

Zeolithe mit hierarchischer Porenarchitektur – eine bewährte Strategie zur Kombination von Formselektivität mit effizientem Stofftransport**

Martin Hartmann*

Stichwörter:

Ethylbenzol · HZSM-5 · Kohlenstoffallotrope · Mesoporöse Materialien · Zeolithe

Obwohl eine Reihe von industriell relevanten Reaktionen durch Zeolithe oder Zeolith-analoge Materialien katalysiert wird, werden Katalysatoren auf Zeolith-Basis bislang fast ausschließlich in Raffinerie- oder petrochemischen Prozessen eingesetzt, bei denen die formselektiven Eigenschaften dieser Materialien genutzt werden.^[1] Einer der Gründe dafür, dass Zeolithe bislang nicht in größerem Umfang in industriellen Anwendungen eingesetzt werden, ist die ausschließliche Gegenwart von Mikroporen, die häufig dazu führt, dass die effektive Reaktionsgeschwindigkeit durch die Porendiffusion limitiert wird. Der Stofftransport in den Mikroporen zu den aktiven Zentren und von den aktiven Zentren in den Kern der Strömung ist langsam (sogar im Vergleich zur Knudsen-Diffusion) und damit der limitierende Faktor für die Leistung industrieller Katalysatoren.

Um diesen Nachteil zu umgehen, wurde in umfangreichen Forschungsaktivitäten versucht, entweder die Größe der Zeolithkristalle zu reduzieren oder Zeolithe mit größeren Poren zu synthetisieren. Die letztgenannte Strategie führte zur Entdeckung verschiedener Zeolithe oder Zeolith-analoger Mole-

kularsiebe mit großer Porenweite (z. B. VPI-5,^[2] UTD-1^[3] und im letzten Jahr ECR-34^[4] sowie SSZ-53 und SSZ-59^[5]) und zur Herstellung mesoporöser Molekularsiebe.^[6] Diese neuen Materialien werden jedoch im technischen Maßstab bislang noch nicht eingesetzt. Eine andere Möglichkeit ist die Reduzierung der Kristallitgröße, und daher wurden verschiedene Strategien zur Herstellung von sehr kleinen Kristallen (< 50 nm) entwickelt.^[7] Keiner dieser Versuche führte jedoch bislang zu einer einfachen und reproduzierbaren Methode, die es ermöglicht, die Kristallitgröße zu kontrollieren. Zusätzlich ist das Abtrennen der kleinen Kristallite aus der Reaktionsmischung aufgrund der kolloidalen Eigenschaften dieser Materialien schwierig.

Zeolithe mit hierarchischer Porenarchitektur (d. h. Zeolithkristalle, die sowohl Mikro- als auch Makroporen enthalten) sind ein Ansatz zur Lösung dieses Dilemmas. Hierarchische Zeolithe, die neben ihren charakteristischen Mikroporen auch Mesoporen enthalten, werden bereits in einer Vielzahl von industriellen Prozessen eingesetzt, z. B. beim Hydrocracken von Schwerölen an Zeolith Y, bei der Isomerisierung des C₅/C₆-Schnitts der Naphtha-Fraktion zur Erhöhung der Octanzahl und bei der Cumol-Herstellung an desalumi-niertem Mordenit.^[8]

Zur Präparation von Materialien mit hierarchischer Porenarchitektur wurden vier Verfahren entwickelt: 1) Kleine Zeolithkristalle werden auf einen Träger, z. B. Latexkugeln, Kohlenstoff-Fasern oder Tenside, aufgebracht, und der Träger wird anschließend durch Calci-

nierung entfernt.^[9] 2) Die Wände von mesoporösen Silicaten wie MCM-41 oder SBA-15 werden rekristallisiert, oder Zeolith-Vorstufen werden auf die Wände der mesoporösen Träger aufgebracht.^[10] 3) Eine breit angewendete Methode zur Erzeugung von Mesoporen ist die Desaluminierung entsprechender Zeolithe, die thermisch, hydrothermal („steaming“) oder chemisch, z. B. mit schwachen Mineralsäuren („acid leaching“), durchgeführt werden kann. Bei dieser Methode werden durch das Herauslösen des Aluminiums Defektstellen erzeugt, die bei einer entsprechend hohen Konzentration ein Sekundärporensystem (Mesoporen) bilden. Es hat sich jedoch gezeigt, dass so gebildete Poren eher Käfigen in den Kristallen entsprechen als zylindrischen Poren, die die äußere Oberfläche mit dem Kristallinneren verbinden.^[8] 4) Die Mesoporen werden durch Verwendung von Kohlenstoff als Templat während der Zeolithsynthese erzeugt; diese Methode wurde kürzlich von Forschern der Firma Haldor Topsoe entwickelt.^[11–14] Eine Kohlenstoffquelle, z. B. Ruß, Kohlenstoffnanoröhren oder -fasern,^[15] wird mit einem Gel imprägniert, das Zeolith-Vorstufen enthält. Bei der anschließenden Hydrothermalsynthese wachsen die Zeolithkristalle. Danach werden der Kohlenstoff und das strukturdirektierende Templat in einem Calciniertschritt entfernt, was zur Bildung intrakristalliner Mesoporen führt (Abbildung 1).

Durch geeignete Wahl der Kohlenstoffquelle und der Synthesebedingungen ist es möglich, Größe, Form und Konnektivität der Mesoporensystems zu bestimmen. Dadurch können die

[*] Priv.-Doz. Dr. M. Hartmann
Fachbereich Chemie, Technische Chemie
Technische Universität Kaiserslautern
Postfach 3049
67653 Kaiserslautern (Deutschland)
Fax: (+49) 631-205-4193
E-mail: hartmann@chemie.uni-kl.de

[**] Die Arbeiten des Autors auf diesem Gebiet wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

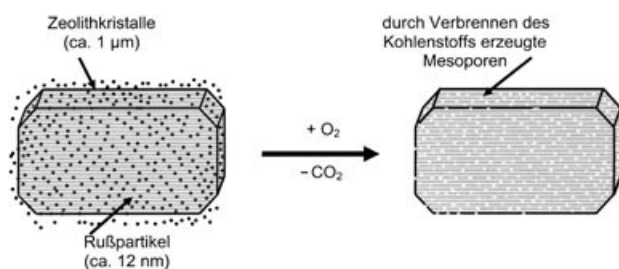


Abbildung 1. Wachstum von Zeolithkristallen um Kohlenstoffpartikel. Die Keime bilden sich zwischen den Kohlenstoffteilchen, das Kristallwachstum erfolgt im Porensystem der porösen Kohlenstofftemplate.

(Meso-)Porosität und die chemische Zusammensetzung des Materials unabhängig voneinander optimiert werden.^[11–14] In diesem Zusammenhang ist eine kürzlich erschienene Arbeit aus der Gruppe von Christensen erwähnenswert.^[16] Die Autoren berichten über den Einsatz von Zeolithen mit hierarchischer Porenarchitektur in der industriell relevanten Umsetzung von Benzol und Ethen zu Ethylbenzol und vergleichen die Ergebnisse mit Werten eines konventionellen HZSM-5-Katalysators. Der weltweite Bedarf an Ethylbenzol, das weiter zu Styrol umgesetzt wird, beträgt ca. 22×10^6 t pro Jahr und wird fast ausschließlich über diese Route gedeckt.

Die Alkylierung von Benzol mit Ethen an einem HZSM-5-Katalysator ist das Kernstück des Mobil-Badger-Prozesses, der erstmals 1980 technisch realisiert wurde. Diese Hochtemperatur-Gasphasenalkylierung hat mehrere Vorteile gegenüber den Flüssigphasen-Varianten (von Monsanto oder UOP), die auf AlCl_3 oder BF_3 als Katalysator beruhen. Zeolithe sind umweltfreundlich und nicht korrosiv und dadurch den klassischen Friedel-Crafts-Katalysatoren überlegen. Mit HZSM-5 als Katalysator wird eine ausgezeichnete Selektivität zu Ethylbenzol von mehr als 98% bei einem Benzol-Umsatz von ca. 20% erzielt. Die gleichmäßigen Kanäle ($d_p = 0.51 \times 0.55$ nm) des Zeoliths ZSM-5 erlauben den Zugang der Einsatzstoffe und ermöglichen es Ethylbenzol und den Diethylbenzol-Isomeren, das Porensystem zu verlassen, während höher alkylierte Produkte im Porensystem des Katalysators verbleiben. Diese Produkte müssen durch Transalkylierung oder Desalkylierung zu schlankeren Verbindungen umgesetzt werden, bevor sie das Porensystem verlassen können. Zusätz-

lich wird die Bildung der polyalkylierten Produkte durch sterische Hinderung zurückgedrängt, sodass sich der dazu notwendige sperrige Übergangszustand nicht bilden kann. Bei all den offensichtlichen Vorteilen eines formselektiven Katalysators für diese Reaktion, sind die Katalysator-Desaktivierung durch Koksbildung und die geringe Reaktionsgeschwindigkeit aufgrund von Stofftransporteinflüssen Nachteile, denen in einem industriellen Verfahren Rechnung getragen werden muss.

Christensen et al. zeigten überzeugend, dass ein Zeolith mit hierarchischer Porenarchitektur deutlich aktiver ist als ein konventioneller (nur mikroporöser) ZSM-5-Katalysator.^[16] Die Reaktionsbedingungen ($T_R = 583$ bis 643 K; $p_R = 0.25$ MPa) wurden so gewählt, dass sie den Bedingungen des industriellen Verfahrens ($T_R \approx 700$ K; $p_R = 2$ bis 5 MPa) hinreichend nahe kommen. Zusätzlich steigt die Selektivität zu Ethylbenzol um ca. 5 bis 10% in Abhängigkeit vom Benzol-Umsatz. Die beobachtete Aktivitätszunahme wird dem verbesserten Stofftransport in den Mesoporen zugeschrieben, was durch den Anstieg der effektiven Aktivierungsenergie von 59 auf 77 kJ mol^{-1} belegt wird. Die Annahme, dass die Steigerung der Katalysatoraktivität auf den verbesserten Stofftransport zurückzuführen ist, wird durch die beobachteten Selektivitätsunterschiede gestützt. Die höhere Selektivität für Ethylbenzol wird von den Autoren folgendermaßen erklärt: Wenn ein Ethylbenzol-Molekül gebildet wird, wird es entweder in den Produktstrom transportiert oder in den Poren des Katalysators weiter alkyliert. In einem Zeolithkristall, der zusätzliche Mesoporen enthält, ist der Diffusionsweg jedoch deutlich kürzer als in einem konventio-

nellen Zeolith, sodass die Mehrfachalkylierung unterdrückt wird.

Der in dieser Studie eingesetzte meso- und mikroporöse Katalysator wurde durch „Incipient-Wetness“-Imprägnierung von Rußperlen (Teilchendurchmesser 12 nm) mit einem klaren Zeolith-Synthesegel hergestellt. Die Hydrothermalsynthese wurde 72 h bei 180°C in einem Edelstahlautoklaven durchgeführt, anschließend wurde der Feststoff abfiltriert, gewaschen und acht Stunden bei 550°C in Luft calciniert, um die eingeschlossenen Rußpartikel kontrolliert zu verbrennen. Nach der Entfernung der Kohlenstoffteilchen wurden Zeolithkristalle mit einem internen System von Mesoporen erhalten.

Das Material zeichnet sich durch ein deutlich höheres spezifisches Porenvolumen (0.59 gegenüber $0.10 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) und durch Mesoporen mit ca. 12 nm Durchmesser aus.^[16] Der Durchmesser der Mesoporen ist durch die Größe der Kohlenstoffpartikel vorgegeben, die im wachsenden Zeolithkristall eingeschlossen werden. Größe, Form und Tortuosität (Gewundenheit) der Mesoporen können durch die Wahl einer geeigneten Kohlenstoffquelle kontrolliert werden. Um die Bildung großer (hierarchischer) Zeolithkristalle zu begünstigen, ist es notwendig, ausreichend konzentrierte Synthesegale zu verwenden und poröse Kohlenstofftemplate einzusetzen, die ein Kristallwachstum durch ihr Porensystem erlauben. Es ist jedoch noch immer nicht vollständig verstanden, welche Syntheseparameter die Bildung großer mesoporöser Zeolithkristalle gegenüber der Bildung zeolithischer Nanokristalle begünstigen, vermutlich ist aber das Verhältnis von Keimbildungs- und Wachstumsgeschwindigkeit von primärer Bedeutung.^[11]

Zeolithe mit hierarchischen Porenstrukturen haben sich ebenfalls in der Epoxidierung von Oct-1-en und Cyclohexen^[12,17] sowie in der Isomerisierung von *n*-Hexan und *n*-Heptan^[18] als überlegene Katalysatoren erwiesen. Die Aktivität und die Selektivität für die gewünschten Produkte ist bei beiden Reaktionstypen deutlich höher als mit konventionellen Zeolith-Katalysatoren.

Die prinzipiellen Vorteile dieser neuartigen mesoporösen Zeolithe gegenüber konventionellen mikrometergroßen Zeolithkristallen hängen im We-

sentlichen mit ihrer größeren „äußeren“ Oberfläche zusammen. Diese resultiert in: 1) höheren Reaktionsgeschwindigkeiten bei stofftransportlimitierten Reaktionen, 2) besseren Transporteigenschaften, die zu einer höheren Selektivität für die gewünschten Produkte führen, 3) besserem Kontakt zwischen den aktiven Komponenten bei bifunktionellen Katalysatoren, 4) langsamerer Desaktivierung durch Blockierung der Porenöffnungen und 5) vereinfachtem Abbrennen von Koksablagerungen. Im Vergleich zu nanokristallinen Zeolithen liegen die Vorteile von hierarchischen Zeolithe in ihrer Größe, insbesondere in der einfacheren Abtrennung von der Reaktionsmischung aufgrund ihrer nichtkolloidalen Eigenschaften und in ihrer höheren Stabilität bei höheren Temperaturen, wie sie z.B. bei der Regeneration auftreten können.

Während die positiven Einflüsse von Mesoporen auf die katalytischen Eigenschaften von Zeolith-Katalysatoren schon einige Zeit bekannt sind und bereits für kommerzielle Katalysatoren genutzt werden, besteht die Leistung von Christensen et al. darin, dass Mesoporen von bestimmter Form und Größe nun kontrollierter erzeugt werden können. Weiterhin ist die direkte Verbindung der Mesoporen zur äußeren Oberfläche eine deutliche Verbesserung gegenüber Mesoporen, die hydrothermal („steaming“) oder chemisch („acid leaching“) erzeugt wurden. In einigen Bereichen ist jedoch weitere Forschungs- und Entwicklungsarbeit notwendig, insbesondere beim Maßschneiden der Kohlenstoffquelle hinsichtlich Partikelgröße und -morphologie und beim Ein-

satz verschiedener Zeolithstrukturen. Der Einfluss des mesoporösen Sekundärporensystems auf den Stofftransport ist vermutlich deutlich größer für Zeolithe mit eindimensionaler Porenstruktur. Im Hinblick auf industrielle Anwendungen sind Mordenit oder Zeolith L mögliche Ziele. Es ist jedoch essenziell, Strategien für die Herstellung hierarchischer Kristalle von solchen Zeolithstrukturen zu entwickeln, die aus viskosen Gelen synthetisiert werden oder Impfkristalle benötigen.

Online veröffentlicht am 8. Oktober 2004

- [1] P. M. M. Blauwhoff, J. W. Gosselink, E. P. Kieffer, S. T. Sie, W. H. J. Stork in *Catalysis and Zeolites: Fundamentals and Applications* (Hrsg.: J. Weitkamp, L. Puppe) Springer, Berlin, **1999**, S. 437–538.
- [2] M. E. Davis, C. Saldarriaga, C. Montes, J. Garces, C. Crowder, *Nature* **1988**, 331, 698.
- [3] C. C. Freyhard, M. Tsapatsis, R. F. Lobo, K. J. Balkus, *Nature* **1996**, 381, 295.
- [4] K. G. Strohmaier, D. W. Vaughan, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 16035.
- [5] A. Burton, S. Elomari, C.-Y. Chen, R. C. Medrud, I. Y. Chan, L. M. Bull, C. Kibby, T. V. Harris, S. I. Zones, S. E. Vittoratos, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 5737.
- [6] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* **1992**, 359, 710.
- [7] B. J. Schoeman, J. Sterte, J. E. Ottersted, *Zeolites* **1994**, 14, 110.
- [8] Übersichtsartikel: S. Van Donk, A. H. Janssen, J. H. Bitter, K. P. de Jong, *Catal. Rev.* **2003**, 45, 297.
- [9] a) L. Huang, Z. Wang, J. Sun, L. Miao, Q. Li, Y. Yan, D. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 3530; b) V. Valtchev, B. J. Schoeman, J. Hedlund, S. Mintova, J. Sterte, *Zeolites* **1996**, 17, 408; c) A. Karlson, M. Stöcker, R. Schmidt, *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, 27, 181; d) L. Huang, W. Guo, P. Deng, Z. Xue, Q. Li, *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 2817.
- [10] K. R. Kloetstra, H. van Bekkum, J. C. Jansen, *Chem. Commun.* **1997**, 2281; b) Y. Liu, W. Zang, T. J. Pinnavia, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 1255; c) Z. T. Zhang, Y. Han, L. Zhu, R. W. Wang, Y. Yu, S. L. Qiu, D. Y. Zhao, F. S. Xiao, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 1298; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 1258; d) D. T. On, S. Kaliaguine, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 1078; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 1036.
- [11] C. J. H. Jacobsen, C. Madsen, J. Houzvicka, I. Schmidt, A. Carlson, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 7116.
- [12] I. Schmidt, A. Krogh, K. Wienberg, A. Carlsson, M. Brorson, C. J. H. Jacobsen, *Chem. Commun.* **2000**, 2157.
- [13] I. Schmidt, A. Boisen, E. Gustavsson, K. Ståhl, S. Pehrson, S. Dahl, A. Carlsson, C. J. H. Jacobsen, *Chem. Mater.* **2001**, 13, 4416.
- [14] C. J. H. Jacobsen, J. Houzvicka, A. Carlsson, I. Schmidt, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2001**, 135, 471.
- [15] A. H. Janssen, I. Schmidt, C. J. H. Jacobsen, A. J. Koster, K. P. de Jong, *Microporous Mesoporous Mater.* **2003**, 65, 59.
- [16] C. H. Christensen, K. Johannsen, I. Schmidt, C. H. Christensen, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 13370.
- [17] K. Johannsen, A. Boisen, M. Brorson, I. Schmidt, C. H. Jacobsen, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2002**, 142, 109.
- [18] J. Houzvicka, C. J. H. Jacobsen, I. Schmidt, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2001**, 135, 4200.