liegt im Informationsgewinn über die Natur der aktiven Zentren, welche durch reine TPD-Experimente nicht charakterisiert werden kann [38]. Hierin liegt der Grund für die häufige Kombination der TPD mit IR-spektroskopischen Methoden. Neben der ergänzenden IR-spektroskopischen Analyse wurden bereits die TPD- *in situ* IR-Kopplung (beispielsweise KARGE *et al.* [50]) oder die IR-MS-TPD-Kopplung (NIWA *et al.* [51]) durchgeführt. Außerdem ist es weit verbreitet, die TPD als Methode zur Ermittlung von Adsorptionenthalpien sowie Aktivierungsenergien einzusetzen. Die Ergebnisse solcher in verschiedenen Arbeitsgruppen durchgeführten Auswertungen stimmen aber selten überein. Die Ursache hierfür liegt in der Schwierigkeit, alle Parameter für Desorptionsgleichgewicht, Stofftransport, Partikelbeschaffenheit, Katalysatorbett und so weiter in die Berechnungen mit einzubeziehen [5].

### 2.3.1 AUFNAHME VON DESORPTIONSPROFILIEN

Bei der Durchführung eines TPD-Experimentes wird in einer Strömungsapparatur gearbeitet, die vorzugsweise aus Glas besteht [36], um Wechselwirkungen zwischen der Sonde und den Apparaturwänden auszuschließen. Als Trägergas wird meist Helium, seltener Argon mit einer Durchflussrate von  $15 - 60 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  [4, 52, 53] verwendet. Als Reaktor dient ein (oft U-förmiges) Quarzglasrohr, welches nicht zu lang sein darf, um den Druckverlust gering zu halten und dessen Querschnitt gleichzeitig nicht zu groß sein sollte, um Temperaturgradienten in der Schüttung zu vermeiden [53]. Der Reaktor ist in einem Ofen platziert, welcher mit einem linearen Temperaturprogramm beheizbar ist.

Hinter den Reaktor ist ein Detektor geschaltet, der sowohl Temperatur als auch Detektorsignal aufzeichnet. Die Probemenge beträgt zwischen 10 und 500 mg [4, 52, 53] einer bestimmten Kornfraktion. Vor dem eigentlichen TPD-Experiment wird die Probe zunächst katalysatorabhängig konditioniert. Das bedeutet, sie wird im Inertgasstrom für eine bestimmte Zeit aufgeheizt. Dabei werden Substanzen, welche die aktiven Zentren blockieren (größtenteils Wasser aber auch beispielsweise Kohlendioxid) ausgetragen. Anschließend wird unter definierten Bedingungen die Adsorption der Sondenmoleküle an die aktiven Zentren durchgeführt. Danach wird die Apparatur für mehrere Stunden, häufig unter erhöhter Temperatur, mit reinem Trägergas gespült, um überschüssiges und nur schwach gebundenes Adsorptiv zu entfernen. Als Alternative zum Spülschritt kann die Apparatur evakuiert werden. Abschließend wird das Desorptionsprofil unter definiertem Aufheizen des Reaktors aufgezeichnet.

#### 2.3.1.1 DETEKTION

Üblicherweise wird die Desorptionsrate online, das heißt simultan, mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) oder mit einem Massenspektrometer (MS) verfolgt. Die Verwendung eines Flammenionisationsdetektors (FID) ist ebenfalls gängig, wenn organische Verbindungen detektiert werden sollen. Die beiden letztgenannten Detektoren haben den Vorteil, dass sie selektiv detektieren. Der FID detektiert nur oxidierbare, kohlenstoffhaltige Verbindungen. Damit werden Wasser sowie Kohlendioxid diskriminiert, welche beispielsweise durch Kondensationsreaktionen auf dem Adsorbens neben dem Adsorbat freigesetzt werden können. Dient ein Massenspektrometer als Detektor, können anhand des Masse/Ladungsverhältnisses ( $m/e$ ) der Fragmentionen auch mehrere organische Verbindungen nebeneinander detektiert werden. Für die Ammoniakdetektion wird das Ionenchromatogramm für  $m/e = 16$  verfolgt [36], für Pyrrol  $m/e = 67$ . Im Optimalfall wird über den konstanten Trägergasstrom gleichzeitig konzentrationsabhängig quantifiziert. Der Vorteil des WLD besteht hingegen in seiner Einfachheit. Er ist sehr leicht zu bedienen, hat einen vergleichsweise simplen Aufbau und ist relativ robust sowie preiswert. Hinzu kommt, dass er als Universaldetektor für alle Varianten der thermoanalytischen Techniken einsetzbar ist, was zum Beispiel auf den FID nicht zutrifft.

Eine völlig andere Detektionsmethode stellt die Titration dar. Dient Ammoniak als Sondenmolekül, kann dieser in der Analysezelle eines Titrierautomates aufgefangen und mit Salzsäure neutralisiert werden. Die Aktivität des Motors für die HCl-Pumpe wird als Signal aufgezeichnet [36]. Neben dieser online-Detektion kann die gesamte desorbierte Menge auch via Rücktitration nach dem Ende der Aufheizphase ermittelt werden [54]. Dazu wird der austretende Gasstrom durch eine schwefel- oder salzsaure Lösung bekannter Konzentration geleitet. Anschließend wird die noch nicht durch Ammoniak neutralisierte Stoffmenge an Säure gegen Natronlauge titriert.

### 2.3.2 EINFLUSS EXPERIMENTELLER PARAMETER AUF DAS DESORPTIONSPROFIL

Die Desorptionsrate und somit das Profil werden größtenteils von einem oder mehreren der folgenden Phänomene beeinflusst [5, 53]:

- Readsorption von bereits desorbiertem Gas an die Probe (gleichgewichtskontrolliert, „frei“),
- Diffusion des Adsorptivs ins Katalysatorinnere oder des Adsorbats in die Gasphase,
- Temperaturgradienten in der Katalysatorschüttung und
- heterogene Oberflächen mit einem breiten Bereich von Energieverteilungen.

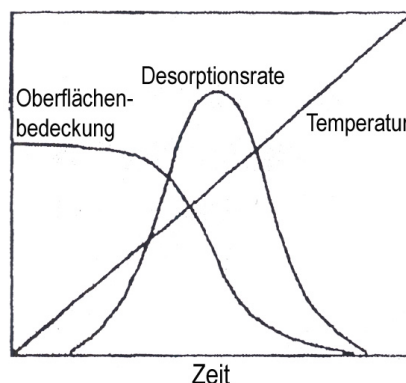


Abb. 2-15 Schematisch dargestellte Kurvenverläufe während eines TPD-Experimentes [4, 52].

Abb. 2-15 zeigt schematisch das Verhalten der Temperatur, der Oberflächenbedeckung und der Desorptionsrate im Verlauf eines TPD-Experimentes in

Abhängigkeit der Zeit  $t$ . Während die Temperatur ansteigt, nimmt der Bedeckungsgrad  $\Theta$  stetig ab. Am Wendepunkt dieser Kurve durchläuft die Desorptionsrate  $d\Theta/dt$  ein Maximum. Im Idealfall entspricht der Verlauf einer Desorptionskurve nahezu einer Gaußkurve. Durch den Einfluss von reversiblen Readsorptionsvorgängen und Transportlimitierungen steigt die Kurve steiler an als sie abfällt [5, 6, 49]. Die Fläche unterhalb der Kurve verändert sich aber nicht durch den Einfluss experimenteller Parameter. An dieser Stelle sei vorweggenommen, dass die oben aufgezählten Phänomene vor allem dann bedeutend sind, wenn kinetische Daten aus dem Profil berechnet werden sollen. Für die Quantifizierung der aktiven Zentren hingegen ist die Peakfläche unterhalb der Desorptionskurve entscheidend.

Zu den Parametern, die das Desorptionsprofil beeinflussen, zählen neben dem Reaktionsgefäß, den Detektoreinstellungen und dem Systemdruck vor allem auch die Durchflussrate an Trägergas, die Katalysatorkorngröße und -einwaage sowie die Adsorptionsbedingungen und die Heizrate [4]. Wird eine dieser Einflussgrößen verändert, beeinflusst dies (mehrere) andere Größen in unterschiedlicher Abhängigkeit [5]. Zur Optimierung der Form einer Desorptionskurve müssen einzelne Parameter optimiert werden. Um Desorptionsprofile untereinander vergleichbar zu machen, sollten diese Parameter hingegen möglichst konstant gehalten werden [24].

### 2.3.2.1 TRÄGERGASSTROM UND KATALYSATOREINWAAGE

Der Quotient aus Katalysatoreinwaage und Durchflussrate des Trägergases gibt die Kontaktzeit an. Für den Fall der freien Readsorption verschiebt sich ein Desorptionsmaximum mit zunehmender Kontaktzeit, folglich entweder mit größerer Einwaage oder mit langsamerem Trägergasfluss, zu höherer Temperatur [55]. Üblicherweise wird mit einer Kontaktzeit von  $10^{-5} - 10^{-2} \text{ g}\cdot\text{min}\cdot\text{cm}^{-3}$  gearbeitet [36]. Sinnvolle Werte für die Durchflussrate liegen zwischen 15 und  $60 \text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$  [4, 52] und für die Katalysatoreinwaage zwischen 10 und 500 mg [4, 52, 53]. Im Wesentlichen nimmt der Trägergasstrom Einfluss auf das Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht, welches Diffusionsvorgänge und Temperaturgradienten mit einschließt, sowie auf den Druckverlust über der

Probe. Ersteres hängt ebenso von der Katalysatorkorngröße ab. Der Druckverlust ist zusätzlich eine Funktion des Reaktordurchmessers.

Die Beziehungen können wie folgt zusammengefasst werden [53]:

Ein *hoher Trägergasstrom* führt zu

- *großem Druckverlust*, besonders bei kleiner Katalysatorkörnung und engem Reaktordurchmesser,
- geringem Partialdruck des Adsorptivs beim Adsorptionsvorgang und somit zu *geringer Beladung* des Katalysators, sowie
- geringer Konzentration des Adsorptivs im Gasstrom beim Desorptionsvorgang (Verdünnung) und somit zu *verringertes Detektionssensitivität*.

Hingegen ist bei einem *niedrigen Trägergasstrom*

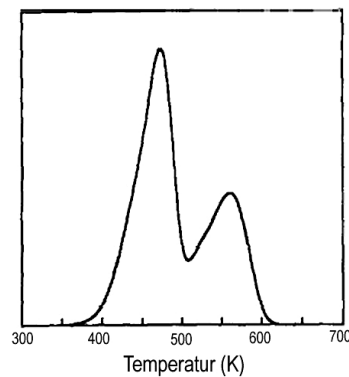
- die Wahrscheinlichkeit für *Readsorption* bereits desorbierter Moleküle an den Katalysator oder an Rohrwände vergrößert,
- die *Diffusion* von der Katalysatoroberfläche in die Gasphase bevorzugt,
- das Auftreten von *Temperaturgradienten* in der Katalysatorschüttung wahrscheinlicher und
- die *Zeitverzögerung* zwischen Desorption und Detektion groß.

Damit ist die Durchflussrate eine Funktion der Katalysatormenge. Je größer die Einwaage ist desto höher sollte der Trägergasstrom sein. Für jede TPD-Apparatur gibt es einen Bereich, in dem eine geringe Änderung der Durchflussrate die Form des Desorptionsspektrums wenig beeinflusst [53].

Bei einigen TPD-Apparaturen ist eine Vakuumpumpe zur Unterstützung des Trägergasflusses nachgeschaltet. Dadurch wird die Temperatur, bei der der Desorptionsvorgang abgeschlossen ist, deutlich herabgesetzt. Dies ist vor allem vorteilhaft, wenn für die Desorption des Sondenmoleküls ansonsten vergleichsweise hohe Temperaturen erforderlich wären, wie etwa beim Ammoniak. Zeolithische Materialien neigen bei hohen Temperaturen zur Dehydratisierung; hier könnte ein leichter Unterdruck in der Apparatur die Detektion mit dem WLD verbessern [36].

## 2.3.2.2 KORNGRÖÖE DER KATALYSATORPROBE

Je stärker diffusionslimitiert der Desorptionsvorgang abläuft desto mehr wird er verzögert. Als Folge erscheinen Desorptionsmaxima im TPD-Profil bei erhöhter Temperatur. Dies geschieht bevorzugt, wenn sich bei der Verwendung großer Katalysatorkörner Temperaturgradienten im Katalysatorbett ausbilden [55, 56]. Bei sehr kleiner Korngröße ist die äußere Oberfläche hingegen groß und die Limitierung durch Diffusion wenig ausgeprägt. Allerdings nimmt mit abnehmender Partikelgröße der Druckverlust über den Reaktor zu. GORTE [5] berechnete die Desorptionskurve eines Gases von der homogenen, porösen Oberfläche eines Katalysators, welcher in zwei unterschiedlichen Partikelgrößen vorliegt. Dabei nahm er freie Readsorption und eine Stofftransportlimitierung durch Knudsen-Diffusion an (Abb. 2-16).



**Abb. 2-16** Berechnete Desorptionskurve; zwei Katalysatorkorngrößen: 10 und 100  $\mu\text{m}$  im Verhältnis 1:1; Limitierung durch Knudsen-Diffusion in meso- bis mikroporösen Poren; freie Readsorption; Desorption erster Ordnung, konstante Desorptionsrate [5].

Dies veranschaulicht, dass selbst ein einfacher Desorptionsprozess, mit einer Desorption erster Ordnung und konstanter Geschwindigkeit, zu einem komplexen TPD-Profil führen kann.

Eine homogene Partikelgröße ist überdies wichtig, um Kanalbildungen zu vermeiden. Wenn das Gas in Kanälen durch die Schüttung strömt, kann Adsorption und Desorption außerhalb dieser Wege prinzipiell ebenfalls nur durch Diffusion stattfinden. Letztlich ist aber der Einfluss der Korngröße für die Untersuchung der sauren Eigenschaften des Katalysators weitestgehend vernachlässigbar [55].

## 2.3.2.3 ANFANGSBEDECKUNG UND ADSORPTIONSTEMPERATUR

Die Lage des Adsorptions-Desorptions-Gleichgewichtes ist immer druck- und temperaturabhängig. Der Bedeckungsgrad nimmt mit zunehmendem Partialdruck des Adsorptivs im Fluidstrom sowie mit abnehmender Temperatur zu. Die Anfangsbedeckung nimmt Einfluss auf die Form des Desorptionsprofils. Besonders deutlich wird dies, sofern energetisch unterschiedliche aktive Zentren vorliegen, wie Abb. 2-17 veranschaulicht. Dieser Einfluss kann zur Ermittlung der Kinetik ausgenutzt werden [53]. Wird das Adsorptiv portionsweise auf den Katalysator aufgebracht, kann durch stetige Vergrößerung der Adsorbatmenge vor der Aufzeichnung eines TPD-Profiles die gesamte Desorptionskurve vom Hoch- bis zum Niedrigtemperaturbereich schrittweise aufgebaut werden. Für die Quantifizierung der aktiven Zentren ist eine Anfangsbedeckung von  $\Theta_0 = 1$  sinnvoll [6].

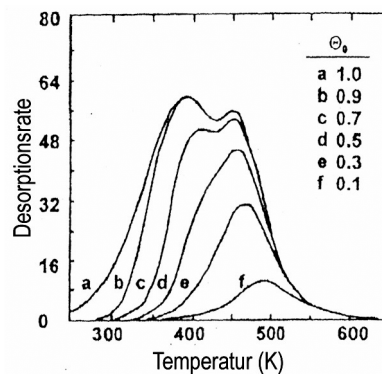


Abb. 2-17 Simulation der TPD-Kurve eines Katalysators mit zwei verschiedenen Energiezentren für unterschiedliche Anfangsbedeckungen [4, 57].

Die Adsorption erfolgt bei geringer Temperatur, häufig bei Raumtemperatur [53]. Da beim Adsorptionsvorgang zunächst bevorzugt Chemisorption auf denjenigen Plätzen erfolgt, an denen die größte Adsorptionsenergie frei wird [58], fördern hohe Temperaturen lediglich das vermehrte Physisorbieren von unspezifisch und schwach gebundenen Spezies. Daher sollte zur Erzielung einer nahezu vollständigen Anfangsbedeckung besser die Adsorptionszeit verlängert anstatt die Adsorptionstemperatur erhöht werden. Allerdings muss die Temperatur hoch genug sein, um die entsprechende Energiebarriere der Chemisorption zu überwinden.



## 2.3.2.4 HEIZRATE

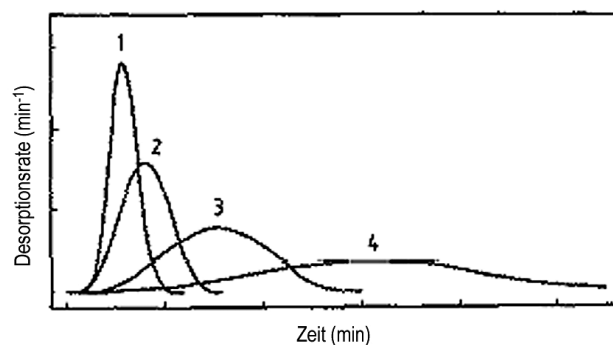
Üblicherweise wird mit einer linearen Heizrate von  $10 - 60 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  gearbeitet [4, 52]. Bei Variation der Heizrate verändert sich sowohl die Lage der maximalen Desorptionstemperatur als auch die Kurvenform.

Das Gleichgewicht zwischen Adsorption und Desorption ist abhängig vom Partialdruck bzw. von der Konzentration des Adsorptivs in der Gasphase sowie von der Umgebungstemperatur. Bei geringer Adsorptivkonzentration und hoher Temperatur läuft bevorzugt der Desorptionsprozess ab. Unter Anwendung des häufig gewählten hyperbolischen Ansatzes nach Langmuir kann die Desorptionsrate für ein Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht erster Ordnung durch die folgende Gleichung beschrieben werden [59].

$$\text{Gl. (2-6)} \quad \frac{d\Theta_A}{dt} = k_a c_A (1 - \Theta_A) - k_d \Theta_A$$

$d\Theta/dt$	Desorptionsrate	$\Theta$	Bedeckungsgrad
$k_a$	Adsorptionskonstante	$k_d$	Desorptionskonstante
$c_A$	Adsorptivkonzentration im Trägergasstrom		

Allgemein ist die Desorptionsrate groß, wenn der Adsorptionsterm klein ist. Durch die stetige Temperaturerhöhung während eines TPD-Experimentes wird das Gleichgewicht zu Gunsten der Desorption verschoben. Die Heizrate  $\beta$  stellt dabei die Temperaturänderung mit der Zeit dar. Ist diese klein, hat das Gleichgewicht Zeit, sich an die neuen Umgebungsbedingungen anzupassen. Bei einer großen Heizrate wird es jedoch rasch weiter zur Desorptionsseite verschoben.



**Abb. 2-18** TPD-Kurven mit verschiedenen linearen Heizraten  $\beta$  als Funktion der Zeit.  $\beta = 20$  (1);  $10$  (2);  $4$  (3) und  $2$  (4)  $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$  [60].

Dementsprechend verlaufen Desorptionskurven, die mit einer hohen Heizrate aufgezeichnet wurden, in der zeitlichen Darstellung schmaler und besitzen eine größere Amplitude als solche, mit kleinerer Heizrate (s. Abb. 2-18) [60]. Die Temperatur im Desorptionsmaximum verschiebt sich mit steigender Heizrate nach oben [53]. Liegen unterschiedlich starke Adsorptionszentren vor, erscheinen die verschiedenen Desorptionsmaxima bei einer hohen Heizrate nicht voneinander getrennt, d.h. sie werden nicht aufgelöst. Wird jedoch mit einer zu geringen Heizrate gearbeitet, bleibt die Konzentration an Sondenmolekülen im Trägergasstrom durchgängig zu gering für eine gute Detektion, wie Kurve 4 in Abb. 2-18 veranschaulicht.

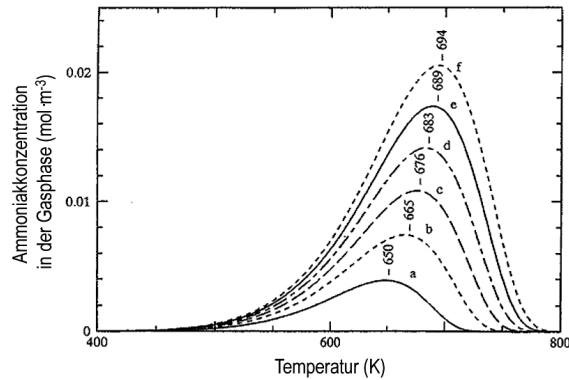
## **2.4 ENTWICKLUNGEN DER TEMPERATURPROGRAMMIERTEN DESORPTION**

Die ersten TPD-Experimente wurden an nichtporösen, idealen Materialien mit homogener Oberfläche und im Ultrahochvakuum durchgeführt. Dabei ersetzt der durch den Druckabfall entstehende Sog den Trägergasstrom des unter Atmosphärendruck durchgeführten Experimentes und die Desorption wird anhand des Partialdruckes des Gases über der Probe verfolgt. Bereits 1962 veröffentlichte REDHEAD [58] eine Methode zur Ermittlung der Adsorptionskinetik (Aktivierungsenergie, Geschwindigkeitskonstante sowie Reaktionsordnung) über die Massenbilanz. Während er den präexponentiellen Faktor der Arrhenius-Gleichung abschätzte war für seine Methode die experimentelle Ermittlung der Temperatur, bei der die Desorptiongeschwindigkeit maximal ist, ausreichend. Da REDHEAD unter Ultrahochvakuum und an glatten Oberflächen arbeitete, konnte er annehmen, dass weder Readsorption noch andere Stofftransportlimitierungen das Desorptionsspektrum beeinflussen.

Wird hingegen unter atmosphärischem Druck und mit einem porösen Probenmaterial gearbeitet, gelten diese Vereinfachungen nicht. Häufig wird die Probe mit einem inerten Feststoff verdünnt, die Probemenge reduziert und eine kurze Kontaktzeit realisiert, um den Einfluss von Readsorption sowie Stoff- und Wärmetransportvorgängen im TPD-Experiment zu minimieren. In den meisten Fällen ist die Vernachlässigung der oben genannten Phänomene dennoch nicht

sinnvoll. Zudem ist die Veränderung dieser Parameter, wie in Abschnitt 2.3.2 erläutert wurde, nur in begrenztem Rahmen realisierbar [5]. Neben dem Gleichgewicht zwischen desorbierendem und readsorbierendem Gas muss bei TPD-Experimenten, welche unter Atmosphärendruck und an porösen Materialien durchgeführt werden, immer bedacht werden, dass die nach außen beobachtbare effektive Desorptionsgeschwindigkeit langsamer ist als diejenige, die tatsächlich an den aktiven Zentren im Porengefüge des Katalysators vorliegt. Dafür kommt aber das Arbeiten unter diesen Bedingungen denen, die in einem chemischen Reaktor herrschen, und damit dem katalytischen Prozess, sehr viel näher. Die Verwendung der TPD zur Charakterisierung eines typischen Katalysators mit großer innerer Oberfläche wurde erstmals 1967 von CVETANOVIĆ und AMENOMIYA [61] diskutiert. In letzter Zeit gehen die Bemühungen dahin, TPD-Kurven mit Hilfe numerischer Ansätze zu approximieren und auf diese Weise die Adsorptionskinetik zu ermitteln.

1997 veröffentlichten NIWA *et al.* [36] und KATADA *et al.* [6] eine Methode zur numerischen Annäherung von Ammoniak-TPD-Kurven auf Basis der thermodynamischen Berechnung des Adsorptions-Desorptions-Gleichgewichtes. Neben freier Readsorption nahmen die Autoren an, dass die Desorption sowohl durch die langsame Diffusion innerhalb der Katalysatorporen als auch durch die Kinetik kontrolliert wird. Letzteres heißt, dass eine hohe Desorptionsenergie erforderlich ist. Sie passten ihre Kurven mittels der Parameter Desorptionsenthalpie  $\Delta H$  und saure Adsorptionsplätze  $A_0$  an den experimentell ermittelten Hochtemperaturpeak an. Für solche Zeolithe wie den H-ZSM-5, deren Hoch- und Niedrigtemperaturpeaks nicht überlagert sind, konnten die Autoren gute Resultate erzielen (vgl. Abschnitt 2.5.1). In diesem Zusammenhang simulierten NIWA *et al.* [36] verschiedene TPD-Kurven unter Variation der Anzahl an Adsorptionszentren, in Abb. 2-19 illustriert. Demnach darf aus der Verschiebung des Maximums zu höherer Temperatur nicht automatisch auf die Anwesenheit von stärker sauren Zentren geschlossen werden.



**Abb. 2-19** Simulation von  $\text{NH}_3$ -TPD-Kurven mit konstanten Parametern und Variation der Anzahl an sauren Zentren  $A_0$ .  $A_0 = 0,2$  (a),  $0,4$  (b),  $0,6$  (c),  $0,8$  (d),  $1,0$  (e) und  $1,2$  (f)  $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$  [36].

COSTA *et al.* [49, 62] wählten 1999 einen Ansatz, in dem sie – in Anlehnung an die Brønsted-Gleichungen zur Beschreibung der Acidität homogener Katalysatoren – die sauren Zentren heterogener Katalysatoren mittels Ammoniak-TPD und einer Desorptionsenergieverteilung charakterisierten. Diese Verteilung erhielten sie durch Dekonvolution (durch Entfaltung und Schärfung von Signalen mit Hilfe mathematischer Funktionen) verschiedener Ammoniak-TPD-Kurven, was eine sehr komplexe Methode darstellt. Die Autoren gingen davon aus, dass sich adsorbierte Ammoniakmoleküle nicht gegenseitig beeinflussen, dass es sich um eine Desorption erster Ordnung handelt und dass keine Readsorption stattfindet. Da die Autoren ihre Experimente jedoch an porösem Material und nicht im Vakuum durchgeführt haben, sollte die Gültigkeit der letzten Annahme in Frage gestellt werden [5]. Im Gegensatz zu NIWA *et al.* [36] und KATADA *et al.* [6] sind COSTA *et al.* [49] jedoch in der Lage, auch das Desorptionsprofil verschiedener Y-Zeolithe erfolgreich numerisch auszuwerten.

Neben Stofftransport und Diffusionsvorgängen beziehen KANERVO *et al.* [59] bei ihren Simulationen das Reaktorstrommodell mit in die Berechnungen ein. Sie kommen zu dem Schluss, dass die atmosphärische TPD am besten durch das PFR-Modell (plug flow reactor, ideales Strömungsrrohr) anstatt durch das CSTR-Modell (continuous stirred tank reactor, ideale kontinuierliche Rührzelle) beschrieben wird. Letzteres eignet sich hingegen zur Beschreibung der TPD, wenn die Vernachlässigung der Readsorption sinnvoll ist, da sich dann keine axialen Oberflächenkonzentrationsgradienten ausbilden.

## 2.5 AMMONIAK-TPD ZUR CHARAKTERISIERUNG ACIDER ZENTREN

Die TPD mit Ammoniak als Sondenmolekül (NH<sub>3</sub>-TPD) ist die am häufigsten verwendete TPD-Methode zur Charakterisierung der aciden Zentren von Feststoffkatalysatoren. Im Folgenden wird die Interpretation des Ammoniak-Desorptionsprofils auf Zeolithen in der Protonenform mit dem Augenmerk auf H-ZSM-5 anhand diverser Publikationen dargelegt.

### 2.5.1 INTERPRETATION DES AMMONIAK-DESORPTIONSPROFILS

Das Desorptionsprofil des Ammoniaks von H-ZSM-5-Oberflächen, so wie der meisten anderen Zeolithe in Protonenform, lässt sich oberhalb und unterhalb einer Temperatur von 400 °C grundsätzlich in zwei Bereiche einteilen. Diese werden als „Niedrig- und Hochtemperaturbereich“ bezeichnet. Bei niedrigen Temperaturen desorbiert physisorbierter Ammoniak, während das an Brønsted- und stark Lewis-saure Zentren chemisorbierte Ammoniak erst im Hochtemperaturbereich desorbiert [36, 38, 49, 55, 60, 63]. Die detailliertere Zuordnung von Desorptionstemperatur und Natur des Adsorptionszentrums, insbesondere die Interpretation des Niedrigtemperaturbereiches, wurde in der Literatur nicht immer einheitlich, jedoch in der Quintessenz übereinstimmend, beschrieben.

Es gab viele Bemühungen, einen Zusammenhang zwischen schwach sauren Zentren und der Intensität des Niedrigtemperaturpeaks zu finden. KARGE *et al.* berichteten Anfang der 90er Jahre über TPD-Experimente an dealuminierten Mordeniten [64] sowie dealuminierten Y-Zeolithen [65], welche sie im Vakuum durchgeführt und mit IR-spektroskopischen Untersuchungen kombiniert hatten. Unter Einbeziehung des Niedrigtemperaturbereiches der Ammoniak-TPD-Profile fanden die Autoren bis zu vier Arten saurer Zentren (schwache und starke Brønsted-saure sowie schwache und starke Lewis-saure Zentren). Sie approximierten die Profile mittels Gaußkurven. Aus deren Flächen bestimmten sie die Verteilungsdichte; sowie aus deren Maxima die mittlere Desorptionsenergie der verschiedenen aciden Zentren.

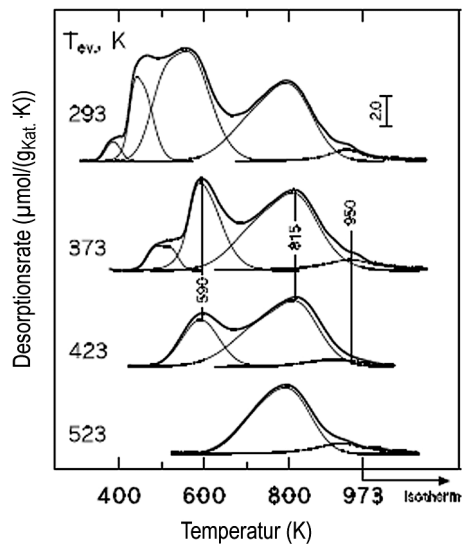
BARTHOS *et al.* [63] veröffentlichten im Jahr 2000 eine Arbeit, in der sie ebenfalls neben der Ammoniak-TPD an H-ZSM-5 auch IR-spektroskopische

Experimente zur Interpretation des Desorptionsprofils durchführten. Die Autoren beobachteten das Niedrigtemperaturmaximum bei etwa 350 °C. Die bei dieser Temperatur desorbierte Menge an Ammoniak entsprach näherungsweise dem Gehalt an Gitteraluminium. Dem zweiten Maximum bei etwa 550 °C ordneten sie der zeitgleichen Ammoniak-Desorption von Brønsted-sauren sowie von echt Lewis-sauren Zentren (Nichtgitteraluminium) zu. Die hier desorbierte Ammoniakmenge entspreche, laut Autoren, dem Gesamtaluminiumgehalt.

In einem 1997 erschienenen Übersichtsartikel zur Ammoniak-TPD an Zeolithen resümierten NIWA *et al.* [36], dass ein Zusammenhang der Intensität des Niedrigtemperaturpeaks weder mit der Anzahl an schwach sauren Zentren, noch mit der Aktivität anderer katalytisch aktiver Zentren bestehe. Die Autoren fassten zusammen, dass der Niedrigtemperaturpeak durch langes Spülen vor der Aufnahme des Desorptionsprofils ohne sichtbaren Einfluss auf den zweiten Peak entfernbar ist. Damit sei seine Intensität von den experimentellen Bedingungen, insbesondere von der Kontaktzeit des Trägergases am Katalysator abhängig. NIWA *et al.* [36] beschreiben das Niedrigtemperatursignal als einen Rest von überschüssigem Ammoniak, welcher nicht an saure Zentren adsorbiert wurde. Einen deutlichen Hinweis darauf, dass nicht der Niedrigtemperatur- sondern der Hochtemperaturpeak Brønsted-sauren Zentren zuzuordnen ist, liefert das Ammoniak-Desorptionsprofil von Zeolithen in der Natriumform, denen diese Eigenschaften fehlen. Hier ist ausschließlich der Niedrigtemperaturpeak zu beobachten.

Bereits in Abschnitt 2.2.1.2 wurde erwähnt, dass LÓNYI *et al.* [38] im Jahre 2001 ebenfalls eine Studie über parallel durchgeführte IR-spektroskopische Untersuchungen und TPD-Experimente bei unterschiedlicher Ammoniak-Beladung veröffentlichten. Die in Abb. 2-20 dargestellten Desorptionsprofile wurden von den Autoren wie folgt interpretiert: Im Hochtemperaturbereich desorbiert Ammoniak von zwei Sorten stark saurer Zentren. Zunächst von Brønsted-sauren Hydroxygruppen in direkter Nachbarschaft zu Gitteraluminiumatomen und anschließend von stark Lewis-sauren Zentren, welche durch Extragitteraluminiumspezies erscheinen. Dieses Verhalten ist unabhängig von der Temperatur, bei der die Evakuierung zur Entfernung von nicht

adsorbiertem Ammoniak durchgeführt wurde. Im Gegensatz hierzu ist im Niedrigtemperaturbereich zu erkennen, dass die Desorptionskurve mit abnehmender Evakuierungstemperatur  $T_{ev}$  zusätzliche Maxima aufweist. Diesen Maxima konnten die Autoren  $NH_4^+ \cdot n NH_3$ -Spezies mit  $n = 1$  bei  $T_{ev} = 423$  K bis  $n = 3$  bei  $T_{ev} = 293$  K zuordnen.



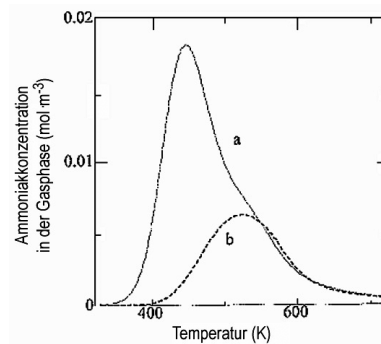
**Abb. 2-20**  $NH_3$ -TPD-Kurven auf H-ZSM-5, aufgenommen nach Evakuierung der beladenen Proben bei verschiedenen Temperaturen  $T_{ev}$  (K) (Heizrate  $\beta = 10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ ) [38].

Weiterhin gehen LÓNYI *et al.* [38] davon aus, dass die stark Lewis-sauren Zentren auf Dehydroxylierungsreaktionen zurückzuführen sind, bei denen stöchiometrisch zwei Brønsted-saure Zentren zu einem Lewis-sauren Zentrum reagieren. Nach der Quantifizierung stellten sie fest, dass nach Evakuierung bei hoher Temperatur die Menge an Brønsted-sauren Zentren unterschätzt wurde.

### 2.5.1.1 VERBESSERUNG DER SELEKTIVITÄT

Nachdem die Maxima der Ammoniak-TPD-Kurve den verschiedenen Adsorbatspezies erfolgreich zugeordnet werden können, ist für die Quantifizierung der aktiven Brønsted-sauren Zentren eines H-Zeolithen die ausreichend gute, selektive Erfassung des dem chemisorbierten Ammoniak entsprechenden Peaks erforderlich. Die erste Strategie zur Entfernung physisorbierter Spezies ist eine lange Spülzeit, optional bei erhöhter Spültemperatur. Eine andere Strategie beinhaltet die chemische Verdrängung physisorbierter Spezies. BAGNASCO [66]

schlug 1996 vor, den Anteil an physisorbierten Ammoniak durch Behandlung mit Wasserdampf vor der Aufnahme des Ammoniak-TPD-Profiles zu verdrängen. Abb. 2-21 zeigt die Desorptionsprofile vor und nach der Wasserdampfbehandlung am Beispiel eines NaH-Y-Zeolithen.



**Abb. 2-21** TPD-Profil (a) vor und (b) nach Wasserdampfbehandlung auf NaH-Y-Zeolith (Modul 5; 45 % natriumausgetauscht) [36].

Da Wasser polarer als Ammoniak ist, konkurriert es erfolgreich um Adsorptionsplätze mit ionischer Wechselwirkung. Allerdings ist Ammoniak stärker Brønsted-basisch als Wasser und bleibt an den sauren Hydroxygruppen chemisorbiert. Der Hochtemperaturbereich des TPD-Profiles wird daher von der Wasserdampfbehandlung nicht beeinflusst, solange keine stark Lewis-sauren Zentren vorliegen. Der experimentelle Aufwand ist erhöht, weil das Wasser vor der Detektion mit einem WLD aus dem Gasgemisch entfernt werden muss (beispielsweise mit Kaliumhydroxid auf Glaswolle). Besonders vorteilhaft ist die Methode der Wasserdampfbehandlung, wenn sich die Signale des Niedrig- und des Hochtemperaturbereiches überlagern, wie es bei dem Y-Zeolithen und in geringerem Ausmaß auch beim Beta-Zeolithen der Fall ist [36].

Im Jahre 1999 resümierte GORTE [67], dass Ammoniak kein gut geeignetes Sondenmolekül für die Charakterisierung saurer Zentren sei, weil es nicht spezifisch an die katalytisch aktiven Brønsted-Zentren adsorbiere. Alternativ schlug er die Verwendung von solchen reaktiven Alkylaminen mit  $\beta$ -H-Atom vor, die klein genug sind, um in Zeolithkäfige einzudringen. Diese Amine dissoziieren bei der Protonierung reversibel, nach einer der Hofmann-Eliminierung ähnlichen Reaktion, zum Ammoniumion und zum Olefin. Mit Lewis-sauren Zentren reagieren sie hingegen nicht. GORTE konnte mit Isopropylamin auf H-ZSM-5 eine gute Übereinstimmung zwischen der Anzahl Brønsted-saurer Zentren und dem Gitteraluminiumgehalt erzielen.



## 2.6 PYRROL-TPD ZUR CHARAKTERISIERUNG BASISCHER ZENTREN

Bisher gibt es in der Literatur zwar sehr viele Abhandlungen zur IR-spektroskopischen Untersuchung basischer Katalysatoren mit Pyrrol als Sondenmolekül, aber kaum Arbeiten, in denen auch TPD-Experimente durchgeführt wurden. 1999 veröffentlichten FÖRSTER *et al.* [12] die ersten systematischen TPD-Untersuchungen mit Pyrrol auf verschiedenen Faujasiten in der Alkali-metallkationenform, präsentiert in Abb. 2-22. Die Autoren fanden ein erstes Maximum der Desorptionsrate bei 150 - 180 °C. Dieses Maximum ordneten sie schwach wechselwirkendem Pyrrol zu, da es unabhängig vom Zeolith-Typ sowie von der Art des Kations war. Allerdings nahm die desorbierte Menge an Pyrrol im Niedrigtemperaturbereich mit zunehmender Größe der Kationen (von  $\text{Na}^+$  bis  $\text{Cs}^+$ ) ab. Dies führten die Autoren auf das analog abnehmende Porenvolumen der Zeolithe zurück. Der weitere Verlauf der Kurve ist durch das Kation und den Zeolith-Typ (seinem Si/Al-Verhältnis) bestimmt. Ein zweites Maximum verschiebt sich mit abnehmender Elektronegativität des Kations (von  $\text{Na}^+$  bis  $\text{Cs}^+$ ) zu niedrigerer Temperatur (s. Abb. 2-22, links). Eine Erklärung für das Auftreten eines weiteren Desorptionsmaximums im Pyrrol-TPD-Profil auf NaX wurde von den Autoren nicht genannt.

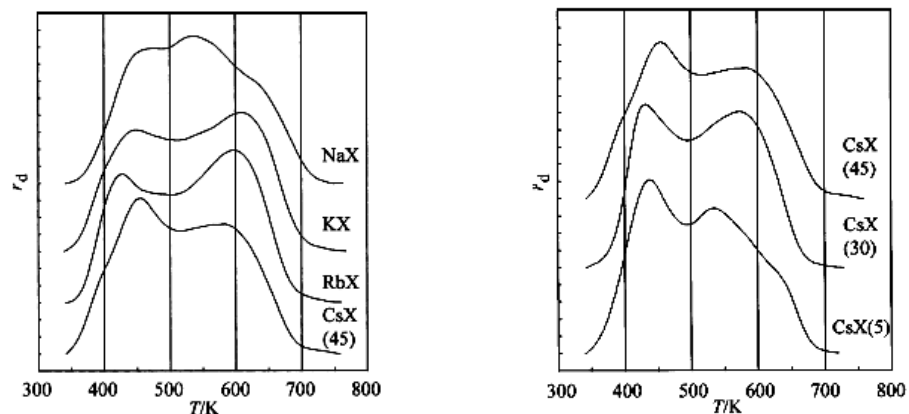


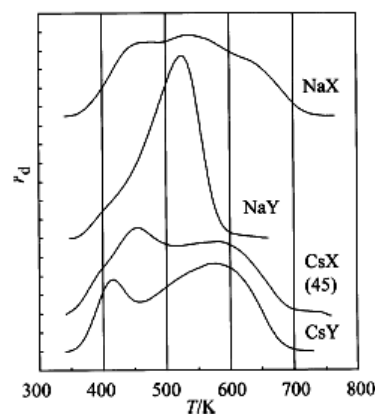
Abb. 2-22 Desorptionsprofile von Pyrrol. *links*: auf X-Zeolithen mit verschiedenen Kationen und *rechts*: auf CsX-Zeolithen mit verschiedenen Austauschgraden ( $\beta = 10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ ) [12].

Das Hochtemperaturmaximum verschiebt sich bei einem höheren Austauschgrad von Cäsium- gegen Natriumkationen zu niedrigeren Temperaturen (s. Abb. 2-22, rechts). Das beobachtete Ausmaß der Verschiebung war jedoch geringer, als von den Autoren erwartet. Im TPD-Profil von CsX mit einem

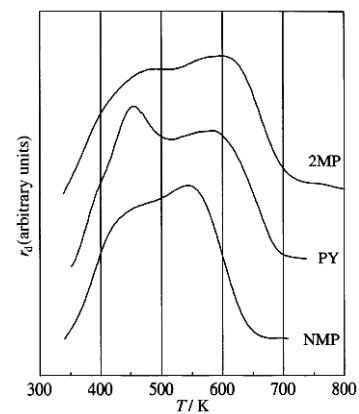
Austauschgrad von nur 5 % deutete sich eine Schulter an, welche aus dem Einfluss des zweiten Kations resultierte.

Die Gegenüberstellung der Desorptionsprofile von der Natriumkationen- und Cäsiumkationenform des X- und Y-Zeolithen in Abb. 2-23 zeigt, dass beim vergleichsweise schwach basischen NaY-Zeolithen nur ein Peak bei relativ niedriger Temperatur erscheint. Dadurch hebt es sich von allen anderen gezeigten Profilen ab. Von dem in dieser Reihe am stärksten basischen CsX-Zeolithen desorbiert ein großer Teil des Pyrrols erst bei vergleichsweise hoher Temperatur. FÖRSTER *et al.* [12] führten dies auf die starke Interaktion zwischen Pyrrol und den basischen Gittersauerstoffatomen zurück.

Im Bereich hoher Desorptionstemperaturen werden die Profile also von zwei gegenläufigen Effekten beeinflusst. Mit abnehmender Lewis-Acidität der Kationen ( $\text{Na}^+$  bis  $\text{Cs}^+$ ) wird das Hochtemperaturmaximum aufgrund sinkender  $\pi$ -System-Wechselwirkung zu niedrigeren Temperaturen verschoben. In der gleichen Reihe steigt aber die Lewis-Basizität der Gittersauerstoffatome, wodurch die H-Bindung über die Iminogruppe des Pyrrols verstärkt und das Maximum zu höheren Temperaturen verschoben wird. Für die effektiv zu beobachtende Lage des Hochtemperaturmaximums resultiert lediglich eine geringfügige Veränderung.



**Abb. 2-23** Desorptionsprofile von Pyrrol auf X- und Y-Zeolithen in Natrium- und Cäsiumkationenform ( $\beta = 10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ ) [12].



**Abb. 2-24** Desorptionsprofile von Pyrrol (PY), N-Methylpyrrol (NMP) und 2-Methylpyrrol (2MP) auf HCsX-Zeolith (Austauschgrad 45 %;  $\beta = 10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ ) [13].

Im gleichen Jahr veröffentlichten DÖBLER *et al.* [13] den zweiten Teil dieser Arbeiten von FÖRSTER *et al.* [12], in welchem sie TPD-Profile verschiedener

Methylpyrrolderivate auf Faujasiten zeigten. Es stellte sich heraus, dass der Verlauf der TPD-Profile von *N*-Methylpyrrol auf alkalimetallkationischen X- und Y-Zeolithen breite Übereinstimmungen mit denen von Pyrrol aufweist. Ein erstes Maximum konnten die Autoren wiederum schwachen, nicht lokalisierbaren Wechselwirkungen mit dem Zeolithgerüst zuordnen, während ein zweites Hochtemperaturmaximum durch das Kation sowie durch das Si/Al-Verhältnis im Zeolithgerüst beeinflusst wurde.

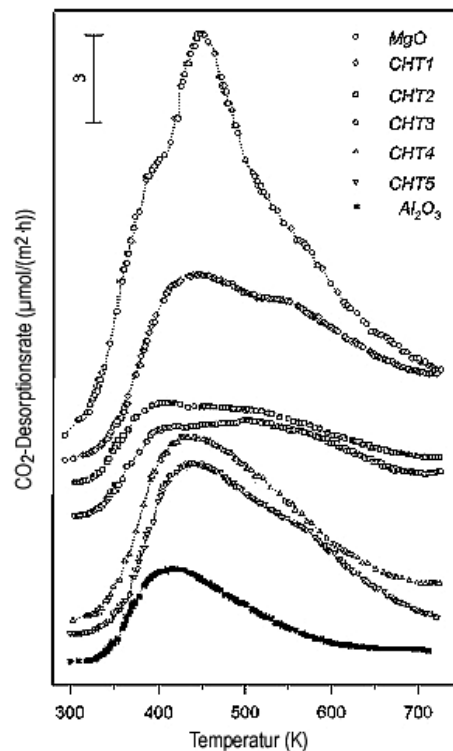
In Abb. 2-24 sind die Desorptionsprofile von 2-Methylpyrrol, Pyrrol und *N*-Methylpyrrol von einem HCsX-Zeolithen dargestellt. Die Lage des Maximums im Hochtemperaturbereich verschiebt sich in genannter Reihenfolge zu niedrigerer Temperatur. Dies ist dadurch zu erklären, dass der positive induktive Effekt der Methylgruppe die Elektronendichte im  $\pi$ -System des 2-Methylpyrrols und damit die Lewis-Basizität, verglichen mit Pyrrol erhöht. Dementsprechend ist die Wechselwirkung mit Lewis-sauren Kationen verstärkt, während eine (zwar geschwächte) saure Iminogruppe erhalten bleibt. Im *N*-Methylpyrrol fehlen die Iminogruppe und somit die Fähigkeit zur Ausbildung von H-Bindungen; lediglich der Lewis-basische Charakter bleibt erhalten. Mit *N*-Methylpyrrol als Sondenmolekül stellten die Autoren weiterhin fest, dass die Desorption umso leichter erfolgt, je größer der Radius des an der Interaktion beteiligten Kations ist. Mit zunehmender Polarisierbarkeit des Kations nimmt also sein Einfluss auf das Ausmaß der Verschiebung des Hochtemperaturdesorptionsmaximums ab. Wechselwirkungen der Methylgruppe mit dem Zeolithgerüst konnten die Autoren nicht ausschließen [13].

### 2.6.1 TPD MIT KOHLENDIOXID

Kohlendioxid wird sowohl für die IR-spektroskopische Charakterisierung basischer Zentren als auch für die temperaturprogrammierte Desorption häufig als Sondenmolekül eingesetzt [z.B. 3, 7, 30, 68]. Aufgrund seiner stark sauren Eigenschaften adsorbiert Kohlendioxid jedoch sehr unspezifisch an basische Oberflächen. Es reagiert unter Bildung verschiedener, zum Teil sehr stabiler Carbonatspezies, deren genaue Struktur vom Bedeckungsgrad [7] und von der Adsorptionstemperatur abhängen [68]. Die Carbonatspezies ( $\text{CO}_3^{2-}$ -Spezies)

sind nicht starr gebunden, sondern migrieren auf der Oberfläche. Hierbei ist selbst ein Austausch der Sauerstoffatome zwischen Carbonatspezies und Adsorbens möglich [3].

Im Abschnitt 2.1.1.3 wurde bereits angeführt, dass Di COSIMO *et al.* [30] die Profile von Kohlendioxid auf Mischoxiden mit ehemaliger Hydrotalcitstruktur und unterschiedlichem Magnesiumanteil untersuchten. Basierend auf dem Kohlendioxid-TPD-Profil auf reinem Magnesiumoxid (oberste Kurve in Abb. 2-25) definierten die Autoren drei Temperaturen, bei denen die Desorptionsrate ein Maximum durchläuft. Diese Maxima übertrugen sie auf die anderen Desorptionsprofile und quantifizierten den relativen Anteil dieser Peaks an der gesamten desorbierten Kohlendioxidmenge.



**Abb. 2-25** Kohlendioxid-TPD-Profile auf MgO (oberste Kurve), kalzinierten Hydrotalciten (CHT1 bis CHT5 mit abnehmendem Magnesiumanteil) und Aluminiumoxid (unterste Kurve) [30].

Sie kamen zu dem Ergebnis, dass der Beitrag der schwächer basischen Zentren mit abnehmendem Magnesiumanteil zunimmt. Die größte Gesamtmenge an Kohlendioxid desorbierte von dem Mischoxid, dessen molares Mg/Al-Verhältnis etwa 1:1 betrug (Abb. 2-25, dritte Kurve von unten).

ZHANG *et al.* [3, 69] charakterisierten die Erdalkalimetalloxide mit Hilfe der Kohlendioxid-TPD. Während sie einen Anstieg der Basenstärke in der Reihe  $\text{MgO} < \text{CaO} < \text{SrO} < \text{BaO}$  fanden, nahm die Anzahl der basischen Zentren in dieser Reihe ab. KLEPEL und HUNGER [68] führten 2005 TPD-Experimente mit Kohlendioxid auf verschiedenen Faujasiten (LSX, X und Y) in Alkalimetallkationenform durch. Sie stellten fest, dass die Kohlendioxiddesorptionsprofile auf cäsiumausgetauschten NaX- und NaY-Zeolithen zwei Maxima besitzen (bei etwa 100 °C und oberhalb von 250 °C), deren Intensitäten von den experimentellen Bedingungen abhängen. Während die Intensität des Hochtemperaturpeaks mit längerer Adsorptions- bzw. Spülzeit sowie mit höherer Adsorptionstemperatur zunahm, wurde die Menge an Kohlendioxid, das bei niedriger Temperatur desorbierte, kleiner. Dies weist den Autoren zufolge darauf hin, dass sich die verschiedenen Adsorbatspezies gegenseitig beeinflussen und dass die Bildung der stark adsorbierten Carbonatspezies über einen aktivierten Zustand verläuft.

### 3 EXPERIMENTELLER TEIL

Im vorliegenden Kapitel werden die Materialien sowie die Durchführung des praktischen Teils dieser Diplomarbeit beschrieben. Für die Aufzeichnung von TPD-Profilen wurden Ammoniak, Pyrrol und *N*-Methylpyrrol als Sondenmoleküle auf verschiedenen sauren und basischen Katalysatoren verwendet.

#### 3.1 VERWENDETE KATALYSATOREN UND CHEMIKALIEN

Die verwendeten Katalysatoren wurden auf eine Korngröße von 200 – 315  $\mu\text{m}$  gebracht und in einem Exsikkator über gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung aufbewahrt. Daher besaßen die Katalysatoren einen konstanten Wassergehalt, welcher in Tab. 3-1 neben ihrer Herkunft und der chemischen Zusammensetzung angegeben ist. Davon ausgenommen sind der ZSM-5 in Ammoniumform sowie Aluminiumoxid und Brucit. Für LS-Zeolithe (Low Silica, das heißt siliziumarme Zeolithe) wird generell der Löwenstein-Regel [15] folgend ein Si/Al-Verhältnis von eins angenommen.

Tab. 3-1 Liste verwendeter Katalysatoren, Fortsetzung s. nächste Seite.

Material/ Bezeichnung	Herkunft	Zusammen- setzung	Wassergehalt <sup>1)</sup> (Gew.-%)
<i>Zeolithe</i>		<i>Modul   Si/Al</i>	
H-ZSM-5 (80)	The PQ Corporation Valley Forge, Philadelphia	160   80	3,7
H-ZSM-5 (45)	Süd-Chemie AG, München	90   45	5,6
H-ZSM-5 (18)	The PQ Corporation Valley Forge, Philadelphia	35   18	7,0
NH <sub>4</sub> -ZSM-5	ALSI-PENTA Zeolithe GmbH Schwandorf	24 – 28   12 – 14	1,8
Li-LSX	TRICAT Zeolites, Bitterfeld	aluminiumreich <sup>2)</sup>	22,8
Na-LSX	TRICAT Zeolites, Bitterfeld	aluminiumreich <sup>2)</sup>	21,7
K-LSX	TRICAT Zeolites, Bitterfeld	aluminiumreich <sup>2)</sup>	16,9
Rb-LSX	TRICAT Zeolites, Bitterfeld	aluminiumreich <sup>2)</sup>	13,3

Material/ Bezeichnung	Herkunft	Zusammen- setzung	Wassergehalt <sup>1)</sup> (Gew.-%)
<i>Hydrotalcite</i>		<i>MgO:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	
EXM 696	Süd-Chemie AG, München	60:40	42,2
Puralox MG 30	CONDEA, Brunsbüttel	30:70	29,3
Puralox MG 70	SASOL, Brunsbüttel	70:30	33,4
<i>Oxide</i>			
Puralox KR (M4877)	SASOL, Brunsbüttel	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2)</sup>	-
Brucit	Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR), Hannover	Mg(OH) <sub>2</sub>	-

<sup>1)</sup> Zeolithe wurden bei 450 °C für mehrere Stunden getrocknet; Mischoxide bei 610 °C für 90 min, wobei nicht ausschließlich Wasser freigesetzt wurde. Berechnungen s. Anhang A 1.

<sup>2)</sup> Vom Hersteller für 3 Stunden bei 550 °C kalziniert.



Abb. 3-1 Mineralisches Brucit<sup>1</sup>, Magnesiumhydroxid.

Tab. 3-2 Liste verwendeter Chemikalien.

Chemikalie	Herkunft	Reinheit
Helium	AIR LIQUIDE	5.0
Ammoniak	MESSER	3.8
Gasgemisch 5% Ammoniak in Helium	MESSER	3.8/5.0
Pyrrrol	Sigma-Aldrich Chemie GmbH	98%
N-Methylpyrrrol	Sigma-Aldrich Chemie GmbH	99%
Seesand (Quarz)	FLUKA	p.a.

<sup>1</sup> Das Brucit wurde freundlicher Weise von Herrn Dr. S. Kaufhold, Technische Mineralogie der BGR, zur Verfügung gestellt.

## 3.2 VERSUCHSAUFBAU UND DURCHFÜHRUNG

### 3.2.1 AUFBAU DER TPD-ANLAGE

Ein vereinfachtes Fließschema der von der Firma Raczek Analysetechnik sonderangefertigten und im Eigenbau erweiterten Durchflussanlage für TPD- (und TPR-) Experimente zeigt Abb. 3-2.

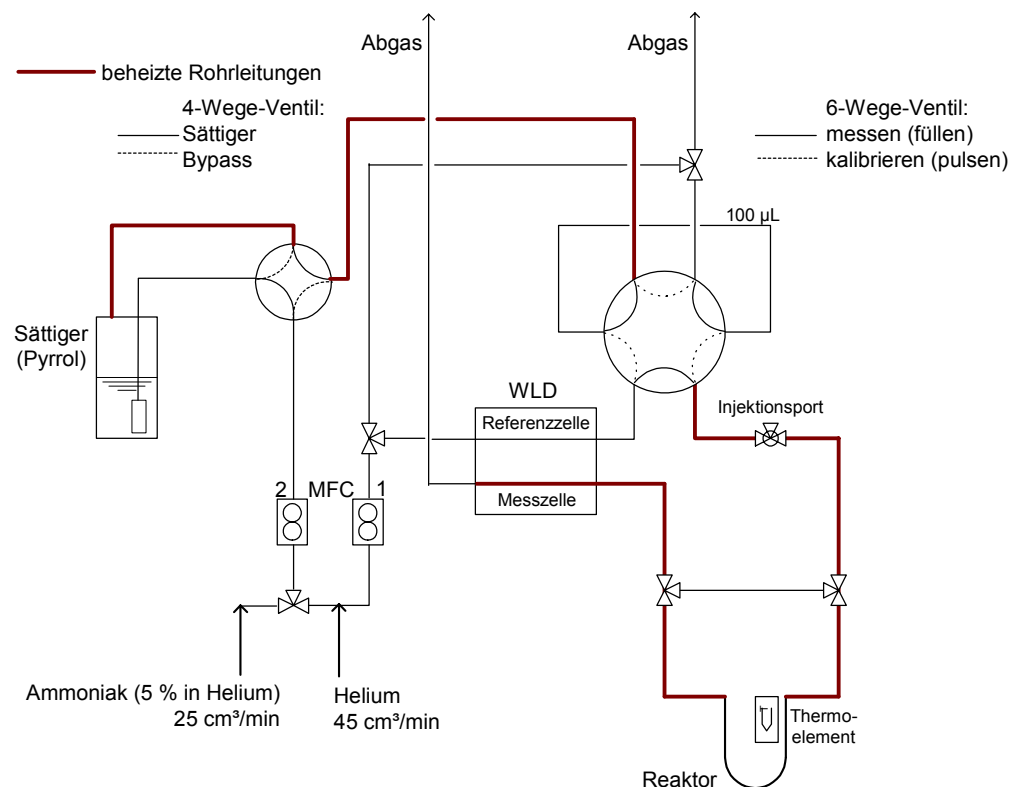


Abb. 3-2 Fließschema der TPD-Anlage (Raczek Analysetechnik).

Zum Einstellen konstanter Durchflussraten dienten zwei Massendurchflussregler (MFC, mass flow controller) des Typs EL-FLOW, Firma Bronkhorst. MFC 1 kontrollierte den Trägergasfluss von  $45 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  Helium. Die Durchflussrate für das Sondengas, wahlweise Ammoniak oder Pyrrrol in Helium verdünnt, wurde am MFC 2 eingestellt. Die Einstellungen für die beiden Massendurchflussregler sind in Anhang A 2.1 dokumentiert. Zur Dosierung einer definierten Sondengasmenge diente eine Kalibrierschleife mit einem Volumen von  $100 \mu\text{L}$ , welche über ein 6-Wege-Ventil befüllt bzw. entleert werden konnte. Die Katalysatorprobe befand sich im U-förmigen, aus Quarzglas gefertigten Reaktor, dessen Durchmesser auf einer Länge von etwa 50 mm auf



5 mm verbreitert ist. Um Kondensationen an sowie Adsorbatwechselwirkungen mit den Edelstahlrohrwänden der Anlage zu vermeiden wurden sämtliche Leitungen zwischen dem Sättiger, dem Reaktor und dem Detektor mit einem Heizdraht auf etwa 110 °C temperiert. Der integrierte Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD-Strom: 170 mA, Wolfram-Filamente) wurde standardmäßig als Detektor verwendet. Zusätzlich konnte ein Massenspektrometer (Quadrupol-Massenspektrometer, Firma Pfeiffer Vakuum, Auswertung mit Quadstar 422, Firma Balzers) an den Abgasstrom der Anlage angeschlossen werden. Mit Hilfe eines Temperaturreglers (902P, Firma Eurotherm) wurde die Ofentemperatur linear mit einer definierten Aufheizrate erhöht. Die Ofen- und die Reaktortemperatur wurden mit zwei verschiedenen Thermoelementen gemessen. Daher lag die Temperatur im Reaktorbett immer einige Grad Celsius unterhalb derjenigen des Ofens. Die Aufzeichnung der Messdaten (WLD-Signal, Zeit und Reaktortemperatur) erfolgte computergesteuert. Das Steuerprogramm ist mit der Software LabVIEW 5.0.1 der Firma National Instruments geschrieben worden. Bei der Auswertung der Messdaten erfolgte die Tabellenverarbeitung mit Microsoft Excel 2000, während die grafische der Desorptionskurven mit Hilfe von Microcal Origin 6.0 durchgeführt wurde.

Pro Desorptionskurve wurden je ca. 3000 Messwerte für die Temperatur, die Zeit und das WLD-Signal aufgezeichnet. Da diese Datenmenge als Druckversion schlecht zu handhaben ist, sind die experimentellen Daten dieser Arbeit im Anhang A 4 in digitaler Form beigelegt. Daher wird in jeder Abbildung und Tabelle die Bezeichnung der Messdaten (z.B. CR070222) mit angegeben.

### **3.2.2 AUFNAHME DER TPD-PROFILE**

Nachdem eine definierte Menge an Katalysator, Korngröße 200 – 315 µm mit bekanntem Wassergehalt, abgewogen, gegebenenfalls mit Quarz verdünnt und im Reaktor platziert worden war, waren für die Aufnahme der Desorptionsprofile vier Arbeitsschritte erforderlich.

In diesem Abschnitt sollen diese Arbeitsschritte zunächst vorgestellt werden. In den nächsten Abschnitten folgt die tabellarische Zusammenfassung aller Parameter bezogen auf die verschiedenen Sondenmoleküle.

### 1. SCHRITT: KONDITIONIERUNG

Der Konditionierungsschritt ist notwendig, um zunächst die reaktiven Zentren der Katalysatorprobe zu aktivieren. Hierzu wurde der Reaktor in Abhängigkeit vom Katalysatormaterial auf eine bestimmte Temperatur aufgeheizt, die anschließend für einige Zeit gehalten wurde. Während dieser thermischen Vorbehandlung trocknete die Probe. Im Fall der Hydrotalcite erfolgte eine Strukturumwandlung. Hierbei wurde neben Wasser auch Kohlendioxid freigesetzt. Um die Vollständigkeit der Konditionierung zu bestätigen, wurde sie in einigen Fällen mit dem Detektor aufgezeichnet. Da die Katalysatoren unter hoher konstanter Luftfeuchtigkeit gelagert wurden, entspricht die Aufzeichnung des Konditionierungsschrittes bei den Zeolithen prinzipiell einem Wasser-TPD-Profil.

### 2. SCHRITT: ADSORPTION

Nach dem Abkühlen des Reaktors erfolgte die Adsorption der Sondenmoleküle auf der Katalysatoroberfläche in Abhängigkeit des Sondenmoleküls jeweils bei definierter Temperatur und Zeit. Während zur Adsorption von Ammoniak ein fertiges Gasgemisch (5% in Helium) mit einer Durchflussrate von  $25 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  verwendet wurde, wurde für Pyrrol ein mit reinem Helium durchströmter Sättiger eingesetzt. Die Durchflussrate am MFC 2 betrug dabei  $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . Neben der Dampfdruckkurve von Pyrrol sind die Pyrrolstoffströme nach dem Sättiger in Anhang A 2.2 dokumentiert. *N*-Methylpyrrol wurde über den Injektionsport direkt in den Heliumträgergasstrom eingespritzt.

### 3. SCHRITT: SPÜLEN

Um überschüssiges Adsorptiv (und physisorbiertes Adsorbat) zu entfernen, wurde im Anschluss an den Adsorptionsschritt mit reinem Trägergas der Durchflussrate  $45 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  bei erhöhter Temperatur gespült. Mit Pyrrol oder *N*-Methylpyrrol als Sonde betrug die Spülzeit zwei Stunden bei einer Ofentemperatur von  $75 \text{ }^\circ\text{C}$ . Bei der Ammoniak-TPD wurde die Spüldauer in zwei verschiedenen Varianten zwischen ebenfalls zweistündiger Spüldauer oder einer Spülzeit von  $t_{\text{sp}} = 17 - 19 \text{ h}$  bei einer Ofentemperatur von  $130 \text{ }^\circ\text{C}$  variiert.

## 4. SCHRITT: DESORPTION

Die instationäre Desorption der Sondenmoleküle wurde abschließend mit einer linearen Heizrate von  $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$  oder  $20\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$  angeregt und direkt online detektiert. Die Endtemperatur, welche am Ende des Temperaturprogrammes im Ofen vorlag, wurde zwischen  $600\text{ °C}$  und  $750\text{ °C}$  variiert.

## 3.2.2.1 PARAMETER FÜR DIE TPD MIT AMMONIAK ALS SONDE

Für die Aufnahme der Ammoniak-TPD-Profile wurden zwei verschiedene Vorgehensweisen gewählt, die sich in Spüldauer und Einwaage sowie im Desorptionsschritt unterscheiden.

**Tab. 3-3** Zusammenfassung der Versuchsparameter mit Ammoniak als Sonde.

	Variante I (V-I)	Variante II (V-II)
Katalysatoreinwaage	0,50 g	0,30 g hydratisierter Katalysator
Konditionierung	$20\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ bis $650\text{ °C}$	$10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ bis $250\text{ °C}$ , insges. 1 h
Adsorption	30 min, $T_{\text{Ofen}} = 70\text{ °C}$	30 min, $T_{\text{Ofen}} = 70\text{ °C}$
Spüldauer	17 – 19 h, $T_{\text{Ofen}} = 130\text{ °C}$	2 h, $T_{\text{Ofen}} = 130\text{ °C}$
Desorption	$20\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ bis $650\text{ °C}$	$10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ bis $750\text{ °C}$

Etwaige Abweichungen von diesen Parametern werden im folgenden angegeben.

## 3.2.2.2 PARAMETER FÜR DIE TPD MIT PYRROL ALS SONDE

**Tab. 3-4** Zusammenfassung der generellen Versuchsparameter mit Pyrrol als Sonde.

Katalysatoreinwaage	$m_{\text{hyd}} = 0,10\text{ g}$ hydratisierter Katalysator
Konditionierung	$\beta = 10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ bis $\vartheta_{\text{end}} = 610\text{ °C}$ , insges. $t_{\text{ko}} = 1\text{ h}$ <sup>1)</sup>
Adsorption	45 min bei $\vartheta_{\text{Sättiger}} = 25\text{ °C}$ , $\vartheta_{\text{Ofen}} = 55\text{ °C}$
Spüldauer	$t_{\text{sp}} = 2\text{ h}$ , $\vartheta_{\text{Ofen}} = 75\text{ °C}$
Desorption	$\beta = 10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ bis $\vartheta_{\text{end}} = 600\text{ °C}$

<sup>1)</sup> Lag das WLD-Signal nach 1 h nicht auf Basishöhe, wurde die Endtemperatur länger gehalten. Bei Hydrotalciten:  $t_{\text{ko}} \geq 1,25\text{ h}$ .

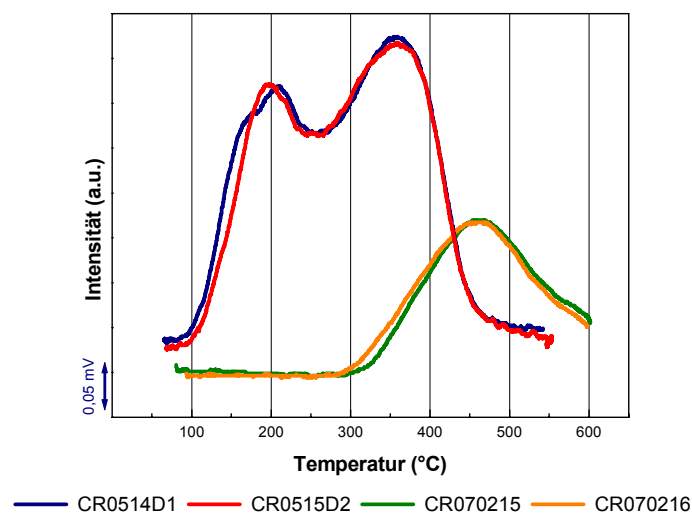
3.2.2.3 PARAMETER FÜR DIE TPD MIT *N*-METHYLPYRROL ALS SONDE**Tab. 3-5** Zusammenfassung der Versuchsparameter mit *N*-Methylpyrrol als Sonde.

Katalysatoreinwaage	$m_{\text{hyd}} = 0,10 \text{ g}$ hydratisierter Katalysator
Konditionierung	$\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ bis $\vartheta_{\text{end}} = 610 \text{ }^\circ\text{C}$ , insges. $t_{\text{ko}} = 1 \text{ h}$ <sup>1)</sup>
Adsorption	Injektion von $3 \times 10 \text{ } \mu\text{L}$ , $\vartheta_{\text{Ofen}} = 55 \text{ }^\circ\text{C}$
Spüldauer	$t_{\text{sp}} = 2 \text{ h}$ , $\vartheta_{\text{Ofen}} = 75 \text{ }^\circ\text{C}$
Desorption	$\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ bis $\vartheta_{\text{end}} = 600 \text{ }^\circ\text{C}$

<sup>1)</sup> Lag das WLD-Signal nach 1 h nicht auf Basishöhe, wurde die Endtemperatur länger gehalten.

## 3.3 REPRODUZIERBARKEIT

Im vorherigen Kapitel wurde berichtet, dass TPD-Kurven von einer großen Anzahl an Parametern abhängen, die zum Teil schlecht überschaubar sind und wechselseitigen Einfluss aufeinander haben. Wenn allerdings unter Verwendung der gleichen Katalysatorprobe und Wiederholung der Schritte Adsorption bis Desorption reproduzierte TPD-Profile erhalten werden, können die unter diesen Bedingungen aufgezeichneten Profile sinnvoll miteinander verglichen werden. Beim Arbeiten mit Pyrrol muss zudem bedacht werden, dass es zur Polymerisierung neigt und auf diese Weise das Experiment beeinflussen könnte.



**Abb. 3-3** Reproduzierbarkeit; die Schritte Adsorption bis Desorption sind mit Ammoniak bzw. Pyrrol auf jeweils derselben Katalysatorprobe wiederholt worden. *Blau*: erste und *rot*: zweite Desorption von Pyrrol auf K-LSX. *Grün*: erste und *orange*: zweite Desorption von Ammoniak auf H-ZSM-5 (45).

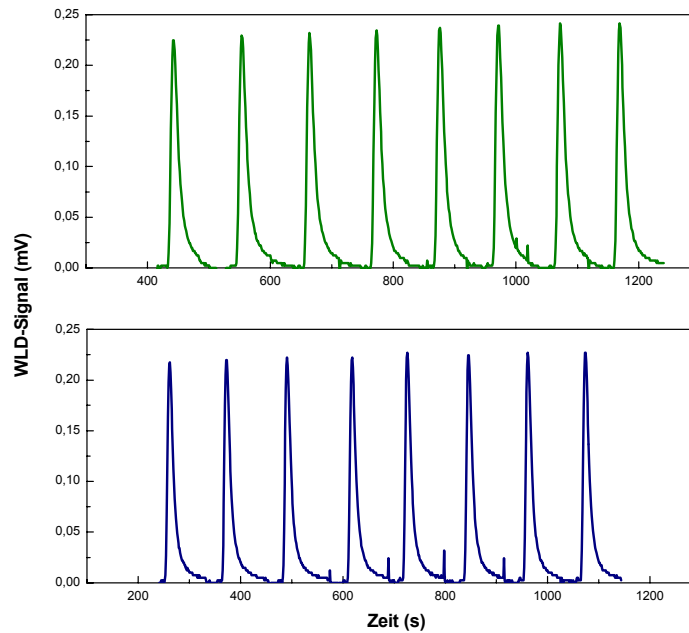
Aus diesen Gründen wurden verschiedene Experimente zur Reproduzierbarkeit durchgeführt. Zwei von ihnen sind in Abb. 3-3 abgebildet. Die grüne und die orangefarbene Kurve wurden durch Desorption von Ammoniak auf H-ZSM-5 (45) erhalten. Nach der ersten Desorption (grüne Kurve) wurden die Schritte Adsorption bis Desorption auf derselben Probe wiederholt (orangefarbene Kurve). Auf die gleiche Weise wurde die Reproduzierbarkeit des Pyrrol-Profiles auf K-LSX überprüft (blaue und rote Kurve in Abb. 3-3). Indem sich diese Kurvenverläufe der ersten und der zweiten Desorption kaum voneinander unterscheiden kann von einer guten Reproduzierbarkeit ausgegangen werden.

### 3.4 KALIBRIERUNG

Wenn ein Analyt beispielsweise in Form eines Pulses über den Detektor geleitet und das WLD-Signal in gleichmäßigen Abständen, hier ein Mal pro Sekunde, aufgezeichnet wird, dann ist die Fläche unterhalb des resultierenden Peaks im Diagramm Zeit gegen WLD-Signal linear proportional zur Analytmenge. Diese Kausalität wurde zur Quantifizierung der Anzahl desorbierender Sondenmolekülen ausgenutzt. Dafür war eine Kalibrierung erforderlich.

#### 3.4.1 KALIBRIERUNG MIT AMMONIAK

Im Falle des Ammoniaks wurde eine Einpunktkalibrierung durchgeführt. Dazu wurde reines Ammoniakgas verwendet, welches durch die Dosierschleife der TPD-Anlage in Portionen von 100  $\mu\text{L}$  über den Detektor geleitet wurde; dies entspricht einer Stoffmenge von  $n_{\text{NH}_3} = 4,98 \mu\text{mol}$ . In Abb. 3-4 sind die resultierenden Peaks dargestellt. Sie besitzen eine durchschnittliche Fläche von  $A_d = 3,88 \text{ FE}$  (Flächeneinheiten). Die Werte für die einzelnen Peakflächen sowie die Berechnung der Stoffmenge an Ammoniak sind in Anhang A 3 beigefügt.



**Abb. 3-4** Kalibrierung mit Ammoniak ( $n_{\text{NH}_3} = 4,98 \mu\text{mol}$ ,  $A_d = 3,88 \text{ FE}$ ). Daten: CRpuls01 vom 05.03.07 (grün) und CRpuls03 vom 13.04.07 (blau).

Die Division der Stoffmenge an Ammoniak durch die durchschnittliche Peakfläche lieferte den Faktor  $F_{\text{NH}_3}$  für die spätere Quantifizierung.

$$\text{Gl. (3-1)} \quad F_{\text{NH}_3} = \frac{n_{\text{NH}_3}}{A_d} = \frac{4,98 \mu\text{mol}}{3,88 \text{ FE}} = 1,284 \frac{\mu\text{mol}}{\text{FE}}$$

### 3.4.2 KALIBRIERUNG MIT PYRROL

Die Kalibrierung mit Pyrrol gelang nicht auf die oben beschriebene Weise. Die Stoffmenge an Pyrrol, die sich hinter dem Sättiger in 100  $\mu\text{L}$  Dosiervolumen anreichert, war auch bei einer hohen Sättigertemperatur nicht ausreichend groß (1,22  $\mu\text{mol}$  bei 100  $^\circ\text{C}$ ; s. Anhang Gl. (7-7)), um einen auswertbaren Response am WLD zu verursachen. Alternativ wurde flüssiges Pyrrol direkt in den Trägergasstrom injiziert. Um den Fehler bei der manuellen Injektion gering zu halten, wurde eine Mehrpunktkalibrierung sowie Doppelbestimmung durchgeführt. Der Siedepunkt von Pyrrol ist jedoch mit 130  $^\circ\text{C}$  zu hoch für eine spontane Verdampfung. Daher wurde das Pyrrol zunächst an Florisil gesammelt. Dieses Adsorbens besteht aus aktivierten Magnesiumsilikaten und findet häufig Gebrauch für die Adsorption von Kohlenwasserstoffen. Nach zwei Stunden

wurde durch schnelles Aufheizen ( $\beta = 25 \text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$  bis  $540 \text{ °C}$ ) die rasche Desorption des Pyrrols erzwungen. Währenddessen wurde das WLD-Signal im Sekundentakt aufgezeichnet.

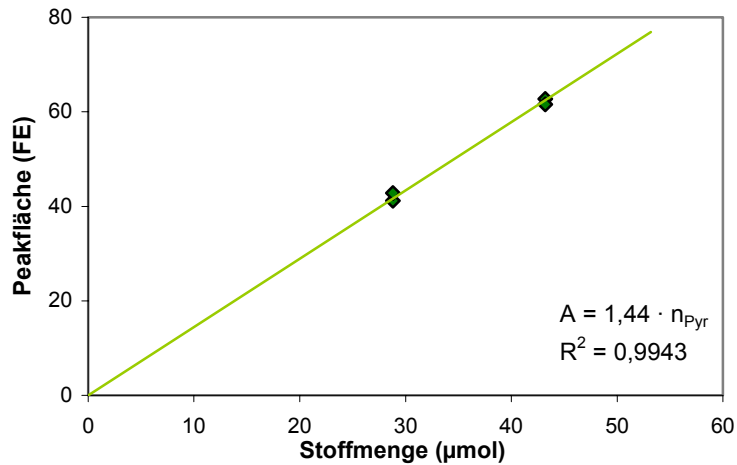


Abb. 3-5 Kalibriergerade der Pyrrol-Kalibrierung (Werte s. Anhang, Tab. 7-6).

Der Faktor  $F_{\text{Pyr}}$  wurde der in Abb. 3-5 dargestellten Kalibriergeraden entnommen.

$$\text{Gl. (3-2)} \quad F_{\text{Pyr}} = \frac{1}{1,44 \frac{\text{FE}}{\mu\text{mol}}} = 0,694 \frac{\mu\text{mol}}{\text{FE}}$$

## 4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Ausgehend von früheren Arbeiten zur temperaturprogrammierten Desorption, die vor dem Entstehen dieser Diplomarbeit in der Arbeitsgruppe durchgeführt worden sind, wird in diesem Kapitel zunächst die Methode der Ammoniak-TPD auf sauren Festkörperkatalysatoren dokumentiert. Am Beispiel verschiedener H-ZSM-5-Zeolithe mit unterschiedlichem Aluminiumgehalt werden die Aufnahme der TPD-Profile sowie ihre quantitative Auswertung dargelegt. Darauf aufbauend werden die Desorptionsprofile von Pyrrol, *N*-Methylpyrrol und Ammoniak auf basischen Katalysatoren vorgestellt und diskutiert. Das Hauptaugenmerk wird dabei auf Pyrrol als Sonde gelegt. Neben den LSX-Zeolithen der Alkalimetallkationenreihe werden erstmals kalzinierte Hydrotalcite mit unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung via Pyrrol-TPD untersucht.

### 4.1 CHARAKTERISIERUNG SAURER KATALYSATOREN

#### 4.1.1 ANALYSE VON H-ZSM-5 (45) ALS REFERENZMATERIAL

Als zeolithisches Referenzmaterial zur Entwicklung einer Methode für die Charakterisierung und Quantifizierung von sauren Eigenschaften von Katalysatoren mittels Ammoniak-TPD wurde H-ZSM-5 (45) (MFI-Struktur) mit einem Modul von 90 gewählt. Aufgrund seiner mittleren Porengröße, der vergleichsweise großen Variabilität des Aluminiumgehaltes und der hohen thermischen Stabilität ist dieser Zeolith-Typ hierfür besonders gut geeignet. Im Gegensatz zu anderen Zeolith-Typen besitzt der MFI eine hohe Kristallinität und nur eine Sorte H-Zentren. Der Beta-Typ zeigt beispielsweise einen höheren Anteil an Defektstellen. Faujasite besitzen ungleiche H-Zentren, da sie Sauerstoffatome in unterschiedlicher chemischer Umgebung enthalten.

Der Zeolith H-ZSM-5 zählt darüber hinaus zu den wichtigsten sauren, heterogenen Katalysatoren und ist daher bereits detailliert untersucht worden. Die

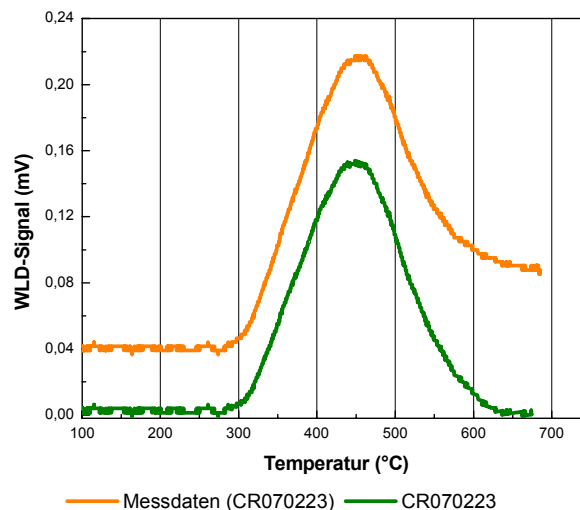


Ergebnisse, welche für dieses Material erhalten werden, sollen als Referenz für spätere TPD-Experimente innerhalb der Arbeitsgruppe dienen.

#### 4.1.1.1 ERSTE VARIANTE DER AMMONIAK-TPD: SEPARATION DES HOCH-TEMPERATURPEAKS

Die im vorherigen Kapitel in Tab. 3-3 als Variante I vorgestellten Parameter wurden bereits vor dem Entstehen dieser Diplomarbeit zur Aufnahme von Ammoniak-TPD-Profilen innerhalb dieser Arbeitsgruppe angewendet. Dahinter steht die Idee, den gesamten Anteil an physisorbiertem Ammoniak im Anschluss an den Adsorptionsschritt durch intensives Spülen zu entfernen, so dass auf der Katalysatoroberfläche nur chemisorbierte Ammoniumionen zurückbleiben. Die Integration des danach resultierenden Peaks liefert theoretisch die Menge an Aluminium im Zeolithgitter.

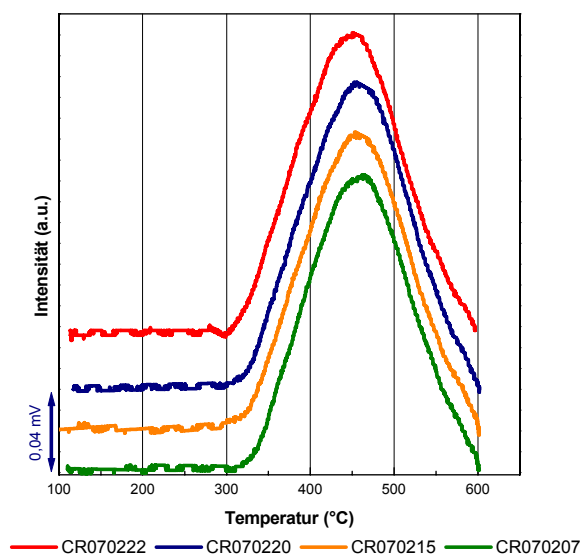
Verschiedene Experimente unter Variation der Heizrate, der Endtemperatur und der Probemenge im Rahmen dieser Diplomarbeit haben gezeigt, dass die Basislinie des WL-Detektors im Verlauf eines Ammoniak-TPD-Experimentes auf ein höheres Niveau ansteigt (orangefarbene in Abb. 4-1).



**Abb. 4-1** Ammoniak auf H-ZSM-5 (45) nach  $V-I$ .  $\beta = 20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ;  $\vartheta_{\text{end}} = 750 \text{ }^\circ\text{C}$ . *Orange*: unbearbeitete Messdaten und *grün*: Desorptionskurve nach Basislinienkorrektur.

Die Null-Tarierung des WLD-Signals vor der Datenaufzeichnung wurde durchgeführt während das Trägergas von der Referenzzelle des WLD aus über den Reaktorbypass zur Messzelle strömte (vgl. Abb. 3-2). Im unbearbeiteten TPD-

Profil lag die Basislinie beim Start des Temperaturprogrammes für den Desorptionsschritt bei etwa 0,03 – 0,04 mV und stieg bei allen Ammoniakdesorptionen auf ungefähr 0,08 – 0,09 mV an. Abb. 4-1 zeigt neben der unbearbeiteten Desorptionskurve (orangefarbene Kurve) das basislinienkorrigierte Profil (grüne Kurve). Vor der Integration wurden alle Kurven einer solchen Basislinienkorrektur unterzogen. Abb. 4-2 zeigt Ammoniak-TPD-Profile, welche mit den ursprünglichen Parametern der Variante I aufgezeichnet wurden und deren Basislinien bereits korrigiert wurden.



**Abb. 4-2** Ammoniak auf H-ZSM-5 (45) nach  $V-I$ .  $\beta = 20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ;  $\vartheta_{\text{end}} = 650 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Die maximale Desorptionsrate wird bei einer durchschnittlichen Temperatur von  $\vartheta_{\text{max}} = 455 \text{ }^\circ\text{C}$  erreicht. Der Peak ist ohne die Andeutung eines zweiten Maximums sehr gut aufgelöst. Unterhalb von  $310 \text{ }^\circ\text{C}$  erfolgt keine Ammoniak-Desorption. In Anlehnung an die Literatur (Abschnitt 2.5.1) belegt dies, dass vor der temperaturinduzierten Desorption keine physisorbierten Ammoniakspezies mehr auf der Probe vorhanden waren.

#### 4.1.1.2 QUANTITATIVE AUSWERTUNG DER TPD-PROFILE VON AMMONIAK AUF H-ZSM-5 (45)

##### GRUNDLEGENDE ÜBERLEGUNGEN ZUR QUANTIFIZIERUNG

Im Abschnitt 2.1.1.1 wurde erläutert, dass die Anzahl an sauren Hydroxygruppen im H-ZSM-5 derjenigen an Aluminiumatomen auf T-Positionen im

Zeolithgerüst entspricht. Wenn im TPD-Experiment von einer vollständigen Anfangsbedeckung ausgegangen werden kann, entspricht die Menge an desorbiertem Ammoniak also dem Gitteraluminiumgehalt  $Al_F$ . Unter Kenntnis dieser auf die Zeolitheinwaage bezogenen Konzentration aus dem TPD-Profil und der allgemeinen Summenformel des Zeolithen kann das  $Si/Al_{exp}$ -Verhältnis berechnet werden (Rechenweg s. Anhang B 1).

Mit keinem der verwendeten Zeolithe sind MAS NMR-Analysen durchgeführt worden, denen der tatsächliche Gehalt an tetraedrisch koordiniertem Aluminium im Gitter verlässlich entnommen werden könnte. Der vom Hersteller angegebene Modul gibt das molare Verhältnis der Oxide bei der Zeolithsynthese an; er beinhaltet jedoch keine direkte Information über den Anteil an Gitteraluminium und an oktaedrisch koordiniertem Extragitteraluminium. Letzteres kann in manchen Fällen signifikant sein. Im Rahmen dieser Diplomarbeit erfolgt die Beurteilung der Ergebnisse aus der experimentellen Ermittlung des  $Si/Al_{exp}$ -Verhältnisses unter der Annahme, dass der Großteil des enthaltenen Aluminiums tetraedrisch koordiniert vorliegt. In diesem Fall lässt sich das  $Si/Al$ -Verhältnis durch Halbierung des Modul-Wertes berechnen.

Da bei der Kalibrierung mit Ammoniakgas die Ermittlung des Faktors  $F_{NH_3}$  im Zeit-WLD-Signal-Diagramm erfolgt, muss die quantitative Auswertung der Desorptionsprofile in einem Diagramm geschehen, das dieser Auftragung entspricht. Im eigentlichen TPD-Spektrum wird die Intensität in Abhängigkeit der Temperatur aufgetragen, wobei die Intensität effektiv dem WLD-Signal in Millivolt entspricht. Durch die allgemeine Ordinatenbezeichnung soll hervorgehoben werden, dass ebenso gut mit einem anderen Detektortyp gearbeitet werden könnte. Ferner ermöglicht diese Beschriftung die Darstellung mehrerer TPD-Profile in einem Diagramm. Ein Maßstabspfeil für die Umwandlung der auf der y-Achse aufgetragenen Werte in die Millivolt-Skala ist jeweils mit angegeben. Das Detektorsignal wurde in allen Fällen ein Mal pro Sekunde aufgezeichnet, die Abtastrate betrug somit eine Sekunde. Da der Temperaturanstieg linear verläuft ( $dT = \beta \cdot dt$ ), sind Temperatur und Zeit proportional zueinander. Das Messprogramm registriert Temperaturunterschiede von  $0,71 \text{ }^\circ\text{C}$ . Bei einer Abtastrate von einer Sekunde und einer Heizrate von  $\beta = 20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

bzw.  $0,33 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$  reicht diese Sensitivität nicht aus, um die Temperaturachse mit der gleichen Anzahl an Werten aufzunehmen wie die Zeitachse. Das bedeutet, dass die Desorptionskurve im Desorptionsspektrum – verglichen mit der Auftragung der Intensität gegen die Zeit – entlang der Abszisse gestaucht ist. Optisch fällt dieser Unterschied jedoch nicht auf. Alle im Folgenden angegebenen Peakflächen sind aus diesem Grund im Zeit–Intensität–Diagramm ermittelt worden, welches in den Abbildungen aber nicht dargestellt wird.

#### GRAFISCHE AUSWERTUNG DER DESORPTIONSKURVE

Prinzipiell kommen für die Ermittlung der Fläche unterhalb der in Abb. 4-2 dargestellten Desorptionskurven drei Möglichkeiten in Frage. Die erste hiervon ist die reine Integration dieser Peaks unter Verwendung der korrigierten Basislinie  $y = 0$ , deren Ergebnisse in Tab. 4-1 erfasst sind. Die zur maximalen Desorptionsrate gehörige Temperatur  $\vartheta_{\max}$  wurde hier direkt aus dem TPD-Profil abgelesen. Für die Auswertung vieler anderer TPD-Profile, die im weiteren Verlauf dieser Arbeit gezeigt werden, ist diese Form der Integration allerdings nicht möglich, da mehr als ein Desorptionsmaximum beobachtet wird. In solchen Fällen ist es sinnvoll, die beobachtete Desorptionskurve zu approximieren und die angepasste Funktion anschließend zu integrieren. Dies erfolgte mit Hilfe von Gaußkurven (Ergebnisse s. Tab. 4-2). Dem Zeitpunkt des Gaußpeakmaximums wurde anschließend die Temperatur  $\vartheta_{\max}$  zugeordnet. Als dritte Möglichkeit könnte eine Funktion entwickelt werden, mit deren Hilfe die Desorptionskurven optimaler approximiert werden. Im Rahmen dieser Arbeit wird dies nicht erwogen.

**Tab. 4-1** Auswertung der reinen Peaks:  $\text{NH}_3$ -Profile auf H-ZSM-5 (45) nach  $V$ - $I$ , vgl. Abb. 4-2.  $m_{\text{hyd}} = 0,50 \text{ g}$ ;  $\beta = 20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ;  $\vartheta_{\text{end}} = 650 \text{ }^\circ\text{C}$ .  $\text{Si}/\text{Al} = 45$ .

Bezeichnung	$\vartheta_{\max}$ $^\circ\text{C}$	A FE	$\text{AL}_F$ mmol/g	n	$\text{Si}/\text{Al}_{\text{exp}}$
CR070207	457	77,6	0,211	1,22	78
CR070215	456	81,8	0,223	1,28	74
CR070220	457	82,6	0,225	1,30	73
CR070222	450	77,9	0,212	1,22	78
Durchschnitt	455	80,0	0,218	1,26	76

Allgem. Summenformel vom wasserfreiem H-ZSM-5:  $\text{H}_n[\text{Al}_n\text{Si}_{96-n}\text{O}_{192}]$ .

**Tab. 4-2** Auswertung mit Gaußanpassung: NH<sub>3</sub>-Profile auf H-ZSM-5 (45) nach *V-I*, vgl. Abb. 4-2.  $m_{\text{hyd}} = 0,50 \text{ g}$ ;  $\beta = 20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ;  $\vartheta_{\text{end}} = 650 \text{ }^\circ\text{C}$ . Si/Al = 45.

Bezeichnung	$\vartheta_{\text{max}}$ °C	A FE	AL <sub>F</sub> mmol/g	n	Si/Al <sub>exp</sub>
CR070207	458	79,4	0,216	1,25	76
CR070215	455	81,8	0,223	1,28	74
CR070220	456	83,4	0,227	1,31	72
CR070222	449	81,6	0,222	1,28	74
Durchschnitt	455	81,6	0,222	1,28	74

Allgem. Summenformel vom wasserfreiem H-ZSM-5: H<sub>n</sub>[Al<sub>n</sub>Si<sub>96-n</sub>O<sub>192</sub>].

Da sich die Temperaturmaxima, die auf den oben beschriebenen Wegen ermittelt worden sind, im Durchschnitt nicht voneinander unterscheiden, ist die Vorgehensweise zur Ermittlung der maximalen Desorptionstemperatur also unwesentlich. Die Flächen, welche durch die reine Integration der Peaks erhalten wurden, sind tendenziell kleiner als die mit Hilfe einer Gaußanpassung ermittelten Flächen. Dementsprechend ist das durchschnittlich resultierende Si/Al<sub>exp</sub>-Verhältnis im ersten Fall mit einem Wert von 76 – verglichen mit Si/Al<sub>exp</sub> = 74 im zweiten Fall – größer. Die Abweichung ist jedoch gering. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit werden Peakflächen, deren Auswertungsmethode nicht genauer beschrieben ist, mit Hilfe einer Gaußanpassung erhalten.

Beim Vergleich des experimentell ermittelten Si/Al<sub>exp</sub>-Verhältnisses mit der Angabe des Herstellers fällt auf, dass der experimentelle Wert mit Si/Al<sub>exp</sub> = 74 anstelle von Si/Al = 45 deutlich zu hoch ist. Demnach lägen entweder lediglich 61 % des bei der Synthese zugesetzten Aluminiums tetraedrisch koordiniert vor oder der Gitteraluminiumgehalt wurde im Experiment unterschätzt<sup>1</sup>.

#### ERHÖHUNG DER ENDTEMPERATUR

Die Vermutung liegt nahe, dass die Endtemperatur von 650 °C nicht hoch genug liegt, um die Desorption des gesamten Ammoniaks im Verlauf des Temperaturprogrammes vollständig zu verfolgen. Die Diagramme in Abb. 4-1 ( $\vartheta_{\text{end}} = 750 \text{ }^\circ\text{C}$ ) und Abb. 4-2 ( $\vartheta_{\text{end}} = 650 \text{ }^\circ\text{C}$ ) unterstützen diese Vermutung, da

<sup>1</sup> Die Berechnung des prozentualen Anteils an Gitteraluminium ist in Anhang B 1.1 vorgestellt.

sich die Desorptionskurve erst bei Temperaturen oberhalb von 650 °C asymptotisch dem höheren Basisniveau annäherte. In Tab. 4-3 werden die Ergebnisse unter Verwendung der erhöhten Endtemperatur präsentiert.

**Tab. 4-3** Auswertung: NH<sub>3</sub>-Profile auf H-ZSM-5 (45) nach *V-I*; vgl. Abb. 4-1.  $m_{\text{hyd}} = 0,50 \text{ g}$ ;  $\beta = 20 \text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ ;  $\vartheta_{\text{end}} = 750 \text{ °C}$ . Si/Al = 45.

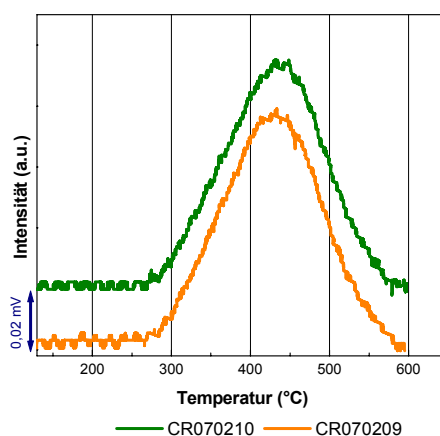
Bezeichnung	$\vartheta_{\text{max}}$ °C	A FE	AL <sub>F</sub> mmol/g	n	Si/Al <sub>exp</sub>
CR070213	466	96,2	0,262	1,51	63
CR070223	449	102	0,276	1,59	59

Allgem. Summenformel vom wasserfreien H-ZSM-5: H<sub>n</sub>[Al<sub>n</sub>Si<sub>96-n</sub>O<sub>192</sub>].

Ein Si/Al<sub>exp</sub>-Verhältnis von 61 anstelle des aus dem Modul berechneten Wertes von 45 würde einem Anteil von 74 % des enthaltenen Aluminiums auf Gitterpositionen entsprechen. Nach der Erhöhung der Endtemperatur von  $\vartheta_{\text{end}} = 650 \text{ °C}$  auf  $\vartheta_{\text{end}} = 750 \text{ °C}$  wird der Gitteraluminiumgehalt weniger aber dennoch deutlich unterschätzt; vorausgesetzt der Extragitteraluminiumgehalt ist vernachlässigbar.

#### VERRINGERUNG DER HEIZRATE

Im Abschnitt 2.3.2.4 wurde erläutert, dass aus der Verringerung der Heizrate  $\beta$  die Abnahme der Konzentration an Sondengas im Gasstrom pro Zeiteinheit resultiert. Dadurch erhalten die Desorptionssignale eine geringere Amplitude und treten verbreitert auf. In Abb. 4-3 sind Ammoniak-TPD-Profile dargestellt, welche mit einer Heizrate von  $\beta = 10 \text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$  anstelle von  $20 \text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$  aufgenommen wurden.



**Abb. 4-3** Ammoniak auf H-ZSM-5 (45) nach *V-I*.  $\beta = 10 \text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ ;  $\vartheta_{\text{end}} = 650 \text{ °C}$ .

Bei der kleineren Heizrate findet die Desorption in einem Temperaturbereich zwischen 270 °C und 580 °C statt. Im Vergleich dazu desorbiert Ammoniak bei größerer Heizrate zwischen 310 °C und 600 °C. Obwohl der Temperaturbereich für die kleinere Heizrate insgesamt um 20 °C breiter ist, liegt die Endtemperatur des Desorptionsvorganges unterhalb derjenigen mit höherer Heizrate. Gleichzeitig hat sich die Amplitude von ursprünglich 0,14 mV (mit  $\beta = 20 \text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) auf 0,08 mV (mit  $\beta = 10 \text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) verkleinert.

**Tab. 4-4** Auswertung: NH<sub>3</sub>-Profile auf H-ZSM-5 (45) nach *V-I*; vgl. Abb. 4-3.  $m_{\text{hyd}} = 0,50 \text{ g}$ ;  $\beta = 10 \text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ ;  $\vartheta_{\text{end}} = 650 \text{ °C}$ . Si/Al = 45.

Bezeichnung	$\vartheta_{\text{max}}$ °C	A FE	Al <sub>F</sub> mmol/g	n	Si/Al <sub>exp</sub>
CR070209	428	91,8	0,250	1,44	66
CR070210	434	97,7	0,266	1,53	62

Allgem. Summenformel vom wasserfreien H-ZSM-5: H<sub>n</sub>[Al<sub>n</sub>Si<sub>96-n</sub>O<sub>192</sub>].

Mit verminderter Heizrate und ansonsten konstanten Parametern wurde nach Variante I durchschnittlich ein Si/Al<sub>exp</sub>-Verhältnis von 64 ermittelt.

#### VERGLEICH DER ERGEBNISSE FÜR H-ZSM-5 (45) NACH VARIANTE I

Zum Vergleich der Ergebnisse für den H-ZMS-5 (45), welche durch Variation der Endtemperatur bzw. der Heizrate erhalten worden sind, wurden diese in Tab. 4-5 zusammengebracht.

**Tab. 4-5** Zusammenfassung: Ergebnisse NH<sub>3</sub>-Profile auf H-ZSM-5 (45) nach *V-I*.

Heizrate °C·min <sup>-1</sup>	Endtemperatur °C	Si/Al <sub>exp</sub>	Anteil Al <sub>F</sub> %	Daten
20	650	74	61	Tab. 4-2, Abb. 4-2
20	750	61	74	Tab. 4-3, Abb. 4-1
10	650	64	71	Tab. 4-4, Abb. 4-3

Für Si/Al = 45 werden Al<sub>F</sub> = 100 % angenommen.

Unter der Annahme, dass der Wert von 45 für das Si/Al-Verhältnis korrekt ist, hat sich sowohl die Verringerung der Heizrate als auch die Erhöhung der Endtemperatur als sinnvolle Maßnahme zur verbesserten Bestimmung des Gitteraluminiumgehaltes erwiesen. Daher wurden in einem abschließenden TPD-

Experiment beide Veränderungen der Variante I kombiniert. Die Auswertung dieses TPD-Profiles ergab eine Gitteraluminiumkonzentration von 0,25 mmol/g und  $\text{Si}/\text{Al}_{\text{exp}} = 66$ . Folglich konnten nach Variante I die besten Ergebnisse durch die separate Erhöhung der Endtemperatur auf  $\vartheta_{\text{end}} = 750\text{ °C}$  erzielt werden.

#### 4.1.1.3 ZWEITE VARIANTE DER AMMONIAK-TPD: AUFNAHME DES KOMPLETTEN TPD-PROFILS

Theoretisch besteht die Möglichkeit, dass auch ein Teil des chemisorbierten Ammoniaks während des intensiven Spülens ausgetragen wird und dass daraus eine systematische Unterschätzung des Gitteraluminiumgehaltes nach Variante I resultiert [38]. In einer zweiten Variante wurde die Spülzeit von etwa 18 auf zwei Stunden signifikant verkürzt. Um die Auflösung vom Hoch- und Niedrigtemperaturpeak zu gewährleisten, wurde ausschließlich mit einer Heizrate von  $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$  gearbeitet. Des Weiteren wurde die Einwaage an feuchtem Katalysator von 0,50 g auf 0,30 g verringert und die Probe im Verhältnis von etwa 1:1 mit Quarz (Korngröße: 200 – 315  $\mu\text{m}$ ) verdünnt. Durch diesen Verdünnungseffekt haben Stoff- und Wärmetransportvorgänge weniger Einfluss auf das Desorptionsprofil, während die Strömungsverhältnisse nicht verändert werden (Abschnitt 2.3.2.1).

In Abb. 4-4 sind Ammoniak-TPD-Profile abgebildet, welche mit den Parametern der Variante II aufgezeichnet wurden. Auch hier wurde eine Basislinienkorrektur durchgeführt. Jede Kurve zeigt drei Maxima, welche in Anlehnung an die im Abschnitt 2.5.1 besprochene Literatur wie folgt interpretiert werden können: Das erste Maximum bei einer durchschnittlichen Temperatur von  $227\text{ °C}$ , resultiert aus physisorbiertem Ammoniak. Das zweite Maximum mit  $\vartheta_{\text{max}} = 387\text{ °C}$  ist auf Ammoniumionen zurückzuführen, welche auf Brønsted-sauren Zentren chemisorbiert waren. Dieser Peak wird daher zur Ermittlung des  $\text{Si}/\text{Al}_{\text{exp}}$ -Verhältnisses herangezogen. Im Temperaturbereich oberhalb von  $540\text{ °C}$  ist ein dritter Peak erkennbar, welcher auf der Desorption von Ammoniak auf echt Lewis-sauren Zentren (Extragitteraluminium) beruht.



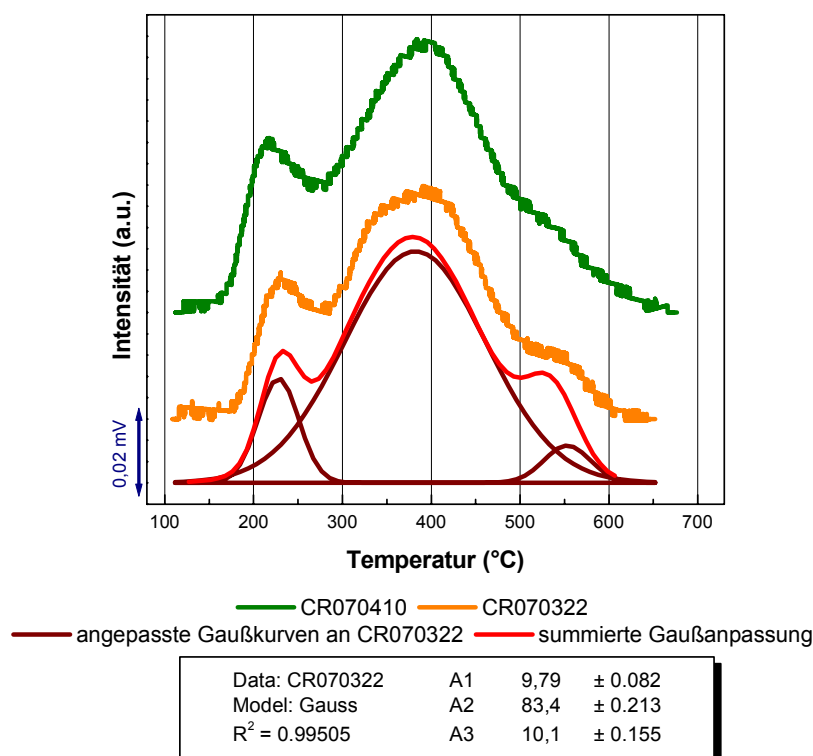


Abb. 4-4 Ammoniak auf H-ZSM-5 (45) nach *V-II*;  $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ;  $\vartheta_{\text{end}} = 750 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Für die Quantifizierung der desorbierten Ammoniakmenge wurden die Desorptionskurven mit Hilfe von Gaußkurven beschrieben. In Abb. 4-4 wird dies exemplarisch anhand der grünen Kurve demonstriert.

Tab. 4-6 Auswertung:  $\text{NH}_3$ -Profile auf H-ZSM-5 (45) nach *V-II*; vgl. Abb. 4-4.  $m_{\text{hyd}} = 0,30 \text{ g}$ ;  $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ;  $\vartheta_{\text{end}} = 750 \text{ }^\circ\text{C}$ . Si/Al = 45.

Bezeichnung	$\vartheta_{\text{max}}$ °C			A FE			$\text{Al}_F$ <sup>1)</sup> mmol/g	Si/Al <sub>exp</sub>
CR07321d	228	<i>379</i>	537	7,8	83,7	10,2	0,379	43
CR070322	226	<i>380</i>	552	9,8	83,4	10,1	0,378	43
CR070410	220	<i>385</i>	552	15,1	88,5	7,6	0,401	40
CR070411	235	<i>402</i>	559	15,5	85,3	6,3	0,387	42
Durchschnitt	227	<i>387</i>	550	12,1	85,2	8,6	0,386	42

<sup>1)</sup> Berechnung der Gitteraluminiumkonzentration mit Fläche des *kursiv* gedruckten Peaks.

Mit einem durchschnittlichen experimentellen Si/Al<sub>exp</sub>-Verhältnis von 42 wurde der anhand des Moduls berechnete Wert von 45 nahezu erreicht. Die Unterschreitung des angegebenen Wertes bedeutet allerdings, dass mehr Aluminium gefunden wurde, als bei der Synthese laut Modul-Angabe zugesetzt worden ist. Neben dieser überschätzten Menge an tetraedrisch koordiniertem

Aluminium liegt zusätzlich Extragitteraluminium vor, welches dem Peak bei  $\vartheta_{\max} = 550 \text{ }^\circ\text{C}$  zuzuordnen ist. Unter der Annahme, dass die Desorption von Ammoniak auf diesen echt Lewis-sauren Zentren äquimolar und quantitativ verläuft, kann der Gehalt an oktaedrisch koordiniertem Aluminium mittels Peakflächenvergleich geschätzt werden. Es handelt sich dabei um eine Näherung, weil zum einen die Annahme der äquimolaren Bedeckung nicht ganz korrekt ist. Bei Extragitteraluminiumspezies kann es sich neben  $\text{AlO}^+$ -Kationen ebenso um  $\text{Al}_x\text{O}_y^{n+}$ -Cluster [24] handeln, für die auch starke Wechselwirkungen mit mehr als einem Ammoniakmolekül wahrscheinlich sind. Zum anderen ist die Interaktion zwischen echt Lewis-sauren Zentren und Ammoniakmolekülen so stark, dass die Desorption dieser Spezies während des Experimentes unvollständig sein könnte. Die Beobachtung, dass bei einer Endtemperatur von  $\vartheta_{\text{end}} = 700 \text{ }^\circ\text{C}$  der dritte Peak zum Teil ausbleibt, unterlegt diesen Ansatz (Abschnitt 4.1.3).

Durch den Vergleich der durchschnittlichen Flächen unterhalb der beiden Peaks im Hochtemperaturbereich der nach Variante II aufgezeichneten TPD-Profile konnte der Gitteraluminiumgehalt im H-ZSM-5 (45) auf etwa 10 % geschätzt werden. Es wurde bereits beschrieben (vgl. Tab. 4-5), dass unter Verwendung der Parameter aus Variante I für diese Probe ein Gitteraluminiumgehalt von  $\text{Si}/\text{Al}_{\text{exp}} = 61 - 74 \text{ } \%$  ermittelt wurde. Der Anteil an oktaedrisch koordiniertem Aluminium, welcher nach Variante I gefunden wurde, ist somit zwei- bis dreimal höher als der nach Variante II geschätzte. Die zuvor aufgestellte These, dass der Gitteraluminiumgehalt, welcher aus den nach Variante I aufgezeichneten TPD-Profilen ermittelt wurde, zu gering sei, wird an dieser Stelle experimentell gestützt.

Der Grund für die Überschätzung des Gehaltes an aktivem Aluminium nach Variante II könnte in der Art der grafischen Auswertung der Desorptionskurven liegen. Die an den Peak bei  $\vartheta_{\max} = 380 \text{ }^\circ\text{C}$  der orangefarbenen Kurve in Abb. 4-4 angepasste Gaußkurve beginnt bereits bei etwa  $160 \text{ }^\circ\text{C}$ . Für die Anpassung des Peaks anhand des graphischen Kurvenverlaufes ist dies korrekt. Praktisch desorbiert jedoch bei dieser Temperatur noch kein chemisorbiertes, sondern nur physisorbiertes Ammoniak. Somit ist der angepasste Peak prinzipiell zu breit und seine Fläche daher vergrößert. Die Beobachtung, dass die

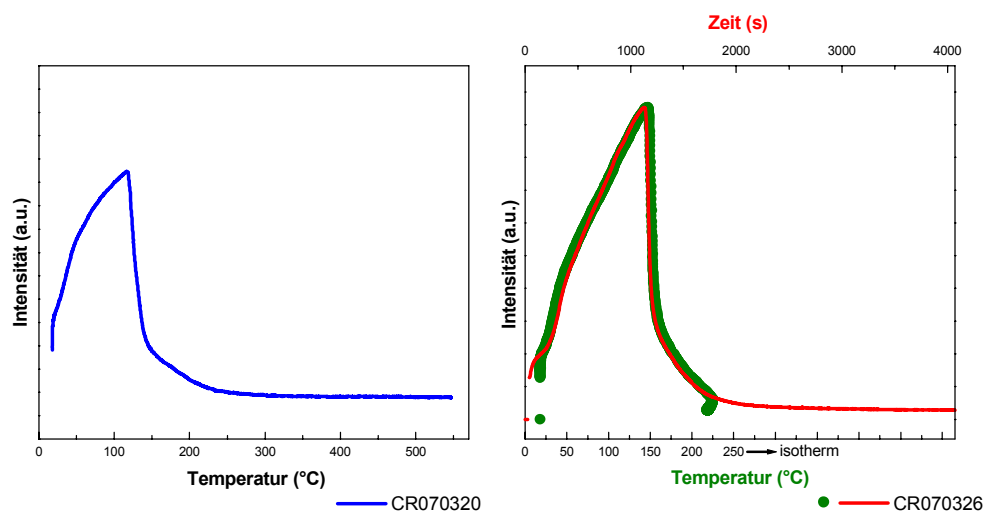
Fläche unterhalb einer angepassten Gaußkurve tendenziell zu groß ist, konnte bereits in Folge der Diskussion für die grafische Auswertung von TPD-Profilen nach der Variante I (vgl. Tab. 4-1 und Tab. 4-2) abgeleitet werden.

Innerhalb dieser Auswertungsmethode kann dieser Fehler nicht behoben werden, da Gaußkurven symmetrisch verlaufen. Wenn im Beispiel der Kurvenbeschreibung in Abb. 4-4 der hintere Temperaturbereich vollständig erfasst werden soll, muss der Gaußpeak in den vorderen Bereich extrapolieren. In der Literatur vorgestellte Simulationen von TPD-Profilen beschreiben einen steilen Anstieg der Desorptionskurve und einen weniger steilen Abfall [5, 6, 49].

#### 4.1.2 OPTIMIERUNG DES KONDITIONIERUNGSSCHRITTES

Nach dem Konditionierungsschritt nimmt das Abkühlen des Ofens sehr viel Zeit in Anspruch. Da eine kurze Analysendauer pro TPD-Experiment wünschenswert ist, wurde auch die thermische Vorbehandlung des Katalysatormaterials überdacht.

Aus Abb. 4-5 (links) geht hervor, dass die Desorption von Wasser vom H-ZSM-5 (45) bei einer Einwaage von  $m_{\text{hyd}} = 0,25$  g bereits nach dem Aufheizen des Reaktors bis zu einer Temperatur 130 °C abgeschlossen ist. Ab etwa 250 °C erreicht das WLD-Signal Basisniveau und steigt auch im höheren Temperaturverlauf nicht wieder an.



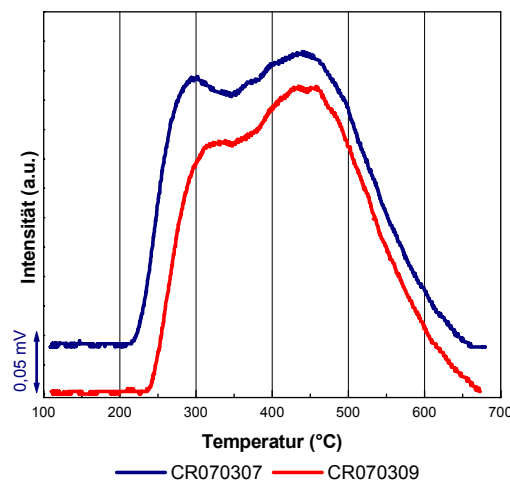
**Abb. 4-5** Wasserverlust während der Konditionierung. *Links:* H-ZSM-5 (45).  $m_{\text{hyd}} = 0,25$  g;  $\beta = 10$  °C·min<sup>-1</sup> bis 600 °C und *rechts:* H-ZSM-5 (18).  $m_{\text{hyd}} = 0,30$  g;  $\beta = 10$  °C·min<sup>-1</sup> bis 250 °C;  $t_{\text{ko}} \approx 1$  h.

Von den verwendeten sauren Zeolithen besitzt H-ZSM-5 (18) den größten Wassergehalt. Daher konnte davon ausgegangen werden, dass die Bedingungen, unter denen dieses Material trocknet, als Maß für die anderen H-ZSM-5-Zeolithe gelten. In Variante II wurde während des Konditionierungsschrittes die Ofentemperatur von circa 25 °C auf 250 °C mit einer Heizrate von 10 °C·min<sup>-1</sup> erhöht und für weitere 40 min konstant gehalten. In Abb. 4-5 (rechts) wurde das dabei aufgezeichnete Detektorsignal zum einen gegen die Konditionierungszeit (rote Kurve) und zum anderen gegen die Reaktortemperatur (grüne Kurve) aufgetragen. Nach dem Erreichen der Endtemperatur fällt das Signal kaum weiter ab. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass diese milde thermische Vorbehandlung ausreichend ist. Diese verkürzte Form der Probenvorbehandlung ist nur sinnvoll, sofern im Bereich hoher Temperaturen keine materialspezifischen Stoffverluste erfolgen.

#### 4.1.3 ANALYSE VON H-ZSM-5 (18)

##### VARIANTE I DER AMMONIAK-TPD

Außer dem H-ZSM-5 (45) wurde H-ZSM-5 (18) mit einem Modul von 35 nach Variante I unter Aufheizen bis zu einer Endtemperatur von 750 °C untersucht. Das resultierende TPD-Profil ist in Abb. 4-6 (blaue Kurve) abgebildet.



**Abb. 4-6** Ammoniak auf H-ZSM-5 (18) nach *V-I*.  $\beta = 20 \text{ °C} \cdot \text{min}^{-1}$ ;  $\vartheta_{\text{end}} = 750 \text{ °C}$ . *Blau*: Spülzeit  $t_{\text{sp}} = 18 \text{ h}$  und *rot*:  $t_{\text{sp}} = 24 \text{ h}$ .

Neben dem Hochtemperaturmaximum bei  $\vartheta_{\text{max}} = 432 \text{ °C}$  ist ein zweites Maximum bei  $\vartheta_{\text{max}} = 290 \text{ °C}$  zu erkennen. Das bedeutet, dass nach einer Spülzeit

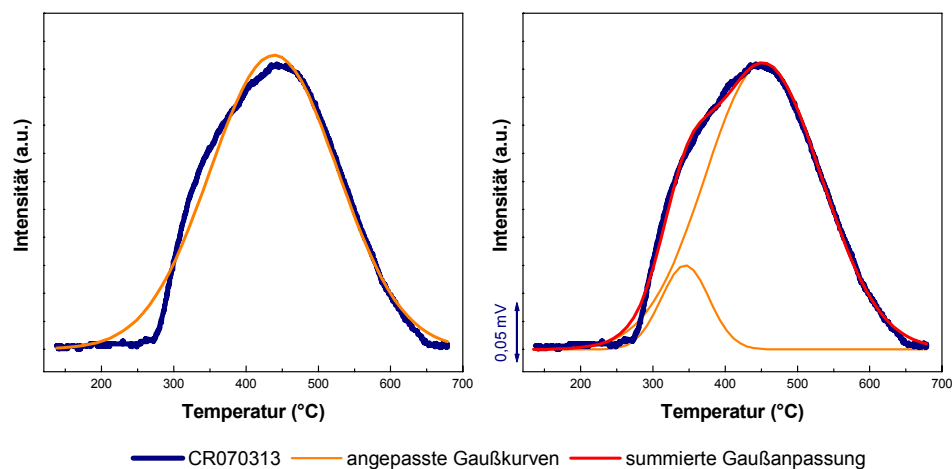
von  $t_{sp} = 17$  h noch erhebliche Reste an physisorbiertem Ammoniak auf dem Katalysator vorhanden waren. Durch die weitere Verlängerung der Spülzeit auf  $t_{sp} = 24$  h wurde die zurückbleibende Menge an physisorbiertem Ammoniak zwar reduziert, die vollständige Verdrängung gelang jedoch nicht. Gleichzeitig sind beide Maxima nach Verlängerung der Spülzeit zu etwas höherer Temperatur verschoben worden. In Tab. 4-7 werden die Ergebnisse der quantitativen Auswertung beider Profile vorgestellt.

**Tab. 4-7** Auswertung:  $\text{NH}_3$ -Profile auf H-ZSM-5 (18) nach  $V-I$ ; vgl. Abb. 4-6.  $m_{hyd} = 0,50$  g;  $\beta = 20$   $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ;  $\vartheta_{end} = 750$   $^{\circ}\text{C}$ . Si/Al = 18.

Bezeichnung	$\vartheta_{max}$ $^{\circ}\text{C}$		A FE		n	$\text{AL}_F$ <sup>3)</sup> mmol/g	Si/Al <sub>exp</sub>
CR070307 <sup>1)</sup>	290	432	43,2	214	3,41	0,591	27
CR070309 <sup>2)</sup>	307	441	35,5	213	3,39	0,588	27

<sup>1)</sup>  $t_{sp} = 17$  h; <sup>2)</sup>  $t_{sp} = 2$  h. <sup>3)</sup> Berechnungen der Gitteraluminiumkonzentration mit *kursiv* gedruckter Peakfläche.

Vorausgesetzt die Gesamtmenge enthaltenen Aluminiums befindet sich im Zeolithgerüst, besitzt der H-ZSM-5 (18) ein Si/Al-Verhältnis von 18. Für die verschiedenen Spülzeiten wurde jedoch mit  $\text{Si/Al}_{exp} = 27$  ein geringer Anteil an aktivem Aluminium ermittelt. Neben der Spülzeit wurde die Spültemperatur zur Separation des Hochtemperaturpeaks im H-ZSM-5 (18) erhöht. Anstelle einer Ofentemperatur von bisher  $\vartheta_{Ofen} = 130$   $^{\circ}\text{C}$  während des Spülschrittes wurden  $160$   $^{\circ}\text{C}$  eingestellt (Abb. 4-7).



**Abb. 4-7** Ammoniak auf H-ZSM-5 (18) nach  $V-I$  mit erhöhter Spültemperatur ( $\vartheta_{Ofen} = 160$   $^{\circ}\text{C}$ ).  $\beta = 20$   $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ;  $\vartheta_{end} = 750$   $^{\circ}\text{C}$ . *Links*: Beschreibung der Messkurve mit einer und *rechts*: mit zwei Gaußkurven.

Die mit erhöhter Spültemperatur aufgezeichnete Desorptionskurve (blaue Kurve in Abb. 4-7) weist bei einer Temperatur von etwa 300 °C ebenfalls eine Schulter auf. Das zeigt, dass auch durch diese Maßnahme nicht die gesamte Menge an physisorbiertem Ammoniak entfernt werden konnte. Diese Schulter könnte bei der Peakflächenbestimmung übersehen (Abb. 4-7, links) oder berücksichtigt werden (Abb. 4-7, rechts). Am Beispiel dieser in Tab. 4-8 gezeigten Ergebnisse wird nochmals deutlich, dass die quantitative Auswertung von TPD-Profilen stark von der Bestimmung der Peakfläche abhängig ist.

**Tab. 4-8** Auswertung: NH<sub>3</sub>-Profile auf H-ZSM-5 (18) nach *V-I*; vgl. Abb. 4-7.  $m_{\text{hyd}} = 0,50 \text{ g}$ ;  $t_{\text{sp}} = 18 \text{ h}$  bei  $\vartheta_{\text{Ofen}} = 160 \text{ °C}$ ;  $\beta = 20 \text{ °C} \cdot \text{min}^{-1}$ ;  $\vartheta_{\text{end}} = 750 \text{ °C}$ . Si/Al = 18.

Bezeichnung	Übereinstimmung mit Messkurve	$\vartheta_{\text{max}}$ °C	A FE	Al <sub>F</sub> <sup>3)</sup> mmol/g	Si/Al <sub>exp</sub>
CR070313 <sup>1)</sup>	98,2 %	439	208	0,574	28
CR070313 <sup>2)</sup>	99,6 %	348	24,4	0,500	32

<sup>1)</sup> Anpassung mit einer, <sup>2)</sup> mit zwei Gaußkurven. <sup>3)</sup> Berechnung der Gitteraluminiumkonzentration mit Fläche des *kursiv* gedruckten Peaks.

Die Anpassung mit nur einer Gaußkurve korreliert zu 98,2 % mit dem tatsächlichen Kurvenverlauf. Das daraus berechnete Si/Al<sub>exp</sub>-Verhältnis von 28 stimmt mit den in Tab. 4-7 präsentierten Ergebnissen nach Variation der Spülzeit (Si/Al<sub>exp</sub> = 27) gut überein. Wird jedoch die Desorptionskurve durch zwei Gaußkurven angepasst, stimmen der angepasste und der tatsächliche Kurvenverlauf mit 99,6 % deutlich besser überein. Die Berechnung des Gitteraluminiumgehaltes mit der auf diese Weise ermittelten Peakfläche liefert einen Wert von Si/Al<sub>exp</sub> = 32.

Auffallend ist, dass unabhängig von der Methode der Peakflächenbestimmung mit einer Verkleinerung des Niedrigtemperaturpeaks auch die Fläche unterhalb des Hochtemperaturpeaks abnimmt. Diese Beobachtung ist im Falle der moderaten Spülintensivierung durch die verlängerte Spülzeit kaum ausgeprägt. Bei der drastischeren Methode der Spültemperaturerhöhung hingegen wird dieser Effekt deutlich. Während die Peakfläche mit  $\vartheta_{\text{sp}} = 130 \text{ °C}$  knapp 214 FE beträgt (s. Tab. 4-7), fällt sie mit  $\vartheta_{\text{sp}} = 160 \text{ °C}$  bis auf 181 FE ab (s. Tab. 4-8). Eine Erklärung hierfür läge in der Eingangs aufgestellten Vermutung, dass durch die Maßnahmen zur Entfernung des physisorbierten Ammoniaks vor

dem Desorptionsschritt auch bereits ein Teil der chemisorbierten Ammoniumionen verloren geht.

#### VARIANTE II DER AMMONIAK-TPD

Starkes Aufheizen stellt sowohl für das Katalysatormaterial als auch für die Anlage eine hohe thermische Belastung dar. Durch den Vergleich der Ergebnisse nach Variante I am H-ZSM-5 (45) konnte zwar gezeigt werden, dass eine hohe Endtemperatur das Ergebnis merklicher beeinflusst als eine verringerte Heizrate. Dennoch zeigte die separate Veränderung beider Parameter eine jeweils deutlichere Wirkung als ihre Kombination. Daher wurde bei einigen Experimenten nach Variante II mit H-ZSM-5 (18) die Endtemperatur auf 700 °C eingestellt. Diese Ergebnisse werden in Tab. 4-9 vorgestellt. Auf die Darstellung der Ammoniak-TPD-Profile wird verzichtet. Sie zeigen den gleichen Kurvenverlauf wie diejenigen auf dem H-ZSM-5 (45) (vgl. Abb. 4-4).

**Tab. 4-9** Auswertung: NH<sub>3</sub>-Profile auf H-ZSM-5 (18) nach *V-II*.  $m_{\text{hyd}} = 0,30 \text{ g}$ ;  $\beta = 10 \text{ °C} \cdot \text{min}^{-1}$ . Si/Al = 18.

Bezeichnung	$\vartheta_{\text{max}}$ °C			A FE			AL <sub>F</sub> <sup>3)</sup> mmol/g	Si/Al <sub>exp</sub>
CR070323 <sup>1)</sup>	233	353	497	41,9	129	51,7	0,594	27
CR070327 <sup>2)</sup>	241	410	-	59,6	170	-	0,782	20
CR070402 <sup>2)</sup>	237	400	561	54,9	166	2,4	0,764	21

<sup>1)</sup>  $\vartheta_{\text{end}} = 750 \text{ °C}$ ; <sup>2)</sup>  $\vartheta_{\text{end}} = 700 \text{ °C}$ . <sup>3)</sup> Berechnungen der Gitteraluminiumkonzentration mit Fläche des *kursiv* gedruckten Peaks.

Wie bereits erwähnt, ist der Peak oberhalb einer Temperatur von 500 °C mit einer Endtemperatur von  $\vartheta_{\text{end}} = 700 \text{ °C}$  nicht immer zu beobachten. Die Bildung von Extragitteraluminiumspezies ist ein Vorgang, der durch thermische Belastung und unter Zerstörung der Gitterstruktur unregelmäßig verläuft. Es müssen also nicht in jeder Probe dieselbe Anzahl gleichartiger Al<sub>x</sub>O<sub>y</sub><sup>n+</sup>-Spezies vorliegen. Die Einstellung einer Ofentemperatur oberhalb von 700 °C erscheint sinnvoll, sofern alle Ammoniakmoleküle, welche auf solchen echt Lewis-sauren Zentren adsorbiert sind, verdrängt werden sollen.

#### 4.1.4 ANALYSE VON H-ZSM-5 (80)

##### VARIANTE II DER AMMONIAK-TPD

Die Untersuchung eines H-ZSM-5 (80) mit einem Modul von 160 nach Variante II lieferte ebenso wie die des H-ZSM-5 (18) ein Ammoniak-TPD-Profil, welches den in Abb. 4-4 gezeigten Profilen von Ammoniak auf H-ZSM-5 (45) gleicht. Allerdings fehlt hier der letzte Hochtemperaturpeak vollständig. Trotz der hohen Endtemperatur von 750 °C sind somit keine echt Lewis-sauren Zentren nachweisbar. Demzufolge ist das gesamte Aluminium in das Zeolithgerüst eingebaut. Nach der quantitativen Auswertung dieser Profile (Tab. 4-10) konnte diese Beobachtung gestützt werden, indem der experimentell bestimmte Gitteraluminiumanteil mit der Angabe des Herstellers übereinstimmt.

**Tab. 4-10** Auswertung: NH<sub>3</sub>-Profile auf H-ZSM-5 (80) nach *V-II*.  $m_{\text{hyd}} = 0,30 \text{ g}$ ;  $\beta = 10 \text{ °C} \cdot \text{min}^{-1}$ . Si/Al = 80.

Bezeichnung	$\vartheta_{\text{max}}$ °C		A FE		AL <sub>F</sub> <sup>3)</sup> mmol/g	Si/Al <sub>exp</sub>
CR070403 <sup>1)</sup>	234	381	0,7	46,3	0,206	80
CR070330 <sup>2)</sup>	235	384	0,7	46,3	0,206	80

<sup>1)</sup>  $\vartheta_{\text{end}} = 750 \text{ °C}$ ; <sup>2)</sup>  $\vartheta_{\text{end}} = 700 \text{ °C}$ . <sup>3)</sup> Berechnungen der Gitteraluminiumkonzentration mit Fläche des *kursiv* gedruckten Peaks.

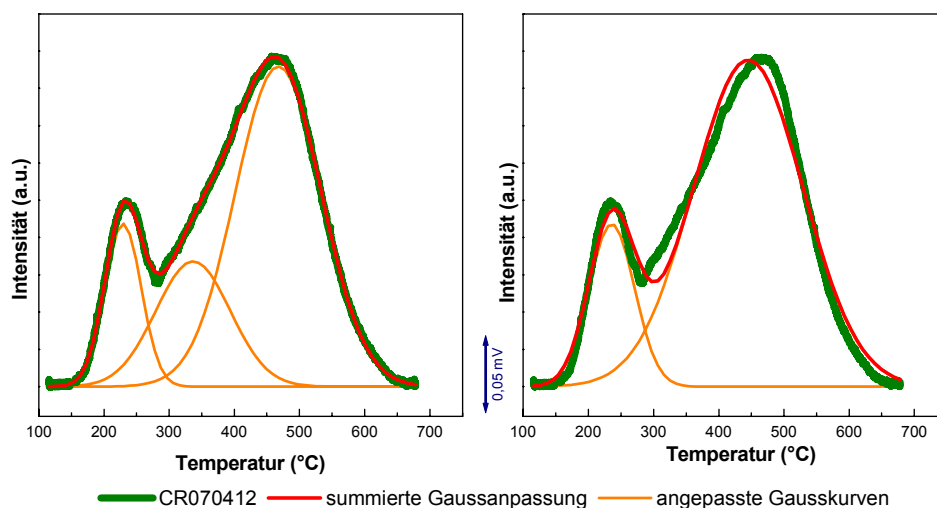
Die kleinen Werte für die Fläche des Niedrigtemperaturpeaks zeigen, dass die Menge an physisorbiertem Ammoniak, wie in der Literatur beschrieben, proportional zur Menge an chemisorbiertem Ammoniak ist.

#### 4.1.5 ANALYSE EINES ZSM-5 IN AMMONIUMFORM

Neben ZSM-5-Zeolithen in der Protonenform wurde eine Ammoniumform dieses Zeolith-Typs (NH<sub>4</sub>-ZSM-5) untersucht. Die Vorbehandlung erfolgte hier für anderthalb Stunden bei 130 °C Ofentemperatur, um Kristallwasser zu entfernen ohne die Desorption von Ammoniak einzuleiten. Der Adsorptionsschritt entfiel und die Desorption erfolgte nach Variante II. Im resultierenden Desorptionsprofil (grüne Kurve in Abb. 4-8) ist am Hochtemperaturpeak eine Schulter

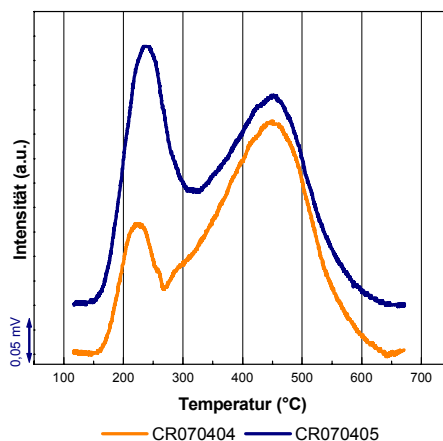


erkennbar. Mit Sicherheit kann nicht beurteilt werden, durch welche Spezies diese hervorgerufen wurde. Da sie reproduzierbar ist, kann ein zufälliges Auftreten durch äußere Umstände jedoch ausgeschlossen werden. Möglicherweise konnten die Proben nicht vollständig vom Wasser befreit werden. Es ist bekannt [66], dass Wassermoleküle aufgrund ihrer hohen Polarität den Platz physisorbierter Ammoniakspezies einnehmen.



**Abb. 4-8** Desorptionsprofile von  $\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$  nach *V-II*.  $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ;  $\vartheta_{\text{end}} = 750 \text{ }^\circ\text{C}$ . *Links:* Durch drei Gaußkurven und *rechts:* durch zwei Gaußkurven angepasst.

Die Beschreibung der aufgezeichneten Desorptionskurve erfolgt naturgemäß mit drei Gaußkurven (Abb. 4-8, links) besser als mit nur zwei Gaußkurven (Abb. 4-8, rechts). Zum Vergleich sind auf derselben ZSM-5-Probe die Schritte Adsorption bis Desorption nach Variante II der Ammoniak-TPD wiederholt und in Abb. 4-9 vergleichend dargestellt worden.



**Abb. 4-9** *Orange:* Erstes und *blau:* zweites Desorptionsprofil (Wiederholung der Schritte Adsorption bis Desorption) von Ammoniak auf  $\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$  nach *V-II*.

In Tab. 4-11 sind die Ergebnisse der Quantifizierung aller Desorptionsprofile auf  $\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$  zusammengetragen.

**Tab. 4-11** Auswertung:  $\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$ -Desorptionsprofile nach *V-II*; vgl. Abb. 4-8, Abb. 4-9.  $m_{\text{hyd}} = 0,30 \text{ g}$ ;  $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ;  $\vartheta_{\text{end}} = 750 \text{ }^\circ\text{C}$ .  $\text{Si}/\text{Al} = 12 - 14$ .

Bezeichnung	Übereinstimmung	$\vartheta_{\text{max}}$ °C			A FE			$\text{Al}_F$ <sup>1)</sup> mmol/g	$\text{Si}/\text{Al}_{\text{exp}}$
<i>Desorption vom <math>\text{NH}_4\text{-ZSM-5}</math>; durch drei Gaußkurven beschrieben</i>									
CR070404	99,8 %	220	318	451	62,2	61,0	295	1,286	12
CR070412	99,9 %	230	337	467	57,0	73,6	274	1,194	13
<i>Desorption vom <math>\text{NH}_4\text{-ZSM-5}</math>; durch drei Gaußkurven beschrieben</i>									
CR070404	98,5 %	226	433		72,4	350		1,525	10
CR070412	98,3 %	236	445		68,2	342		1,491	10
<i>Desorption nach erneuter Ammoniak-Adsorption</i>									
CR070405	99,1 %	239	431		171	302		1,316	12
CR070413	99,3 %	248	447		181	305		1,329	12

<sup>1)</sup> Berechnungen der Gitteraluminiumkonzentration mit Fläche des *kursiv* gedruckten Peaks.

Das Ergebnis aus der Beschreibung mit drei Gaußkurven ( $\text{Si}/\text{Al}_{\text{exp}} = 13$ ) stimmt besser mit der vom Hersteller angegebenen Spanne des Aluminiumgehaltes ( $12 < \text{Si}/\text{Al} < 14$ ) überein als das aus der Anpassung mit zwei Gaußkurven ( $\text{Si}/\text{Al}_{\text{exp}} = 10$ ). Zur besseren Beurteilung dieser Ergebnisse wurde auf denselben Proben erneut Ammoniak adsorbiert und ein zweites Desorptionsprofil aufgenommen. Die Menge an physisorbiertem Ammoniak fällt in diesen Desorptionsprofilen deutlich größer aus. Die Ursache hierfür liegt wahrscheinlich in den insgesamt mildereren Spülbedingungen. Ebenso verhält es sich mit der fehlenden Schulter bei einer Temperatur von  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ . Die Fläche unterhalb des Hochtemperaturpeaks des zweiten Desorptionsprofils entspricht der Fläche des letzten von drei angepassten Peaks an die erste Desorptionskurve in Abb. 4-8 (links). In diesem Fall war es sinnvoll, den durch die Chemidesorption von Ammoniumionen verursachten Peak im Desorptionsprofil bei der Beschreibung der Kurve in den Mittelpunkt zu stellen. Demzufolge sollte die gesamte Anpassung so erfolgen, dass dieser Peak besonders gut beschrieben wird.

#### 4.1.6 RESÜMEE ZUR QUANTIFIZIERUNG BRØNSTED-SAURER ZENTREN AUF H-ZSM-5-ZEOLITHEN

Aus den Ammoniak-TPD-Profilen wurde zunächst die Konzentration an Gitteraluminiumatomen in mmol  $Al_F/g$  Zeolith ermittelt. Hierfür wurde der Verlauf der Desorptionskurve mit Hilfe von Gaußkurven approximiert. Dabei war es sinnvoll, vorwiegend den auf der Desorption von Ammoniumionen basierenden Peak im Hochtemperaturbereich zu beachten. Indem diese Konzentration in das  $Si/Al_{exp}$ -Verhältnis umgerechnet wurde, konnte anhand des Moduls von den untersuchten H-ZSM-5-Zeolithen direkt der Anteil des Gitteraluminiums am gesamten Aluminiumgehalt verglichen werden. Unter der Annahme, dass der Anteil an Extragitteraluminium vernachlässigbar ist, können somit die zur Aufnahme der Ammoniak-TPD-Profile verwendeten Parameter beurteilt werden.

Innerhalb der Variante I der Ammoniak-TPD, bei der durch langes Spülen sämtlicher physisorbierter Ammoniak entfernt werden sollte, erwies sich eine hohe Endtemperatur dienlich. Diese Variante sollte in Zukunft vor allem für die Untersuchung weitporiger Zeolithe angewendet werden. In der Literatur [36, 66] wurde geschildert, dass sich bei solchen Zeolithen die beiden aus physi- und chemisorbiertem Ammoniak resultierenden Peaks überlagern. Im Rahmen dieser Arbeit wurde dies nicht experimentell überprüft. Insgesamt lieferte jedoch die neu entwickelte Variante II für das  $Si/Al_{exp}$ -Verhältnis Ergebnisse, welche näher an den erwarteten Werten lagen. Hier wurde auf das Verdrängen physisorbierter Ammoniakspezies vor der Aufnahme der TPD-Profile verzichtet. Dadurch konnte die Analysedauer von anderthalb Tagen bei Variante I auf lediglich sechs Stunden verkürzt werden.

Unabhängig von der Wahl der Variante lieferte der Vergleich des Gitteraluminiumgehaltes der untersuchten Zeolithe immer eine Zunahme der Anzahl Brønsted-saurer Zentren für H-ZSM-5 (45) bis H-ZSM-5 (18). Abschließend sei betont, dass bei einer Untersuchung saurer Zeolithe unbekanntem Typs auch die Konzentration an Gitteraluminium pro Zeolithmasse als Maß für die Dichte Brønsted-saurer Zentren herangezogen werden kann. Die Quantifizierung der Brønsted-sauren Zentren zeolithischen Materials war somit erfolgreich.

## 4.2 CHARAKTERISIERUNG BASISCHER KATALYSATOREN

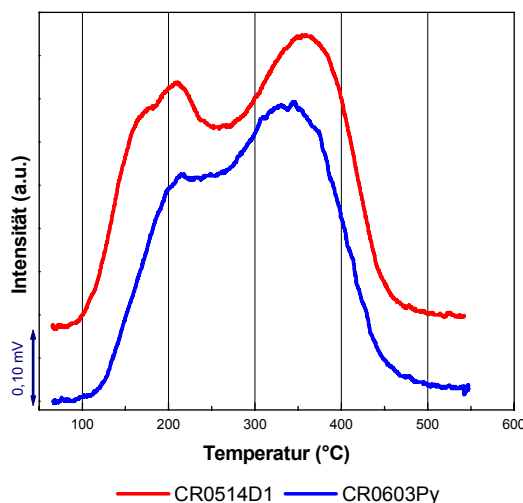
Für die Entwicklung einer Methode zur Charakterisierung basischer Katalysatoren mit Hilfe der Pyrrol-TPD wurden im Rahmen dieser Diplomarbeit zunächst TPD-Profile der basischen LSX-Zeolithe in alkalimetallkationischer Form mit Pyrrol, *N*-Methylpyrrol und Ammoniak als Sonde aufgenommen. Die hierbei verwendeten Parameter wurden im experimentellen Teil (Abschnitt 3.2.2.2) tabellarisch zusammengefasst. Anschließend werden Pyrrol-TPD-Profile verschiedener Mischoxide aus Magnesium- und Aluminiumoxid, die durch direkt vorangestellte Kalzinierung von Hydrotalciten erhalten wurden, aufgezeichnet und interpretiert.

### 4.2.1 TPD-PROFILE DER LSX-ZEOLITHE AUS DER ALKALI-GRUPPE

Es wurde die  $\text{Li}^+$ -,  $\text{Na}^+$ -,  $\text{K}^+$ - und  $\text{Rb}^+$ -Form eines LSX-Zeolithen der Firma Tricat Zeolites untersucht. Der Ionenaustausch bei der Herstellung dieser Zeolithe verlief über die Ammoniumform, sodass für Interpretationszwecke ein vollständiger Austauschgrad angenommen werden kann.

#### 4.2.1.1 PYRROL-TPD-PROFILE AUF LSX-ZEOLITHEN DER ALKALI-GRUPPE

Wie bei den mit Ammoniak durchgeführten TPD-Experimenten wurde zunächst der Einfluss der Spülzeit auf das TPD-Profil geprüft. Die Wahl der Ofentemperatur während des Spülschrittes erfolgte in Anlehnung an die Literatur [11, 12]. Um eine Reaktortemperatur von  $\vartheta_{\text{Reaktor}} \approx 65 \text{ }^\circ\text{C}$  zu realisieren, wurde im Ofen eine Temperatur von  $\vartheta_{\text{Ofen}} = 75 \text{ }^\circ\text{C}$  eingestellt. Während des Adsorptionsschrittes wurde eine etwas niedrigere Temperatur von  $\vartheta_{\text{Ofen}} = 55 \text{ }^\circ\text{C}$  bzw.  $\vartheta_{\text{Reaktor}} \approx 50 \text{ }^\circ\text{C}$  gewählt. In Abb. 4-10 sind die un bearbeiteten TPD-Profile von Pyrrol auf K-LSX dargestellt. Eine Basislinienkorrektur war nicht erforderlich, da hier kein merklicher Anstieg der Basislinie wie bei einem Ammoniak-TPD-Experiment beobachtet wurde.



**Abb. 4-10** Einfluss der Spülzeit auf das TPD-Profil von Pyrrol auf K-LSX.  $m_{\text{hyd}} = 0,10 \text{ g}$ ;  $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ;  $\vartheta_{\text{end}} = 600 \text{ }^\circ\text{C}$ . *Rot*:  $t_{\text{sp}} = 2 \text{ h}$  und *blau*:  $t_{\text{sp}} = 24 \text{ h}$ .

Im TPD-Profil von Pyrrol auf K-LSX wurden nach einer Spülzeit von zwei Stunden (rote Kurve in Abb. 4-10) drei Desorptionsmaxima beobachtet. Das erste kann als Schulter bei einer Temperatur von etwa  $170 \text{ }^\circ\text{C}$  beschrieben werden, das zweite liegt oberhalb von  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  und das intensivste Maximum erscheint bei einer Desorptionstemperatur von etwa  $360 \text{ }^\circ\text{C}$ . Nach Verlängerung der Spülzeit auf  $t_{\text{sp}} = 24 \text{ h}$  (blaue Kurve in Abb. 4-10) fehlt das erste Maximum. Auch der Peak bei einer Temperatur von  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  tritt schwächer auf. Obwohl das globale Maximum bei etwas niedrigerer Temperatur vorliegt, wird das Hochtemperaturmaximum kaum beeinflusst. Die erste Schulter im Pyrrol-TPD-Profil von K-LSX mit zweistündiger Spülzeit kann somit auf unspezifisch physisorbiertes Pyrrol zurückgeführt werden. Sowohl dieses erste als auch die beiden anderen oben beschriebenen Desorptionsmaxima existieren in allen Pyrrol-TPD-Profilen der LSX-Zeolithe mit den Kationen der Alkali-Gruppe. In Abb. 4-11 wurden diese Profile gemeinsam aufgetragen.

Das TPD-Profil von Pyrrol auf Na-LSX, in Abb. 4-11 orangefarben eingezeichnet, weist jedoch mit dem Auftreten eines vierten Maximums bei einer Temperatur von  $260 \text{ }^\circ\text{C}$  einen abweichenden Kurvenverlauf auf. Dieses zusätzliche Maximum ist gleichzeitig das globale Maximum und überlagert die anderen drei. Diese Beobachtung geht einher mit den von FÖRSTER *et al.* [12] in der Literatur vorgestellten Pyrrol-TPD-Profilen der X-Faujasite in Alkali-metallkationenform (Abb. 2-22). Auch hier weist das Profil des NaX ein zusätzliches Maximum im mittleren Temperaturbereich auf.

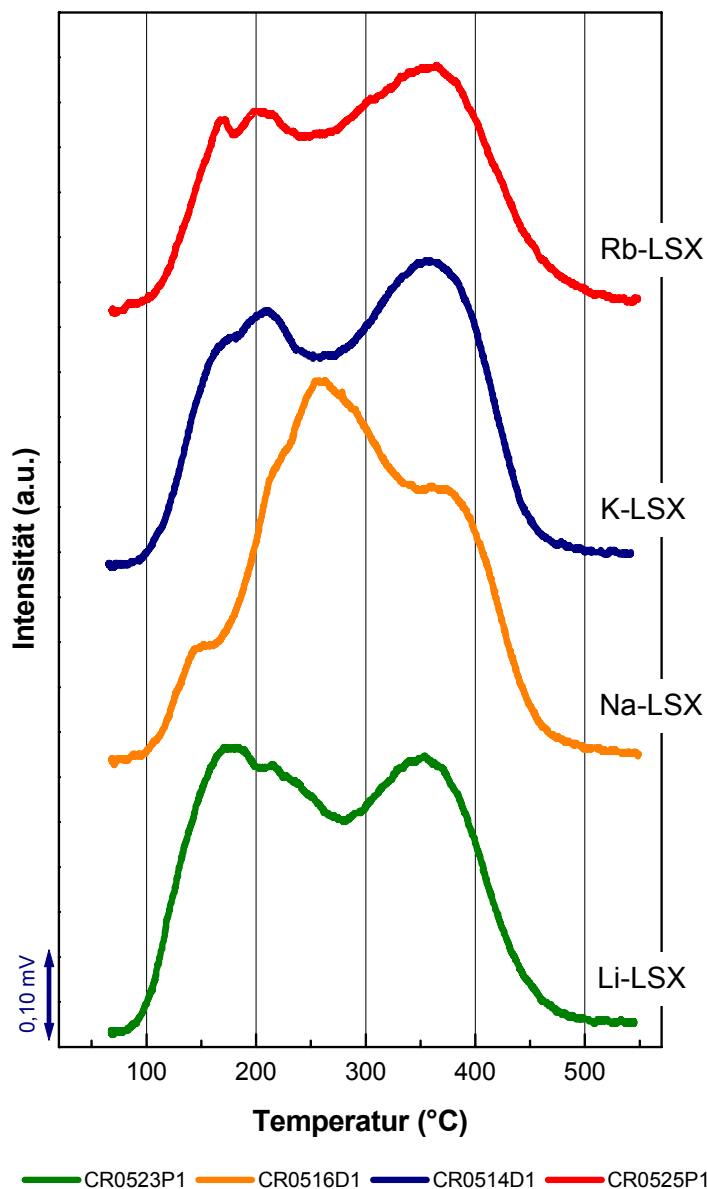


Abb. 4-11 Pyrrol auf LSX-Zeolithen der Alkali-Gruppe.  $m_{\text{hyd}} = 0,10 \text{ g}$ ,  $t_{\text{sp}} = 2 \text{ h}$ ;  $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

In Tab. 4-12 sind die maximalen Desorptionstemperaturen sowie deren maximale Intensität in Bezug auf die Einwaage an trockenem Zeolith tabellarisch zusammengefasst. Diese relative Intensität dient beim Vergleich der TPD-Profile als Maß für die Peakhöhe. Da die einzelnen Peaks insgesamt schlecht aufgelöst sind, ist die Anpassung der Profile mittels Gaußkurven schwierig. Dennoch wurde jedes Maximum durch eine Gaußkurve beschrieben. Die aus der Fläche unterhalb des Hochtemperaturpeaks resultierende Stoffmenge an Pyrrol in Bezug auf die trockene Zeolitheinwaage ( $n_{\text{pyr}}$  in mmol Pyrrol/g Zeolith) wird ebenfalls in Tab. 4-12 aufgeführt.

**Tab. 4-12** Desorptionsmaxima der TPD-Profile von Pyrrol auf LSX-Zeolithen der Alkali-Gruppe; vgl. Abb. 4-11.  $m_{\text{hyd}} = 0,10 \text{ g}$ .

Bezeichnung	$\vartheta_{\text{max}}$ (°C) und			$\vartheta_{\text{Desorptionsende}}$ (°C)	$n_{\text{Pyr}}$ <sup>2)</sup> (mmol/g)
	[Intensitätsmaxima (mV/g Zeolith) <sup>1)</sup> ]				
<b>Li-LSX</b> (CR0523P1)	175 [4,02]	216 [3,76]	353 [3,85]	495	2,45
<b>Na-LSX</b> (CR0516D1)	160 [1,58]	≈ 215 [4,05]	259 [5,27]	359 [3,79]	505 1,37
<b>K-LSX</b> (CR0514D1)	173 [2,95]	211 [3,33]	362 [3,92]	490	1,78
<b>Rb-LSX</b> (CR0525P1)	170 [2,40]	205 [2,47]	366 [3,01]	515	2,02

<sup>1)</sup> WLD-Signal (mV) im Peakmaximum bezogen auf die wasserfreie Einwaage (g). <sup>2)</sup> Nach Anpassung von Gaußkurven unter jedes Maximum aus der Fläche des Hochtemperaturpeaks.

Der Anteil an physisorbiertem Pyrrol, welches jeweils bei etwa 170 °C desorbiert, ist auf dem Li-LSX am größten, was mit dem kleinen Ionenradius der  $\text{Li}^+$ -Kationen zusammenhängen sollte. Denn abgesehen vom Na-LSX, dessen Profil wie bereits erwähnt Besonderheiten zeigt, nimmt der Anteil dieser physisorbierten Spezies innerhalb der Reihe bis zum größten Kation im Rb-LSX ab.

Der zweite Desorptionspeak zeigt in der LSX-Reihe  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  eine abfallende Tendenz mit einem Temperaturmaximum von 216 °C beim Li-LSX und 205 °C beim Rb-LSX. Dieser Trend könnte auf die Wechselwirkung der Lewis-sauren Kationen mit Pyrrol zurückzuführen sein. Da die Lewis-Acidität der Kationen in der oben genannten Reihe abnimmt, sollte auch die Stärke des jeweiligen Lewis-Säure-Base-Komplexes abnehmen.

Beachtenswert ist der Trend, welcher sich in der maximalen Desorptionstemperatur des letzten Peaks bei  $\vartheta_{\text{max}} > 350 \text{ °C}$  abzeichnet. In der LSX-Reihe  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  wird dieses Maximum zu höherer Temperatur verschoben. Theoretisch nimmt die Basenstärke der Gittersauerstoffatome in dieser Reihe durch den Einfluss der Kationen zu. Folglich kann dieser Hochtemperaturpeak der Desorption von Pyrrol zugeordnet werden, welches in Interaktion mit basischen Adsorptionsplätzen stand. Während die relative Intensität dieses Maximums bei dem am stärksten basischen Rb-LSX zwar geringer ist als bei den anderen LSX-Zeolithen, ist der Peak insgesamt breiter und sollte einen größeren Anteil an der Gesamtfläche beitragen als bei den anderen

Homologen. Dies ist optisch zum einen anhand der Steigung im Intervall um die Peaks, zum anderen durch den Vergleich der Temperatur, bei der der Desorptionsprozess abgeschlossen ist, erkennbar. Diese liegt beim Rb-LSX mit einer Temperatur von 515 °C am höchsten.

Wie theoretisch erwartet nimmt die Stoffmenge an Pyrrol, die im Hochtemperaturbereich desorbiert, in der Reihe Na-LSX, K-LSX, Rb-LSX stetig zu (Tab. 4-12, letzte Spalte). Die größte dort desorbierte Menge zeigt jedoch der Li-LSX, welcher der Theorie nach die geringste Basizität aufweisen sollte. Vor dem Hintergrund, dass Pyrrol nicht nur mit den basischen Zentren der Zeolithe sondern gleichzeitig mit den Kationen in den Hohlräumen wechselwirkt, lassen sich für diese Beobachtung zwei Erklärungsansätze anführen: In Abhängigkeit der Ionenradien der verschiedenen Kationen könnten unterschiedliche Adsorptionsplätze in den Zeolithhohlräumen für die Pyrrolmoleküle zugänglich sein. Infolgedessen würde die effektive Dichte basischer Zentren variieren. Im Falle des Li-LSX erscheint eine Argumentation über den Anteil an Pyrrol, welcher mit den Kationen wechselwirkt, ebenso wahrscheinlich. Um diesen Anteil abschätzen zu können, wurden TPD-Profile mit *N*-Methylpyrrol als Sonde aufgezeichnet. Auf den Vergleich dieser Profile mit den Pyrrol-TPD-Profilen wird in Abschnitt 4.2.2 eingegangen.

Eine Antwort auf die Frage, warum das Pyrrol-TPD-Profil des Na-LSX ein zusätzliches Maximum aufweist, kann an dieser Stelle nur vermutet werden. Möglicherweise hat das Na<sup>+</sup>-Ion in Bezug auf seinen Ionenradius und seine Lewis-Acidität gerade die richtigen Eigenschaften, um eine weitere Sorte Adsorptionsplätze für die Pyrrolmoleküle bereit zu stellen. Es könnte spezielle Plätze innerhalb bestimmter Zeolithhohlräume einnehmen und somit die Basizität benachbarter Gittersauerstoffatome beeinflussen. Da dieses Maximum nicht bei niedriger sondern bei mittlerer Temperatur erscheint, ist das Phänomen durch reine Physisorptionsvorgänge nicht zu erklären.

Zusammenfassend könnte nach dem oben geschilderten Vergleich der Pyrrol-TPD-Profile auf den untersuchten LSX-Zeolithen der Alkali-Gruppe dem Rb-LSX die größte Basizität zugesprochen werden. Diese Schlussfolgerung basiert einerseits auf dem großen Flächenanteil des Hochtemperaturpeaks am gesamten Pyrrol-Profil auf Rb-LSX. Weiterhin liegt die Temperatur, bei der



der Desorptionsvorgang abgeschlossen ist, für Pyrrol auf Rb-LSX am höchsten.

#### 4.2.1.2 *N*-METHYLPYRROL-TPD-PROFILE AUF LSX-ZEOLITHEN DER ALKALI-GRUPPE

Im Abschnitt 2.2.1.3 wurde erläutert, dass Pyrrol nicht nur mit basischen sondern daneben auch mit Lewis-sauren Zentren (hier: mit den Kationen in den Hohlräumen der Zeolithstruktur) wechselwirkt. Um das Ausmaß und den zugrundeliegenden Desorptionstemperaturbereich dieser Interaktion abschätzen zu können, wurden TPD-Profile mit *N*-Methylpyrrol als Sondenmolekül auf den LSX-Zeolithen aufgezeichnet.

Da das Iminowasserstoffatom des Pyrrolmoleküls im *N*-Methylpyrrol gegen eine Methylgruppe ausgetauscht ist, kann letzteres nicht als H-Bindungsdonor fungieren. Spezifische Wechselwirkungen zwischen *N*-Methylpyrrol und basischen Zentren sind daher nicht zu erwarten. Der Temperaturbereich, in welchem *N*-Methylpyrrol desorbiert, sollte Aufschluss über den Desorptionsbereich von Pyrrol geben, welches mit den Kationen in den Hohlräumen der LSX-Zeolithe interagiert. In Abb. 4-12 sind die mit den Parametern aus Tab. 3-5 aufgezeichneten TPD-Profile von *N*-Methylpyrrol auf den LSX-Zeolithen der Alkalimetallkationenreihe zusammengefasst.

Die Desorptionskurven auf Li-LSX und Na-LSX weisen zwei Maxima auf: das erste bei einer Temperatur von etwa 200 °C und das zweite bei etwa 340 °C. Unterdessen zeigen die Kurvenverläufe der Profile auf K-LSX und Rb-LSX nur ein ausgeprägtes Maximum bei 300 °C. Im Bereich zwischen 170 °C und 250 °C ist eine deutliche Schulter erkennbar. Anhand der Lage dieser Maxima könnte vermutet werden, dass die Desorptionskurven von Li-LSX/Na-LSX verglichen mit denen von K-LSX/Rb-LSX insgesamt zu höherer Temperatur verschoben sind. Ein Unterschied ist ferner in der Endtemperatur des Desorptionsvorganges erkennbar. Für Li-LSX/Na-LSX liegt diese oberhalb und für K-LSX/Rb-LSX unterhalb von 450 °C.

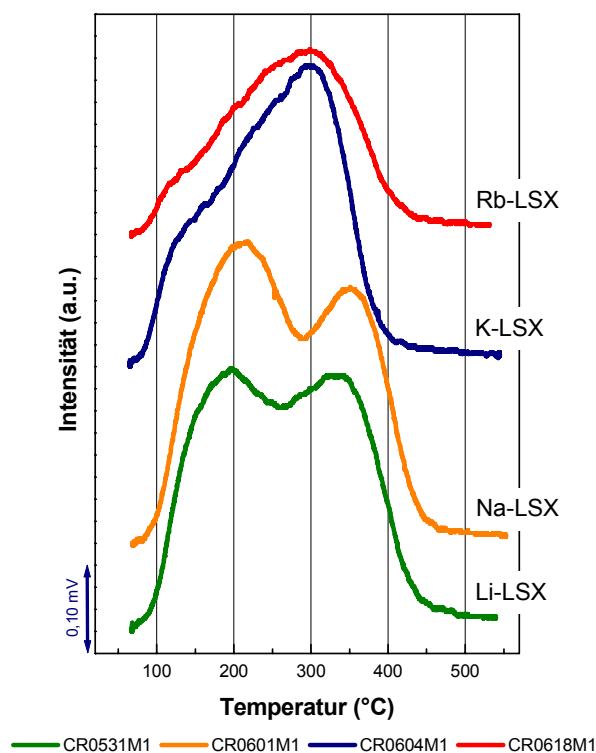


Abb. 4-12 *N*-Methylpyrrol auf LSX-Zeolithen der Alkali-Gruppe.  $m_{\text{hyd}} = 0,10 \text{ g}$ ;  $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

In Analogie zu den Betrachtungen der Pyrrol-TPD-Profile auf diesen Zeolithen wurden auch hier die Desorptionsmaxima tabellarisch vermerkt (Tab. 4-13). Die Lage der Maxima für die ersten Peaks der Profile auf K-LSX und vor allem auf Rb-LSX können nur abgeschätzt werden.

Tab. 4-13 Desorptionsmaxima der TPD-Profile von *N*-Methylpyrrol auf LSX-Zeolithen der Alkali-Gruppe; vgl. Abb. 4-12.  $m_{\text{hyd}} = 0,10 \text{ g}$ .

Bezeichnung	$\vartheta_{\text{max}}$ (°C) und [Intensitätsmaxima (mV/g Zeolith) <sup>1)</sup> ]				$\vartheta_{\text{Desorptionsende}}$ (°C)
Li-LSX (CR0531M1)	195	[3,76]	334	[3,63]	460
Na-LSX (CR0601M1)	210	[4,34]	350	[3,58]	460
K-LSX (CR0604M1)	170 – 250	[2,4 – 3,6]	299	[3,97]	420
Rb-LSX (CR0618M1)	170 – 250	[1,1 – 2,1]	298	[2,31]	445

<sup>1)</sup> WLD-Signal (mV) im Peakmaximum bezogen auf die wasserfreie Einwaage (g).

Die Desorptionstemperatur  $\vartheta_{\text{max}}$  im Hochtemperaturpeak steigt ausgehend von Li-LSX zunächst an, fällt dann aber in der Reihe Na-LSX > K-LSX  $\approx$  Rb-LSX stetig ab. DÖBLER *et al.* [13] zeigten, dass die kationenspezifische Wechselwirkung des *N*-Methylpyrrols in der Reihe NaX < KX < RbX energieärmer wird. Dies führten sie auf die zunehmende Polarisierbarkeit der Kationen in der

Reihe  $\text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+$  zurück. Das bedeutet, dass die oben beschriebene Abnahme von  $\vartheta_{\text{max}}$  durch die zunehmende Stärke des Lewis-Säure-Base-Komplexes zwischen *N*-Methylpyrrol und den Kationen in dieser Reihe begründet sein sollte. Das Profil des Li-LSX ordnet sich jedoch nicht in diesen Verlauf ein. In der Reihe Li-LSX bis Rb-LSX nimmt zudem der Anteil an Pyrrol, welcher im Hochtemperaturbereich desorbiert, im Verhältnis zur gesamten desorbierten Pyrrolmenge zu. Die Ursache hierfür könnte ebenso in der zunehmenden Stärke des Säure-Base-Komplexes liegen. Je stärker diese Interaktion ist desto stärker polarisiert sollte das *N*-Methylpyrrol in der Adsorbatspezies sein. Das hieße, dass die Adsorption weiterer *N*-Methylpyrrolmoleküle an diese Plätze im Falle des Li-LSX und Na-LSX begünstigt sein sollte.

Die Abnahme der im Niedrigtemperaturbereich desorbierenden Menge an Pyrrol in der Reihe Li-LSX bis Rb-LSX könnte weiterhin durch den sterischen Anspruch der Kationen verursacht werden. Mit zunehmendem Ionenradius des Kations (von  $\text{Li}^+$  bis  $\text{Rb}^+$ ) bleibt in den Zeolithhohlräumen insgesamt weniger Platz für *N*-Methylpyrrol als Gastmolekül.

#### 4.2.1.3 AMMONIAK-TPD-PROFILE AUF LSX-ZEOLITHEN DER ALKALI-GRUPPE

Auch Ammoniak ist in der Lage mit Kationen Lewis-Säure-Base-Komplexe auszubilden. Daher wurden auch Ammoniak-TPD-Profile der LSX-Zeolithe aus der Alkalimetallkationenreihe aufgenommen (s. Abb. 4-13).

Auch hier ähneln sich – wie bereits bei den *N*-Methylpyrrolprofilen – die Profile von Li-LSX und Na-LSX sowie diejenigen vom K-LSX und Rb-LSX. Während die beiden erstgenannten Profile zwei deutliche Maxima aufweisen, besitzen die Profile des K-LSX und Rb-LSX jeweils nur ein Maximum, welches im Hochtemperaturbereich langsam ausklingt. Ein Beitrag von physisorbiertem Ammoniak scheint in diesen Profilen zu fehlen. Stattdessen verschiebt sich das globale Maximum der TPD-Profile in der Reihe von Li-LSX bis Rb-LSX zu deutlich niedrigeren Temperaturen.

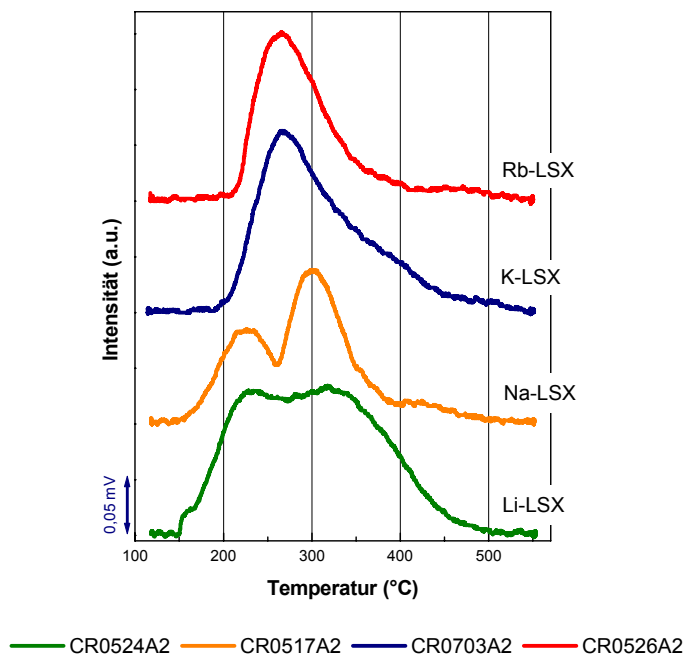


Abb. 4-13 Ammoniak auf LSX-Zeolithen der Alkali-Gruppe.  $m_{\text{hyd}} = 0,10 \text{ g}$ ;  $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Als harte Base wechselwirkt Ammoniak nach dem HSAB-Konzept (hard-soft-acid-base) bevorzugt mit harten Kationen. Demzufolge sollte die Stärke des Säure-Base-Komplexes zwischen Ammoniak und den Kationen in der Reihe  $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+$  abnehmen. Dies erklärt die oben beschriebene Verschiebung der Desorptionsmaxima zu kleinerer Temperatur. Die ersten Maxima in den Desorptionsprofilen auf Li-LSX und Na-LSX sind wahrscheinlich auf Ammoniakspezies zurückzuführen, welche mit diesen Säure-Base-Komplexen weitere schwache Wechselwirkungen eingehen. Dass auf K-LSX und Rb-LSX diese schwach wechselwirkenden Ammoniakspezies scheinbar nicht vorliegen, könnte folgende Ursache haben: Mit einem großen Kation ist die gleichzeitige Wechselwirkung mit mehreren Ammoniakmolekülen wahrscheinlich. Das hieße, bis zu einer Einfachbedeckung wäre die Desorptionstemperatur noch gering, anschließend stiege sie aber an. Scheinbar fallen diese Peaks zusammen, was auch das Auslaufen der Profile auf K-LSX und Rb-LSX in den Hochtemperaturbereich erklären würde.

## 4.2.2 VERGLEICH DER TPD-PROFILE AUF LSX-ZEOLITHEN DER ALKAL-REIHE

### AMMONIAK-PROFILE GEGEN *N*-METHYLPYRROL-PROFILE

Sowohl mit Ammoniak (Abb. 4-13) als auch mit *N*-Methylpyrrol (Abb. 4-12) als Sondenmolekül ähneln sich die TPD-Profile auf Li-LSX und Na-LSX sowie diejenigen auf K-LSX und Rb-LSX. Die beiden erstgenannten zeigen deutlich je zwei Desorptionsmaxima, während die beiden letzten nur ein klares Maximum aufweisen. Die Intensitätsverhältnisse von Hoch- und Niedrigtemperaturbereich der beiden Sonden sind dabei grundsätzlich vertauscht. Während bei den *N*-Methylpyrrol-Profilen die Desorption im Hochtemperaturbereich dominiert, desorbiert Ammoniak vorwiegend im unteren Temperaturbereich der Profile. Gleichzeitig ist der gesamte Temperaturbereich des Desorptionsvorganges für die Ammoniakdesorption (von 170 °C bis 440 °C) enger als derjenige für die *N*-Methylpyrrol-desorption (von 100 °C bis 460 °C). Diese Unterschiede in den Desorptionstemperaturbereichen weisen darauf hin, dass Ammoniak schwächere sowie weniger vielseitige Wechselwirkungen mit den Kationen in den Hohlräumen eingeht als *N*-Methylpyrrol.

Die TPD-Profile von *N*-Methylpyrrol wurden aufgezeichnet, um im Vergleich mit den Pyrrol-TPD-Profilen das Ausmaß und die Lage der kationenspezifischen Wechselwirkungen einschätzen zu können. Anhand des hier vorgestellten Vergleiches der TPD-Profile von Ammoniak und *N*-Methylpyrrol konnte gezeigt werden, dass die Charakteristika der eingesetzten Sonde die Desorptionkurven stark beeinflussen. Beide Sonden interagieren mit den Kationen in den Zeolithhohlräumen, wobei die Stärke dieser Interaktionen durch Molekülgröße sowie Acidität wesentlich beeinflusst wird. Die Wahl der „Referenzsonde“ für einen solchen Vergleich sollte darum sorgfältig in Anlehnung an die chemischen Eigenschaften der ersten Sonde getroffen werden.

### PYRROL-PROFILE GEGEN *N*-METHYLPYRROL-PROFILE

Tab. 4-14 fasst die Gesamtmengen an desorbierten Sondenmolekülen nach der Integration der Desorptionskurven von Pyrrol und *N*-Methylpyrrol mit der Basislinie  $y = 0$  zusammen. Im Falle des *N*-Methylpyrrols wurde diese Peak-

fläche mangels Kalibrierung direkt ins Verhältnis zur trockenen Katalysator-einwaage gesetzt. Zudem wurde die Differenz gebildet aus den Temperaturen, bei denen der Desorptionsvorgang abgeschlossen war.

**Tab. 4-14** Vergleich der Desorptionsprofile von Pyrrol und *N*-Methylpyrrol auf den LSX-Zeolithen der Alkali-Gruppe.

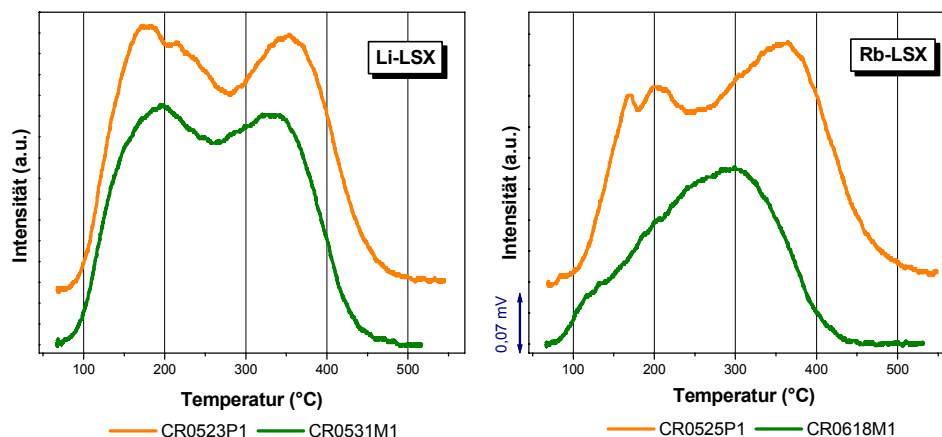
Zeolith	Gesamtmenge an desorbiertem Sondenmolekül <sup>1)</sup>		
	<i>N</i> -Methylpyrrol (FE/g) <sup>2)</sup>	Pyrrol (mmol/g)	$\Delta \vartheta_{\text{Desorptionsende}}$ <sup>3)</sup> (°C)
Li-LSX	7230	5,42	35
Na-LSX	7450	5,67	45
K-LSX	5570	4,83	70
Rb-LSX	3380	3,92	60

<sup>1)</sup> Basislinie  $y = 0$ . <sup>2)</sup> Fläche unterhalb der *N*-Methylpyrrol-TPD-Kurve im Verhältnis zur Einwaage. <sup>3)</sup> Desorptionsende mit Pyrrol jeweils bei höherer Temperatur als mit *N*-Methylpyrrol.

Unter Verwendung beider Sonden ist jeweils auf dem Na-LSX die gesamte desorbierte Menge am größten. In der Reihe Li-LSX > K-LSX > Rb-LSX ist eine Abnahme dieser Menge zu beobachten. DÖBLER *et al.* [13] fanden für die Faujasite NaX bis RbX ebenso eine stetige Abnahme der desorbierten Menge an *N*-Methylpyrrol.

Beim Vergleich der Pyrrol-TPD-Profile mit denen von *N*-Methylpyrrol fallen zwei Aspekte auf. Zum einen liegt das Ende des Desorptionsbereiches in den Pyrrol-Profilen generell bei höheren Temperaturen als bei *N*-Methylpyrrol. Diese Temperaturdifferenzen sind in Tab. 4-14 (letzte Spalte) aufgeführt. Demzufolge sollte die Desorption von Pyrrol oberhalb von 460 °C der Interaktion mit basischen Zentren zuzuordnen sein. Zum anderen verlaufen die Kurven der Profile auf Li-LSX mit diesen beiden Sondenmolekülen nahezu identisch. Wie DÖBLER *et al.* [13] zeigen konnten, ist die kationenspezifische Wechselwirkung mit Pyrrol generell größer als diejenige mit *N*-Methylpyrrol. Folglich könnte dieser Effekt allein den geringfügigen Unterschied von 35 °C in den Endtemperaturen des Desorptionsvorganges von Pyrrol und *N*-Methylpyrrol auf Li-LSX erklären. Dies könnte als Hinweis auf eine schwache Basizität des Li-LSX bewertet werden. Im Gegensatz hierzu ist die Differenz zwischen den Desorptionsendtemperaturen von Pyrrol und *N*-Methylpyrrol auf K-LSX und Rb-LSX mit 70 °C bzw. 60 °C deutlich. Diese hohen Temperaturunterschiede

sollten ein Hinweis auf die größere Basenstärke der Gerüstsauerstoffatome dieser Zeolithe sein. Zur Veranschaulichung sind in Abb. 4-14 die Pyrrol- und *N*-Methylpyrrol-Profile auf Li-LSX und Rb-LSX in einem Diagramm dargestellt.



**Abb. 4-14** Vergleich der TPD-Profile verschiedener Sonden auf Li-LSX (*links*) und Rb-LSX (*rechts*); *Orange*: Pyrrol; *grün*: *N*-Methylpyrrol.  $m_{\text{hyd}} = 0,10 \text{ g}$ ;  $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Nach diesen Gesichtspunkten könnte geschlossen werden, dass der K-LSX in dieser Reihe die größte Basenstärke zeigt. Dies geht einher mit den Ergebnissen von AHMAD [70], der diese LSX-Zeolithe der Alkali-Gruppe anhand einer heterogen basenkatalysierten Umesterungsreaktion untersuchte. Er fand dabei für den K-LSX die größte Aktivität. Da der Rb-LSX theoretisch stärker basische Gerüstsauerstoffatome besitzt als der K-LSX, könnte die Größe des Adsorptivs bei der Charakterisierung eine Rolle spielen. Es wäre denkbar, dass Pyrrol- und *N*-Methylpyrrolmoleküle sowie die von Ahmad [70] verwendeten Ester durch das raumfüllende  $\text{Rb}^+$ -Kation an der Interaktion mit einem Teil der basischen Zentren sterisch gehindert werden.

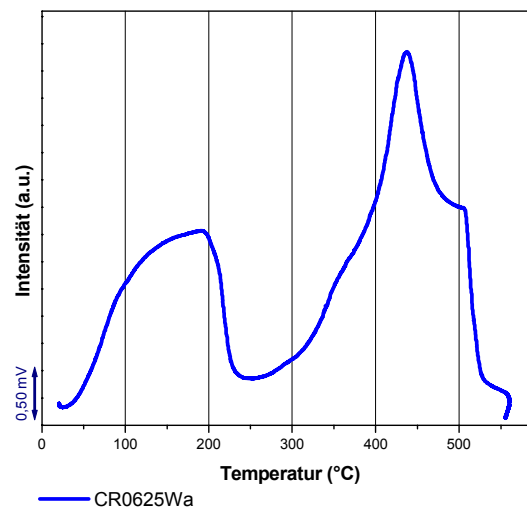
#### 4.2.3 PYRROL-TPD-PROFILE AUF KALZINIERTEN HYDROTALCITEN

Auf verschiedenen Magnesium-/Aluminiumoxiden mit ursprünglicher Hydrotalcitstruktur wurden TPD-Profile mit Pyrrol als Sonde aufgenommen. Die Bezeichnungen „Puralox MG 70“ und „MG 30“ (Firma Sasol/Condea) stehen für Hydrotalcite, welche einen Massenanteil von 70 % bzw. 30 % Magnesiumoxid ( $\text{MgO}$ ) neben Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) enthalten. Laut Produktinformation

des Herstellers wurden diese Hydrotalcite nach dem Sol-Gel-Verfahren durch Hydrolyse heterometallischer Alkoholate erhalten und noch nicht thermisch aktiviert [31]. Das als „EXM 696“ (Firma Süd-Chemie AG) bezeichnete Hydrotalcit besitzt einen Magnesiumoxidanteil von 60 %.

Die Ofentemperatur wurde während der thermischen Vorbehandlung der Katalysatoren mit einer Heizrate von  $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$  von etwa  $20\text{ °C}$  auf  $610\text{ °C}$  erhöht. Diese Konditionierung wurde in den meisten Fällen für eine Zeit von  $t_{\text{ko}} = 1,25\text{ h}$  durchgeführt. Am Ende der Aufheizphase betrug die Reaktortemperatur  $560\text{ °C}$ . Die optimale Kalzinierungstemperatur zur Umwandlung eines Hydrotalcites in das katalytisch aktive Mischoxid liegt bei  $500\text{ °C}$  (Abschnitt 2.1.1.3).

In Abb. 4-15 wird vorab ein Profil vorgestellt, das durch Verfolgung des Konditionierungsschrittes vom Hydrotalcit Puralox MG 70 mit dem WL-Detektor erhalten wurde. Diese Kurve offenbart beispielhaft das Verhalten eines Hydrotalcites während der thermischen Behandlung.

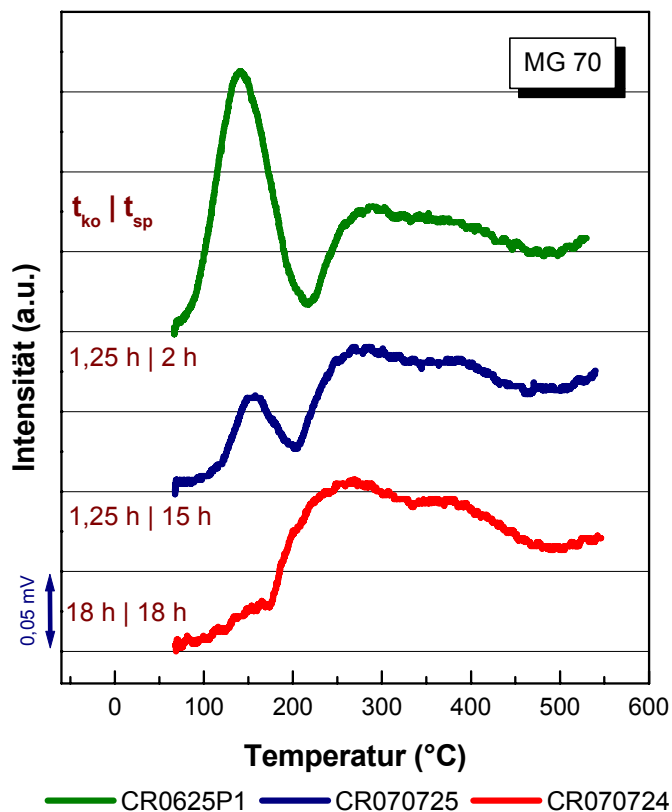


**Abb. 4-15** Konditionierung des Hydrotalcites Puralox MG 70.  $m_{\text{hyd}} = 0,30\text{ g}$ ;  $t_{\text{ko}} = 1,25\text{ h}$ ;  $\beta = 10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$  von ca.  $25\text{ °C}$  auf  $610\text{ °C}$  Ofentemperatur.

Der Peak im Bereich niedriger Temperaturen bis circa  $230\text{ °C}$  kann dem Verlust von Kristallwasser zugeordnet werden. Der erneute Anstieg des WLD-Signales gipfelt in einem Maximum bei  $440\text{ °C}$ . Hier erfolgt der Verlust der Carbonatanionen aus den Zwischenschichten in Form von Kohlendioxid sowie die reversible Umwandlung der Hydrotalcitstruktur in das Mischoxid [29].



Für die Aufnahme der Pyrrol-TPD-Profile wurden zunächst die gleichen Parameter verwendet wie bei der Pyrrol-TPD auf LSX-Zeolithen (Tab. 3-4). In der Abb. 4-16 (grüne Kurve) ist das so aufgezeichnete Pyrrol-TPD-Profil auf thermisch aktiviertem Puralox MG 70 dargestellt.



**Abb. 4-16** Pyrrol-TPD-Profile nach Variation der Konditionierungs- und der Spülzeit auf MG 70. *Grün:*  $t_{ko} = 1,25$  h;  $t_{sp} = 2$  h. *Blau:*  $t_{ko} = 1,25$  h;  $t_{sp} = 15$  h. *Rot:*  $t_{ko} = 18$  h;  $t_{sp} = 18$  h.  $m_{hyd} = 0,30$  g;  $\beta = 10$  °C·min<sup>-1</sup>.

Bei einer Temperatur von 150 °C erscheint ein erstes, sehr intensives Desorptionsmaximum, welches wahrscheinlich physidesorbierendem Pyrrol zugeordnet werden kann. Oberhalb von 200 °C steigt die Desorptionskurve erneut steil an und durchläuft ein zweites Maximum. Bevor die Kurve bis ca. 450 °C stetig abfällt, ist ab 350 °C ein weiterer, schwacher Anstieg zu vermerken. Besonders auffallend ist, dass das Detektorsignal oberhalb von 500 °C wiederum ansteigt.

Dieser abschließende Anstieg der Desorptionskurve könnte zum einen durch fortschreitenden Anionen- und Kohlendioxidverlust des Puralox MG 70 verursacht werden. Zum anderen könnte die Pyrrol-Desorption bis zum Ende der Heizphase unvollständig gewesen sein. Für diese Art TPD-Experiment darf die Endtemperatur im Desorptionsschritt jedoch nicht frei gewählt werden. Da sich

durch thermische Behandlung die Struktur der Hydrotalcite unter Freisetzung von Wasser und Kohlendioxid umwandelt, ist die Überschreitung der Konditionierungstemperatur im Desorptionsschritt nicht zweckmäßig. Auch wenn mit einem selektiven Detektor (z.B. einem Massenspektrometer) gearbeitet würde, bedeutete eine fortschreitende Strukturumwandlung die unerwünschte Veränderung der intrinsischen Oberflächeneigenschaften während des Desorptionvorganges.

Für die Aufnahme des in Abb. 4-16 rot dargestellten Pyrrol-TPD-Profiles auf Puralox MG 70 wurde die Dauer der Vorbehandlung von etwa einer Stunde auf 18 Stunden verlängert. Hierdurch sollte geprüft werden, ob eine denkbare Abhängigkeit des Kurvenverlaufes von der Konditionierungszeit besteht. Gleichzeitig wurde die Spülzeit verlängert, um den vorderen Teil des Profils zu ergründen. Einerseits könnte der Peak bei einer Temperatur von 150 °C gänzlich durch physisorbierendes Pyrrol entstehen. Andererseits wäre denkbar, dass sich unter dem intensiven Peak in diesem Bereich ein weiterer Peak verbirgt.

Indem sich der Kurvenverlauf im Temperaturbereich oberhalb von 200 °C durch die verlängerte Vorbehandlung (s. Abb. 4-16, rote Kurve) nicht verändert hat, konnte eine unvollständige Katalysatoraktivierung als Ursache für den letzten Signalanstieg ausgeschlossen werden. Der Peak bei 150 °C fehlt in diesem Profil fast vollständig. Dass dies auf ein weitreichendes Austragen physisorbierter Pyrrols im Verlauf des langen Spülvorganges zurückzuführen ist, wird durch die separate Verlängerung der Spülzeit bei weiterhin kurzer Konditionierungszeit (blaue Kurve in Abb. 4-16) bestätigt.

Diese Variationen haben gezeigt, dass der Kurvenverlauf des Pyrrol-TPD-Profiles auf Puralox MG 70 im Temperaturbereich oberhalb von 200 °C weder von der Konditionierungs- noch von der Spülzeit abhängt. Letzteres wird in Abb. 4-17 auch für das Hydrotalcit EXM 696 bewiesen.

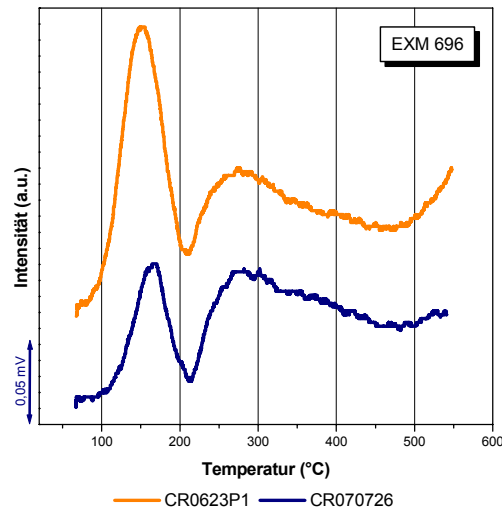


Abb. 4-17 Pyrrhol-TPD-Profile auf EXM 696 (60 % MgO) unter Variation der Spülzeit. *Orange*:  $t_{ko} = 1,25$  h;  $t_{sp} = 2$  h und *blau*:  $t_{ko} = 1,25$  h;  $t_{sp} = 15$  h.  $m_{hyd} = 0,30$  g;  $\beta = 10$  °C·min<sup>-1</sup>.

In der folgenden Abb. 4-18 sind die Pyrrhol-TPD-Profile auf allen untersuchten Mischoxiden mit unterschiedlichem Magnesiumanteil gemeinsam dargestellt.

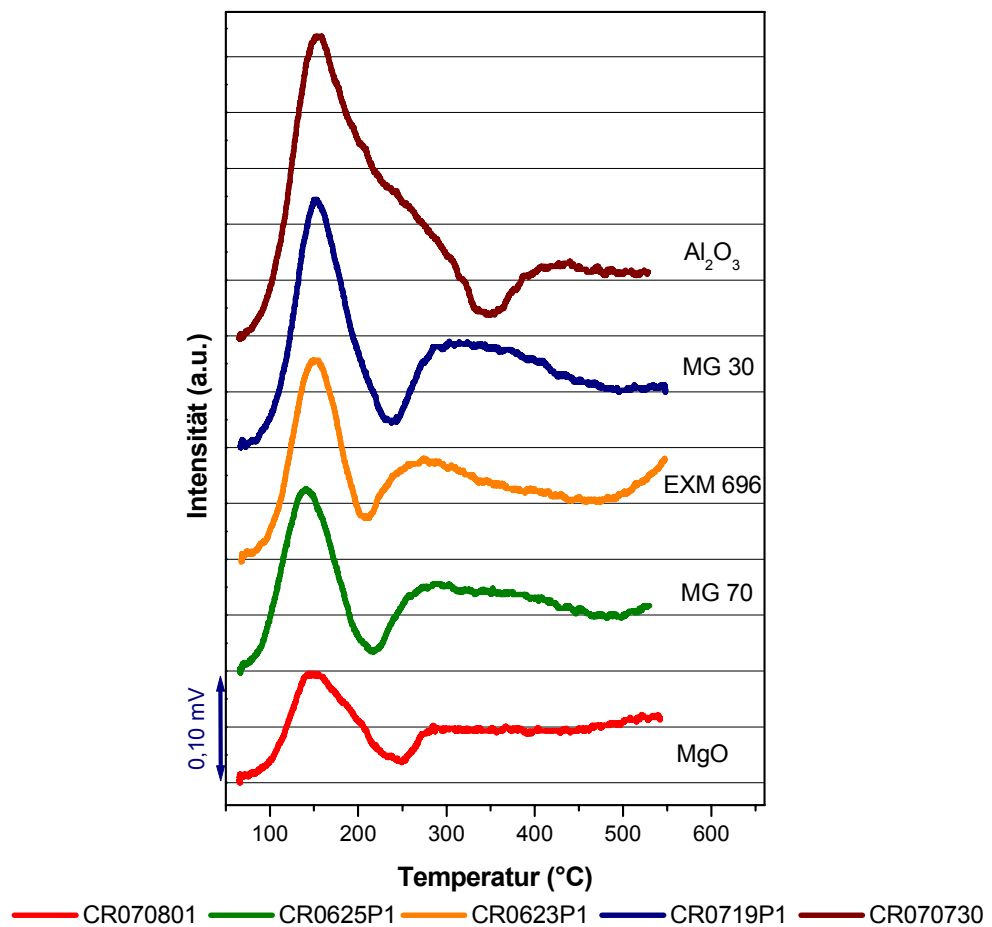
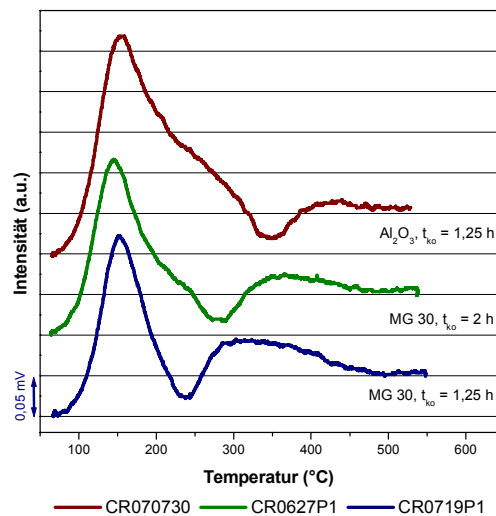


Abb. 4-18 Pyrrhol-TPD-Profile auf aktivierten Hydrotalciten mit unterschiedlichem Magnesiumoxidanteil (%). MG 70: 70; EXM 696: 60; MG 30: 30.  $m_{hyd} = 0,30$  g;  $\beta = 10$  °C·min<sup>-1</sup>;  $t_{ko} = 1,25$  h;  $t_{sp} = 2$  h.

Zum Vergleich wurden reines Aluminiumoxid („Puralox KR“, Firma Sasol) sowie Magnesiumoxid untersucht. Um die Versuchsbedingungen möglichst konstant zu halten, wurde Brucit ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) eingesetzt, welches sich oberhalb von  $300\text{ }^\circ\text{C}$  im Konditionierungsschritt unter Dehydratisierung zum Magnesiumoxid umwandelt. Bei der Betrachtung dieser Kurvenverläufe kann anhand der Desorptionsbereiche sowie -intensitäten dieser TPD-Profile ein synergetischer Effekt für die Mischoxide mit ehemaliger Hydrotalcitstruktur abgeleitet werden. Die Desorptionsprofile von Pyrrol auf den kalzinierten Hydrotalciten zeigen im Kern einen übereinstimmenden Kurvenverlauf. Im Temperaturbereich zwischen  $200\text{ }^\circ\text{C}$  und  $250\text{ }^\circ\text{C}$  zeigen sie ein Desorptionsminimum. Die große Breite der Peaks oberhalb dieses Temperaturbereiches sowie ihre schlechte Auflösung lassen grundsätzlich auf eine heterogene Oberfläche der Mischoxide schließen.

Im Literaturteil wurde beschrieben, dass Mischoxide mit ehemaliger Hydrotalcitstruktur basische Zentren in Form von  $\text{OH}^-$ -Spezies,  $\text{MgO}$ -Ionenpaaren sowie  $\text{O}^{2-}$ -Spezies enthalten können [30]. Die Basenstärke dieser Zentren nimmt in genannter Reihenfolge ab. Die drei oben am Beispiel des Puralox MG 70 beschriebenen Temperaturbereiche der TPD-Profile könnten diesen basischen Zentren zugeordnet werden. Demnach würde auf  $\text{OH}^-$ -Spezies adsorbiertes Pyrrol bei etwa  $285\text{ }^\circ\text{C}$  desorbieren, auf  $\text{MgO}$ -Ionenpaaren adsorbiertes Pyrrol bei ca.  $400\text{ }^\circ\text{C}$  und die Desorption von Pyrrol, welches auf  $\text{O}^{2-}$ -Spezies adsorbiert ist, würde erst oberhalb von  $500\text{ }^\circ\text{C}$  erfolgen. Im Vergleich der untersuchten Mischoxide besäße der EXM 696 in seiner aktivierten Form diesem Gedankengang folgend die größte Menge an stark basischen  $\text{O}^{2-}$ -Spezies. Der aktivierte Puralox MG 70 hingegen besäße alle Sorten basischer Zentren zu etwa gleichen Anteilen. Unter Einbeziehung des Pyrrol-TPD-Profils auf Magnesiumoxid (rote Kurve in Abb. 4-18) muss jedoch festgehalten werden, dass sich der Einfluss von  $\text{MgO}$ -Ionenpaaren über den gesamten Temperaturbereich zwischen  $250$  und  $500\text{ }^\circ\text{C}$  in Form eines breiten Signalanstieges erstreckt. Da auf der Magnesiumoxidoberfläche ebenso  $\text{O}^{2-}$ -Spezies bekannt sind [25], steht der Anstieg der Desorptionskurve von Pyrrol auf Magnesiumoxid oberhalb von  $500\text{ }^\circ\text{C}$  in Übereinstimmung mit den zuvor erörterten Überlegungen.

Weiterhin ist eine Hydrotalcitstruktur nur realisierbar, wenn sich das Magnesium/Aluminium-Verhältnis in einem stöchiometrischen Verhältnis von maximal 1 – 5 bewegt. Das entspricht  $\text{MgO}:\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gewichtsanteilen zwischen 44 % und 80 % Magnesiumoxid. Der optimale Bereich ist jedoch schmaler und entspricht einem Magnesiumoxidanteil von 60 % bis 70 % im Mischoxid [29, 30]. Bei einem höheren Aluminiumgehalt bildet sich bevorzugt der  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ -Spinell. Vor diesem Hintergrund ist erstaunlich, dass sich das Pyrrol-TPD-Profil auf Puralox MG 30, mit 30 % Magnesiumoxidanteil, nur wenig von denen der anderen Mischoxide unterscheidet. Abb. 4-19 demonstriert, dass sich nach verlängerter thermischer Vorbehandlung der Kurvenverlauf des Pyrrol-TPD-Profils auf ehemaligem MG 30 (grüne Kurve) nicht vollständig verändert hat. Es ist aber eine weitaus größere Ähnlichkeit zwischen diesem und dem Profil auf Aluminiumoxid (braune Kurve) festzustellen. Im Anschluss an den intensiven Peak bei einer Temperatur von 150 °C weisen diese Profile eine deutliche Schulter auf.



**Abb. 4-19** Pyrrol auf aktiviertem Puralox MG 30 unter Variation der Konditionierungszeit;  $m_{\text{hyd}} = 0,30 \text{ g}$ ;  $t_{\text{sp}} = 2 \text{ h}$ . *blau*:  $t_{\text{ko}} = 1,25 \text{ h}$ ; *grün*:  $t_{\text{ko}} = 2 \text{ h}$ . Sowie *braun*: Pyrrol auf Aluminiumoxid;  $m_{\text{hyd}} = 0,30 \text{ g}$ ;  $t_{\text{ko}} = 1,25 \text{ h}$ ,  $t_{\text{sp}} = 2 \text{ h}$ .

Für das Desorptionsminimum zwischen 200 °C und 250 °C (der für eine Stunde kalzinierten Hydrotalcite) ist in Abb. 4-19 eine Verschiebung zu höherer Temperatur zu beobachten. Während dieses Minimum im Profil des länger kalzinierten MG 30 bei 380 °C liegt, ist es im Pyrrol-TPD-Profil auf Aluminiumoxid erst bei 350 °C zu beobachten. Im Hochtemperaturbereich des Profils auf Aluminiumoxid ist kein erneuter Anstieg des Detektorsignals erkennbar.

Die Ableitung eines Zusammenhanges zwischen der Stärke/Dichte der basischen Zentren auf den untersuchten Mischoxiden und ihrer chemischen Zusammensetzung auf der Basis ihrer Pyrrol-TPD-Profile ist schwierig. Dennoch könnte dem kalzinierten Puralox MG 70 aufgrund der größten Gesamtfläche unterhalb der Hochtemperaturpeaks (inklusive der Fläche, die sich oberhalb von 500 °C andeutet) die größte Anzahl basischer Zentren zugesprochen werden. Dies geht einher mit den nach der Indikatormethode ermittelten Ergebnissen von XIE *et al.* [34] sowie mit dem über eine Testreaktion erhaltenen Befund von CANTRELL *et al.* [33]. Konträr kamen DI COSIMO *et al.* [30] mit Hilfe der Kohlendioxid-TPD zu dem Schluss, dass ein Magnesiumoxidanteil von ca. 45 % im kalzinierten Hydrotalcit die größte Dichte basischer Zentren liefere. Die Ursache für diese gegensätzliche Beobachtung könnte in der Irreversibilität der Kohlendioxid-Adsorption an stark basische Zentren liegen. Dies lässt die Schlussfolgerung zu, dass sich Pyrrol als Sonde im TPD-Experiment besser zur Charakterisierung basischer Zentren eignet als Kohlendioxid. Aufgrund seines schwächer sauren Charakters werden die stark basischen Adsorptionszentren schwächer diskriminiert. Zur eindeutigen Unterscheidung von Zentren mit verschiedener Basenstärke reicht jedoch die Selektivität der Pyrroladsorption ebenso wie die der Kohlendioxidadsorption nicht aus.

Eine zusätzliche Durchführung von *N*-Methylpyrrol-TPD-Experimenten auf diesen Mischoxiden erscheint nicht sinnvoll. Im Gegensatz zu den basischen Zeolithen liegen in den Mischoxiden kaum frei zugängliche Kationen vor, mit denen *N*-Methylpyrrol interagieren könnte. Diese Vermutung wurde experimentell bestätigt, auf die Darstellung dieser Profile wird jedoch verzichtet.

Die Pyrrol-TPD auf basischen Festkörperkatalysatoren hat interessante Ergebnisse geliefert. Die Interpretation der Profile gestaltete sich jedoch verglichen mit denen der Ammoniak-TPD-Profile kompliziert. Eine größere Aussagekraft als die einzelnen Pyrrol-TPD-Profile zeigten die durchgeführten Vergleiche.

## 5 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Ein Teilziel dieser Arbeit bestand in der quantitativen Auswertung der Ammoniak-TPD-Profile auf H-ZSM-5-Zeolithen mit unterschiedlichem Aluminiumgehalt. Mit dem experimentell aus den Desorptionskurven ermitteltem  $\text{Si}/\text{Al}_{\text{exp}}$ -Verhältnis wurde ein geeignetes Maß für die Anzahl Brønsted-saurer Zentren gefunden, welches direkt mit dem aus der Synthese bekannten Modul des entsprechenden Zeolithen verglichen werden konnte. Mit Hilfe der Gitteraluminiumkonzentration (in  $\text{mmol Al}_F/\text{g Zeolith}$ ) können darüber hinaus auch saure zeolithische Materialien unbekanntem Strukturtyps analysiert werden.

Infolge der erfolgreichen quantitativen Auswertung dieser TPD-Profile eröffnen sich weitere interessante Analysemöglichkeiten. Beispielsweise wäre die experimentelle Bestimmung des Austauschgrades partiell kationenausgetauschter Zeolithe (z.B. NaH-ZSM-5) denkbar. Bei kurzer, konstanter Spülzeit ist zwar keine Veränderung der Intensität des Niedrigtemperaturpeaks zu erwarten, weil die Anzahl an Kationen als Physisorptionsplätze für Ammoniak (unter Berücksichtigung der an Silanolgruppen gebildeten Ammoniumionen) konstant bleibt. Der Hochtemperaturpeak liefert jedoch die Anzahl Brønsted-saurer Zentren und damit den Anteil an Protonen im Zeolithgerüst.

Das Hauptziel dieser Diplomarbeit bestand in der Entwicklung einer Methode zur Charakterisierung basischer Zentren von Katalysatoren mit Hilfe der TPD. Zunächst wurden die Pyrrol-TPD-Profile auf LSX-Zeolithen der Alkalimetallkationenreihe untersucht. Die quantitative Auswertung dieser Profile gestaltete sich trotz erfolgreicher Pyrrol-Kalibrierung aufgrund ihres komplexen Kurvenverlaufes schwierig. Die zusätzliche Betrachtung der *N*-Methylpyrrol-TPD-Profile dieser LSX-Zeolithe erwies sich als hilfreiche Maßnahme für den Vergleich der Basenstärke ihrer Gerüstsaurestoffatome.

Erstmals wurden TPD-Profile mit Pyrrol auf verschiedenen Mischoxiden mit ehemaliger Hydrotalcitstruktur aufgenommen. Hier war der Vergleich der TPD-Profile von Pyrrol auf diesen Mischoxiden mit den Pyrrol-TPD-Profilen der reinen Oxide von Magnesium und Aluminium sinnvoll. Für die kalzinierten Hydrotalcite konnte die Synergie zwischen Magnesium- und Aluminiumoxid

veranschaulicht werden. Mit Hilfe der Pyrrol-TPD konnten für diese Mischoxide bessere Ergebnisse erzielt werden, als mit literaturbekannten [30] Kohlendioxid-TPD-Experimenten auf kalzinierten Hydrotalciten. Dies könnte auf eine weniger ausgeprägte Diskriminierung stark basischer Zentren durch irreversible Sondenadsorption zurückzuführen sein.

Aufbauend auf diese Arbeiten wäre die Aufnahme von Pyrrol-TPD-Profilen auf weiteren Erdalkalimetalloxiden informativ. Diese könnten ebenso mit den in der Literatur [3, 69] vorgestellten Kohlendioxid-TPD-Profilen verglichen werden. Die Änderung weiterer Parameter für die Pyrrol-TPD scheint wenig erfolgversprechend. Stattdessen könnte künftig die Wahl des Sondenmoleküls zur Charakterisierung basischer Zentren weiter überdacht werden. Wie Pyrrol wird beispielsweise auch Chloroform in der Literatur [2, 7] als geeignete Sonde zur IR-spektroskopischen Untersuchung basischer Zentren beschrieben. Vom Chloroform ist gegenüber dem Pyrrol nicht zu erwarten, dass es starke Interaktionen mit Kationen eingeht. Dies sollte vor allem bei der Charakterisierung basischer Zeolithe vorteilhaft sein. Allerdings kann Chloroform in Anwesenheit von Hydroxygruppen auf der Katalysatoroberfläche irreversibel zu Formiat- und Chlorspezies reagieren. Mit dieser oxidativen Zerstörung, welche auf einer Aluminiumoxidoberfläche beobachtet wurde [7], geht die Veränderung der Oberflächeneigenschaften einher.

Die Suche nach einem geeigneten Sondenmolekül führt zu dem Befund, dass ein perfektes Sondenmolekül nicht existiert. Um aus der großen Anzahl an potentiell geeigneten Molekülen die vielseitigste Sonde herauszukristallisieren, wäre weitere Forschung auf diesem Gebiet wertvoll.

Im Rahmen dieser Arbeit offenbarte sich die TPD als effiziente Methode zur Quantifizierung definierter Oberflächenzentren. Da sie aber keine qualitative Oberflächenanalyse liefern kann, beschränkte sich die Interpretation der TPD-Profile auf Materialien mit weniger definierter Oberfläche auf die vergleichende Beurteilung verschiedener TPD-Profile. Es wurden einige TPD-Methoden vorgestellt, aus denen zukünftig in Abhängigkeit der aktuellen Fragestellung die am besten geeignete Variante ausgewählt werden kann. Die Festlegung einer problem- und materialübergreifenden Vorgehensweise zur Aufnahme von TPD-Profilen kann dabei nicht sinnvoll getroffen werden.



## 6 LITERATURVERZEICHNIS

- 1 K. Tanabe, W.F. Hölderich, *Appl. Catal. A* **1999**, *181*, 399-434.
- 2 H. Knözinger, S. Huber, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1998**, *94*, 2047-2059.
- 3 H. Hattori, *J. Jpn. Petrol. Inst.* **2004**, *47*, 67-81.
- 4 M.I. Szykoska, E. Lesniewska, T. Paryjczak, *Polish J. Chem.* **2003**, *77*, 657-673.
- 5 R.J. Gorte, *Catal. Today* **1996**, *28*, 405-414.
- 6 N. Katada, H. Igi, J.-H. Kim, M. Niwa, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 5969-5077.
- 7 J.C. Lavalley, *Catal. Today* **1996**, *27*, 377-401.
- 8 P.O. Scokart, P.G. Rouxhet, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1980**, *76*, 1476-1489.
- 9 D. Barthomeuf, *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 42-45.
- 10 M. Huang, S. Kaliaguine, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1992**, *88*, 771.
- 11 J. Xie, M. Huang, S. Kaliaguine, *Catal. Letters* **1994**, *29*, 281-291.
- 12 H. Förster, H. Fuess, E. Geidel, B. Hunger, H. Jobic, C. Kirschhock, O. Klepel, K. Krause, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 593-603.
- 13 J. Döbler, H. Förster, H. Fuess, E. Geidel, B. Hunger, C. Kirschhock, O. Klepel, E. Poschnar, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 3183-3192.
- 14 E. Roland, P. Kleinschmit, „Zeolites“ in: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial chemistry* **2007**, 7<sup>th</sup> Edition.
- 15 W. Löwenstein, *Am. Mineral.* **1954**, *39*, 92-96.
- 16 W.M. Meier, D.H. Olson, Ch. Berlocher, *Atlas of Zeolite Structure Types*, 4<sup>th</sup> Edition, Elsevier **1996**.
- 17 L. Puppe, *ChiuZ* **1986**, *20*, 117-127.

- 18 B. Burger, K. Haas-Santo, M. Hunger, J. Weitkamp, *Chem. Eng. Technol.* **2000**, *23*, 322-324.
- 19 H. Kawakami, S. Yoshida, T. Yonezawa, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1984**, *80*, 205-217.
- 20 J.B. Uytterhoeven, L.G. Christner, W. Keith Hall, *J. Phys. Chem.* **1965**, *69*, 2117-2122.
- 21 P.A. Jacobs, H.K. Beyer, *J. Phys. Chem.* **1979**, *83*, 1174-1177.
- 22 V.B. Kazansky, N.D. Zelinsky, *Catal. Today* **1988**, *3*, 367-372.
- 23 G.H. Kühl in: J.B. Uytterhoeven (Hrsg.), „*Molecular Sieves*“, Leuven University Press **1973**, S. 227.
- 24 H.G. Karge, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1991**, *65*, 133-156.
- 25 H. Hattori, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 537-558.
- 26 E. Riedel (Hrsg.), *Moderne Anorganische Chemie*, 2. Aufl., de Gruyter, Berlin/ New York **2003**, S. 465.
- 27 S. Coluccia, A.J. Tench, *Proceedings of the 7<sup>th</sup> International Congress on Catalysis*, Tokyo, Japan **1980**, 1160.
- 28 D. Bathomeuf, *Catal. Rev.* **1996**, *38*, 521-612.
- 29 D. Tichit, M.H. Lhouty, A. Guida, B.H. Chiche, F. Figueras, A. Auroux, D. Bartalini, E. Garrone, *J. Catal.* **1995**, *151*, 50-59.
- 30 J.I. Di Cosimo, V.K. Diez, M. Xu, E. Iglesia, C.R. Apesteguia, *J. Catal.* **1998**, *178*, 499-510.
- 31 Produktinformation Hydrotalcit – PURAL MG, SASOL.
- 32 RÖMPP online 3.0 **2007**, Thieme Verlag.
- 33 D.G. Cantrell, L.J. Gillie, A.F. Lee, K. Wilson, *Appl. Catal. A* **2005**, *287*, 183-190.
- 34 W. Xie, H. Peng, L. Chen, *J. Mol. Catal. A* **2006**, *246*, 24-32.
- 35 G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, *Handbook of Heterogenous Catalysis* **1997**, *2*, 676.
- 36 M. Niwa, N. Katada, *Catal. Surv. Jpn.* **1997**, *1*, 215-226.

- 37 A. Zecchina, L. Marchese, S. Bordiga, C. Pazè, E. Gianotti, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 10128-10135.
- 38 F. Lónyi, J. Valyon, *Microporous Mesoporous Mater.* **2001**, *47*, 293-301.
- 39 A.A. Tsyganenko, D.V. Pozdnyakov, V.N. Filimonov, *J. Mol. Struct.* **1975**, *29*, 299.
- 40 H. Beyer, W. Walter, *Lehrbuch der Organischen Chemie*, 23. Aufl., Hirzel Verlag, Stuttgart/ Leipzig **1998**, S. 756ff.
- 41 A. Lauri, A. Novak, *C.R. Acad. Sci. Paris* **1973**, *27*, 276B.
- 42 M.A. Paul, F.A. Long, *Chem. Rev.* **1957**, *57*, 1-45.
- 43 R. Beaumont, D. Barthomeuf, *J. Catal.* **1972**, *26*, 218-225
- 44 W. Kladnig, *J. Phys. Chem.* **1976**, *80*, 262-269.
- 45 H. Lauron-Pernot, F. Luck und J.M. Popa, *Appl. Catal.* **1991**, *78*, 213-225.
- 46 U. Ryma, *Dissertation*, Universität Stuttgart **2001**.
- 47 S. Thiede, *Diplomarbeit*, Universität Oldenburg **2006**.
- 48 N. Katada, M. Niwa, *Catal. Surv. Asia* **2004**, *8*, 161-170.
- 49 C. Costa, J.M. Lopes, F. Lemos, F.R. Ribeiro, *J. Mol. Catal. A* **1999**, *144*, 221-231.
- 50 H.G. Karge, J. Schweckendiek, *Bulg. Acad. Sci.*, Sofia **1983**, 429-434.
- 51 M. Niwa, K. Suzuki, N. Katada, *16<sup>th</sup> Saudi Arabia-Japan Joint Symposium*, Dhahran **2006**.
- 52 S. Bhatia, J. Beltramini, D.D. Do, *Catal. Today* **1990**, *7*, 309.
- 53 J.L. Falconer, J.A. Schwarz, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **1983**, *25*, 141-227.
- 54 G.C. Moon, *Dissertation*, Universität Kapstadt **2003**.
- 55 M. Niwa, M. Iwamoto, K. Segawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1986**, *59*, 3735-3739.
- 56 R.J. Gorte, *J. Catal.* **1982**, *75*, 164-174.

- 57 K.J. Leary, J.N. Michaels, A.M. Stacy, *AIChE J.*, **1988**, *34*, 263.
- 58 P.A. Redhead, *Vacuum* **1962**, *12*, 203-211.
- 59 J.M. Kanervo, T.J. Keskitalo, R.I. Slioo, A.O.I. Krause, *J. Catal.* **2006**, *238*, 382-393.
- 60 B. Hunger, J. Hoffmann, *Thermochim. Acta* **1986**, *106*, 133-140.
- 61 R.J. Cvetanović, Y. Amenomiya, *Advan. Catal.* **1967**, *17*, 103.
- 62 C. Costa, I.P. Dzikh, J.M. Lopes, F. Lemos, F.R. Ribeiro, *J. Mol. Catal. A* **2000**, *154*, 193-201.
- 63 R. Barthos, F. Lónyi, G. Onyestyák, J. Valyon, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 7311-7319.
- 64 H.G. Karge, V. Dondur, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 765-772.
- 65 H.G. Karge, V. Dondur, J. Weitkamp, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 283-288.
- 66 G. Bagnasco, *J. Catal.* **1996**, *159*, 249-252.
- 67 R.J. Gorte, *Catal. Letters* **1999**, *62*, 1-13.
- 68 O. Klepel, B. Hunger, *J. Therm. Anal. Cal.* **2005**, *80*, 201-206.
- 69 G. Zhang, H. Hattori, K. Tanabe, *Appl. Catal.* **1988**, *36*, 189.
- 70 J. Ahmad, *Diplomarbeit*, Universität Oldenburg **2007**.
- 71 [www.fluidat.com](http://www.fluidat.com), *Gas Conversion Factor Calculations*.
- 72 Dortmunder Datenbank, DDBST GmbH (Oldenburg).

## 7 ANHANG

### A ANHANG ZUM EXPERIMENTELLEN TEIL

#### A 1 BESTIMMUNG DES WASSERGEHALTES DER KATALYSATOREN

Tab. 7-1 Ein- und Auswaagen zur Ermittlung des konstanten Wassergehaltes der über gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung gelagerten Katalysatoren.

Material	Einwaage	Auswaage	Wassergehalt		$W_{H_2O}$
	g	g	mg/ g	Gew.-%	Gew.-%
H-ZSM-5 (80)	0,1558	0,1504	34,66	3,47	
Modul 160	0,1772	0,1706	37,25	3,72	
	0,2575	0,2474	39,22	3,92	3,70
H-ZSM-5 (45)	0,1483	0,1399	56,64	5,66	
Modul 90	0,2311	0,2178	57,55	5,76	
	0,1531	0,1448	54,21	5,42	5,61
H-ZSM-5 (18)	0,1149	0,1078	61,79	6,18	
Modul 35	0,2657	0,2449	78,28	7,83	
	0,2407	0,2222	76,86	7,69	
	0,3914	0,3665	63,62	6,36	7,01
NH <sub>4</sub> -ZSM-5	0,0990	0,0973	17,17	1,72	
Modul 24 - 28	0,1567	0,1535	20,42	2,04	
	0,0677	0,0667	14,77	1,48	1,75
Li-LSX	0,3364	0,2565	237,5	23,8	
	0,2674	0,2061	229,2	22,9	
	0,2704	0,2119	216,3	21,6	22,8
Na-LSX	0,3677	0,2839	227,9	22,8	
	0,2718	0,2121	219,6	22,0	
	0,2276	0,1814	203,0	20,3	21,7
K-LSX	0,2583	0,2160	163,8	16,4	
	0,3544	0,2927	174,1	17,4	
	0,2952	0,2449	170,4	17,0	16,9
Rb-LSX	0,2555	0,2220	131,1	13,1	
	0,4102	0,3509	144,6	14,5	
	0,3637	0,3192	122,4	12,2	13,3
EXM 696	0,1775	0,1025	422,5	42,3	
	0,1592	0,092	422,1	42,2	
	0,2149	0,1242	422,1	42,2	42,2
Puralox	0,1574	0,1116	291,0	29,1	
Mg 30	0,3714	0,2614	296,2	29,6	
	0,2400	0,1699	292,1	29,2	29,3
Puralox	0,1767	0,1175	335,0	33,5	
Mg 70	0,2196	0,1466	332,4	33,2	
	0,2106	0,1399	335,7	33,6	33,4

<sup>1)</sup> Zeolithe wurden bei 450 °C für mehrere Stunden getrocknet; Mischoxide bei 610 °C für 90 min. Bei letzteren handelt es sich neben Wasser- auch um Anionenverlust.

Der Wassergehalt entspricht dem Gewichtsverlust nach der Trocknung dividiert durch die feuchte Einwaage an Katalysator.

$$\text{Gl. (7-1)} \quad \frac{\text{Einwaage} - \text{Auswaage} (10^{-3} \text{ g})}{\text{Einwaage} (\text{g})} = w_{\text{H}_2\text{O}} \left( \frac{\text{mg}}{\text{g}} \right)$$

$$\text{bzw.} \quad \frac{\text{Einwaage} - \text{Auswaage} (\text{g})}{\text{Einwaage} (\text{g})} \cdot 100 = w_{\text{H}_2\text{O}} (\%)$$

## A 2 TPD-ANLAGE

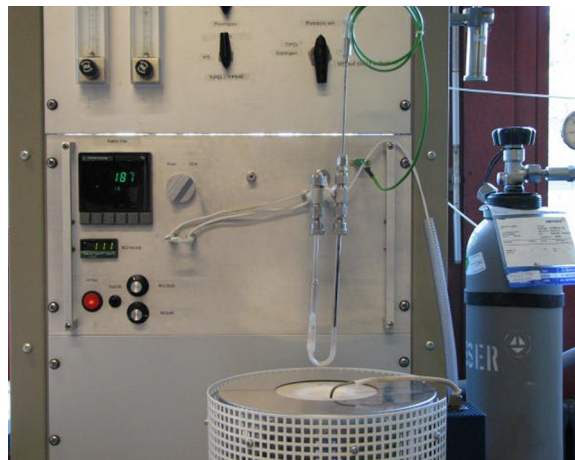


Abbildung 7-1 Fotografie der TPD-Anlage.

### A 2.1 UMRECHNUNGSFAKTOREN FÜR DIE DURCHFLUSSREGLER

Massendurchflussregler sind auf ein Gas bei bestimmter Temperatur und bestimmtem Druck geeicht. Wird ein anderes Gas verwendet, ist die Berechnung eines Umrechnungsfaktors erforderlich; die Firma Bronkhorst bietet diese im Internet an [71].

**Tab. 7-2** Einstellung am MFC 1 für den Trägergasstrom. Modell: Bronkhorst EL-FLOW; geeicht auf Argon,  $100 \text{ NmL} \cdot \text{min}^{-1}$  bei 5 bar (g) und  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ .

	Argon ( $\text{NmL} \cdot \text{min}^{-1}$ )	Helium ( $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ )	Umrechnungsfaktor
49,8 %	49,80	45,76	0,9758
100 %	100,0	91,03	0,9849

NmL: Normmilliliter.

**Tab. 7-3** Einstellung am MFC 2 für den Sondengasstrom. Modell: Bronkhorst EL-FLOW; geeicht auf Ammoniak, 50 NmL·min<sup>-1</sup> bei 3 bar (g) und 20 °C.

	Ammoniak (NmL·min <sup>-1</sup> )	Helium (mL·min <sup>-1</sup> )	Umrechnungsfaktor
59,3 %	29,65	49,99	0,5318
100 %	100,0	91,03	0,5366

NmL: Normmilliliter. Der Heliumgasfluss (50 mL·min<sup>-1</sup>) durchströmt den Sättiger.

## A 2.2 PYRROL-STOFFMENGENSTROM NACH DEM SÄTTIGER

Der Stoffstrom an Pyrrol  $\dot{n}_{\text{Pyr}}$  hinter dem Sättiger wurde mit Hilfe des temperaturabhängigen Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewichtes von Pyrrol (s. Tab. 7-4 und Abbildung 7-2) berechnet. Der Helium-Volumenstrom am Sättiger ist eine frei wählbare Größe und wurde für alle Experimente bei  $\dot{V}_{\text{He}} = 50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  konstant gehalten. Unter Kenntnis der Gasdichte von Helium konnte dieser Volumenstrom in den Stoffmengenstrom umgerechnet werden.

$$\text{Gl. (7-2)} \quad \dot{n}_{\text{He}} = \frac{\rho_{\text{He}} \cdot \dot{V}_{\text{He}}}{M_{\text{He}}} = \frac{0,1992 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 50 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}}{4,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 2,49 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Weiterhin war bekannt:

- Gesamtdruck in der Anlage  $p_{\text{ges}} = 121,3 \text{ kPa}$
- Dalton'sches Gesetz  $p_{\text{ges}} = \sum p_i \Rightarrow p_{\text{He}} = p_{\text{ges}} - p_{\text{Pyr}}$
- Raoult'sches Gesetz  $p_i = y_i p_{\text{ges}} \Rightarrow \frac{n_i}{n_{\text{ges}}} = \frac{p_i}{p_{\text{ges}}}$

Der Ansatz für die Berechnung des Stoffmengenstroms an Pyrrol lautet:

$$\text{Gl. (7-3)} \quad \frac{\dot{n}_{\text{Pyr}}}{\dot{n}_{\text{Pyr}} + \dot{n}_{\text{He}}} = \frac{p_{\text{Pyr}}}{p_{\text{ges}}}$$

Die Umformung von Gl. (7-3) nach  $\dot{n}_{\text{Pyr}}$  ergibt Gl. (7-4).

$$\begin{aligned}
\frac{\dot{n}_{\text{Pyr}}}{\dot{n}_{\text{Pyr}} + \dot{n}_{\text{He}}} &= \frac{p_{\text{Pyr}}}{p_{\text{ges}}} \Leftrightarrow \frac{1}{1 + \frac{\dot{n}_{\text{He}}}{\dot{n}_{\text{Pyr}}}} = \frac{p_{\text{Pyr}}}{p_{\text{ges}}} \Leftrightarrow 1 = \frac{p_{\text{Pyr}}}{p_{\text{ges}}} \left( 1 + \frac{\dot{n}_{\text{He}}}{\dot{n}_{\text{Pyr}}} \right) \\
&\Leftrightarrow 1 = \frac{p_{\text{Pyr}}}{p_{\text{ges}}} + \frac{p_{\text{Pyr}} \dot{n}_{\text{He}}}{p_{\text{ges}} \dot{n}_{\text{Pyr}}} \Leftrightarrow 1 - \frac{p_{\text{Pyr}}}{p_{\text{ges}}} = \frac{p_{\text{Pyr}} \dot{n}_{\text{He}}}{p_{\text{ges}} \dot{n}_{\text{Pyr}}} \\
&\Leftrightarrow \dot{n}_{\text{Pyr}} = \frac{p_{\text{Pyr}} \dot{n}_{\text{He}}}{p_{\text{ges}} \left( 1 - \frac{p_{\text{Pyr}}}{p_{\text{ges}}} \right)} \Leftrightarrow \dot{n}_{\text{Pyr}} = \frac{p_{\text{Pyr}} \dot{n}_{\text{He}}}{p_{\text{ges}} \dot{n}_{\text{Pyr}}} \Leftrightarrow \dot{n}_{\text{Pyr}} = \frac{\dot{n}_{\text{He}}}{\frac{p_{\text{ges}}}{p_{\text{Pyr}}} - 1}
\end{aligned}$$

$$\text{Gl. (7-4)} \quad \dot{n}_{\text{Pyr}} = \frac{\dot{n}_{\text{He}}}{\frac{p_{\text{ges}}}{p_{\text{Pyr}}} - 1}$$

Das anschließende Einsetzen des Dalton'schen Gesetzes in Gl. (7-4) ergibt Gl. (7-5).

$$\begin{aligned}
\dot{n}_{\text{Pyr}} &= \frac{\dot{n}_{\text{He}}}{\frac{p_{\text{Pyr}} + p_{\text{He}}}{p_{\text{Pyr}}} - 1} \Leftrightarrow \dot{n}_{\text{Pyr}} = \frac{\dot{n}_{\text{He}}}{\frac{p_{\text{He}}}{p_{\text{Pyr}}} + 1 - 1} \Leftrightarrow \frac{\dot{n}_{\text{Pyr}}}{p_{\text{Pyr}}} = \frac{\dot{n}_{\text{He}}}{p_{\text{He}}} \\
\text{Gl. (7-5)} \quad &\Leftrightarrow \dot{n}_{\text{Pyr}} = \frac{\dot{n}_{\text{He}}}{p_{\text{He}}} p_{\text{Pyr}}
\end{aligned}$$

Bei der Adsorptionstemperatur von 25 °C betrug der Stoffstrom an Pyrrol  $\dot{n}_{\text{Pyr}} = 0,024 \text{ mmol} \cdot \text{min}^{-1}$  (s. Tab. 7-4). Nach einer Adsorptionsdauer von 45 min waren folglich 1,08 mmol Pyrrol zur Probe gelangt. Das dieser Stoffmenge entsprechende Volumen an flüssigem Pyrrol wurde nach Gl. (7-6) berechnet.

$$\text{Gl. (7-6)} \quad V_{\text{Pyr}} = \frac{\dot{n}_{\text{Pyr}} M_{\text{Pyr}}}{\rho_{\text{Pyr,l}}} = \frac{1,08 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot 67,09 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{0,966 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}} = 0,075 \text{ cm}^3 = 75 \mu\text{L}$$

Die Stoffmenge an Pyrrol im Gasvolumen der Dosierschleife wurde mit Hilfe des idealen Gasgesetzes berechnet. In Gl. (7-7) erfolgt dies für eine Sättiger-temperatur von 100 °C (378 K).



$$\text{Gl. (7-7)} \quad n_{\text{Pyr}} = \frac{p_{\text{Pyr}} V}{R T}$$

$$n_{\text{Pyr}} = \frac{38,23 \text{ kPa} \cdot 0,1 \cdot 10^{-3} \text{ L}}{8,31447 \text{ kPa} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 378 \text{ K}} = 1,22 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

**Tab. 7-4** Dampfdruckdaten von Pyrrol und Stoffmengenstrom nach dem Sättiger bis zum Siedepunkt (Sdp. = 130 °C) [72].

$\vartheta$ °C	$\rho$ kPa	$\dot{n}$ mmol/ min	$\vartheta$ °C	$\rho$ kPa	$\dot{n}$ mmol/ min	$\vartheta$ °C	$\rho$ kPa	$\dot{n}$ mmol/ min
20	0,831	0,017	58	6,740	0,146	96	33,06	0,933
21	0,886	0,018	59	7,067	0,154	97	34,29	0,981
22	0,943	0,020	60	7,408	0,162	98	35,56	1,033
23	1,004	0,021	61	7,762	0,170	99	36,88	1,088
24	1,068	0,022	62	8,131	0,179	100	38,23	1,146
25	1,136	0,024	63	8,514	0,188	101	39,62	1,208
26	1,207	0,025	64	8,913	0,197	102	41,05	1,274
27	1,282	0,027	65	9,327	0,207	103	42,53	1,344
28	1,362	0,028	66	9,758	0,218	104	44,05	1,420
29	1,445	0,030	67	10,20	0,229	105	45,61	1,500
30	1,533	0,032	68	10,67	0,240	106	47,22	1,587
31	1,625	0,034	69	11,15	0,252	107	48,87	1,680
32	1,722	0,036	70	11,65	0,265	108	50,58	1,781
33	1,824	0,038	71	12,17	0,278	109	52,33	1,889
34	1,932	0,040	72	12,71	0,291	110	54,13	2,006
35	2,045	0,043	73	13,27	0,306	111	55,98	2,134
36	2,163	0,045	74	13,84	0,321	112	57,88	2,272
37	2,287	0,048	75	14,44	0,337	113	59,83	2,424
38	2,418	0,051	76	15,07	0,353	114	61,84	2,590
39	2,554	0,054	77	15,71	0,370	115	63,90	2,772
40	2,698	0,057	78	16,37	0,389	116	66,02	2,974
41	2,848	0,060	79	17,06	0,408	117	68,20	3,198
42	3,005	0,063	80	17,78	0,428	118	70,43	3,447
43	3,170	0,067	81	18,52	0,449	119	72,72	3,727
44	3,342	0,071	82	19,28	0,471	120	75,07	4,044
45	3,522	0,074	83	20,07	0,494	121	77,49	4,404
46	3,711	0,079	84	20,89	0,518	122	79,96	4,817
47	3,908	0,083	85	21,73	0,544	123	82,51	5,296
48	4,114	0,087	86	22,61	0,570	124	85,11	5,856
49	4,330	0,092	87	23,51	0,599	125	87,78	6,522
50	4,554	0,097	88	24,44	0,628	126	90,52	7,324
51	4,789	0,102	89	25,40	0,660	127	93,33	8,310
52	5,034	0,108	90	26,40	0,693	128	96,21	9,549
53	5,290	0,114	91	27,42	0,727	129	99,16	11,15
54	5,556	0,120	92	28,48	0,764	130	102,2	13,31
55	5,834	0,126	93	29,57	0,803	131	105,3	16,37
56	6,124	0,132	94	30,70	0,844	132	108,5	21,03
57	6,426	0,139	95	31,86	0,887	133	111,7	28,99

$\vartheta$ : Temperatur,  $\rho$ : Dampfdichte,  $\dot{n}$ : Stoffmengenstrom.

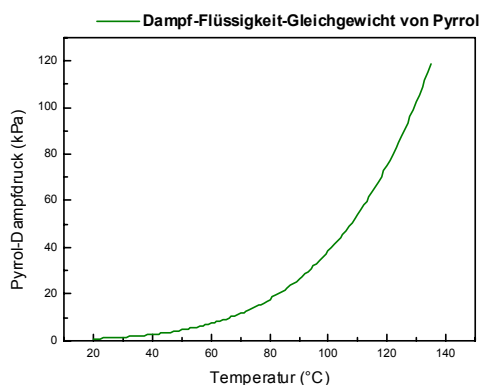


Abbildung 7-2 Dampfdruckkurve des Pyrrols mit den Werten aus Tab. 7-4 [72].

### A 3 KALIBRIERUNGEN

#### AMMONIAK-KALIBRIERUNG

Die Ammoniak-Kalibrierung wurde bei 20 °C Gastemperatur (293 K) mit jeweils 100  $\mu\text{L}$  Ammoniakgas vorgenommen. Nach dem idealen Gasgesetz entspricht das der in Gl. (7-8) berechneten Stoffmenge an Ammoniak.

$$\text{Gl. (7-8)} \quad n = \frac{pV}{RT}$$

$$n_{\text{NH}_3} = \frac{121,3 \text{ kPa} \cdot 1 \cdot 10^{-4} \text{ L}}{8,31447 \frac{\text{kPa} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 293 \text{ K}} = 4,98 \cdot 10^{-6} \text{ mol} = 4,98 \mu\text{mol}$$

Tab. 7-5 Flächen A unter den aufgenommenen Peaks mit  $n_{\text{NH}_3} = 4,98 \mu\text{mol}$ ; Integration mit Microcal Origin. Durchschnittliche Peakfläche  $A_d = 3,88 \text{ FE}$ .

Puls Nr.	A FE	Puls Nr.	A FE
1	3,68	9	3,82
2	3,81	10	3,97
3	3,81	11	3,93
4	3,83	12	3,85
5	3,84	13	3,90
6	3,82	14	4,05
7	3,82	15	4,01
8	3,89	16	4,09

## PYRROL-KALIBRIERUNG

Das für die Mehrpunktkalibrierung injizierte Kalibriervolumen an Pyrrol wurde nach Gl. (7-9) in die Stoffmenge umgerechnet.

$$\text{Gl. (7-9)} \quad n_{\text{Pyr}} = \frac{\rho_{\text{Pyr,l}} V_{\text{Pyr}}}{M_{\text{Pyr}}} \quad \text{mit } \rho_{\text{Pyr,l}} = 0,966 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}, M_{\text{Pyr}} = 67,09 \text{ g}\cdot\text{mol}$$

**Tab. 7-6** Kalibriervolumina  $V_{\text{Pyr}}$ , Stoffmengen  $n_{\text{Pyr}}$  sowie die durch Integration mit Microcal Origin ermittelten Peakflächen A für die Pyrrol-Kalibrierung.

$V_{\text{Pyr}}$ $\mu\text{L}$	$n_{\text{Pyr}}$ $\mu\text{mol}$	A FE
2	28,9	41,2
2	28,9	42,8
3	43,3	62,7
3	43,3	61,6

## A 4 MESSDATEN IN DIGITALER FORM

Die aufgezeichneten TPD-Daten sind in Form von Excel-Mappen nach den einzelnen TPD-Experimenten zusammengefasst worden. In jeder Abbildung und Tabelle des Kapitels drei und vier befindet sich ein Verweis auf den zugrundeliegenden Datensatz, z.B. CR070222. In diesen Bezeichnungen findet sich das Datum des Aufzeichnungstages wieder, in diesem Beispiel der 22.02.07.

## B ANHANG ZUM ERGEBNISTEIL

### B 1 BERECHNUNG DES SI/AL-VERHÄLTNISSES AUS TPD-PROFILEN

Die Konzentration an Gitteraluminiumatomen  $Al_F$  kann unter Kenntnis der Peakfläche  $A$  berechnet werden.

$$\text{Gl. (7-10)} \quad Al_F = \frac{A \cdot F_{NH_3}}{m}$$

Die tatsächlich eingesetzte Masse  $m$  an Katalysator entspricht der Differenz aus hydratisierter Katalysatoreinwaage  $m_{hyd}$  und dem Wasseranteil.

$$\text{Gl. (7-11)} \quad m = m_{hyd} - m_{hyd} \cdot w_{H_2O} \quad \Leftrightarrow \quad m = m_{hyd} \cdot (1 - w_{H_2O})$$

Die Gleichungen Gl. (7-10) und Gl. (7-11) können zusammengefasst werden.

$$\text{Gl. (7-12)} \quad Al_F \left( \frac{\text{mmol}}{\text{g}} \right) = \frac{A(\text{FE}) \cdot F \left( \frac{10^3 \mu\text{mol}}{\text{FE}} \right)}{W_{hyd}(\text{g}) \cdot (1 - w_{H_2O})}$$

Für die Berechnung der Molmasse einer wasserfreien Einheitszelle des Zeolithen H-ZSM-5 wird von der reinen Siliziumform ( $n = 0$ ) ausgegangen.

$$\text{Gl. (7-13)} \quad H_n [Al_n Si_{96-n} O_{192}] \quad \text{mit} \quad n = 0 \quad \Rightarrow \quad M = 5768,64 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Damit kann die Anzahl  $n$  an Aluminiumatomen in der Einheitszelle des Zeolithen berechnet werden.

$$\text{Gl. (7-14)} \quad n = Al_F \left( \frac{10^{-3} \text{ mol}}{\text{g}} \right) \cdot M \left( \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right)$$

Aus der allgemeinen Summenformel Gl. (7-13) kann die Formel für das Si/Al-Verhältnis abgeleitet werden.

$$\text{Gl. (7-15)} \quad \frac{\text{Si}}{\text{Al}} = \frac{96 - n}{n}$$

### B 1.1 BERECHNUNG DES PROZENTUALEN ANTEILS AN GITTERALUMINIUM

Befindet sich die gesamte zur Zeolithsynthese eingesetzte Aluminiummenge auf T-Positionen im Gitter, dann entspricht das Si/Al-Verhältnis dem halbierten Modul-Wert.

$$\text{Gl. (7-16)} \quad \frac{\text{Si}}{\text{Al}} = \frac{\text{Modul}}{2}$$

Der Zusammenhang zwischen dem Si/Al-Verhältnis und dem Gitteraluminiumgehalt  $\text{Al}_F$  wird durch die folgende Gleichung wiedergegeben.

$$\text{Gl. (7-17)} \quad \text{Si/Al} = \frac{1}{\text{Al}_F} - 1 \quad \Leftrightarrow \quad \text{Al}_F = \frac{1}{\text{Si/Al} + 1}$$

Wenn sich ein Aluminiumatom auf einer T-Position befindet, nehmen weitere  $\text{Si/Al} + 1$  Siliziumatome T-Positionen ein. Gl. (7-17) gibt somit den Anteil an Gitteraluminium an der Gesamtzahl betrachteter Gitterplätze an. Mit dem experimentell ermittelten  $\text{Si/Al}_{\text{exp}}$ -Verhältnis kann entsprechend der tatsächlich gefundene Anteil  $\text{Al}_{F,\text{exp}}$  an Aluminiumatomen auf Gitterplätzen berechnet werden. Mit unten aufgeführtem Dreisatz wird der prozentuale Anteil am zugesetzten Aluminium berechnet, welches T-Positionen belegt.

$$\text{Gl. (7-18)} \quad \text{Al}_{F,\text{exp}} = \frac{1}{\text{Si/Al}_{\text{exp}} + 1} \hat{=} \text{Al}_{F,\text{exp}} (\%)$$

$$\text{Al}_F = \frac{1}{\text{Si/Al} + 1} \hat{=} 100 \%$$

$$\Rightarrow \text{Al}_{F,\text{exp}} (\%) = \frac{\text{Si/Al} + 1}{\text{Si/Al}_{\text{exp}} + 1} \cdot 100$$

## C ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

Tab. 7-7 Verwendete Abkürzungen und Symbole

Kürzel	Bedeutung
A	Peakfläche (in FE)
a.u.	arbitrary units, willkürliche Einheiten
Al <sub>EF</sub>	extra framework aluminium, Extragitteraluminium
Al <sub>F</sub>	framework aluminium, Gitteraluminium
$\beta$	Heizrate (in °C·min <sup>-1</sup> bzw. K·min <sup>-1</sup> ) im TPD-Experiment
FE	Flächeneinheit für die grafische Auswertung von TPD-Profilen
F <sub>NH<sub>3</sub></sub>	Kalibrierfaktor für Ammoniak (in µmol/FE)
F <sub>Pyr</sub>	Kalibrierfaktor für Pyrrol (in µmol/FE)
$\vartheta_{\text{end}}$	Ofentemperatur (in °C) am Ende des Temperaturprogrammes im TPD-Experiment
$\vartheta_{\text{max}}$	Temperatur im Peakmaximum (in °C) eines TPD-Profiles
$\vartheta_{\text{Ofen}}$	Ofentemperatur (in °C) im TPD- Experiment
m	Einwaage an trockenem Katalysator (g)
MAS NMR	magic angle spinning nuclear magnetic resonance
m <sub>hyd</sub>	Einwaage an hydratisiertem Katalysator (g)
Modul	Für Zeolithe das molare Verhältnis von Silizium- zu Aluminioxid
Si/Al	Molares Verhältnis von Silizium zu Aluminium im Zeolithgitter, wenn nicht anders angegeben berechnet durch Halbierung des Moduls-Wertes
Si/Al <sub>exp</sub>	aus TPD-Profilen experimentell ermitteltes Si/Al-Verhältnis
t <sub>ko</sub>	Konditionierungszeit (in Stunden, h) im TPD- Experiment
TPD	temperaturprogrammierte Desorption
t <sub>sp</sub>	Spülzeit (in Stunden, h) im TPD- Experiment
V-I, V-II	Variante 1, Variante 2; Bezeichnung der Parameter für die Ammoniak-TPD (vgl. Tab. 3-3, S. 54)
w <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	Massenanteil an Wasser im Katalysator (in Gew.-%)
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor
XPS	x-ray photoelectron spectroscopy, Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie

---

## ERKLÄRUNG

Hiermit versichere ich, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Oldenburg, den 16. August 2007