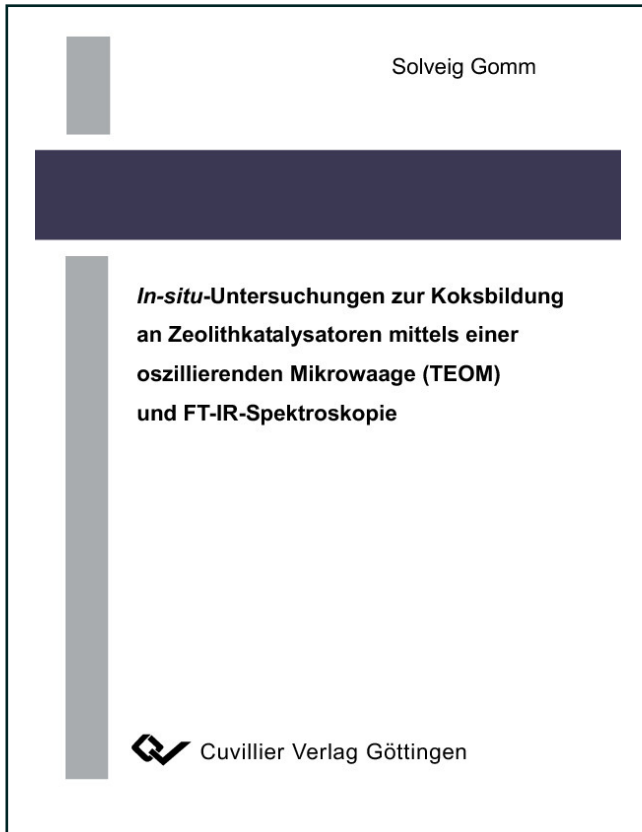




Solveig Gomm (Autor)

**In-situ-Untersuchungen zur Koksbildung an
Zeolithkatalysatoren mittels einer oszillierenden
Mikrowaage (TEOM) und FT-IR-Spektroskopie**



<https://cuvillier.de/de/shop/publications/2151>

Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen,
Germany

Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: <https://cuvillier.de>

1 Abstract

During this thesis an oscillating microbalance (Tapered Element Oscillating Microbalance, TEOM) was used for the observation of carbonaceous deposits (coke) on zeolite catalysts with different pore systems, with different acidity and under varying reaction conditions. In this way the crucial parameters for coke formation were investigated.

While a broad variety of experimental techniques for the characterization of coke deposits on the catalyst have been established up to now, the TEOM is one of the few means that is suitable for measuring the formation and build-up of coke deposits on the catalyst quantitatively and directly during the reaction (*in-situ*-characterization). In this work, it could be demonstrated that an oscillating microbalance (TEOM) is a very useful instrument for the *in-situ*-characterization of zeolite catalysts. Particularly at continuous reaction conditions, useful correlations between catalyst deactivation by coking and mass increase of the catalyst have been obtained by coupling the TEOM with a gas chromatographic analysis of the product gas stream.

The conversion of 2-propanol to propene was tested with zeolites of different pore systems as catalysts. The results confirm the dependence of catalyst deactivation on the pore structure of the zeolites which has already been described in the literature. Zeolites with strongly differing pore geometries, from three-dimensional large pore (partly with cages) to one-dimensional narrow pore structures, were investigated. Among the tested zeolites were H-Y, H-Beta, H-ZSM-5, H-mordenite, H-LTL, H-ZSM-12, H-MCM-22, H-EU-1, H-ZSM-22 and H-NU-87. It was shown that the deactivation does not necessarily depend only on the mass increase due to coke deposits and vice versa, because all the zeolites with one-dimensional pore systems showed a deactivation without a distinctive mass increase at a reaction temperature of 150 °C. With zeolite H-Y, the most pronounced mass increase of roughly 25 wt.-% was observed without a high deactivation rate. In general, correlations known from literature were confirmed:

Coke formation is promoted by structures of wide pores with more or less narrow openings. Despite coke depositions, zeolites with two- or three-dimensional pore structures maintain the activity for the longest time.

With more detailed investigations of zeolites H-Y and H-ZSM-5, it was possible to disclose the dependence of zeolite catalyst mass change on the $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -ratio and the acidic properties. It was observed that zeolite "acidity" which is relevant for coking is on the one hand reflected directly by the whole amount of acid sites due to the $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -ratio of the zeolite, but that on the other hand the coking rate is also defined by the local density and kind of the acid sites. This second effect is not describable by a definite value. Similar to the "chelate" effect known in complex chemistry an increasing local density or concentration of acid sites leads to an improved reactant adsorption in spite of otherwise constant $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -ratio and therefore to particularly strong coking.

Confirming the expectations, the reaction conditions also have a great influence on coking: An increasing residence time results in a higher coke content, because there is more time for the reactants or the coke precursors, created from them to be converted to coke. However, raising the partial pressure in the conversion of propene considerably reduces the tendency to form coke, even if the modified residence time is held constant.

The strong dependence of the mass increase on the reactant partial pressure observed in this work together with literature-known NMR-spectroscopic investigations support the assumption that only at almost complete conversion of 2-propanol a further conversion of propene to coke is possible. This observation of a distinct mass increase only at complete conversion is found in all of the investigated systems. This is a peculiarity of the conversion of 2-propanol to propene.

Additionally, propene was converted on zeolites H-Y and H-ZSM-5. By means of propene conversion, the advantages of the TEOM can be demonstrated. It could be shown that especially a defined reactant flow through the catalyst fixed bed is very important for a reliable statement about the coking behavior of zeolite catalysts, because only in this way an extrapolation to real, technical operation conditions is achievable. Due to the comparison of literature data determined by TGA with experimental data determined by utilization of a TEOM, it could be shown that with the TEOM lower coking rates are found. Also during regeneration in a stream of nitrogen in contrast to

vacuum regeneration in the literature, distinct differences to the earlier investigations appear. Different from findings reported in literature, a complete desorption of reaction products and deposits after coking at 450 °C is achievable in the TEOM. This means that no so-called hard coke is formed. Comparison of these results (TGA vs. TEOM) shows how necessary and useful an *in-situ*-measuring method as the TEOM is in order to get reliable and efficient predictions for the coking behavior of zeolite catalysts at real reaction and flow conditions.

Zeolites are very interesting catalysts for the industrially important cumene synthesis via the alkylation of benzene with propene. This conversion was studied as a third test reaction for zeolites H-Beta, H-MCM-22, H-EU-1 and H-NU-87. For these catalysts, the influence of the dealumination of zeolites on the reaction was determined. In the cumene synthesis, the deactivation of the investigated zeolite catalysts is accompanied by a mass increase. The rate and extent of zeolite mass increase during the catalytic conversion is, however, not necessarily proportional to the rate of deactivation. The mass increase during deactivation of the catalysts is again especially pronounced with 12-ring pore zeolites or those containing cages.

With increasing dealumination of zeolite H-Beta, the deactivation starts at considerably earlier catalyst time-on-stream. It is accompanied by a lower mass increase. Although less pronounced, with zeolite H-EU-1 an opposite correlation is observed, i.e. a higher mass increase is connected with a higher degree of dealumination.

Comparing the results with earlier investigations of the reaction of benzene with propene by *in-situ*-FT-IR-spectroscopy, it can be seen that, apparently, not only coke deposits are determined with the TEOM. Furthermore, the adsorption of other reaction products such as di- and trialkylated benzene participates in the observed zeolite mass increase during the catalytic conversion. A combination of both methods is therefore most useful and makes it possible to get supplementary information about the deactivation of zeolite catalysts through coking.

Because the main attention of this work was focused on the investigations with the TEOM, only a few selected zeolite catalysts were additionally studied by IR-spectroscopy. For IR-spectroscopic investigations of the conversion of 2-propanol, the same reaction conditions were used as in the TEOM-measurements. Furthermore,

the reactants also found in the reaction (propene, acetone, diisopropyl ether) were investigated for themselves.

The vibrational band generally attributed to coke at a wavenumber of 1584 cm^{-1} is not visible at $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ even for zeolite H-Y with the lowest $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -ratio and the highest mass increase, and it can be determined only after the temperature is increased to $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ or even to $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. In some cases, the so-called "aromatic shoulder" at 1540 cm^{-1} is also formed in direct vicinity to the coke bands.

Combining the results of TEOM/GC-measurements with the IR-measurements, it can be assumed that at $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ there is no or only little coking. Rather, the deposits are formed by adsorbed reactants (2-propanol, propene, acetone, diisopropyl ether) and other removable byproducts. Also, mass increase at $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ observed in the TEOM does not result from coke deposits, but is mainly caused by adsorption of reactants and coke precursors. Coke precursors are formed by long-chained alkenes or small aromatic systems, which can again be desorbed at higher temperatures.

Interestingly, the coke band at 1584 cm^{-1} is also seen in the conversion of acetone. Thus it is proved that acetone can also be converted into coke and that acetone is not an "inert" reaction product. In contrast to this diisopropyl ether dissociates at higher temperatures, forming propene and acetone, probably via 2-propanol as an intermediate stage, and their further reaction products appear.

Remarkably, in the conversion of propene as the single reactant coke is observed by FT-IR-spectroscopy only at higher reaction temperatures. With the beginning of coking, the content of adsorbed propene decreases significantly. In addition, coke precursors, e.g. long-chain oligomers and aromatic compounds, are formed at the same time.

In the investigations with zeolite H-ZSM-5, it is shown that propene formed in the reaction is practically not adsorbed and therefore no further products or coke are formed. The low mass increase observed in the TEOM at $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ can be attributed to olefinic oligomers or small aromatic systems. IR-results from the conversion of 2-propanol on zeolite H-ZSM-5 once again make it clear that no larger and voluminous molecules in the pore system of the medium pore sized zeolites can be found. Only smaller aromatic systems, which accumulate within the zeolite, are formed.

At all the IR-Investigations show that the mass increase observed in the TEOM is only to a certain part caused by coke. Especially with large pore zeolites, a considerable amount of olefinic oligomers and aromatic systems can be detected.

With the present work, it is revealed how the oscillating microbalance can be advantageously used as *in-situ*-mass determination method in heterogeneous catalysis and how the correlations between conversion, coking, deactivation and regeneration can be detected with appropriate combination of the TEOM with gaschromatographical analysis and *in-situ*-FT-IR-spectroscopy.

2 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde eine oszillierende Mikrowaage (engl. Tapered Element Oscillating Microbalance, TEOM) für die Untersuchung von Ablagerungen kohlenstoffhaltiger Verbindungen (Koks) an Zeolithkatalysatoren mit unterschiedlichen Porensystemen, mit unterschiedlicher Säurestärke und unter unterschiedlichen Reaktionsbedingungen verwendet. Die für die Koksbildung entscheidenden Einflussgrößen konnten so in umfassender und vergleichender Form untersucht werden.

Während es für die Charakterisierung des auf dem Katalysator abgelagerten Kokes mittlerweile eine breite Palette an experimentellen Techniken gibt, ist die TEOM eine der wenigen Methoden, die sich dazu eignet, die Entstehung der Koksdeposite (auf Katalysatoren) unter Reaktionsbedingungen (*In-situ*-Bestimmung) quantitativ zu erfassen. In der vorliegenden Arbeit wird demonstriert, dass eine oszillierende Mikrowaage (TEOM) ein sehr nützliches Instrument für die *In-situ*-Charakterisierung zeolithischer Katalysatoren darstellt. Insbesondere lassen sich bei kontinuierlicher Reaktionsführung mittels Kopplung der Waage mit einer gaschromatographischen Analyse des Produktgasstromes nützliche Zusammenhänge zwischen Katalysatordeaktivierung durch Verkokung und Massenänderung des Katalysators herstellen.

Die an den Zeolithen mit unterschiedlichen Porensystemen durchgeführten Umsetzungen von 2-Propanol zu Propen, bestätigen den literaturbekannten Zusammenhang zwischen der Desaktivierung und der Porenstruktur des Zeoliths. Dabei wurden Zeolithe mit stark verschiedenen Porengeometrien, von dreidimensionalen weitporigen (z.T. mit Käfigen) bis hin zu eindimensionalen engporigen Porenstrukturen untersucht. Zu den untersuchten Zeolithen gehörten H-Y, H-Beta, H-ZSM-5, H-Mordenit, H-LTL, H-ZSM-12, H-MCM-22, H-EU-1, H-ZSM-22 und H-NU-87. Es konnte auch gezeigt werden, dass ein Umsatzrückgang nicht notwendigerweise mit

einer Massenzunahme durch Koksdeposite und umgekehrt einhergeht, denn besonders Zeolithe mit eindimensionalen Porensystemen zeigen bei einer Temperatur von 150 °C allesamt eine Desaktivierung auch ohne eine ausgeprägte Massenzunahme. Speziell beim Zeolith H-Y wird die ausgeprägteste Massenzunahme von annähernd 25 Gew.-% ohne erhöhte Desaktivierungsrate beobachtet. Generell konnten literaturbekannte postulierte Zusammenhänge bestätigt werden, die besagen, dass die Koksbildung durch großräumige Poren mit mehr oder weniger engen Öffnungen gefördert wird und dass durch eine zweidimensionale - besser allerdings noch durch eine dreidimensionale - Porenstruktur die Aktivität des Zeoliths trotz Koksablagerungen aufrechterhalten werden kann.

In eingehenderen Untersuchungen mit den zwei Zeolithen H-Y und H-ZSM-5 konnte die Abhängigkeit der Massenänderung von Zeolithkatalysatoren gleichen Strukturtyps von ihrem $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis und ihren aciden Eigenschaften geklärt werden. Dabei zeigte sich, dass der Verkokungsfaktor "Acidität" zum einen direkt durch die aus dem $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis des Zeoliths ableitbare Gesamtanzahl an sauren Zentren widerspiegelt wird, aber dass die Verkokungsrate auch über die räumliche Dichte und die Art der sauren Zentren bestimmt wird, die mit keinem konkreten Wert erfassbar sind. Ähnlich wie bei dem aus der Komplexchemie bekannten Chelat-Effekt resultiert aus der Dichte der Säurezentren eine im Vergleich zur Zunahme des $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis überproportional gesteigerte Adsorption der Reaktanden, was schließlich zu einer verstärkten Verkokung führt.

Erwartungsgemäß hat auch die Reaktionsführung einen Einfluss auf die Verkokung: eine zunehmende (modifizierte) Verweilzeit hat einen entsprechend höheren Koksgehalt zur Folge, weil den Reaktanden bzw. den aus ihnen gebildeten Koxsvorläufern mehr Zeit für die Umsetzung zu Koks zur Verfügung steht. Bei einer Erhöhung des Partialdrucks in der Umsetzung von Propen dagegen wird die Neigung zur Koksbildung erheblich vermindert, auch wenn die modifizierte Verweilzeit in diesem Fall konstant gehalten wurde.

Die in diesen Untersuchungen gefundene starke Abhängigkeit der Massenzunahme vom Eduktpartialdruck untermauert zusammen mit literaturbekannten NMR-spektroskopischen Untersuchungen die Vermutung, dass es erst bei nahezu

vollständigem Umsatz zu einer weiteren Umsetzung des Propens zu Koks kommen kann. Dieses Verhalten, dass eine merkliche Massenzunahme nur bei vollständigem Umsatz zu beobachten ist, findet sich in allen hier untersuchten Systemen wieder und ist eine spezifische Eigenschaft der 2-Propanolumsetzung.

Zusätzlich wurde Propen an den Zeolithen H-Y und H-ZSM-5 umgesetzt. Anhand der Propenumsetzung lässt sich der Vorteil der TEOM demonstrieren. Hierbei zeigt sich vor allem die definierte Durchströmung des Katalysatorfestbetts als besonders wichtig für eine zuverlässige Aussage über das Verkokungsverhalten der Zeolithkatalysatoren, denn nur so kann eine Extrapolation auf reale, technische Betriebsbedingungen gelingen. Beim Vergleich von mittels TGA bestimmten Literaturdaten mit den unter Verwendung der TEOM experimentell bestimmten Messdaten konnte gezeigt werden, dass mit der TEOM geringere Verkokungsgeschwindigkeiten bzw. -grade erhalten werden. Auch bei der Regenerierung (im Stickstoffstrom bzw. im Vakuum bei den Literaturdaten) treten deutliche Unterschiede zu den früheren Literaturuntersuchungen zutage. So kann (im Gegensatz zu den in der Literatur berichteten Befunden) nach einer Verkokung bei 450 °C in der TEOM eine vollständige Desorption der Deposite erreicht werden. Daraus lässt sich schließen, dass kein sog. harter Koks gebildet wurde. Gerade diese vergleichenden (TGA vs. TEOM) Ergebnisse zeigen, wie notwendig und sinnvoll eine *In-situ*-Messmethode (TEOM) ist, um zuverlässige und effiziente Vorraussagen für reale Reaktions- und Strömungsbedingungen zum Verkokungsverhalten von Zeolithkatalysatoren treffen zu können.

Zeolithe sind als Katalysatoren für die industriell wichtige Cumolsynthese über die Alkylierung von Benzol mit Propen interessant. Diese Umsetzung diene als dritte Testreaktion für die Zeolithe H-Beta, H-MCM-22, H-EU-1 und H-NU-87. Dabei wurde auch der Einfluss der Dealuminierung der Zeolithe auf die Reaktion ermittelt. Auch in der Cumolsynthese wird die Desaktivierung der untersuchten Zeolithkatalysatoren von einer Massenzunahme begleitet, wobei Geschwindigkeit und Ausmaß der Zeolithmassenzunahme während der katalytischen Umsetzung nicht notwendigerweise proportional zur Geschwindigkeit der Desaktivierung sind. Die Massenzunahme während der Desaktivierung der Katalysatoren ist wiederum besonders ausgeprägt bei den Zeolithen, die 12-Ringporen bzw. Käfige besitzen.

Bei einer zunehmenden Dealuminierung des Zeoliths H-Beta setzt die Desaktivierung bei einer wesentlich früheren Katalysatorlaufzeit ein. Sie wird begleitet von einer geringeren Massenzunahme. Obwohl weniger ausgeprägt, wird beim Zeolith H-EU-1 ein entgegengesetzter Verlauf, d.h. eine höhere Massenzunahme mit höherem Dealuminierungsgrad, beobachtet.

Ein Vergleich der Ergebnisse mit früheren Untersuchungen zur Reaktion von Benzol mit Propen mittels *In-situ*-FT-IR-Spektroskopie deutet darauf hin, dass durch die TEOM offenbar nicht nur Koksdeposite erfasst werden. Zusätzlich kann die Adsorption von anderen Reaktionsprodukten, wie mehrfach alkylierten Benzolen, an der beobachteten Zeolithmassenzunahme während der katalytischen Umsetzung beteiligt sein. Die Kombination beider Methoden lieferte weitere ergänzende Informationen über die Desaktivierung von Zeolithkatalysatoren durch Verkokung.

Da das Hauptaugenmerk dieser Arbeit aber auf den Untersuchungen mit der TEOM lag, wurden nur ausgewählte Zeolithkatalysatoren auch IR-spektroskopisch untersucht. Für die IR-spektroskopischen Untersuchungen der Umsetzung von 2-Propanol wurden Reaktionsbedingungen gewählt, die denen der TEOM-Messungen entsprachen. Darüber hinaus wurden auch die anderen an dieser Reaktion beteiligten Reaktanden (Propen, Aceton, Diisopropylether) mit untersucht.

Die allgemein dem Koks zugeschriebene Bande bei einer Wellenzahl von 1584 cm^{-1} ist selbst bei dem Zeolith H-Y mit dem niedrigsten $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis und der größten Massenzunahme bei 100 °C noch nicht zu sehen und kann erst nach dem Erhöhen der Temperatur auf 150 °C , z.T. aber erst bei 200 °C detektiert werden. In unmittelbarer Nachbarschaft zu der Koksbande bildet sich in manchen Fällen auch die sog. "aromatische Schulter" bei 1540 cm^{-1} aus.

In Kombination mit den Ergebnissen aus den TEOM/GC- und den IR-Untersuchungen kann daher angenommen werden, dass bei 100 °C noch nicht von einer Koksbildung gesprochen werden kann. Vielmehr handelt es sich bei den Depositen in erster Linie um die Reaktanden (2-Propanol, Propen, Aceton, Diisopropylether) und weitere desorbierbare Folgeprodukte. Auch der in der TEOM zu beobachtende Massenanstieg bei 150 °C stammt nicht von Koksdepositen, sondern wird hauptsächlich durch Adsorption der Reaktanden und Kokspräkursoren verursacht. Als Kokspräkursoren sind hier