

**EINE  $^2\text{H}$ -NMR-UNTERSUCHUNG ZUR  
INTRAKRISTALLINEN DIFFUSION VON  
BENZOL, TOLUOL UND XYLOL IN DEN  
ZEOLITHEN NAX UND NAY**

Diplomarbeit

von

Harald Schwarz

Oktober 1988

Lehrstuhl für Physikalische Chemie II  
Fachbereich Chemie, Universität Dortmund

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit

von Februar 1988 bis Oktober 1988

am Lehrstuhl für

Physikalische Chemie II der Universität Dortmund

unter der Leitung von

Herrn Prof. Dr. B. Boddenberg

angefertigt.

Hiermit möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. B. Boddenberg herzlich für eine interessante Themenstellung sowie für seine ständige Diskussionsbereitschaft bedanken.

Mein Dank gilt weiterhin den Herren Dr. R. Große und R. Burmeister für die experimentelle Einführung in die Impuls-Kernresonanzspektroskopie. Herrn Dr. W. Horstmann sowie allen Mitarbeitern danke ich für die freundliche Unterstützung in Rat und Tat.

## **0. Einleitung**

1. Einleitung	7
2. Zeolithe	9
3. Kernmagnetische Resonanz	15
3.1. Atomkerne im magnetischen Feld	15
3.2. Relaxation und Quadrupolwechselwirkung	21
3.3. $^2\text{H}$ -NMR-Pulverspektren	26
3.4. Anwendung der $^2\text{H}$ -Spektroskopie	30
3.5. Impulstechnik der NMR-Spektroskopie	32
4. Experimentelles	38
4.1. Charakterisierung der verwendeten Substanzen	38
4.2. Probenpräparation	45
4.3. Aufbau des NMR-Gerätes	50
4.4. Durchführung der $^2\text{H}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchung	52
5. Ergebnisse und Diskussion	55
5.1. Benzol- $\text{d}_6$ in den Zeolithen NaX und NaY	55
5.2. Toluol- $\text{d}_3$ und Toluol- $\text{d}_5$ in den Zeolithen NaX und NaY	68
5.3. o-Xylol- $\text{d}_{10}$ in den Zeolithen NaX und NaY	77
5.4. p-Xylol- $\text{d}_6$ in den Zeolithen NaX und NaY	85
6. Zusammenfassung	96
7. Literaturverzeichnis	97
8. Anhang	102

## 1. Einleitung

Zeolithe sind synthetische oder natürlich vorkommende Alumosilikate mit charakteristischen Eigenschaften.

Eine dieser Eigenschaften ist die sehr große spezifische Oberfläche von Zeolithen, die bis zu  $1.000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  betragen kann. Diese Eigenschaft wird in der Industrie sowie in der Laborpraxis dazu ausgenutzt, die Zeolithe als Adsorbentien einzusetzen.

Im Zeolithgerüst sind Protonen beziehungsweise Metall-Kationen enthalten, die leicht ausgetauscht werden können. Damit eignen sich Zeolithe auch als Ionenaustauscher, die ihre praktische Anwendung unter anderem als umweltneutrale Weichmacher in der Waschmittel-Industrie finden.

Eine weitere wichtige Eigenschaft der Zeolithe besteht in ihrer katalytischen Aktivität. Als Beispiel sei hier der Brönstedt-saure Zeolith H-ZSM-5 genannt, der für die Methanol-Konvertierung zu Olefinen im Mobil-Prozeß eingesetzt wird.

Die Größe der Poren eines Zeolithen führt zu einer anderen Charakteristik, die vor allem bei der Trennung von Stoffgemischen von Bedeutung ist: die Selektivität. Es werden hierbei nur solche Einzelkomponenten von einem Mehrstoff-Gemisch abgetrennt, die aufgrund ihres kinetischen Durchmessers der Porenöffnungen passieren können.

Im Hinblick auf die Wichtigkeit der Zeolithe für die oben erwähnten katalytischen Trenn- und Ionenaustauschprozesse ist die Bestimmung der intrakristallinen Diffusionskoeffizienten von verschiedenen Molekülen in den Hohlräumen der Zeolithe vom praktischen Interesse. Zum Studium dieser Diffusionsvorgänge finden spektroskopische Methoden, wie zum Beispiel kernmagnetische Resonanzuntersuchungen, wie auch nichtspektroskopische Meßmethoden Verwendung, wie etwa Adsorption, Thermodesorption oder Chromatographie, Anwendung. Die intrakristallinen Diffusionskoeffizienten, die dabei mittels der  $^1\text{H}$ -NMR-Pulsfeldgradientenmethode bestimmt werden können, sind im allgemeinen bemerkenswert größer als diejenigen, die aus nichtspektroskopischen Methoden ermittelt werden. Bis jetzt sind keine zufriedenstellende Erklärungen für diese beobachteten Diskrepanzen auffindbar.

Die Dynamik adsorbierter Moleküle kann besonders gut mit der Deuterium-Kernresonanz untersucht werden. Aufgrund des Quadrupolmomentes und aufgrund des geringen gyromagnetischen Verhältnisses des Deuteriumkerns ist praktisch nur die Quadrupol-Wechselwirkung relaxationswirksam. Damit können rotatorische Reorientierungen von

adsorbierten Molekülen unabhängig von adsorbierten Molekülen unabhängig von intermolekularen Wechselwirkungen studiert werden. Außerdem ist bei der  $^2\text{H}$ -NMR-Spektroskopie die Wechselwirkung der Deuteriumkerne mit paramagnetischen Zentren im Adsorbens, wie zum Beispiel Eisen(III)-Ionen, im Vergleich zu Protonen vernachlässigbar gering.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit einer  $^2\text{H}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchung der Diffusion von Benzol sowie einiger methylsubstituierter aromatischer Verbindungen im Zeolithen des Faujasit-Typs. Hierzu wurden je ein Natrium-X- und Natrium-Y-Zeolith bekannter stöchiometrischer Zusammensetzung gewählt. Es sollte insbesondere die im Arbeitskreis entwickelte Methode zur Bestimmung intrakristalliner Diffusionskoeffizienten an einer Reihe weiterer Beispiele überprüft werden.