Aktive Zentren in CaNaX und NiNaX-Zeolithen

Active Sites in CaNaX and NiNaX Zeolites

JOHANNES LATZEL und HEINRICH NOLLER

Institut für Physikalische Chemie der Technischen Universität Wien

(Z. Naturforsch. **32b**, 790–794 [1977]; eingegangen am 11. März 1977)

Zeolites, IR, Active Sites, TPD

Temperature programmed desorption of pyridine and benzene was carried out on NaX-13, CaNaX and NiNaX. This was correlated with IR investigation of pyridine adsorption according to WARD³ and with microcatalytic investigations of 2-butanol dehydration and butene isomerisation. Pyridine showed three definite desorption maxima for each of the three zeolites. While the catalytically inactive NaX-13 desorbed pyridine up to 385 °C, the comparable desorption maxima of the active CaNaX and NiNaX were situated at 490 and 470 °C, respectively. IR investigations showed zeolitic cations for these adsorption centres (bands at 1443–1444, 1443–1445, 1447–1448 cm⁻¹). The lower desorption temperature of the system pyridine/NiNaX, compared with CaNaX, is incompatible with the higher acidity of Ni²⁺ and the higher IR band level, while the desorption temperature on NaX-13 and CaNaX is conform with the acidity of the ions and the IR band. Benzene on NiNaX behaves in the same way as on NaX-13 (highest desorption temperature 160 °C) while a desorption peak still occurs at 375 °C on CaNaX. The special case of NiNaX is explained by migration of the Ni²⁺ into the sodalite cage.

Einleitung

Man diskutiert drei Arten von (sauren) aktiven Zentren in Zeolithen: Protonen (Brönsted-Zentren), dreifach koordinierte Al-Atome (Lewis-Zentren) und Kationen (ebenfalls Lewis-saure Zentren)^{1, 2}. Den Protonen wurde und wird die größte Rolle als aktive Zentren zugemessen³, jedoch tendieren immer mehr Autoren dazu, die zeolithischen Kationen als aktive Zentren bzw. Adsorptionszentren anzusehen^{4–6, 22}. Meistens wird bei den Untersuchungen der Zeolithe auf ihre aktiven Zentren hin die IR-Spektroskopie in Verbindung mit Messungen der katalytischen Aktivität angewendet³, während der temperaturprogrammierten Desorptionstechnik (TPD)^{7, 8} weniger Beachtung geschenkt wird. Die vorliegende Arbeit beschreibt Desorptionsuntersuchungen von Pyridin

und Benzol an NaX-13, NiNaX und CaNaX Zeolithen, in Verbindung mit IR-Untersuchungen nach PARRY⁹ und WARD³ und Messungen der katalytischen Aktivität mittels der mikrokatalytischen Puls-technik.

Experimentelles

Desorptionsuntersuchungen (TPD/MS) wurden in einer früher beschriebenen Apparatur¹⁰ durchgeführt. 25 mg Probe wurde in einem beheizten Quarzrohr 15–20 min bei 200–800 °C und einem Vakuum von 10⁻² torr aktiviert und nach Abkühlen auf Raumtemperatur mit Pyridin (15–16 torr) oder Benzol (25–30 torr) beladen. Nach 25 min (bei NiNaX-II nur 1 min) wurde die Temperatur mit einer Aufheizrate von 10 °C/min bei einem Vakuum von 10⁻² torr erhöht. Die Desorptionsprodukte wurden mittels BALZERS QMG 101 Quadrupolmassenspektrometer durch kontinuierliche Registrierung von Massenspektren¹⁰ erfaßt. Weitere Desorptionsversuche sowie Vergiftung der Katalysatorproben mit Pyridin und Untersuchung der Katalysatoraktivität wurden in einer modifizierten Puls-Apparatur^{11, 12} durchgeführt. Je 25 mg NiNaX und CaNaX mit Austauschgraden zwischen 0 und 100% wurden 15 min bei 200, 400, 600 und 800 °C im Reaktor aktiviert (flash activation). Nach Abkühlung auf Reaktionstemperatur (200 °C) wurden mittels Pulstechnik die Reaktionen durchgeführt.

Abkürzungen

TPD: Temperatur-programmierte Desorption;
TPD/MS: Temperatur-programmierte Desorption, durchgeführt mit Massenspektrometer als Detektor.

Sonderdruckanforderungen an Dr. JOHANNES LATZEL, Institut für Physikalische Chemie der TU Wien, Getreidemarkt 9, A-1060 Wien.

Die IR-Spektren wurden mit einem PERKIN-ELMER 325 Spektrometer im Bereich von 1400–1700 cm^{-1} registriert. Die evakuierbare Küvette geht auf l. c.¹³ zurück und wurde bereits in früheren Arbeiten verwendet^{4,10}.

NaX-13 Zeolithe wurden von der Firma UNION CARBIDE in Pulverform („POWDER“) bezogen. NiNaX und CaNaX wurden durch üblichen naß-chemischen Ionentausch hergestellt^{4,14}, der Austauschgrad durch Titration oder photometrische Messungen der Tauschlösungen und Filtrate ermittelt. Folgende Formel wurde für NaX-13 angenommen⁴:

Der gravimetrisch bestimmte H_2O -Gehalt war 11,1%. Es wurden folgende Proben hergestellt und untersucht (in Klammer der jeweilige Austauschgrad):

CaNaX-I (23%), CaNaX-II (49%), CaNaX-III (62%), CaNaX-IV (78%), CaNaX-V (100%), NiNaX-I (32%), NiNaX-II (44%), NiNaX-III (51%), NiNaX-IV (66%), NiNaX-V (88%), NiNaX-VI (92%), NaX-13 (0%).

Als Reaktanten wurden 2-Butanol (Fa. MERCK, p.a.) und Butene (Fa. BAKER, reiner als 99,5%) verwendet, für Desorptionmessungen und Vergiftung Pyridin und Benzol (Fa. MERCK, p.a.). Das für die IR-Untersuchung verwendete Pyridin hatte UVASOL-Qualität.

Ergebnisse

Aktivitätsuntersuchungen

Als Maß für die Aktivität der Katalysatoren für die bei 200 °C durchgeführten Eliminierungsreaktionen diente der Umsatz (in % des maximal möglichen Umsatzes), für die ebenfalls bei 200 °C durchgeführten Isomerisierungen, wie weit das thermodynamische Gleichgewicht der drei linearen Butene erreicht worden war.

Es zeigte sich¹⁷, daß für die Dehydratisierung des 2-Butanols das Umsatz-Maximum von jenen CaNaX-Proben erreicht wurde, deren Austauschgrad über 50% lag, und die zwischen 400 und 600 °C aktiviert worden waren. Ähnliches gilt für die Buten-Isomerisierung an CaNaX, jedoch nahm die Aktivität (= Umsatz) mit zunehmender Aktivierungstemperatur stetig ab.

An NiNaX lag das Aktivitätsmaximum für Dehydratisierung und Isomerisierung bei 40–50% Austausch und Aktivierungstemperaturen von 200–400 °C¹⁷. Mit höheren Aktivierungstemperaturen und höherem Austauschgrad war die Aktivität wesentlich geringer. Der ungetauschte NaX-13 (= 0% Austausch) war bei allen Versuchen inaktiv. Isomerisierung des *i*-Butens wurde bei keinem Versuch

festgestellt, es wurde weder bei der Isomerisierung noch bei der Dehydratisierung in nennenswerter Weise gebildet.

Die bei der Dehydratisierung des 2-Butanols gebildeten linearen Butene befanden sich weitgehend im thermodynamischen Gleichgewicht (1- u. *c*-Buten waren dabei bevorzugt), die Verteilung war unabhängig von Austauschgrad und Vorbehandlungstemperatur.

TPD/MS-Untersuchungen

Abb. 1 bis Abb. 7 zeigen die TPD/MS-Aufnahmen der untersuchten Zeolithproben. Es wurden die aktivsten Proben, NiNaX-II (44%) und CaNaX-V (100%) verwendet, um im Vergleich mit dem inaktiven NaX-13 eine Korrelation zur katalytischen Aktivität in den Desorptionsspektren zu finden. Abb. 4 stellt das Desorptionsspektrum der zu hoch getemperten und dadurch inaktiven NiNaX-V (88%)-Probe dar.

Abb. 1. TPD/MS-Spektrum von Pyridin an NaX-13 (bei 200 °C aktiviert).

Abb. 2. TPD/MS-Spektrum von Pyridin an CaNaX-II (100%) (bei 200 °C aktiviert).

Abb. 3. TPD/MS-Spektrum von Pyridin an NiNaX-II (44%) (bei 200 °C aktiviert).

Abb. 6. TPD/MS-Spektrum von Benzol an CaNaX-II (100%) (bei 200 °C aktiviert).

Abb. 4. TPD/MS-Spektrum von Pyridin an NiNaX-II (44%) (bei 800 °C aktiviert).

Abb. 7. TPD/MS-Spektrum von Benzol an NiNaX-II (44%) (bei 400 °C aktiviert).

Abb. 5. TPD/MS-Spektrum von Benzol an NaX-13 (bei 200 °C aktiviert).

Infrarotspektroskopische Untersuchungen

Zur Identifizierung der katalytisch aktiven Zentren wurde die von PARRY⁹ und WARD³ vorgeschlagene Pyridin-Adsorptionsmethode verwendet. Da-

nach ist eine Adsorptionsbande im Bereich von 1540 cm⁻¹ den Brönsted-Zentren, eine Bande bei 1450 cm⁻¹ den Lewis-Zentren (Al-Atomen) und eine Bande bei 1440 cm⁻¹ einer Pyridin-Kation Wechselwirkung zuzuordnen. Tab. I zeigt das Vorhandensein von Brönsted- bzw. Kationzentren in Abhängigkeit von der Ausheiztemperatur.

Lewis-Zentren (dreifach koordinierte Al-Atome, Bande bei 1450 cm⁻¹ nach WARD³) wurden bei keiner der untersuchten Proben entdeckt. Allerdings machte sich mit zunehmender Desorptionstemperatur eine Verschiebung der Bande bei 1440 cm⁻¹ (Pyridin/Kation-Wechselwirkung) um 1–2 cm⁻¹ zu höheren Wellenzahlen hin bemerkbar.

Diskussion

Die Aktivität der untersuchten Zeolithe nimmt mit zunehmendem Austauschgrad zu, wobei der nicht getauschte NaX-13-Zeolith inaktiv ist. Vor allem für die Isomerisierung von 1-Buten steigt die

Tab. I. IR-spektroskopisch erfaßbare Wechselwirkung Pyridin/Zeolith in Abhängigkeit der Ausheiztemperatur (Desorption des Pyridins).

Katalysator	Zentrenart	Wellenzahl [cm ⁻¹]	Ausheiztemperatur [°C]				
			RT	100	270	350–400	600
NaX-13	B	1544	+	++	+	—	—
	K	1443	+	+	+	(+)	—
	L	—	—	—	—	—	—
CaX	B	—	—	—	—	—	—
	K	1443	+	+	—	+	—
	L	—	—	—	—	—	—
NiX	B	1546	+	—	—	(+)	—
	K	1447	+	—	—	++	—
	L	—	—	—	—	—	—

++	starke Wechselwirkung	} aus Intensität und Lage der IR-Banden
(+)	schwache Wechselwirkung	
+	Wechselwirkung	
—	keine Wechselwirkung	
B	Brönsted-Zentrum	
L	Lewis-Zentrum	
K	Kation	

Aktivität der CaNaX-Proben bei *ca.* 40% sprunghaft an¹⁷, d.h. erst wenn die vom Substrat zugänglichen S_{II}-Plätze mit Ca²⁺ besetzt werden. Diese Beobachtung wurde bereits früher gemacht^{15, 21}.

In Analogie dazu ändern sich die Desorptionsspektren: Sowohl CaNaX-V (100%) als auch NiNaX-II (44%) weisen Pyridindesorptionspeaks bei höheren Temperaturen als der NaX-13 (0%) auf. Die in bezug auf die untersuchten Reaktionen aktiven Zeolithen zeigen hier eine festere Bindung zu Pyridin, d.h. sie haben stärker saure Zentren als der inaktive NaX-13. Der bei 800 °C getemperte, inaktive NiNaX-V zeigt keine Pyridin-Desorptionsmaxima (Abb. 4). Er besitzt keine Adsorptionszentren, und damit auch keine aktiven Zentren für die Reaktion, was auch aus dem inaktiven Verhalten dieser Probe gegenüber Dehydratisierung und Isomerisierung hervorgeht¹⁷. Die IR-Frequenzen der Pyridin/Kation-Bande (um 1440 cm⁻¹) nehmen in der Reihenfolge NaX, CaNaX-V, NiNaX-II zu, was nach WARD³ eine Erhöhung des elektrostatischen Feldes, also eine Intensivierung der Pyridin/Kation-Wechselwirkung darstellt. Sollte jedoch Pyridin hauptsächlich an die Kationen (laut IR-Aussage) gebunden sein, dann sollte die Desorptions-Temperatur von Pyridin oder allgemein von Basen, mit zunehmender EPA-Stärke des Kations (IR-Frequenz 1440 → 1450 cm⁻¹, elektrostatisches Feld nach WARD³) zunehmen. Dies wurde in der Tat beim Übergang von NaX-13/Pyridin zu CaNaX-V/Pyri-

din, bzw. NaX-13/Benzol zu CaNaX-V/Benzol beobachtet (Abbn. 1, 2 und Abbn. 5, 6). Bei der Pyridin-Desorption liegt NiNaX-II zwar bezüglich des NaX-13 richtig, nicht aber in bezug auf CaX. Pyridin desorbiert bei etwas niedrigerer Temperatur als beim CaNaX-V (Abb. 3). NiNaX-II/Benzol liefert sogar ein dem System NaX-13/Benzol vergleichbares Desorptionsspektrum (Abb. 7, Abb. 5).

Es ist bekannt¹⁶, daß Ionen der seltenen Erdmetalle bei höherer Temperatur (nach Verlust ihrer voluminösen Hydrathülle) zwischen super cage (S_{II}-Plätze) und Sodalitzelle (S_I', S_{II}') pendeln können. SENDODA⁵ zeigte dasselbe Phänomen an NiX-Zeolithen an Hand von Elektronenspektren (300–2000 nm). Er berichtet auch, daß starke Basen, wie zum Beispiel Pyridin, eine Ni²⁺-Wanderung zurück in den großen Hohlraum (z. B. S_{II}) induzieren können.

So würde sich das Desorptionsspektrum NiNaX-II/Benzol erklären:

Der bei 400 °C im Vakuum aktivierte NiX hat den Großteil seines Wassers verloren¹⁷. Die Ni²⁺-Ionen besetzen die (energetisch günstigeren) Plätze in den Sodalithzellen, wo sie vom Benzol unerreichbar sind. Darüber hinaus ist Benzol zu schwach, eine Wanderung des Ni²⁺-Ions aus der Sodalithzelle heraus auf einen S_{II}-Platz zu bewirken und mit dem Ion in Wechselwirkung zu treten. Die einzig mögliche Wechselwirkung entspricht der des NaX-13 (restliche, nicht ersetzte Na⁺-Ionen), woraus die Ähnlichkeit in den Desorptionsspektren zu erklären ist (Abb. 7, vgl. dazu Abb. 5). Pyridin als starke Base ist in der Lage, Ni²⁺ in den großen Hohlraum des X-Zeolithen zu ziehen und eine koordinative Bindung einzugehen⁵, die gemäß der IR-Bandenlage (1447 cm⁻¹, Tab. I) und gemäß den Überlegungen von EPA-Stärke (elektrostatischem Feld und Bindungsstärke^{18, 19}) intensiver sein muß als die Na⁺/Pyridin- und Ca²⁺/Pyridin-Wechselwirkung³. Trotzdem desorbiert Pyridin von NiNaX-II bei etwas niedrigeren Temperaturen als von CaNaX-V – ein Widerspruch zu der Überlegung über die Bindungsstärke. Offenbar ist bei der Desorptionstemperatur der Platzwechsel des Ni²⁺-Ions von einem S_{II}-Platz in das Innere der Sodalithzelle begünstigt, so daß der Komplex Pyridin-Ni²⁺ bei niedrigerer Temperatur zerfällt (= Desorption des Pyridins), als es der aus der IR-Frequenz nach WARD³ angenommenen Bindungsstärke entspräche.

Daß die 2-BuOH-Dehydratisierung an NiNaX-II in starkem Ausmaß stattfindet, kann folgendermaßen erklärt werden:

2-Butanol als polare Substanz (Sauerstoffbase) sollte in der Lage sein, so wie Pyridin⁵ eine Wanderung der Ni²⁺ aus der Sodalithzelle heraus zu induzieren. Die Donizitäten²⁰, eine Maßzahl für die EPD-Eigenschaften von Sauerstoffbasen, wie aliphatischen Alkohole und Äther, liegen um den Wert 20, im Vergleich zu Benzol (0,1) und Pyridin (33,1). (SENKYR⁴ nahm bei ihren Infrarot-Untersuchungen eine Wechselwirkung von Methanol [DN = 19] mit Ca²⁺-Ionen in CaNaX und CaNaY-Zeolithen an.) Durch Vergiftung (Belegung) mit Pyridin war es möglich, sowohl die 2-Butanol-Dehydratisierungsreaktion, als auch die Buten-Iso-

merisierungsreaktion an CaNaX-V vollkommen zu inhibieren, und erst nach Desorption des Pyridins (Maximum bei 490 °C, Abb. 2) wieder zu aktivieren. Demgegenüber wurde der NiNaX-II (44%) für diese Reaktionen bereits nach der Desorptionsstufe bei 320 °C (Abb. 3) aktiv¹⁷. Daraus folgt, daß die Zentren in NiNaX-II in der Lage sind, trotz adsorbiertem Pyridin die Reaktionen zu katalysieren, was auf eine ausgeprägte Akzeptoreigenschaft (Acidität) und damit auf das acidere Ni²⁺-Ion (im Gegensatz zum Ca²⁺-Ion im CaNaX-V) hinweist.

Frau M. HAIDER und Herrn P. FRICKO danken wir für die Durchführung der mikrokatalytischen Puls-Versuche. Das IR-Spektrometer wurde vom „Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung“ zur Verfügung gestellt.

- ¹ P. B. VENUTO und P. S. LANDIS, *Adv. Catal.* **18**, 259 [1968].
- ² J. TURKEVICH, *Catal. Rev.* **1**, 1 [1968].
- ³ J. W. WARD, *J. Catal.* **9**, 225, 396 [1967]; **10**, 34 [1968]; **11**, 238, 251, 259 [1968]; **13**, 316, 321, 364 [1969]; **14**, 365 [1969].
- ⁴ G. SENKYR und H. NOLLER, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **71**, 997 [1975].
- ⁵ Y. SENDODA, Y. ONO und T. KEII, *J. Catal.* **39**, 357 [1975].
- ⁶ N. N. BOBROV, A. A. DAVYDOV und K. G. IONE, *Kinet. Katal.* **16**(5), 1272 [1975].
- ⁷ R. J. CVETANOVIC und Y. AMENOMYA, *Catal. Rev.* **6**, 21 [1972].
- ⁸ R. J. CVETANOVIC und Y. AMENOMYA, *Adv. Catal.* **17**, 103 [1967].
- ⁹ E. P. PARRY, *J. Catal.* **2**, 371 [1963].
- ¹⁰ F. KOUBOWETZ, H. NOLLER und J. LATZEL, *Z. Naturforsch.* **31b**, 922 [1976].
- ¹¹ L. K. DORAISWAMY, *Catal. Rev.* **10**(2), 177 [1974].
- ¹² J. LATZEL, in Bearbeitung.
- ¹³ H. KNÖZINGER, H. STOLZ, H. BÜHL, G. CLEMENT und W. MEYE, *Chem. Ing.-Techn.* **42**, 548 [1970].
- ¹⁴ W. Kladnig und H. Noller, *J. Catal.* **29**, 358 [1973].
- ¹⁵ F. S. STONE, *Acta Cient. Venez.* **24**(2), 32 [1973].
- ¹⁶ P. VENUTO, private Mitteilung.
- ¹⁷ J. LATZEL, Dissertation, TU Wien 1976.
- ¹⁸ H. NOLLER und W. Kladnig, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **13**, 149 [1976].
- ¹⁹ V. GUTMANN, *Coord. Chem. Rev.* **15**, 207 [1975].
- ²⁰ U. MAYER und V. GUTMANN, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **17**, 189 [1975].
- ²¹ K. TSUTSUMI und H. TAKAHASHI, *J. Catal.* **24**, 1 [1972].
- ²² P. E. PICKERT, J. A. RABO, E. DEMPSEY und V. SCHOMAKER, III. Congress on Catalysis, p. 714, Amsterdam, 1964.