

(4): 0.95 g (1.49 mmol) (1) werden in 25 ml THF mit einem Kaliumspiegel [0.22 g (5.64 mmol)] 64 h umgesetzt. Überschüssiges Kalium wird abgetrennt, und zur Lösung werden 0.4 g (1.49 mmol)  $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{THF}$  gegeben. Nach 16 h Rühren und Abziehen von THF wird mit Toluol (20 ml) aufgenommen, filtriert, auf 5 ml eingeeengt und 16 h bei  $-78^\circ\text{C}$  belassen. Ausbeute 0.5 g (53%) (4) als schwarze Nadeln,  $F_p = 209\text{--}211^\circ\text{C}$  (Zers.). Analog wird (5) erhalten (0.4 g, 42%);  $F_p = 218^\circ\text{C}$  (Zers.).

Eingegangen am 18. April 1980 [Z 567]

- [1] W. Siebert, W. Rothermel, C. Böhle, C. Krüger, Y.-H. Tsay, D. J. Brauer, *Angew. Chem.* 91, 1014 (1979); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18, 949 (1979).
- [2] W. Rothermel, Dissertation, Universität Marburg 1979.
- [3] K. Jonas, L. Schieferstein, *Angew. Chem.* 91, 590 (1979); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18, 549 (1979); K. Jonas, L. Schieferstein, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *ibid.* 91, 590 (1979) bzw. 18, 550 (1979).
- [4] C. Böhle, Dissertation, Universität Marburg 1980.
- [5] W. Siebert, C. Böhle, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Angew. Chem.* 90, 558 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17, 525 (1978).
- [6] Kristalldaten:  $a = 8.142(1)$ ,  $b = 8.754(1)$ ,  $c = 10.973(1)$  Å,  $\alpha = 95.978(6)$ ,  $\beta = 97.938(6)$ ,  $\gamma = 112.674(8)^\circ$ , Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $Z = 1$ , 4076 Reflexe, davon 457 unbeobachtet ( $2\sigma$ );  $R = 0.034$  ( $R_w = 0.040$ ).

## Dehydroxylierung von Wasserstoffzeolithen: Bedingungen zur Erzeugung thermisch stabiler Katalysatoren

Von Laszlo Marosi<sup>[\*]</sup>

Professor Matthias Seefelder zum 60. Geburtstag gewidmet

Als industrielle Katalysatoren für Kohlenwasserstoffumwandlungen verwendet man Wasserstoffzeolithe vom Typ Y, die durch thermische Zersetzung der Ammoniumform hergestellt werden<sup>[1]</sup>. Dabei können auch katalytisch inaktive Produkte entstehen. Die Aktivitätsminderung kann u. a. darauf beruhen, daß beim Erhitzen neben Ammoniak auch die katalytisch aktiven Hydroxygruppen (als Wasser) abgespalten werden. Der Mechanismus dieses für Forschung und Industrie gleichermaßen wichtigen Dehydroxylierungsprozesses ist bis heute umstritten. Insbesondere ist ungeklärt, ob das Wasser im „shallow-bed“ unter Bildung von dreifach koordinierten ( $\text{Si}^+ \text{Al}$ )-Stellen oder unter Bildung von Oxoaluminium-Kationen abgespalten wird<sup>[2]</sup>.

Unsere Untersuchungen über die thermische Dehydroxylierung von HX- und HY-Zeolithen ergaben, daß die Wasserabspaltung im Vakuum oder unter „shallow-bed“-Bedingungen<sup>[3]</sup> zweistufig verläuft, wobei Lewis-Säure-Zentren mit unterschiedlichen Eigenschaften entstehen.

In der ersten Stufe bilden sich partiell dehydroxylierte Zeolithe, deren Eigenschaften mit dem Vorliegen von dreifach koordiniertem Silicium und Aluminium im Kristallgerüst vereinbar sind.

In der zweiten Stufe wandern Gerüstaluminiumatome in das intrakristalline Porensystem. Dabei kann eine Vielzahl von Produkten mit unterschiedlicher Kristallinität und Ionenaustauschkapazität entstehen, auch Produkte, die in ihren thermischen Eigenschaften tiefbettcalcinierten Y-Zeolithen gleichen.

Bis etwa  $320^\circ\text{C}$  werden physikalisch gebundenes Wasser und Ammoniak abgespalten. Dabei entsteht der Wasserstoffzeolith. In der ersten Stufe der Dehydroxylierung, von  $320^\circ\text{C}$

bis  $550^\circ\text{C}$ , beobachtet man nur eine langsame Gewichtsabnahme. Im Röntgen-Diagramm ergeben sich keine Veränderungen. Eine genaue Auswertung des thermogravimetrischen (Abb. 1) Diagramms zeigt jedoch, daß in dieser Stufe bereits 40% der Hydroxygruppen abgespalten werden.

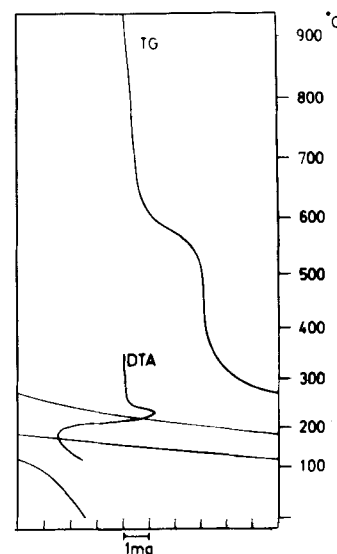


Abb. 1. Thermogravimetrisches Diagramm für die thermische Zersetzung von  $\text{NH}_4\text{Y}$ -Zeolith ( $\text{Si}/\text{Al} = 2.0$ ). DTA = Differentialthermoanalyse, TG = Thermogravimetrie.

Die zweite Dehydroxylierungsstufe ist durch eine schnelle Wasserabspaltung bei  $550$  bis  $630^\circ\text{C}$  gekennzeichnet. Die Gitterkonstante schrumpft dabei von  $24.70$  auf etwa  $24$  Å. Außerdem treten Gitterstörungen auf, die bei weiterer Temperaturerhöhung zum vollständigen Zusammenbruch des Kristallgitters führen.

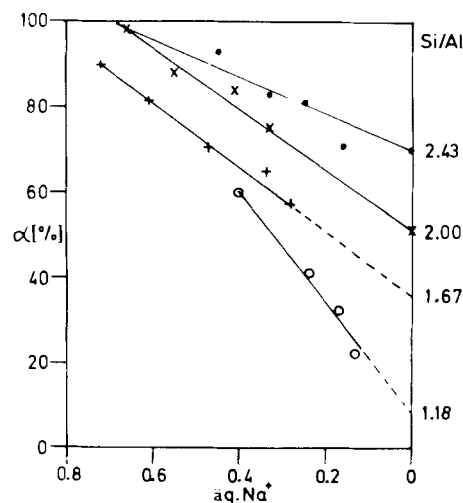


Abb. 2. Abnahme des Gehalts an Hydroxygruppen ( $\alpha$ ) beim Erhitzen von natriumhaltigem  $\text{NH}_4$ -Zeolith: 60 h auf  $470^\circ\text{C}$  (•), 15 h auf  $470^\circ\text{C}$  (x), 8 h auf  $470^\circ\text{C}$  (+) und 4 h auf  $530^\circ\text{C}$  (o).

Für eingehende Untersuchungen wurden nach bekannten Methoden<sup>[4]</sup> NaX- und NaY-Zeolithe mit unterschiedlichen  $\text{Si}/\text{Al}$ -Verhältnissen hergestellt, in die Ammoniumform umgewandelt und unterhalb der Temperatur des Gitterkollapses unter „shallow-bed“-Bedingungen calciniert (Abb. 2).

Der verbleibende Gehalt an Hydroxygruppen ( $\alpha$ ) nimmt mit zunehmendem Aluminiumgehalt ab. Die Gitterkonstante bleibt unverändert. Die Ionenaustauschkapazität nach der partiellen Dehydroxylierung, bestimmt durch viermaligen

[\*] Dr. L. Marosi  
Ammoniaklaboratorium der BASF AG  
D-6700 Ludwigshafen

Austausch mit einer 0.1 M  $\text{AgNO}_3$ -Lösung, entspricht stets der Summe aus dem Gehalt an Natrium und restlichen Protonen.

Die entstandenen Lewis-Säure-Zentren haben keine Ionenaustauschenschaften. Der Anteil dieser Stufe an der Gesamtdehydroxylierung läßt sich nach einem einfachen Schema abschätzen: Die Faujasitstruktur des Zeoliths besteht aus Kubooktaedern, die aus sechs Tetraederringen aufgebaut sind. Beim Molverhältnis  $\text{Si}/\text{Al}=3$ , d. h. der Zusammensetzung der siliciumreichsten Y-Zeolithe, enthält jeder der Vierringe ein Aluminiumatom. Der Ersatz weiterer Siliciumatome ergibt in gegenüberliegenden Ecken der Vierringe benachbarte Paare von Aluminiumatomen, deren Anteil mit steigendem Aluminiumgehalt zunimmt. Aus den Meßergebnissen in Abbildung 2 läßt sich ableiten, daß für HX- und HY-Zeolithe die Zahl der abgespaltenen Wassermoleküle in der ersten Dehydroxylierungsstufe mit der Zahl der für das jeweilige  $\text{Si}/\text{Al}$ -Verhältnis errechneten Paare von Aluminiumatomen übereinstimmt (Tabelle 1).

Tabelle 1. Beziehungen zwischen dem berechneten Anteil an benachbarten Aluminiumatomen und dem gefundenen Ausmaß der Dehydroxylierung für HX- und HY-Zeolithe mit unterschiedlichem Molverhältnis  $\text{Si}/\text{Al}$ .

$\text{Si}/\text{Al}$	Benachbarte Al-Atome [%]	Dehydroxylierung [%]
3.0	0	—
2.43	28.50	30
2.0	50	50
1.67	66	63
1.18	91	90

Es muß daher angenommen werden, daß in der ersten Dehydroxylierungsstufe Wasser aus solchen Hydroxygruppen abgespalten wird, die an benachbarte Gerüstaluminiumatome koordiniert sind. Bemerkenswert ist, daß sich ebenso viele Hydroxygruppen bei der Amintitration<sup>[5]</sup> als nicht acid erwiesen.

Die zweite Stufe der Dehydroxylierung verläuft stets unter Wanderung von Gerüstaluminiumatomen in das intrakristalline Porensystem. Dabei entstehen Produkte, deren Ionenaustauschkapazität deutlich über dem jeweiligen Natriumgehalt liegt; dies weist auf die Bildung von  $\text{AlO}^+$ -Ionen während der Wasserabspaltung hin (siehe Abb. 3).

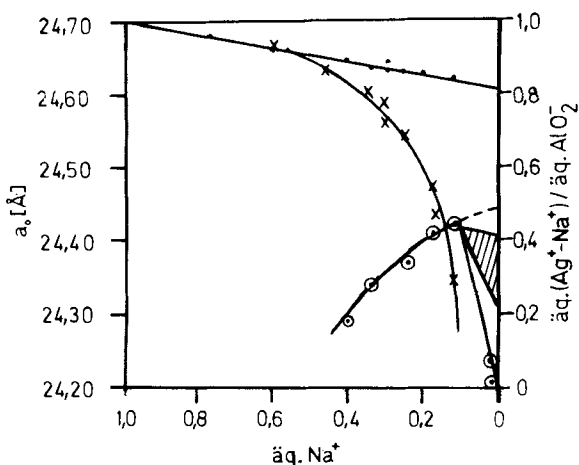
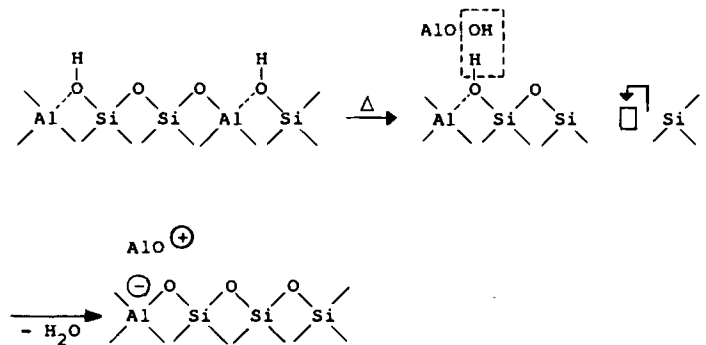


Abb. 3. Gitterkonstante  $a_0$  von NaHY-Zeolith ( $\text{Si}/\text{Al}=2.43$ ) (■) und den entsprechenden vollständig dehydroxylierten Produkten (×) sowie Zunahme der Ionenaustauschkapazität (○). Zur Dehydroxylierung wurde auf 750 °C erhitzt. Schraffiert: Ionenaustauschkapazität.

Die Wasserabspaltung wird mit zunehmendem Natriumgehalt immer langsamer; die Proben bleiben selbst nach vollständiger Dehydroxylierung kristallin. Der Einfluß der Dehydroxylierungsgeschwindigkeit auf die Kristallinität läßt sich auch für Si-reiche HY-Zeolithe nachweisen. Wird z. B. zwischen 500 und 600 °C mit einer Geschwindigkeit von 0.1 °C/min aufgeheizt, so bleibt die Kristallstruktur bis über 1000 °C erhalten. Solche durch kontrollierte Dehydroxylierung erhaltenen Proben gleichen in ihren Eigenschaften tiefbettcalcinierten Y-Zeolithen<sup>[3]</sup>. Sie haben eine hohe thermische Stabilität und – wie der schraffierte Bereich in Abbildung 3 zeigt – eine beachtliche Ionenaustauschkapazität. Ihre Gitterkonstante liegt zwischen 24.30 und 24.50 Å.

Da die Wanderung von Gerüstaluminiumatomen in das intrakristalline Porensystem auch im Hochvakuum stattfindet, kann man sie nicht als Folge einer Hydrolyse deuten. Wahrscheinlicher erscheint das Hinausschwenken von  $\text{AlO}(\text{OH})$ -Gerüsteinheiten infolge thermischer Bewegung und anschließende Kationisierung. (Die Leerstelle am  $\text{AlO}(\text{OH})$  wird durch  $\text{SiO}_2$  z. B. aus Randbereichen gefüllt.)



Ob und zu welchem Anteil die  $\text{AlO}(\text{OH})$ -Gruppen kationisiert werden, hängt von der relativen Geschwindigkeit des Hinausschwenkens und der Kationisierung ab. Zu schnelles Aufheizen zwischen 500 und 600 °C bewirkt, daß die meisten Aluminiumatome das Kristallgerüst verlassen. Das Kristallgitter bricht zusammen. In Abhängigkeit von der Dehydroxylierungsgeschwindigkeit kann eine Vielzahl von Produkten entstehen, die sich in ihrer Kristallinität und Ionenaustauschkapazität unterscheiden und auch Defektstellen enthalten. Durch geeignete Wahl der Calcinationsbedingungen können die Geschwindigkeiten dieser beiden Prozesse so aufeinander abgestimmt werden, daß thermisch besonders beständige Produkte entstehen. Dieser Mechanismus für die zweite Stufe der Wasserabspaltung läßt sich auf „shallow-bed“ und „deep-bed“ Dehydroxylierungsprodukte anwenden und ermöglicht daher eine kohärente Betrachtungsweise dieser unter verschiedenen Bedingungen ablaufenden Dehydroxylierungsvorgänge.

Eingegangen am 2. Januar,  
in geänderter Form am 16. Juni 1980 [Z 565]

- [1] H. A. Szymanski, C. N. Stamires, G. R. Lynch, J. Opt. Soc. Am. 50, 1323 (1960).
- [2] J. B. Uytterhoeven, L. G. Christner, W. K. Hall, J. Phys. Chem. 69, 2117 (1965); G. H. Kuhl in J. B. Uytterhoeven: Molecular Sieves. Leuven University Press, Leuven 1973, S. 227; D. W. Breck, G. W. Skeels, ACS Symp. Ser. 40, 271 (1977); P. A. Jacobs, H. K. Beyer, J. Phys. Chem. 83, 1174 (1979); J. V. Smith, Adv. Chem. Ser. 101, 183 (1971).
- [3] G. T. Kerr, J. Catal. 15, 200 (1969).
- [4] R. M. Milton, US-Pat. 2882244 (1959); D. W. Breck, US-Pat. 3130007 (1964).
- [5] R. Beaumont, D. Barthomeuf, Y. Trambonze, Adv. Chem. Ser. 102, 327 (1971).