

Mastergradsoppgave i Materialer, energi og nanoteknologi

*Hydrotermisk stabilitet av mikroporøse
materialer med CHA topologi*

Fredrik Bø Nilsen



Omfang: 60 studiepoeng
Fysisk institutt
Det matematisk-naturvitenskapelige fakultet

UNIVERSITETET I OSLO

Juni 2015

© Fredrik Bø Nilsen

2015

Hydrotermisk stabilitet av mikroporøse materialer med CHA topologi

Fredrik Bø Nilsen

<http://www.duo.uio.no/>

Trykk: Reprosentralen, Universitetet i Oslo

Sammendrag

Dette arbeidet har undersøkt to materialer, zeolitten SSZ-13 og det zeotype materialet SAPO-34, begge med CHA-topologi. Materialene ble syntetisert ut i fra tidligere utarbeidete prosedyrer før de ble hydrotermisk behandlet. Betingelsene under behandlingen var temperaturer på 600°C og 700°C med en konstant vanntilførsel på 6 ml/time over 4 timer. Før og etter behandling ble prøvene karakterisert med XRD, N₂ adsorpsjon og BET beregninger, SEM, EDS, FT-IR med CO og pyridin som probemolekyler og MAS NMR av ¹H, ²⁷Al, ²⁹Si og ³¹P kjerner. Effekten behandlingen har på de katalytiske egenskapene ble sett nærmere på ved å teste katalysatorene i MTO prosessen.

Resultatene for karakteriseringen av SSZ-13 viser at den hydrotermiske behandlingen påvirker strukturen stort, men at krystalliniteten opprettholdes ved de betingelsene brukt under behandlingen. FT-IR viser at de sure setene i strukturen mister mye syrestyrke og at konsentrasjonen av sure seter, og dermed tettheten av disse, synker drastisk. De sure Brønsted setene i SSZ-13 får etter hydrotermisk behandling en sur karakter tilnærmet lik Al-OH grupper i strukturen, noe som tilsier at surheten til strukturen stammer fra ekstranettverk Al etter behandling. MAS NMR viser at den innledende strukturen til SSZ-13 inneholder mye defekter og spesielt Al i koordinasjoner og posisjoner som er uvanlig for CHA. Derfor stilles det spørsmålsteget til om prøven er representativ for alle SSZ-13 prøver.

SAPO-34 opprettholder sin krystallinske struktur etter hydrotermisk behandling. FT-IR og MAS NMR viser at materialet får en lavere konsentrasjon av sure Brønsted seter etter den hydrotermiske behandlingen, men konsentrasjonsendringen er ikke like stor som for SSZ-13. De sure Brønsted setene i SAPO-34 viser ingen tegn til en senket syrestyrke etter behandling.

De katalytiske egenskapene for materialene ser det ikke ut til å påvirkes stort av den hydrotermiske behandlingen. Levetiden og selektiviteten mot olefiner opprettholdes for begge materialene. Alt i alt anses både SAPO-34 og SSZ-13 som gode katalysatorer for MTO-prosessen både før og etter behandling, uavhengig av tap av sure seter og syrestyrke.

Når det gjelder den hydrotermiske stabiliteten til materialene fremstår SAPO-34 som mer hydrotermisk stabil enn SSZ-13, noe som motsier antagelser gjort i tidligere utført teoretisk arbeid.

Forord

Denne masteroppgaven er utført ved katalysegruppen ved Kjemisk institutt på Universitetet i Oslo i perioden august 2013 til juni 2015. Hovedveileder er Professor Stian Svelle og medveileder er Dr. Nataliia Kasian.

Jeg vil uttrykke en stor takk til begge mine veiledere. Hadde det ikke vært for Stians interessante forelesninger i petrokjemi hadde jeg ikke hatt et like lett valg når jeg skulle velge gruppe for masteroppgaven min. I tillegg har du stilt opp under hele oppgaven med god hjelp, selv om du har hatt mye annet på agendaen. Nataliia har bidratt med stor hjelp på laboratoriet. Uten din hjelp ville jeg nok fortsatt gått rundt på synteselaboratoriet uten mål og mening. Alt i alt, tusen takk for god hjelp!

Jeg vil også gi en stor takk til katalysegruppen for å gi meg muligheten til å skrive denne oppgaven. Gruppen har et veldig fint miljø der alle er villige til å avsette tid for å hjelpe og ingen spørsmål er for dumme. Spesielt vil jeg takke Sachin Chavan for god hjelp med FT-IR, Pablo del Campo for hjelp med katalytisk testing, Boris Bouchevreau for SEM bilder og Bjørnar Arstad for NMR analyser. I tillegg vil jeg takke John André Louison for korrekturlesing og gode tips under skriveprosessen.

Avslutningsvis vil jeg takke familie og venner for alltid å stille opp!

I oppgaven vil det forekomme noen engelske ord da det ikke eksisterer noe godt norsk begrep. Betydningen av disse burde være kjent da de er godt implementert i faglitteraturen.

Forkortelser

Akronym	Norsk	Engelsk
a.u.	Tilfeldige enheter	Arbitrary units
BET	Brunauer-Emmet-Teller	
CBU	Komplementær byggeenhet	Complimentary Building Unit
CHA	Chabasitt	Chabazite
DME	Dimetyleter	Dimethyl ether
EDS		Energy Dispersive Spectroscopy
FT-IR	Fourier transformert infrarød	Fourier Transformation Infra-Red
GC	Gass kromatografi	Gas Chromatography
HCP		Hydrocarbon Pool
HF	Høy frekvens	High Frequency
IUPAC		International Union of Pure and Applied Chemistry
IZA		International zeolite association
LF	Lav frekvens	Low Frequency
MAS		Magic angle spinning
MOR	Mordenitt	Mordendite
MTO	Metanol til Olefiner	
NMR	Kjerne magnetisk resonans	Nuclear Magnetic Resonance
SAPO	Silikaaluminafosforoksid	Silicoaluminophosphates
SBU	Sekundær byggeenhet	Secondary Building Unit
SEM	Sveipe Elektron Mikroskop	Scanning Electron Microscopy
TOS	Reaksjonstid	Time On Stream
PBU	Primær byggeenhet	Primary Building Unit
XRD	Røntgendiffraksjon	X-ray Diffraction

Innholdsfortegnelse

1	Innledning.....	2
1.1	Historie og bakgrunn	4
2	Teoretisk bakgrunn og eksperimentelle metoder	6
2.1	Teori om zeolitter	6
2.1.1	Zeolitter	6
2.1.2	Zeolitters oppbygning og struktur	8
2.1.3	Syntese	13
2.1.4	Zeolitter innenfor katalyse	14
2.1.5	Syrestyrke.....	16
2.2	Hydrotermisk stabilitet	17
2.3	Eksperimentelle metoder	23
2.3.1	Røntgen pulverdiffraksjon (XRD)	23
2.3.2	N ₂ -adsorpsjon og BET	25
2.3.3	SEM og EDS	26
2.3.4	FT-IR.....	29
2.3.5	NMR.....	31
2.3.6	Metanol til Olefin prosess (MTO).....	32
2.3.7	Gass kromatografi (GC).....	34
3	Eksperimentelt.....	36
3.1	Syntese.....	36
3.1.1	SSZ-13.....	36
3.1.2	SAPO-34	37
3.2	Hydrotermisk behandling	38
3.2.1	Oppsett for hydrotermisk behandling.....	38
3.2.2	Betingelser for hydrotermisk behandling.....	39
3.3	Termisk behandling	40
3.3.1	Betingelser ved termisk behandling	41
3.4	Katalytisk Testing.....	41
3.4.1	Oppsett for katalytisk testing.....	41
3.4.2	Betingelser for katalytisk testing.....	41
3.5	Karakteriseringsmetoder.....	42

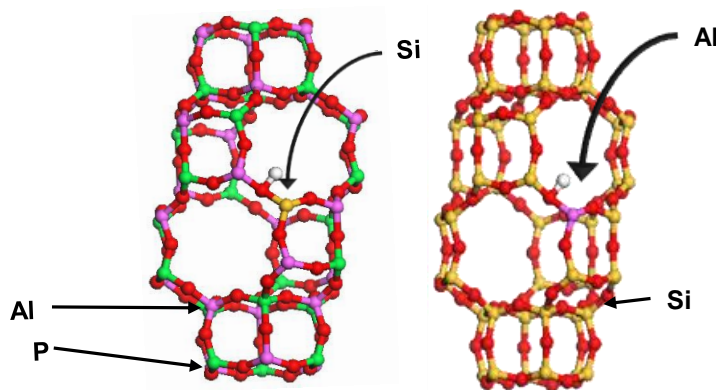
3.5.1	Pulver røntgen diffraksjon (XRD).....	42
3.5.2	N ₂ adsorpsjon og BET.....	43
3.5.3	SEM/EDS.....	43
3.5.4	FT-IR.....	43
3.5.5	NMR.....	44
3.5.6	GC.....	44
4	Resultater.....	46
4.1	SSZ-13.....	47
4.1.1	Karakterisering.....	47
4.1.2	Katalytisk testing.....	64
4.2	SAPO-34.....	69
4.2.1	Karakterisering.....	69
4.2.2	Katalytisk testing.....	86
4.3	Test av termisk stabilitet ved 700°C og 900°C.....	91
4.3.1	Karakterisering.....	91
4.4	Sammendrag/sammenligning av utvalgte resultater.....	95
4.4.1	N ₂ adsorpsjon og BET.....	96
4.4.2	SEM og EDS.....	97
4.4.3	FT-IR.....	98
4.4.4	Katalytisk testing.....	99
5	Diskusjon.....	102
5.1	SSZ-13.....	103
5.1.1	Karakterisering.....	103
5.1.2	Katalytisk Testing.....	106
5.2	SAPO-34.....	108
5.2.1	Karakterisering.....	108
5.2.2	Katalytisk testing.....	111
5.3	Sammenligning mellom SSZ-13 og SAPO-34.....	112
6	Konklusjon.....	116
7	Videre arbeid.....	118
	Litteraturliste.....	120
8	Vedlegg.....	128
8.1	Innledende forsøk.....	128

8.1.1	Syntese	128
8.1.2	Karakterisering	128
8.2	Komplementerende resultater	135
8.3	Oversikt over utført syntesearbeid	136
8.3.1	SSZ-13	136
8.3.2	SAPO-34	138
8.4	Utrekning av fødehastighet	139

1 Innledning

Dagens samfunn baserer seg stort på produkter fra petrokjemiske prosesser. Ettersom oljereservoarene i verden minker og blir vanskeligere å tømme, øker interessen for å finne alternative metoder til utvinning av olje. En mulighet er å bygge opp olje fra primære byggeenheter som olefiner, C₂-C₄ hydrokarboner. En måte å produsere disse byggeenheter på er igjennom metanol til olefin (MTO) prosessen. Her utnyttes metanol, produsert fra syngass fra karbonholdige råstoffer som kull [1], naturgass [2] og biomasse [3], som reaktant for å produsere olefiner. En av utfordringene bak denne metoden er at reaksjonen koster mye energi å gjennomføre [4]. For å utnytte alternative reaktanter i kjemiske prosesser trengs det formselektive katalysatorer, noe som vil senke energibarrieren og gjøre reaksjonen mer energetisk gunstig. Den vanlige prosessen er å produsere olefiner ved termisk cracking av nafta, men for å utnytte andre kilder har MTO prosessen vist seg å være et godt alternativ. Materialer med chabasitt (CHA) topologi er svært effektive katalysatorer for MTO prosessen, der egenskaper som god selektivitet, høy termisk stabilitet og et stort overflateareal spiller en sentral rolle.

SAPO-34, en Si-Al-P-O forbindelse med CHA topologi, er den foretrukne katalysatoren for MTO prosessen [5, 6]. Det zeotype materialet har en porestørrelse på 3,8x3,8 Å, noe som gjør den svært formselektiv mot lette olefiner, eten og propen. Den isostrukturelle zeolitten SSZ-13 viser også til god formselektivitet mot lette olefiner. Tidligere arbeid viser at zeolitten deaktiverer raskere enn det zeotype materialet ved høye temperaturer, men ved lave temperaturer vil zeolitten omgjøre mer metanol [7, 8]. Figur 1-1 viser de to materialene. Begge materialene har CHA-topologi, men syrestyrken er ulik på grunn av ulik atomær sammensetning, der zeolitten har den sterkeste syrestyrken [7].



Figur 1-1: Strukturen til en SAPO er vist til venstre, mens strukturen til en zeolitt er vist til høyre.

Effektiviteten til er zeolitter som katalysatorer er begrenset av mange parametere. Den største begrensningen er knyttet til diffusjon av reaktanter og produkter igjennom porene, men Di Renzo [9] har laget en liste over andre parametere som påvirker valget av katalysator:

- Formselektiv katalyse krever større krystaller.
- Effektiviteten til katalysatorer øker dersom partikkelstørrelsen er liten.
- Deaktivering på grunn av koksdannelse mer omfattende for større krystaller.
- Det er lettere å fjerne templatet, gjennomføre ionebytte og få en jevn fordeling av metaller i mindre krystaller.
- Diffusjon av vann og ekstranettverk specier som en funksjon av krystallstørrelse påvirker den hydrotermiske stabiliteten ved aktivering.
- Regenerering av katalysatorer er vanskeligere for større krystaller.
- Filtrering og gjenvinning av krystaller er vanskelig på grunn av teknologiske begrensninger.

I kjemiske prosesser er det ofte vann til stede under reaksjonen. Dette kan enten være som en reaktant eller som et biprodukt. For eksempel dannes det et vannmolekyl per omsatt MeOH molekyl i MTO prosessen. I katalytiske reaksjoner med zeolitter må katalysatoren etter hvert regenereres. Dette gjøres ved en prosess kalt kalsinering, der katalysatoren varmes opp til høy temperatur for å fjerne uønskede specier inne i katalysatoren. Vann er ofte en av disse speciene i tillegg til at det produseres vann ved degenerering av koks inne i porene, noe som gjør at strukturen blir satt under et høyt damptrykk. Vanddamp ved høyt trykk inne i porene kan ha en ødeleggende effekt på katalysatoren og det er derfor viktig å ha et innblikk i den hydrotermiske stabiliteten til materialer for å kunne utnytte og produsere effektive og stabile katalysatorer.

Ved å utsette zeolitter og zeotype materialer for hydrotermisk behandling hydrolyserer vannmolekylene T atomene i strukturen ved dealuminering og desilikering. Effekten av hydrolyseringen viser seg å være ulik for forskjellige topologier av zeolitter. Ved å forandre de kjemiske parameterne under hydrotermisk behandling av katalysatorene er det mulig å kontrollere og modifisere de katalytiske egenskapene til zeolitter og zeotype materialer.

Problemstillingen i dette arbeidet vil være å finne en grunnleggende forklaring på hva som skjer ved hydrotermisk behandling av zeolitten SSZ-13 og det zeotype materialet SAPO-34. Før og etter dampbehandling vil prøvene bli karakterisert med XRD, N₂-absorpsjon (BET), FT-IR (med både CO og pyridin som probemolekyler), SEM, EDS og NMR. Resultatene vil bli sammenlignet for å se på strukturelle forandringer. Katalysatorene vil bli testet i MTO prosessen for å se de praktiske forandringene av de katalytiske egenskapene etter

hydrotermisk behandling. Dealuminering og desilikering av materialer ved hydrotermisk behandling er et område med mye forståelse, men lite dokumentering. Oppgaven vil gi en fundamental fremstilling av eksperimentelt arbeid utført sett opp mot tidligere teoretisk arbeid [10-12]. Sammenligningen vil gi et bilde av effekten hydrotermisk behandling har på to isostrukturelle materialer med forskjellig atomær sammensetning.

1.1 Historie og bakgrunn

Den første naturlige zeolitten, en stilbitt, ble oppdaget i 1756 av den svenske mineralogen Axel Frederick Cronstedt. Han navnga strukturen etter å ha blitt oppmerksom på strukturens evne til å avgi vann under oppvarming [13]. Navnet zeolitt stammer fra de greske ordene «zeo» som betyr «å koke» og «lithos» som betyr «stein». På grunn av mangel på materialer var det lite forskning på zeolitter de neste 200 årene. Først trodde mineraloger at zeolitter bare fantes i hulrommene til basalt, noe som var for spredt for at det skulle være fordelaktig å høste inn industrielt. I 1875 rapporterte Loew funn av chabasitt i andre sedimenter, i 1891 rapporterte Renard funn i marine sedimenter og i 1914 ble det gjort større funn av finpartikulære zeolitter i Colorado, USA [14]. Det var først sent på 1940 tallet forskningen slo igjennom da Richard M. Barrer klarte å fremstille den første syntetiske zeolitten, en syntetisk analog til mineralet mordenitt. Dette førte til videre forskning og på 1950 tallet klarte Milton og Linde ved Union Carbide å fremstille zeolitter ved mindre ekstreme forhold [15]. I 1954 klarte Barrer og hans kollega Breck å syntetisere en mengde kommersielle zeolitter, deriblant typene ved navn A, X og Y. Union Carbide så den industrielle verdien av disse og brukte zeolittene for separering og rensning av molekyler. De tidligste bruksområdene var tørking av kjølegass og naturgass. Innen petrokjemi var Mobil Oil først ute med å utnytte zeolitter som katalysatorer. I 1962 introduserte de zeolitt X som en crackingkatalysator. I 1969 modifiserte de zeolitt Y til å bli en ultrastabil katalysator ved dampbehandling, og bare 8 år etter var 22000(+) tonn zeolitt Y i bruk innen katalytisk cracking verden over [16].

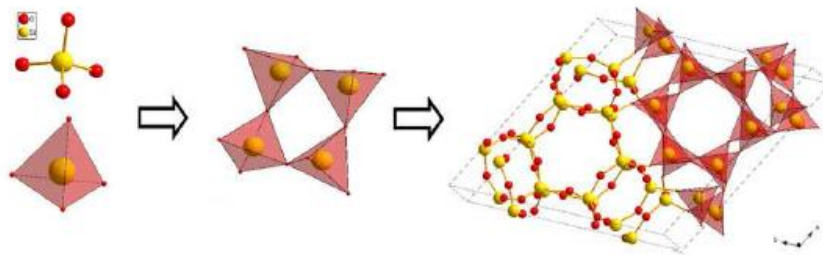
I dagens samfunn har vi funnet mange bruksområder for zeolitter. Blant annet brukes de som tørkemiddel, vaskemiddel og såpe, innen medisin [17], i maling, i jordbruk [18], luftrensing og det kan til og med brukes til å fjerne radioaktive ioner i kontaminert vann. [19] Alle bruksområdene gir et godt bilde av hvor allsidig zeolitter er og det er derfor stor sannsynlighet for at flere uoppdagete bruksområder vil dukke opp i fremtiden.

2 Teoretisk bakgrunn og eksperimentelle metoder

2.1 Teori om zeolitter

2.1.1 Zeolitter

Zeolitter er aluminasilikater med en unik porøs struktur. Rammeverket består av $[\text{SiO}_4]^{4-}$ og $[\text{AlO}_4]^{5-}$ tetraedre bundet sammen av oksygen atomene i hjørnene av tetraedrene, der Al introduseres ved defektsubstitusjon for Si. Figur 2-1 viser hvordan oppbygningen av en zeolitt begynner med enkle TO_4 tetraedre (der T er Si eller Al), for å så binde seg sammen til et større, mer kompleks rammeverk. Det åpne, porøse rammeverket gjør at molekyler kan entre strukturen, en egenskap kalt molekylær siling [20]. Måten tetraedrene er satt sammen på åpner for mange forskjellige topologier. Zeolitter kan både forekomme naturlig eller bli syntetisk fremstilt i laboratoriet.



Figur 2-1: Zeolitter er bygget opp av TO_4 tetraedre. Disse bindes sammen av oksygenene i hjørnene. Hvis dette gjøres med tilstedeværelse av strukturdirigerende molekyler kan det dannes fine, krystallinske, porøse systemer. Bildet er tatt fra [21].

Porene og hulrommene i zeolitter gjør at de er svært selektive mot reaktanter som kan entre strukturen, produkter som slipper ut av strukturen og hvilke transisjonstilstander som dannes inne i strukturen. Lettere sagt er reaksjonen i en zeolitt avhengig av porestørrelse og dimensjonene av hulrommene i strukturen. Porene for porøse materialer deles inn i 3 grupper etter størrelse [22]:

- Mikroporer med vidde ≤ 2 nm
- Mesoporer med vidde 2-50 nm
- Makroporer med vidde ≥ 50 nm

Der zeolitter danner mikroporer, porer med molekylære dimensjoner.

De katalytiske egenskapene til zeolitter stammer hovedsakelig fra sure Brønsted seter i strukturen. Når Si^{4+} defektsubstitueres med Al^{3+} vil dette føre til en ladningsubalanse i strukturen som kompenseres av et kation. Dette kationet kan være mange forskjellige ioner, for eksempel Na^+ , K^+ , Li^+ eller Ca^{2+} , eller et organisk kation, men hvis det er et proton plassert på et oksygen i bro mellom et Si og et Al atom vil dette danne et surt Brønsted sete. En generell molekylær formel for en zeolitt er gitt i ligning 2-1 [23].



Der M er det kompenserende kationet. Muligheten til å forandre dette kationet er en god egenskap hos zeolitter, der forandringen kan gi zeolitten nye egenskaper.

Ved å øke antall Al i forhold til Si vil dette gi en økende mulighet for ionebytte da flere seter vil bli tilgjengelige. Si/Al forholdet har også noe å si for de hydrofobe egenskapene til materialet. Rene SiO_2 strukturer er hydrofobe, men ved å øke antall Al vil dette føre til at materialet blir mer og mer hydrofilt [24]. Elektrostatiske effekter tilsier at heteroatomene vil substitueres inn i strukturen så langt unna hverandre som mulig inne i porene og hulrommene som følge av Dempseys lov. Heteroatomene vil bindes som isolerte defektsubstituenters så lenge Si/Al ratioen ikke overgår en viss topologiavhengig høyde. For CHA er denne Si/Al=6,87 [25].

Silikaaluminafosforoksid, også kjent som SAPO, er undergrupper av zeolitter. Disse kalles zeotype materialer og er strukturer med lik topologi som zeolitter, men ulik atomær sammensetning. I SAPO er grunnstrukturen, i likhet med zeolitter, TO_4 tetraedre, men tetraedrene er $[\text{AlO}_4]^{5-}$ og $[\text{PO}_4]^{3-}$ grupper. I SAPO substitueres P^{5+} atom ut med et Si^{4+} atom for å skape ubalanse i ladningen. Ladningen må balanseres av et kation på samme måten som for zeolitter, men forskjellen i det kjemiske miljøet rundt det sure Brønsted setet vil gi noe forskjellige kjemiske egenskaper.

Det finnes mange varianter av undergrupper for zeolitter. T atomet i TO_4 kan eksempelvis være: Ga^{3+} eller Fe^{3+} , noe som vil gi relativt like kjemiske egenskaper som aluminasilikater, men det kan også være Ti^{4+} , Sn^{4+} eller V^{5+} , som vil gi et nytt sett egenskaper [26]. Det har også vist seg mulig å syntetisere zeotype fosfater med Mn^{2+} [27].

Forskjellen i det kjemiske miljøet rundt det sure Brønsted setet i zeolitter og zeotype materialer kommer av den atomære sammensetningen. I ren SiO_2 er den formelle ladningen nøytral da Si har en formell ladning på +4, som nøytraliseres av oksygen atomer. Når Si^{4+} substitueres med Al^{3+} vil ladningen forbli nøytral i strukturen ved innsetting av et kompensierende kation da ladningen kun forflyttes til en Si-OH gruppe eller en OH gruppe i bro mellom Si og Al. For AlPO_4 har Al en formell ladning på -1 og P en formell ladning på +1 som totalt sett gir en nøytral struktur. Når Si^{4+} byttes ut med et P^{5+} vil Si få en formell ladning på 0. Når ladningen blir kompensert av et kation ved Si-O-Al sammensetningen vil dette Al-atomet få en formell ladning 0, mens de andre Al atomene i ringstrukturen fortsatt vil holde på sin -1 ladning. Det er denne ladningsforandringen som gir et forandret kjemisk miljø rundt det sure Brønsted setet for zeolitter og zeotype materialer.

Zeolitters topologi og struktur skiller seg fra hverandre ved at topologien kun beskriver de tetraedrisk koordinerte atomene i nettverket med den høyeste mulige symmetrien. Kjemisk sammensetning, observert symmetri, enhetscelledimensjoner eller hva som måtte befinne seg inne i hulrommene spiller ingen rolle for topologien, men tas i betraktning for strukturen. IZA (International Zeolite Association) navngir de ulike zeolitt-topologiene med akronymer bestående av tre bokstaver [28]. Denne måten å navngi topologiene åpner for at isostrukturelle materialer med ulik atomær sammensetning kan klassifiseres under samme betegnelse. IUPAC har satt opp en liste over anbefalt fremgangsmåte for navnsetting av zeolitter [29].

2.1.2 Zeolitters oppbygning og struktur

Zeolitter er komplekse tredimensjonale strukturer. Alle topologiene er satt sammen forskjellig, men måten de bygges opp på har en rød tråd. For å forenkle forklaringen av oppbygningen brukes tre oppbygningsenheter; primære byggeenheter (PBU, engelsk: *Primary Building Units*), sekundære byggeenheter (SBU, engelsk: *Secondary building units*) og komponent byggeenheter (CBU, engelsk: *Component building units*).

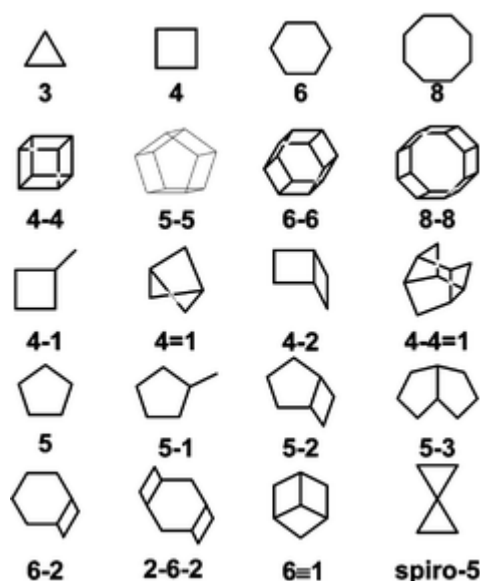
Primære byggeenheter (PBU)

De primære byggeenheterne er TO_4 tetraedrene. De er satt sammen ved hjørnedeling av oksygenatomene og kan på den måten bygge opp mange forskjellige strukturer.

Det er ikke mulig å sette sammen tetraedrene vilkårlig. Strukturen følger Löwensteins regel som sier at det ikke kan finnes seg Al-O-Al sammensetninger i rammeverket [30]. Dette setter en begrensning på antall Al og dermed kan det aldri bli en Si/Al ratio lavere enn 1, men det har det blitt observert unntak fra regelen [31].

Sekundære byggeenheter (SBU)

De primære byggeenheter bygger opp de sekundære. Det finnes mange forskjellige typer av disse. Figur 2-2 viser et utvalg.



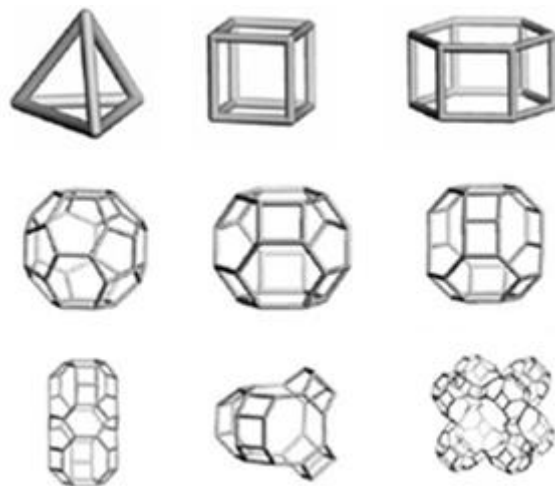
Figur 2-2: Eksempler på sekundære byggeenheter. For enkelhetens skyld vises figuren kun med T atomer. [32]

Hele rammeverket til zeolitter kan ses på som en kombinasjon av de forskjellige sekundære byggeenheter. Det er de sekundære byggeenheter som definerer porestørrelse og formen til porene samt dimensjonene av hulrommene og hvordan hulrommene henger sammen. De definerer også hvilke kation seter som er tilgjengelige. SBU'ene kan inneholde så mange som 16 T atomer og antallet SBU er 23, i 2007. Topologiene inneholder alltid et heltall av byggeenheter [33, 34].

Kompositte byggeenheter (CBU)

Disse byggeenheter er satt sammen av forskjellige sekundære byggeenheter. De er definert av n-ringen på sideveggene, der n er antall T atomer i en ring. Topologiene består ofte av de samme CBU'ene, men fordi de er satt sammen på ulike måter vil det være et stort mangfold av topologier. Et utvalg av CBU'er er vist i figur 2-3.

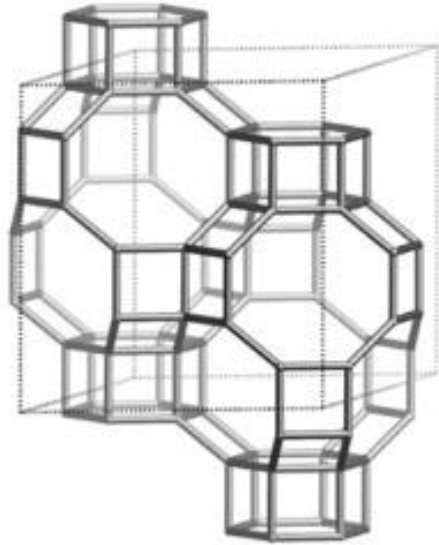
Størrelsen på porene er forskjellig med tanke på ringstørrelsen fra SBU der 8 regnes som små porer, 10 som middels og 12 som store. På grunn av uregelmessige porestrukturer er det vanskelig å gi et konkret mål på størrelsen til disse ring-typene. Gitte verdier kan være 4,1, 5,5 og 7,4 Å, men disse må brukes med omhu. Sammensetningen av byggeenheter gir ulike hulrom og porestørrelser. For å forenkle oppbygningen av CBU har disse sin egen koding for navnsetting. Sodalitt hulrom er en sammensetning av seks fire-ringer og åtte seks-ringer, dette blir navngitt som $[4^6 6^8]$ [35].



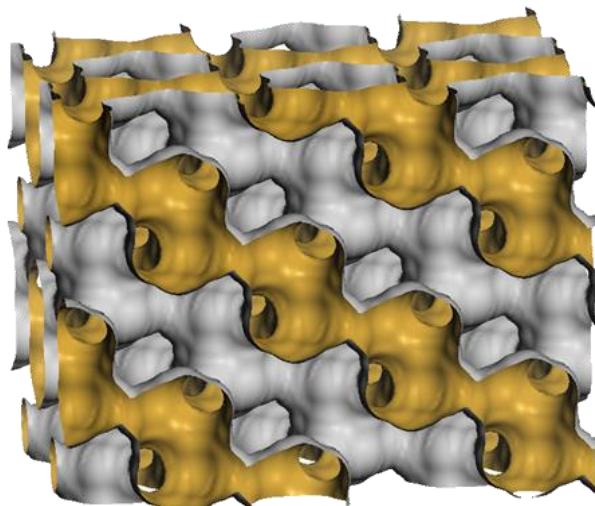
Figur 2-3: Forskjellige typer CBU. Dette er bare et lite utvalg, totalt finns det rundt 64 typer. For enkelhetens skyld vises figuren kun med T atomer. Figuren er en modifisert versjon fra [34].

Chabasitt

Chabasitt (CHA) topologien er bygd opp av en dobbel sammensetning av seks-ringer holdt sammen av enkle fire-ringer i en såkalt ABCABC oppbygning, som illustrert i figur 2-4. Dette resulterer i en struktur bestående av åtte-ring porer med en diameter på $3,8 \times 3,8$ Å og ellipseformede hulrom på $6,7 \times 10$ Å [36]. I disse ringene er det blitt identifisert elleve spesifikke bindingsplasser for kation og vann (se figur 2-6) [20]. Oppbygningen av CBU er gitt som $[4^{12} 6^2 8^6]$. Porene i CHA er ikke rette, men består av et tredimensjonalt mønster. Porene til CHA er vist i figur 2-5.



Figur 2-4: Strukturoppbygningen av CHA-topologi. Figuren er tatt fra [33].



Figur 2-5: En tredimensjonal fremvisning av porestrukturen i CHA-strukturen [37].

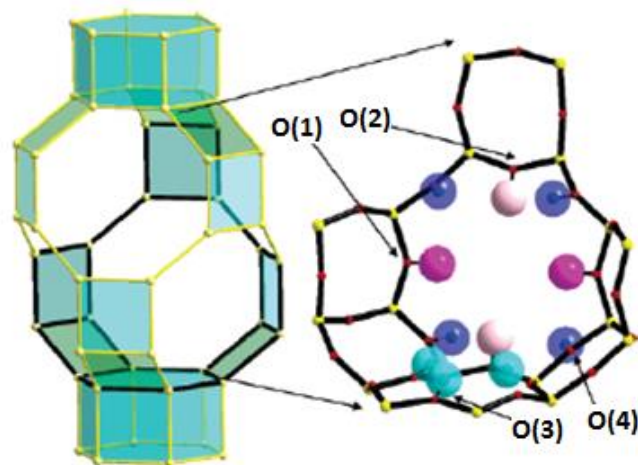
Tabell 2-1 gir et mer detaljert overblikk over alle krystallografiske data for CHA topologien. Tabellen viser hvordan enhetscellen er bygget opp, i tillegg størrelse og grader for enhetscellen, tilgjengelig volum og hva slags romgruppe CHA tilhører.

Tabell 2-1: *Krystallografisk data for CHA-topologi: [28, 33]*

Symmetri:	Romboedrisk (heksagonal)
Romgruppe	$R\bar{3}m$
Nettverkstetthet:	14,5 T/1000 Å
Volum	2391.59 Å ³
Tilgjengelig volum	17,3 %
Krystallografisk kjemisk data	$ Ca_6^{2+}(H_2O)_{40} [Al_{12}Si_{24}O_{72}] - CHA$
Enhetscelle	<i>Romboedrisk:</i> $a = b = c = 9,42 \text{ \AA}$ $\alpha = 94,47^\circ$ <i>Heksagonal:</i> $a = b = 13,7 \text{ \AA}, c = 14,8 \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
Sekundære byggeenheter	6-6, 6, 4-2 eller 4
Oppbygningen av sekundære byggeenheter:	Ringene er konfigurert i en ABCABC-sekvens bundet sammen med skrå 4-ringer

Tidligere arbeid viser at det finnes 4 forskjellige OH-grupper i CHA som danner to typer familier av sure Brønsted seter [38, 39]. Figur 2-6 viser hvor de forskjellige Brønsted setene befinner seg. O(1) er oksygenet i bro mellom de to seksringene som danner den doble seksring byggeenheten. O(2) og O(3) har alternerende posisjoner i seksringen der O(2) er en del av fire-, seks- og åtte-ringen. O(3) er en del av to fire-ringer og en seksring. O(4) er posisjonert i nærhet til en fire-ring og to åtte-ringer.

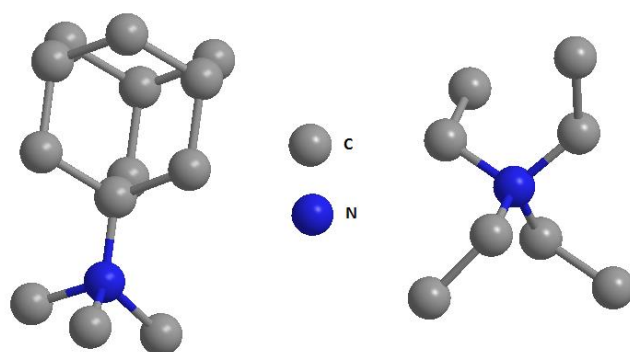
De forskjellige Brønsted setene kan ses på som å danne 2 forskjellige grupper av seter med hensyn på plassering. O(1), O(2) og O(4) er en del av åtte-ringen i poreinngangen til hulrommet. O(3) befinner seg i hulrommet, posisjonert i seks-ringen, og er dermed mindre tilgjengelig enn de tre andre Brønsted setene [40].



Figur 2-6: Til høyre vises et utdrag av hulrommet og en av poreåpningen til CHA. Posisjonene til setene er vist der like farger tilsier at setene er like. Til sammen er det elleve protonseter som danner fire forskjellige typer sure Brønsted seter. Alle protonene ligger ut i hulrommet. Bildet er tatt fra [40].

2.1.3 Syntese

For å syntetisere zeolitter brukes en hydrotermisk sol-gel metode. Her blir en blanding av forløperne satt i teflonbeholdere før disse blir plassert i en stålautoklav. Krystalliseringsprosessen skjer så under isoterme betingelser ved høyt trykk som oppstår når væsken i autoklaven utvider seg som følger av den økte temperaturen. For å få det karakteristiske poresystemet i zeolittene er syntesen avhengig av templater. Templater er molekyler som er til stede under krystalliseringen og fungerer som et strukturdirigerende stoff (engelsk; *structure directing agent*, SDA). Porene dannes rundt templatet og dermed opprettholder templatet den porøse krystallstrukturen under syntesen. Etter syntesen kalsineres zeolittene for å fjerne templatet. Figur 2-7 viser templatene brukt for å syntetisere SSZ-13 og SAPO-34.

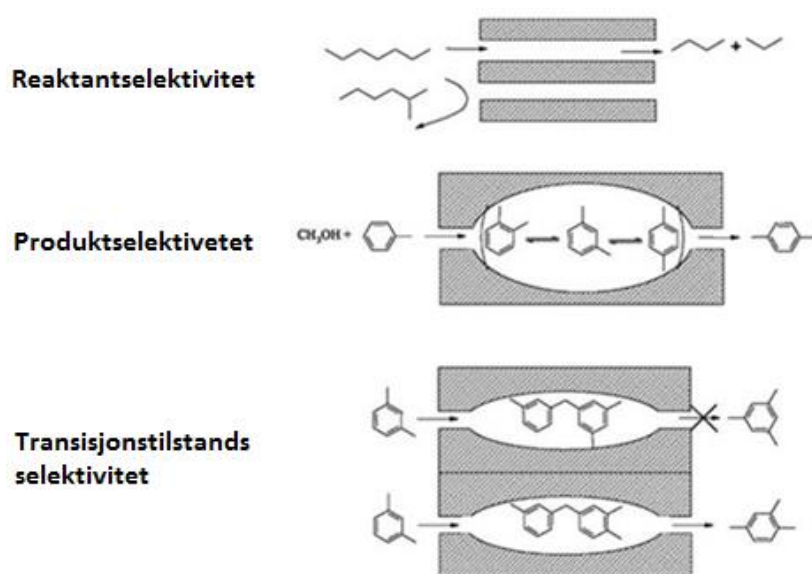


Figur 2-7: De strukturdirigerende ionene for henholdsvis SSZ-13 og SAPO-34. Til venstre, N,N,N-trimetyl-1-adamantammonium hydroksid (TMAdaOH) og til høyre, tetraetylammonium hydroksid (TEAOH). For enkelhetens skyld er hydrogenatomene og OH⁻ utelatt fra figurene.

2.1.4 Zeolitter innenfor katalyse

Egenskaper som et høyt overflateareal, høy termisk stabilitet, muligheten for ionebytte og god selektivitet gjør zeolitter veldig godt egnet som katalysatorer. I tillegg ses bruken av zeolitter på som mer miljøvennlig enn dagens prosesser innen petrokjemisk kjemi, noe som i dagens samfunn anses som svært positivt [41]. Bruken varierer veldig og hver prosess er annerledes, enten det gjelder kompleksitet, miljø, infrastruktur, skala, råolje type, eller reaksjonsbetingelser. De to viktigste punktene for zeolitter innen katalyse er selektiviteten og syrestyrken. Her vil kun selektiviteten bli tatt for seg, mens syrestyrken vil bli gått igjennom i avsnitt 2.1.5.

Selektiviteten til zeolitten er den største grunnen til gjennombruddet innen katalyse. De unike, veldefinerte porestørrelsene og hulrommene gir en god kontroll over reaksjonen. Figur 2-8 viser tre typer selektivitet zeolitter har.



Figur 2-8: Figuren viser de forskjellige formselektivitetstypene zeolitter har. Øverst beskrives reaktantselektiviteten der reaktantene kun entrer hulrommet hvis det er smått nok. I midten vises produktselektiviteten der kun produkter som er små nok kan forlate hulrommet. Nederst vises transisjonstilstand selektivitet der størrelsen til hulrommet begrenser hvilke intermediater som kan dannes. Figuren er en modifisert versjon fra [42].

Reaktantselektivitet oppstår når porene ikke lar molekyler passere igjennom grunnet størrelsesbegrensninger satt av poren. Dette har stor betydning dersom det er en stor ansamling av flere typer reaktanter i en reaksjons batch. Produktselektivitet oppstår når produktet som lages inne i hulrommene er for store for å migrere ut av rommet. Transisjonstilstandsselektivitet kommer av steriske hindringer inne i hulrommene. Det er kun

transisjonstilstander eller intermediater som får plass inne i hulrommene som dannes, noe som gir en begrensning på hvilke produkter som produseres.

Diffusjon og koksdannelse med påfølgende deaktivering av katalysatoren er et stort problem for katalytiske reaksjoner med porøse materialer. Ved omsetning av hydrokarboner danner det seg aromater og andre større molekyler inne i porene som blokkerer og/eller nøytraliserer sure seter. De store molekylene blir fastlåst inne i porene på grunn av størrelsen og blir i porene hvis de er stabile nok. Materialer med mindre porer er mer utsatt for koksdannelse da det ikke skal mye til for å blokkere porene. En høyere syrestyrke vil øke produksjonsraten av koks. Kalsinering er en ofte brukt metode for å fjerne koks inne i strukturen. Da det ofte dannes vanndamp ved kalsineringen må strukturen være hydrotermisk stabil for å minke ødeleggelsene fra vanndampen og dermed øke levetiden.

Bruken av zeolitter er stor i dagens samfunn. I 2012 ble det produsert ca. 2,8 millioner tonn fra naturlige kilder. De naturlige zeolittene brukes blant annet innen dyremat, sement, luktrensning, vannrensning, insekt- og soppdrepende middel, annen jordbruk og katalyse [43]. Innen petrokjemiske prosessen brukes det syntetiserte zeolitter. Zeolitter brukes for eksempel som katalysatorer i FCC (Fluid Catalytic Cracking) prosessen ved cracking av råolje til mindre oligomerer, der de to mest brukte zeolittene er zeolitt Y og ZSM-5. Zeolitt Y går alltid igjennom systematisk dampbehandling før bruk for å fjerne ekstranettverk Al. Dette forbedrer stabiliteten til katalysatoren, der den etter behandling kalles ultrastabil Zeolitt Y [42].

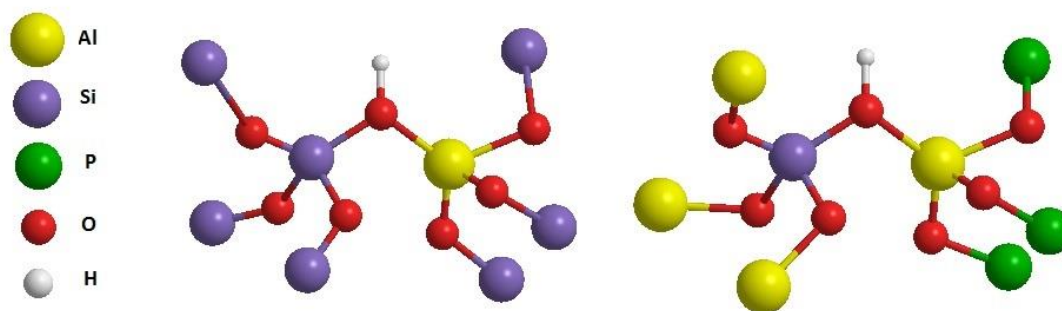
SAPO-34 og SSZ-13 kan begge brukes som katalysatorer i Metanol-til-Olefin prosessen (MTO). Dette kommer av de små porene og en mild syrestyrke. Arbeid gjort av Wu et al [8] viser at sammensetningen og syrestyrken har en stor betydning, der SAPO-34 er mer termisk stabil enn SSZ-13, men har en lavere syrestyrke. Arbeidet viser også til forskjellen porestørrelsen har på den katalytiske effektiviteten og hvordan innføring av mesoporer spiller inn på både katalytiske egenskaper og koksdannelse. Per i dag er SAPO-34 mest brukt som katalysatorer innen MTO da den gir opp til 80 % utbytte av propen og eten [7, 37, 44].

Zeolitter kan inngå i katalytiske reaksjoner uten selv å være katalysatoren. Fu et al [45] har sett på Pt impregnert SAPO-34 brukt som substrat i den katalytiske prosessen ved gassrensning i biler (de-NO_x). Implementering av Pt på SAPO-34 seter gir en effektiv de-NO_x reaksjon med en lavere konsentrasjon av det dyre grunnstoffet Pt enn dagens katalytiske

reaksjoner i biler der Pt brukes. SAPO-34 brukes i dette tilfellet som en bærer for Pt og ikke som en ren katalysator.

2.1.5 Syrestyrke

Syrestyrken til zeolitter er et resultat av kompenserende H^+ ioner som bindes til hjørnegruppene mellom to TO_4 tetraedre med forskjellig valens. Det dannes da en Si-OH-Al bro som kalles et surt Brønsted sete fordi setet fungerer som en protondonor. Figur 2-9 viser et slikt sete for en zeolitt og en SAPO. Oppbygningen av strukturen fører til at det er forskjellig kjemisk miljø rundt Si-OH-Al setet for zeolitter og SAPO, da det er forskjellige atomer som omringer det sure setet.



Figur 2-9: Sure Brønsted seter sett ved OH grupper i bro mellom TO_4 , der T enten er Si eller Al. Figuren til venstre viser en zeolitt, mens figuren til høyre viser en SAPO.

De katalytiske egenskapene til zeolitter kan ha opphav i sure seter, basiske seter, syre-base reaksjoner og bifunksjonell katalyse, men innen industri er sure zeolitter de mest brukte.

I zeolitter finnes det flere typer sure seter. Lewis syrer er til stede som følge av defekter eller ekstranettverk Al, men de kan også bli introdusert ved ionebytte av polyvalente kationer eller ved hydrotermisk behandling. Når OH-gruppen terminerer rundt et Si-atom danner dette en silanolgruppe som er veldig svake proton donorer og dermed svake syrer. Disse silanolgruppene oppstår også ved dealuminering. Er konsentrasjonen av silanoler høy ved et område i strukturen, kalles dette et silanolrede. Denne defekten er det mulig å «reparere» ved å kondensere Si-OH gruppene til Si-O-Si grupper i rammeverket. Når det kommer til katalytiske egenskaper avhenger effektiviteten primært av sure Brønsted seter. Derfor vil det ikke bli sett nærmere på sure Lewis seter i dette arbeidet.

Syrestyrken i zeolitter og zeotype materialer er vanskelig å anslå. Den vil variere med tettheten av sure seter og styrken til OH bindingen. Plasseringen av de sure setene i poren

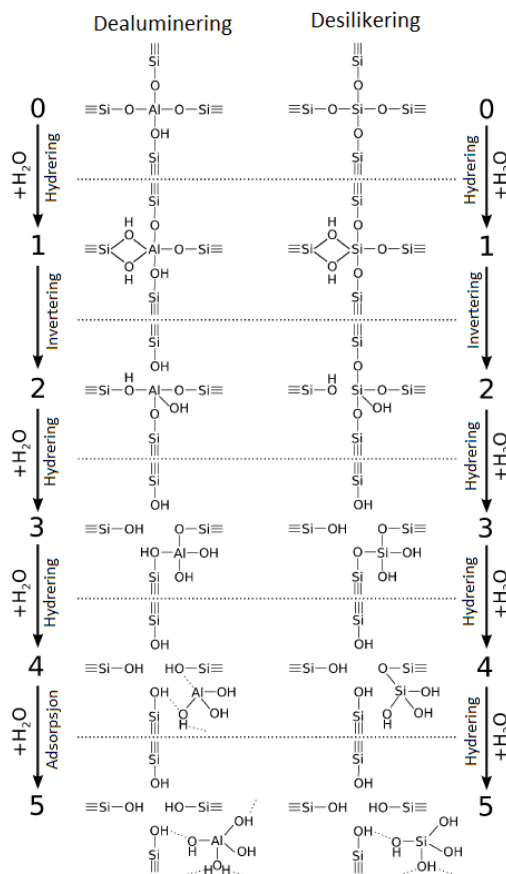
eller hulrommet har også noe å si for syrestyrken. Teoretiske arbeid viser at to sure naboseter er mindre sure enn setene med et heteroatom imellom seg, da disse representerer strukturer med høyere stabilitet. For zeolitter og zeotype materialer er det vist at zeolitter har en høyere syrestyrke enn zeotype materialer [25, 46]. Arbeid gjort av Haw et al [47] viser at syrestyrken til zeolittene testet i deres arbeid antas å være 80 % av syrestyrken til H₂SO₄.

Sammensetningen av zeolitter gis ofte med et Si/Al forhold ((Al + P)/Si for SAPO), der syrestyrken er invers proporsjonal til disse verdiene innenfor visse områder når tettheten av sure seter er høy. Boronat et al. [48] har sett på faktorer som spiller inn for syrestyrken. Hun har sett at tettheten av de sure setene i en zeolitt eller et zeotype materiale har mye å si for den totale syrestyrken til strukturen, i tillegg til lokal geometri rundt det sure setet. Eksempelvis har zeolitter med større T-O-T vinkler, som H-ZSM5 (137°-177°) eller mordenitt (143°-180°), høyere syrestyrke enn de med lav vinkel, som HY (138°-147°). For SSZ-13 er denne vinkelen ca. 153° og for SAPO-34 ca. 149° [49]. Andre parametere som spiller inn for syrestyrken er evnen reaktanter og produkter har til å diffundere igjennom strukturen nær det sure setet og stabiliseringen av ioniske transisjonstilstander og intermediater i zeolitten.

2.2 Hydrotermisk stabilitet

Vanndamp er ofte til stede ved katalytiske reaksjoner. For eksempel dannes vann som biprodukt i MTO prosessen der det dannes et vannmolekyl per metanol molekyl som blir omsatt. Et annet område der det dannes vanndamp er under regenerering av katalysatoren for å fjerne koks. Dette blir som regel gjort ved at katalysatoren varmes opp til høy temperatur, noe som vil føre til dannelse av vanndamp inne i strukturen. Disse to eksemplene setter katalysatoren under høyt damptrykk, noe som kan endre krystallens struktur og dens egenskaper. For zeolitter og zeotype materialer som brukes mye innen petrokjemi er det viktig å ha et innblikk i hvordan det høye damptrykket ved høy temperatur påvirker krystallstrukturen. Vanndampen fører til en hydrolytisk reaksjon inne i strukturen der T atomene angripes, noe som fører til en dealuminering eller en desilikering av krystallen. Hvilken prosess krystallen gjennomgår avhenger av hvilket T-atom som er det defektsubstituerte atomet og dermed det atomet som er svakest bundet til rammeverket. Da de katalytiske egenskapene i en zeolitt er relatert til konsentrasjon av sure Brønsted seter grunnet Al i rammeverket, vil en dealumineringsprosess direkte påvirke de katalytiske egenskapene.

Figur 2-10 viser en antatt reaksjonsmekanisme for dealuminering og desilikering. Prosessene skjer over flere steg der 4 H₂O molekyler må til for en fullstendig fjerning av T atomet fra strukturens rammeverk.

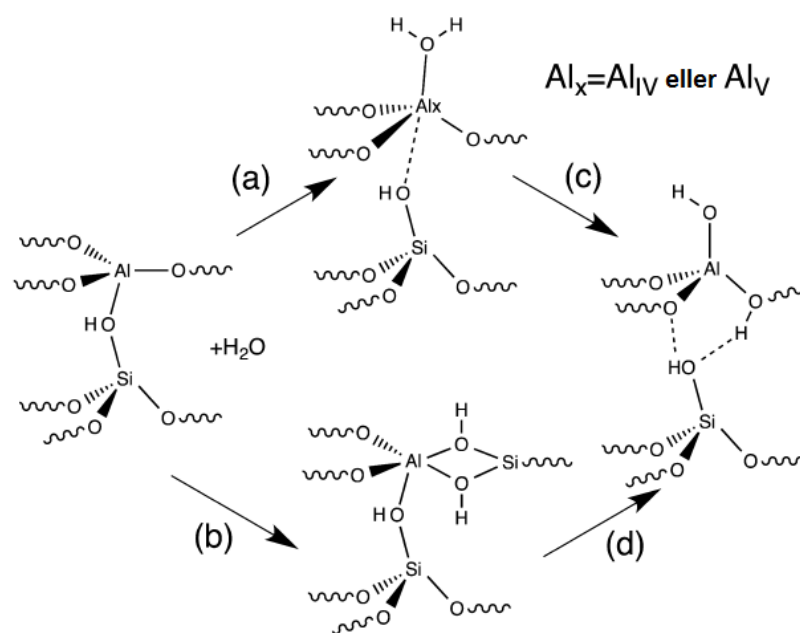


Figur 2-10: Antatt reaksjonsmekanisme for dealuminering og desilikering. De forskjellige mekanismene skjer ved 5 steg, der endeproduktet vil være forskjellige komplekser av T-atomet som angripes. Det siste steget for hydrolysen frigjør produktet fra strukturen. Produktet holdes inne i porene bundet ved hydrogenbindinger. Figuren er en modifisert versjon fra Malolas artikkel [12].

Malola et al [12] har gjennomført DFT kalkulasjoner på en CHA-struktur med 36 enhetscellatomer. Kalkulasjonene viser at dealumineringsprosessen har en lavere energibarriere enn desilikeringsprosessen. Da dealumineringsprosessen har en barriere på 160 kJ/mol har desilikering en barriere på 300 kJ/mol. Dette gjør at dealuminering er den energetisk favoriserte reaksjonen for zeolitter, men fortsatt vil strukturen gå igjennom begge reaksjonene. Ved dealuminering vil endeproduktet ved fullstendig hydrolysering være Al(OH)₃*H₂O, mens det ved desilikering vil være Si(OH)₄. Dealuminerings- og desilikeringsprosesser er forskjellige med hensyn på topologi, atomær distribusjon og evnene strukturen har til å stabilisere en defekt. Det har blant annet blitt vist at zeolitter med høyere

innhold av Si er mer stabile mot dealuminering i forholdt til zeolitter med lavere innhold av Si [50, 51].

Det å sette opp en spesifikk reaksjonsmekanisme for dealuminering i en zeolitt er vanskelig da det er mange parametere som spiller inn. Silaghi et al. [52] har satt opp en annen reaksjonsmekanisme for starten av dealumineringsprosessen da de mener dannelsen av det første visinale disilanol komplekset i Malolas reaksjonsmekanisme er usannsynlig på grunn av en høy aktiveringsenergi. Reaksjonsmekanismen Silaghi satt opp er vist i figur 2-11 og viser det de mener er et mer termodynamisk gunstig intermediat.



Figur 2-11: Reaksjonsmekanismen for et mer termodynamisk stabilt første intermediat satt opp av Silaghi. [52] a) Ikke dissociativ adsorpsjon av vann på det sure Brønsted setet. b) Malolas reaksjonsmekanisme med dannelsen av et visinalt disilanol. c) 1,2-dissosiering av vann på et oksygen posisjonert på en annen gruppe i rammeverket, samtidig som den aksiale bindingen brytes. d) Rekombinering av det visinale disilanolet.

Hvordan de to prosessene forandrer egenskapene til katalysatoren avhenger av materialet. Fjermestad et al [10, 11] har gjort DFT kalkulasjoner på zeolitten SSZ-13 og det zeotype materialet SAPO-34. Arbeidet viser at de to strukturene med forskjellige atomære sammensetningene vil påvirkes forskjellig av påført vanndamp, selv om topologien er den samme. For SSZ-13 antar Fjermestad at det er Al som angripes i strukturen, noe som er logisk med tanke på at energibarrieren er lavere, og at dealumineringen antas å danne mesoporer ved høyere temperaturer. Dette kan resultere i en positiv effekt for de katalytiske egenskapene ved at mer av strukturen gjøres tilgjengelig, for eksempel hulrom som tidligere var lukket, men det kan også føre til at krystallstrukturen bryter sammen. Konsekvensene av hydrotermisk

behandling av SSZ-13 vil være akkumulering av Al komplekser i porene og på overflaten av strukturen, i tillegg vil det dannes silanolreder inne i krystallen. SAPO-34 vil gjennomgå en annen prosess, med andre konsekvenser. I SAPO-34 er det Si som er det defektsubstituerte T-atomet noe som vil føre til en desilikering av strukturen. Fjermestad antar at strukturen ikke er utsatt for dannelse av mesoporer, men at det kan dannes opphopninger av Si inne som vil danne «Si-øyer» i strukturen. Når det gjelder de katalytiske egenskapene antas det at SSZ-13 vil forbedres, mens SAPO-34 vil vise til dårligere katalytiske egenskaper [53].

De to prosessene vil gå utover de sure setene inne i strukturen, noe som er kjernen i de katalytiske egenskapene. Ved å fjerne sure Brønsted seter forandres både syrestyrke og tetthet av sure seter. Bleken ser på effekten av syrestyrke og tetthet av sure seter for MTO prosessen i sin master skrevet hos InGAP ved Universitetet i Oslo, der hun konkluderer med at en økt syrestyrke fører til en raskere deaktivering på grunn av koksdannelse [21]. Fjermestad kommer frem til i sin artikkel at SAPO-34 vil være lettere påvirket av hydrotermisk behandling enn SSZ-13 på grunn av en lavere energibarriere for desilikering i SAPO materialet relativt til energibarrieren for dealuminering for chabasitten, men det presiseres at arbeidet er gjort på en begrenset del av den potensielle energioverflaten til de to prosessene.


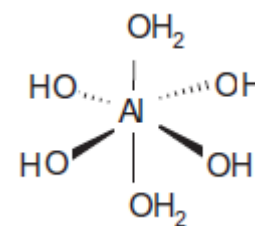
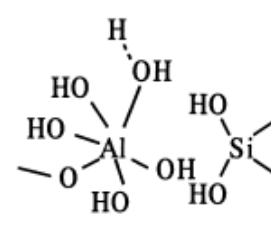
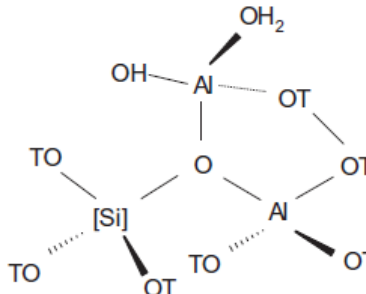
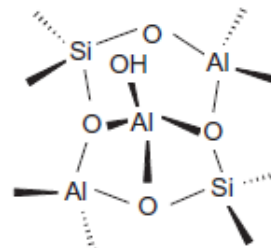
Dealuminering av zeolitter vil forandre miljøet rundt Al ionene og forandre ionenes koordinering. Det dannes ofte oktaedrisk koordinert Al ved høye temperaturer og damptrykk. Det har også blitt observert tetraedriske Al atomer i ionebytteposisjoner som kan være usynlig for NMR (usynlig i form av at de ikke er synlige i ^{27}Al MAS NMR på grunn av anisotrop linjespredning), i tillegg til nøytrale specier som monomerisk AlOOH , $\text{Al}(\text{OH})_3$, aluminium okso- og hydroksoklustere, og bulk Al-oxid aggregater [54-57]. Ekstranettverk Al trenger ikke nødvendigvis være en defekt fra en hydrotermisk eller termisk behandling, men kan være til stede i strukturen allerede etter syntese. Dampbehandling av prøven kan bidra til å fjerne disse, noe som er grunnen til at zeolitt Y, den mest brukte katalysatoren innen «fluid catalytic cracking» (FCC) av hydrokarboner med høyt kokepunkt, alltid dampbehandles før bruk for å danne en ultrastabil struktur. Dampbehandlingen åpner porer og forbedrer derfor transportegenskapen til zeolitten og dermed de katalytiske egenskapene [58]. Det at ekstranettverk Al befinner seg i porene trenger ikke nødvendigvis kun ha negative konsekvenser. For H-ZSM-5 vil en lav syretetthet og ekstranettverk Al i porene bidra til å gjøre zeolitten bedre for omsetning av metanol til olefiner [57].

Zeolitter og zeotype materialer med CHA-topologi er sett på som svært hydrotermisk stabile sammenlignet med andre zeolitter. Fickel et al [59] antar at dette kan ha en bakgrunn i at Al kompleksene, med en kinetisk størrelse på $\sim 5 \text{ \AA}$, fanges inne i hulrommene til katalysatoren, med en porestørrelse på $3,8 \text{ \AA}$, og kondenserer ekstranettverk specier tilbake til T-O-T broer i krystallstrukturen når temperaturen senkes. Kondenseringen av oktaedrisk koordinert Al tilbake til tetraedrisk koordinert Al i rammeverket er også vist for BETA zeolitt ved hydrotermisk behandling [60]. Det at den hydrotermiske stabiliteten for materialer med samme topologi ikke er den samme har opphav i at den atomære sammensetningen er ulik og at det dannes forskjellige komplekser inne i hulrommene ved koksing.

Wang et al. [61] og Lei et al. [62] har studert effekten av hydrotermisk behandling av Cu-SAPO-34 og Cu-SSZ-13 sett mot bruken innen gassomdanning i eksosystemer. Resultatene overlapper hverandre med at SAPO-34 er mye mer robust enn SSZ-13 ved høyere temperaturer. Resultatene til Weng viser at begge strukturene vil dekrystalliseres ved høyere temperaturer. Etter hydrotermisk behandling ved 800°C vil SAPO-34 fortsatt være en aktiv katalysator, mens krystallstrukturen til SSZ-13 har blitt så ødelagt at den ikke lenger gir en god katalytisk effektivitet. Med tanke på strukturforandringer viser Lei til en drastisk minking i overflateareal og porevolum. Begge strukturene vil lide tap av sure seter, både Brønsted og Lewis. Resultatene viser en migrering av Cu^{2+} atomer for begge strukturene. For SAPO-34 vil dette gjøre at strukturen blir mer effektiv da Cu^{2+} atomer fra overflaten vil migrere inn i strukturen. Ved omsetning av NO ved lave temperaturer viser Weng at effektiviteten til SAPO-34 øker etter dampbehandling.

Ong et al. [63] har sett nærmere på dealumineringsprosessen ved hydrotermisk behandling av H-ZSM-5. Det har blitt observert to typer tetraedrisk koordinert Al i strukturen, en med en T-O-T vinkel på 150° og en med 155° . Etter dampbehandling observeres det en minking i konsentrasjonen av disse, der setet med den laveste vinkelen minker raskest i konsentrasjon. Samtidig som disse konsentrasjonene minker, øker konsentrasjonen av ekstranettverk tetraedrisk koordinert Al og «usynlige» ekstranettverk aluminium(hydr)oksider. Ekstranettverk Al nøytraliserer den negative ladningen i zeolitten og senker dermed konsentrasjonen av sure Brønsted seter. Aluminium(hydr)oksider binder seg altså til Si-O-Al broer og nøytraliserer setet istedenfor H^+ . Ong har satt opp en tabell med noen mulige koordinasjoner for ekstranettverk Al vist i tabell 2-2.

Tabell 2-2: Oversikt over noen mulige koordinasjoner for ekstranettverk Al [63].

Beskrivelse	Antatt struktur for Al-speciene
Delvis hydrolysert Al-kompleks	
Oktaedrisk Al-kompleks	
Delvis hydrolysert oktaedrisk koordinert Al [64]	
Nøytralisert sete (et surt Brønsted sete bundet til et tetrakoordinert ekstranettverk Al).	
Nøytraliserte seter ved høy tetthet av sure seter	
Dealuminerte specier	Al^{3+} , AlO^+ , $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{AlO}(\text{OH})$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Almutairi et al. [57] har sett på hvordan H-ZSM-5 forandrer seg ved forskjellige temperaturer og forskjellige dampbetingelser. Gruppen behandler prøvene ved 400°C, 450°C, 500°C, 550°C og 600°C, med dampbetingelser på 20 % vann og 100 % vann i 6 timer. Resultatene samsvarer godt med resultatene til Ong med hensyn på dealumineringsprosessen. Ved høyere temperaturer og tøffere dampbetingelser øker graden av dealuminering, mens antall sure Brønsted seter og cellestørrelsen minker. Almutairi tester zeolittene i MTO prosessen der det kommer frem at prøven hydrotermisk behandlet ved 500°C og 100 % dampatmosfære gir høyest omsetning av metanol over tid. Dette konkluderes med at den minkende tettheten av sure Brønsted seter fører til en lavere grad av koksdannelse som dermed øker levetiden. Resultatene viser en kombinert eten og propen selektivitet på 60-65 % for den ubehandlede prøven, mens de behandlede prøvene viser en kombinert selektivitet på opp mot 90 %

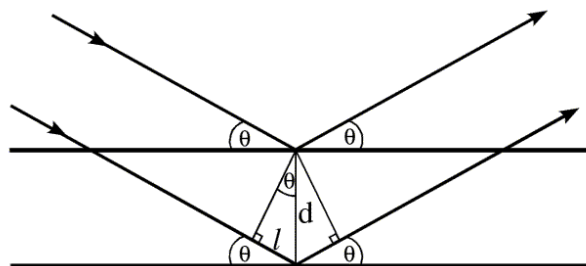
2.3 Eksperimentelle metoder

2.3.1 Røntgen pulverdiffraksjon (XRD)

Røntgen pulverdiffraksjon (engelsk: *X-ray powder diffraction, XRD*) er en metode brukt for å karakterisere krystallinske prøver. XRD gir informasjon om struktur, krystallinitet og orientering av prøven. Røntgen diffraksjon oppstår ved elastisk spredning av røntgenfotoner i et periodisk atomisk gitter [22]. Bølgelengden til strålingen brukt i XRD ligger på samme størrelsesorden som avstanden mellom spredningssentrene brukt for å lage diffraksjonsmønsteret, mellom 0,1Å og 2Å, noe som tilsvarer fotonenergier på mellom 5 og 100 keV [65]. Figur 2-12 viser hvordan strålen treffer atomplanet for å så bli reflektert tilbake. Den reflekterte strålen vil enten gi konstruktiv eller destruktiv interferens avhengig av avstanden strålen beveger seg. Konstruktiv interferens oppstår når to stråler er i fase. Braggs lov gir en matematisk fremstilling av dette:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2-1)$$

Der n er refleksjons orden gitt som et heltall, λ er strålens bølgelengde, d er avstanden mellom to gitterplan i krystallstrukturen og θ er vinkelen til de innkommende strålene [66]. Braggs lov gjør det mulig å regne ut gitterstørrelsen på enhetscellen.



Figur 2-12: Den innkommende strålingen blir reflektert av planet i krystallen. Når de to innkommende strålene er i fase oppstår det konstruktiv interferens. I figuren er det i tillegg til markeringene forklart i teksten, oppført en «l». Dette er den ekstra avstanden strålen må avdekke i forhold til den øverste strålen [67].

I diffraktogrammet plottes vinkelen 2θ opp mot intensiteten av strålingen. De viktigste elementene å merke seg i et diffraktogram er toppenes posisjon, bredde, den relative intensiteten og bakgrunnen. Toppenes posisjon bestemmes av geometrien til prøvens krystallstruktur og d -verdien kan brukes til å gi informasjon om strukturen. Posisjonen gir informasjon om enhetscelleparametere, Miller indekser, avstanden mellom spredningplanene (d), og den brukes for å indentifisere faser og romgrupper. Dataprogrammer brukes for å regne ut enhetsdimensjoner og prøvens krystallstruktur (dette er mulig å gjøre for hånd, men det er mye mer tidkrevende).

Ved å se på bredden til toppene er det mulig å regne ut gjennomsnittlig partikkelstørrelse og belastning på gitteret, formstrukturelle defekter og instrumentelle faktorer som for eksempel oppløsningen. Scherrer utledet en formel som gir partikkelstørrelsen avhengig av toppens bredde ved halve verdien av toppunktets intensitet og den innkommende vinkelen [68]:

$$\beta_s(2\theta) = \frac{K\lambda}{T \cos \theta} \quad (2-2)$$

Der β_s er gjennomsnittlig partikkelstørrelse av partikkelen normalt på refleksjonsplanet, K er en konstant avhengig av krystallformen (ofte nær 1), T er verdien av bredden ved halve intensiteten til toppen, λ er bølglengden og θ toppens vinkel gitt i diffraktogrammet. Vanligvis vil mindre partikler gi brede topper, mens større partikler gir smale [69]. Ulempen med metoden er at den ikke kan brukes for partikler over 100 nm. Toppens intensitet brukes til å se på prøvens foretrukne orientering, størrelsen på enhetscellen, hvilke seter som er okkupert, termiske parametere og instrumentelle faktorer [70]. Intensiteten av toppene kan også ses på som et mål på krystalliniteten til materialet. Bakgrunnen til diffraktogrammet er et resultat av uønsket stråling fra partiklene. Mye bakgrunnsstøy tyder på at det er amorfe stoffer iblant den krystallinske prøven.

Fordelen ved å bruke XRD som karakteriseringsmetode er at det er en kjapp og effektiv metode for og enkelt identifisere prøven ved hjelp av dataprogrammer med store, informative databaser (blant annet: «*International Centre for Diffraction Data*», ICDD). I tillegg til dette krever metoden lite prøvepreparering og det er mulig å kjøre in situ analyser. Ulemper ved XRD målinger er at prøvepartiklene må være store nok og at analysemetoden er blind på amorfe stoffer. Ved å se på diffraktogrammet er det vanskelig å si om det er en ren krystallinsk prøve eller ikke da det ikke alltid dukker opp en forhøyning i bakgrunnen.

2.3.2 N₂-adsorpsjon og BET

Adsorpsjon av N₂-gass på en porøs struktur kan ved hjelp av BET-isoterm brukes til å bestemme spesifikt overflateareal av en prøve. BET isotermen er en lineær matematisk fremstilling gitt ved:

$$\frac{P}{V_a(P_0-P)} = \frac{1}{\chi V_0} + \frac{(\chi-1) P}{\chi V_0 P_0} \quad (2-3)$$

Hvor P er overflatetrykket, P₀ er metningstrykket, χ er ratioen mellom adsorpsjons og desorpsjons for andre og høyere lag, V_a er mengden adsorbent gass og V₀ er mengden gass adsorbent i et monolag. Ved å plote P/[V_a(P₀-P)] mot P/P₀ vil det dannes en rett linje. Etter at volumet til monolaget er kalkulert blir det konvertert til antall molekyler ved formelen:

$$N_0 = \frac{PV_0}{RT} \quad (2-4)$$

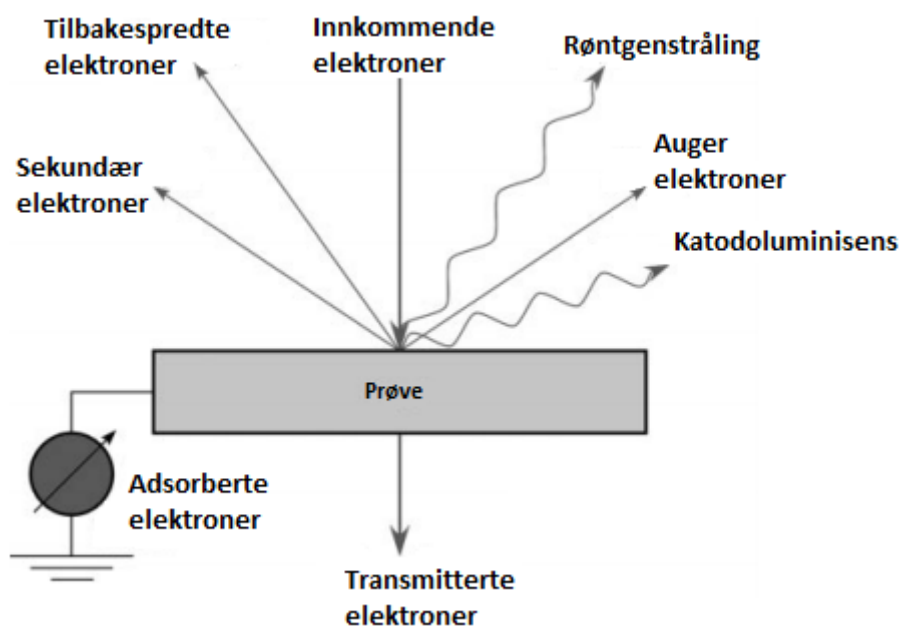
Der N₀ er antall molekyler som trengs for å fylle et monolag. Overflatearealet regnes da ut som et produkt av N₀ og arealet til det adsorbente molekylet. For N₂ er dette arealet 0,16 nm² [22].

BET-isotermen er basert på en rekke antagelser, der avvik gir en feilkilde [71]:

1. At overflaten er energetisk homogen (alle adsorpsjonssteder på overflaten har samme adsorpsjonsenergi)
2. At det ikke er noen laterale interaksjoner mellom de adsorbente molekylene
3. At adsorpsjonsenergiene i alle andre lag enn monolaget (E₂, E₃, ...) er lik kondenseringsenergien til adsorbenten (altså; E₂=E₃=...=E_i=E_L).

2.3.3 SEM og EDS

SEM, Sveipe Elektron Mikroskop (engelsk: *Scanning Electron Microscope*), produserer et bilde av overflaten til en prøve ved å bombardere prøven med elektroner for å så analysere elektronene som returnerer. Mikroskopet sveiper over prøven ved hjelp av avbøyningspoler. Prøven bør være elektrisk ledende for å hindre oppladning på overflaten. Er den ikke-ledende kan det løses ved å dampe på et elektrisk ledende materiale, for eksempel Au. Figur 2-13 viser de forskjellige måtene elektronene returnerer til detektorene på.

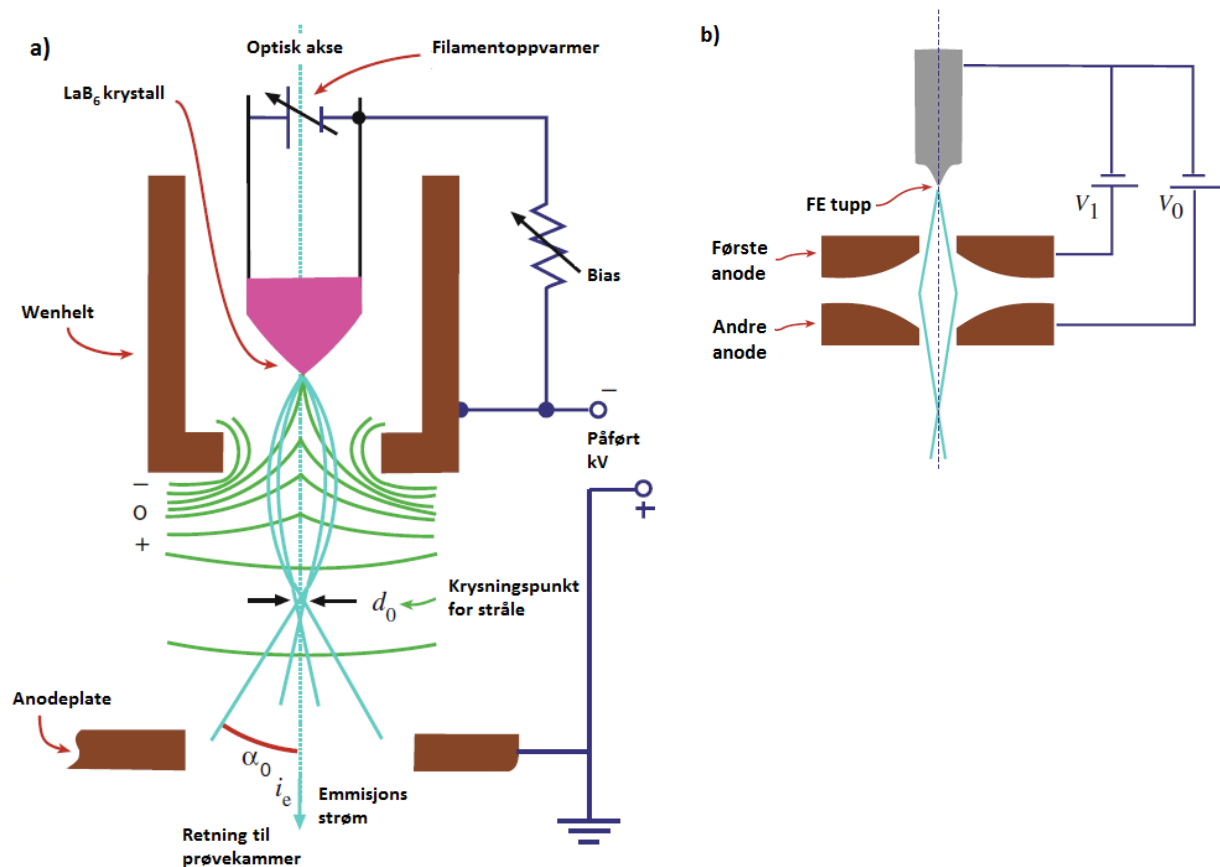


Figur 2-13: Den innkommende strålingen i SEM reflekteres tilbake på flere forskjellige måter. Tilbakespredte og sekundære elektroner brukes for å gi topologisk informasjon, røntgenstrålingen utnyttes i EDS analyser, Augerelektroner blir vanligvis ikke tatt med i analysen og katodoluminisens gir ladning på overflaten og er derfor ikke ønsket. Noen elektroner absorberes i av prøven, mens andre har nok energi til å trenge igjennom prøven. Figuren er en modifisert versjon tatt fra [72].

Tilbakespredte elektroner (engelsk: *Backscattered electrons*) er høyenergetiske elektroner ($E > 50\text{eV}$). Disse brukes for å gi et bilde av de forskjellige fasene på overflaten av prøven. Dette ses ved at tyngre faser vil fremstå som lyse (hvite) og lette faser som mørke. Oppløsningen er god for tilbakespredte elektroner, men den er ikke like god som oppløsningen gitt av sekundærelektronene. Sekundærelektroner er elektroner med lavere energi (E mellom 1eV og 50eV). De produseres enten på overflaten av prøven rundt probeområdet eller av tilbakespredte elektroner som diffunderer tilbake til overflaten. Bildet fra sekundærelektronene gir god topologisk informasjon. Augerelektronene gir informasjon om overflaten til prøven, men det krever ekstremt vakuum og avgassing av prøven, noe som ikke er mulig for alle typer SEM [66]. Katodoluminisens danner oppladning på overflaten og er

av den grunn uønsket. De karakteristiske røntgenstrålingene som dannes gir en god oversikt over den kjemiske sammensetningen i prøven. Denne typen stråling vil bli diskutert under EDS.

Det finnes to typer elektronkilder, termioniske og FEG (engelsk: *Field Emission Gun*). De termioniske kildene lager elektroner ved å varme opp et filament. Før var det vanlig å bruke Wolfram filamenter, men i dag er LaB_6 det vanligste filamentet. Figur 2-14 a) viser hvordan en termionisk kilde er bygd opp. Filamentet blir varmet opp av en bias for å overgå prøvens arbeidsfunksjon. Elektronene går så igjennom en Wehnelt som samler elektronene slik at de krysser før de samles på nytt i en anode. FEG skyter ut elektroner ved at tuppen av kilden blir påført et sterkt elektrisk felt. De produserte elektronene sendes så igjennom 2 anoder for å samle strålen. Figur 2-14 b) viser oppbygningen av en FEG.



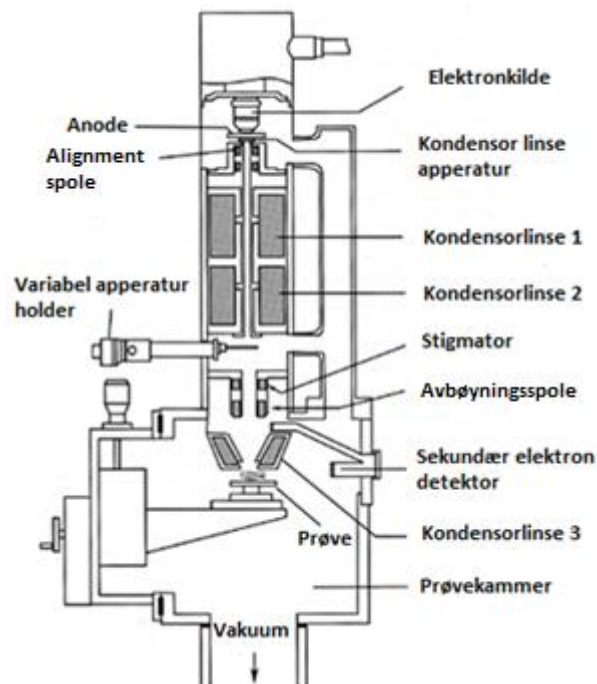
Figur 2-14: a) Oppbygningen av en termionisk elektronkilde. b) Oppbygningen av en FEG [73].

Kvaliteten av bildene er begrenset av menneskets evne til å produsere linser. Kondensorlinjene i SEM samler elektronstrålen, men vil være begrenset av astigmatisme og sfærisk- og kromatisk aberrasjon. Derfor er det satt inn stigmatorer og avbøyingsspoler for å

forbedre strålekvaliteten etter at strålen har gått igjennom linsene. Linsene er ikke vanlige glasslenser, men elektromagnetiske linser.

Figur 2-15 viser oppbygningen av en SEM. Her produseres elektronene av elektronkilden før den går igjennom kolonnen. Først treffer elektronene et kondensor apparatur som begrenser antallet elektroner som når prøven. Deretter går elektronene igjennom kondensorlinsene som samler elektronene til en finere stråle. Elektronene går så igjennom en tredje kondensorlinse før den treffer prøven. Elektronene blir tatt opp av forskjellige detektorer inne i prøvekammeret før de analyseres digitalt.

Vakuüm er et viktig punkt for SEM av tre grunner. Den ene er for å hindre oksidering av elektronkilden og dermed øke levetiden, i tillegg til å øke stabiliteten av de utsendte elektronene. Den andre er for å forhindre at elektronene spres når de sendes igjennom kolonnen mot prøven. Den tredje grunnen er for å senke partialtrykket av vann og karbon rundt prøven for å forhindre forurensning av overflaten [72].



Figur 2-15: De viktigste komponentene i en SEM. Oppbygningen er en komplisert sammensetning av elektromagnetiske linser og aperturer for å optimalisere bildet av overflaten. Figuren er en modifisert versjon fra [74].

EDS (engelsk: *Energy Dispersive Spectroscopy*) utnytter de karakteristiske røntgenstrålene produsert ved elektronbombarderingen for å gi mulighet for en kvalitativ og kvantitativ kjemisk analyse av prøven. Røntgenstrålingen produseres ved at de innkommende

elektronene slår ut elektroner fra indre skall i atomene. Atomet relakserer elektroner fra ytre skall og det produseres et foton. Energien til fotonet er lik energidifferansen mellom de to skallene henfallet har forekommet. Denne energien er karakteristisk for hvert enkelt grunnstoff. Intensiteten til kurven vil være proporsjonal med konsentrasjonen av grunnstoffet. De individuelle strålingene blir navngitt som K, L, eller M avhengig av skallet med en produsert vakanse. Eksempelvis betyr K at strålingen emitteres når et ytre elektronskall fyller K-skallet. Det finnes seleksjonsregler for hvilke henfall som er forbudte eller lovlige. Siegbahn notasjon gir navnet på strålingen en stor bokstav (det laveste skallet i relakseringen) etterfulgt av en gresk bokstav (α , β og γ) og et tall som subskrift. De greske bokstavene gir den generelle ordenen av strålingens intensitet og tallet gir den relative intensiteten, der 1 er høyest [75].

2.3.4 FT-IR

Infrarød (IR) spektroskopi måler molekylær vibrasjonell energi som et resultat av absorpsjon av infrarød stråling innen et område på $200\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$. Dette området kalles mid-IR stråling. Denne spektroskopiske metoden gir strukturell informasjon ved å indentifisere typen binding eller funksjonelle grupper i materialet som analyseres. Dette er mulig fordi absorpsjonsbåndet fra molekylære vibrasjoner fungerer som fingeravtrykk for molekylene. For zeolitter brukes IR til å studere type, tetthet og surhet hos OH-gruppene i strukturen.

Den vibrasjonelle energien målt i IR gis i bølgetall ($\bar{\nu}$, cm^{-1}). Bølgetall er den inverse av frekvensen og regnes matematisk ut ved å bruke Hooks lov:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{K}{\mu}} \quad , \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (2-5)$$

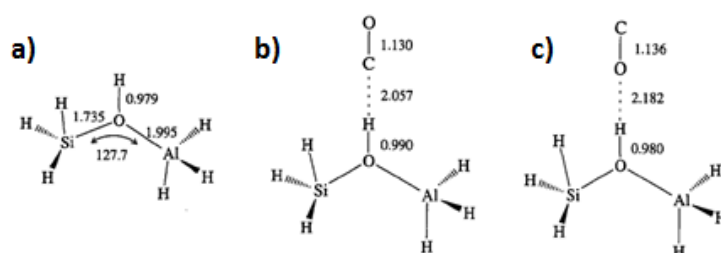
Der c er lyshastigheten, K er kraftkonstanten og μ er den reduserte massen. Formelen viser at bølgetallet vil være høyere ved stor kraftkonstant, altså bindingsstyrke, og mindre ved øktende masse.

For å kunne adsorbere IR stråling må bindingen ha et dipolmoment. Eksempelvis vil et heteronukleært diatomisk molekyl være IR aktivt, mens et homonukleært diatomisk molekyl være IR-inaktivt.

Det er mulig å observere hva slags sure seter zeolitter inneholder ved å se på de absorberte vibrasjonelle energiene, men for å se på syrestyrken og konsentrasjonen av sure seter brukes probemolekyler. I dette arbeidet brukes CO og Pyridin med en kinetisk diameter på henholdsvis 3,75 Å [76] og 5,4 Å [77]. CO med sin lille kinetiske diameter brukes for å penetrere mikroporer og gir et godt bilde av hva slags sure seter zeolitten har. Pyridin brukes for å observere dannelsen av mesoporer i tillegg til konsentrasjonen av sure seter.

Fourier transformasjon Infrarød (FT-IR) spektroskopi baserer seg på ideen om at interferensen av strålingen mellom to stråler gir et interferogram. Dette er et signal produsert som en funksjon av forandringen mellom to stråler. Fourier transformasjon er en matematisk modell brukt for å konvertere mellom avstand og frekvens [78]. Matematikken bak Fourier transformasjon vil ikke gås igjennom i dette arbeidet da det er av lite relevans.

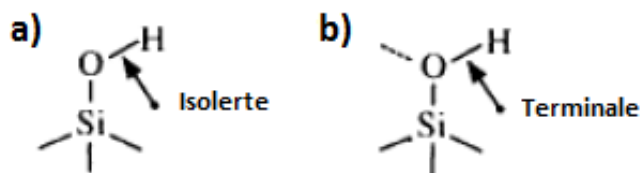
Figur 2-16 viser et surt Brønsted sete med bindingslengder og hvordan CO binder seg til et slikt surt sete. Neyman et al. [79] har kommet frem til at bindingstyrken for CO med karbon som bindende atom ligger på 0,06 eV, med en bindingslengde på 2,184 Å, mens bindingstyrken for CO med O som bindende atom ligger på 0,19 eV med en lengde på 2,182 Å. I OH-strekk området, mellom 3800-3000 cm^{-1} , vil sure Brønsted seter gi en topp rundt 3600 cm^{-1} . Ved adsorbent CO vil denne toppen gjennomgå et rødsift og forskyves til rundt 3300 cm^{-1} . I CO-strekkområdet, mellom 2200-2000 cm^{-1} , vil adsorbent CO på et surt Brønsted sete gi en topp rundt 2170 cm^{-1} . Ved høyere dekning av CO vil det dannes flyktig CO på overflaten av strukturen, noe som vil observeres med en topp rundt 2140 cm^{-1} .



Figur 2-16: a) Viser et surt Brønsted sete. b) og c) Viser hvordan CO kan adsorberes på setene med forskjellige bindingsatomer for CO. Den mest sannsynlige, og mest vanlige, er c). Figuren er en modifisert versjon tatt fra [79].

Ved 3750-3740 cm^{-1} oppstår det ofte en asymmetrisk topp som tilordnes silanolgrupper. Asymmetrien kommer at det er to typer silanolgrupper. Toppen ved høyest bølgetall tilordnes isolerte silanolgrupper på innsiden eller utsiden av materialet. Toppen ved en lavere bølgetall tilordnes silanolgrupper der bare oksygenet bidrar i hydrogenbindingen og protonet kan anses

som mer eller mindre fritt. Disse silanolene kalles terminale silanolgrupper. De forskjellige silanolgruppene er vist i figur 2-17.



Figur 2-17: a) Viser de isolerte silanolgruppe. b) Viser de terminale silanolgruppene. De isolerte gruppene vil gi en topp på høyere bølgetall enn de terminale noe som vil gjøre at det dannes en asymmetrisk topp i spekteret. Figuren er en modifisert versjon fra [80].

2.3.5 NMR

Kjerne magnetisk resonans, NMR (engelsk: *Nuclear magnetic resonance*), spektroskopi brukes for å analysere det kjemiske miljøet rundt atomene i strukturen samt antall distinkte atomer. NMR utnytter atomets kjernespin. Atomkjernen absorberer energi når det påføres et magnetisk felt slik at spinnet orienterer seg med det påførte feltet. Det som måles i NMR er kjernens relaxeringsenergi fra det påførte magnetfeltet til den originale og mest energetisk gunstige spinntilstanden. Energiabsorpsjonen er en kvantifisert prosess og den absorberte energien for et proton er gitt ved formelen:

$$E_{\text{Adsorbent}} = E_{+\frac{1}{2}} - E_{-\frac{1}{2}} = h\nu \quad (2-9)$$

Der E er energien, h er Plancks konstant og ν er frekvensen.

Det kjemiske skiftet referer til en forskjell i resonansfrekvens mellom kjernene i forskjellige kjemiske posisjoner. Effekten kommer av variasjoner i skjerming av det elektroniske miljøet til den gitte kjernen. Det kjemiske skiftet forklares ved formelen:

$$\nu = \frac{\gamma}{2\pi} B_0 (1 - \sigma) \quad (2-10)$$

Der ν (Hz) er resonansfrekvensen, γ er den gyromagnetiske ratioen, B_0 (T) er den magnetisk flux tettheten og σ er skjermingskonstanten [81].

For at et atom skal ses på med NMR er det avhengig av å ha et magnetisk spinn. Kvantemekaniske subatomiske partikler (elektroner, protoner og nøytroner) spinner rundt sin egen akse. For noen atomer spinner de i par noe som gjør at totalt spinn er null, et eksempel er

^{12}C . En NMR analyse er avhengig at dette spinnet ikke er null. Det kan settes opp 3 regler for spinn:

1. Hvis antall protoner og antall nøytroner er partall er det ikke noe spinn i kjernen.
2. Hvis antallet protoner summet med antall nøytroner er et oddetall danner dette et halvtallig spinn i kjernen. ($1/2$, $3/2$, $5/2$ osv.)
3. Hvis antallet protoner og antallet nøytroner er oddetall danner dette et heltallig spinn inne i kjernen. (1,2,3 osv.)

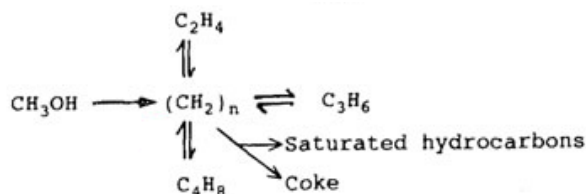
Magic Angle spinning NMR, MAS NMR, er en metode for å se på faste stoffer i NMR. Navnet «magic angle spinning» kommer av at den faste prøven er posisjonert i en spole med en spesiell vinkel i forhold til det magnetiske feltet («en magisk vinkel») inne i apparatets probe. NMR er avhengig av mange matematiske beregninger for å produsere spekteret. Navnet magisk vinkel kommer av at ved å finne riktig vinkel vil cosinus og sinus i de matematiske beregningene bli 1, noe som forenkler det hele stort. [82] Vanlige kjerner å se på når det gjelder zeolitter er ^1H , ^{29}Si , og ^{27}Al . I dette arbeidet ble det i tillegg sett på ^{31}P for SAPO prøven.

2.3.6 Metanol til Olefin prosess (MTO)

MTO prosessen har de siste årene blitt sett på som en potensiell metode for produksjon av olefiner fra metanol. Den første katalysatoren brukt i prosessen var zeolitten ZSM-5 (med MFI struktur) på 1970-tallet [83], men på 1980-tallet fant Union Carbide SAPO-34 som viste seg å være en særs godt egnet katalysator på grunn av dens små porer [84, 85]. I dag brukes H-SAPO-34 i en «fixed bed» reaktor der katalysatoren har blitt kalsinert i luft, selv om denne katalysatoren danner koks raskere enn ZSM-5 [37].

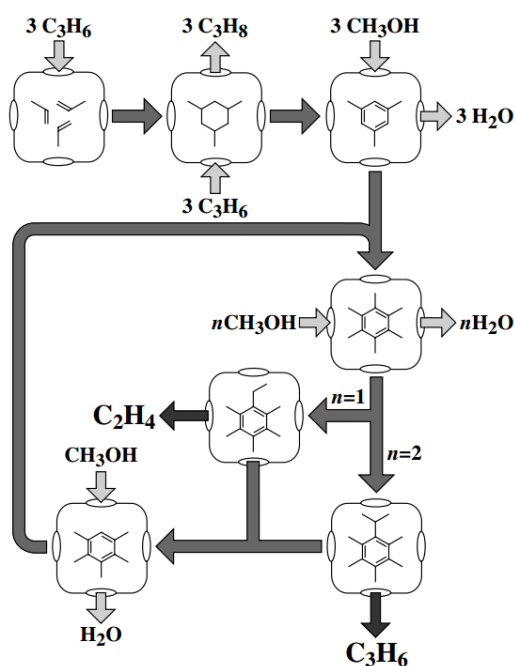
Dahl og Kolboe har studert MTO prosessen og satt opp en antatt reaksjonsmekanisme vist i figur 2-18 [86]. Reaksjonsmekanismen sier at det dannes hydrokarbonsammensetninger inne i hulrommene i katalysatoren. Disse sammensetningene er vist i figuren som $(\text{CH}_2)_n$. Disse komponentene danner det som kalles et «hydrocarbon pool» (HCP). Ved steady-state tilstand reagerer disse komponentene kontinuerlig med metanol for å produsere olefiner via en eliminasjonsreaksjon. Tidligere studier har vist at hovedintermediatet for olefindannelse hos SSZ-13 og SAPO-34 er polymetylbenzener og dens analoger [87-89]. altså er ikke de aktive setene i MTO kun de sure Brønsted setene, men også et organisk-inorganisk hybrid materiale

bestående av et proton i nærhet til et polymetylbenzen molekyl. Dette gjelder også for andre zeolitter der det er vist at større porer, som for eksempel hos H-Beta, gir flere metylgrupper på benzenringen (5-6) og dermed en preferanse for propen og buten. Mindre porer, og dermed færre metylgrupper på benzen ringen (2-4), gir en preferanse mot eten og propen [90].



Figur 2-18: Reaksjonsmekanismen for MTO over SSZ-13 og SAPO-34 satt opp av Dahl og Kolboe. [86] Reaksjonsmekanismen viser en opphopning av hydrokarboner inne i porene som reagerer videre til olefiner.

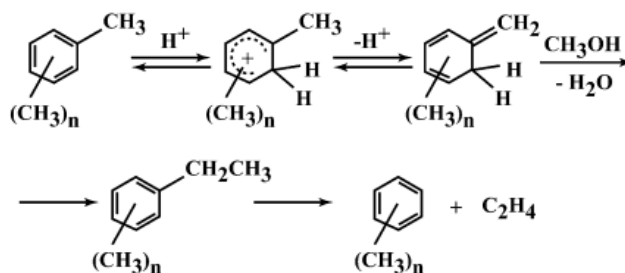
En annen måte å fremstille HCP mekanismen er gitt i figur 2-19. Det kommer frem i denne figuren hvordan H₂O dannes som følge av MTO prosessen.



Figur 2-19: I starten av reaksjonen dannes det aromater og hydrogenrike alkener. Aromatene vil metyleres til mer aktive heksametylbenzner. Disse metyleres så videre for å danne etylbenzen eller isopropylbenzen som henholdsvis danner etan og propan. Etter at etan og propan går vekk fra metylbenzenen kan denne metyleres igjen til heksametylbenzen for og dermed avslutte syklusen. Figuren er hentet fra [91].

Dette er ikke den eneste reaksjonsmekanismen antatt for MTO prosessen. En annen reaksjonsmekanisme kalt en eksosyklisk metyleringsreaksjon, lagt frem av Mole i 1983, går ut i fra at det en metylgruppe i polymetylbenzen ionet blir deprotonert. Dette fører til

dannelsen av en eksosyklisk dobbeltbinding som metyleres og spaltes av som et alken vist i figur 2-20 [92].



Figur 2-20: Reaksjonsmekanismen for en eksosyklisk metyleringsreaksjon. Reaksjonen er illustrert av Haw [93] etter Mole fremstilte den i 1983.

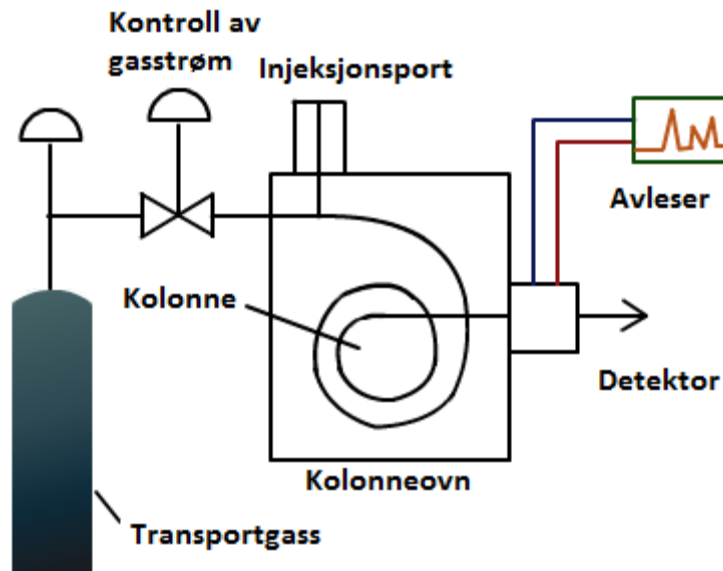
Chen et al. [94] og Dahl et al. [95] gjorde samtidig, uavhengig av hverandre, arbeid der de så på effekten av krystallstørrelse for SAPO-34 på produktselektiviteten. De kom frem til to forskjellige konklusjoner angående opprinnelsen for produktselektiviteten til SAPO-34. Chen mener produktselektiviteten stammer fra transisjonstilstands selektivitet, da det ble observert at økende kokskonsentrasjon i porene førte til et økende eten/propen forhold. Dahl på sin side mener produktselektiviteten stammer fra en diffusjonsbarriere resulterende fra økende koksdannelsen.

2.3.7 Gass kromatografi (GC)

Den offisielle definisjonen av kromatografi gitt av UIPAC er at kromatografi er en fysisk metode for separering der komponentene som separeres fordeles mellom 2 faser, en stasjonær fase og en mobil fase. [96] For gass kromatografi holdes prøven i den mobile fasen i bevegelse ved hjelp av en inert transportgass. Denne gassen er vanligvis He eller N₂. Gass kromatografi er en måte å analysere en prøve i gassfase ved å separere molekylene i prøven for å se på molekylær sammensetning og mengde. [97]. Figur 4-21 viser en forenklet oppbygning av en GC.

Transportgassen transporterer prøven inn i en kolonneovn. Her kan molekylene gå over i den stasjonære fasen ved at de adsorberes på veggene av kolonneovnen. Hvor langt molekylene kommer inn i ovnen avhenger av molekylets relative gasstrykk og affinitet for veggene i kolonnen [98]. Hvis molekylene påvirkes sterkt av veggene i kolonnen vil disse molekylene analyseres senere enn de som påvirkes mindre. Hvis molekylene påvirkes av den stasjonære fasen ved Van der Waals krefter vil de analyserte molekylene skilles ved kokepunkt. En sterk

Van der Waals påvirkning vil gjøre at molekylet som analyseres vil være i stasjonær fase over lengere tid, noe som vil gjøre at stoffer med høyere kokepunkt vil skilles sist. Dette vil si at mindre hydrokarboner analyseres før de større.



Figur 2-21: Oppsett for GC. Transportgassen transporterer produktene til kolonneovnene der innholdet i prøven separeres. De separerte molekylene i produktet når detektoren ved ulike tidspunkt avhengig av affiniteten til kolonneveggen. Figuren er en modifisert versjon fra [99].

3 Eksperimentelt

Det ble gjennomført flere synteser av både SSZ-13 og SAPO-34 i oppgaven. I vedlegget er det satt opp en tabell som viser de forskjellige syntesene og hvilke forandringer som ble gjort gang til gang. Det ble bemerket små aspekter ved syntesen som var avgjørende for sluttresultatet. Dette er gitt sammen med vedlegget.

3.1 Syntese

3.1.1 SSZ-13

Syntesen av SSZ-13 ble gjort med utgangspunkt i en kjent prosedyre [100], utført for å reproducere tidligere synteser gjort hos InGAP [101]. Katalysatoren ble syntetisert ved en hydrotermisk metode. Det ble fremstilt tre prøver der likheten var stor nok til at de kunne blandes til en.

Zeolitten ble syntetisert med den molare sammensetningen:



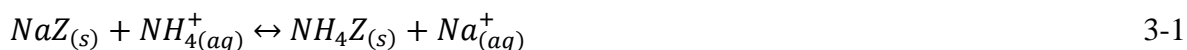
0,53 gram fast NaOH (Sigma Aldrich) ble løst opp i 34,6 ml destillert vann under røring. Deretter ble det tilført 9,9 gram av det strukturdirigerende stoffet N, N, N-trimethyl-1-adamantammonium hydroksid, TMAdaOH, (70 %, Sigma Aldrich). 0,4 gram Al_2O_3 (Sigma Aldrich) ble tilført og rørt om i 30 min. 3,3g. Aerosol SiO_2 ble tilført til væsken svært sakte for å få en homogen tilføring og den ferdige gelen ble rørt om i 2 timer for å aldres ved romtemperatur. Etter 2 timer ble prøven satt i en rotasjonsovn i 4 dager ved 160°C .

Prøvene ble tatt ut og skilt fra løsningsmiddelet ved sentrifugering da prøvene hadde for små partikler for filtrering. Tre sentrifugeringer ble gjennomført over 20 min hver med utskiftning av destillert vann imellom. Prøvene ble så satt til å tørke over natten ved 75°C . De tørre prøvene ble kalsinert ved oppvarming til 450°C over 6,5 timer og holdt der i 14 timer, deretter varmet opp til 500°C over 1 time og holdt der i 2 timer, for å så varmes opp til 550°C over 30 min og holdt der i 30 min før prøven ble avkjølt.

Produktet av syntesen vil være Na-SSZ-13. I dette arbeidet er det H-SSZ-13 som er av interesse og derfor måtte produktet ionebyttes. Dette gjøres ved å bruke NH_4NO_3 som hydrogenkilde.

Ionebytte

Prøvene ble tilført en 1M NH_4NO_3 løsning i en beholder. Denne beholderen ble satt i et varmebad som holdt 75°C . Beholderen lå i varmebadet i 2 timer før væsken ble byttet ut. Dette gjøres ved å sentrifugere prøven i 20 min. Etter sentrifugeringen ble avfallsvæsken fjernet og byttet ut med frisk NH_4NO_3 . Hver time ble beholderen ristet i varmebadet. Når dette var gjennomført tre ganger ble prøven kalsinert på samme måte som etter syntesen. Reaksjonsligningen for ionebytte er som følger, der Z er zeolitten:

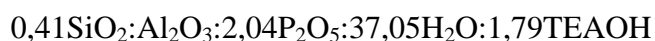


Etter første kalsinering ble det observert en brun/oransje farge på prøven. Fargen på prøven gikk over til hvit etter at den ble ionebyttet.

3.1.2 SAPO-34

Syntesen av SAPO-34 er gjort med utgangspunkt i en kjent prosedyre [102]. Katalysatoren ble syntetisert ved bruk av en hydrotermisk metode.

Det zeotype materialet ble syntetisert med den molare sammensetningen:



5,9 g. ortofosforsyre (85 %, Merck) ble blandet ut i 16,6 ml destillert vann under røring i 10 minutter. Deretter ble 10,4 g. Al_2O_3 (Fluke) tilsatt og prøven ble rørt i ca. 20 min. Etter at Al var fullstendig løst opp ble det tilført 2 g. SiO_2 (Ludox LS-30, Sigma Aldrich). Væsken ble rørt om i 10 min før 16,5 g. av det strukturdirigerende stoffet Tetraetyl ammonium hydroksid, TEAOH (Sigma Aldrich) ble tilsatt. Gelen ble satt til røring i 24 timer ved romtemperatur før den ble overført til teflonbeholdere og satt i en rotasjonsovn i 3 dager ved 200°C .

I likhet med SSZ-13 var krystallene i produktet for små for filtrering, derfor ble produktet rensert ved sentrifugering. Prosedyren var lik som for SSZ-13. Etter sentrifugeringen ble produktet satt til tørking over natten ved 75°C. Kalsineringen av produktet ble gjort ved oppvarming til 550°C over 5 timer og holdt der i 6 timer før avkjøling.

3.2 Hydrotermisk behandling

3.2.1 Oppsett for hydrotermisk behandling

Den hydrotermiske behandlingen av prøvene ble gjort ved hjelp av en Isco LC-5000 pumpe, et dampapparat levert av Haldor Topsøe og en Nabertherm P300 multiovn.

Pumpen brukt er en eldre HPLC pumpe fra 1985. Den har en kapasitet på 500 ml/time med en flowrate på 0,1-400 ml/time. I tillegg kan den også påføre et trykk på opp til 3700 psi. Sprøyterøret og stempelet er laget av rustfritt stål eller en optimal Nitronic 50[®] legering som er mer resistent mot korroderende løsemidler og halogen syrer [103].

Dampapparatet ser ut som vist på figur 3-1. Den består av 2 rom, et avstengt i bunn av apparatet og et åpent, separert av en porøs membran. Vannet blir tilført til bunnen igjennom spolen på siden. Dampen migrer igjennom prøven som er plassert på den porøse membranen som skiller de to rommene. Lokket som hører til sitter ikke fast, noe som vil gjøre at det ikke blir noe nevneverdig trykkdannelse inne i det store rommet. Det er et hull i lokket for å slippe ut damp.



Figur 3-1: Dampapparatet brukt for hydrotermisk behandling av prøvene. Prøven legges på den porøse membranen vist i bunn av apparatet på bildet til høyre. Apparatet lukkes med et porselenlokk. Først ble det brukt et jernlokk, men dette viste seg å dekomponere og flasse av jernpartikler. Vannet kobles til på spolen på siden av apparatet og føres inn i et lukket rom under den porøse membranen.

Kalsineringsovnen er en nyere modell med muligheten til å sette opp flere programmer. Alt i alt er det mulig å sette opp 20 etterfølgende programmer. Temperaturene kan gå opp til 1200°C. Bak i ovnen er det et hull som gir mulighet til å tilføre vann inn i kammeret. Dampapparatet settes inn i ovnen og kobles til pumpen derifra. Således kan både temperaturen og innsprøytingen av vann kontrolleres.



Figur 3-2: Til venstre ses HPLC pumpen brukt under den hydrotermiske behandlingen og til høyre ses multistep ovnen. Vannet tilføres fra pumpen til dampkjelen igjennom jernrøret som ses bak HPLC pumpen. Røret kobles til kjelen igjennom et hull bak i ovnen.

3.2.2 Betingelser for hydrotermisk behandling

For å finne de riktige dampbetingelsene ble det gjort innledende testing. Denne testingen ble gjort på SAPO-34. Målet med den innledende testingen var å finne ut hvordan strukturen forandret seg ved forskjellige temperaturer og hvor klart forandringen var synlig ved karakterisering. Et annet mål for den innledende testingen var å finne ut av hvor mye dampkjelen tålte. Testingen ble utført ved 400°C, 500°C, 600°C og 700°C. Resultatene av denne testingen ligger som vedlegg.

Den innledende testingen ga en indikasjon på hvilke temperaturer det var verdt å følge opp. Temperaturene valgt er 600°C og 700°C, med en vanntilførsel på 6 ml/time eller 0,333 mol/time.

Den innledende testingen viste at dampapparatet begynte å skille ut jernpartikler mellom 600°C og 700°C. Prøvene målt ved 700°C ble derfor plassert på et kvartsfiler inne i en 500x40mm kvartsylinder som vist i figur 3-3. Dette var for å unngå kontaminering fra jernpartiklene. Det å plassere prøven inne i en sylinder i kjelen vil føre til at vanddampen ikke

trenger like homogent igjennom prøven, men det vil fortsatt være en dampatmosfære inne i apparatet.



Figur 3-3: På grunn av kontaminering fra jernpartikler ble denne kvartsylindere med et kvartfilter brukt. Sylindere har en radius på 40mm og en høyde på 5 cm.

Den hydrotermiske behandlingen ble utført ved og først varme opp 1 g prøve til 120°C over en time der den ble holdt i 30 min. for å ha en mild fjerning av vannet som allerede er tilstede inne i strukturen. Deretter ble prøven varmet opp til ønsket temperatur med en hastighet på 10°C/min. Vanninnsprøytingen ble satt på 20 min før ønsket temperatur var nådd på grunn av treghet i vannforsyningen. Prøvene ble holdt under dampatmosfære i 4 timer før vannet ble stengt av. Den behandlede prøven ble så kalsinert i dampapparatet med samme prosedyre som etter syntesen av de respektive prøvene.

På grunn av et uhell på laboratoriet som førte til at dampapparatet ble ødelagt måtte 1 gram SAPO-34 sendes til Haldor Topsøe A/S i Danmark for hydrotermisk behandling ved 600°C. Det ble forsøkt å utføre behandlingen av prøven under like betingelser som for prøvene behandlet i Oslo.

3.3 Termisk behandling

Zeolitter vil ved høye nok temperaturer dekrystalliseres og omgjøres til en amorf fase. Når dette skjer avhenger av den termiske stabiliteten til materialet. For å se hvordan dampatmosfæren påvirker dekrystalliseringen av materialene ble det gjennomført termiske tester. Ved å sammenligne strukturene ved de samme temperaturene for termisk og

hydrotermisk behandling er det mulig å få et bilde av den faktiske påvirkningen vanndampen har på strukturen.

3.3.1 Betingelser ved termisk behandling

Det ble brukt 1g prøve, tilsvarende mengden brukt i den hydrotermiske behandlingen. Prøvene ble plassert i en porselendigel i en åpen atmosfære. Temperaturene for den termiske behandlingen var 700°C og 900°C. Prøvene ble varmet opp til ønsket temperatur med en hastighet på 100°C/time og holdt ved ønsket temperaturen i 4 timer.

3.4 Katalytisk Testing

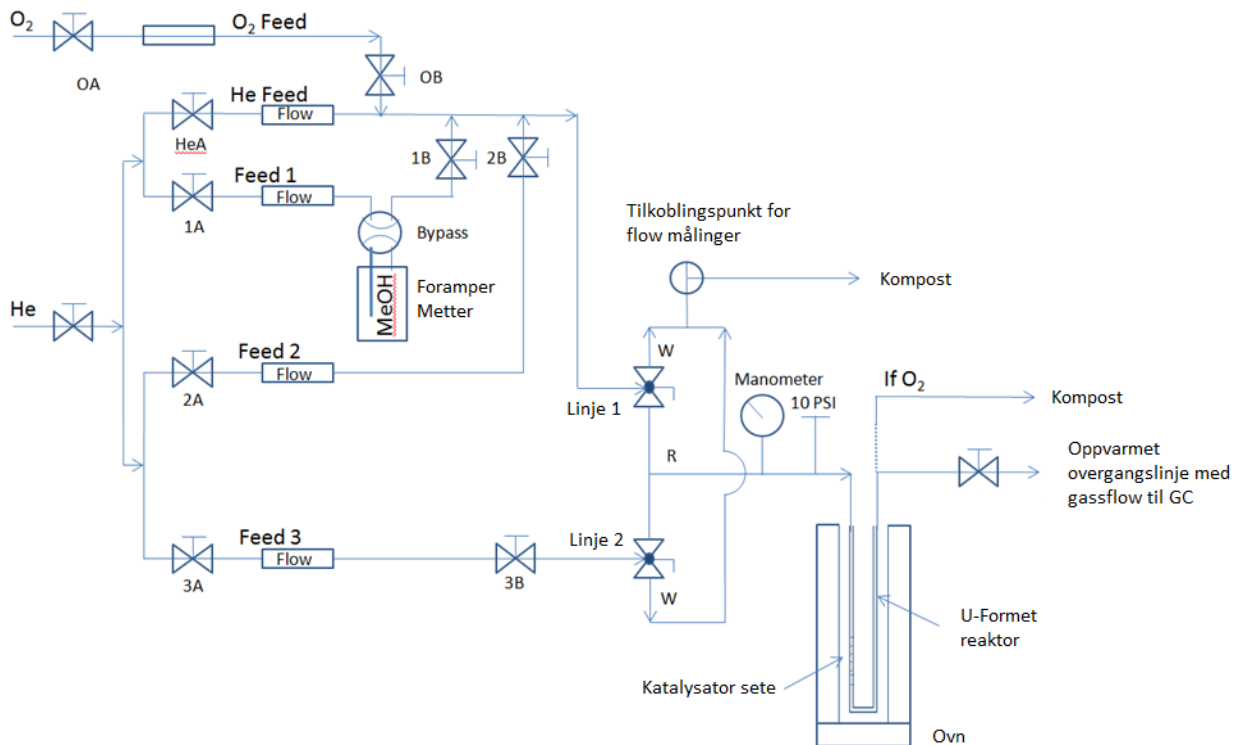
3.4.1 Oppsett for katalytisk testing

Figur 3-4 viser et kart over oppsettet for katalytisk testing. Oppsettet består av to linjer, en med konstant strøm av He gass og en som kan variere mellom strøm av He, O₂, metanol eller en blanding av disse. Flytende metanol fylles i en metter plassert i et vannbad. For å ha riktig mengde metanol i transportgassen er det viktig at dette badet holder 20°C, men temperaturen må styres manuelt ved tilføring av is eller varmt vann til vannbadet, noe som kan føre til en feilkilde. Reaktoren plasseres i en varmeovn og kobles til en oppvarmet overføringslinje koblet til en GC i andre enden. Denne overføringslinjen skal holdes mellom 160°C og 180°C, med en konstant gjennomstrømning av gass for å hindre kondensering av produkter inne i linjen. Hvis produkter kondenseres vil det føre til feil i målingene. Rigger kalles en SARA 2 rigg.

3.4.2 Betingelser for katalytisk testing

60mg prøve ble presset til pellets med en størrelse på ca. 250-420 µm. Prøven ble plassert på et kvartfilter inne i en u-formet reaktor med en indre diameter på 10mm, en såkalt «fixed bed» reaktor. Testingen ble gjennomført med He som transportgass. Gasstrømmen av He igjennom vannbadet ble satt til 12 ml/min, noe som gir en total strøm av He og metanol til katalysatoren på 13,8 ml/min. Utrengnet vil dette gi en fødehastighet på 2,33 g g_{kat}⁻¹ time⁻¹. Fødehastigheten er et mål på hvor mye metanol som passerer over katalysatoren per time. Utrengningen for fødehastighet er gitt i vedlegget.

Prøvene ble først kalsinert i en time ved 550°C under strøm av oksyngengass. Under reaksjonen holdt reaktoren 400°C. Temperaturen i vannbadet for metanolmetteren holdt 20°C. Dette gir en metanolstrøm på 1,8 ml/min og et partialtrykk på 130 hPa.



Figur 3-4: Kart over oppsettet for den katalytiske testingen. Kartet viser de forskjellige gassene, ventilene og mulighetene oppsettet har, samt de forskjellige veiene det er mulig å sende gass. Det er mulig å koble til andre mettere ved feed 2 og feed 3, men i dette oppsettet ble ikke dette utnyttet da det kun var behov for MeOH gass.

3.5 Karakteriseringsmetoder

3.5.1 Pulver røntgen diffraksjon (XRD)

Pulver diffraksjon ble gjennomført på Kjemisk institutt på UiO. Diffraktometeret brukt er en Bruker D8 Discover med en Ge (220) monokromator og Bragg-Bretano geometri. Strålingskilden er CuK α med en bølgelengde på 1,5406 Å. Diffraktogrammene ble målt i området $2\theta = 2-50^\circ$ med en telletid på 5 sekunder. Prøvene ble målt i en fast prøveholder med brønn.

3.5.2 N₂ adsorpsjon og BET

Adsorpsjonsmålingene ble utført på Kjemisk institutt på UiO. Målingene ble utført på en BEL Belsorp-Mini II. Prøvene ble aktivert ved å holdes på 80°C i en time, før temperaturen ble økt hver halvtime til henholdsvis 130°C, 200°C og 270°C. Etter en halvtime på 270°C ble temperaturen økt til 330°C og holdt der i en og en halv time.

3.5.3 SEM/EDS

SEM bildene er tatt ved Kjemisk institutt på UiO. Mikroskopet brukt er Hitachi SU8230 utstyrt med en kald FEG. Instrumentet er et semilukket instrument med et stort kammer/prøve område. Mikroskopet er utstyrt med en X-FLASH 6|10 EDS detektor for kjemiske analyser og kartlegging av kjemisk sammensetning.

3.5.4 FT-IR

Analysene er utført på Kjemisk institutt på UiO. Analysene med bruk av CO som probemateriale ble utført på en Bruker Vertex 80 utstyrt med en MCT detektor. Apertur størrelsen var 1,5 mm. Apparatet kan gi en spektral oppløsning bedre enn 0,2 cm⁻¹. Eksperimentene ble gjort under vakuum i en celle bestående av KBr celleglass. Prøven ble presset til en tynn pellet for analysen.

Prøvene ble først aktivert ved oppvarming. Den ble holdt en time på 150°C, 300°C og 450°C før den ble avkjølt.

Analysene med bruk av pyridin som probemolekyl ble utført på en Bruker Vertex 70 utstyrt med en DTGS detektor. Cellen brukt var en Hacket høytemperatur celle. Denne cellen slo lekk og kunne derfor ikke brukes under alle eksperimentene. Det ble laget et nytt oppsett for pyridin absorpsjon med samme oppbygning som for adsorpsjon av CO. Den nye metoden gir ikke mulighet for kvantitativ analyse, men hovedmålet var å se om det dannes mesoporere.

All analyse av spektre ble gjort på analyseprogrammet OPUS 7.0.

3.5.5 NMR

Eksperimentene er utført ved SINTEF i Oslo av Bjørnar Arstad. Analysene ble utført på en Bruker Advance III spektrometer ved 11,7 T (500MHz proton resonansfrekvens) med et 4,0 mm dobbel resonans MAS probehode under romtemperatur. MAS raten var 12kHz for alle analysene. Dataprogrammet brukt for plotting var MestReNova 9.1.

Før kjøring ble prøvene tørket ved 200°C i vakuum over natten og satt i prøveholderen under Ar atmosfære.

Bakgrunnskorrigert ^1H spekter ble fremstilt ved å bruke en EASY metode som forklart i [104] ved å bruke en utsettelse på 5 s. og 800 skanninger. For ^{27}Al , ^{29}Si og ^{31}P spektrene ble det brukt korte enkle pulseringer, der de viktigste parameterene var:

^{27}Al : 1 μs lang pulsering, 10000 skanninger og en utsettelse på 0,5s.

^{29}Si : 90° pulsering, 1000 skanninger og en utsettelse på 60s.

^{31}P : 90° pulsering, 20 skanninger og en utsettelse på 180s.

Det ble utført to ^1H - ^{29}Si krysspolariserte tester for SSZ-13 prøven med 8000 skanninger, en utsettelse på 5 s. og en Hartmann-Hahn kontaktid på 2000 μs . De kjemiske skiftene ble referert til TMS, 85 % H_3PO_4 og $\text{AL}(\text{NO}_3)_3$ med substitueringsmetoden forklart i [81].

3.5.6 GC

Analysene ble gjennomført på Kjemisk institutt på UiO. Analysene ble utført på en Agilent 6890N detektor med en temperatur på 250°C. Analyseprogrammet brukt var EZChrom Elite. Gass kromatografen er en del av oppsettet for katalytisk testing. Analysetiden var satt til 28 min.

4 Resultater

Dette kapittelet viser resultatene fra de forskjellige karakteriseringsmetodene og den katalytiske testingen med en påfølgende forklaring. XRD analyser ble gjennomført for å se at produktet av syntesen har CHA-topologi. Diffraktogrammene for de hydrotermisk behandlede prøvene brukes for å se om krystallstrukturen ble opprettholdt og om det har skjedd noen krystallinske forandringer etter behandlingen. SEM bildene viser morfologien til prøvene og hvordan denne eventuelt forandres ved behandling. For å finne ut den kjemiske sammensetningen og Si/Al forholdet ble det gjennomført EDS. N₂ adsorpsjon og BET gir en oversikt over overflatearealet og det totale porevolumet til prøvene både før og etter den hydrotermiske behandlingen. Videre vil det være en FT-IR analyse for å analysere de sure setene, samt se på syrestyrken til prøvene. MAS NMR resultatene gir et bilde av omgivelsene til kjernene i strukturen før og etter behandling. Det ble sett på kjernene ¹H, ²⁷Al og ²⁹Si for begge materialene. For SAPO-34 ble det i tillegg sett på ³¹P.

Prøvene ble termisk behandlet for å se om dampatmosfæren har en påvirkning på materialene. De termisk behandlede prøvene ble sett på med XRD, N₂ adsorpsjon, BET beregninger og SEM.

For å se på de katalytiske egenskapene til zeolitten og det zeotype materialet ble de testet ved realistiske betingelser i MTO prosessen før og etter hydrotermisk behandling. Dette vil vise de praktiske konsekvensene av strukturforandringene etter behandling for de katalytiske egenskapene til materialene. Eten og propen går i dette arbeidet under den felles betegnelsen lette olefiner.

Først vil resultatene for hydrotermisk behandlet SSZ-13 og SAPO-34 bli omtalt i hvert sitt avsnitt, før resultatene for de termisk behandlede prøvene blir omtalt. Til slutt vil det være et sammendrag/sammenligning av utvalgte resultater.

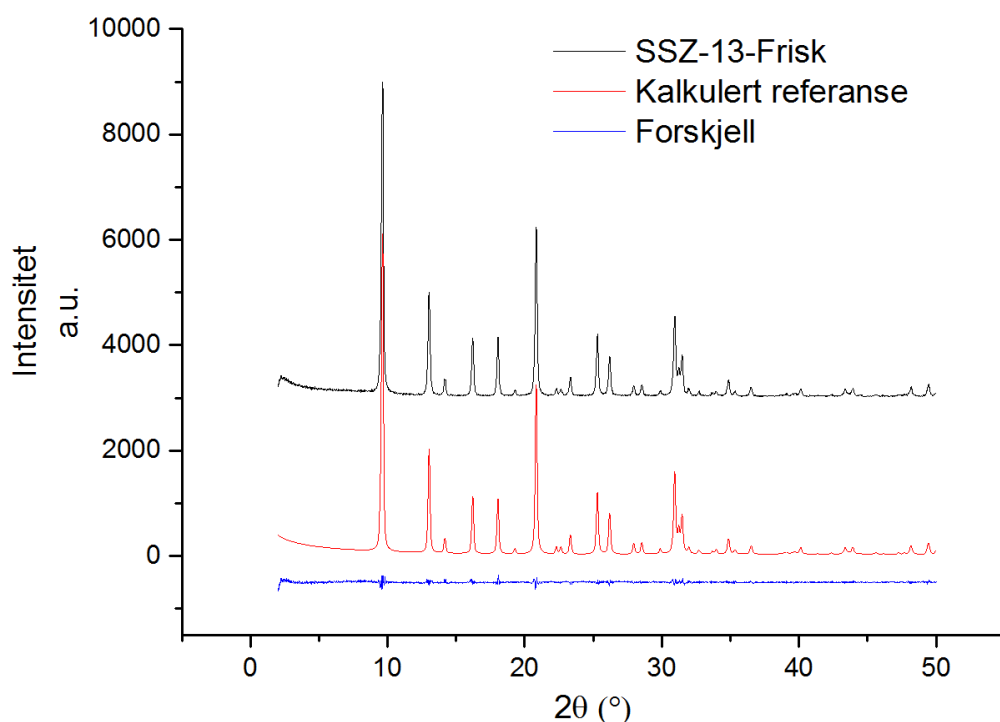
Navngivningen gitt for materialene brukt i dette arbeidet vil være materialnavnet etterfulgt av temperaturen ved den hydrotermiske behandlingen. De friske prøvene vil bli kalt frisk prøve for de respektive materialene.

4.1 SSZ-13

4.1.1 Karakterisering

XRD

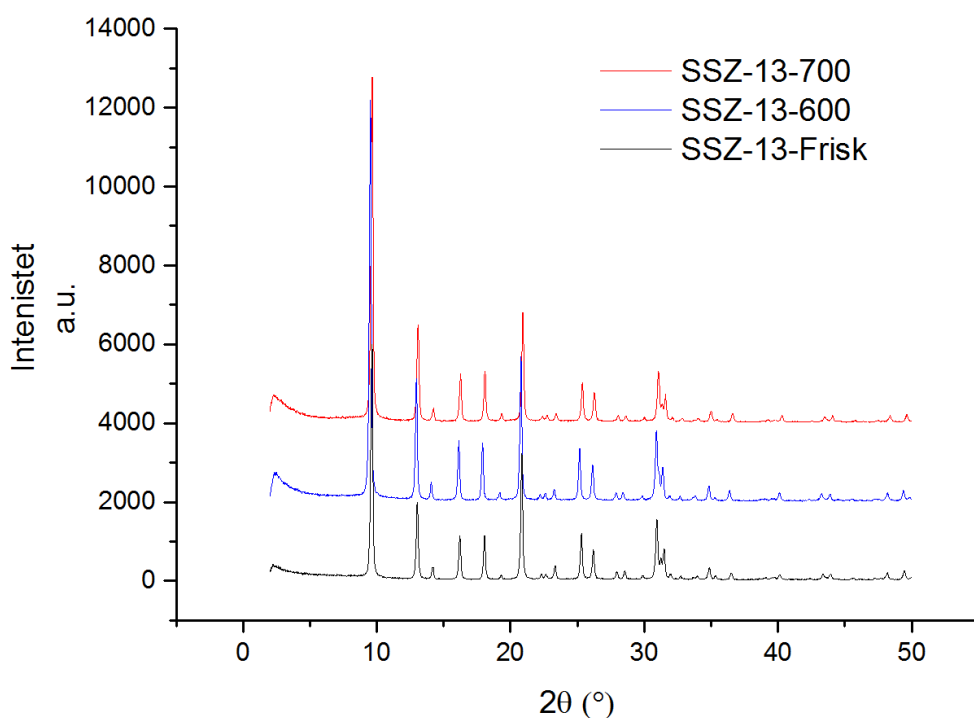
Pulver XRD er en rask og enkel måte å vite om den syntetiserte prøven er det den antatt skal være og om krystallstrukturen blir opprettholdt etter hydrotermisk behandling. Figur 4-1 viser XRD resultatene for den friske prøven etter kalsinering sammenliknet med et kalkulert referansediffraktogram. Referansediffraktogrammet er utregnet ved hjelp av Pawleys avgrensingsmetode av Dr. Boris Bouchevreau [105]. Enhetscellestørrelsen ble funnet til å være $a=b=13,63 \text{ \AA}$ og $c=14,77 \text{ \AA}$. Disse verdiene stemmer godt overens med verdiene for krystallografisk data gitt i tabell 2-1 for en heksagonal enhetscelle. En sammenligning mellom diffraktogrammene viser at den syntetiserte prøven er den ønskede SSZ-13 strukturen.



Figur 4-1: Diffraktogrammet viser den friske prøven sammenliknet med et kalkulert referansediffraktogram for SSZ-13. Den blå kurven viser forskjellen mellom det oppnådde resultatet og referansen.

Figur 4-2 viser en sammenligning mellom den friske og de hydrotermisk behandlede prøvene. Etter behandling av prøvene observeres det ingen store forandringer i XRD diffraktogrammene for hverken SSZ-13-600 eller SSZ-13-700, unntatt en liten intensitetsøkning for SSZ-13-600. En økning av intensitet for toppene vil ikke nødvendigvis

bety at det er noen forandring i krystallstruktur for de dampede prøvene, men kan skyldes en forandring i ønsket orientering for partiklene. En økning i intensitet for alle toppene kan bety en økende krystallinitet, men i dette tilfellet er økningen såpass liten at det anses som irrelevant. Det er mer sannsynlig at økningen skyldes prøvepreparering, eller kan begrunnes i at det var noe tid mellom kjøringene av de forskjellige prøvene som kan føre til noe forandring i oppsettet for den analytiske metoden. Alle prøvene er preparert på samme måte for XRD, men kvaliteten av prepareringen kan være ulik.



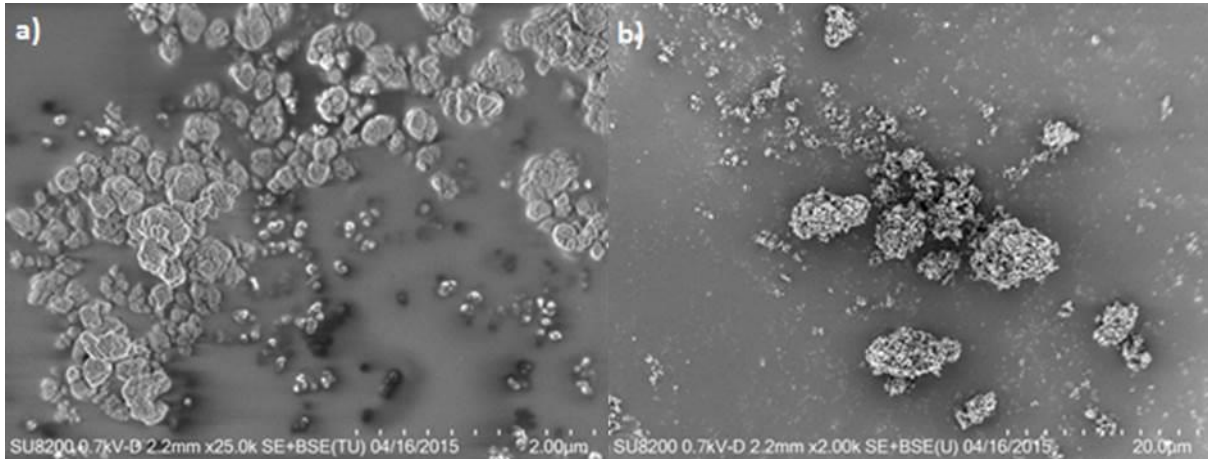
Figur 4-2: Sammenligning av XRD diffraktogram mellom den friske prøven og de to hydrotermisk behandlede prøvene. Frisk prøve ses i svart, SSZ-13-600 i blått og SSZ-13-700 i rødt. Det at det ikke observeres noen forandring viser at krystallstrukturen opprettholdes etter den hydrotermiske behandlingen.

Det observeres ingen økning i bakgrunnen til diffraktogrammene, noe som tyde på at det ikke dannes større mengder av amorfe strukturer i prøven.

SEM

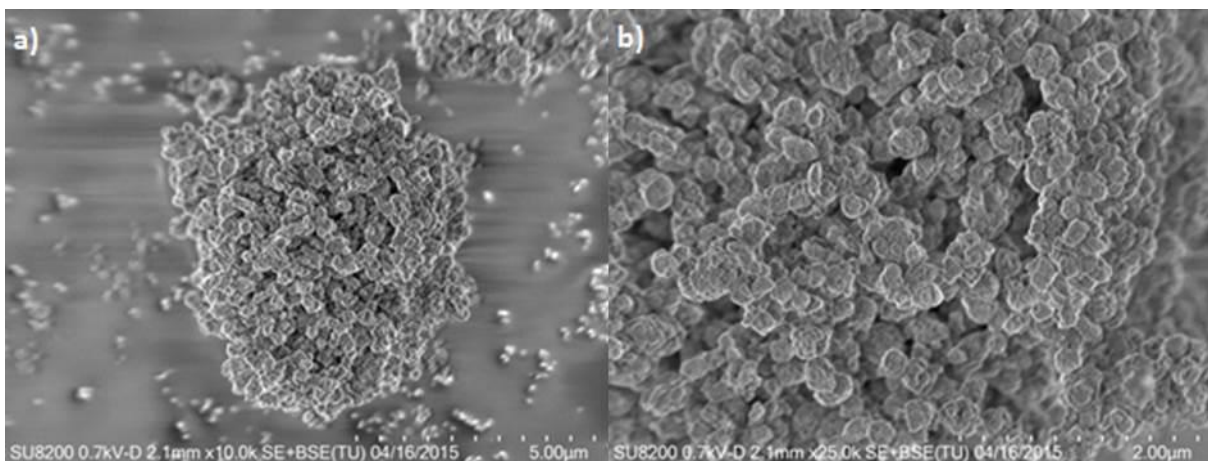
SEM brukes for å observere morfologien til partiklene. I tillegg er det mulig å se om det er noen andre strukturer til stede i prøven, eller om det dannes nye ved behandling. Figur 4-3 viser SEM bildene for den friske prøven av SSZ-13. Bildene viser partikler med en morfologi det er vanskelig å definere. Den gjennomsnittlige partikkelstørrelsen for den friske prøven er 200-300 nm. Målet for syntesen var partikler på rundt 1 μm , men etter mye arbeid med

syntese var denne partikkelstørrelsen akseptabel med hensyn på Si/Al forhold. Morfologien til partiklene kan se ut til å være sfærisk. Disse sfærene observeres i det helhetlige bildet som agglomerater.



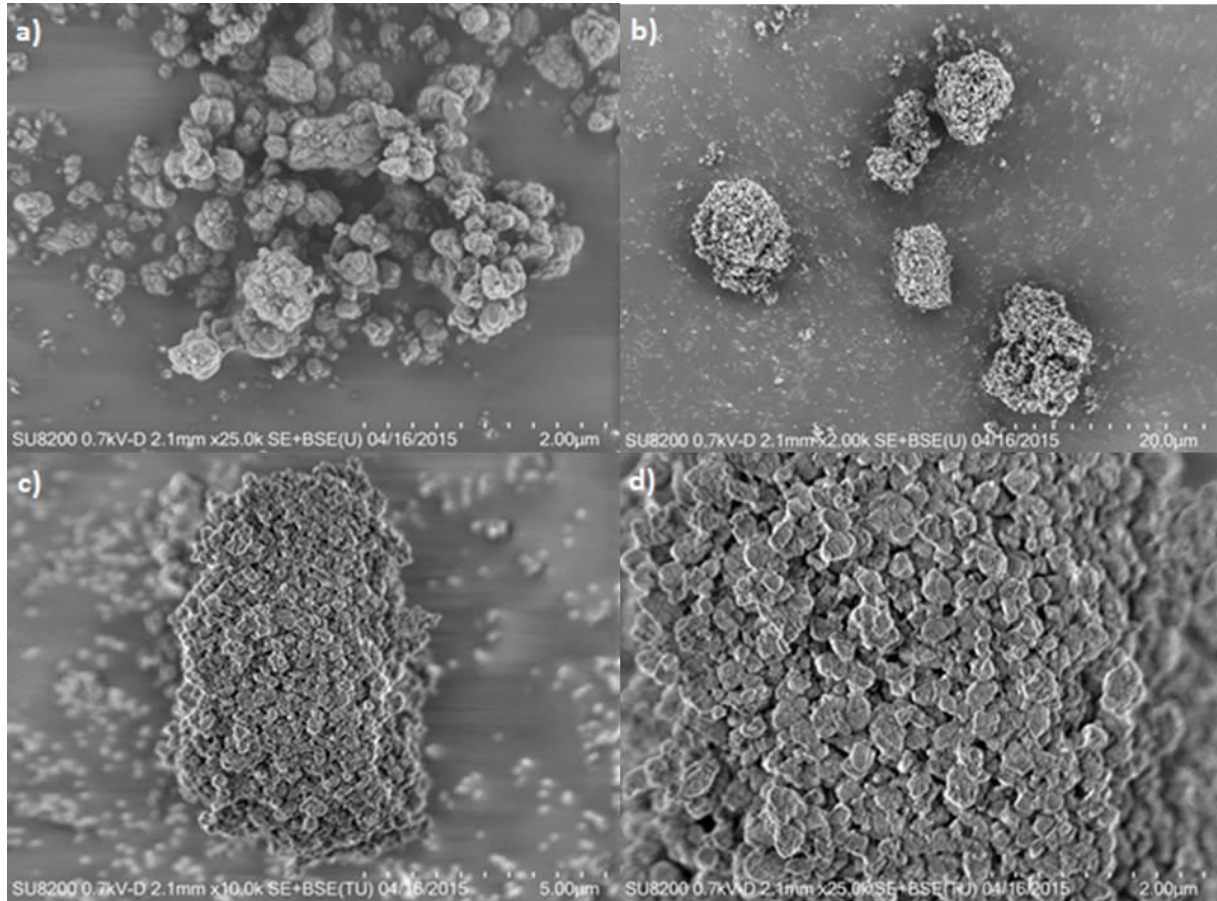
Figur 4-3: SEM bildene tatt av den friske prøven. a) Enkeltpartiklene kan se ut som sfærer, men det er vanskelig å definere partikkelmorfologien. b) Partiklene observeres ikke som enkeltstående partikler, men som agglomerater.

Da overflate/volum forholdet øker med minkende partikkelstørrelse vil overflateenergien til partikkelen spille en sentral rolle. Dette resulterer i agglomerering av partikler for å minke overflatearealet og dermed oppnå en lavere total energi [106]. Figur 4-4 viser et slikt agglomerat og overflaten av denne.

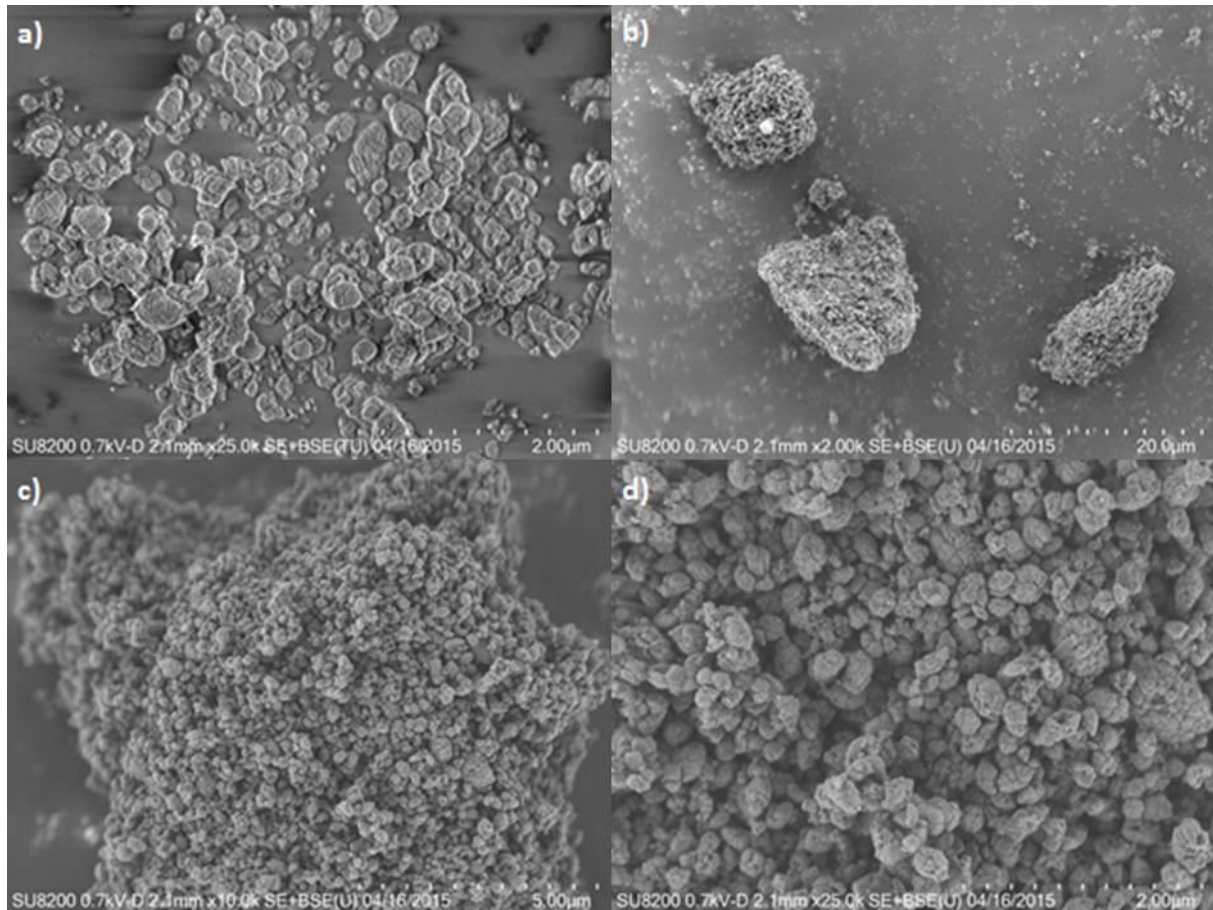


Figur 4-4: a) Et av agglomeratene observert i prøven. b) Overflaten til dette agglomeratet.

Figur 4-5 og 4-6 viser SEM bildene for SSZ-13-600 og SSZ-13-700. For de hydrotermisk behandlede prøvene observeres det ingen forandring i hverken partikkelstørrelse eller morfologi og det observeres fortsatt at partiklene agglomererer.



Figur 4-5: SEM bilder av SSZ-13-600: a) Morfologien til prøvene forandrer seg ikke sett opp mot den friske prøven og partikkelstørrelsen holder seg lik. b) Fortsatt dannes det agglomerater av partiklene. c) Bilde av et av agglomeratene. d) Overflaten til agglomeratet vist i c).



Figur 4-6: SEM bilder av SSZ-13-700: a) Morfologien til prøvene forandrer seg ikke sett opp mot den friske prøven og partikkelstørrelsen holder seg lik. b) Fortsatt dannes det agglomerater av de mindre partiklene. c) Bilde av et av agglomeratene. d) Overflaten til agglomeratet vist i c).

Resultatene fra EDS analysen, gitt i tabell 4-1, viser et Si/Al forhold på 9,3. Målet ved syntesen var et forhold på 11, men det er ikke uvanlig at denne blir mindre enn ønsket etter syntesen. Etter den hydrotermiske behandlingen var ingen forandring i Si/Al forholdet.

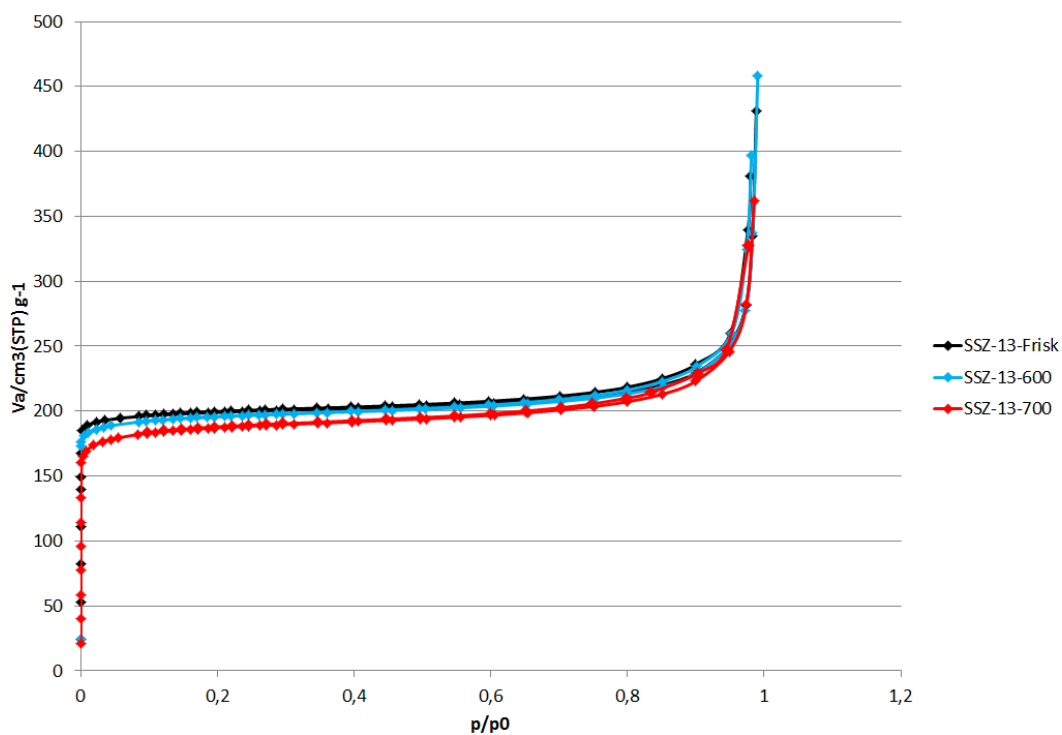
Tabell 4-1: Resultater fra EDS analyse for SSZ-13 før og etter hydrotermisk behandling.

Prøve	Analysemetode	Si/Al forhold
SSZ-13-Frisk	Områdeanalyse av pellet	9,3
SSZ-13-600	Områdeanalyse av pellet	9,3
SSZ-13-700	Områdeanalyse av pellet	9,3

N₂ adsorpsjon og BET analyse

N₂ adsorpsjon og BET analyser brukes for å se på det totale overflatearealet av partiklene og det totale porevolumet. Ved å se på isotermerne til prøvene vil det også være mulig å anta om prøven har mesoporer eller ikke.

Figur 4-7 viser en sammenligning av isotermerne til den friske og de hydrotermisk behandlede prøvene. Isotermerne til SSZ-13 prøvene er en vanlig isoterm for mikroporøse materialer. Figuren viser at det først vil kondenseres N₂ inne i porene til strukturen og når disse er fylt opp, flater isotermerne ut. Ved høyere trykk av N₂ vil molekylene adsorbere på overflaten av partiklene i tillegg til i porene som dannes mellom partiklene i agglomeratene. Dette gir den høye «halen» som observeres. For SSZ-13 prøvene er denne halen høy på grunn av det høye ytre overflatearealet og de mange agglomeratene som dannes.



Figur 4-7: Isotermene etter N₂ adsorpsjon for den friske og de to dampede SSZ-13 prøvene. Det observeres ingen større forskjeller i isotermene til de respektive prøvene annet enn et fall i mengden N₂ adsorbent.

Den lille forskjellen mellom adsorpsjonskurven og desorpsjonskurven observert ved høyere p/p₀ kommer av at de øvrige og ytre molekylene i porene må desorbere først. Dette kalles en kapillæreffekt, eller hysteresis, men observeres ikke i stor grad for SSZ-13 prøvene. En synlig hysteresisekurve vil antyde at strukturen inneholder mesoporer, men dette observeres ikke i noen av SSZ-13 prøvene, noe som antyder at prøvene bare består av mikroporer.

Tabell 4-2 viser resultatene fra BET analysen. Den friske prøven har et overflateareal på 805 m²/g. Dette er et høyt overflateareal for den friske prøven sett opp mot tidligere arbeid gjort med strukturen, men det finnes også eksempler på høyere overflateareal [49, 107, 108]. Det høye overflatearealet er et resultat av at partikkelstørrelsen er liten.

Etter den hydrotermiske behandlingen synker overflatearealet for SSZ-13-600 med 5 % og SSZ-13-700 med 9 %. Det totale porevolumet øker for SSZ-13-600 med 3 %, mens det synker med 16 % for SSZ-13-700. Fallet i overflateareal er ikke veldig stort, men viser at det skjer en forandring av overflaten til partiklene.

Det observeres en økning i det totale porevolumet for SSZ-13-600. En slik økning kan i noen tilfeller bety en økning i porestørrelse eller at tidligere lukkede porer har åpnet seg. I dette tilfellet er forandringen såpass liten at det ikke kan konkluderes i at det dannes nye porer. Det totale porevolumet bestemmes av toppen til «halen» til isoterme ved høye trykk av N₂ noe som kan føre til feil i målingene. Minkingen av det totale porevolumet for SSZ-13-700 kan skyldes at porer blokkeres av ekstranettverk Al.

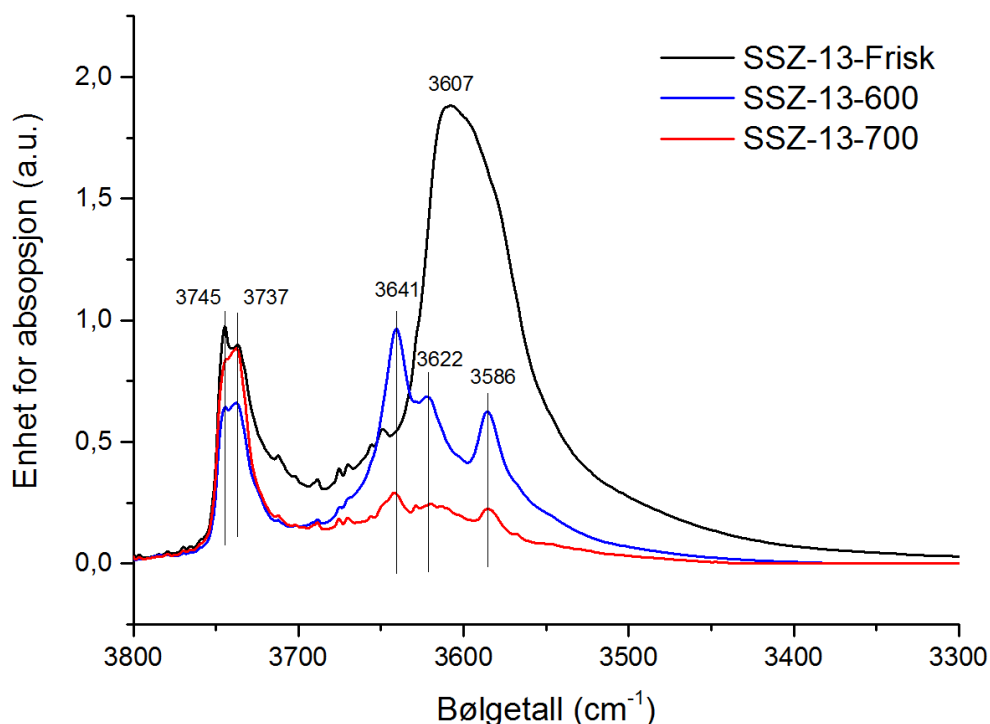
Tabell 4-2: Resultater fra BET analysen viser overflatearealet og totalt porevolum for SSZ-13 prøvene. Overflatearealene har en standard feil på ±3 m²/g regnet ut fra standardprøver.

Prøve	Spesifikt overflateareal m ² /g	Forandring fra den friske prøven	Totalt porevolum cm ³ /g	Forandring fra den friske prøven
SSZ-13-Frisk	805	-	0,67	-
SSZ-13-600	768	-5 %	0,69	+3 %
SSZ-13-700	733	-9 %	0,56	-16 %

FT-IR

FT-IR brukes for å analysere syrestyrken og for å karakterisere de sure setene i zeolitter. Figur 4-8 viser et normalisert FT-IR spekter for den friske prøven og de hydrotermisk behandlede prøvene uten adsorpsjon av probemolekyler. Toppene rundt 3600 cm⁻¹ tilordnes sure Brønsted seter og toppene rundt 3740 cm⁻¹ tilordnes silanoler. For silanolene oppstår det en

asymmetrisk topp. Dette kommer av at det finnes både isolerte og terminale silanolgrupper, som forklart i 2.3.4. Toppen ved 3745 cm^{-1} tilordnes isolerte silanolgrupper på den indre eller den ytre overflaten av strukturen mens toppen ved 3737 cm^{-1} tilordnes terminale silanolgrupper [40]. Konsentrasjonen av silanolgruppene ses på som proporsjonal med intensiteten til toppene. Dette vil si at det finnes flest silanolgrupper for den friske prøven og SSZ-13-700, der det for den friske prøven er høyest konsentrasjon av isolerte silanolgrupper, mens det for SSZ-13-700 er høyest konsentrasjon av terminale. Det at det forekommer et tap av konsentrasjon til isolerte silanoler i SSZ-13-700 kan bety at disse kondenserer til Si-O-Si broer etter hydrotermisk behandling. For SSZ-13-600 observeres det et mye større tap i konsentrasjon for både isolerte og terminale silanolgrupper, noe som tyder på at det kondenseres mer silanoler til Si-O-Si broer ved 600°C under behandlingen.



Figur 4-8: Et normalisert FT-IR spekter uten noe form for absorpsjon for den friske prøven og de hydrotermisk behandlede prøvene av SSZ-13. Toppene viser en forandring i de sure Brønsted setene, samt en minkende konsentrasjon av disse. Det observeres i tillegg en forandring i konsentrasjon for silanolene.

Den friske prøven har kun en topp ved 3607 cm^{-1} som tilordnes de sure Brønsted setene. Denne toppen er bred, noe som tyder på at den inneholder flere komponenter. Tidligere arbeid viser at det er to familier av sure Brønsted seter i chabasittstrukturen, noe som vises ved at det dannes en asymmetrisk topp ved 3600 cm^{-1} [40]. Dette vises ikke for den friske prøven uten adsorpsjon av CO. De hydrotermisk behandlede prøvene viser et annet bilde av de sure setene. Det observeres tre forskjellige topper, en ved 3641 cm^{-1} , en ved 3622 cm^{-1} og en ved

3586 cm^{-1} . Toppene ved 3622 cm^{-1} er veldig klar for SSZ-13-600, mens den har sunket mye i intensitet for SSZ-13-700. Totalt sett observeres det en mye høyere konsentrasjon av sure seter for den friske prøven enn de behandlede prøvene der økende temperatur er omvendt proporsjonal med konsentrasjonen av de sure setene. Tap i konsentrasjon av sure seter er en generell trend da dealumineringen går direkte utover de sure Brønsted setene.

CO som probemolekyl

Spektrene for FT-IR med CO som probemolekyl er fremstilt som firedelt. De to nederste spektrene viser prøven med lav dekning av CO. Toppene i disse spektrene viser de sterkeste bindingene i strukturen. De to øverste spektrene viser prøven med høy dekning av CO. Området mellom 3750-3150 cm^{-1} viser OH-strekk området, mens området mellom 2250-2100 cm^{-1} viser CO-strekk området. Fargeforandringene av kurvene viser økende dekning av CO. For kurvene viser rød farge den laveste dekningen av CO i sitt område for dekning, mens en svart kurve viser den maksimale dekningen.

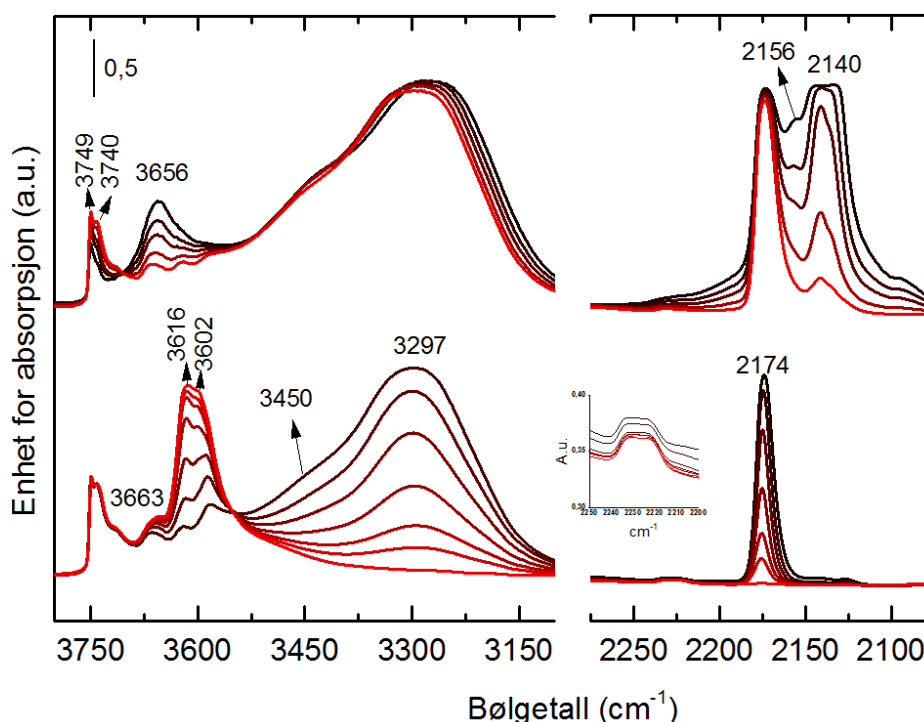
Figur 4-9 viser spekteret for den friske SSZ-13 prøven med absorbert CO. Toppene ved 3616 cm^{-1} og 3602 cm^{-1} viser OH strekk for de sure Brønsted setene. Toppens asymmetriske form antas å stamme fra de to familiene av Brønsted seter det dannes i CHA-strukturen (forklart i avsnitt 2.1.2) [40]. De to toppene kalles henholdsvis høy- og lavfrekvente seter (HF og LF), der setene posisjonert i åtte-ringen (O(1), O(2) og O(4)) er HF, tilordnet toppen ved 3616 cm^{-1} , og setet posisjonert på seks-ringen inne i hulrommet (O(3)) er LF, tilordnet toppen ved 3602 cm^{-1} . HF setene anses som mer tilgjengelige og forbrukes derfor ved lavere trykk, noe som kommer frem av spekteret. Ved økende dekning av CO gjennomgår toppene et rødsjift og det dannes en topp ved 3297 cm^{-1} . Antall cm^{-1} toppen har blitt forskjøvet ($\Delta\nu_{\text{OH}}$) brukes som et mål for å anta syrestyrken til strukturen. I dette tilfellet har de sure Brønsted setene et rødsjift på $\Delta\nu_{\text{OH}}=-319 \text{ cm}^{-1}$ for HF og $\Delta\nu_{\text{OH}}=-305 \text{ cm}^{-1}$ for LF. Det at spekteret går fra å vise to topper uten dekning av CO til å vise en topp ved økende dekning av CO viser at de resulterende OH \cdots CO kompleksene ikke kan bli differensiert av FT-IR [39].

Det observeres en topp ved 3663 cm^{-1} , noe som antyder at det er Al-OH grupper i strukturen [80]. Det svake intensitetsfallet ved økende dekning av CO tyder på en sur karakter for disse setene. Toppene gjennomgår et rødsjift ved høyere dekning av CO til skulderen observert ved 3450 cm^{-1} . Dette gir et rødsjift på rundt -213 cm^{-1} , men det er vanskelig å finne et nøyaktig skift da det er vanskelig å definere toppunktet til skulderen.

I CO-strekkområdet observeres det en liten asymmetrisk topp rundt 2230 cm^{-1} vist som et ekstra innsatt spekter. Denne toppen tilordnes CO-strekk for CO adsorbent på sure Lewis seter. Toppen ved 2174 cm^{-1} tilordnes de CO-strekk for CO adsorbent på de sure Brønsted setene.

I spekteret for høy dekning av CO observeres det topper ved 3749 cm^{-1} og 3740 cm^{-1} som tilordnes OH-strekk på silanolgrupper. Toppen ved 3749 cm^{-1} tilordnes isolerte silanolgrupper, mens toppen ved 3740 cm^{-1} tilordnes terminale. Disse toppene gjennomgår et rødsjift ved økende dekningen av CO og danner en topp ved 3656 cm^{-1} . De isolerte silanolgruppene har et rødsjift på $\Delta\nu_{\text{OH}}=-93\text{ cm}^{-1}$, mens de terminale har et rødsjift på $\Delta\nu_{\text{OH}}=-84\text{ cm}^{-1}$. I spekteret ser det ikke ut til at alle silanolene er tilgjengelige da toppen ikke flater helt ut.

Toppen ved 2156 cm^{-1} i CO-strekk område tilordnes CO adsorbent på silanolgruppene og toppen ved 2140 cm^{-1} tilordnes kondensert CO i porene eller på overflaten av strukturen [80].

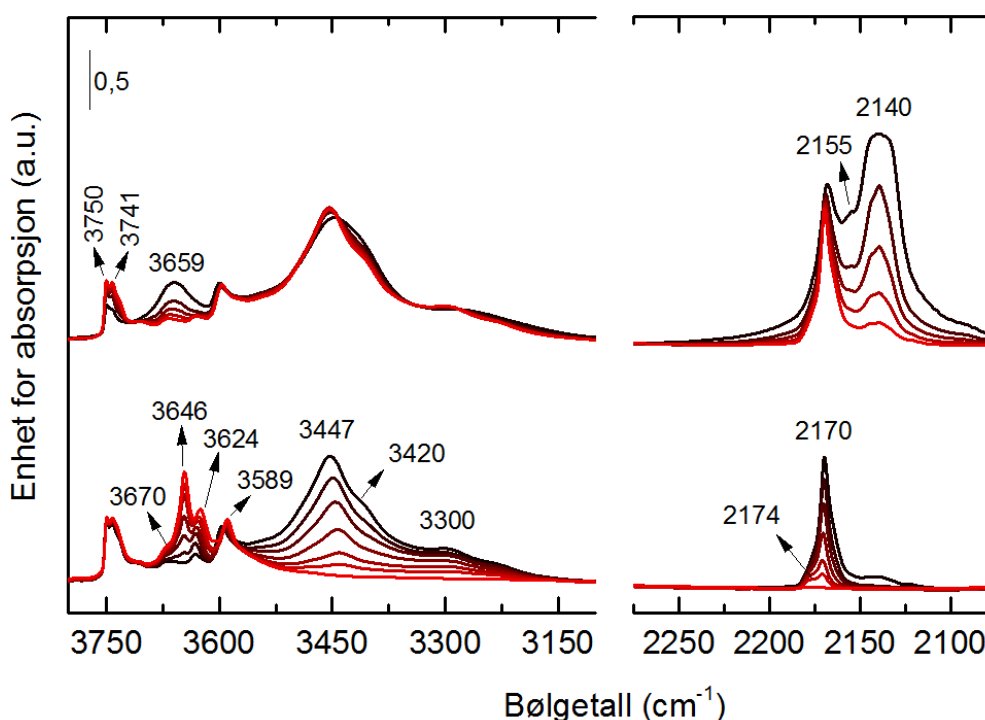


Figur 4-9: FT-IR spekter for den friske SSZ-13 prøven med CO som probemolekyl. De nederste spektrene er med lav dekning av CO mens de øverste spektrene er med høy dekning. Det innsatte området viser en liten asymmetriske toppen mellom 2200 cm^{-1} og 2250 cm^{-1} . Markerte topper er forklart i teksten.

Figur 4-10 viser FT-IR spekteret for SSZ-13-600. I OH-strekk området ved lav dekning av CO observeres det tre topper i området der det vanligvis observeres sure Brønsted seter. Disse

observeres ved 3646 cm^{-1} , 3624 cm^{-1} og 3589 cm^{-1} . Toppene ved de to høyeste frekvensene ligger i et område mellom sure Brønsted seter og Al-OH grupper og antas derfor ikke lenger å være sterke sure Brønsted seter. Toppene ved 3646 cm^{-1} har et rødsjift ved økende dekning av CO til toppen ved 3447 cm^{-1} , noe som gir $\Delta\nu_{\text{OH}}=-199\text{ cm}^{-1}$, mens toppen ved 3624 cm^{-1} har et rødsjift til toppen ved 3420 cm^{-1} , som gir $\Delta\nu_{\text{OH}}=-204\text{ cm}^{-1}$. Den siste toppen ved 3589 cm^{-1} kan anses som et surt Brønsted sete, men ved økende dekning av CO viser ikke dette setet en sur karakter ved at intensiteten til toppen ikke synker. Det observeres også en topp ved 3670 cm^{-1} som tilordnes Al-OH grupper. Denne toppen synker i intensitet ved økende dekning av CO, men gjennomgår et rødsjift til en topp som antas å være skult under toppen ved 3447 cm^{-1} . Den siste toppen som observeres i OH-strekk området ved 3300 cm^{-1} er en typisk topp for OH-strekk ved adsorbering av CO på et surt Brønsted sete.

I CO-strekk området observeres det to topper, en ved 2170 cm^{-1} og en ved 2174 cm^{-1} . Dette er typiske topper for CO-strekk av CO adsorbert på sure seter. Det observeres ingen topp i området mellom 2200 cm^{-1} og 2250 cm^{-1} , noe som tyder på at det ikke befinner seg sure Lewis seter i strukturen.



Figur 4-10: FT-IR spekter for SSZ-13-600 med CO som probemolekyl. Det nederste spekteret er med lav dekning av CO mens det øverste spekteret er med høy dekning. Markerte topper er forklart i teksten.

For spekteret ved høyere dekning av CO observeres det to topper for silanoler ved 3750 cm^{-1} og 3741 cm^{-1} . Disse gjennomgår et rødsjift ved økende dekning av CO til toppen ved 3659 cm^{-1} . Dette gir et rødsjift for isolerte silanoler på $\Delta\nu_{\text{OH}}=-91\text{ cm}^{-1}$ og for de terminale på $\Delta\nu_{\text{OH}}=-82\text{ cm}^{-1}$. Det observeres også her at ikke alle silanolene er tilgjengelig for CO.

Ved CO strekk området observeres det en topp ved 2155 cm^{-1} som tilordnes CO adsorbent på silanoler, mens toppen ved 2140 cm^{-1} tilordnes kondensert CO.

De nye toppene som observeres i OH-strekk området gir en klar indikasjon på at det har skjedd en forandring av den surheten til prøven. Da de sure setene ligger ved høye frekvenser i tillegg til at de gjennomgår et mye lavere rødsjift, antas det at de sure setene ikke lenger kan ses på som sterke sure Brønsted seter. Toppene viser også et fall i intensitet, noe som viser at konsentrasjonen av de sure setene minker som følger av dealuminering av prøven.

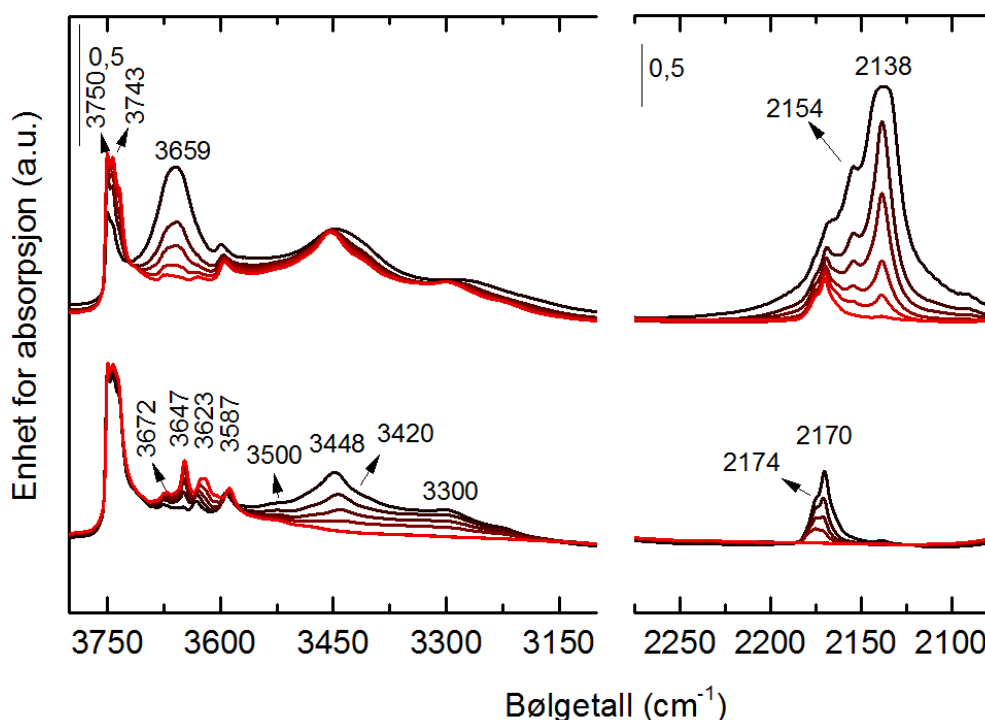
Figur 4-11 viser spekteret for SSZ-13-700. I dette spekteret observeres de samme forandringene som for SSZ-13-600, men med et enda høyere fall i intensitet. I området der det vanligvis observeres sure Brønsted seter i OH-strekk området ved lav dekning av CO observeres det topper ved 3647 cm^{-1} , 3623 cm^{-1} og 3587 cm^{-1} . Toppene ved 3647 cm^{-1} gjennomgår et rødsjift ved økende dekning av CO til toppen ved 3448 cm^{-1} , noe som gir et rødsjift på $\Delta\nu_{\text{OH}}=-199\text{ cm}^{-1}$, mens toppen ved 3626 cm^{-1} har et rødsjift til toppen ved 3420 cm^{-1} , som gir $\Delta\nu_{\text{OH}}=-203\text{ cm}^{-1}$. Toppene ved 3587 cm^{-1} viser heller ikke i denne prøven en minkende intensitet ved økende dekning av CO. Det observeres en topp ved 3672 cm^{-1} som tilordnes Al-OH grupper. Ved økende dekning av CO har denne toppen et rødsjift til toppen ved 3550 cm^{-1} . Da denne toppen er en skulder er det vanskelig å anta et toppunkt og derfor vanskelig å gi en eksakt verdi for rødsjiftet. Det observeres en topp ved 3300 cm^{-1} som er typisk for OH-strekk for ved adsorbent CO på sure Brønsted seter.

I CO-strekk området observeres det to topper ved 2170 cm^{-1} og 2170 cm^{-1} som tilordnes CO-strekk for CO adsorbent på sure seter. Det observeres ingen sure Lewis seter i området mellom 2200 cm^{-1} og 2250 cm^{-1} .

I spekteret for høy dekning av CO tilordnes toppene ved 3750 cm^{-1} og 3743 cm^{-1} henholdsvis isolerte og terminale silanolgrupper. Disse har et rødsjift til toppen ved 3659 cm^{-1} . Ved CO-strekk området er det verdt å merke at skaleringen av spektret er forandret. Det observeres

også her at ikke alle silanolene er tilgjengelige for CO. Toppen ved 2154 cm^{-1} tilordnes CO-strekk til CO adsorbent på silanolgruppene og toppen ved 2138 cm^{-1} tilordnes kondensert CO.

I spekteret for SSZ-13-700 observeres det et enda større fall i konsentrasjonen for de sure setene sammenlignet med spekteret for SSZ-13-600. Det antas også for denne prøven at de nye setene ikke lenger kan ses på som sterke sure Brønsted seter.



Figur 4-11: FT-IR spekter for SSZ-13-700 med CO som probemolekyl. Det nederste spekteret er med lav dekning i CO mens det øverste spekteret er med høy dekning. Markerte toppe er forklart i teksten.

Pyridin som probemolekyl

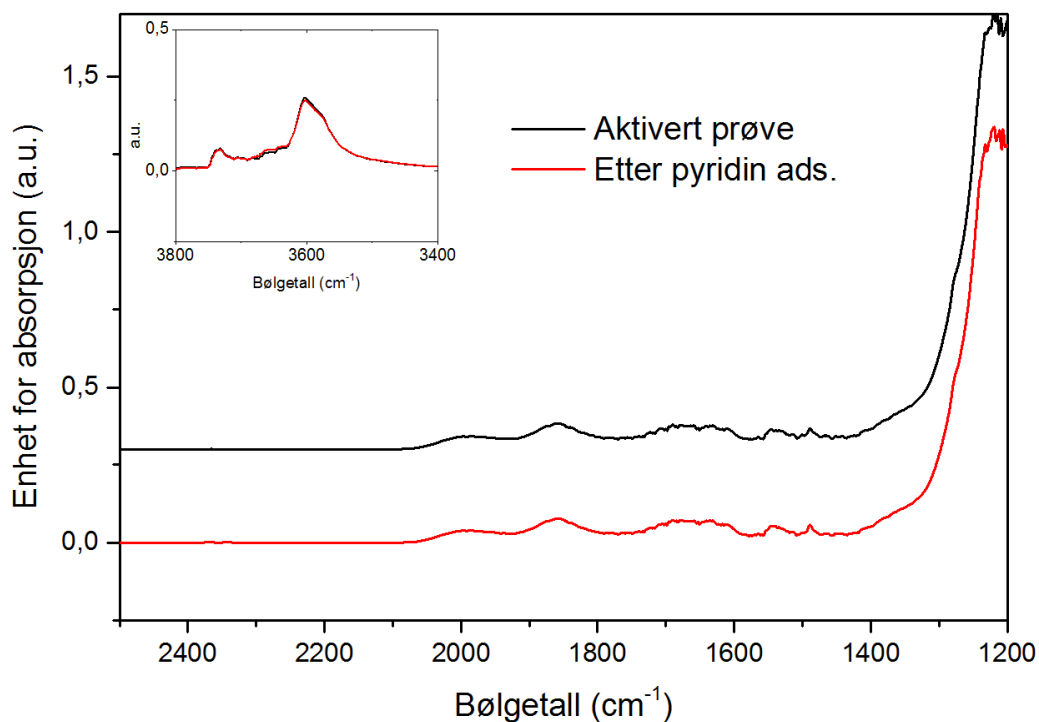
Pyridin brukes som probemolekyl for å se på tilgjengeligheten av Si-OH-Al grupper med et større probemolekyl enn CO. Pyridin har en størrelse på $5,4\text{ Å}$ [77], noe som er større enn porene i CHA, derfor vil pyridin kun penetrere porene hvis de er mesoporer. Ved å se på absorpsjonen av pyridin før og etter hydrotermisk behandling vil det være mulig å observere om det dannes mesoporer i strukturen. Resultatene for den friske prøven og SSZ-13-600 er oppnådd ved et annet oppsett enn SSZ-13-700, som forklart under 3.5.4. I spektrene for den friske prøven og SSZ-13-600 vises to kurver. Den øverste kurven er den aktiverte prøven og den nederste kurven er etter adsorpsjon av pyridin ved 150°C . Ved så høy temperatur vil ikke prøven fysisorbere pyridin på overflaten av strukturen. I spekteret for SSZ-13-700 vises tre kurver der den øverste kurven er den aktiverte prøven, den midterste kurven er med

fysisorbert pyridin ved romtemperatur og den nederste kurven er etter at pyridin har blitt desorbert ved 200°C. For alle tre prøvene viser det innsatt de sure setenes OH-strekk i område mellom 3800-3400 cm^{-1} . Denne innsatte delen av spekteret vil vise om det er noen forandring av de sure setene eller silanolgruppene ved absorbert pyridin.

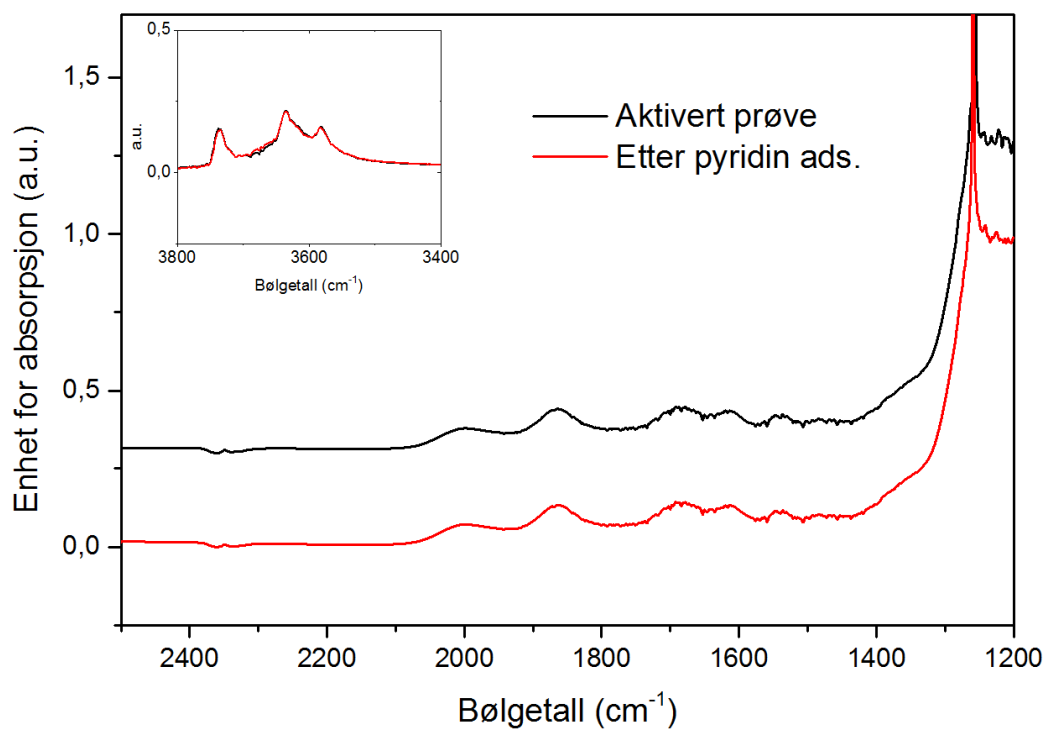
Figur 4-12 og 4-13 viser resultatene fra den friske prøven og SSZ-13-600. I disse spektrene observeres det ingen forandring mellom kurvene før og etter påføring av pyridin. Det observeres heller ingen forandring for OH-strekket til de sure setene for noen av prøvene.

Figur 4-14 viser spekteret for SSZ-13-700. I denne prøven observeres det at det fysisorberes pyridin ved romtemperatur. Dette vises ved at det dannes asymmetriske topper ved 1450 cm^{-1} og 1600 cm^{-1} . Disse toppene forsvant ved desorpsjon av pyridin ved 200°C som vises ved at den nederste kurven for desorbert pyridin er lik som den aktiverte prøven. I OH-strekk området vist i det innsatte feltet observeres det at intensiteten til Si-OH gruppene ved ca. 3750 cm^{-1} synker, noe som vil si at pyridin adsorberes på silanoler på overflaten av strukturen.

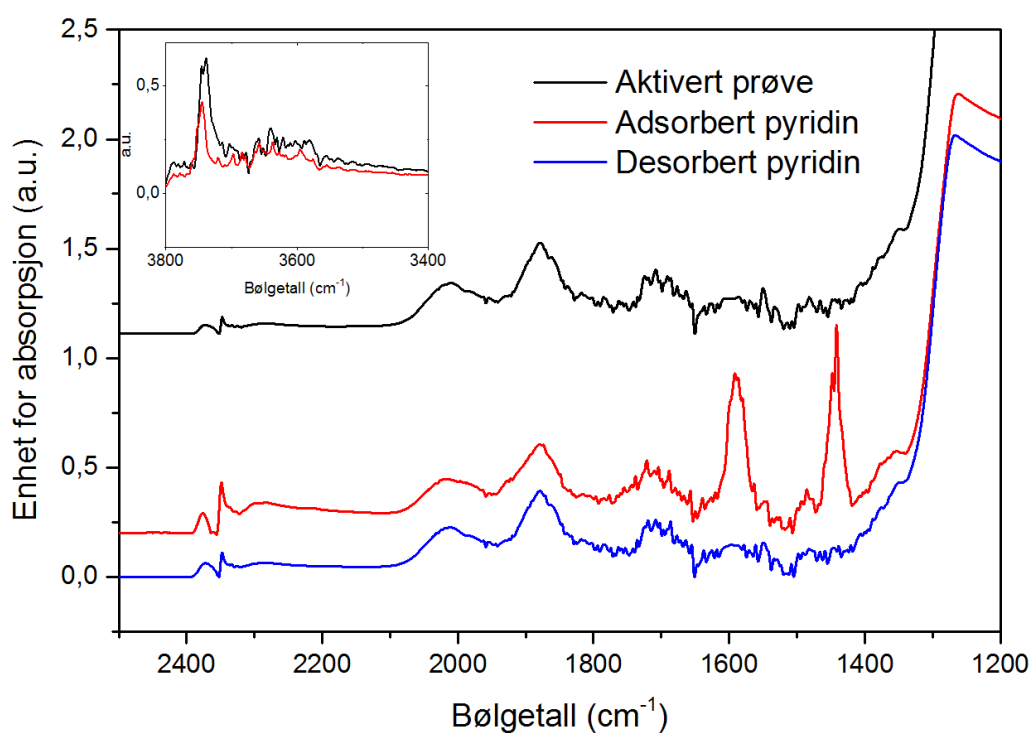
Resultatene viser at Si-OH-Al gruppene inne i strukturen ikke er tilgjengelige for pyridin, noe som tyder på at det ikke dannes mesoporer i strukturen. Pyridin adsorbert på sure Brønsted seter ville gitt en topp rundt 1550 cm^{-1} [109].



Figur 4-12: Spekteret fra FT-IR før og etter påføring av pyridin for den friske prøven av SSZ-13.



Figur 4-13: Spekteret fra FT-IR før og etter påføring av pyridin for SSZ-13-600.



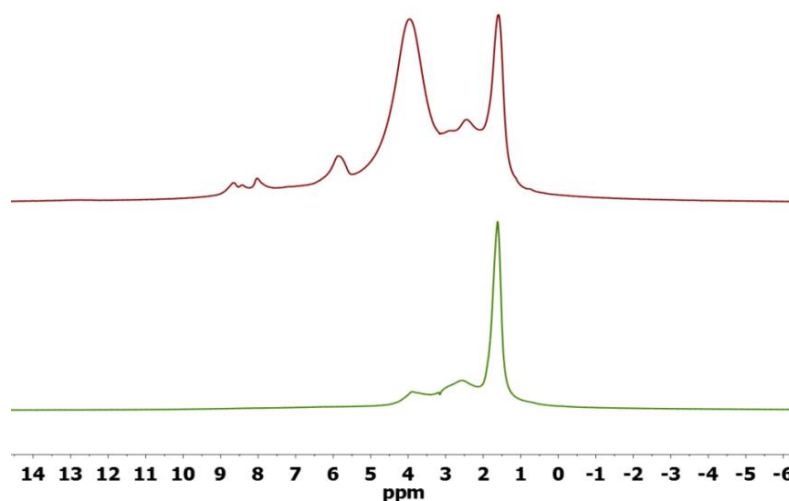
Figur 4-14: Spekteret fra FT-IR før og etter påføring og desorbering av pyridin for SSZ-13-700. For denne prøven ble resultatene oppnådd med en annen type detektor og et annet oppsett enn for de to andre prøvene.

MAS NMR

MAS NMR ble utført på den friske prøven og SSZ-13-700. Analysen viser miljøet rundt de forskjellige kjernene som analyseres, der intensiteten kan ses på som et relativt mål for konsentrasjon. For alle resultatene vises spekteret for den friske prøven øverst, mens SAPO-34-700 vises nederst.

^1H MAS NMR

Spekteret for ^1H MAS NMR er vist i figur 4-15. I spekteret for den friske prøven observeres det topper ved 1,5 ppm, 2,5 ppm, 4 ppm og noen mindre topper ved 6-9 ppm. Toppen ved 1,5 ppm tilordnes protonene på ytre silanol grupper på den eksterne overflaten av partikkelen. Toppen ved 2,5 ppm tilordnes Al-OH grupper eller sure Lewis seter [110], men det kan også være interne Si-OH grupper i silanolreder [63]. Toppen ved 4 ppm tilordnes de sure Brønsted setene [109]. De mindre toppene som observeres ved 6-9 ppm er det skrevet lite om i litteraturen og legges frem med ukjent opphav. I spekteret for SSZ-13-700 observeres det topper ved 1,5 ppm, 2,5 ppm og en med lav intensitet ved 4 ppm, der tilordningen er den samme.



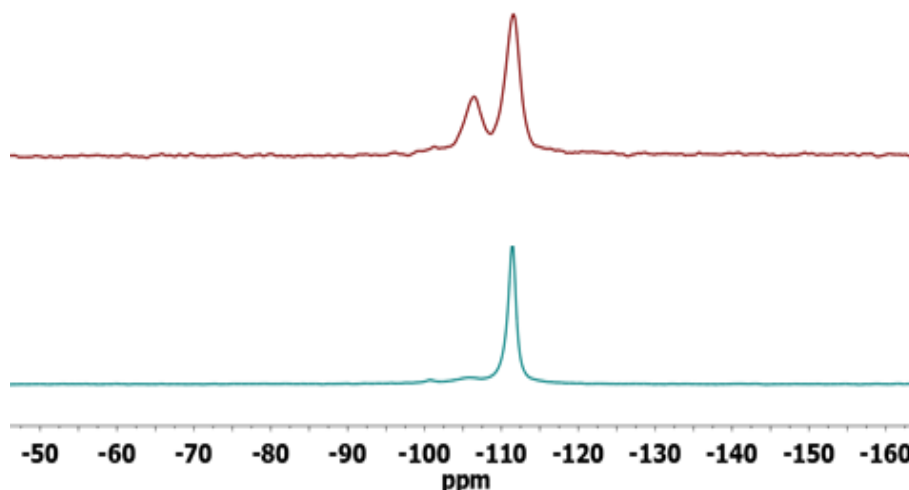
Figur 4-15: ^1H MAS NMR spekter for den friske prøven øverst og SSZ-13-700 nederst. Spekteret antyder et tap i konsentrasjonen av sure Brønsted seter med toppen ved 4 ppm.

I SSZ-13-700 observeres det et stort fall i intensitet for toppen ved 4 ppm. Dette viser at det skjer en dealuminering i strukturen som gjør at konsentrasjonen av de sure Brønsted setene faller. Samtidig som denne toppen faller i intensitet observeres det en økning i toppen ved 1,5 ppm som tyder på en øking i konsentrasjon for silanoler.

De resterende toppene ved høyere kjemisk skift observeres ikke for SSZ-13-700. Derfor antas det at disse toppene stammer fra reaktive protoner i et spesielt, surt miljø som forandres ved hydrotermisk behandling.

^{29}Si MAS NMR

Spekteret for ^{29}Si MAS NMR er gitt i figur 4-16. Det observeres to topper i spekteret for den friske prøven, en ved -105 ppm og en ved -110 ppm. Toppen ved -105 ppm tilordnes $\text{Si}(\text{O})_3(\text{OAl})$, altså Si bundet til 3 andre Si og et Al som i et surt Brønsted sete [109]. Toppen ved -110 ppm tilordnes $\text{Si}(\text{OSi})_4$, altså Si bundet til 4 andre Si atomer [111]. For SSZ-13-700 har toppen ved -105 ppm sunket drastisk i intensitet. Dette viser at konsentrasjonen av sure seter har sunket i intensitet, noe som også observeres for ^1H MAS NMR



Figur 4-16: ^{29}Si MAS NMR spekter for den friske prøven vist øverst og SSZ-13-700 vist nederst. Spekteret antyder et tap i konsentrasjonen av sure Brønsted seter sett ved at toppen ved -105 ppm minsker i intensitet.

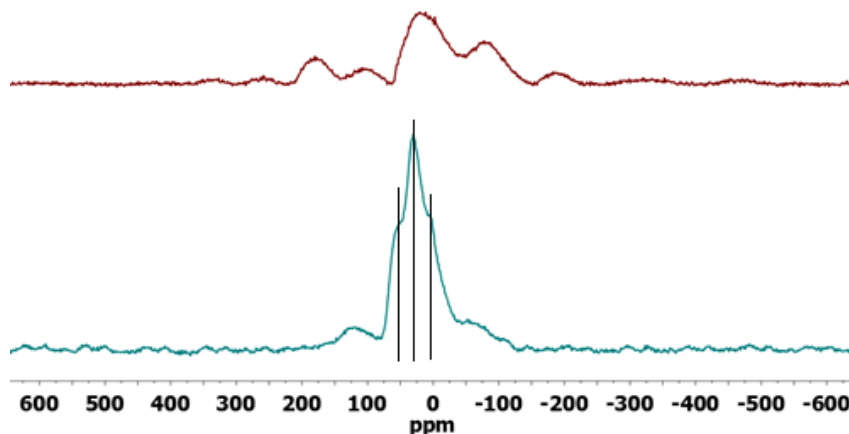
Ved -108 ppm observeres det en liten skulder for toppen ved -110 ppm. Denne skulderen er svært liten og vanskelig å se ut i fra spekteret gitt i 4-16, men toppen kan tilordnes $\text{Si}(\text{OSi})_2(\text{OAl})_2$ [109]. I strukturen antas det kun å være et surt Brønsted sete per hulrom, noe som vil gjøre at denne toppen ikke skal være synlig. Ved en liten topp kan det bety at det er noen slike sammensetninger i strukturen, men den lave intensiteten viser at konsentrasjon er veldig lav.

^{27}Al MAS NMR

Spekteret for ^{27}Al MAS NMR er gitt i figur 4-17. Spekteret for den friske prøven er vanskelig å analysere da det består av svært uvanlige topper. Til vanlig vil det være topper rundt 50-60

ppm og ved 0 ppm der toppene tilordnes henholdsvis tetraedrisk koordinert Al i rammeverket og oktaedrisk koordinert Al. Arbeid gjort av Eilertsen et al. [112] viser et ^{27}Al NMR spekter for SSZ-13. I denne artikkelen observeres det kun en topp ved 60 ppm, noe som tilsier at prøven er uten defekter.

De uvanlige toppene for prøven tyder på at Al befinner seg i uvanlige posisjoner i prøven. Det kan også bety at det befinner seg fordreide Al komplekser inne i strukturen eller Al_2O_3 som henger igjen fra syntesen. Tabell 2-2 viser noen alternative strukturer for ekstranettverk Al. Etter hydrotermisk behandling ser det ut til at behandlingen «rydder» opp i strukturen. Det observeres her en topp ved rundt 30 ppm med to skuldre, en ved 0 ppm og en ved 60 ppm. Den mest tydelige toppen, toppen ved 30 ppm, tilordnes pentakoordinert eller fordreid tetrakoordinert Al [58, 113]. Dette er ekstranettverk Al som fortsatt er bundet til strukturen da komplekset ikke har gått igjennom en fullstendig hydrolyse. Skulderen ved 0 ppm tilordnes ekstranettverk oktaedrisk koordinert Al (vist i tabell 2-2) [111]. Skulderen ved 60 ppm tilordnes tetraedrisk koordinert Al i rammeverket til strukturen [114, 115]. Disse toppene er tidligere observert for dealuminert zeolitt Y ved hydrotermisk behandling [116, 117].



Figur 4-17: ^{27}Al MAS NMR for den friske prøven vist øverst og SSZ-13-700 vist nederst. Spekteret for den friske prøven viser uvanlige topper det er vanskelig å karakterisere.

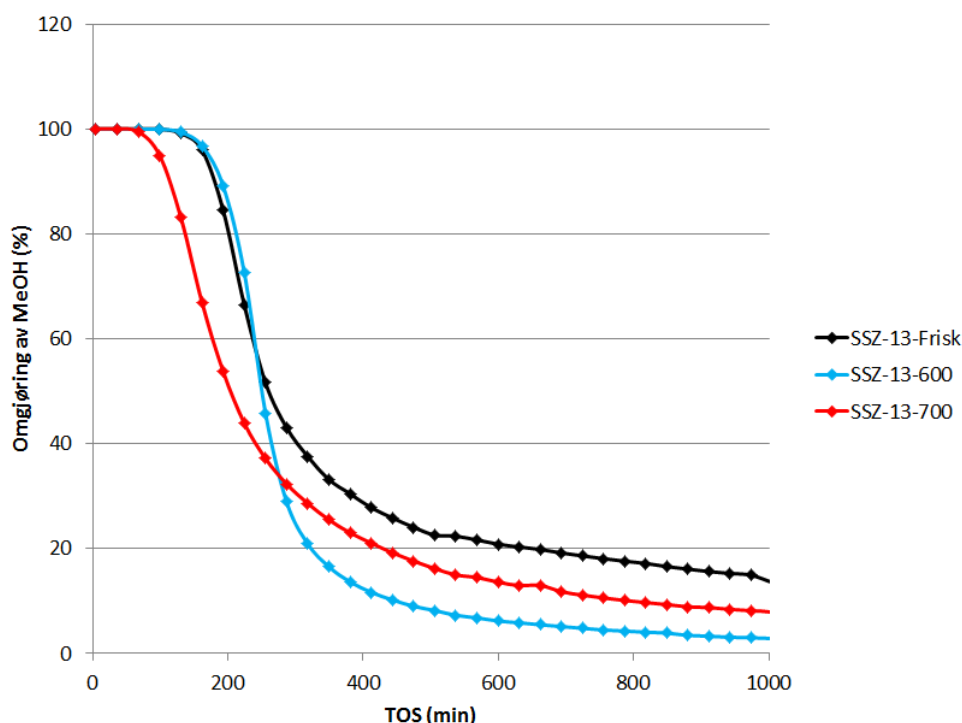
I spekteret for SSZ-13-700 observeres det to brede topper ved rundt -120 ppm og ved -50 ppm. Disse toppene er det vanskelig å tilordne spesifikke specier.

4.1.2 Katalytisk testing

Den katalytiske testingen gjennomføres for å se de praktiske konsekvensene av den strukturelle forandringen den hydrotermiske behandlingen har påført. Avsnittet vil først vise

hvordan omsetningen av metanol forandrer seg som en funksjon av tid, før selektiviteten av produkter for katalysatorene blir sett nærmere på.

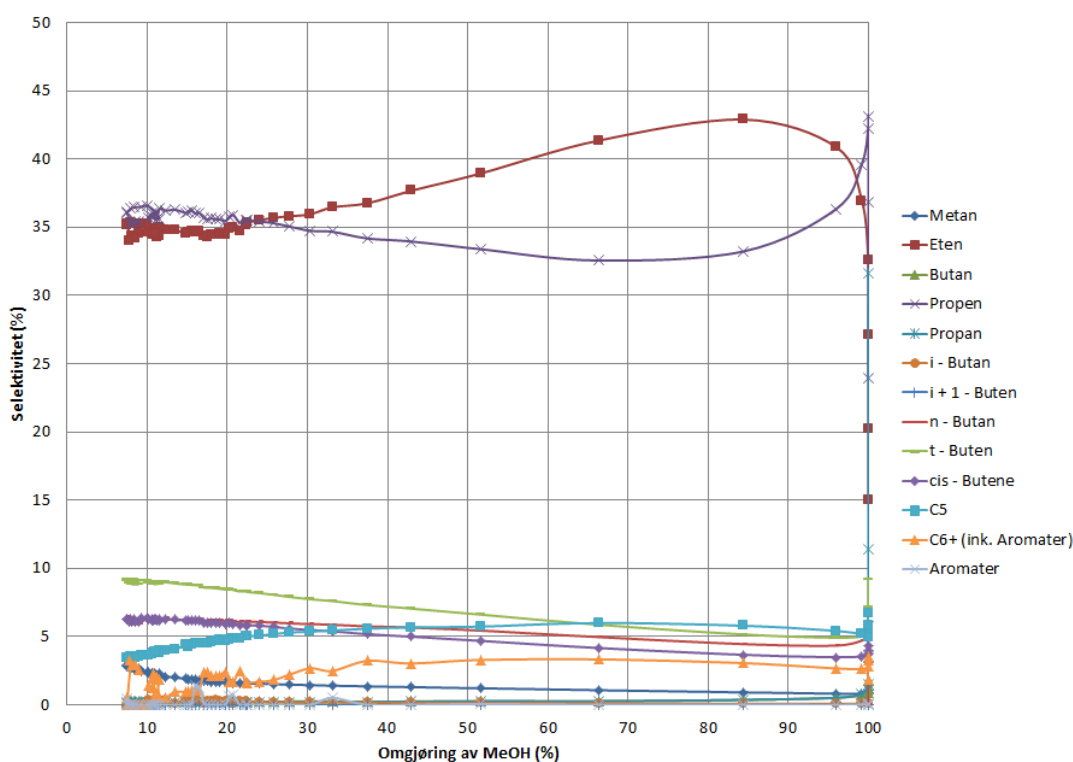
Figur 4-18 viser omsetning av metanol som en funksjon av reaksjonstiden, TOS (engelsk; *Time on Stream*). Den katalytiske testingen viser at deaktiveringshastigheten av prøvene ikke forandres veldig etter hydrotermisk behandling. En analyse av tiden etter ved 50 % omsetning viser at den friske prøven har en halveringstid på 263 min, SSZ-13-600 har en halveringstid på 252 min og SSZ-13-700 har en halveringstid på 204 min. Til gjengjeld deaktiveres SSZ-13-600 fullstendig raskere enn både den friske prøven og SSZ-13-700. Det ble fortsatt målt en omsetning av metanol for den friske prøven på 5 % etter 48 timer.



Figur 4-18: Omsetning av metanol over tid for SSZ-13 prøven virker ikke å ha stor påvirkning av den hydrotermiske behandlingen. Det observeres kun mindre forandringer der SSZ-13-700 deaktiverer raskest til halv omsetning. SSZ-13-600 holder seg lik den friske prøven frem til ca. 50 % før den friske prøven slaker ut til et platå der omsetning av metanol holdes oppe. SSZ-13-600 har den bratteste deaktiveringskurven av de målte prøvene.

Figur 4-19 viser den friske prøvens selektivitet som en funksjon av omsetningen av metanol. I starten av reaksjonen, ved 100 % omsetning, er prøven mest selektiv mot propen og propan, men også noe mot eten. Dette er vanlig da det i starten av reaksjonen vil dannes hydrogenfattige aromater og koks inne i hulrommene (jf. HCP forklart i 2.3.6). Fordi aromaterne er hydrogenfattige vil det dannes hydrogenrike alkaner for å kompensere, der den initielle produksjonen av koks og aromater er en rask prosess. Det observeres ingen aromater i

produktene da disse fanges inne i porene som følge av de små porene til CHA. Selektiviteten forandres raskt mot eten og propen, der selektiviteten mot propan synker med en gang. Ved 95 % omsetning, etter den innledende produksjonen av aromater og koks, er den totale selektiviteten mot lette olefiner på 77 %, der eten utgjør 41 % og propen utgjør 36 %. Når prøven har nådd 50 % omsetning er selektiviteten mot olefinene ved 73 %, der eten står for 39 % og propen står for 34 % av selektiviteten. Ved høyere omsetning er prøven mest selektiv mot eten, men selektiviteten minker, og ved 25 % omsetning av metanol går prøven over til å være mest selektiv mot propen. Selektiviteten skyldes diffusjonsbegrensninger der eten diffunderer igjennom porene lettere på grunn av liten størrelse.

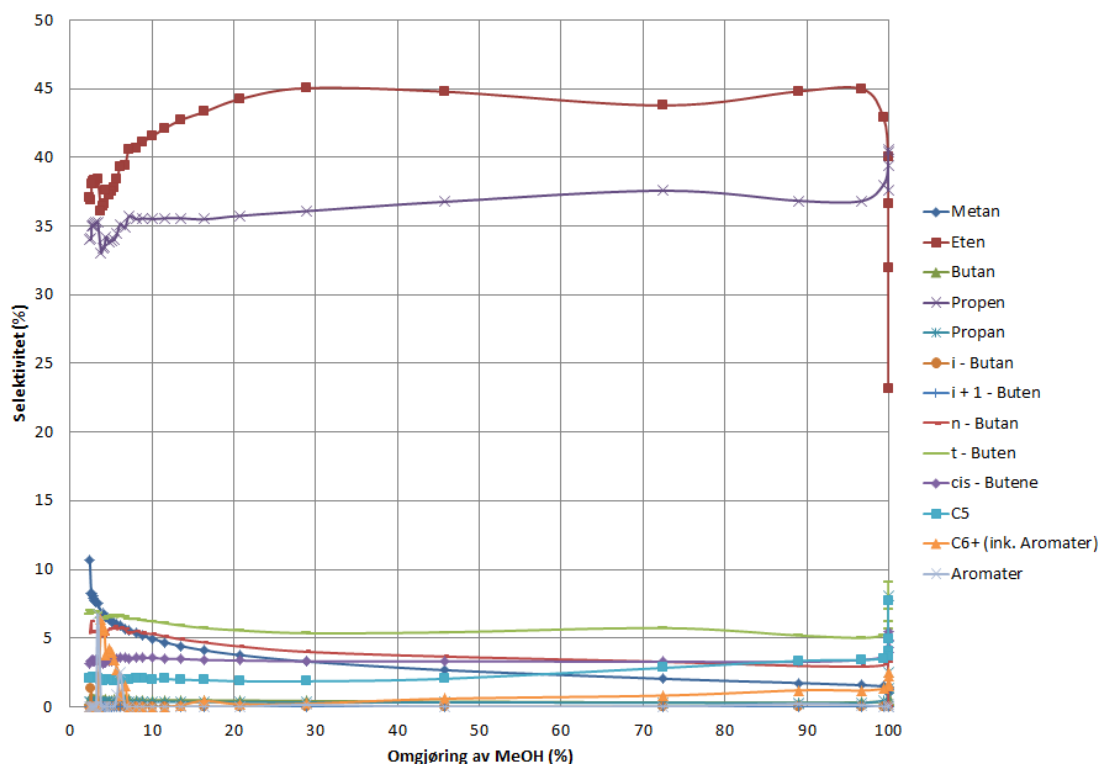


Figur 4-19: Grafen viser selektiviteten mot produktene som en funksjon av omsetning av metanol for den friske prøven. Prøven viser høy selektivitet mot de lette olefinene, der selektiviteten er høyest mot eten stort sett igjennom hele reaksjonsforløpet. I starten av reaksjonen, ved 100 % omsetning, er det selektiviteten mot propan og propen som dominerer, men selektiviteten mot propan synker raskt. Det observeres noe selektivitet mot C₄, men denne er lav.

Det observeres noe selektivitet mot C₄, der selektiviteten er høyest for t-buten. Ettersom omsetningen av metanol minker øker selektiviteten mot t-buten.

Figur 4-20 viser selektiviteten som en funksjon av omsetning av metanol for SSZ-13-600. Resultatet viser at SSZ-13-600 følger en annen trend enn den friske prøven. Ved 100 % omsetning observeres det ingen selektivitet mot propan. Selektiviteten er høyest mot propen,

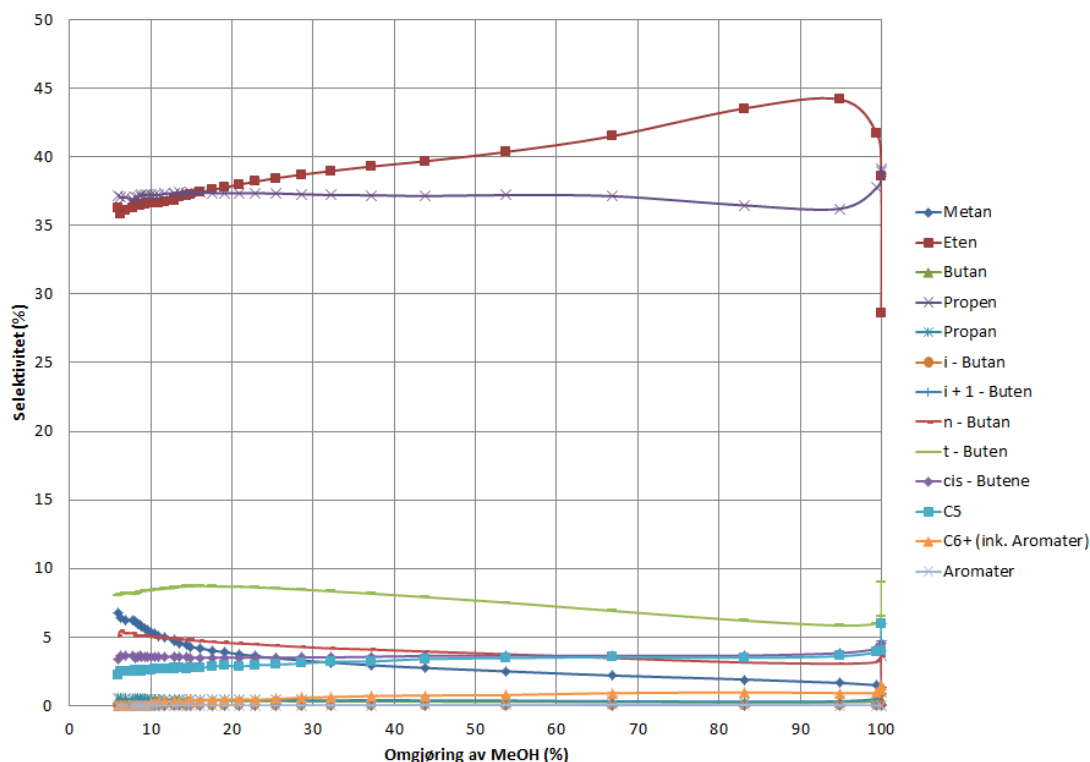
før den fort forandrer seg til å være mest selektiv mot eten. Det samme skjer for SSZ-13-600 som for den friske prøven ved at det innledningsvis i reaksjonen dannes aromater og koks i porene, men i mindre grad. Den innledende produksjonen er ikke like aktiv for den behandlede prøven på grunn av tapet av sure seter. Når det produseres hydrogenfattige aromater og koks må det kompenseres av hydrogenrike alkener. Dette er tydelig i den friske prøven ved at det dannes propan, men dette observeres ikke for SSZ-13-600. Det antas at det for denne prøven dannes iso-butaner som ikke slipper ut av porene og er dermed ikke synlig som produkt.



Figur 4-20: Grafen viser selektiviteten mot de forskjellige produktene som en funksjon av omsetning av metanol for SSZ-13-600. Ved 100 % omsetning av metanol er det selektiviteten mot propan som dominerer. Selektiviteten mot eten begynner lavt, men øker fort til en høyere selektivitet enn propan. Ved 95 % omsetning er selektiviteten mot lette olefiner på 82 % mens den ved 50 % omsetning er på 81 % av den totale selektiviteten mot produktene.

Ved 95 % omsetning ligger den totale selektiviteten mot olefiner på 82 %, der eten utgjør 45 % og propan utgjør 37 %. Ved 50 % omsetning viser SSZ-13-600 en selektivitet mot de lette olefinene på 81 %, der eten står for 45 % og propan står for 36 % av selektiviteten. Hovedsakelig er prøven mest selektiv mot de lette olefinene. Det observeres noe selektivitet mot C₄, der t-buten viser høyest selektivitet, selektiviteten mot C₄ holder seg jevnt under 7 % for alle typene av C₄.

Figur 4-21 viser kurvene for selektivitet som en funksjon av omsetning av metanol for SSZ-13-700. For SSZ-13-700 er trenden for selektivitet lik som for den friske prøven. I starten av reaksjonen observeres det ingen selektivitet mot propan for SSZ-13-700. Selektiviteten mot propen dominerer ved 100 % omsetning, men som for den friske prøven og SSZ-13-600 overgår synker denne fort, mens selektiviteten mot eten øker. Innledningsvis produseres det aromater og koks inne i porene, der aktiviteten har sunket som et resultat av en lavere konsentrasjon av sure seter. I likhet med SSZ-13-600 vil det dannes iso-butan for å kompensere for de hydrogenfattige arometene og koksen.



Figur 4-21: Grafen viser selektiviteten mot de forskjellige produktene sett mot omsetningen av metanol for SSZ-13-700. Ved 100 % omsetning av metanol er det selektiviteten mot propen som dominerer. Selektiviteten mot eten begynner lavt, men øker fort til en høyere selektivitet enn propen. Ved 95 % omsetning er selektiviteten mot olefiner på 80 % mens den ved 50 % omsetning er på 82 % av den totale selektiviteten mot produktene.

Ved 95 % omsetning ligger den totale selektiviteten mot olefiner på 80 %, der eten utgjør 44 % og propen utgjør 36%. Ved 50 % omsetning er selektiviteten mot olefinen 82 %, der eten står for 45 % og propen står for 37 %. Selektiviteten mot C4 er lav og holder seg under 4 % igjennom hele reaksjonsforløpet.

Tabell 4-3 viser en oversikt over den totale selektiviteten mot lette olefiner ved 100 %, 95 % og 50 % omsetningen av metanol for den friske prøven og de hydrotermisk behandlede prøvene. Selektiviteten er høy, ~80 %, noe som tyder på at de er gode katalysatorer for MTO

prosessen. Dette stemmer også overens med tidligere arbeid utført på SSZ-13 ved omsetning av metanol til olefiner [118].

Etter den katalytiske testingen observeres det at partiklene har forandret farge fra hvit til grønnaktig.

Tabell 4-3: *Selektiviteten mot olefiner sett ved 100 %, 95 % og 50 % omsetning for SSZ-13 prøvene.*

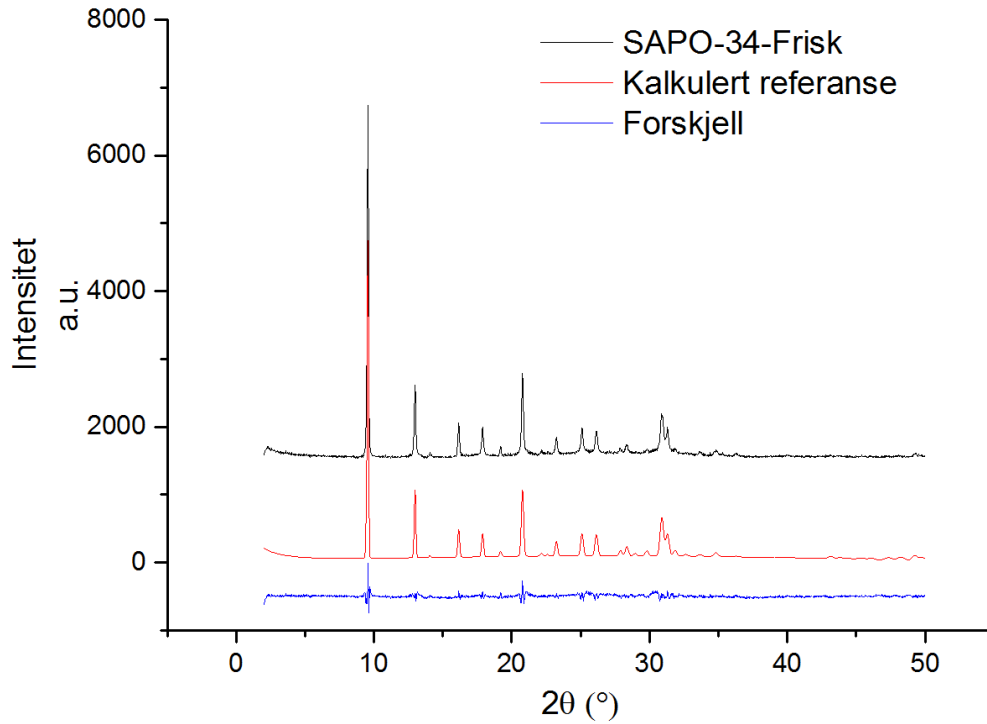
Prøve	Total selektivitet til lette olefiner ved 100 % omsetning	Total selektivitet til lette olefiner ved 95 % omsetning	Total selektivitet til lette olefiner ved 50 % omsetning
SSZ-13-Frisk	39 %	77 %	73 %
Forhold eten/propen		41 % / 36 %	39 % / 34 %
SSZ-13-600	60 %	82 %	81 %
Forhold eten/propen		45 % / 37 %	45 % / 36 %
SSZ-13-700	68 %	80 %	82 %
Forhold eten/propen		44 % / 36 %	45 % / 37 %

4.2 SAPO-34

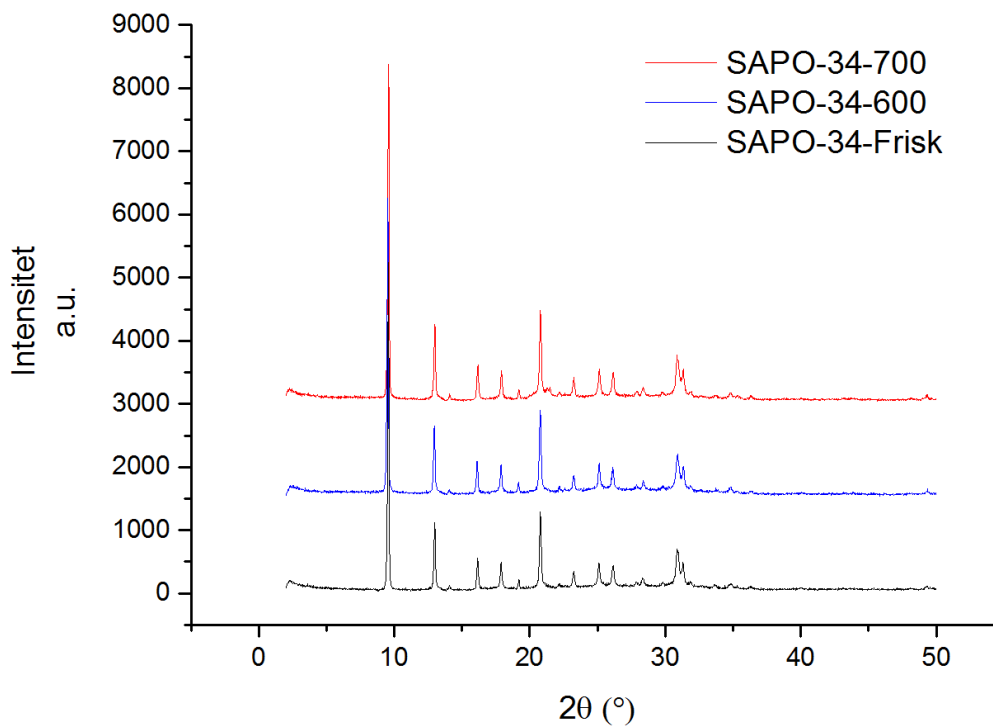
4.2.1 Karakterisering

XRD

Figur 4-22 viser XRD resultatene for den friske SAPO-34 prøven sammenlignet med et kalkulert referansediffraktogram. Sammenligningen viser at den syntetiserte prøven er den ønskede SAPO-34 strukturen. Referansediffraktogrammet er utregnet ved hjelp av Pawleys avgrensingsmetode av Dr. Boris Bouchevreau. Enhetscellestørrelsen ble funnet til å være $a=b=13,63 \text{ \AA}$ og $c=14,87 \text{ \AA}$ [105]. Disse verdiene stemmer godt overens med verdiene for krystallografisk data gitt i tabell 2-1 for en heksagonal enhetscelle.



Figur 4-22: XRD resultatene for den friske prøven sammenlignet med et kalkulert referansediffraktogram. Den blå kurven viser forskjellen mellom de oppnådde resultatene og referansen.



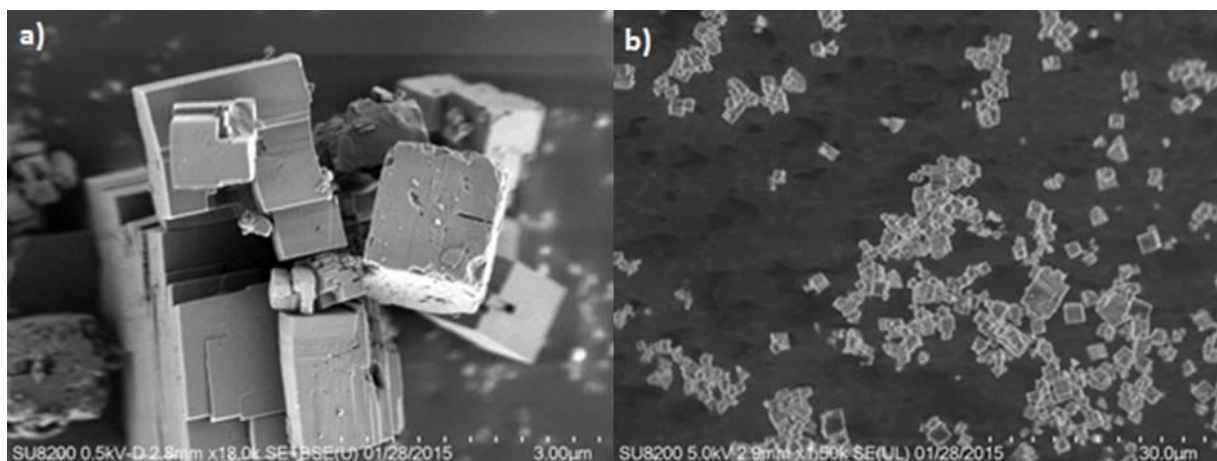
Figur 4-23: XRD resultatene er stort sett like, med unntak av en ny topp ved $2\theta=23^\circ$ SAPO-34-700. Toppen er markert med * og er en typisk topp for tette faser av (alumina)silikater. Det at et ikke er noen stor forandring viser at krystalliniteten opprettholdes etter hydrotermisk behandling.

Figur 4-23 viser en sammenligning mellom XRD resultatene for den friske og de hydrotermisk behandlede prøvene. Ved å sammenligne de behandlede prøvene med den friske prøven observeres det ingen større forandring i diffraktogrammene. Det er, i likhet med SSZ-13, en forandring i intensitet, men ingen kollaps av krystallstrukturen. Den eneste forandringen observeres for SAPO-34-700 ved $2\theta=23^\circ$. Toppen som oppstår her er typisk for tette faser av (alumina)silikater. Den nye toppen er indikert i figur 4-23 med en stjerne (*).

Bakgrunnen til diffraktogrammene holder seg fine og rette ved lave 2θ , noe som indikerer at det ikke dannes større mengder amorf struktur.

SEM

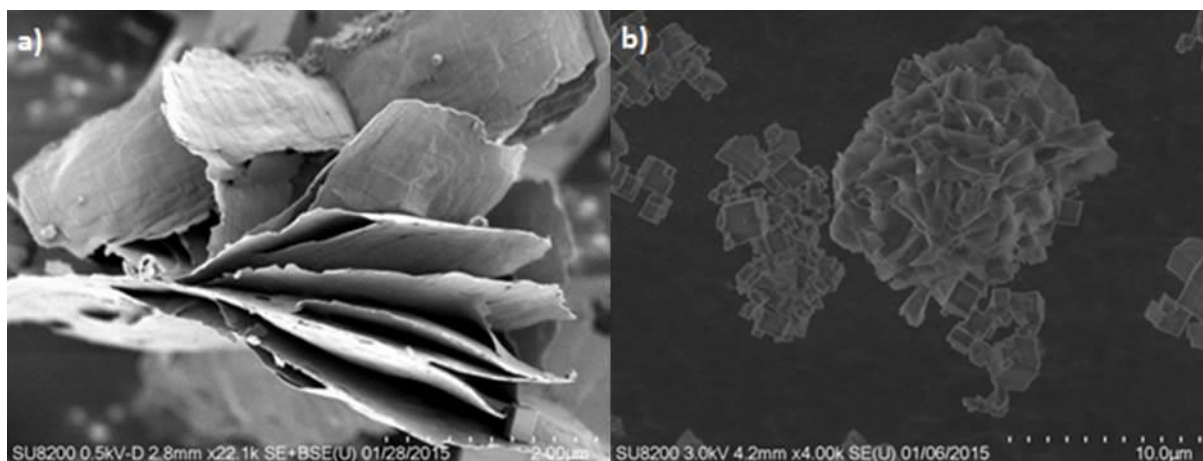
Figur 4-24 viser bildene tatt i SEM for den friske SAPO-34 prøven. Bildene viser kubiske partikler med skarpe kanter, der den gjennomsnittlige partikkelstørrelsen er på 1-3 μm .



Figur 4-24: a) SEM bildene viser den kubiske strukturen til frisk SAPO-34. Partikkelstørrelsen er på 1-3 μm . b) et oversiktsbilde av de kubiske partiklene.

Det observeres ikke bare kubiske krystaller i den friske SAPO-34 prøven. Figur 4-25 viser en annen struktur som ble observert i prøven. Strukturen består av flak noe som gjør at den kan minne om en blomst. Denne blomststrukturen antas å være amorf da det ikke observeres noen uvanlige toppler i XRD diffraktogrammet for den friske prøven.

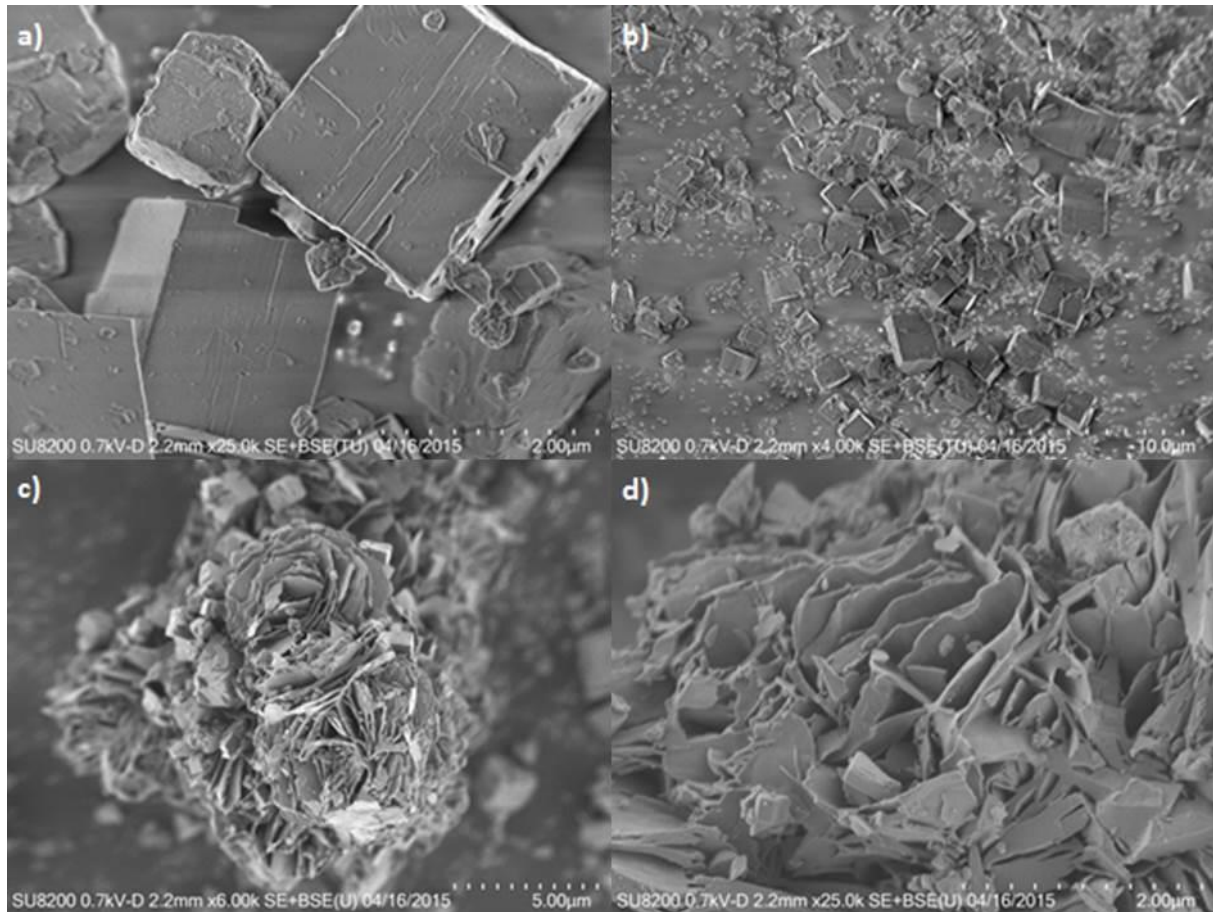
I de innledende forsøkene gjort med SAPO-34 (vist i vedlegg) ble ikke blomststrukturene observert i den friske prøven, men oppsto etter hydrotermisk behandling. Om de er til stede eller ikke har liten betydning for resultatenes del totalt sett, derfor ble prøven brukt, med viten om at strukturen er til stede.



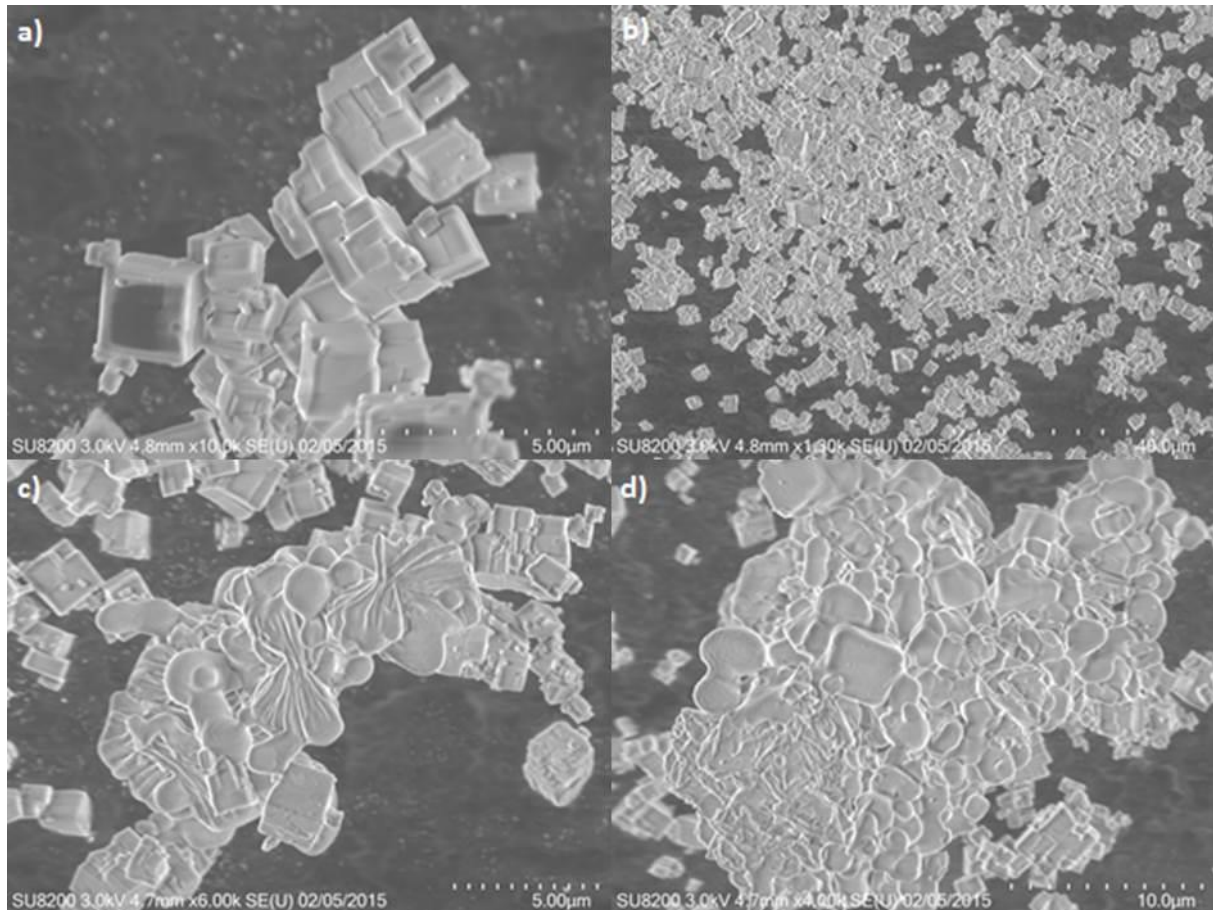
Figur 4-25: Dette er en flakstruktur som kan minne om en blomst. Strukturen antas å være amorf da det ikke observeres noen uvanlige topper i XRD.

Figur 4-26 viser SEM bildene for SAPO-34-600. Denne prøven består av kubiske partikler der morfologien og partikkelstørrelsen virker uforandret. Fortsatt observeres det kubiske partikler med en størrelse på 1-3 µm, med tilstedeværelse av blomsterstrukturer.

Figur 4-27 viser SEM bildene av SSZ-13-700. Prøven består fortsatt hovedsakelig av kubiske krystaller med en partikkelstørrelse på 1-3 µm, men blomsterstrukturen observeres ikke. I denne prøven observeres det agglomerater av partikler der det kan se ut som om kubene «smelter» sammen. Denne smeltingen forekommer kun for agglomerater og ikke for enkeltstående partikler.



Figur 4-26: SEM bilder av SAPO-34-600: a) Den kubiske morfologien til krystallene opprettholdes. Det er heller ingen tydelig forandring i størrelse for partiklene. b) Oversiktsbildet av partiklene viser at den består av kubiske krystaller, samt agglomerater og blomsterstrukturer. c) Blomsterstrukturen som observeres for SAPO-34-600. d) Overflaten til blomsterstrukturen består av flak.



Figur 4-27: SEM bilder av SAPO-34-700: a) Den kubiske morfologien til krystallene opprettholdes. Det observeres ingen størrelsesforandring for de kubiske krystallene. b) Oversiktsbildet viser de kubiske krystallene og noen agglomerater. c & d) Agglomeratene observert i SAPO-34-700 der det ser ut som om kubene «smelter» sammen. Det gjelder bare for agglomeratene, ikke for enkeltstående partikler.

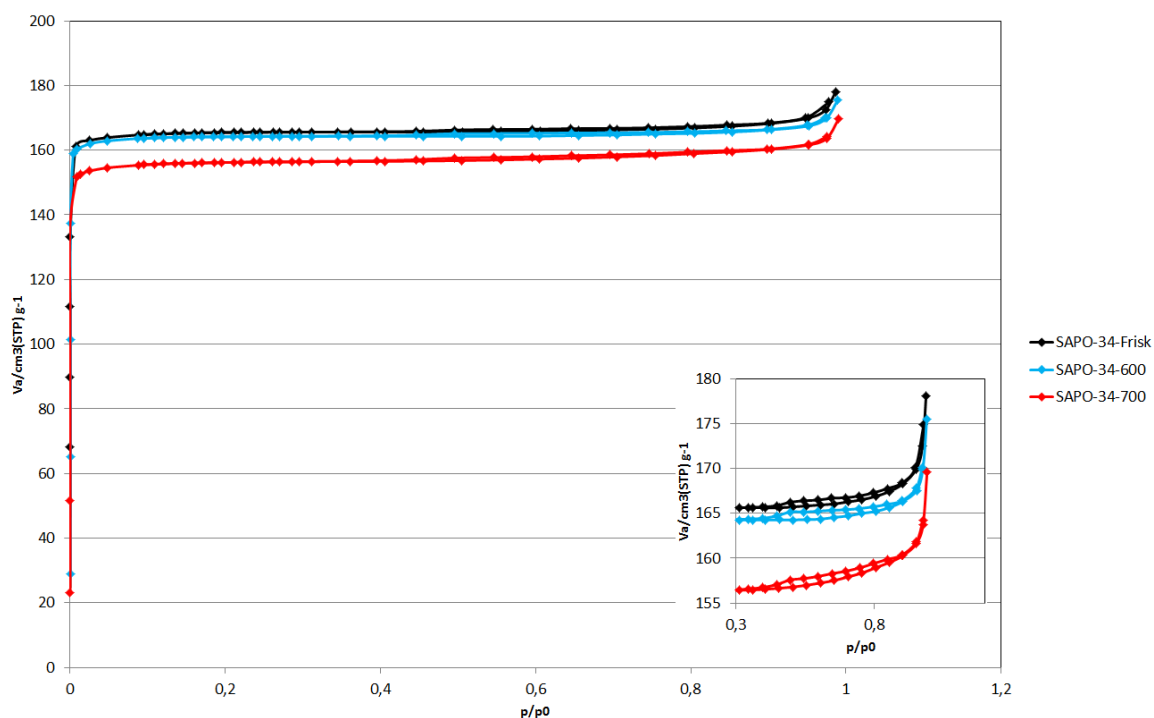
Resultatene fra EDS analysen, gitt i tabell 4-4, viser et (Al+P)/Si forhold på 8,4. Etter hydrotermisk behandling synker forholdet noe. Dette er på grunn av kalibrering av detektoren og ikke en endring av materialets sammensetning.

Tabell 4-4: Resultater fra EDS analyse for SAPO-34 før og etter hydrotermisk behandling.

Prøve	Analysemetode	Utrekning ratio	Ratio
SAPO-34-Frisk	Områdeanalyse av pellet	(Al+P)/Si	8,4
SAPO-34-600	Områdeanalyse av pellet	(Al+P)/Si	8,2
SAPO-34-700	Områdeanalyse av pellet	(Al+P)/Si	8

N₂ adsorpsjon og BET analyse

Figur 4-28 viser isothermene etter adsorbent N₂ på den friske og de hydrotermisk behandlede prøvene. Isothermen er karakteristisk for mikroporøse materialer. I dette tilfellet observeres det en liten kapillær effekt noe som ses ved en liten hysteresis mellom adsorpsjons- og desorpsjonskurven, vist i det lille utsnittet i figuren. Denne hysteresen er ikke stort nok til at det skal anses som mesoporor inne i strukturen. At det ikke dannes like mye agglomerater i som i SSZ-13 og at partikkelstørrelsen er større observeres tydelig ved at «halen» ved økende trykk av N₂ er lav. Legg merke til at skaleringen av aksene ikke er lik som for SSZ-13. SAPO-34 har en større partikkelstørrelse enn SSZ-13 og adsorberer derfor mindre N₂.



Figur 4-28: Isoterm gitt for SAPO-34, både frisk prøve og hydrotermisk behandlede prøver. I hjørnet av figuren er det satt inn et utsnitt som viser den lille hysteresen som oppstår. Dette er ikke en stor nok hysteresis til å anses som dannelse av mesoporor, men skyldes en kapillær effekt.

Overflatearealet for prøvene er vist i tabell 4-5. Den friske prøven har et overflateareal på 681 m²/g der overflatearealet minker med 4 % for SAPO-34-600 og 9 % for SAPO-34-700. Det totale porevolumet for den friske prøven er på 0,28 cm³/g, mens SAPO-34-600 minker med 4 % og SAPO-34-700 minker med 7 %.

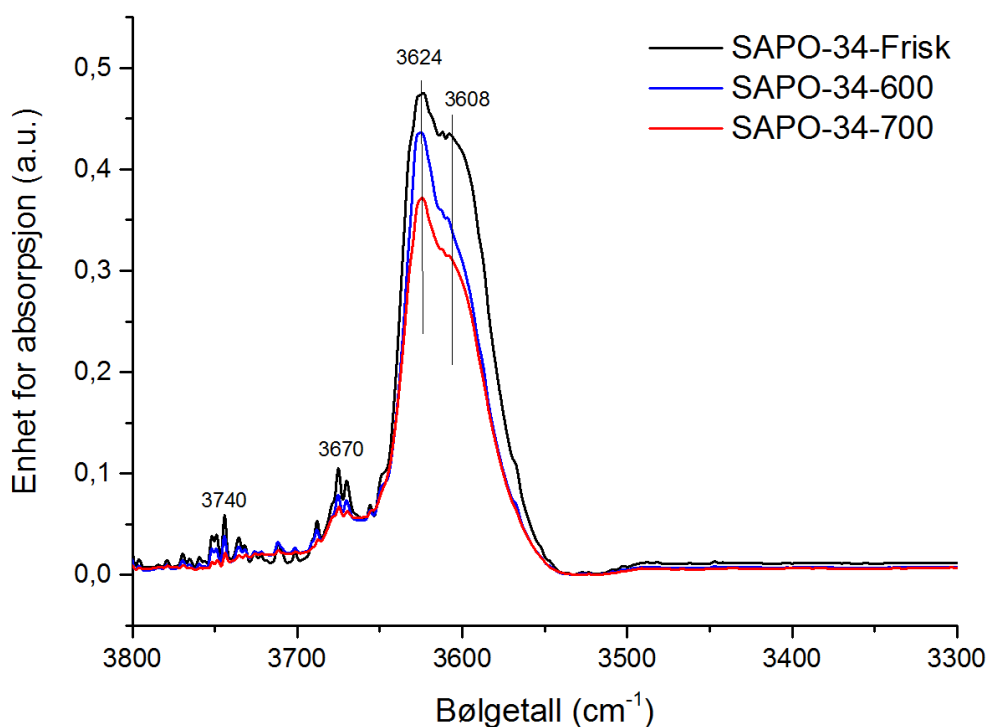
Tabell 4-5: Resultater fra BET-analysen viser overflatearealet og totalt porevolum for SAPO-34 prøvene. Overflatearealene har en standard feil på $\pm 3 \text{ m}^2/\text{g}$ regnet ut fra standardprøver.

Prøve	Spesifikt overflateareal m^2/g	Forandring fra den friske prøven	Totalt porevolum cm^3/g	Forandring fra den friske prøven
SAPO-34-Frisk	681	-	0,28	-
SAPO-34-600	655	-4 %	0,27	-4 %
SAPO-34-700	621	-9 %	0,26	-7 %

FT-IR

Figur 4-29 viser normaliserte FT-IR spektre for den friske SAPO-34 prøven, samt de hydrotermisk behandlede prøvene, uten noen form for adsorpsjon. To topper er synlige i området for de sure Brønsted setenes OH-strekk – en ved 3624 cm^{-1} og en ved 3608 cm^{-1} . Disse toppene tilordnes henholdsvis høyfrekvente (HF) og lavfrekvente (LF) sure Brønsted seter som forklart for SSZ-13. Konsentrasjonen av de sure Brønsted setene minker noe ved økende temperatur ved hydrotermisk behandling, der toppen for LF ser ut til å minke raskere enn toppen for HF.

I spekteret observeres en liten gruppe av topper ved ca. 3670 cm^{-1} . Disse toppene tilordnes ekstranettverk Al-OH grupper og P-OH grupper [40]. Det observeres også topper rundt 3740 cm^{-1} for den friske prøven og SAPO-34-600 som tilordnes silanolgrupper. De gruppene av topper som observeres synker i intensitet ved økende temperatur under den hydrotermiske behandlingen. Det observeres ingen topp for silanolene for SAPO-34-700. Det at disse toppene synker i intensitet tyder på at T-OH gruppene kondenseres til T-O-T broer i rammeverket ved hydrotermisk behandling.



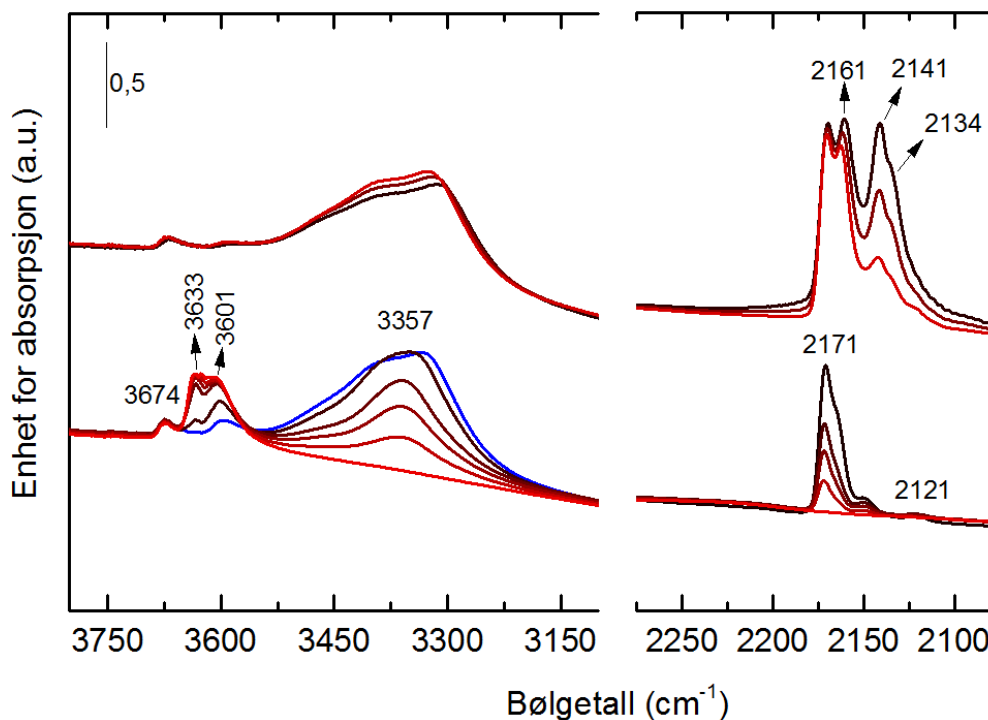
Figur 4-29: Normaliserte FT-IR spektrale kurver for den friske SAPO-34 prøven samt de to hydrotermisk behandlede prøvene. Den friske prøven er representert i sort, SAPO-34-600 i blått og SAPO-34-700 i rødt. Det observeres asymmetrisk topp som følger av CHA-strukturens to forskjellige typer seter.

CO som probemolekyl

Spektrene for FT-IR med CO som probemolekyl er fremstilt som firedelt. De to nederste spektrene viser prøven med lav dekning av CO. Toppene i disse spektrene viser de sterkeste bindingene i strukturen. De to øverste spektrene viser prøven med høy dekning av CO. Området mellom 3750-3150 cm⁻¹ viser OH-strekk området, mens området mellom 2250-2100 cm⁻¹ viser CO-strekk området. Fargeforandringene av kurvene viser økende dekning av CO. For kurvene viser rød farge den laveste dekningen av CO i sitt område for dekning, mens en svart kurve viser den maksimale dekningen.

Figur 4-30 viser FT-IR resultatene for den friske SAPO-34 prøven. I spekteret for lav dekning av CO i OH-strekk området observeres toppen for HF sure Brønsted seter ved 3633 cm⁻¹ og toppen for LF sure Brønsted seter ved 3601 cm⁻¹. Ved økende dekning av CO gjennomgår disse toppene et rødsjift til toppen ved 3357 cm⁻¹. Dette gir $\Delta\nu_{\text{OH}} = -276$ cm⁻¹ for HF sure Brønsted seter og $\Delta\nu_{\text{OH}} = -244$ cm⁻¹ for LF. Den blå kurven vist i spekteret ligger mellom høy og lav dekning. Denne kurven deler seg i to topper, noe som kan antas å stamme fra de to typene Brønsted sure seter. Det observeres en topp ved 3674 cm⁻¹ som tilordnes AL-OH eller

P-OH grupper. Denne toppen minker ikke i intensitet ved økende dekning av CO, noe som viser at disse setene ikke er av sur karakter.



Figur 4-30: FT-IR spekter for frisk SAPO-34 med CO som probemolekyl. Det nederste spekteret er med lav dekning av CO mens det øverste spekteret er med høy dekning. Markerte topper er forklart i teksten.

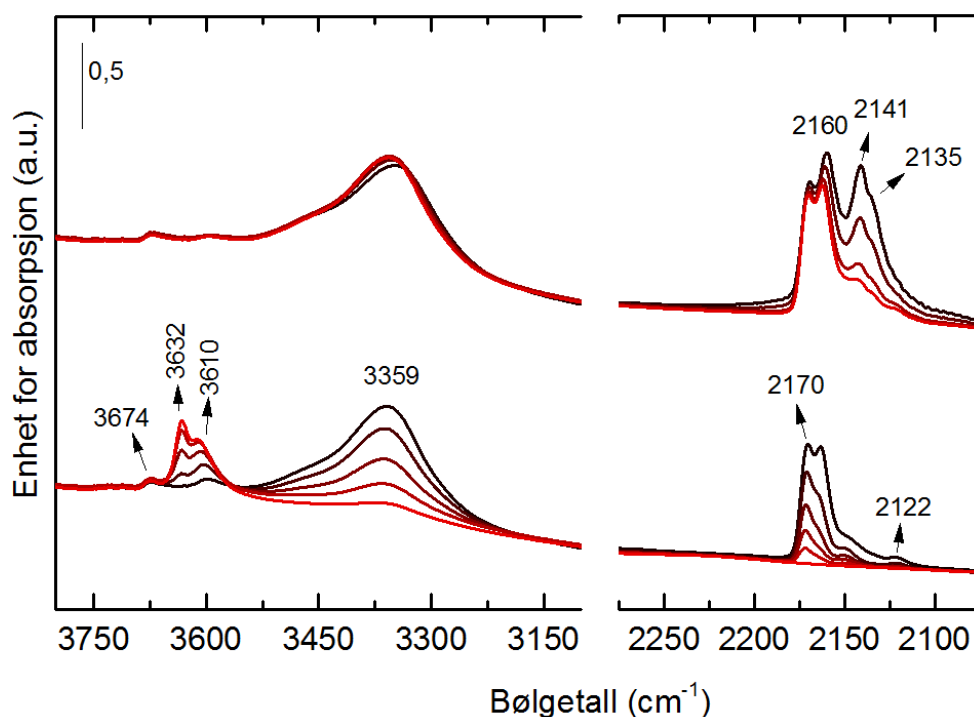
I CO-strekk området observeres det en topp ved 2171 cm^{-1} som tilordnes CO adsorbent på sure Brønsted seter. Det observeres også en liten topp ved 2121 cm^{-1} . Denne toppen er ikke observert i litteraturen og står derfor med ukjent opphav.

I spekteret for høyere dekning av CO observeres det ingen store forandringer i OH-strekk området. Det observeres en minking av intensitet og et mindre rødsjift av toppen for sure Brønsted seter ved 3357 cm^{-1} noe som kan skyldes at CO polariseres ettersom porene fylles maksimalt.

I CO-strekk området observeres det en topp ved 2141 cm^{-1} med en skulder ved 2134 cm^{-1} . Disse toppene tilordnes kondensert CO, der toppen ved 2134 cm^{-1} tilordnes multilag av CO. Toppene som observeres ved 2160 cm^{-1} er en uvanlig topp for SAPO-14. I SSZ-13 prøven skyldes en topp i dette området CO adsorbent på Al-OH grupper, men i denne prøven viser ikke Al-OH eller P-OH gruppene til noe sur karakter. Det kan være denne toppen skyldes LF sure Brønsted seter. Denne antagelsen kommer av å se på spekteret for lav dekning av CO. Her observeres det at toppen for LF sure Brønsted seter ved 3601 cm^{-1} synker i takt med den

økende intensiteten for toppen ved 2171 cm^{-1} i CO-strekk området. Det observeres også at toppen for HF ved 3633 cm^{-1} synker i takt med økningen i toppen ved 2171 cm^{-1} . Ved veldig lav dekning observeres det at toppen ved 2161 cm^{-1} ligger tettere på toppen ved 2171 cm^{-1} , men gjennomgår et rødsjift ved høyere dekning. Dette rødsjiftet kan komme av at CO kondenserer og forandrer den ønskede orienteringen ved økende dekning av CO.

Figur 4-31 viser FT-IR spekteret for SAPO-34-600. I spektrene for lav dekning, i OH-strekk området, observeres det en topp for 3632 cm^{-1} som tilordnes HF sure Brønsted seter og en topp ved 3610 cm^{-1} som tilordnes LF sure Brønsted seter. Ved økende dekning av CO gjennomgår disse toppene et rødsjift til toppen ved 3359 cm^{-1} . Dette gir $\Delta\nu_{\text{OH}}=-273\text{ cm}^{-1}$ for HF sure Brønsted seter og $\Delta\nu_{\text{OH}}=-251\text{ cm}^{-1}$ for LF. Det observeres også en topp for Al-OH eller P-OH grupper ved 3674 cm^{-1} . Denne toppen viser ingen tegn til sur karakter ved økende dekning av CO. I CO-strekk området observeres det en topp ved 2171 cm^{-1} som tilordnes CO adsorbent på sure Brønsted seter. Det observeres også en topp ved 2121 cm^{-1} av ukjent opphav.



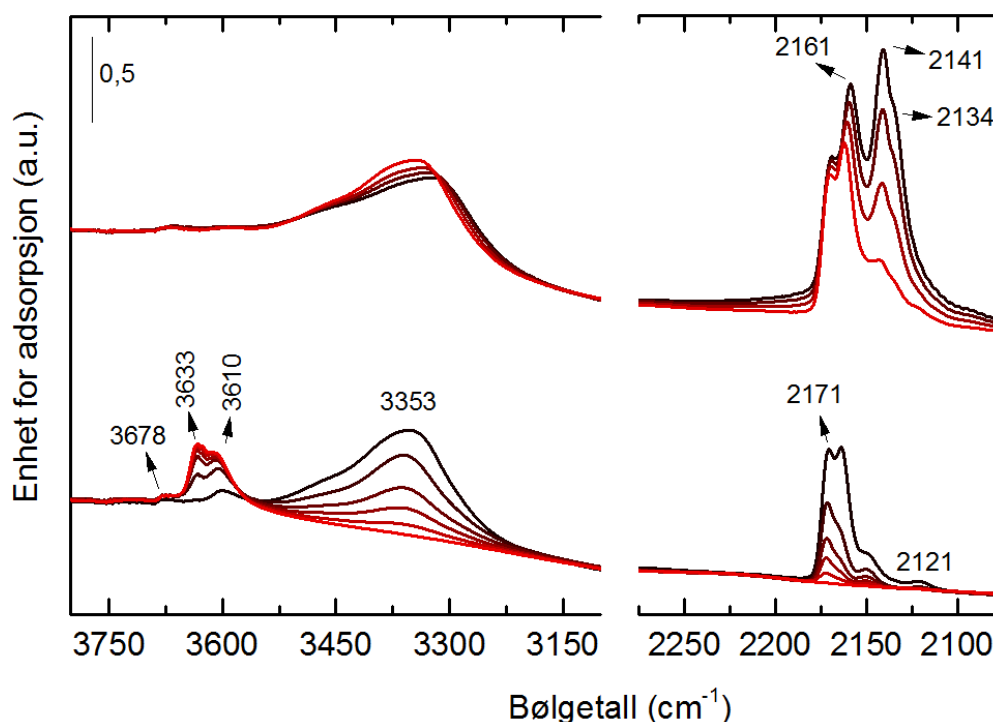
Figur 4-31: FT-IR spekter for SAPO-34-600 med CO som probemolekyl. Det nederste spekteret er med lav dekning av CO mens det øverste spekteret er med høy dekning. Markerte toppe er forklart i teksten.

I spekteret for høy dekning av CO observeres det også i denne prøven et fall i intensitet og et mindre rødsjift for toppen ved 3359 cm^{-1} . Her er det en liten forskjell fra den friske prøve ved at toppen ikke blir asymmetrisk.

I CO-strekkeområdet observeres det en topp ved 2141 cm^{-1} som tilordnes kondensert CO, mens skulderen ved 2135 cm^{-1} tilordnes multilag av CO. Toppen ved 2160 cm^{-1} er til stede, der toppen tilordnes som for den friske prøven.

Det observeres ikke store forandringer i spekteret for SAPO-34-600 sammenlignet med den friske prøven annet enn en liten forandring i intensitet. Skiftet for de sure setene er så å si den samme, noe som antyder at syrestyrken holder seg lik.

Figur 4-32 viser resultatet fra FT-IR for SAPO-34-700. Ved lav dekning, i OH-strekk området, observeres HF og LF sure Brønsted seter ved henholdsvis 3633 cm^{-1} og 3610 cm^{-1} . Ved økende dekning av CO gjennomgår toppene et rødsjift til 3353 cm^{-1} . Dette gir et rødsjift for HF på $\Delta\nu_{\text{OH}}=-280\text{ cm}^{-1}$ og for LF på $\Delta\nu_{\text{OH}}=-257\text{ cm}^{-1}$. Det observeres en topp ved 3678 cm^{-1} som tilordnes P-OH eller Al-OH grupper. I CO-strekk området observeres en topp ved 2171 cm^{-1} som tilordnes CO på sure Brønsted seter og en topp ved 2121 cm^{-1} av ukjent opphav.



Figur 4-32: FT-IR spekter for SAPO-34-700 med CO som probemolekyl. Det nederste spekteret er med lav dekning av CO mens det øverste spekteret er med høy dekning. Markerte toppe er forklart i teksten.

I spekteret for høy dekning av CO observeres det at toppen ved 3353 cm^{-1} minker mer i intensitet enn for SAPO-34-600, men trenden er den samme. I CO-strekk område observeres de samme toppene som nevnt for de andre prøvene.

Heller ikke i denne prøven observeres det en stor forandring i spekteret annet enn at intensiteten har falt mer relativt til den friske prøven enn SAPO-34-600. Dette viser at konsentrasjonen av de sure setene synker proporsjonalt med økende temperatur under den hydrotermiske behandlingen.

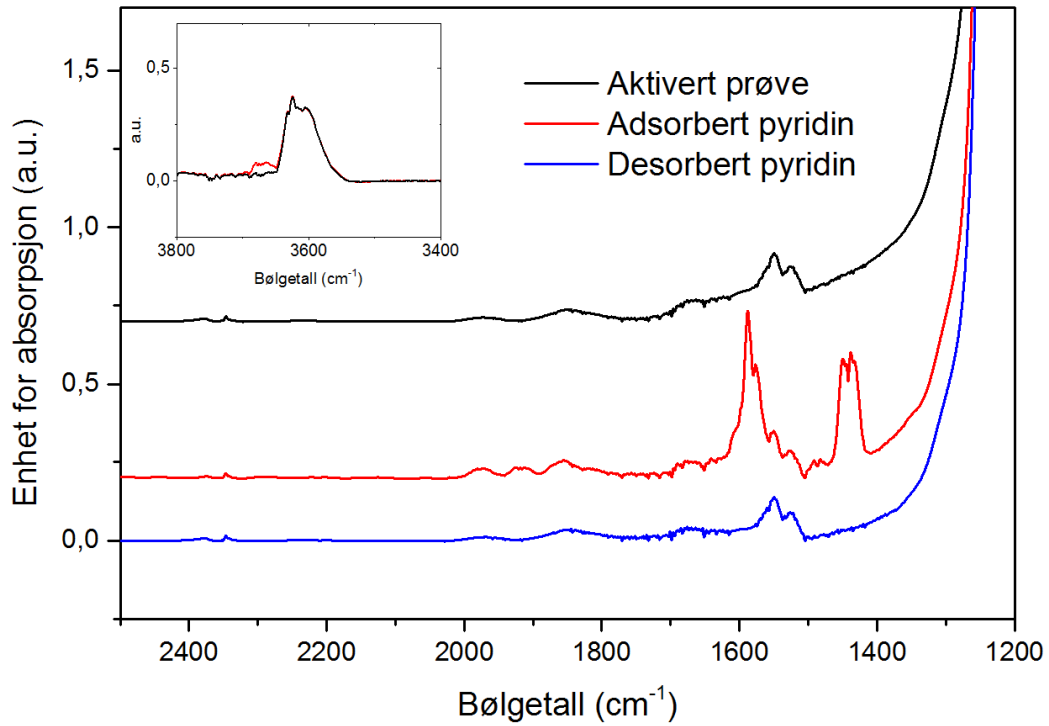
Pyridin som probemolekyl

Pyridin brukes som probemolekyl for å se om det dannes mesoporer etter hydrotermisk behandling av prøven. Spektrene er lagt opp slik at den øverste kurven viser den aktiverte prøven, kurven i midten viser prøven etter adsorpsjon av pyridin ved romtemperatur og den nederste kurven viser prøven etter at pyridin har blitt desorbert ved romtemperatur. Det innsatte feltet i spektrene viser om det har vært noe forandring i de sure Brønsted setene for den aktiverte prøven og prøven etter adsorpsjon av pyridin. På grunn av størrelsen til pyridin er det ikke forventet at pyridin skal trenge inn i porene, med mindre det har blitt dannet mesoporer i strukturen.

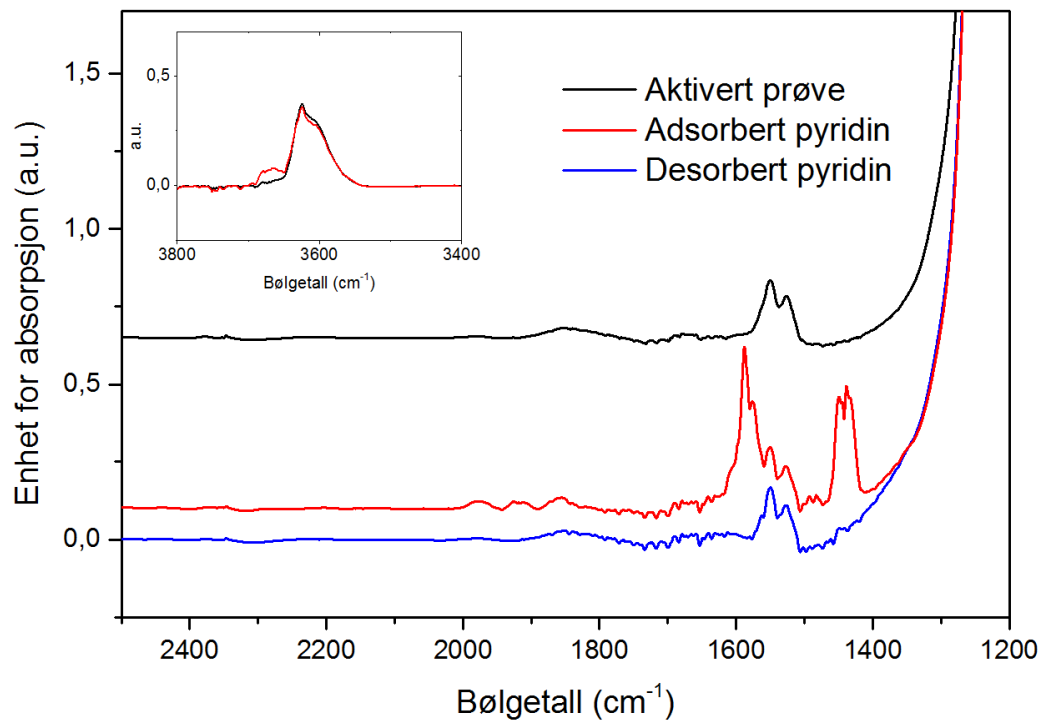
Figur 4-33, 4-34 og 4-35 viser spektrene for den friske prøven, SAPO-34-600 og SAPO-34-700. I spektrene observeres det to asymmetriske topper ved 1450 cm^{-1} og 1600 cm^{-1} etter at pyridin adsorberes. Disse tilordnes fysisorbert pyridin på overflaten av partiklene. Etter at pyridin desorberes i romtemperatur observeres det ingen topper i dette området og spekteret er likt som for den aktiverte prøven.

I de innsatte feltene observeres toppene for de sure Brønsted setene ved 3600 cm^{-1} . Det observeres en topp ved 3660 cm^{-1} for alle prøvene, der denne toppen tilordnes adsorpsjon av vann på de sure setene som en kontaminasjon. Det observeres ingen forandring i Brønsted setene etter adsorpsjon av pyridin.

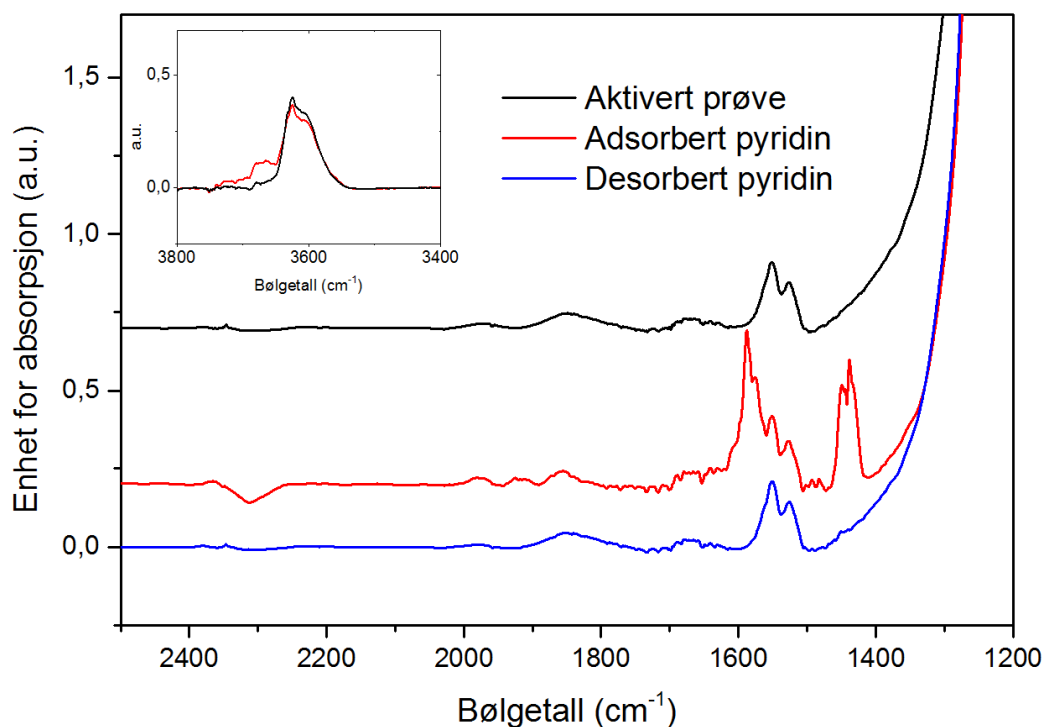
Resultatene viser at de sure Brønsted setene inne i strukturen ikke er tilgjengelige for pyridin, noe som tyder på at det ikke oppstår mesoporer etter hydrotermisk behandling. Ved dannelse av mesoporer hadde det blitt observert en topp rundt 1550 cm^{-1} for pyridin adsorbert på sure Brønsted seter [109]. De to toppene observert ved 1550 cm^{-1} for den aktiverte prøven tilordnes strukturelle topper for SAPO-34.



Figur 4-33: Spekteret fra FT-IR med pyridin som probemolekyl for den friske SAPO-34 prøven.



Figur 4-35: Spekteret fra FT-IR med pyridin som probemolekyl for SAPO-34-600.



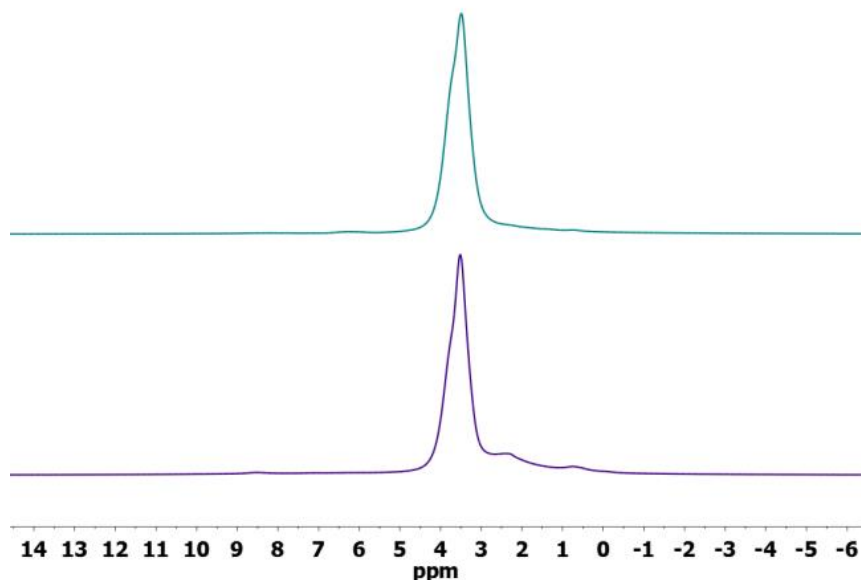
Figur 4-34: Spekteret fra FT-IR med pyridin som probemolekyl for SAPO-34-700.

MAS NMR

MAS NMR ble utført på den friske prøven og SAPO-34-700. Analysen viser miljøet rundt de forskjellige kjernene som analyseres, der intensiteten kan ses på som et relativt mål for konsentrasjon. For alle resultatene vises spekteret for den friske prøven øverst, mens SAPO-34-700 vises nederst.

^1H MAS NMR

Figur 4-36 viser ^1H MAS NMR spektra for den friske prøven og SAPO-34-700. I spekteret for den friske prøven observeres det en topp ved 3,5 ppm med en skulder på 3,7 ppm. Denne asymmetriske toppen viser de to sure Brønsted setene for CHA-strukturen [109]. Et høyere kjemisk skift for toppene viser at kjernene er mer avskjermet og dermed har en høyere syrestyrke [119]. For de to setene i CHA antas det at setene i åtte-ringen er mest avskjermet da setet i seks-ringen vil ha hydrogenbinding til de andre oksygenene i seks-ringen. Dette vil føre til en høyere elektrontetthet rundt kjernen. Derfor tilordnes toppen ved 3,5 ppm LF sure Brønsted seter og skulderen ved 3,7 ppm tilordnes HF. Det observeres lite defekter i den friske prøven, noe som er tydelig ved at det ikke oppstår noen topper ved kjemisk skift mellom 0 og 3 ppm.



Figur 4-36: ^1H MAS NMR spekter for den friske prøven øverst, og SAPO-34-700 nederst.

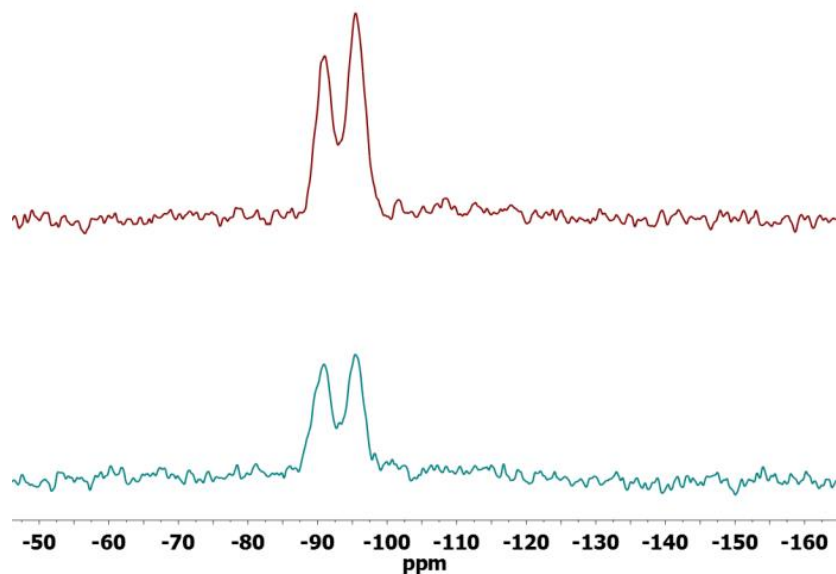
I spekteret for SAPO-34-700 observeres fortsatt den asymmetriske toppen ved 3,5 ppm og 3,7 ppm. I tillegg observeres det mindre topper ved ca. 0,5 ppm og 2,5 ppm. Toppen ved 0,5 ppm tilordnes Si-OH grupper, mens toppen ved 2,5 ppm tilordnes Al-OH eller P-OH grupper [110]. Dette viser at det dannes defekter etter den hydrotermiske behandlingen. Det observeres også at den asymmetriske toppen synker i intensitet. I dette tilfellet observeres det et større fall for skulderen ved 3,7 ppm for HF sure Brønsted seter enn toppen ved 3,7 ppm for LF.

Resultatene for ^1H MAS NMR ser ut til å motsi resultatene for FT-IR der intensiteten for LF sure Brønsted seter synker raskere enn LF. I tillegg observeres det i FT-IR at defektene forsvinner etter behandling, mens ^1H MAS NMR viser at det dannes defekter.

^{29}Si MAS NMR

Figur 4-37 viser spektrene for ^{29}Si MAS NMR. I spekteret for den friske prøven observeres det to topper, en ved -90 ppm og en ved -95 ppm. Toppen ved -90 ppm tilordnes $\text{Si}(\text{OAl})_4$ grupper, mens toppen ved -95 ppm tilordnes $\text{Si}(\text{OAl})_3(\text{SiO})$ grupper [56]. Dette spekteret er litt uvanlig for ^{29}Si MAS NMR for zeotype materialer da forholdet mellom toppene er motsatt av hva det vanligvis er.

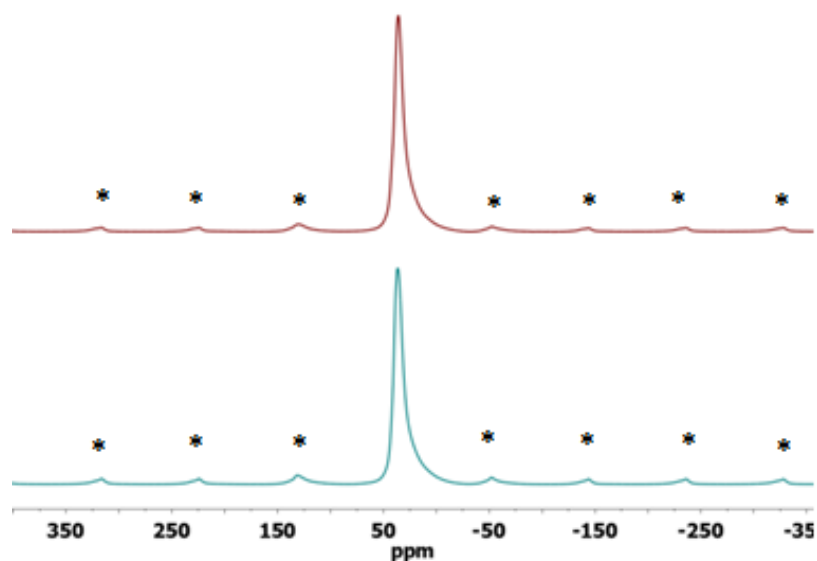
I spekteret for SAPO-34-700 observeres de samme to toppene, men med et tap av intensitet. Det observeres et større tap i intensitet for toppen ved -95 ppm enn toppen ved 90 ppm.



Figur 4-37: ^{29}Si MAS NMR spekter for den friske SAPO-34 prøven øverst, og SAPO-34-700 nederst.

^{27}Al MAS NMR

Figur 4-38 viser spektrene for ^{27}Al MAS NMR. I den friske prøven observeres det kun en topp ved 48 ppm. Denne toppen tilordnes tetrakoordinert Al i rammeverksposisjoner [120]. Det at det kun oppstår en topp tyder på at det er lite defekter i prøven. Toppene markert med stjerner (*) er vanlig for NMR studier og kalles «spinnende side bånd». De er et resultat av moduleringen av det magnetiske feltet ved gitte spinnfrekvenser. Intensiteten til disse toppene er proporsjonal med intensiteten til den store hovedtoppen.

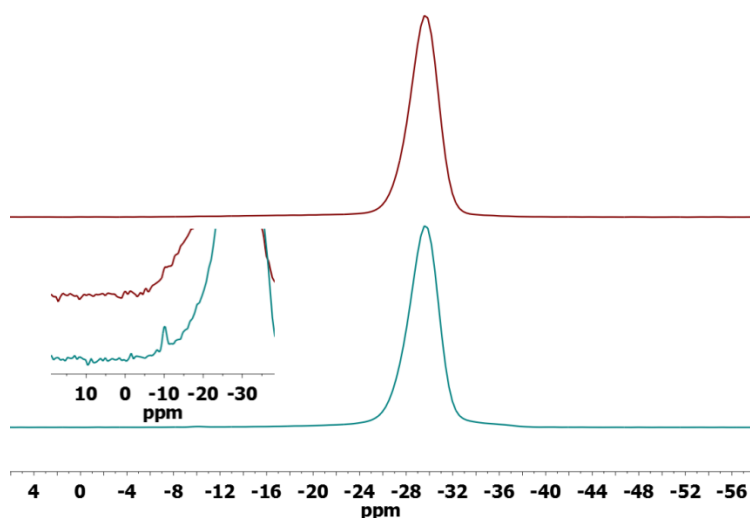


Figur 4-38: ^{27}Al MAS NMR for den friske prøven vist i rødt og SAPO-34-700 vist i blått. Toppene markert med * kalles spinnende side bånd og har ikke noe med strukturen i seg selv å gjøre, de er et resultat av analysemetoden.

I spekteret for SAPO-34-700 observeres det også kun en klar topp ved 48 ppm. Det observeres ingen forandring i intensitet for denne toppen noe som tyder på at det dannes få defekter i strukturen.

^{31}P MAS NMR

Figur 4-39 viser spektrene fra ^{31}P NMR analysen. For den friske prøven observeres det en topp ved -27 ppm. Denne toppen tilordnes tetraedrisk koordinert P i rammeverket. I spekteret for SAPO-34-700 observeres den samme toppen uten noe tydelig intensitetsfall. Det observeres en liten ny topp ved -10 ppm i spekteret til SAPO-34-700 som tilordnes delvis hydrerte $\text{P}(\text{OAl})_x(\text{OH})_y$ grupper [49].



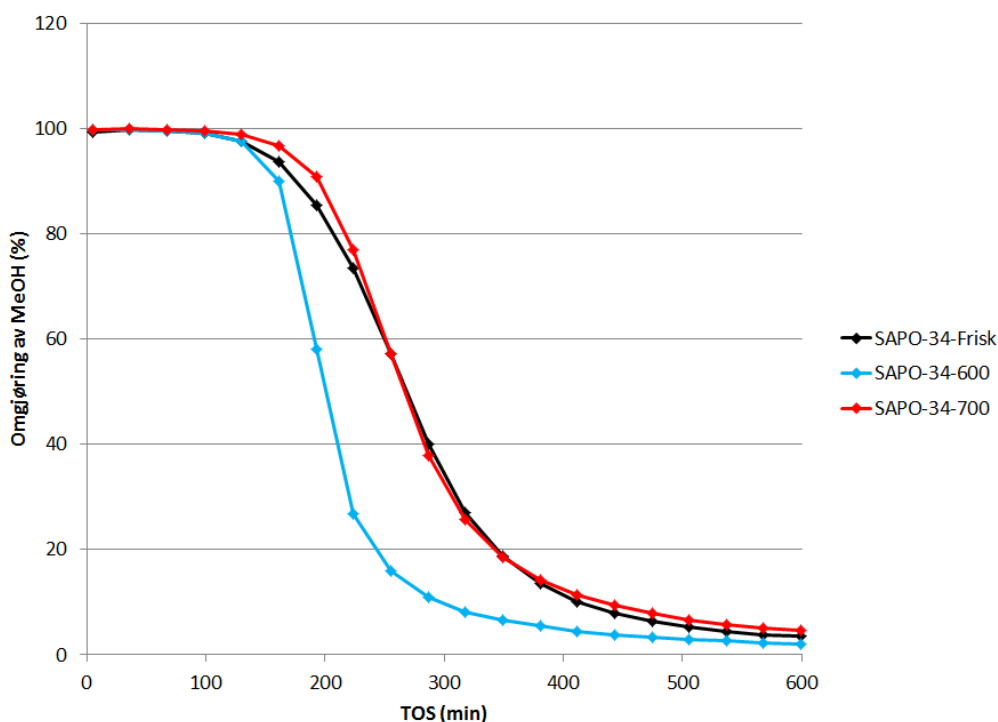
Figur 4-39: ^{31}P MAS NMR spekter for den friske prøven øverst og SAPO-34-700 nederst.

4.2.2 Katalytisk testing

Den katalytiske testingen gjennomføres for å se de praktiske konsekvensene av de strukturelle forandringene de hydrotermiske behandlingene har påført. Avsnittet vil først vise hvordan omsetningen av metanol forandrer seg som en funksjon av tid, før selektiviteten av produkter for katalysatorene blir gjennomgått.

Figur 4-40 viser omsetning av metanol som en funksjon av TOS for den friske prøven og de hydrotermisk behandlede prøvene. Den katalytiske testingen viser ingen stor forandring i omsetning av metanol for SAPO-34 etter hydrotermisk behandling. I grafen observeres det at den friske prøven og SAPO-34-700 har veldig like kurver. Den eneste forskjellen er synlig ved høy omsetning da SAPO-34-700 holder seg på maksimal omsetning litt lenger enn den

friske prøven. SAPO-34-600 deaktiverer raskest av de tre, der prøven holder seg aktiv ved maksimal omsetning av metanol like lenge som den friske prøven, men kurven faller mye bråere enn kurven til de to andre prøvene. Halveringstiden, da omgjørningen av metanol når 50 %, er for den friske prøven og SAPO-34-700 på 268 min., mens for SAPO-34-600 har en halveringstid på 201 min.

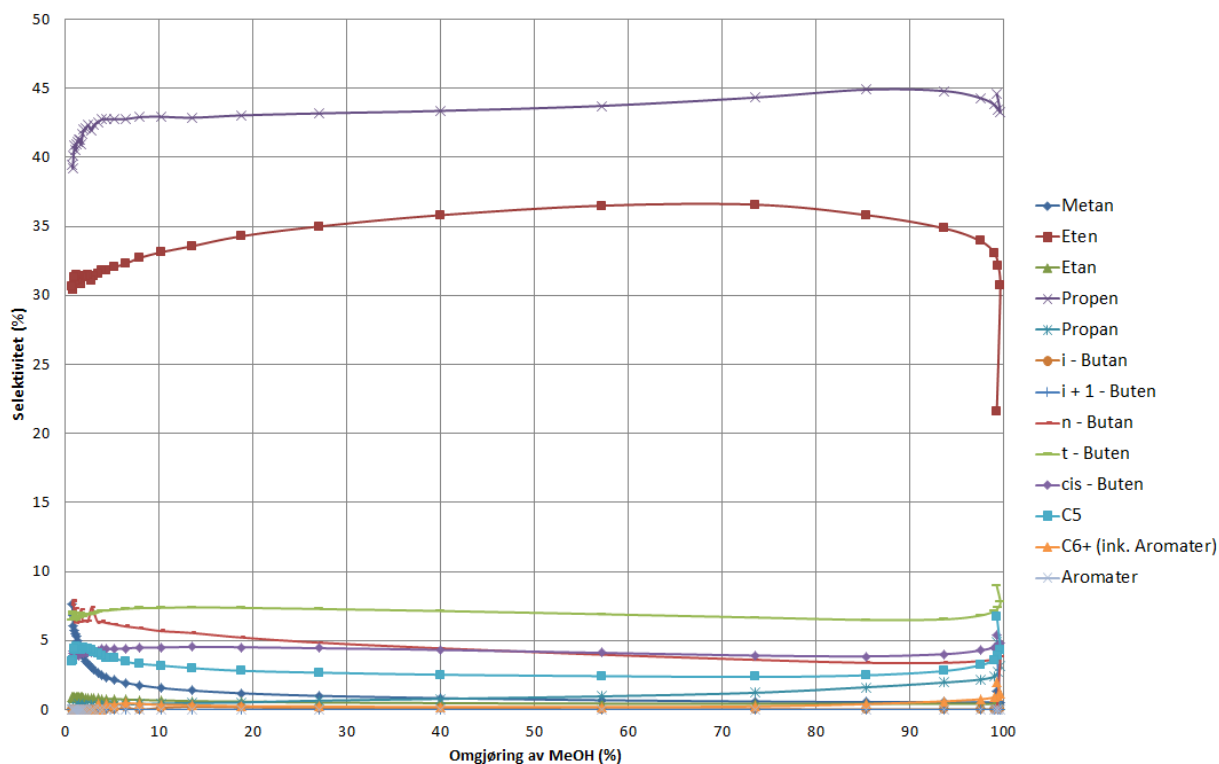


Figur 4-40: Reaksjonen viser ingen større forskjeller i omsetning som en funksjon av TOS etter hydrotermisk behandling. SAPO-34-600 deaktiverer raskere enn den friske prøven og SAPO-34-700. Det er kun en veldig liten forskjell mellom den friske prøven og SAPO-34-700 observert ved at SAPO-34-700 har maksimal omsetning av metanol litt lengere.

Figur 4-41 viser kurvene for selektiviteten av produktene som en funksjon av omgjørningen av metanol for den friske prøven. Selektiviteten for den friske prøven viser at det er de lette olefinene som er de dominerende produktene i reaksjonen. Ved 100 % omsetning dominerer selektiviteten mot propen, mens selektiviteten for eten er noe lavere. Omsetningen av metanol når ikke helt opp til 100 %, men veldig tett oppunder. Selektiviteten mot eten øker fort, men ligger jevnt under propen igjennom hele reaksjonsforløpet. I starten av reaksjonen dannes det lite olefiner, dette kommer av en produksjon av aromater og koks inne i hulrommene til strukturen, som forklart under resultatene for SSZ-13. Ved 95 % omsetning, etter at den innledende produksjonen av aromater og koks ikke er like aktiv, er den totale selektiviteten mot lette olefiner på 79 %, der eten står for 34 % og propen står for 45 %. Ved 50 %

omsetning av metanol er selektiviteten mot olefinene på 80 %, der eten står for 36 % mens propen står for 44 % av selektiviteten.

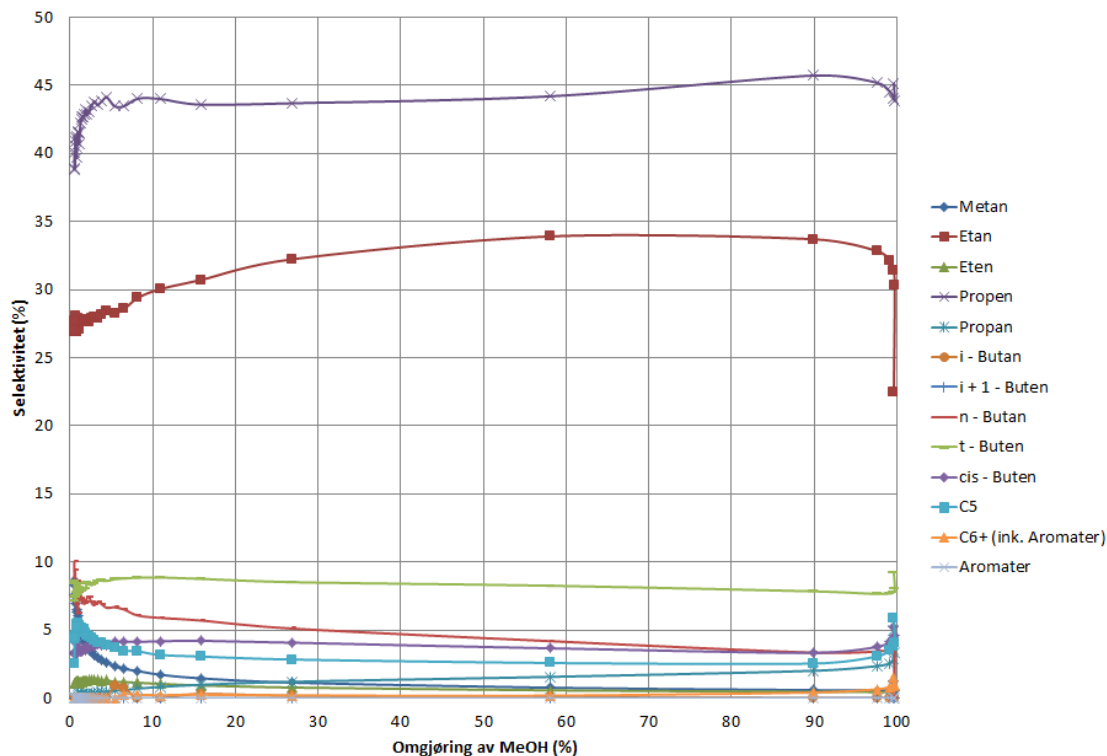
For C₄ er det selektiviteten mot t-buten som dominerer med en jevn selektivitet på rundt 7 %. Alt i alt observeres det liten selektivitet mot C₄. Det observeres ingen selektivitet mot aromater, noe som er et resultat av produktselektiviteten til de små porene til CHA..



Figur 4-41: Grafen viser selektiviteten mot de forskjellige produktene sett mot omsetningen av metanol for den friske SAPO-34 prøven. Under reaksjonen er det selektiviteten mot olefinene som dominerer. Ved 100 % omsetning er det selektiviteten mot propen som har høyest verdi, og det er dette som er hovedproduktet under reaksjonen. Selektiviteten mot eten ligger jevnt under propen. Ved 95 % omsetning er den totale selektiviteten mot lette olefiner på 79 %, mens den ved 50 % omsetning er på 80 %.

Figur 4-42 viser grafene for selektiviteten av produktene som en funksjon av omsetning av metanol for SAPO-34-600. Det observeres samme trend for SAPO-34-600 som for den friske prøven. Ved 100 % omsetning dominerer selektiviteten mot propen, mens selektiviteten mot eten er lav til å begynne med. Prøven når ikke en total omsetning på 100 %, men ligger rett under. Alt i alt er selektiviteten mot de lette olefinene som dominerer over hele reaksjonen. Ved 95 % omsetning er den totale selektiviteten mot olefiner på 78 %, der eten står for 33 % og propen for 45 %. Ved 50 % omsetning av metanol er selektiviteten mot olefiner på 78 %, der selektiviteten mot eten står for 34 % og propen står for 44 % av den totale selektiviteten.

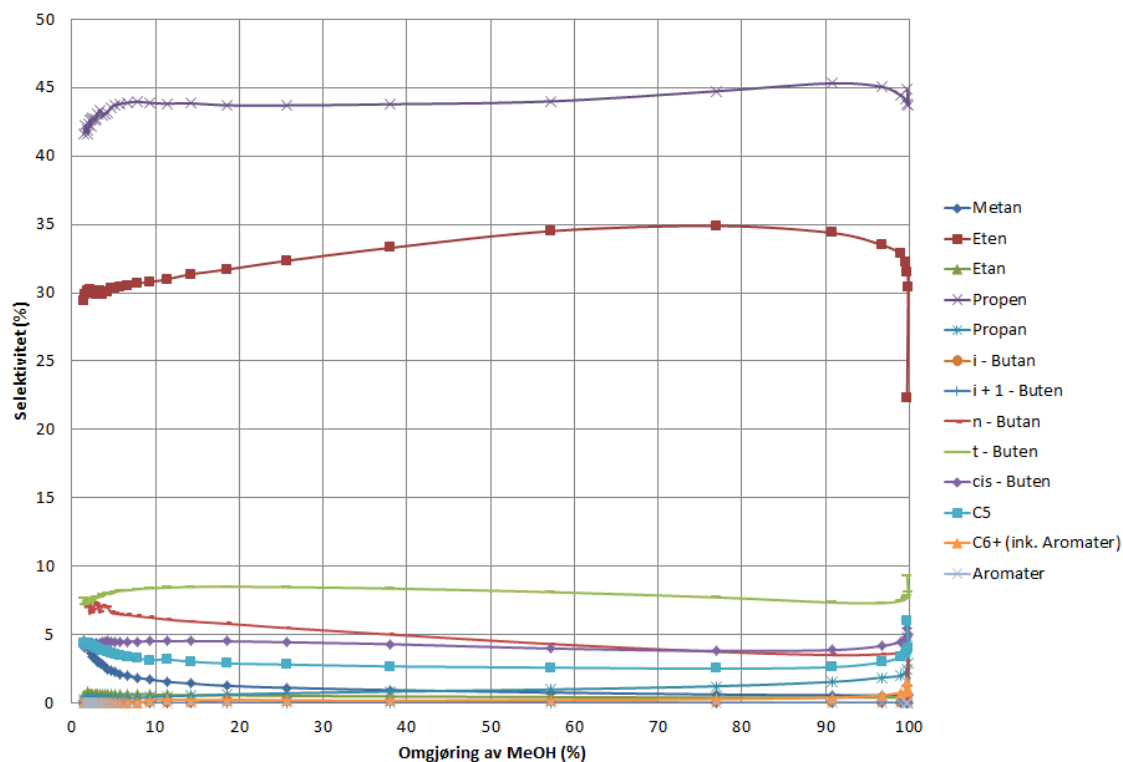
Selektiviteten mot C₄ er lik som for den friske prøven der det er t-buten som dominerer ved rundt 7 % selektiviteten igjennom hele reaksjonen. Det observeres ingen selektivitet mot aromater.



Figur 4-42: Grafen viser selektiviteten mot de forskjellige produktene sett mot omsetningen av metanol for SAPO-34-600. Ved 100 % omsetning av metanol er det selektiviteten mot propen som dominerer. Selektiviteten mot eten begynner lavt, men øker fort. Ved 95 % omsetning er den totale selektiviteten mot lette olefiner på 78 %, mens den ved 50 % omsetning er på 78 %.

Figur 4-43 viser kurvene for selektiviteten av produktene som en funksjon av omsetning av metanol for SAPO-34-700. Ved 100 % omsetning dominerer selektiviteten mot propen, noe som holder seg igjennom hele reaksjonsforløpet. Heller ikke her når omsetning opp til 100 %. Selektiviteten mot eten er lav innledningsvis, men øker fort. Ved 95 % omsetning er den totale selektiviteten mot olefiner på 79 % der eten står for 34 % og propen står for 45 %. Ved 50 % omsetning står olefinene for 78 % av den totale produktselektiviteten, der eten står for 34 % og propen står for 44 % av den totale selektiviteten.

For C₄ dominerer selektiviteten mot t-buten ved rundt 8 %. Selektiviteten mot andre C₄ er lav, under 5 %. Det observeres ingen selektivitet mot aromater.



Figur 4-43: Grafen viser selektiviteten mot de forskjellige produktene sett mot omsetningen av metanol for SAPO-34-700. Ved 100 % omsetning av metanol er det selektiviteten mot propen som dominerer. Selektiviteten mot eten begynner lavt, men øker fort. Ved 95 % omsetning er selektiviteten mot olefiner på 79 % mens den ved 50 % omsetning er på 78 % av den totale selektiviteten mot produktene.

Tabell 4-6 viser en oversikt over den totale selektiviteten mot lette olefiner ved 100 %, 95 % og 50 % av omsetning av metanol for den friske prøven og de hydrotermisk behandlede prøvene. Selektiviteten er høy, ~80 %, noe som tyder på at de er gode katalysatorer for MTO reaksjonen.

Etter den katalytiske testingen observeres det at partiklene har gått fra å ha en hvit farge til brun for alle prøvene.

Tabell 4-6: *Selektiviteten mot olefiner ved 100 %, 95 % og 50 % omsetning.*

Prøve	Total selektivitet til lette olefiner ved 100 % omsetning	Total selektivitet til lette olefiner ved 95 % omsetning	Total selektivitet til lette olefiner ved 50 % omsetning
SAPO-34-Frisk	66 % *	79 %	80 %
Forhold eten/propen		34 % / 45 %	36 % / 44 %
SAPO-34-600	68 % **	78 %	78 %
Forhold eten/propen		33 % / 45 %	34 % / 44 %
SAPO-34-700	67 % ***	79 %	78 %
Forhold eten/propen		34 % / 45 %	34 % / 44 %

* Når ikke 100 % omsetning Omsetning ved start er 99,3 %.

** Når ikke 100 % omsetning. Omsetning ved start er 99,6 %

*** Når ikke 100 % omsetning. Omsetning ved start er 99,7 %

4.3 Test av termisk stabilitet ved 700°C og 900°C

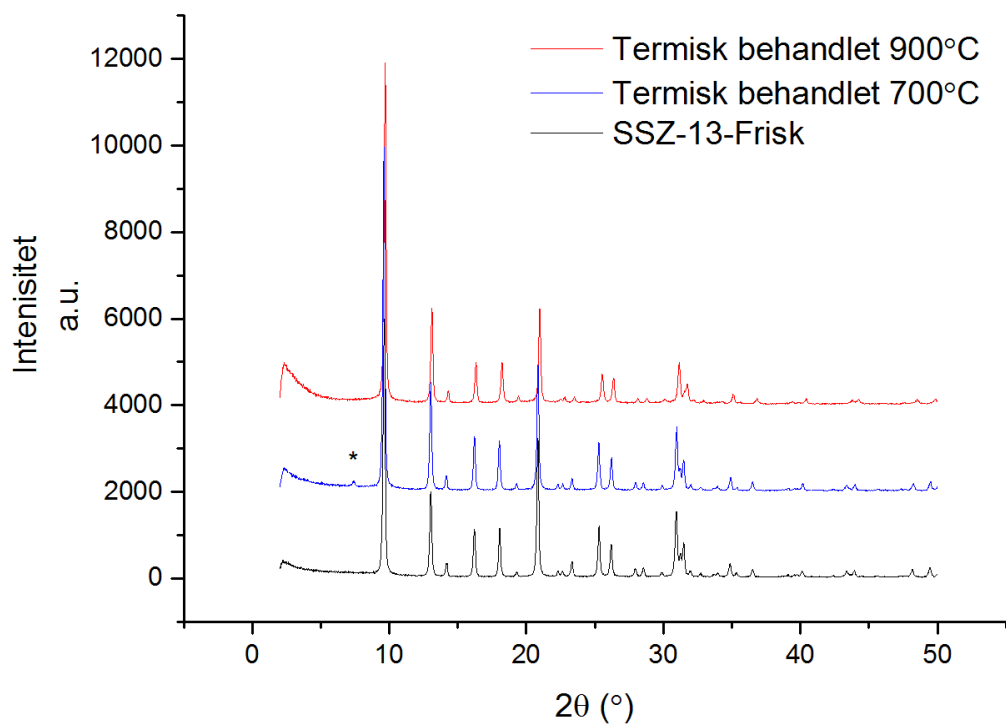
4.3.1 Karakterisering

XRD

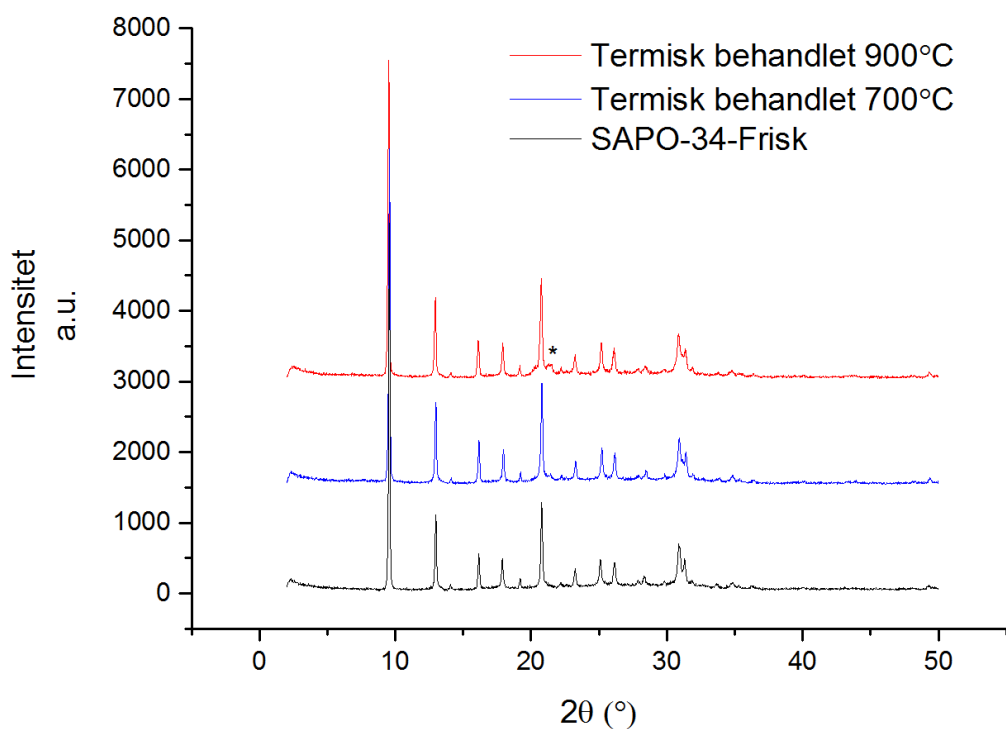
Resultatene fra XRD for den friske prøven og de termisk behandlede prøvene for SSZ-13 er gitt i figur 4-44. Diffraktogrammene viser at SSZ-13 opprettholder sin krystallinitet opp til 900°C. Tidligere arbeid viser at den krystallinske strukturen til Cu-SSZ-13 bryter sammen før 850°C [121, 122]. Dette viser at SSZ-13 med et proton som ion for å kompensere den negative ladningen i rammeverket er mer stabilt enn materialer med det større metallet.

For prøven termisk behandlet ved 700°C oppstår det en ny topp ved $2\theta=8^\circ$ som ikke observeres for noen av de andre diffraktogrammene. I figuren er denne toppen markert med en *. Toppen legges frem med ukjent opphav.

Figur 4-45 viser den friske og de termiske behandlede prøvene for SAPO-34. Diffraktogrammene viser at prøven opprettholder sin krystallinske struktur opp til 900°C. Tidligere arbeid har vist at SAPO-34 er termisk stabil over 1000°C. [123].



Figur 4-44: XRD resultatene for både frisk og termisk behandlet SSZ-13. Krystalliniteten opprettholdes etter den termiske behandlingen for begge temperatuene. For prøven termisk behandlet ved 700°C observeres det en topp ved $2\theta=8^\circ$, noe som ikke observeres for noen av de andre prøvene. Denne toppen er markert med *.



Figur 4-45: XRD resultater for både frisk termisk behandlet SAPO-34. Krystalliniteten opprettholdes etter den termiske behandlingen. Det observeres en ny topp for prøven termisk behandlet ved 900°C ved $2\theta=23^\circ$, markert med *. Denne toppen er typisk for tette faser av (alumina)silikater.

I diffraktogrammene for SAPO-34 observeres det en ny topp ved $2\theta=23^\circ$, markert med en *, for prøven termisk behandlet ved 900°C . Denne toppen tilordnes som tidligere tette faser av (alumina)silikater som dannes i prøven. For de hydrotermisk behandlede prøvene ble denne observert ved 700°C , noe som viser at dampatmosfæren under behandlingen har en påvirkning på strukturen.

N₂ adsorpsjon og BET analyse

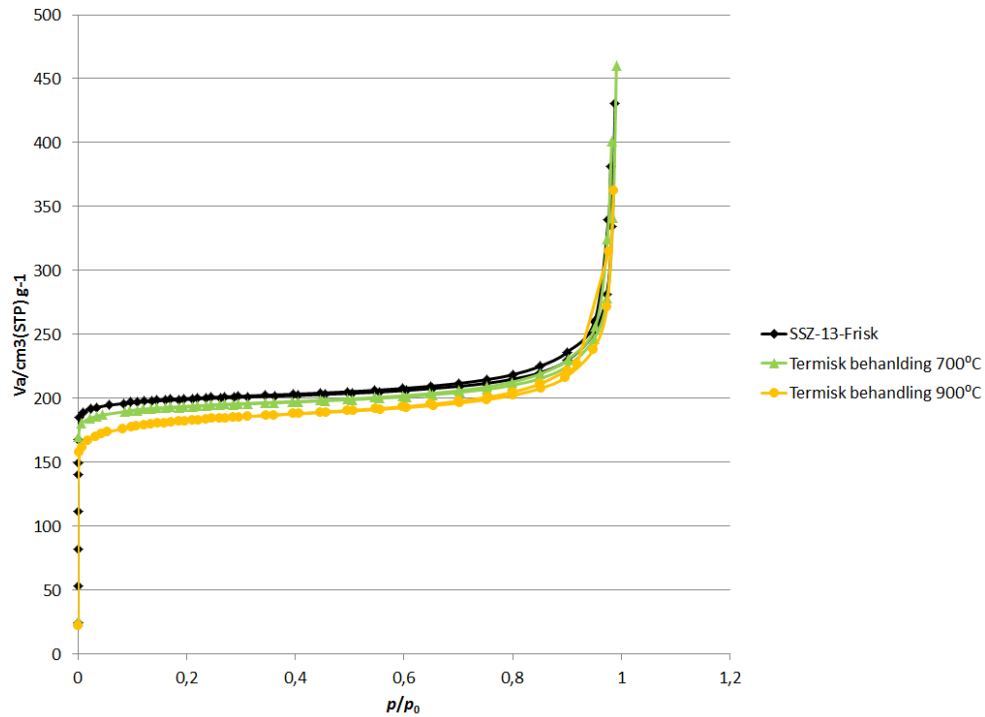
Resultatene for N₂ adsorpsjon for SSZ-13 og SAPO-34 prøvene samt de termisk behandlede prøvene er vist i figurene 4-46 og 4-47. Isotermene viser de samme trendene som tidligere forklart for de respektive prøvene. Isotermene for begge materialene viser at mengden N₂ adsorbent av partiklene minker ved økende temperatur under de termiske behandlingene.

For SSZ-13 prøven hydrotermisk behandlet ved 900°C observeres det at «halen» ved høye trykk av N₂ har sunket i høyde. Dette kan tyde på at noe har skjedd med agglomeratene i prøven eller at det har dannet seg amorfe strukturer.

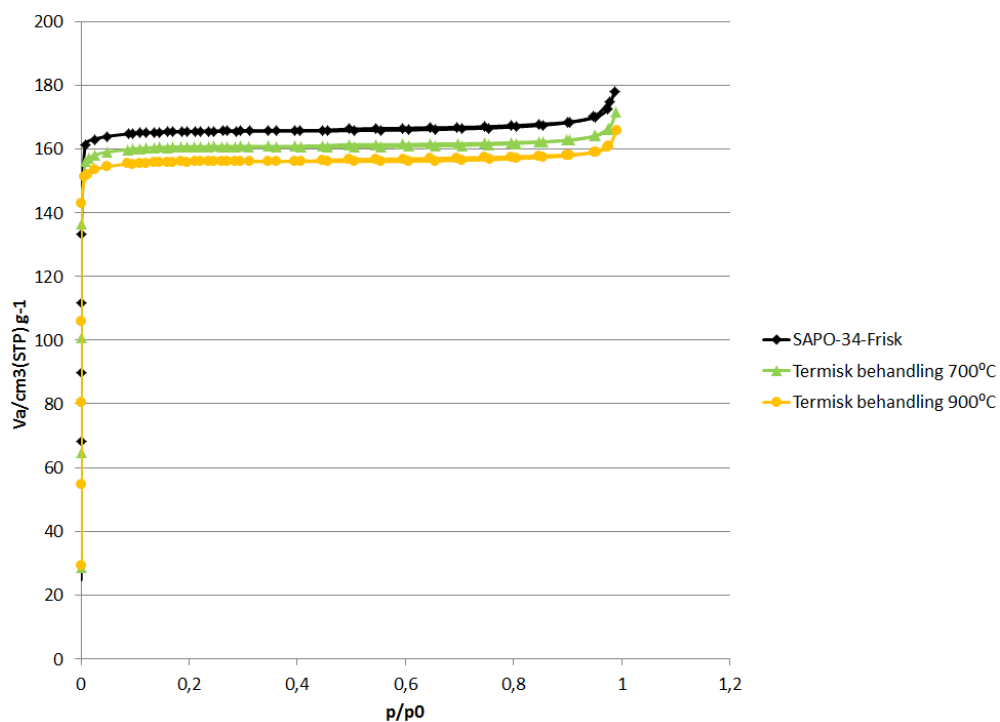
Tabell 4-7 viser resultatene for overflateareal og totalt porevolum etter BET analysen for begge materialene. Resultatene viser at SSZ-13 termisk behandlet ved 700°C har sunket med 7 % og prøven behandlet ved 900°C har sunket med 13 %. Overflatearealet for SAPO-34 prøven termisk behandlet ved 700°C har sunket med 6 %, mens overflatearealet for prøven behandlet ved 900°C har sunket 9 %.

Når det gjelder det totale porevolumet har porevolumet til SSZ-13 prøven termisk behandlet ved 700°C økt med 3 %, mens det har sunket med 16 % for prøven behandlet ved 900°C . For SAPO-34 termisk behandlet ved 700°C har porevolumet sunket med 4 %, mens det har sunket med 9 % for prøven behandlet ved 900°C .

Sammenlignet med resultatene for de hydrotermisk behandlede prøvene viser disse resultatene at det å ha en dampatmosfære ved høye temperaturer påvirker prøven mer enn en åpen atmosfære.



Figur 4-46: Isotermene etter N_2 adsorpsjon for den friske og de to termisk behandlede SSZ-13 prøvene. Det observeres ingen større forskjeller i isotermene til de respektive prøvene annet enn et fall i mengden N_2 adsorbent.



Figur 4-47: Isotermene etter N_2 adsorpsjon for den friske og de to termisk behandlede SAPO-34 prøvene. Det observeres ingen større forskjeller i isotermene til de respektive prøvene annet enn et fall i mengden N_2 adsorbent.

Tabell 4-7: Resultatene fra BET analysen etter termiske tester av både SSZ-13 og SAPO-34 ved 700°C og 900°C. Feilen ved målingene for overflatearealet er testet til å være $\pm 3 \text{ m}^2/\text{g}$.

Prøve	Spesifikt overflateareal m^2/g	Forandring fra den friske prøven	Totalt porevolum cm^3/g	Forandring fra den friske prøven
SSZ-13-Frisk	805	-	0,67	-
Termisk test 700°C	759	-6 %	0,69	+3 %
Termisk test 900°C	698	-13 %	0,56	-16 %
SAPO-34-Frisk	681	-	0,28	-
Termisk test 700°C	640	-6 %	0,27	-4 %
Termisk test 900°C	621	-9 %	0,26	-11 %

4.4 Sammendrag/sammenligning av utvalgte resultater

Dette delkapittelet vil kun bestå av tabeller og grafiske fremstillinger av utvalgte resultater gitt tidligere. Da alt er forklart i tidligere delkapitler vil det ikke være noen forklaring til tabellene eller fremstillingene annet enn innholdet i figuren/tabellen. Delkapittelet er satt opp for at leseren lettere skal kunne finne resultater henvist til i diskusjonen.

4.4.1 N₂ adsorpsjon og BET

Tabell 4-8: Sammenligning av alle BET resultater for både hydrotermisk og termisk behandlede prøver. Overflatearealene har en standard feil på ± 3 m²/g regnet ut fra standardprøver.

Prøve	Spesifikt overflateareal m²/g	Forandring fra frisk prøve	Totalt porevolum cm³/g	Forandring fra frisk prøve
SSZ-13-Frisk	805	-	0,67	-
SSZ-13-600	768	-5 %	0,69	+3 %
SSZ-13-700	733	-9 %	0,56	-16 %
Termisk test 700°C	759	-6 %	0,69	+3 %
Termisk test 900°C	698	-13 %	0,56	-16 %
SAPO-34-Frisk	681	-	0,28	-
SAPO-34-600	655	-4 %	0,27	-4 %
SAPO-34-700	621	-9 %	0,26	-7 %
Termisk test 700°C	640	-6 %	0,27	-4 %
Termisk test 900°C	621	-9 %	0,26	-11 %

4.4.2 SEM og EDS

Tabell 4-9: Oversikt over SEM og EDS resultater for alle prøvene.

Prøve	Partikkelstørrelse	Morfologi	Si/Al (Al+P)/Si	Kommentar
SSZ-13-Frisk	~300nm	Sfærisk	9,3	Inneholder flakstrukturer
SSZ-13-600	~300nm	Sfærisk	9,3	Inneholder flakstrukturer
SSZ-13-700	~300nm	Sfærisk	9,3	Flakstrukturene ser ut til å forsvinne, mens kubene «smelter»
SAPO-34-Frisk	~1µm	Kubisk	8,4	De små partiklene samles i agglomerater
SAPO-34-600	~1µm	Kubisk	8,2	De små partiklene samles i agglomerater
SAPO-34-700	~1µm	Kubisk	8	De små partiklene samles i agglomerater

4.4.3 FT-IR

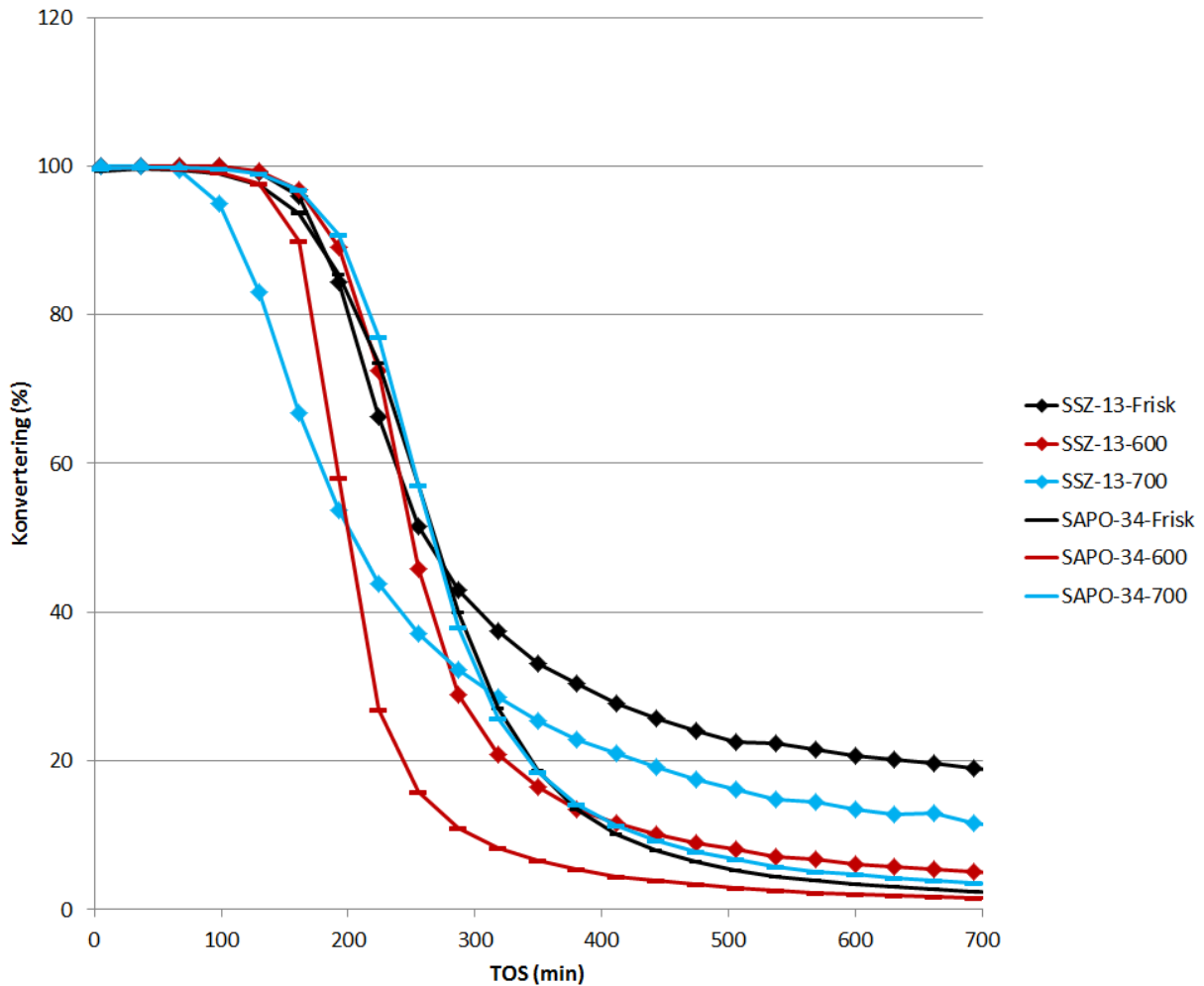
Tabell 4-10: Oversikt over rødsiftet observert for de friske og de hydrotermisk behandlede prøvene

Prøve	$\Delta\nu_{\text{OH}} - \text{HF}$ cm^{-1}	$\Delta\nu_{\text{OH}} - \text{LF}$ cm^{-1}
SSZ-13-Frisk	-319	-305
SSZ-13-600*	-199	-204
SSZ-13-700*	-199	-203
SAPO-34-Frisk	-276	-244
SAPO-34-600	-273	-251
SAPO-34-700	-280	-257

**Toppene i disse prøvene befinner seg i områder der de ikke lenger kan ses på sterke sure Brønsted seter. De føres opp i tabellen som HF og LF, men da ikke som de samme sure Brønsted setene som beskrives under 2.1.2.*

4.4.4 Katalytisk testing

Figur 4-48 viser en sammenligning av alle prøvene for omsetning av metanol som en funksjon av TOS. De friske prøvene er markert i sort farge, mens prøvene hydrotermisk behandlet ved 600°C er markert i rødt og de behandlet ved 700°C er markert i blått.



Figur 4-48: Sammenligning av alle prøvene for både SSZ-13 og SAPO-34. De friske prøvene har sorte kurver, prøvene hydrotermisk behandlet ved 600°C er røde og prøvene hydrotermisk behandlet ved 700°C er gitt i blått.

Tabell 4-11: Selektiviteten til de friske og de hydrotermisk behandlede prøvene ved 100 %, 95 % og 50 % omsetning av metanol. Tabellen viser også ved hvilket tidspunkt omsetningen nådde 50 %.

Prøve	Total selektivitet til lette olefiner ved 100 % omsetning	Total selektivitet til lette olefiner ved 95 % omsetning	Total selektivitet til lette olefiner ved 50 % omsetning	t_(1/2)
SSZ-13-Frisk	39 %	77 %	73 %	263 min
Forhold eten/propen		41 % / 36 %	39 % / 34 %	
SSZ-13-600	60 %	82 %	81 %	252 min
Forhold eten/propen		45 % / 37 %	45 % / 36 %	
SSZ-13-700	66 %	80 %	82 %	204 min
Forhold eten/propen		44 % / 36 %	45 % / 37 %	
SAPO-34-Frisk	65 %	79 %	80 %	268 min
Forhold eten/propen		34 % / 45 %	36 % / 44 %	
SAPO-34-600	66 %	78 %	78 %	201 min
Forhold eten/propen		33 % / 45 %	34 % / 44 %	
SAPO-34-700	66 %	79 %	78 %	268 min
Forhold eten/propen		34 % / 45 %	34 % / 44 %	

5 Diskusjon

Dette kapittelet vil ta for seg en diskusjon av resultatene til materialene hver for seg før resultatene for begge materialene vil bli sammenlignet. Diskusjonen for de respektive prøvene deles inn i en del om karakterisering og en del om katalytisk testing.

I eksperimentene vil det alltid oppstå feilkilder. For den hydrotermiske behandlingen av materialene oppstår en feilkilde med hensyn på vanntilførselen under behandlingen. Under de innledende testene ble det observert at tilførselen av damp var høyest ved kanten av bunnplaten i dampapparatet. Dette fører til at det ikke vil være en uniform påføring av vanndamp, der materialet i midten av den porøse skilleplaten vil bli påført mindre vanndamp enn materialet utover mot sidene, da det ble gjort et forsøk å spre materialet på overflaten så homogent som mulig.

Som nevnt i 3.2.2. ble det observert jernpartikler som en forurensning fra apparatet ved hydrotermisk behandling ved 700°C. Derfor ble det brukt en kvartssylinder med et kvartsinter (som vist i figur 3-3) under den hydrotermiske behandlingen av prøvene ved 700°C. Dette ble ikke gjort for prøvene hydrotermisk behandlet ved 600°C, noe som fører til at prøvene kan ha hatt en ulik påvirkning av vanndampen ved de ulike temperaturene.

Under den katalytiske testingen ble det observert noe forandring i gasstrøm ved testingene. For at prøvene skal ha et likt reaksjonsforløp og like betingelser under reaksjonen er det viktig at parametere som gasstrøm, i tillegg til temperatur, er de samme. Dette er en ulempe med å bruke manuelle målere for gasstrøm. Temperaturen i ovnen ble forsøkt å holdt jevn igjennom hele reaksjonsforløpet, men da forsøkene strekker seg over natten vil det være vanskelig å ha full kontroll. Det ble ikke observert noe større forandring i temperatur over natten enn rundt 2°C, noe som ikke er en relevant forandring for reaksjonen.

For det zeotype materialet ble SAPO-34-600 behandlet hos Haldor Topsøe A/S i Danmark. Det ble gjort et forsøk på å gjennomføre dämpfen ved så like betingelser som mulig, men når materialene dampes med forskjellige oppsett danner dette en mulig feilkilde.

5.1 SSZ-13

5.1.1 Karakterisering

Figur 4-2 viser XRD resultatene for den friske og de hydrotermisk behandlede prøvene. Etter behandling av prøven observeres det ingen forandring i diffraktogrammene noe som viser at krystalliniteten til prøven opprettholdes. SEM-bildene viser at partiklene har en partikkelstørrelse på ca. 200-300 nm. Morfologien til partiklene er vanskelig å definere, men kan minne om sfærer der den lille partikkelstørrelsen gjør at partiklene danner agglomerater. Etter den hydrotermiske behandlingen observeres det ingen forandring i morfologien eller partikkelstørrelsen til prøvene og partiklene befinner seg fortsatt i agglomerater. Det observeres heller ingen nye strukturer i SEM-bildene.

BET-resultatene, oppsummert i tabell 4-8, viser det totale overflatearealet og porevolumet til prøvene før og etter behandling. Den friske SSZ-13 prøven har et høyt overflateareal på 805 m²/g grunnet sin lave partikkelstørrelse. Porevolumet til den friske prøven ble målt til 0,67 cm³/g. Etter den hydrotermiske behandlingen observeres det et tap i overflateareal for både SSZ-13-600 og SSZ-13-700, der SSZ-13-600 viser et tap av overflateareal på 5 % og SSZ-13-700 viser et tap på 9 %. Dette er ikke høye verdier, noe som støtter opp under XRD resultatene om at strukturens krystallinitet opprettholdes etter behandling. Det totale porevolumet til de behandlede prøvene viser en noe annen trend der porevolumet til SSZ-13-600 øker med 3 %, mens det minker med 16 % for SSZ-13-700. I Fjermestads artikkel antas det at SSZ-13 vil danne mesoporer etter hydrotermisk behandling [10]. En økning i porevolum kan bety at det dannes nye porer eller at det blir tilgang til tidligere avstengte hulrom, men i dette tilfellet er økningen for SSZ-13-600 for lav til at det skal anses som dannelse av mesoporer. I tillegg ville det ved dannelse av mesoporer oppstå en tydelig hysteresis i BET isoterme, noe det ikke gjør. En grunn til at det observeres en økning i porevolum kan være på grunn av adsorpsjon av N₂ i porene som dannes mellom partiklene i agglomeratene i strukturen [124]. Det at «halen» til N₂-isoterme økte stort ved høyere trykk av N₂ viser at dette stemmer. Da det totale porevolumet blir målt ut i fra høyden av det siste punktet på denne «halen» kan det også oppstå feil i målingene. FT-IR med pyridin som probemolekyl viser at det ikke dannes mesoporer da det ikke observeres noe adsorpsjon av pyridin hverken før eller etter den hydrotermiske behandling.

De termiske testene viser at H-SSZ-13 er stabil opp til 900°C. Denne temperaturen ble valgt da det ble observert i tidligere arbeid at krystallstrukturen til Cu-SSZ-13 bryter sammen før 850°C [120]. De termiske testene ble utført for å se hvor mye strukturen tålte sammenlignet med SAPO-34, men da strukturen bare viser et tap av 13 % overflateareal betyr dette at et proton som kompenserende ion gjør strukturen mye mer termisk stabil enn et Cu²⁺ ion. Ved å sammenligne prøven termisk testet ved 700°C med prøven hydrotermisk behandlet ved 700°C observeres det at dampatmosfæren ved høye temperaturer har en påvirkning på krystallstrukturen. Den termiske behandlede prøven ved 700°C viser et fall på 5 % i overflateareal, noe som tilsvarer verdien for prøven hydrotermisk behandlet ved 600°C. Forskjellen med og uten vanndamp er ikke veldig stor, men testingen er utført ved relativt milde betingelser, noe som gjør at det ikke forventes et stort fall i overflateareal.

Figur 4-8 viser det innledende FT-IR spekteret etter aktivering for alle prøvene uten noe form for adsorpsjon av probemolekyler. Den friske prøven viser en klar topp i OH-strekk område ved 3607 cm⁻¹ som tilordnes sure Brønsted seter. I det samme område for de hydrotermisk behandlede prøvene observeres det tre nye topper; en ved 3641 cm⁻¹, en ved 3622 cm⁻¹ og en ved 3586 cm⁻¹. Dette er en klar indikasjon på at strukturen forandres etter den hydrotermiske behandlingen. I tillegg til at det dannes nye topper synker toppene i intensitet med økende temperatur under behandlingen. Dette viser at konsentrasjonene av sure seter synker. Det observeres også en asymmetrisk topp med høyest intensitet ved 3745 cm⁻¹ og 3737 cm⁻¹ som tilordnes isolerte og terminale silanolgrupper. Intensiteten for disse toppene er like for den friske prøven og SSZ-13-700, mens den er lavere for SSZ-13-600. Dette kan tyde på at behandlingen ved 600°C kondenserer Si-OH gruppene til Si-O-Si broer i rammeverket.

Etter at CO absorberes i prøvene viser spektrene en stor forandring av de sure setene i strukturen. Den friske prøven viser til en vanlig trend med to topper for de to typene av Brønsted seter i CHA med et rødsjift av disse toppene på henholdsvis $\Delta\nu_{\text{OH}} = -319 \text{ cm}^{-1}$ for HF sure Brønsted seter og $\Delta\nu_{\text{OH}} = -305 \text{ cm}^{-1}$ for LF sure Brønsted seter. Etter den hydrotermiske behandlingen viser både SSZ-13-600 og SSZ-13-700 til tre nye topper i området der det vanligvis befinner seg topper for sure Brønsted seter. To av toppene, de med høyest frekvens, har et mye lavere rødsjift enn toppene for de sure setene i den friske prøven, der rødsjiftene er oppsummert i tabell 4-10. Rødsjiftene til de nye sure setene har et rødsjift på ca. den samme verdien som den som observeres for Al-OH gruppene. Dette fører til antagelsen om at disse setene ikke lenger kan ses på som sterke sure Brønsted seter. Da de i tillegg ligger

mellom området der det forventes å være topper for Al-OH grupper og sure Brønsted seter antas det at syrestyrken til de hydrotermisk behandlede prøvene stammer fra ekstranettverk Al komplekser i strukturen, men det er vanskelig å karakterisere de nye toppene som observeres.

Den siste toppen i OH-strekk området for de hydrotermisk behandlede prøvene ved 3587 cm^{-1} viser ingen tegn til forandring ved adsorbering CO selv om setet ligger i et område for sterke sure seter. To teorier kan legges frem for disse setene. Teori en vil være at setene befinner seg i hulrom med blokkerte porer, slik at CO ikke kan trenge inn og adsorberes på setene. Teori to vil være at det allerede er adsorbent en base på setet. Denne basen må være sterkere enn CO, noe som ikke er utenkelig da CO anses som en relativt svak base. Den mest sannsynlige teorien vil være den første der det kan tenkes at ekstranettverk Al blokkerer porene rundt setet, i tillegg ville en sterk base adsorbent på det sure setet gjort at toppene ville blitt rødsiftet mot enda lavere frekvenser ved adsorpsjon.

Etter at CO adsorberes oppstår det en topp ved 3300 cm^{-1} i OH-strekk området og to topper i CO-strekk området ved 2170 cm^{-1} og 2174 cm^{-1} for de hydrotermisk behandlede prøvene. Toppene i CO-strekk området er typisk for CO adsorbent på OH-grupper, mens toppen ved 3300 cm^{-1} er en typisk rødsiftet topp for de sure setene etter adsorbent CO. En sammenligning med den friske prøven fører til antagelsen om at toppene ved 3300 cm^{-1} og 2174 cm^{-1} i de behandlede prøvene er topper som gjenstår fra den originale prøven, mens toppen ved 2170 cm^{-1} er toppen for CO-strekk for de nye sure setene. Dette tyder på at hele prøven ikke blir påvirket av dampatmosfæren under behandling. Opphavet til dette kan være feilkildene beskrevet i starten av diskusjonen om plasseringen av prøven inne i dampapparatet, eller så kan det skyldes agglomeratene. Det kan tenkes at det dannes gradienter av påvirkning i partiklene der partiklene på utsiden av agglomeratene påvirkes mer av dampatmosfæren enn partiklene innover mot midten av agglomeratet.

Alt i alt viser FT-IR resultatene til et stort fall i konsentrasjon av de sure setene samt et fall i generell syrestyrke for SSZ-13. De sure setene har forandret seg såpass mye etter den hydrotermiske behandlingen at de ikke lenger kan ses på som sterke sure Brønsted seter. De ligger ved høyere bølgetall i et område mellom sure Al-OH grupper og sterke sure Brønsted seter, og derfor antas det at den sure karakteren til de hydrotermisk behandlede prøvene stammer fra ekstranettverk Al komplekser.

MAS NMR viser store forandringer i strukturen ved hydrotermisk behandling. ^1H og ^{29}Si MAS NMR spektrene, vist i figur 4-15 og 4-16, viser begge et stort tap av sure Brønsted seter og støtter dermed godt oppunder resultatene fra FT-IR. ^1H MAS NMR spekteret viser til en økning i konsentrasjonen til silanoler, noe som ikke observeres i FT-IR.

Figur 4-17 viser resultatene fra ^{27}Al MAS NMR. Resultatene er uvanlige, noe som gjør det svært vanskelig å tolke resultatene med en kvalitativ analyse. Spekteret til den friske prøven viser at prøven inneholder mange defekter, der Al befinner seg i komplekser som ikke er vanlig for CHA. Det uvanlige spekteret bærer preg av at det finnes Al_2O_3 inne i strukturen, et kompleks som ikke vil gi topper i et NMR spekter på grunn av anisotrop spredning utenfor spekterets rekkevidde [116]. Etter den hydrotermiske behandlingen dukker det opp en klar topp ved 30 ppm med to skuldre, en ved 0 ppm og en ved 50 ppm. Fordi det oppstår tydeligere topper etter hydrotermisk behandling kan det virke som om vanddampen «rydder opp» i strukturen. Dette kan komme av at Al kondenserer inn i rammeverket, eller at det dannes kondenserte ekstranettverk Al-komplekser. Toppen ved 0 ppm stammer fra oktaedrisk koordinert Al, noe som er en vanlig struktur for ekstranettverk Al. Dette Al komplekset kan enten være fritt i porene eller delvis bundet til strukturen som vist i Tabell 2-2. Toppen ved 30 ppm stammer fra pentaedrisk eller fordreid tetraedrisk Al. Dette er Al-komplekser som ikke har gjennomgått en fullstendig hydrolyse og fortsatt sitter bundet til rammeverket i strukturen. Det kan tenkes at den høye konsentrasjonen av pentaedrisk koordinert og oktaedrisk koordinert Al er med på å blokkere porene og dermed stenge inne de sure Brønsted setene som observeres i FT-IR.

SSZ-13 gjennomgår en stor forandring etter hydrotermisk behandling. Ut i fra NMR resultatene antas den friske prøven å inneholde veldig mange defekter og Al koordinert i spesielle miljøer. Det kan derfor diskuteres om denne prøven er representativ for alle SSZ-13 prøver. En perfekt prøve ville ikke inneholdt samme mengde defekter og kan derfor tenkes å oppføre seg annerledes ved hydrotermisk behandling, selv om prøven brukt i dette arbeidet har en klar CHA-struktur.

5.1.2 Katalytisk Testing

Figur 4-18 viser omsetningen av metanol som en funksjon av TOS der resultatene for den friske og de hydrotermisk behandlede prøvene er svært like. Den friske prøven og SSZ-13-700 har tilnærmet like kurver, den eneste ulikheten er at SSZ-13-700 faller fra 100 %

omsetning raskere enn den friske prøven, ca. 100 min. før. I denne prøven er konsentrasjonen av sure Brønsted seter relativt lav sett mot den friske. Det kan tyde på at det dannes koks i begge prøvene, men på grunn av den lavere konsentrasjonen av sure seter vil disse bli blokkert raskere i SSZ-13-700 og dermed vil katalysatoren deaktivere raskere. Begge prøvene slaker ut ved lavere omsetning til et platå, noe som fører til at levetiden blir lang ved lav omsetning. Den friske prøven ligger noe høyere i omsetning enn SSZ-13-700 igjennom hele reaksjonsforløpet. SSZ-13-600 viser en annen trend. Denne prøven er aktiv ved 100 % omsetning av metanol like lenge som den friske prøven, men deaktiveringskurven er mye brattere og prøven har ikke det samme platået som nevnt for de to andre prøvene.

De samme trendene fortsetter for selektiviteten til prøvene, vist i figur 4-19, 20 og 21. For den friske prøven og SSZ-13-700 observeres det at selektiviteten til eten er høyest etter hvert som den innledende produksjonen av aromater og alkaner ikke lenger er like aktiv. Selektiviteten mot eten minker mot lavere omsetning der selektiviteten mot propen til slutt overgår selektiviteten mot eten. SSZ-13-600 følger ikke den samme trenden. Her holder selektiviteten mot eten og propen seg stabil igjennom hele reaksjonsforløpet, der selektiviteten mot eten holder seg høyest.

Innledningsvis, ved en omsetning av metanol på 100 %, er selektiviteten mot de lette olefinene mye lavere for den friske prøven sammenlignet med de to hydrotermisk behandlede prøvene. Dette kommer av at det dannes mer koks og aromater for den friske prøven da tettheten av sure seter er høyere enn for de hydrotermisk behandlede. Det observeres også mye propan i starten av reaksjonen for den friske prøven, dette observeres ikke for de behandlede prøvene. Siden aromater og koks er hydrogenfattige må dette kompenseres ved dannelsen av hydrogenrike molekyler. Det antas derfor at det er iso-butan som produseres for å kompensere for hydrogenene for de behandlede prøvene. På grunn av størrelsen fanges iso-butan inne i porene, noe som vil gjøre at det ikke observeres noe økt selektivitet mot dette produktet. Disse resultatene viser at det er et litt annet reaksjonsmønster i starten av reaksjonen for de behandlede prøvene. Dette skyldes den lavere tettheten av sure seter og den lavere syrestyrken som observeres i de behandlede prøvene, som vist i tidligere arbeid. [7].

Det at SSZ-13-600 følger en annen kurve for både omsetning mot TOS og selektivitet mot omsetning kan bety at denne katalysatoren følger et litt annet reaksjonsmønster enn de andre prøvene. Forsøkene utført i dette arbeidet gir ikke mulighet for en (kvalitativ) analyse på dette området, men resultatene gir visse antydninger for dette. Det at selektiviteten er størst mot

eten i SSZ-13-600, i tillegg til at deaktiveringen er raskere, kan tyde på at diffusjonsbegrensningen er størst i denne prøven sammenlignet med de to andre. Denne antagelsen kommer av at eten har den minste størrelsen av produktene og diffunderer derfor lettest igjennom porene. En sterkere diffusjonsbegrensning vil føre til en raskere tetting av porene noe som vil føre til at prøven deaktiverer raskere.

Både den friske prøven og de to hydrotermisk behandlede prøvene viser en høy selektivitet mot de lette olefinene, som vist i tabell 4-11. Selektiviteten mot lette olefiner øker ved hydrotermisk behandling, samtidig som levetiden og omsetningen minker.

5.2 SAPO-34

5.2.1 Karakterisering

Figur 4-23 viser XRD resultatene for den friske og de hydrotermisk behandlede prøvene. Det observeres ingen stor forandring i diffraktogrammene etter behandling, noe som viser at krystalliniteten til materialene opprettholdes. For SAPO-34-700 observeres det en ny topp ved $2\theta=23^\circ$. Denne toppen er typisk for tette faser av (alumina)silikater. SEM bildene viser at prøven består av kubiske krystaller med en partikkelstørrelse på 1-3 μm .

Det er ikke bare kubiske krystaller som observeres i SAPO-34 prøven. For den friske prøven og SAPO-34-600 observeres det en annen struktur med en flaklignende oppbygning. Denne strukturen antas å være amorf da det ikke oppstår noen toppe i resultatene for XRD som er uvanlige for SAPO-34. Flakstrukturen ble observert i de innledende testene i tillegg, men da kun etter hydrotermisk behandling. Flakstrukturen i prøven brukt i hoveddelen av oppgaven antas å stamme fra syntesen av materialet. Metoden brukt for syntesen er hydrotermisk, noe som vil si at materialet påvirkes av vann ved høyt trykk under syntesen. Det er mulig den nye strukturen kunne vært unngått ved å bruke andre reaktanter på grunn av kontaminasjoner (de forskjellige syntesene ble gjort med et større tidsrom mellom seg) eller at gel'en kunne stått i ovnen over lengre tid for å forlenge krystalliseringstiden.

I SAPO-34-700 observeres ikke disse flakstrukturene. I denne prøven observeres det agglomerater av partikler som ser ut til å «smelte» sammen. Disse agglomeratene kan gi opphav til toppen ved $2\theta=23^\circ$, da dette er den eneste synlige forskjellen mellom prøvene, men

det vil bare være spekulasjoner ettersom sammensetningen av de «smeltede» agglomeratene er ukjent.

BET-analysen viser at det totale overflatearealet for den friske prøven er 681 m²/g. Etter hydrotermisk behandling synker overflatearealet med 4 % for SAPO-34-600 og 9 % for SAPO-34-700. Det totale porevolumet til den friske prøven er 0,28 cm³/g, der SAPO-34-600 viser et fall på 4 % og SAPO-34-700 viser et fall på 7 %. Det at fallet i overflateareal er relativt lite støtter opp under XRD resultatene om at krystalliniteten opprettholdes. Ved høyere trykk av N₂ observeres det kun en liten økende «hale» for SAPO-34 prøvene i N₂ isoterme. Det dannes altså ikke større mengder agglomerater av partiklene, noe som heller ikke observeres i SEM. Det at det ikke observeres hysteresis i isotermene til prøvene, vist i figur 4-28, tyder på at det ikke dannes mesoporer i strukturen. FT-IR, med pyridin som probemolekyl, støtter dette ved at det ikke observeres noe adsorpsjon av pyridin i strukturen hverken før eller etter hydrotermisk behandling.

Resultatene fra XRD for de termiske testene viser at SAPO-34 er stabil opp til 900°C, noe som også er vist i tidligere arbeid der det er vist at materialet er stabilt opp til 1000°C [123]. Prøven termisk behandlet ved 900°C viser et fall i overflateareal på 9 % noe som tilsvarer verdien for prøven hydrotermisk behandlet ved 700°C. Den nye toppen som observeres ved 2θ=23° for den hydrotermisk behandlede prøven observeres ikke for prøven termisk behandlet ved 700°C, men den observeres ved 900°C. Dette viser at dampatmosfæren påvirker strukturen mer enn prøvene behandlet i åpen atmosfære.

Figur 4-40 viser den friske og de behandlede prøvene etter aktivering uten noe form for adsorpsjon der spektrene ikke viser noen stor forandring av de sure setene. Toppene ved 3624 cm⁻¹ og 3608 cm⁻¹, som tilordnes HF og LF sure Brønsted seter, viser et fall i intensitet, noe som tyder på at konsentrasjonen av sure Brønsted seter minker proporsjonalt med økende temperatur under behandling. Et interessant punkt ved disse toppene er at det kan se ut som om toppen for LF sure Brønsted seter minker i intensitet raskere enn HF sure Brønsted seter. Dette fører til antagelsen om at setene inne i hulrommene, posisjonert på seks-ringen, er mindre hydrotermisk stabil enn setene i porene, posisjonert i åtte-ringen. Ut i fra de resultatene oppnådd i dette arbeidet kan dette kun ses på som en antagelse da det kun er gitt tre målepunkter. For at dette skal bevises trengs det flere målepunkter for den respektive

prøven, større variasjon i betingelsene, samt tester av andre zeolitter og zeotype materialer med to typer sure seter.

I spekteret gitt i figur 4-29 observeres det også en topp ved 3670 cm^{-1} som tilordnes Al-OH eller P-OH grupper og en topp ved 3740 cm^{-1} som tilordnes Si-OH grupper. Ved økende temperatur av den hydrotermiske behandlingen synker intensiteten for disse toppene, der toppen for Si-OH er borte for SAPO-34-700. Dette viser at behandlingen «rydder opp» i strukturen og kondenserer hydroksidgruppene tilbake til T-O-T broer i rammeverket til strukturen.

Det observeres ingen forandring i spektrene etter at det adsorberes CO, annet enn en generell minking i intensitet ved økende temperatur under behandlingen. Syrestyrken holder seg stabil, som vist i oppsummeringen av Δv_{OH} i tabell 4-10, og det observeres heller ingen nye topper eller andre forskyvninger av toppene.

Spektrene for MAS NMR viser, som for FT-IR resultatene, ingen stor forandring i strukturen etter hydrotermisk behandling. ^1H NMR spektra, vist i figur 4-36, viser en topp ved 3,5 ppm med en skulder ved 3,7 ppm. Denne asymmetriske toppen tilordnes de to typene av sure Brønsted seter som finns i CHA-topologien. I NMR vil et høyere kjemisk skift bety at kjernen er mer avskjermet og dermed en sterkere sure. For de to typene av sure Brønsted setene i CHA-strukturen vil setet posisjonert på seks-ringen inne i hulrommet være mest skjermet. Dette kommer av at hydrogenet danner hydrogenbindinger til de andre oksygenene i seks-ringen, noe som øker elektrontettheten rundt kjernen. I åtte-ringen er det for stor avstand til de andre oksygen-atomene i ringen og det oppstår derfor ikke hydrogenbindinger. Derfor tilordnes toppen ved 3,5 ppm LF sure Brønsted seter, mens skulderen ved 3,7 ppm tilordnes HF sure Brønsted seter. Spekteret viser at skulderen ved 3,7 ppm synker raskere i intensitet enn toppen ved 3,5 ppm. Dette tyder på at konsentrasjonen av HF sure Brønsted seter synker raskere enn LF. I ^1H NMR spekteret for den friske prøven observeres det få defekter. Dette ville vært tydelig ved topper mellom 0 og 3 ppm. I spekteret for SAPO-34-700 observeres det nye topper i dette området, som kan tilordnes Al-OH, P-OH og Si-OH grupper.

De to observasjonene gjort i ^1H NMR spekteret viser det motsatte av FT-IR resultatene, der det ble antatt at LF sure Brønsted seter sank raskere i konsentrasjon enn HF og at det observeres defekter i strukturen ved den friske prøven som kondenserer til Si-O-Si broer og dermed forsvinner.

^{29}Si NMR spekteret, vist i figur 4-37, viser to topper for silisiumkjerner, en ved -90 ppm som tilordnes $\text{Si}(\text{OAl})_4$ grupper og en ved -95 ppm som tilordnes $\text{Si}(\text{OAl})_3(\text{SiO})$ grupper. Toppen ved -95 ppm viser at det kan være to sure Brønsted seter i nærheten av hverandre. Spekteret i seg selv er noe uvanlig. Vanligvis er forholdet mellom toppene motsatt, der toppen ved -90 ppm har høyere intensitet enn toppen ved -95 ppm. Grunnen til dette er ukjent. I spekteret for SAPO-34-700 observeres det at intensiteten minker, noe som kan tyde på desilikering av strukturen. En annen mulighet er at krystallstrukturen krymper ved damping, noe som vil føre til at vinkelen i krystallstrukturen forandres og dermed forandrer posisjonen til atomene, men i dette tilfellet observeres ikke dette i XRD og anses som usannsynlig.

Spektrene for ^{27}Al og ^{31}P MAS NMR er gitt i figur 4-38 og 4-39. For disse spektrene observeres det ingen forandringer for toppene i spektrene. Begge toppene er typiske for SAPO-34 da Al og P er T atomer i hovedstrukturen. I ^{31}P spekteret observeres det en topp av veldig lav intensitet ved -10 ppm som kan tilordnes delvis hydrerte $\text{P}(\text{OAl})_x(\text{OH})_y$ grupper, men toppen er av såpass liten intensitet at den er neglisjerbar.

5.2.2 Katalytisk testing

Figur 4-40 viser omsetning av metanol som en funksjon av TOS. Her observeres det at den friske prøven og SAPO-34-700 har mer eller mindre identiske kurver, sett bort i fra at SAPO-34-700 holder seg stabil ved maksimal omsetning litt lenger. SAPO-34-600 skiller seg ut fra de to andre ved at prøven har en raskere deaktivering. Ved karakterisering av prøven er det ikke synlig, men dette kan komme av at denne prøven ble hydrotermisk behandlet i Danmark med et annet oppsett, nevnt som feilkilde i starten av dette kapittelet. I ettertid kunne reproduserbarheten ha vært sjekket ved å behandle en prøve ved 700°C i tillegg til SAPO-34-600 og sammenlignet resultatene fra denne med prøven som allerede var hydrotermisk behandlet ved prosedyren utført ved Universitetet i Oslo, men dette ble ikke gjennomført.

Selektiviteten for SAPO-34 prøvene er så å si identiske. De følger samme trend der selektiviteten mot de lette olefinene holder seg høy igjennom hele reaksjonsforløpet. Tabell 4-11 viser en oversikt over selektiviteten til de forskjellige SAPO-34 prøvene der det kommer frem at resultatene er svært like ved alle de utvalgte omsetningsgradene. Den totale selektiviteten mot de lette olefinene på ~80 % stemmer godt overens med tidligere arbeid [4]. Det samme gjør forholdet mellom selektiviteten mot eten og propen [102, 125].

Aramburo et al. [125] ser på effektiviteten av SAPO-34 i Metanol til hydrokarbon (MTH) reaksjonen, før og etter hydrotermisk behandling av strukturen. I dette arbeidet behandles prøven ved 700°C, men med vanddamp transportert i N₂ gass. Partiklene Aramburo bruker en partikkelstørrelse på 200-800 nm. med et (Si/(Si+Al+P)) forhold på 0,0037 (i dette arbeidet blir dette forholdet 0,105). Resultatene fra gruppen observerer at det dannes mye mer defekter på overflaten av strukturen etter hydrotermisk behandling. I tillegg observerer gruppen et fall i porevolum på hele 23 % og et stort fall i konsentrasjonen av sure seter. I den katalytiske testingen viser resultatene til Aramburo at SAPO-34 aldri når 100 % omsetning av metanol, men starter på ca. 60 %, før den øker til 80 % etter 35 min, for å så synke gradvis med tid. Selektiviteten til katalysatoren viser en selektivitet mot C₃ og C₂ hydrokarboner, der C₃ dominerer. Etter hydrotermisk behandling forandres ikke selektiviteten til katalysatoren, men levetiden synker. Aramburo konkluderer med at SAPO-34 får en lavere aktivitet og stabilitet for MTH prosessen, men at selektiviteten opprettholdes. Sett opp mot resultatene presentert i dette arbeidet observeres det ingen tilsynelatende defektendring av overflatene til strukturene, det observeres heller ikke et like stort fall i overflateareal. For begge arbeidene observeres det et tap av sure seter som følger av desilikering. Når det kommer til de katalytiske testene er observasjonen like når det gjelder selektiviteten, men aktiviteten og stabiliteten ser ikke ut til å forandre seg for SAPO-34-700 i dette arbeidet. I tillegg viser resultatene i dette arbeidet en høyere innledende omsetning av metanol både før og etter hydrotermisk behandling. Dette viser at samme materiale kan gi noe forskjellige resultater.

5.3 Sammenligning mellom SSZ-13 og SAPO-34

Prøvene syntetisert i dette arbeidet gir et godt utgangspunkt for sammenligning mellom de to materialene. Med et Si/Al forhold på 9 for SSZ-13 og et (Al+P)/Si forhold på 8 for SAPO-34, antas det at tettheten av sure seter er lik. Optimalt sett skulle prøvene hatt en gjennomsnittlig lik partikkelstørrelse, men det å finne de riktige parameterne under syntesen for å få helt like prøver ville vært for tidkrevende med hensyn på arbeid etter syntesen. Det at SSZ-13 har mindre partikler enn SAPO-34 vil føre til et høyere ytre overflateareal og en høyere reaktivitet, noe som spiller inn på de katalytiske egenskapene. I innledningen spesifiseres det mye om partikkelstørrelse i listen Di Renzo har satt opp for valg av katalysator. Ikke bare har dette noe å si for reaktiviteten, men også diffusjonsbarrieren som antas å være den største begrensningen for katalysatorer, spesielt for de med små porer, som porene i CHA.

Nishiyama et al [126] har sett på konsekvensene av å øke partikkelstørrelsen for SAPO-34 og effekten dette har i MTO reaksjonen. Gruppen konkluderer med at en større krystallstørrelse fører til en økt koksdannelse og raskere deaktivering. Som nevnt tidligere antas det å være mange defekter i den friske prøven for SSZ-13, så det må stilles et spørsmålstegn om hvor representativt dette materialet er for alle SSZ-13 materialer.

Resultatene fra karakteriseringen viser at tapet av overflateareal er så å si det samme etter den hydrotermiske behandlingen, men at SSZ-13 mister litt mer porevolum. Dette kan komme av at det dannes mer ekstranettverk specier i SSZ-13. For tettheten av sure seter og syrestyrken viser SSZ-13 et mye større tap enn SAPO-34. Dette viser at stabiliteten til de sure setene er høyere i det zeotype materiale sammenlignet med zeolitten.

Den katalytiske testingen av de forskjellige materialene viser at selektiviteten stemmer godt overens med tidligere utført arbeid [127]. På grunn av en lavere syrestyrke antas det at SAPO-34 har en annerledes innledende reaksjonsmekanisme for produksjon av aromater og koks enn SSZ-13, noe som vil gjøre at forholdet mellom eten og propen er motsatt for de to materialene [46]. I tidligere arbeid utført av Bleken viser hun til at tettheten av sure seter har en stor påvirkning for effektiviteten til katalysatoren, der hun viser at en høyere tetthet av sure seter bidrar til en raskere deaktivering [7]. I dette arbeidet ble det vist at SSZ-13 mister mye av sin syrestyrke og at tettheten av sure seter faller drastisk uten at dette har en stor påvirkning på eten/propen forholdet eller levetiden til katalysatorene.

Den totale selektiviteten mot de lette olefinene for SSZ-13 og SAPO-34 viser at begge har en høy selektivitet mot de ønskede produktene. En sammenligning er vist i tabell 4-11. For SAPO-34 virker den totale selektiviteten til lette olefiner upåvirket etter hydrotermisk behandling og for SSZ-13 prøvene øker selektiviteten noe mot de lette olefinene etter behandlingen. Den totale selektiviteten mot lette olefiner ligger på rundt 79 % for alle SAPO-34 prøvene, mens SSZ-13 viser en selektivitet opp til 82 %.

Ved å se på omsetningen som en funksjon av TOS stemmer ikke resultatene overens tidligere arbeid utført av Dahl [127]. Dahl fant ut at SSZ-13 deaktiverer mye raskere enn SAPO-34 der han begrunner dette med at den høyere syrestyrken produserer koks i en raskere rate. Resultatene fremstilt i dette arbeidet viser at det ikke er stor forskjell i deaktiveringshastigheten til de forskjellige materialene. Figur 4-48 viser en samling av alle kurvene for omsetning av metanol mot TOS, med både friske og hydrotermisk behandlede

prøver. En klar forskjell i denne figuren ligger i det slake platået ved lav omsetning av metanol for den friske prøven av SSZ-13 og SSZ-13-700. Dette platået er ikke til stede for noen av SAPO-34 prøvene. Platået er observert i tidligere arbeid der det ikke gis noe begrunnelse [7]. Det kan antas at dette platået skyldes det høye ytre overflatearealet for SSZ-13.

Etter den katalytiske testingen ble det observert en grønn farge for SSZ-13 prøvene etter fullstendig koksing av prøven, mens det for SAPO-34 prøvene ble observert en brun farge på partiklene. Dette tyder på at det ikke dannes samme type koks i de forskjellige strukturene, men dette ble ikke studert nærmere.

Som skrevet tidligere er ZSM-5 en god katalysator for MTO prosessen. Denne zeolitten har MFI topologi med tredimensjonalt poresystem der poreåpningene er elliptiske og består av 10 T atomer [28, 128], med en størrelse på 5,1x5,5 Å og 5,3x5,6 Å [129].

Ong et al. [63] har sett på dealumineringen av ZSM-5 via hydrotermisk behandling. Betingelsene under behandlingen var en temperatur på 450°C med en tilførsel av vann på 0,333 mol/time. Tidsforløpet varierte mellom 2 og 48 timer. Resultatene viser et stort fall i konsentrasjonen av sure Brønsted seter initielt, før konsentrasjonen flater ut når det gjenstår 40 % av setene etter ca. 24 timer. Etter 4 timer viser resultatene et tap på ca. 30 % av sure Brønsted seter. Sano et al. [130] studerer også dealuminering av ZSM-5, men ved litt andre betingelser under den hydrotermiske behandlingen. Sano ser på strukturen etter behandling ved 500°C, 600°C og 680°C og variasjon i trykket av vanndamp på 5, 10 og 25 kPa. Ved 600°C og 25 kPa. trykk viser resultatene til Sano et fall på ca. 65 % i konsentrasjonen av sure Brønsted seter, før konsentrasjonen flater ut ved rundt 20 % gjenværende sure Brønsted seter etter 20 timer. I dette arbeidet er det ikke noe grunnlag for en kvantitativ analyse av konsentrasjonen av de sure Brønsted setene, men ved å se på intensitetene av toppene for de sure Brønsted setene i FT-IR spektrene (Fig. 4-8 og 4-29) relativt til hverandre er det mulig å sette opp et grovt overslag av gjenværende sure seter etter den hydrotermiske behandlingen. SSZ-13 har det største tapet av sure seter der tapet for SSZ-13-600 er på ca. 60 %, mens SSZ-13-700 har et tap på ca. 85 %. For SAPO-34 viser resultatene til et mye mindre tap av sure Brønsted seter. SAPO-34-600 viser et tap på ca. 20 %, mens SAPO-34-700 viser et tap på ca. 30 %. I sine arbeid bruker Ong lavere temperatur og Sano lavere trykk enn behandlingen utført i dette arbeidet, men ut i fra tapet av sure seter er det mulig å anta at SAPO-34 er det

mest hydrotermisk stabile materialet, mens SSZ-13 og ZSM-5 er mer eller mindre like. Det legges vekt på at den kvantitative analysen av sure seter i dette arbeidet blir grovt fremstilt.

I resultatene observeres det en forskjell mellom resultatene lagt frem for FT-IR og resultatene fra NMR. For SSZ-13 observeres det en økning i silanol konsentrasjon i ^1H NMR spekteret fra den friske prøven til SSZ-13-700, mens FT-IR viser en minking. For SAPO-34 viser ^1H NMR at det er de sterkeste sure setene som faller raskest i konsentrasjon, mens det motsatte observeres i FT-IR. I tillegg observeres det at det dannes defekter i strukturen i ^1H NMR etter behandling, mens FT-IR viser en kondensering av hydroksidene til T-O-T broer i rammeverket. De mest troverdige resultatene vil være FT-IR da toppene er godt studert og dokumentert, mens tilordningen i NMR er noe mer usikker. Selv om NMR og FT-IR viser noen forskjeller har de også noen likheter der resultatene for begge viser tap av sure Brønsted seter ved hydrotermisk behandling.

Resultatene viser at det er en klar forskjell i den hydrotermiske stabiliteten til SSZ-13 og SAPO-34. Selv om disse materialene har samme topologi vil de påvirkes forskjellig ved påført vanndamp ved forskjellige temperaturer. Fjermestad antar i sin artikkel, der han gjennomfører DFT beregninger på dealumineringsprosessen hos SSZ-13 og desilikeringsprosessen hos SAPO-34, at SSZ-13 kommer til å være det mest hydrotermisk stabile materialet da energibarrieren for desilikering er utregnet lavere enn energibarrieren for dealuminering [10]. De eksperimentelle forsøkene utført i dette arbeidet viser at dette ikke er tilfellet. Begge prøvene opprettholder sin krystallinitet etter den hydrotermiske behandlingen, men BET resultatene vist i tabell 4-8 viser at SSZ-13 lider et større tap av overflateareal enn SAPO-34. I tillegg viser FT-IR og MAS NMR til et mye større tap i sure seter for SSZ-13 der resultatene antyder at strukturen mer eller mindre har gått igjennom en fullstendig dealuminering. SAPO-34 fremstår derfor som det mest hydrotermisk stabile materialet ved betingelsene brukt i dette arbeidet. Fjermestad poengterer at gruppen bare har sett på noen reaksjonsmekanismer og dermed er usikre på om de har allmenne resultater.

6 Konklusjon

Hovedkonklusjonen stilt i dette arbeidet er at SAPO-34 er mer hydrotermisk stabil enn SSZ-13. Dette observeres tydelig ved at tettheten av sure seter og syrestryken i SSZ-13 påvirkes mye mer av den hydrotermiske behandlingen enn SAPO-34.

Selv om tidligere arbeid har vist at tettheten av sure seter og syrestyrken har mye å si for de katalytiske egenskapene til zeolitter og zeotype materialer viser ikke resultatene i dette arbeidet en stor påvirkning for de katalytiske egenskapene. SSZ-13 mister både syrestyrke og får en lavere tetthet av sure seter etter behandling uten at dette ser ut til å ha en stor påvirkning på hverken levetiden eller selektiviteten til materialet. For SAPO-34 observeres det ingen forandring i syrestyrke, men det observeres et fall i tettheten av sure Brønsted seter, uten at dette ser ut til å påvirke egenskapene til det zeotype materialet. Den eneste forskjellen for begge materialene er at det observeres en forandring i den innledende produksjonen av koks og aromater etter behandling.

Betingelsene for den hydrotermiske behandlingen spiller en rolle for dekrystalliseringen av materialene. Resultatene viser at en høyere temperatur under behandlingen vil gi en større påvirkning av overflaten og påvirker de sure setene i strukturen i større grad. Det observeres også at det ved høyere temperaturer «ryddes opp» mer i strukturen ved kondensering av T-OH grupper til T-O-T broer i strukturen.

For SSZ-13 må det stilles et spørsmålsteget om denne prøven er representativ for alle SSZ-13 prøver. Resultatene gitt ved karakteriseringen av prøven viser at prøven brukt i dette arbeidet har CHA-topologi, men prøven inneholder mange defekter ved at Al befinner seg uvanlig koordinert og i posisjoner som er uvanlig for CHA. Defekter i strukturen kan gjøre at strukturen påvirkes annerledes enn det en perfekt prøve ville ha blitt. SAPO-34 prøven fremstår som en god prøve, der resultatene trolig er representative for materialet.

Det antas i introduksjonen at materialene gjennomgår henholdsvis en dealuminering- og en desilikeringsprosess som følge av den hydrotermiske behandlingen. Dette stemmer med resultatene oppnådd i dette arbeidet der det observeres et tap av sure Brønsted seter for begge materialene.

Som resultatene viser vil det være vanskelig å stille en direkte konklusjon om hvordan de katalytiske egenskapene til zeotype materialer forandrer seg ved hydrotermisk behandling. Ved økende temperatur under behandlingen vil det være lett å anta at de katalytiske egenskapene skal bli dårligere ettersom strukturen forandres i større grad proporsjonalt med økningen, men ut i fra resultatene stemmer ikke dette. Det å sette opp en monoton antagelse for de katalytiske egenskapene er ikke mulig da mekanismene for dealuminering og desilikering av strukturene er kompliserte og det er mange parametere som spiller inn. Det faktum at forskjellige strukturer vil påvirkes forskjellig ved hydrotermisk behandling kompliserer det hele mer.

Det å anta at en katalysator blir bedre eller dårligere ved behandling er vanskelig da det er veldig mange parametere som spiller inn på hvordan materialene påvirkes. Parameterene er for eksempel; partikkelstørrelse, defekter i strukturen, syrestyrke og tetthet av sure seter. For selve dampbehandlingsmetoden spiller parametere som temperatur, tidsrom, strøm av vanndamp og kjemisk sammensetning av atmosfæren under behandling en stor rolle for resultatet. Mye arbeid må til for å finne en optimal, hydrotermisk behandling av katalysatorene og for å teste ut alle parametere.

7 Videre arbeid

For å forstå hva som skjer ved dealuminering og desilikering av strukturene trengs det en mer systematisk fremgangsmåte for testing av de forskjellige materialene. Det er flere parametere som spiller inn for å kunne se effekten av den hydrotermiske behandlingen. For materialene sin del kan det være interessant å se på effekten av forskjellige parametere, som for eksempel:

- Si/Al forhold
- Partikkelstørrelse
- Forskjellige syntesemetoder og kalsinering
- Morfologi og porestørrelse (Tidligere arbeid har vist flere morfologier for materialene [8, 131])
- Effekten av defekter i strukturen, ikke bare strukturelle, men også defekter på partiklene

For den hydrotermiske behandlingen kan det være interessant å se effekten av vanndampen ved forskjellige betingelser som:

- Større variasjon i temperatur
- Større variasjon i trykk for vanndamp
- Effekten av tiden ved å variere tidsforløpet under behandlingen.
- Vanndamp i transportgass med ulik sammensetning
- Vanndampens effekt sett opp imot sur og basisk etsning av strukturen

For å teste reproduserbarheten av resultatene kan det være en ide å teste flere prøver av samme materiale fra forskjellig syntese med lik prosedyre.

Ved å karakterisere materialene med flere karakteriseringsmetoder vil det vært mulig å få et større innblikk i hva som skjer i materialene. Disse kan for eksempel være:

- TEM, for å se nærmere krystallen, blant annet på defekter og for molekylær kartlegging av strukturen.
- Ar adsorpsjon for å få et bedre bilde av poretilgangen og overflatearealet enn det N₂ gir på grunn av mindre størrelse.
- TG/TPD etter MTO prosessen for å se på hvilke hydrokarboner den brukte katalysatoren har i porene etter reaksjonen.
- FT-IR med andre probemolekyler som for eksempel NH₃ som er en sterkere og mindre base enn CO som gjør at det binder seg og trengte inn lettere i strukturen enn CO.
- In situ hydrotermisk behandling med FT-IR for å se når og hvordan forandringen av de sure setene skjer.
- De katalytiske egenskapene kan testes ved flere reaksjoner.

Litteraturliste

1. Laurendeau, N.M., *Heterogeneous kinetics of coal char gasification and combustion*. Progress in Energy and Combustion Science, 1978. **4**(4): p. 221-270.
2. Hickman, D.A. and L.D. Schmidt, *Production of Syngas by Direct Catalytic-Oxidation of Methane*. Science, 1993. **259**(5093): p. 343-346.
3. Asadullah, M., et al., *Biomass Gasification to Hydrogen and Syngas at Low Temperature: Novel Catalytic System Using Fluidized-Bed Reactor*. Journal of Catalysis, 2002. **208**(2): p. 255-259.
4. Chen, J.Q., et al., *Recent advancements in ethylene and propylene production using the UOP/Hydro MTO process*. Catalysis Today, 2005. **106**(1-4): p. 103-107.
5. Seo, G., J.-H. Kim, and H.-G. Jang, *Methanol-to-Olefin Conversion over Zeolite Catalysts: Active Intermediates and Deactivation*. Catalysis Surveys from Asia, 2013. **17**(3-4): p. 103-118.
6. Sedighi, M. and J. Towfighi, *Methanol conversion over SAPO-34 catalysts; Systematic study of temperature, space-time, and initial gel composition on product distribution and stability*. Fuel, 2015. **153**(0): p. 382-392.
7. Bleken, F., et al., *The Effect of Acid Strength on the Conversion of Methanol to Olefins Over Acidic Microporous Catalysts with the CHA Topology*. Topics in Catalysis, 2009. **52**(3): p. 218-228.
8. Wu, L. and E.J.M. Hensen, *Comparison of mesoporous SSZ-13 and SAPO-34 zeolite catalysts for the methanol-to-olefins reaction*. Catalysis Today, 2014. **235**(0): p. 160-168.
9. Di Renzo, F., *Zeolites as tailor-made catalysts: Control of the crystal size*. Catalysis Today, 1998. **41**(1-3): p. 37-40.
10. Fjermestad, T., S. Svelle, and O. Swang, *Mechanistic Comparison of the Dealumination in SSZ-13 and the Desilication in SAPO-34*. 2013.
11. Fjermestad, T., S. Svelle, and O. Swang, *Desilication of SAPO-34: Reaction Mechanisms from Periodic DFT Calculations*. The Journal of Physical Chemistry C, 2015(119): p. 2079-2085.
12. Malola, S., et al., *Detailed Reaction Paths for Zeolite Dealumination and Desilication From Density Functional Calculations*. 2012.
13. Colella, C. and W.S. Wise, *The IZA Handbook of Natural Zeolites: A tool of knowledge on the most important family of porous minerals*. Microporous and Mesoporous Materials, 2014. **189**(0): p. 4-10.
14. Barrer, R.M., *Hydrothermal Chemistry of Zeolites*. 1982: Academic Press. 360.
15. van Bekkum, H., et al., *Preface 2nd edition*, in *Studies in Surface Science and Catalysis*, E.M.F.P.A.J. H. van Bekkum and J.C. Jansen, Editors. 2001, Elsevier. p. ix-x.
16. Flannigan, E.M., *Zeolites and Molecular sieves. An historical overview*. Introduction to Zeolite Science and Practice - Studies in surface science and catalysis, ed. H.V. Bekkum, E.M. Flanigen, and J.C. Jansen. Vol. 58. 1991: Elsevier. 754.
17. Auerbach, S.M., K.A. Carrado, and P.K. Dutta, *Handbook of Zeolite Science and Technology*. 2003: Taylor & Francis.
18. Polat, E., et al., *Use of Zeolites (Clinoptilolite) in Agriculture*. Journal of Fruit and Ornamental Plant Research, 2004. **12**: p. 183-189.
19. Lonin, A.Y., et al., *The usage of zeolites for dynamic sorption of cesium from waste waters of nuclear power plants*. J. Radioanal. Nucl. Chem., 2014: p. Ahead of Print.

20. Dyer, A., *An introduction to zeolite molecular sieves*. 1988: John Wiley and Sons Australia. 149.
21. Bleken, F., *The effect of acid strength on the MTO reaction*. 2007, University of Oslo: Oslo. p. 135.
22. Chorcendorff, I. and J.W. Niemantsverdriet, *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*. Vol. Second, Revised and Enlarged Edition. 2007: WILEY-VCH Verlag GmbH & co. KGaA.
23. Schubert, U. and N. Hüsing, *Synthesis of Inorganic Materials*. Vol. 3rd completely revised and enlarged edition. 2012: WILEY-VCH Verlag GmbH & co. KGaA.
24. Flannigan, E.M., *Molecular Sieve Zeolite Technology - The First Twentyfive Years*. Pure Applied Chemistry, 1980. **Vol 52**: p. 2191-2211.
25. Zokaie, M., et al., *A computational study on heteroatom distribution in zeotype materials*. Microporous and Mesoporous Materials, 2012. **158**(0): p. 175-179.
26. Nemeth, L. and S.R. Bare, *Chapter One - Science and Technology of Framework Metal-Containing Zeotype Catalysts*, in *Advances in Catalysis*, C.J. Friederike, Editor. 2014, Academic Press. p. 1-97.
27. He, Y., et al., *Ionothermal synthesis of a new three-dimensional manganese(ii) phosphate with DFT-zeotype structure*. RSC Advances, 2015. **5**(27): p. 21019-21022.
28. IZA-structure-commison. [cited 2015 28.05.]; Available from: <http://www.iza-structure.org/>.
29. McCusker, L.B., F. Liebau, and G. Engelhardt, *Nomenclature of Structural and Compositional Characteristics of Ordered Microporous and Mesoporous Materials with Organic Hosts*. Pure Applied Chemistry, 2001. **73**(2): p. 381-394.
30. Loewenstein, W. and M. Lowenstein, *The Distribution of Aluminum in the Tetrahedra of Silicates and Aluminates*. 1954.
31. Huang, Q. and S.J. Hwu, *Cs₂Al₂P₂O₉: an exception to Lowenstein's rule. Synthesis and characterization of a novel layered aluminophosphate containing linear Al-O-Al linkages*. Chemical Communications, 1999(23): p. 2343-2344.
32. Morris, R.E., *Modular materials from zeolite-like building blocks*. 2005.
33. Bearlocher, C., L.B. McCusker, and D.H. Olson, *Atlas of Zeolite Framework Types - 6th revised edition*. 2007, Netherland: Elsevier. 398.
34. Xu, R., et al., *Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials: Synthesis and Structure*. 2007: John Wiley & Sons. 679.
35. Flannigan, E.M., *Chapter 2 Zeolites and molecular sieves: An historical perspective*, in *Studies in Surface Science and Catalysis*, H.v. Bekkum, et al., Editors. 2001, Elsevier. p. 11-35.
36. Itakura, M., et al., *Synthesis of high-silica CHA type zeolite by interzeolite conversion of FAU type zeolite in the presence of seed crystals*. Microporous and Mesoporous Materials, 2011. **144**(1-3): p. 91-96.
37. Olsbye, U., et al., *Conversion of Methanol to Hydrocarbons: How Zeolite Cavity and Pore Size Controls Product Selectivity*. Angewandte Chemie-International Edition, 2012. **51**(24): p. 5810-5831.
38. Smith, L., et al., *A quantitative description of the active sites in the dehydrated acid catalyst HSAPO-34 for the conversion of methanol to olefins* Catalysis Letters, 1996. **41**: p. 13-16.
39. Smith, L.J., A. Davidson, and A.K. Cheetham, *A neutron diffraction and infrared spectroscopy study of the acid form of the aluminosilicate zeolite, chabazite (H-SSZ-13)*. Catalysis Letters, 1997(49).

40. Bordiga, S., et al., *Assessing the acidity of high silica chabazite H-SSZ-13 by FTIR using CO as molecular probe: Comparison with H-SAPO-34*. Journal of Physical Chemistry B, 2005. **109**(7): p. 2779-2784.
41. Guisnet, M. and J.-P. Gilson, *Zeolites for Cleaner Technologies*, ed. G.J. Hutchins. 2002: Imperial College Press. 390.
42. Moulijn, J.A., M. Makkee, and A.v. Diepen, *Chemical process technology*. 2nd ed. ed. 2013, Chichester: Wiley.
43. Virta, R.L. *Zeolites (Natural)*. 2013 [cited 2015 31.05.]; Available from: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/zeolites/mcs-2013-zeoli.pdf>.
44. Xu, Y., et al., *An investigation into the conversion of methanol to hydrocarbons over a SAPO-34 catalyst using magic-angle-spinning NMR and gas chromatography*. Catalysis Letters, 1990. **4**(3): p. 251-260.
45. Fu, W., et al., *Synergistic effect of Brønsted acid and platinum on purification of automobile exhaust gases*. Scientific reports, 2013. **3**.
46. Qian, Q., et al., *Single-catalyst particle spectroscopy of alcohol-to-olefins conversions: Comparison between SAPO-34 and SSZ-13*. Catalysis Today, 2014. **226**(0): p. 14-24.
47. Haw, J.F., et al., *Physical organic chemistry of solid acids: Lessons from in situ NMR and theoretical chemistry*. Accounts of chemical research, 1996. **29**(6): p. 259-267.
48. Boronat, M. and A. Corma, *Factors Controlling the Acidity of Zeolites*. Catalysis Letters, 2015. **145**(1): p. 162-172.
49. Katada, N., et al., *Acidic Properties of Cage-Based, Small-Pore Zeolites with Different Framework Topologies and Their Silicoaluminophosphate Analogues*. Journal of Physical Chemistry C, 2011. **115**(45): p. 22505-22513.
50. Campbell, S.M., et al., *Dealumination of HZSM-5 Zeolites: I. Calcination and Hydrothermal Treatment*. Journal of Catalysis, 1996. **161**(1): p. 338-349.
51. Datka, J. and E. Tuznik, *Infrared Spectroscopic studies of Acid Properties of NAHZSM-5 Zeolites*. Journal of Catalysis, 1986. **102**(1): p. 43-51.
52. Silaghi, M.-C., et al., *Regioselectivity of Al–O Bond Hydrolysis during Zeolites Dealumination Unified by Brønsted–Evans–Polanyi Relationship*. ACS Catalysis, 2015. **5**(1): p. 11-15.
53. Fjermestad, T., S. Svelle, and O. Swang, *Mechanism of Si Island Formation in SAPO-34*. The Journal of Physical Chemistry C, 2015(119): p. 2086-2095.
54. Huang, J., et al., *Characterization and Acidic Properties of Aluminum-Exchanged Zeolites X and Y*. The Journal of Physical Chemistry C, 2008. **112**(10): p. 3811-3818.
55. Jiao, J., et al., *Characterization of framework and extra-framework aluminum species in non-hydrated zeolites Y by ²⁷Al spin-echo, high-speed MAS, and MQMAS NMR spectroscopy at B₀ = 9.4 to 17.6 T*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2005. **7**(17): p. 3221-3226.
56. Jiao, J., et al., *Effect of Dehydration on the Local Structure of Framework Silicon Atoms in Zeolites Y Investigated by Solid-State NMR Spectroscopy*. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 2005. **631**(2-3): p. 484-490.
57. Almutairi, S.M.T., et al., *Influence of steaming on the acidity and the methanol conversion reaction of HZSM-5 zeolite*. Journal of Catalysis, 2013. **307**: p. 194-203.
58. Agostini, G., et al., *In Situ XAS and XRPD Parametric Rietveld Refinement To Understand Dealumination of Y Zeolite Catalyst*. 2009.
59. Fickel, D.W., et al., *The ammonia selective catalytic reduction activity of copper-exchanged small-pore zeolites*. Applied Catalysis B: Environmental, 2011. **102**(3-4): p. 441-448.

60. van Bokhoven, J.A., et al., *Stepwise dealumination of zeolite beta at specific T-sites observed with Al-27 MAS and Al-27 MQ MAS NMR*. Journal of the American Chemical Society, 2000. **122**(51): p. 12842-12847.
61. Wang, D., et al., *A comparison of hydrothermal aging effects on NH₃-SCR of NO_x over Cu-SSZ-13 and Cu-SAPO-34 catalysts*. Applied Catalysis B: Environmental, 2015. **165**: p. 438-445.
62. Ma, L., et al., *Characterization of commercial Cu-SSZ-13 and Cu-SAPO-34 catalysts with hydrothermal treatment for NH₃-SCR of NO_x in diesel exhaust*. Chemical Engineering Journal, 2013. **225**(0): p. 323-330.
63. Ong, L.H., et al., *Dealumination of HZSM-5 via steam-treatment*. Microporous and Mesoporous Materials, 2012. **164**: p. 9-20.
64. Masuda, T., et al., *Changes in catalytic activity of MFI-type zeolites caused by dealumination in a steam atmosphere*. Applied Catalysis A: General, 1998. **172**(1): p. 73-83.
65. Willmott, P., *Scattering Techniques*, in *An Introduction to Synchrotron Radiation*. 2011, John Wiley & Sons, Ltd. p. 133-221.
66. Brandon, D. and W.D. Kaplan, *Microstructural Characterization of Materials*. Vol. 2. Edition. 2008: John Wiley & Sons Ltd.
67. *Basic diffraction: waves, interference and reciprocal space*. [cited 2015 29.05.]; Available from: http://www-structmed.cimr.cam.ac.uk/Course/Basic_diffraction/Diffraction.html.
68. *Zeolite Characterization and Catalysis*. 2009: Springer Netherlands.
69. Hanson, J. and P. Norby, *In-situ Powder X-ray Diffraction in Heterogeneous Catalysis*, in *In-situ Characterization of Heterogeneous Catalysts*. 2013, John Wiley & Sons, Inc. p. 121-146.
70. Louër, D., *Powder X-Ray Diffraction, Applications**, in *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry (Second Edition)*, J.C. Lindon, Editor. 1999, Academic Press: Oxford. p. 2253-2262.
71. Park, S.-J. and M.-K. Seo, *Interface Science and Composites*. Vol. 18. 2011: Elsevier.
72. Scheu, C. and W.D. Kaplan, *Introduction to Scanning Electron Microscopy*, in *In-Situ Electron Microscopy*. 2012, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. p. 1-37.
73. Williams, D.B. and C.B. Carter, *Transmission Electron Microscopy*. 2nd ed. 2009: Springer.
74. Iowa, C.M.-T.U.o. 2015 [cited 2015 28.05.]; Available from: <http://cmrf.research.uiowa.edu/scanning-electron-microscopy>.
75. Leng, Y., *X-Ray Spectroscopy for Elemental Analysis*. 2013, Weinheim, Germany: Weinheim, Germany: Wiley VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 191-219.
76. Mehio, N., S. Dai, and D.-e. Jiang, *Quantum Mechanical Basis for Kinetic Diameters of Small Gaseous Molecules*. Journal of Physical Chemistry A, 2104(118): p. 1150-1154.
77. Cejka, J., et al., *Introduction to Zeolite science and practice*. Studies in Surface science and Catalysis 168. Vol. 168. 2007: Elsevier. 1058.
78. Stuart, B.H., *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. 2004: John Wiley & sons, Ltd. 224.
79. Neyman, K.M., et al., *N₂ and CO Molecules as Probes of Zeolite Acidity - An Infrared-Spectroscopy and Density-Functional Investigation*. Catalysis Letters, 1995. **31**(2-3): p. 273-285.
80. Zecchina, A., et al., *Low-temperature Fourier-transform infrared investigation of the interaction of CO with nanosized ZSM5 and silicalite*. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 1992. **88**(19): p. 2959-2969.

81. Harris, R.K., et al., *NMR nomenclature: nuclear spin properties and conventions for chemical shifts. IUPAC Recommendations 2001*. Magnetic Resonance in Chemistry, 2002. **40**(7): p. 489-505.
82. Bovey, F.A., *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*. 2nd ed. 1988: Academic Press, Inc.
83. Chang, C.D., W.H. Lang, and A.J. Silvestri, *Synthesis Gas Conversion to Aromatic-Hydrocarbons*. Journal of Catalysis, 1979. **56**(2): p. 268-273.
84. Kaiser, S.W., *Using silicoaluminophosphate molecular sieve catalyst*. 1985, Google Patents.
85. Lewis, J.M.O. and J.B. Price, *Converting organic compounds to light olefins with a molecular sieve catalyst*. 1989, Google Patents.
86. Dahl, I.M. and S. Kolboe, *On the Reaction Mechanism for Hydrocarbon Formation from Methanol over SAPO-34*. Journal of Catalysis, 1994. **149**: p. 458-464.
87. Arstad, B. and S. Kolboe, *Methanol-to-hydrocarbons reaction over SAPO-34. Molecules confined in the catalyst cavities at short time on stream*. Catalysis Letters, 2001. **71**(3-4): p. 209-212.
88. Song, W.G., H. Fu, and J.F. Haw, *Supramolecular origins of product selectivity for methanol-to-olefin catalysis on HSAPO-34*. Journal of the American Chemical Society, 2001. **123**(20): p. 4749-4754.
89. Svelle, S., et al., *Intermediates in the Methanol-to-hydrocarbons (MTH) Reaction: A Gas Phase Study of the Unimolecular Reactivity of Multiply Methylated Benzenium Cations*. Catalysis Letters, 2006. **109**(1-2): p. 25-35.
90. Svelle, S., et al., *Conversion of methanol to alkenes over medium- and large-pore acidic zeolites: Steric manipulation of the reaction intermediates governs the ethene/propene product selectivity*. Journal of Physical Chemistry C, 2007. **111**(49): p. 17981-17984.
91. Haw, J.F. and D.M. Marcus, *Well-defined (supra)molecular structures in zeolite methanol-to-olefin catalysis*. Topics in Catalysis, 2005. **34**(1-4): p. 41-48.
92. Mole, T., G. Bett, and D. Seddon, *Conversion of methanol to hydrocarbons over ZSM-5 zeolite: An examination of the role of aromatic hydrocarbons using ¹³carbon- and deuterium-labeled feeds*. Journal of Catalysis, 1983. **84**(2): p. 435-445.
93. Haw, J.F., et al., *The mechanism of methanol to hydrocarbon catalysis*. Accounts of Chemical Research, 2003. **36**(5): p. 317-326.
94. Chen, D., et al., *The effect of crystal size of SAPO-34 on the selectivity and deactivation of the MTO reaction*. Microporous and Mesoporous Materials, 1999. **29**(1-2): p. 191-203.
95. Dahl, I.M., et al., *The effect of crystallite size on the activity and selectivity of the reaction of ethanol and 2-propanol over SAPO-34*. Microporous and Mesoporous Materials, 1999. **29**(1-2): p. 159-171.
96. Ettre, L.S., *Nomenclature for chromatography*. Pure and Applied Chemistry, 1993. **65**(4): p. 819-872.
97. Blumberg, L.M., *Chapter 2 - Theory of Gas Chromatography*, in *Gas Chromatography*, C.F. Poole, Editor. 2012, Elsevier: Amsterdam. p. 19-78.
98. McNair, H.M. and J.M. Miller, *Basic gas chromatography*. 2nd ed. 2009, Hoboken, N.J: Wiley.
99. Tutorvista. [cited 2015 24.05]; Available from: <http://chemistry.tutorvista.com/analytical-chemistry/chromotography.html>.
100. Robinson, H. and K.P. Lillerud, *Verified synthesis of zeolitic materials*. 2nd ed. Vol. 2. 2001: Elsevier. 266.

101. Saure, O.V., *Omsetning av metylklorid til hydrokarboner over H-SAPO-34 og SSZ-13*, in *Chemistry department of UIO*. 2009, University of Oslo: Oslo. p. 129.
102. Hereijgers, B.P.C., et al., *Product shape selectivity dominates the Methanol-to-Olefins (MTO) reaction over H-SAPO-34 catalysts*. *Journal of Catalysis*, 2009. **264**(1): p. 77-87.
103. Isco, *Instruction manual LC-5000 precision pump*. 1985.
104. Jaeger, C. and F. Hemmann, *EASY: A simple tool for simultaneously removing background, deadtime and acoustic ringing in quantitative NMR spectroscopy-Part I: Basic principle and applications*. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 2014. **57-58**: p. 22-28.
105. Pawley, G.S., *Unit-cell Refinement from Powder Diffraction Scans*. *Journal of Applied Crystallography*, 1981. **14**(DEC): p. 357-361.
106. Hunter, R.J., *Introduction to Modern Colloid Science*. 1993: Oxford University Press.
107. Dai, W., et al., *Verifying the mechanism of the ethene-to-propene conversion on zeolite H-SSZ-13*. *Journal of Catalysis*, 2014. **314**(0): p. 10-20.
108. Eilertsen, E.A., et al., *Single parameter synthesis of high silica CHA zeolites from fluoride media*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2012. **153**: p. 94-99.
109. Mafra, L., J.A. Vidal-Moya, and T. Blasco, *Chapter Four - Structural Characterization of Zeolites by Advanced Solid State NMR Spectroscopic Methods*, in *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, A.W. Graham, Editor. 2012, Academic Press. p. 259-351.
110. Jiang, Y., et al., *Solid-state nuclear magnetic resonance investigations of the nature, property, and activity of acid sites on solid catalysts*. *Solid State Magnetic Resonance*, 2011. **39**: p. 116-141.
111. Ong, L.H., et al., *Dealumination of HSZM-5 via steam-treatment*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2012.
112. Eilertsen, E.A., et al., *Single parameter synthesis of high silica CHA zeolites from fluoride media*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2011. **153**: p. 94-99.
113. Chen, J., et al., *Dealumination process of zeolite omega monitored by 27Al 3QMAS NMR spectroscopy*. *Catalysis Today*, 2004. **93-95**(0): p. 627-630.
114. Maier, S.M., A. Jentys, and J.A. Lercher, *Steaming of Zeolite BEA and Its Effect on Acidity: A Comparative NMR and IR Spectroscopic Study*. *Journal of Physical Chemistry C*, 2011. **115**(16): p. 8005-8013.
115. Maijanen, A., E.G. Derouane, and J.B. Nagy, *FT-IR and Solid-State NMR Investigation of Surface Hydroxyl-Groups on Dealuminated ZSM-5*. *Applied Surface Science*, 1994. **75**: p. 204-212.
116. Samoson, A., et al., *Quantitative High-Resolution Al-27 NMR - Tetrahedral Nonframework Aluminum in Hydrothermally Treated Zeolites*. *Chemical Physics Letters*, 1987. **134**(6): p. 589-592.
117. Klinowski, J., C.A. Fyfe, and G.C. Gobbi, *High-resolution solid-state nuclear magnetic resonance studies of dealuminated zeolite Y*. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 1985. **81**(12): p. 3003-3019.
118. Zhu, Q., et al., *A comparative study of methanol to olefin over CHA and MTF zeolites*. *Journal of Physical Chemistry C*, 2007. **111**(14): p. 5409-5415.
119. Pavia, D.L., *Introduction to spectroscopy*. 4th ed. 2009, Belmont, Calif: Brooks/Cole.
120. Cabral de Menezes, S.M., et al., *Modification of H-ZSM-5 zeolites with phosphorus. 1. Identification of aluminum species by 27Al solid-state NMR and characterization of their catalytic properties*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2006. **95**(1-3): p. 286-295.

121. Fickel, D.W. and R.F. Lobo, *Copper Coordination in Cu-SSZ-16 investigated by Variable-Temperature XRD*. Journal of Physical Chemistry, 2009. **114**: p. 1633-1640.
122. Kim, Y.J., et al., *Hydrothermal stability of CuSSZ13 for reducing NO_x by NH₃*. Journal of Catalysis, 2014. **311**: p. 447-457.
123. Watanabe, Y., et al., *Multinuclear NMR-studies on the thermal stability of SAPO-34*. Journal of Catalysis, 1993. **143**(2): p. 430-436.
124. Sheng, Q.T., et al., *Effect of steam treatment on catalytic performance of HZSM-5 catalyst for ethanol dehydration to ethylene*. Fuel Processing Technology, 2013. **110**: p. 73-78.
125. Aramburo, L.R., et al., *X-Ray Imaging of SAPO-34 Molecular Sieves at the Nanoscale: Influence of Steaming on the Methanol-to-Hydrocarbons Reaction*. Chemcatchem, 2013. **5**(6): p. 1386-1394.
126. Nishiyama, N., et al., *Size control of SAPO-34 crystals and their catalyst lifetime in the methanol-to-olefin reaction*. Applied Catalysis a-General, 2009. **362**(1-2): p. 193-199.
127. Dahl, I.M., et al., *Structural and chemical influences on the MTO reaction: a comparison of chabazite and SAPO-34 as MTO catalysts*. Microporous and Mesoporous Materials, 1999. **29**(1-2): p. 185-190.
128. Kokotailo, G.T., et al., *Structure of Synthetic Zeolite ZSM-5*. Nature, 1978. **272**(5652): p. 437-438.
129. Viswanadham, N., G. Murali Dhar, and T.S.R. Prasada Rao, *Pore size analysis of ZSM-5 catalysts used in n-heptane aromatization reaction: an evidence for molecular traffic control (MTC) mechanism*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 1997. **125**(2-3): p. L87-L90.
130. Sano, T., et al., *Influence of crystallinity of HZSM-5 zeolite on its dealumination rate*. Zeolites, 1997. **19**(1): p. 80-86.
131. Shin, H.S., et al., *Dealumination and characterization of chabazite for catalytic application*. Research on Chemical Intermediates, 2011. **37**(9): p. 1239-1246.

8 Vedlegg

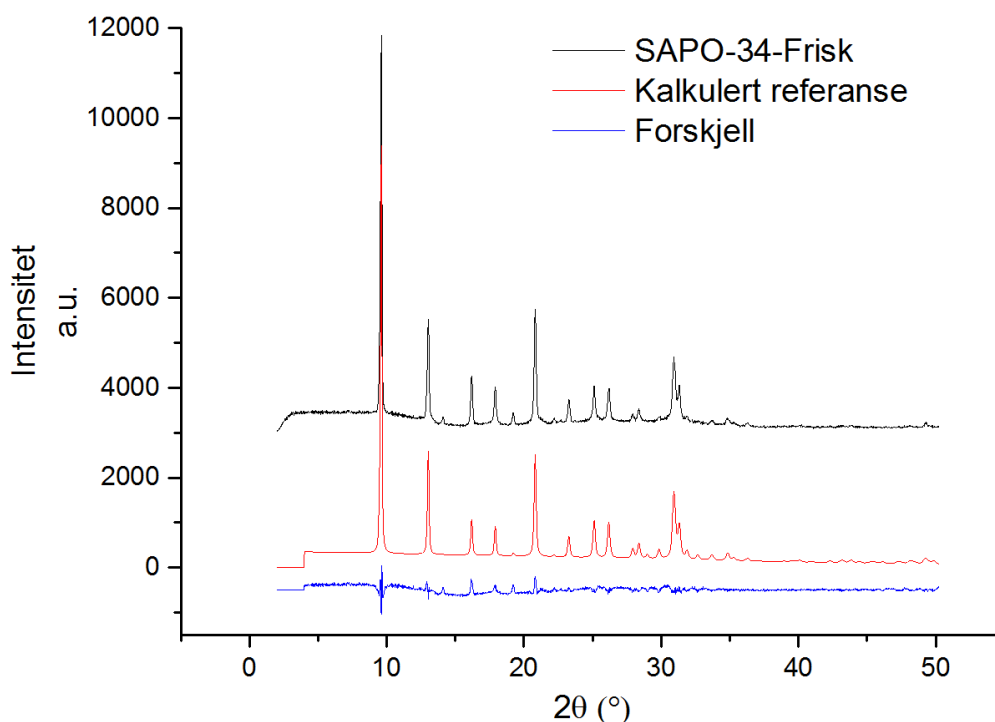
8.1 Innledende forsøk

8.1.1 Syntese

Syntesen ble gjennomført på samme måte som forklart i 3.1.2., med den samme molare sammensetningen som gitt for SAPO-34 prøven i hoveddelen. Prøvene brukt i oppgaven var en ren reproduksjon av prøven brukt i de innledende testene.

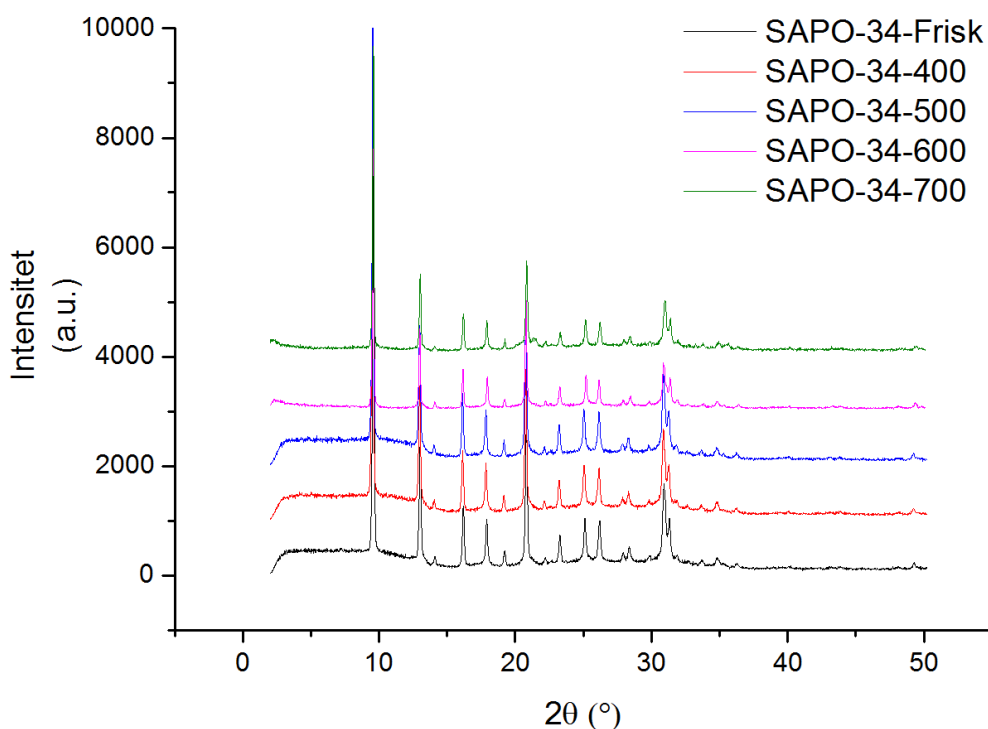
8.1.2 Karakterisering

Figur 8-1 viser XRD resultatene for den friske prøven etter kalsinering sammenlignet med et kalkulert referansediffraktogram for SAPO-34. Referansediffraktogrammet er utregnet ved hjelp av Pawleys avgrensingsmetode av Dr. Boris Bouchevreau. Enhetscellestørrelsen ble utregnet til å være $a=b=13,63$ og $c=14,89$. Dette stemmer overens med en heksagonal enhetscelle vist i tabell 4-2. Ut i fra diffraktogrammene observeres det at den syntetiserte prøven er en SAPO-34.



Figur 8-1: XRD diffraktogram for den friske prøven sammenlignet med et kalkulert referansediffraktogram. Den blå kurven viser forskjellen mellom diffraktogrammet oppnådd for prøven og referansen.

Figur 8-2 viser diffraktogrammene før og etter hydrotermisk behandling. Etter behandling blir det ikke observert noen større forandringer for diffraktogrammene. For prøven hydrotermisk behandlet ved 700°C observeres det en ny topp ved $2\theta=23^\circ$, vist med * i figuren. Denne toppen er typisk for tette (alumina)silikater og den observeres også for prøvene brukt i hoveddelen. For prøven dampet ved 700°C ble prøven forurenset av jernpartikler da dampapparatet begynte å degradere. Selv om det var jernpartikler i prøven, observeres ikke disse i diffraktogrammet. På grunn av forurensningen ble ikke denne prøven testet videre.

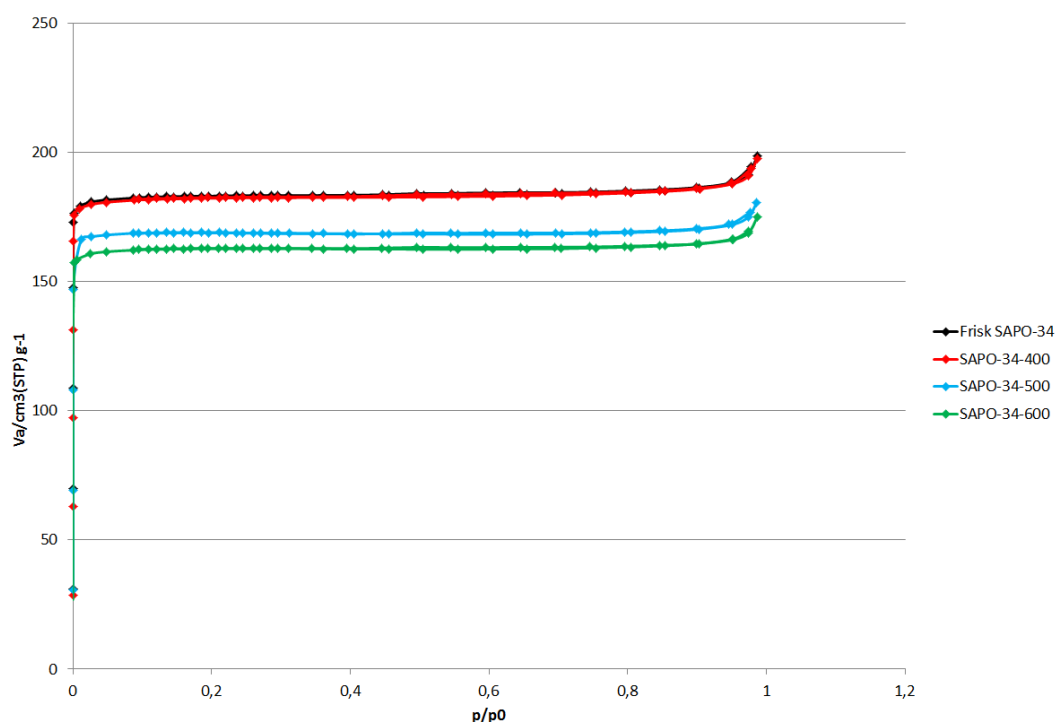


Figur 8-2: XRD diffraktogram for den friske prøven sammenlignet med de hydrotermisk behandlede prøvene. Den nye toppen for prøven hydrotermisk behandlet ved 700°C ved $2\theta=23^\circ$ er markert med *.

Isotermen etter adsorpsjon av N_2 er vist i figur 8-3. Isotermen er typisk for mikroporøse strukturer. Først observeres det at N_2 kondenserer i porene ved lavere trykk av N_2 . Etter hvert som porene fylles slaker kurvene ut til et platå. Ved høyere trykk av N_2 adsoreres disse på overflaten og i porene i agglomeratene til prøven og dermed dannes det en lite topp. Det observeres ingen hysteresis i noen av kurvene, noe som tyder på at det ikke dannes mesoporer for noen av prøvene.

Resultatene for BET analysen, vist i tabell 8-1, viser total overflateareal og totalt porevolum, samt forandring av disse etter hydrotermisk behandling. Resultatene for den innledende testingen viser et høyere overflateareal og totalt porevolum enn for SAPO-34 prøven brukt i hoveddelen. I tillegg observeres det et mye høyere fall for totalt overflateareal og porevolum

for prøvene i den innledende testingen. Prøven hydrotermisk behandlet i de den innledende testen ved 400°C viser et fall på 4 %, mens prøvene behandlet ved 500°C og 600°C viser fall på henholdsvis 11 % og 14 %. Sett mot prøven hydrotermisk behandlet ved 600°C i hoveddelen har denne bare sunket med 4 %. Grunnen til at prøven i de innledende testene mister mer overflateareal er utvisst, da utgangspunktet for prøvene er den samme. Det kan komme av at det dannes flakstrukturer i de innledende testene, mens denne er til stede allerede etter syntesen for prøven brukt i hoveddelen. Dette kan også være grunnen til at den friske prøven i de innledende testene også har et høyere totalt overflateareal.

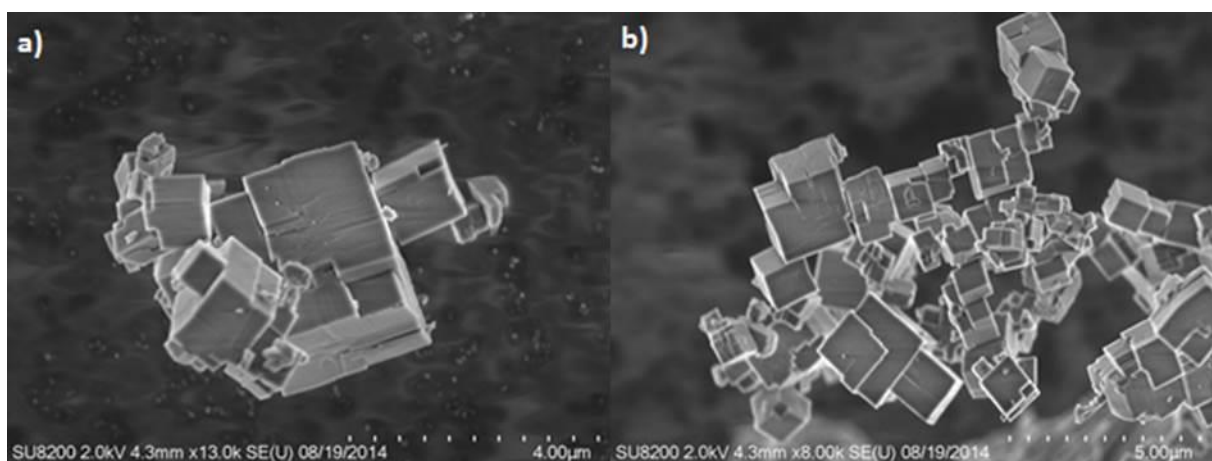


Figur 8-3: Isothermen til SAPO-34 brukt i de innledende testene viser en mindre minking av totalt absorbert N_2 etter hydrotermisk behandling. Isothermen er vanlig for mikroporøse materialer.

Tabell 8-1: Oversikt over overflateareal og totalt porevolum for de innledende testene av SAPO-34. Overflatearealene har en standard feil på $\pm 3 \text{ m}^2/\text{g}$ regnet ut fra standardprøver.

Prøve	Spesifikt overflateareal m^2/g	Forandring fra den friske prøven	Totalt porevolum cm^3/g	Forandring fra den friske prøven
SAPO-34-Frisk	756	-	0,31	-
SAPO-34-400	726	-4 %	0,31	-
SAPO-34-500	675	-11 %	0,28	-9 %
SAPO-34-600	648	-14 %	0,27	-12 %

Figur 8-4 viser SEM bildene tatt av den friske prøven. Det observeres kubiske krystaller med en partikkelstørrelse mellom 1 og 3 μm . En EDS analyse av partiklene viser et (Al+P)/Si forhold på 9,8.



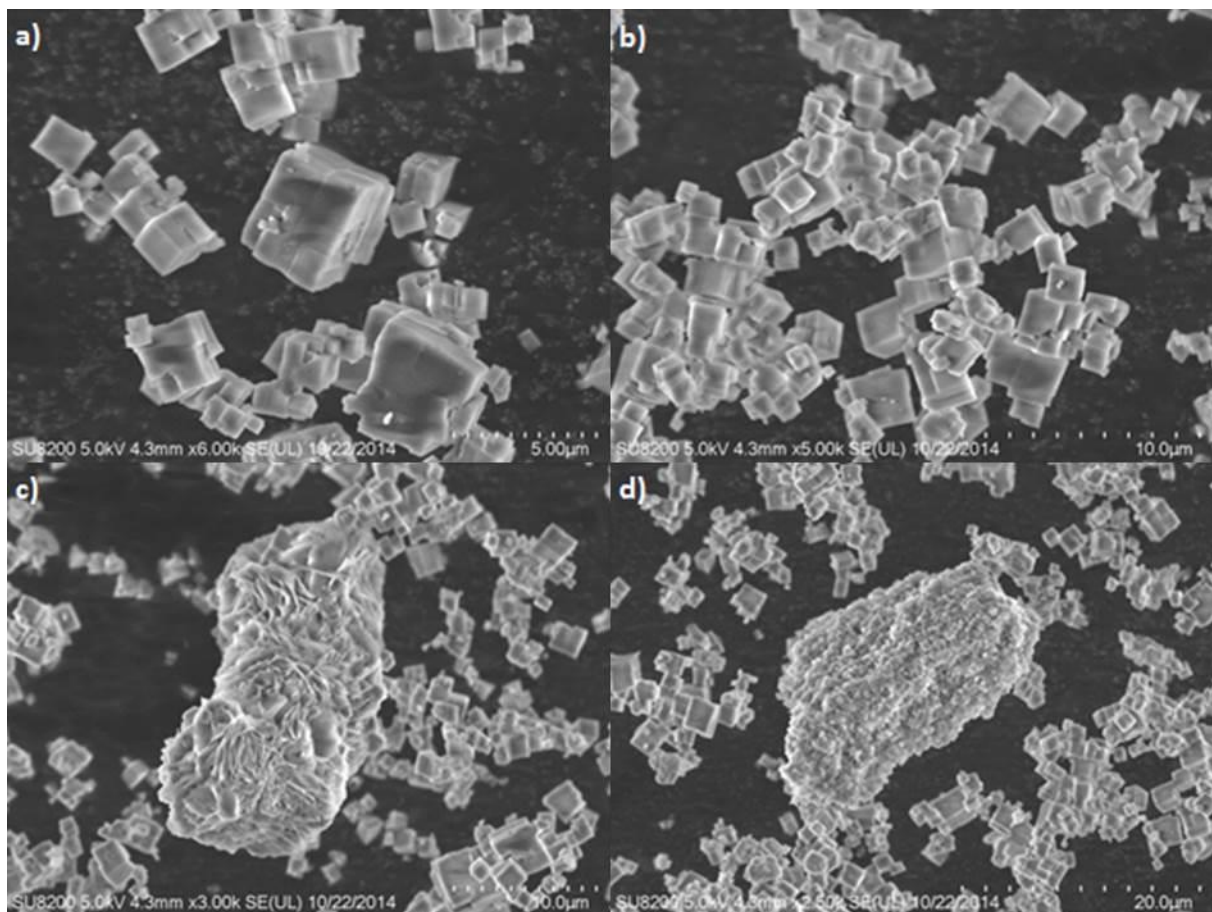
Figur 8-4: a) SEM-bilde den kubiske strukturen til SAPO-34. Denne store kuben har noe større partikkelstørrelse enn gjennomsnittet for prøven. b) Et utsnitt av flere kubise krystalle observert i prøven. Partikkelstørrelsen er på 1-3 μm .

Figur 8-5 viser SEM bilder for prøven hydrotermisk behandlet ved 400°C. Det observeres kubiske partikler med en partikkelstørrelse på rundt 1-3 μm som i den friske prøven. I tillegg observeres det en ny type struktur og at mindre kuber danner større agglomerater. Den nye

strukturen har en flaklignende oppbygning og kan minne om en blomst. Strukturen antas å være amorf da det ikke oppstår noen uvanlig topp for SAPO-34 i resultatene for XRD.

Figur 8-6 viser bildene tatt i SEM for prøven hydrotermisk behandlet ved 500°C. Kubene observeres fortsatt med samme partikkelstørrelse. Den nye flakstrukturen er også til stede i denne prøven, i tillegg til at det observeres at de mindre partiklene danner agglomerater.

I agglomeratene blir det observert større partikler på overflaten. Det kan se ut som om de mindre partiklene i agglomeratene «spiser opp» de større partiklene. Bilde 8-6 d) viser en større kube der den ene siden er bundet til agglomeratet og ser ut til «smelte» inn i det større agglomeratet. Overflaten av agglomeratene har ingen klar struktur.

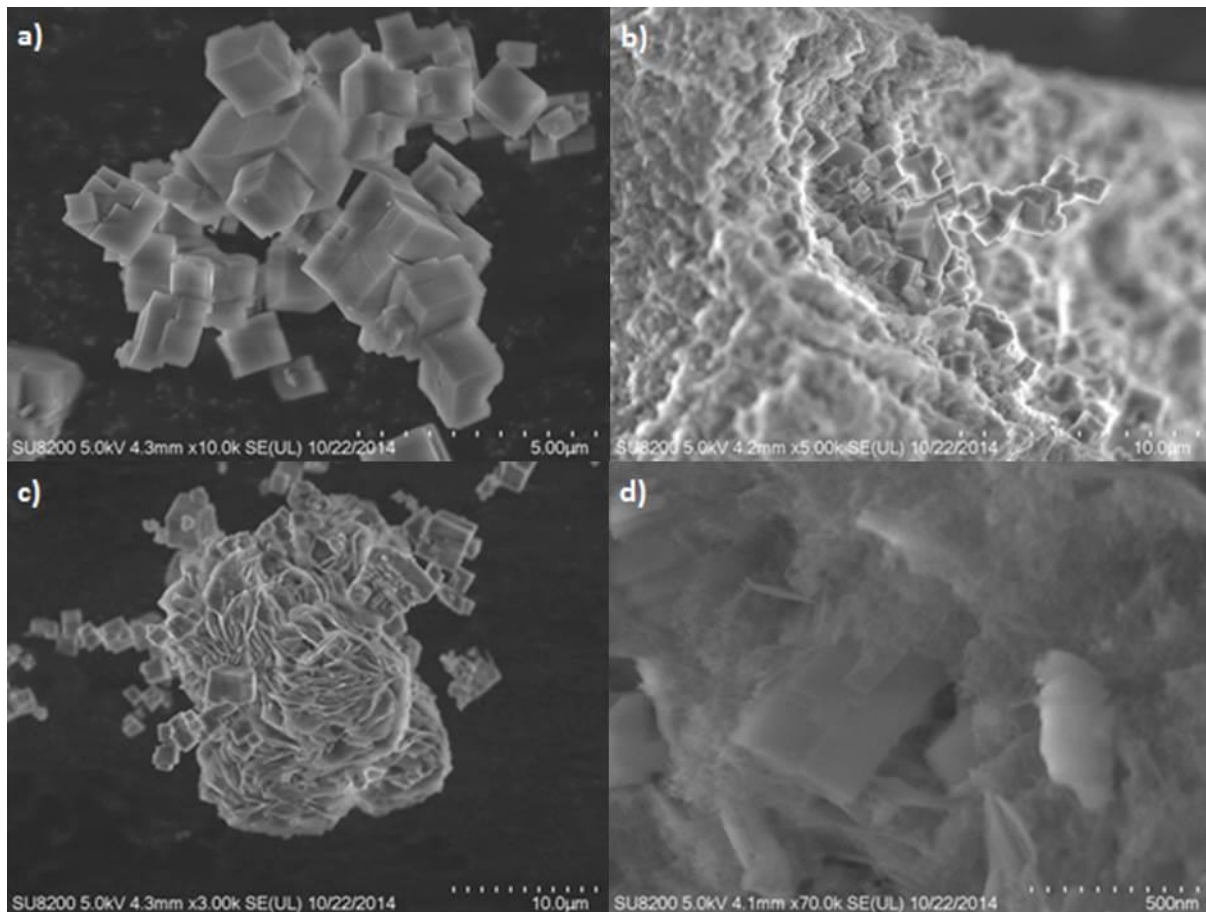


Figur 8-5: SEM bilder fra SAPO-34-400. a) og b) De kubiske strukturene observert i prøven. Bildene viser ingen økning i størrelse sammenlignet med den friske prøven. c) Den antatt amorfne strukturen. Den består av noe som kan se ut som sammensatt flak i en roselignende form. d) Et agglomerat av mindre kuber.

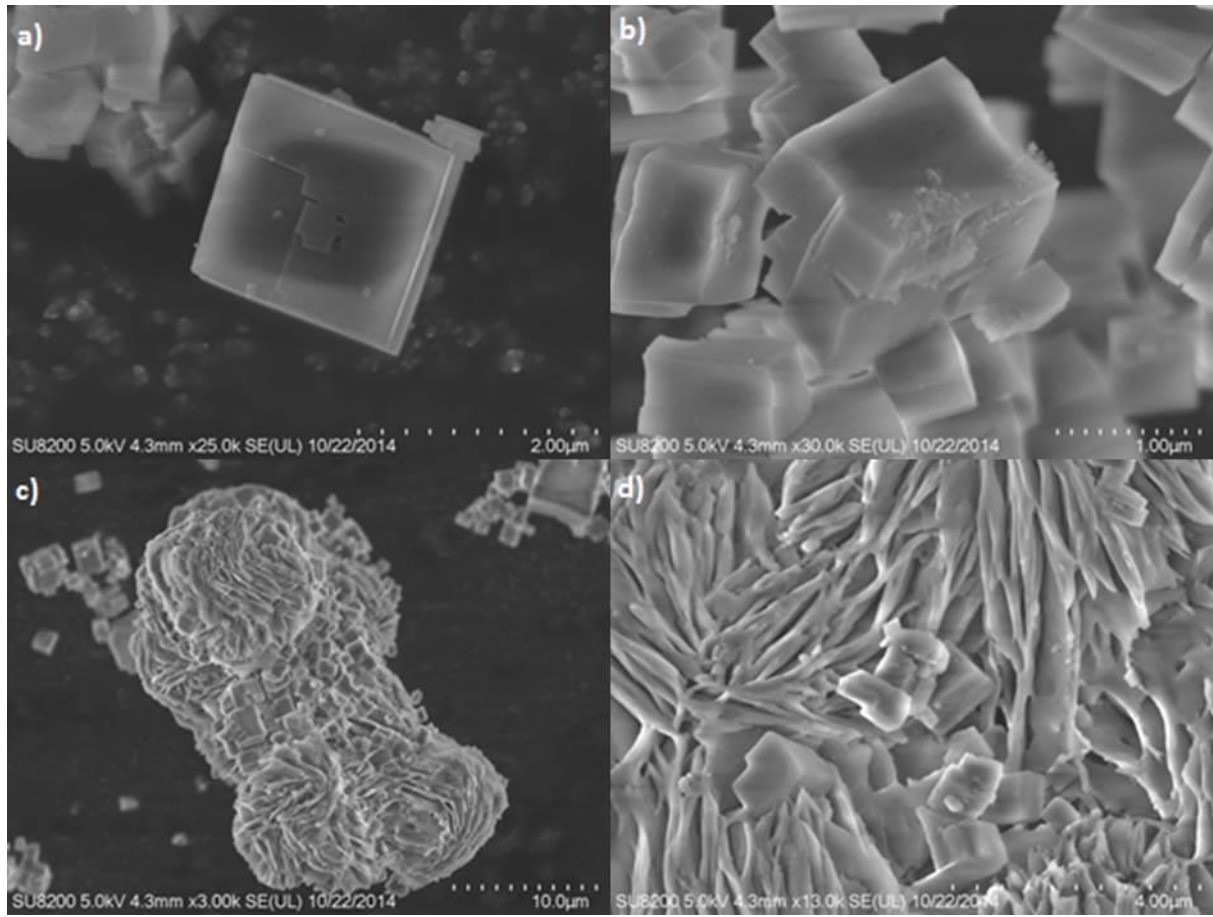
Figur 8-7 viser SEM bildene tatt for prøven hydrotermisk behandlet ved 600°C. Det observeres fortsatt kubiske krystaller med en partikkelstørrelse på 1-3 µm. I tillegg observeres fortsatt flakstrukturen og agglomerater av mindre kuber.

Det virker som at blomsterstrukturene observert i prøvene adsorberer større kuber på overflaten. Disse ser ut til å forsvinne under flakene og dermed «spises» opp av strukturen.

I figur 8-7 b) observeres det støvlignende partikler på overflaten noe som kan bety at kubene begynner å dekrystallisere.



Figur 8-6: SEM bilder fra SAPO-34-500. a) De kubiske strukturene. b) Mindre partikler på overflaten av et agglomerat. c) Flakstrukturen der det observeres større kuber på overflaten av partikkelen. d) En større partikkel som ser ut til å «smelte» inn i agglomeratet.

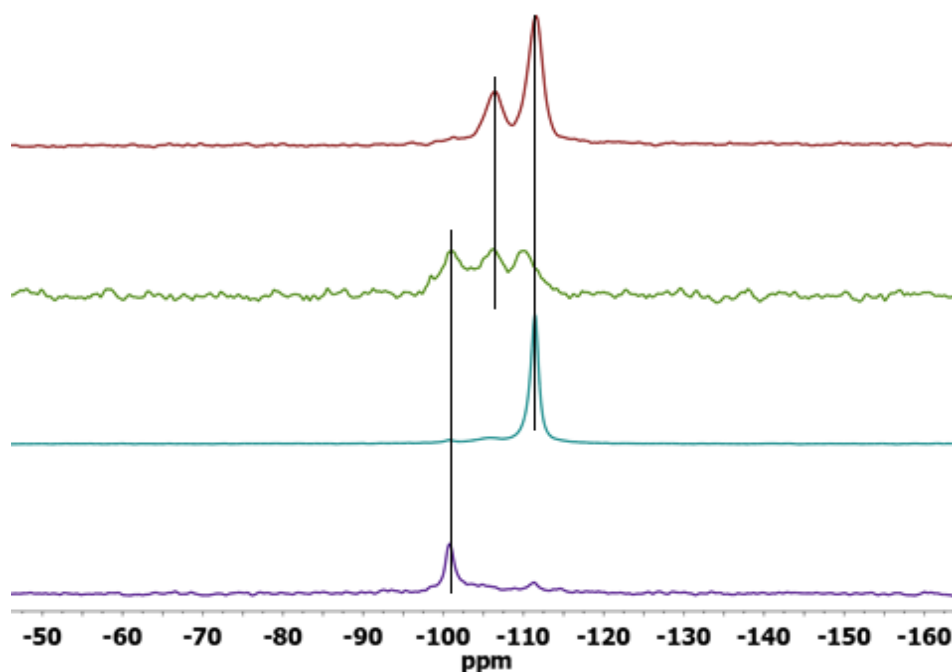


Figur 8-7: SEM bilder fra SAPO-34-600. a) Den kubiske strukturen til prøven. b) En kube med noe som kan ligne på støvpartikler på overflaten. Det kan tyde på at denne partikkelen har begynt å dekrystallisere. c) En av flakstrukturene som observeres i prøven. d) Overflaten av en partikkel med flakstruktur.

8.2 Komplementerende resultater

MAS NMR – Krysspolarisering mellom ^1H og ^{29}Si for SSZ-13

Figur 8-8 viser et spekter for krysspolarisering mellom ^1H og ^{29}Si . De to øverste spektrene er for den friske prøven der det øverste er for ^{29}Si , mens de to nederste er for SSZ-13-700 der det nest nederste er for ^{29}Si . For de to krysspolariserte spektrene observeres det en topp ved -100 ppm for prøvene. Denne toppen tilordnes Si bundet til silanoler i $\text{Si}(\text{OSi})_4$ grupper. Disse gruppene observeres for toppen ved -110 ppm i ^{29}Si spektrene. Toppen for den friske prøven ved -105 ppm tilordnes sure Brønsted seter, der krysspolariseringen også gir en topp som viser at det ligger en OH gruppe på setet.



Figur 8-8: De to øverste spektrene er frisk prøve av SSZ-13 der det røde er ^{29}Si og det grønne er en krysspolarisering ^1H og ^{29}Si . De to nederste spektrene er SSZ-13-700 der det turkise er ^1H og den lilla er en krysspolarisering mellom ^1H og ^{29}Si . Intensiteten på de krysspolariserte spektrene har blitt justert opp.

Toppen ved -107 ppm for den friske prøven i det krysspolariserte spekteret viser Si i nærheten av protoner, men ikke som et bestemt sete. Dette kan være et tegn på defekter rundt Si.

8.3 Oversikt over utført syntesearbeid

Det ble gjennomført flere synteser av materialene, noen ganger med amorf utfall. Dette avsnittet viser syntesene utført i dette arbeidet og bemerkninger gjort under synteseprosessen.

8.3.1 SSZ-13

SSZ-13 er en vanskelig prøve å syntetisere, der vinduet for å få riktig krystallstruktur er lite. Målet for syntesen var som skrevet å få en partikkelstørrelse på $1\mu\text{m}$ og en Si/Al ratio på 11, men det ble kompensert med en mindre partikkelstørrelse og lavere Si/Al ratio da det skulle vise seg at det var vanskelig å kontrollere parameterne under syntesen. Tabell 8-2 viser syntesene som ble gjennomført med forandringer og resultat.

Under syntesen av SSZ-13 ble det gjort praktiske observasjoner relevant for den resulterende krystallstrukturen:

- Da det ble brukt fast NaOH under syntesen må all NaOH løses før TMAOH tilsettes.
- Dette gjelder også for Al. De første syntesene der Al ikke ble fullstendig løst opp før SiO_2 ble tilsatt ga amorfe strukturer.
- Tilføringen av SiO_2 gjøres svært sakte, med en liten mengde av gangen. Dette gir en mer homogen nukleeringsprosess som resulterer i finere krystaller.

Tabell 8-2: Oversikt over de forskjellige syntesene gjennomført. Det ble alltid produsert to prøver per syntese. Resultatet fra syntese 3 og 10 ble brukt i oppgaven. De ble blandet godt før bruk.

Syntese	Resultat	Sammensetning	Forandring fra opprinnelig syntese
1	En amorf og en krystallinsk	20,769H ₂ O : 0,276NaOH: 5,636TMAdaOH : 0,166Al ₂ O ₃ : 2SiO ₂	Opprinnelig syntese.
2	En amorf og en krystallinsk	34,615H ₂ O : 0,444NaOH: 9,393TMAdaOH : 0,394Al ₂ O ₃ : 3,333SiO ₂	Økning i mengde av reaktanter for å øke mengden produkt.
3	Begge krystallinske	34,615H ₂ O : 0,526NaOH: 9,939TMAdaOH : 0,394Al ₂ O ₃ : 3,333SiO ₂	Økning i Al (for å senke Si/Al), Na og TMAdaOH.
4	Begge amorfe	34,615H ₂ O : 0,48NaOH: 9,393TMAdaOH : 0,347Al ₂ O ₃ : 3,333SiO ₂	Prøver å justere Al innhold for å få riktig Si/Al.
5	Begge amorfe	34,615H ₂ O : 0,444NaOH: 9,393TMAdaOH : 0,394Al ₂ O ₃ : 3,333SiO ₂	Reproduksjon av syntese 2.
6	Begge amorfe	34,615H ₂ O : 0,444NaOH: 9,393TMAdaOH : 0,394Al ₂ O ₃ : 3,333SiO ₂	Reproduksjon av syntese 2.
7	Begge amorfe	34,615H ₂ O : 0,488NaOH: 9,393TMAdaOH : 0,394Al ₂ O ₃ : 3,333SiO ₂	Reproduksjon av syntese 2, men med 10 % økning av NaOH mengde.
8	Reprod. av syntese 4 ga krystallinsk materiale.	34,615H ₂ O : 0,427 / 0,526NaOH: 9,393 / 9,939TMAdaOH: 0,277 / 0,394Al ₂ O ₃ : 3,333SiO ₂	Reproduksjon av syntese 2 og 4, men med ny mengde av NaOH og TMAdaOH. Sjekket pH til 13 for begge.
9	Begge amorfe	34,615H ₂ O : 0,526NaOH: 11,9268TMAdaOH : 0,394Al ₂ O ₃ : 3,333SiO ₂	Øker mengden TMAdaOH med 10 %.
10	Begge krystallinske	34,615H ₂ O : 0,48NaOH: 9,393TMAdaOH : 0,347Al ₂ O ₃ : 3,333SiO ₂	Reproduksjon av syntese 4 for å få med stoff.

8.3.2 SAPO-34

For SAPO-34 funket syntesen med en gang, og det ble sjeldent amorft utfall. Alt i alt ble det gjennomført 5 synteser, der det ble gjort forsøk på å forandre (Al+P)/Si ratioen. Det ble gjort visse praktiske observasjoner relevant for den resulterende strukturen:

- Det anbefales å gjennomføre hele syntesen direkte i teflonbeholderen da det lides mye tap av gel ved overføring av gel`en til teflonbeholderen.
- Al må også her løses fullstendig før SiO₂ tilføres. Til å begynne med vil ikke Al løses, men danne en noe fastere løsning. Dette røres ut for hånd.

Tabellen under viser de forskjellige syntesene utført og utfallet.

Tabell 8-3: *Oversikt over de forskjellige syntesene gjennomført. Det ble alltid produsert 2 prøver per syntese. Resultatet fra syntese 4 ble brukt i oppgaven, mens syntese 3 ble brukt i de innledende testene. Da det ble dannet 2 prøver per syntese ble disse blandet godt.*

Syntese	Resultat	Sammensetning	Forandring fra opprinnelig syntese
1	Begge amorfe	0,1SiO ₂ : Al ₂ O ₃ : 2P ₂ O ₅ : 15,7H ₂ O : 0,4TEAOH	Test av syntese
2	Begge krystallinske	0,41SiO ₂ : Al ₂ O ₃ : 2,04P ₂ O ₅ : 37,05H ₂ O : 0,79TEAOH	Opprinnelig prøve
3	Begge krystallinske	0,41SiO ₂ : Al ₂ O ₃ : 2,04P ₂ O ₅ : 37,05H ₂ O : 0,79TEAOH	Reproduksjon, men med i større autoklav
4	Amorfe grunnet kontaminering i Al-kilden	0,41SiO ₂ : Al ₂ O ₃ : 2,04P ₂ O ₅ : 37,05H ₂ O : 0,79TEAOH	Reproduksjon av syntese 3
5	Begge krystallinske	0,41SiO ₂ : Al ₂ O ₃ : 2,04P ₂ O ₅ : 37,05H ₂ O : 0,79TEAOH	Reproduksjon av syntese 3 med ny Al-kilde.

8.4 Utregning av fødehastighet

Oppsettet for den katalytiske testingen i dette arbeidet, gitt i figur 3-4, viser at metanolgassen kommer fra en metter plassert i et vannbad ved 20°C. He, brukt som transportgass, bobles igjennom metanolen i vannbadet.

Ved å bruke Clausius-Clapeyron ligningen er det mulig å regne ut damptrykket til metanolen. Ligningen er som følger:

$$\ln\left(\frac{p}{p^*}\right) = \frac{\Delta_{vap}H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*}\right) \quad \text{A.3-1}$$

Der p er metanol trykket ved temperaturen T , p^* er trykket ved temperaturen T^* , $\Delta_{vap}H$ er fordampningsentalpien til metanol og R er gasskonstanten (8,31446 J/mol K)

Ved å bruke standardverdier fra «NIST Standard Reference Database 85». Regnes partialtrykket til metanol ut til å være 13 kPa.

Totalstrømmen var 13,8 ml/min noe som gir en metanolstrøm på:

$$13,8 \frac{mL}{min} \cdot \frac{13 \text{ kPa}}{101325 \text{ kPa}} = 1,8 \frac{ml}{min} \quad \text{A.3-2}$$

Den ideelle gassloven sier at:

$$pV = nRT \quad \text{A.3-3}$$

Der p er trykket, V er volumet, n er antall mol. Denne brukes til å regne ut massen av metanolgassen som passerer over katalysatoren per minutt. I dette tilfellet ble det regnet ut til å være

Dette kan brukes til å regnet ut fødehastigheten på:

$$\text{Fødehastighet} = \frac{m_{metanol}}{m_{katalysator} \cdot \text{timer}} \quad \text{A.3-4}$$

Fødehastigheten ble regnet til å være: 2,33 g $\text{g}_{\text{kat}}^{-1} \text{time}^{-1}$ ved bruk av 60 mg katalysator.