

Zeolith SSZ-53: ein superweitporiger Zeolith mit interessanten katalytischen Eigenschaften**

Supak Tontisirin und Stefan Ernst*

Der Süd-Chemie zum 150-jährigen Firmenjubiläum gewidmet

Zeolithe haben vielfältige Anwendungen als Katalysatoren in der Erdölverarbeitung und der Petrochemie sowie als selektive Adsorbentien in der Stofftrennung und -reinigung gefunden. Eine besondere Klasse von Zeolithen stellen hochsilicatische superweitporige Materialien dar. (Als „superweitporig“ werden Zeolithe und zeolithähnliche Materialien bezeichnet, deren größte Porenöffnungen von mehr als 12 SiO_4^- bzw. AlO_4^- -Tetraedern gebildet werden.) Obwohl solche porösen Feststoffe über ein beträchtliches Potenzial in der Katalyse und der Stofftrennung mit relativ großen bzw. sperrigen Substraten verfügen, wurden sie in katalytischen Reaktionen bislang nur spärlich untersucht. Ein Mitglied dieser Familie von superweitporigen Materialien ist der Zeolith SSZ-53, der bei Chevron entdeckt wurde.^[1,2] Das Poresystem von Zeolith SSZ-53 besteht aus linearen, untereinander nicht verbundenen Kanälen mit Porenöffnungen, die von 14-gliedrigen Ringen aus SiO_4^- bzw. AlO_4^- -Tetraedern gebildet werden und deren Abmessungen ungefähr $0.65 \times 0.85 \text{ nm}^2$ betragen.^[3] Der Topologie von SSZ-53 wurde von der Strukturkommission der International Zeolite Association der Drei-Buchstaben-Code SFH zugewiesen.^[4] Hier berichten wir über die Hydrothermalsynthese von Zeolith SSZ-53 sowie über dessen katalytische Eigenschaften in der säurekatalysierten Disproportionierung von Ethylbenzol und über die Umsetzung von *n*-Decan an einer bifunktionellen Form des Zeoliths.

Die Röntgen-Pulverdiffraktogramme der synthetisierten Form von B-SSZ-53, dessen kalzinierte Form und von Al-SSZ-53 sind in Abbildung 1 dargestellt. Ein Vergleich mit publizierten Daten^[1–3] zeigt, dass die synthetisierte Probe von B-SSZ-53 eine gute Kristallinität aufweist und keine kristallinen oder amorphen Verunreinigungen enthält. Darüber hinaus geht aus Abbildung 1 hervor, dass die nachfolgenden Modifizierungsschritte der B-SSZ-53-Probe deren Struktur nicht grundlegend verändern.

Die typische Größe und Morphologie von SSZ-53-Kristalliten ist aus der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahme in Abbildung 2 ersichtlich. Die nadelförmigen Kris-

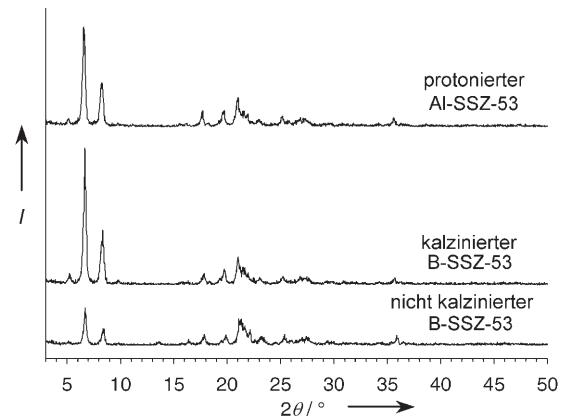


Abbildung 1. Röntgen-Pulverdiffraktogramme von B-SSZ-53 in der synthetisierten und der kalzinierten Form sowie von Al-SSZ-53 in der protonierten Form (HSSZ-53).

tallite sind etwa $1\text{--}2 \mu\text{m}$ lang, und es gibt keinerlei Anhaltspunkte für die Anwesenheit von amorphen oder weiteren kristallinen Phasen. Die chemische Analyse der aluminiumhaltigen Form (Al-SSZ-53) führte zu einem Stoffmengenverhältnis $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 55$. Darüber hinaus ergab die Charakterisierung durch Stickstoff-Adsorption bei 77 K (BET-Isotherme) eine spezifische Oberfläche von $440 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ und ein spezifisches Porenvolumen von ca. $0.19 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Diese Werte sind in guter Übereinstimmung mit publizierten Daten.^[1–3]

Die Disproportionierung von Ethylbenzol zu Benzol und den drei Diethylbenzol-Isomeren wurde ursprünglich von

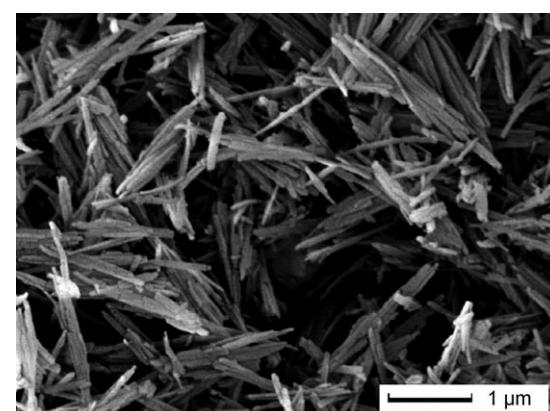


Abbildung 2. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von B-SSZ-53 in der kalzinierten Form.

[*] M.Sc. S. Tontisirin, Prof. Dr.-Ing. S. Ernst
Fachbereich Chemie, Technische Chemie
Technische Universität Kaiserslautern
Erwin-Schrödinger-Straße 54, 67663 Kaiserslautern (Deutschland)
Fax: (+49) 631-205-4193
E-Mail: ernst@chemie.uni-kl.de

[**] Die Autoren bedanken sich für die Förderung dieser Arbeiten durch die Stiftung Rheinland-Pfalz für Innovation, die Paul und Yvonne Gillet-Stiftung und den Fonds der Chemischen Industrie.

Karge et al. als Testreaktion zur Charakterisierung der Eigenschaften saurer Zeolithkatalysatoren vorgeschlagen.^[5,6] Darüber hinaus kann diese Reaktion auch genutzt werden, um aufgrund der beobachteten Selektivitäten zwischen mittel- und weitporigen Zeolithen zu unterscheiden. Schließlich hat auch die Katalysekommission der International Zeolite Association die Ethylbenzol-Disproportionierung als Testreaktion zur Charakterisierung von sauren Katalysatoren empfohlen.^[8] Die Ergebnisse für HSSZ-53 als Katalysator in der Ethylbenzol-Disproportionierung sind in Abbildung 3 dargestellt. Man erkennt, dass schon bei Reaktionstemperaturen um 150 °C Umsätze im Bereich von 15 % erreicht werden.

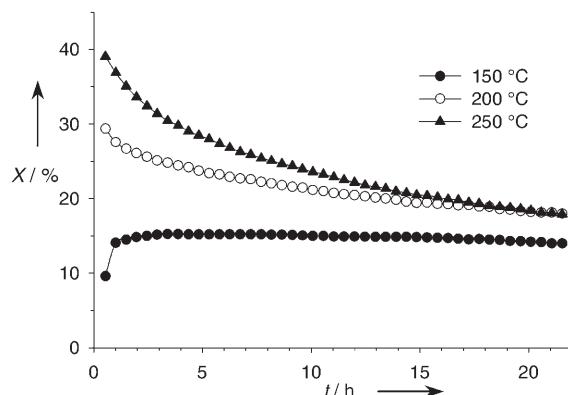


Abbildung 3. Disproportionierung von Ethylbenzol an HSSZ-53 bei verschiedenen Temperaturen ($W_{\text{Kat.}}/F_{\text{EB}} = 290 \text{ g h mol}^{-1}$; $W_{\text{Kat.}} = 290 \text{ mg}$).

Darüber hinaus wird in den ersten beiden Stunden eine Induktionsperiode beobachtet, während der der Umsatz zunächst ansteigt, bevor er in einen quasistationären Zustand einmündet. Diese Beobachtungen sind typisch für weitporige Zeolithe.^[5-7] Mit steigender Reaktionstemperatur nimmt zudem der Ethylbenzol-Umsatz zu, gleichzeitig verkürzt sich die Induktionsperiode oder verschwindet sogar ganz (in Übereinstimmung mit Literaturberichten^[7,8]). Ebenfalls wird eine Katalysatordesaktivierung beobachtet. Diese Abnahme des Umsatzes mit der Katalysatorlaufzeit wird üblicherweise auf die Bildung höhermolekularer kohlenstoffreicher Ablagerungen („Koks“) infolge unerwünschter Nebenreaktionen zurückgeführt.

Abbildung 4 zeigt den Verlauf des Ethylbenzol-Umsatzes und der Produktausbeuten bei einer Reaktionstemperatur von 200 °C in Abhängigkeit von der Katalysatorlaufzeit. Idealerweise sollte das Produkt der Ethylbenzol-Disproportionierung aus gleichen Stoffmengen an Benzol und Diethylbenzolen bestehen. Für weitporige Zeolithe als Katalysatoren wurde allerdings wiederholt beobachtet, dass das Verhältnis der gebildeten Stoffmengen an Diethylbenzolen und an Benzol nicht genau eins beträgt. Stattdessen tritt ein geringes Diethylbenzol-Defizit auf, woraus ein molares Verhältnis von Diethylbenzolen zu Benzol im Bereich um 0.9 resultiert.^[7,8] Dieser „Verlust“ an Ethylengruppen wurde der Bildung von höher alkylierten Arenen zugeschrieben, die stark am Zeolith adsorbieren, oder einer anschließenden

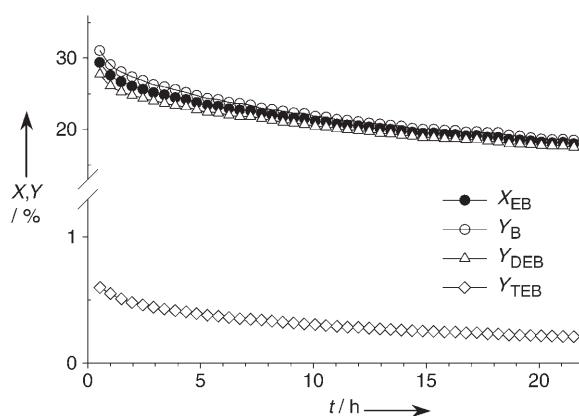


Abbildung 4. Umsatz und Ausbeuten bei der Disproportionierung von Ethylbenzol an HSSZ-53 ($T_R = 200^\circ\text{C}$, $W_{\text{Kat.}}/F_{\text{EB}} = 290 \text{ g h mol}^{-1}$, $W_{\text{Kat.}} = 290 \text{ mg}$).

Disproportionierung der zunächst gebildeten Diethylbenzol (DEB)-Isomere mit Ethylbenzol (EB) zu Triethylbenzolen (TEB) und Benzol. Tatsächlich wurden bei hohen Ethylbenzol-Umsätzen mit Zeolith HSSZ-53 als Katalysator geringe Mengen an Triethylbenzolen im Reaktionsprodukt gefunden (Abbildung 4). Auch hier tritt wieder eine langsame Katalysatordesaktivierung durch die Bildung von Koksablagerungen auf.

Die katalytischen Eigenschaften einer bifunktionellen Form von SSZ-53 (0.27 Pd/HSSZ-53; Pd-Gehalt: 0.27 Gew.-%) wurden beim Isomerisieren und Hydrocracken von *n*-Decan untersucht. Diese Testreaktion wurde bereits vielfach zur Charakterisierung der effektiven Porenweite von Zeolithkatalysatoren eingesetzt.^[9,10] Der Einfluss der Reaktionstemperatur auf den Umsatz von *n*-Decan sowie die Ausbeuten an Isomeren und an Hydrocrackprodukten ist in Abbildung 5 dargestellt. Man erkennt, dass die Umsetzung schon bei ca. 170 °C beginnt und bei ca. 300 °C praktisch vollständig ist.

Wie erwartet ist bei sehr niedrigen Umsätzen die Gerüstisomerisierung vom linearen *n*-Decan zu verzweigten *iso*-

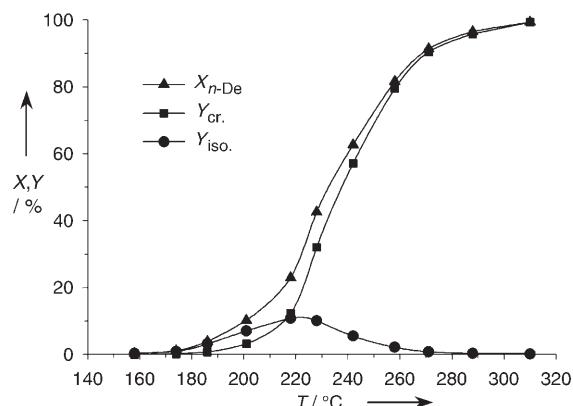


Abbildung 5. Einfluss der Temperatur auf den Umsatz von *n*-Decan sowie die Ausbeuten an Isomerisierungs- und Hydrocrackprodukten mit 0.27 Pd/HSSZ-53 als Katalysator ($p_{\text{H}_2} \approx 101.3 \text{ kPa}$; $n_{\text{H}_2}/n_{\text{n-De}} \approx 100$; $W_{\text{Kat.}}/F_{\text{n-De}} = 400 \text{ g h mol}^{-1}$).

Alkanen die einzige beobachtete Reaktion. Hierbei treten zunächst nur einfach verzweigte Isomere als Produkte auf. Mit zunehmendem Umsatz entstehen aus diesen dann zweifach verzweigte Isomere. In der Fraktion der einfach verzweigten Decan-Isomere dominieren die (2-, 3-, 4- und 5-)Methylnonane mit Gesamtselektivitäten von ca. 70 bis 80 %. Das Verhältnis der Selektivitäten für 2- und 5-Methylnonan bei kleinen Umsätzen beträgt ca. 1.7 und liegt somit im typischen Bereich für sehr weitporige Zeolithe.^[9,10] Die verbleibenden einfach verzweigten Isomere bestehen aus 3- und 4-Ethyloctan (Gesamtselektivitäten ca. 20 bis 30 %) sowie geringen Mengen an 4-Propylheptan (bis ca. 1 %). Auch diese Werte sind typisch für sehr weitporige Zeolithe.^[9,10] Die Bildung relativ großer Mengen an einfach verzweigten Decan-Isomeren mit Seitenketten, die länger als Methylgruppen sind, kann sich als vorteilhaft erweisen, so z.B. beim katalytischen Entparaffinieren („dewaxing“) durch Isomerisieren (anstatt durch Hydrocracken), was die Tieftemperatureigenschaften des entparaffinierten Öls verbessert.

Aus Abbildung 5 ist auch zu erkennen, dass das Hydrocracken als Folgereaktion schon bei niedrigen Umsätzen einsetzt und die bereits gebildeten verzweigten Isomere verbraucht. Insbesondere sind die generell niedrige Isomerausbeute und die unsymmetrische Verteilung der Hydrocrackprodukte (Abbildung 6) charakteristisch für Zeolithe mit eindimensionalen Poresystemen (z.B. Mordenit). Dieses Verhalten wurde mit der verlangsamten Diffusion von C₁₀-Spezies in den eindimensionalen Poren erklärt, die zu einem verstärkten Hydrocracken führen soll.^[10,11] Mit zunehmendem Umsatz nimmt der Anteil der Hydrocrackprodukte zu, die zuvor gebildeten, verzweigten C₁₀-Isomere werden dabei verbraucht. Eine typische Produktverteilung ist in Abbildung 6 dargestellt. Man erkennt, dass weder C₁- und C₂- noch C₈- und C₉-Kohlenwasserstoffe gebildet werden. Folglich tritt im vorliegenden Fall keine Hydrogenolyse (Hydrocracken am Edelmetall) auf, und der Reaktionsmechanismus ist überwiegend bifunktioneller Natur.^[12] Aus der leicht asymmetrischen Verteilung der Hydrocrackprodukte kann man erkennen, dass in geringem Ausmaß auch ein sekundäres Hydrocracken erfolgt. Darüber hinaus ist aus Abbildung 6 ersichtlich, dass in den C₄- bis C₇-Fraktionen jeweils die ver-

zweigten Isomere vorherrschen. Dies ist ein Indiz dafür, dass die Hydrocrackschritte von relativ stark verzweigten Zwischenstufen ausgehen, was wiederum eine direkte Folge des großen verfügbaren Raumes in den Poren des superweitporigen Zeoliths SSZ-53 ist.

Als Maßzahl für den verfügbaren Raum um die katalytisch aktiven Zentren herum hat sich die pro 100 Mol an geckraktem n-Decan erhaltene Menge an iso-Pentan bewährt (bei ca. 35 % Ausbeute an Hydrocrackprodukten). Für Zeolith SSZ-53 liegt dieses Verhältnis im Bereich um 58. Dies ist vergleichbar mit einem Wert von ca. 54 für Zeolithe vom Y-Typ, die in ihrer Struktur große Hohlräume mit Durchmessern um 1.3 nm aufweisen.^[10,11]

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass SSZ-53 ein superweitporiger und katalytisch hoch aktiver Zeolith ist. Die Ergebnisse der Testreaktionen zur Charakterisierung der effektiven Porenweite von SSZ-53 sind in Übereinstimmung mit der bekannten kristallographischen Struktur dieses porösen Feststoffs. Aufgrund seiner großen Hydrocrackaktivität und seiner großen effektiven Porenweite erscheint SSZ-53 als besonders aussichtsreicher Katalysator für das Hydrocracken von (sperrigeren) höhermolekularen Einsatzstoffen. Hierdurch wird dieser Zeolith-Katalysator zu einem potenziellen Kandidaten für Anwendungen in der Erdölverarbeitung.

Experimentelles

Zeolith SSZ-53 wurde zunächst als Borosilikat (B-SSZ-53) synthetisiert und durch Folgeschritte in die katalytisch aktiver und stabiler Aluminosilikat-Form überführt. Die Synthese von B-SSZ-53 erfolgte nach einer modifizierten Literaturvorschchrift.^[1,2] Das für die Hydrothermalsynthese benötigte strukturdirigierende Templat (*N,N,N*-Trimethyl-[1-(4-fluorophenyl)cyclopentyl]methylammoniumhydroxid wurde wie zuvor beschrieben synthetisiert.^[1] Für eine typische Synthese wurde eine wässrige Lösung des Templat (Konzentration: 0.965 mol kg⁻¹) zunächst mit destilliertem Wasser (15 g) verdünnt und dann zu einer Mischung aus NaOH (0.047 g) und Natriumborat-Decahydrat (0.1 g) gegeben. Die resultierende Mischung wurde gerührt, bis der Feststoff vollständig gelöst war. Anschließend wurde langsam Cab-O-Sil M5 (1.5 g, 97 Gew.-% SiO₂, 3 Gew.-% Wasser) zugegeben, und das resultierende Gel wurde weitere 30 Minuten gerührt. Anschließend wurde das Gel in einen 25-cm³-Edelstahl-Autoklaven mit Tefloneinsatz gefüllt. Die Kristallisation erfolgte bei 160 °C innerhalb von 7 Tagen im rotierenden Autoklaven (Drehzahl: 40 min⁻¹). Der so erhaltene kristalline Feststoff wurde mit destilliertem Wasser gewaschen und dann in einem Stickstoffstrom auf 540 °C erhitzt (Heizgeschwindigkeit: 1.5 °C min⁻¹). Danach wurde der Stickstoffstrom gegen einen Luftstrom ausgetauscht und die Temperatur zunächst 5 Stunden konstant gehalten. Im Anschluss daran wurde auf 594 °C erhitzt und bei dieser Temperatur weitere 5 Stunden gehalten. Aus dem so erhaltenen kalzinierten B-SSZ-53 wurde der saure Al-SSZ-53 durch Ionenaustausch mit einem Überschuss einer 1 N wässrigen Lösung von Aluminiumnitrat für 12 Stunden bei 95 °C, Filtrieren und Waschen des erhaltenen Feststoffs mit destilliertem Wasser erhalten. Nach dem Trocknen für 12 h bei 100 °C und einer abschließenden Kalzinierung bei 540 °C im Stickstoffstrom wurde die saure (H-)Form von Al-SSZ-53 erhalten (HSSZ-53). Die Herstellung des bifunktionellen Materials erfolgte über Ionenaustausch mit einer wässrigen Lösung von [Pd(NH₃)₄]Cl₂, wobei die Menge so bemessen war, dass eine Beladung des Zeoliths mit 0.27 Gew.-% Palladium erreicht wurde. Vor den katalytischen Experimenten zur Ethylbenzol-Disproportionierung wurde die H-Form des Katalysators in situ im Reaktor 12 h bei

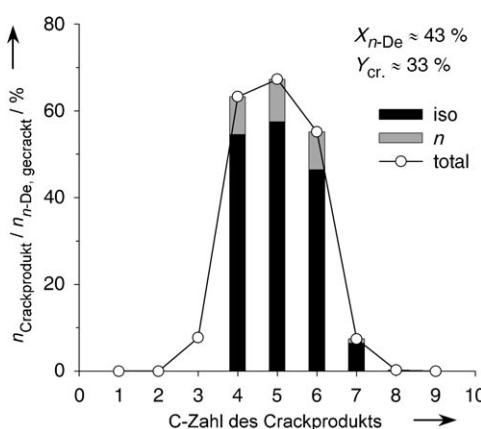


Abbildung 6. Verteilung der Hydrocrackprodukte von n-Decan an 0.27 Pd/HSSZ-53 bei $X_{n\text{-De}} \approx 43\%$ und $Y_{\text{cr.}} \approx 33\%$.

400 °C im Stickstoffstrom kalziniert. Für die Umsetzung von *n*-Decan (*n*-De) wurde der bifunktionelle, mit Palladium beladene Katalysator nacheinander 12 h bei 400 °C in N₂ und 7 h bei 300 °C in Luft kalziniert und anschließend 10 h bei 300 °C in H₂ reduziert. Die katalytischen Experimente wurden in einer Normaldruck-Strömungsapparatur mit Festbettreaktor und Online-Analyse durch temperaturprogrammierte Kapillargaschromatographie ausgeführt. Im Fall der Ethylbenzol-Disproportionierung wurde N₂ als Trägergas benutzt. Der Partialdruck von Ethylbenzol im Einsatzstrom betrug 1 kPa. Bei der Umsetzung von *n*-Decan wurde H₂ als Trägergas eingesetzt. Der Partialdruck von *n*-Decan im Einsatzstrom betrug 1 kPa.

Eingegangen am 13. April 2007,
veränderte Fassung am 1. Juni 2007
Online veröffentlicht am 6. September 2007

Stichwörter: Heterogene Katalyse · Mikroporöse Feststoffe · SSZ-53 · Zeolithe

-
- [1] S. Elomari (Chevron Research and Technology Company), WO-A1 01/9992155, **2001**.
 - [2] S. A. Elomari, S. I. Zones in *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 135 (Hrsg.: A. Galarneau, F. Di Renzo, F. Fajula, J. Vedrine), Elsevier, Amsterdam, **2001**, S. 479–486.
-

- [3] A. Burton, S. Elomari, C.-Y. Chen, R. C. Medrud, I. Y. Chan, L. M. Bull, C. Kibby, T. V. Harris, S. I. Zones, E. S. Vittoratos, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 5737–5748.
- [4] <http://www.iza-online.org/databases/>.
- [5] H. G. Karge, J. Ladebeck, Z. Sarbak, K. Hatada, *Zeolites* **1982**, 2, 94–102.
- [6] H. G. Karge, K. Hatada, Y. Zhang, R. Fiedorow, *Zeolites* **1983**, 3, 13–21.
- [7] J. Weitkamp, S. Ernst, P. A. Jacobs, H. G. Karge, *Erdoel Kohle Erdgas Petrochem.* **1986**, 39, 13–18.
- [8] D. E. De Vos, S. Ernst, C. Perego, C. T. O'Connor, M. Stöcker, *Microporous Mesoporous Mater.* **2002**, 56, 185–192.
- [9] J. A. Martens, M. Tielen, P. A. Jacobs, J. Weitkamp, *Zeolites* **1984**, 4, 98–107.
- [10] J. A. Martens, P. A. Jacobs, *Zeolites* **1986**, 6, 334–348.
- [11] M. M. Olken, J. M. Garces in *Proceedings from the Ninth International Zeolite Conference, Vol. II* (Hrsg.: R. von Ballmoos, J. B. Higgins, M. M. J. Treacy), Butterworth-Heinemann, Stoneham, **1993**, S. 559–566.
- [12] J. Weitkamp, S. Ernst in *Guidelines for Mastering the Properties of Molecular Sieves* (Hrsg.: D. Barthomeuf, E. G. Derouane, W. Hölderich), Plenum, New York, **1990**, S. 343–353.