

Zeolithkristalle: Morphologie und Katalyse

Robert A. Schoonheydt*

Heterogene Katalyse · Mikroskopie ·
Spektroskopiemethoden · Zeolithe

Wichtige Ziele der Katalysatorforschung sind es, 1) die aktiven Zentren zu identifizieren, 2) den Katalysezyklus aufzuklären, 3) Struktur-Wirkungs-Beziehungen aufzustellen und 4) für eine oder mehrere Reaktionen anhand der Ergebnisse aus (1)–(3) Katalysatoren mit optimaler Aktivität, Selektivität und Beständigkeit zu entwickeln. Dies ist eine schwierige Aufgabe, die fächerübergreifende Studien erfordert. Dafür ist es umso befriedigender, wenn man eine Lösung findet, wie die Aufklärung aller Reaktionsschritte der Ammoniaksynthese über Eisen-Trägerkatalysatoren belegt.^[1] Die Entwicklung geeigneter Techniken ist der Schlüssel zu anwendungsnahen Studien der Katalysatoroberfläche und des Katalyseprozesses.^[2]

Im Fall von Zeolith-Festbettkatalysatoren liegen die aktiven Zentren in Poren und Kanälen unterschiedlicher Größe sowie auf der äußeren Oberfläche der Mikrokristalle. Diese aktiven Zentren können für die Reaktanten unzugänglich sein. Bei Messungen, die über Raum und Zeit mitteln, werden viele Details der Sorptions-, Diffusions- und Katalyseprozesse nicht wahrgenommen. In welchen Kanälen und Hohlräumen finden beispielsweise die Prozesse statt, wenn man die Katalyse an der äußeren Oberfläche von Mikrokristallen und in Mikroporen oder die Katalyse an unterschiedlichen Kristallflächen betrachtet? Wie steht es um die Formselektivität bei einzelnen Einkristallen und im Mittel über viele zufällig ausgerichtete Kristalle in einem Festbettkatalysator, wenn Defekte und Verunreinigungen als aktive Zentren wirken?

Eine Kombination spektroskopischer und mikroskopischer Techniken kann nun helfen, diese Fragen zu beantworten. Die spektroskopischen Untersuchungen werden gewöhnlich an Einkristallen unter einem Mikroskop ausgeführt. Dabei kommen Interferenzmikroskopie (IM), optische Mikroskopie (OM), Fluoreszenzmikroskopie (FM), Einzelmolekülfluoreszenzmikroskopie (SMFM) oder Infrarotmikroskopie (IRM) zur Anwendung. Abbildung 1 zeigt die Anordnungen für ein invertiertes konfokales Mikroskop und ein Weitfeld-FM sowie eine Messzelle für In-situ-Analysen.^[3] In Abbildung 2 sind FM- und OM-Verfahren für In-situ-Messungen an Einkristallen zu sehen.^[4] Mithilfe der skizzierten Messzelle lassen sich Gas- und Flüssigphasenprozesse an

Einkristallen zwischen 298 und 1273 K verfolgen; die Zelle ist auch für IRM-Untersuchungen geeignet.

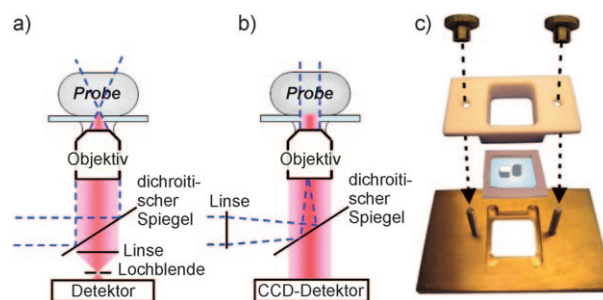


Abbildung 1. a) Ein invertiertes konfokales Mikroskop und b) ein Weitfeldfluoreszenzmikroskop. c) Die Reaktionszelle. CCD steht für ladungsgekoppelte Funktionseinheit (charge-coupled device).

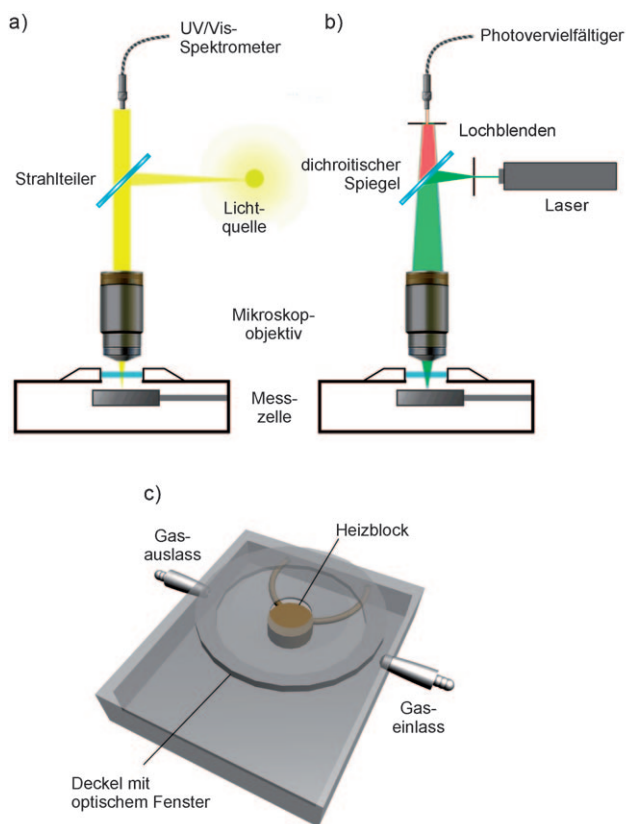


Abbildung 2. a) Ein optisches Mikroskop und b) ein Fluoreszenzmikroskop. c) Die Reaktionszelle.

[*] Prof. R. A. Schoonheydt
Center for Surface Chemistry and Catalysis, K.U.Leuven, Kasteelpark Arenberg 23, 3001 Leuven (Belgien)
E-Mail: robert.schoonheydt@biw.kuleuven.be

Die räumliche Auflösung ist theoretisch durch das Bragg'sche Beugungsgesetz begrenzt, in der Praxis spielen aber auch die Absorptions- und Fluoreszenzintensitäten eine Rolle, denn die Signale müssen sich vom Hintergrund abheben. Somit müssen entweder stark absorbierende oder stark fluoreszierende Verbindungen gewählt werden, oder ein ausreichend intensives Signal muss durch Abrastern eines großen Bereichs gesammelt werden. Dreidimensionale Bilder mit Submikrometernaufklärung sind erhältlich, indem man die Brennebene langsam durch den Kristall bewegt.

Bislang veröffentlichte Daten geben Aufschluss über 1) die Diffusionskoeffizienten des Transports, 2) die Verwachsungsstruktur und die Zugänglichkeit von Einkristallen und 3) die Reaktionskinetik.

1. Diffusion

Bei der IM durchdringt ein Lichtstrahl einen Zeolithkristall längs einer gewählten kristallographischen Richtung, und man vergleicht den Brechungsindex bei einer bestimmten Wellenlänge mit der Konstanten für den Brechungsindex in der Gasphase. Die Diffusion des Adsorbats im Zeolithkristall wird verfolgt, indem man den Brechungsindex als Funktion der Zeit beobachtet. Messungen längs verschiedener kristallographischer Richtungen liefern Informationen über die Anisotropie der Diffusion von Gasmolekülen in Zeolithkristallen. Tabelle 1 vergleicht Werte für die Diffusionskoeffizienten von Methanol, Isobutan und 2-Methylbutan in Zeolithen.

Zeolith A besteht aus einem dreidimensionalen System großer Käfige mit Achtringöffnungen. Der Diffusionskoeffizient von Methanol hängt hier fast gar nicht von der Konzentration ab. Im Inneren von Ferrierit-Kristallen^[5,6] werden dagegen die Ringe aus zehn Sauerstoffatomen (10MR) blockiert; Methanol kann durch die Ringe aus acht Sauerstoffatomen (8MR) ins Kristallinnere und durch die 10MR und 8MR in die Dachbereiche der Kristalle vordringen. Die Diffusionskoeffizienten von Isobutan sind in Silicalit-1-Kristallen nahezu identisch, egal ob diese sorgfältig gereinigt wurden oder nicht, sodass Diffusionsbarrieren auf der äußeren Oberfläche und an der Grenze zwischen Verwachsungsstrukturen von Silicalitkristallen allenfalls sehr niedrig sind.^[7,8] 2-Methylbutan ist sperriger als Isobutan und hat daher einen geringeren Diffusionskoeffizienten (Tabelle 1).

2. Verwachsungsstrukturen

Morphologie, Defekte, Verunreinigungen und Verwachsungsstrukturen entscheiden darüber, ob die aktiven Zentren im Inneren kristalliner ZSM-5-Katalysatoren für Reagentien zugänglich sind. Die Verwachsungsstruktur erfuhr hierbei besondere Beachtung. Für sargförmige ZSM-5-Kristalle wurden zwei Modelle vorgeschlagen (Abbildung 3): Das

Tabelle 1: Diffusionskoeffizienten für den Transport in Zeolithen und mikroporösen Materialien.

Zeolith	Molekül	Diffusionskoeffizient [m ² s ⁻¹]	Porenöffnung ^[b] [nm]
NaCa-A	Methanol	(0.8–1.2) × 10 ⁻¹³	0.41
Ferrierit	Methanol	10 ⁻¹³ –10 ⁻¹¹	10MR: 0.42 × 0.54 8MR: 0.35 × 0.48
Silicalit-1	Isobutan	1 × 10 ⁻¹²	gerade: 0.53 × 0.56 zickzack: 0.51 × 0.55
Silicalit-1 ^[a]	Isobutan 2-Methylbutan	(1.05–1.7) × 10 ⁻¹² (0.9–5) × 10 ⁻¹³	gerade: 0.53 × 0.56 zickzack: 0.51 × 0.55

[a] Silicalit wurde gründlich mit NaOH gereinigt. [b] 10MR, 8MR = Ringe mit zehn- bzw. acht Sauerstoffatomen; gerade = 10MR bilden gerade Kanäle, zickzack = 10MR bilden Zickzack-Kanäle.

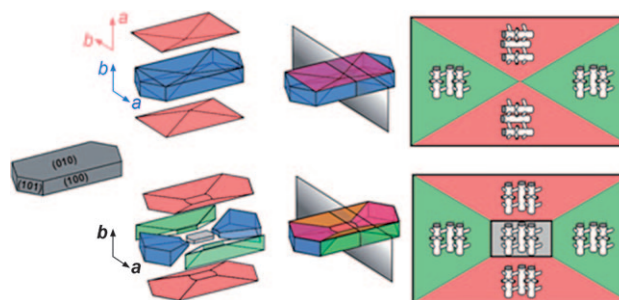


Abbildung 3. Aufbau sargförmiger ZSM-5-Kristalle nach dem Zweikomponentenmodell (oben) und dem Dreikomponentenmodell (unten).

Zweikomponentenmodell sieht vor, dass sinusoidale (Zickzack-)Kanäle an den (100)- und (010)-Flächen geöffnet sind. Die geraden Kanäle sind von den Spitzen des Kristalls aus zugänglich. Beim Dreikomponentenmodell sind die geraden Poren auch gegen die (010)-Flächen offen.

Die säurekatalysierten Oligomerisierungen von Furfurylalkohol und Styrolen dienten zur Darstellung der Verwachsungsstruktur. Beide Substrate bilden carbokationische Zwischenstufen, die im sichtbaren Bereich absorbieren und fluoreszieren. Durch Erfassen der Absorptions- oder Fluoreszenzintensität im gesamten Kristall ließ sich die Verwachsungsstruktur von ZSM-5-Kristallen ermitteln. Furfurylalkohol drang hauptsächlich über die (100)- und (010)-Flächen in einen ZSM-5-Kristall ein, viel weniger an den Spitzen des Kristalls. Dies wurde mit einer erschwerten Diffusion in die Spitzen des Kristalls erklärt, weil Grenzflächen zwischen den Komponenten der Verwachsungsstruktur niedrige Diffusionsbarrieren aufwerfen. Entsprechend sammeln sich die Oligomerisierungsprodukte nach einiger Zeit in

den Spitzen, weil ihre Diffusion aus dem Kristall heraus erschwert ist. Die Verwachsungsstruktur wird also an einer gehinderten Diffusion in bestimmten Teilen des Kristalls erkannt und nicht am bevorzugten Eindringen über eine Kristallfläche.^[9]

Die uneinheitliche Färbung des Kristalls bei der Oligomerisierung von Styrol spricht für das Zweikomponentenmodell. Styrolmoleküle dringen über die großen Flächen (Zickzack-Kanäle) und an den Spitzen (gerade Kanäle) in den Kristall ein. In den geraden Kanälen entstehen carbokationische Dimere, die die Poreneingänge blockieren, sodass keine weitere Oligomerisierung stattfinden kann. Im Kristallinneren diffundieren Styrolmoleküle entlang der sinusoidalen Kanäle in die Richtung der Dimere und reagieren mit diesen zu carbokationischen Trimeren. Diese Kationen können nicht in den sinusoidalen Kanälen entstehen, weil ihre Größe die Länge der Kanalstücke übersteigt. Folglich verläuft die Reaktion formselektiv.^[4,10,11]

Die ähnliche Verwachsungsstruktur von ZSM-5, SAPO-5, CrAPO-5 und SAPO-34 wurde auch durch FM einer Templatersetzungsreaktion bestimmt.^[12] Im Fall von ZSM-5 stützen die Daten das Zweikomponentenmodell. Einen direkten Hinweis auf das Zweikomponentenmodell lieferten nun Elektronenrückstreuungsexperimente in Kombination mit fokussierten Ionenstrahlen.^[13] Das Zweikomponentenmodell ist aber nicht ohne Weiteres auf ZSM-5-Kristalle übertragbar, die anders erhalten wurden. Roeflaers et al.^[14] gaben nach der Untersuchung sargförmiger ZSM-5-Kristalle aus verschiedenen Syntheschargen dem Dreikomponentenmodell den Vorzug. In Kristallen mit vielen Fehlstellen liegen wiederum um 90° gedrehte Bereiche vor, wie es das Zweikomponentenmodell vorsieht. Daher erscheint die Unterscheidung zwischen Zwei- und Dreikomponentenmodell als unzulässige Vereinfachung – statt dessen sollte jeder ZSM-5-Kristall für sich betrachtet werden. Die Größe, Form und Struktur von ZSM-5-Kristallen wird durch deren Zusammensetzung, das Reaktionsgemisch und die Reaktionsbedingungen, die Verteilung von Aluminium im Kristallgitter und das Auftreten von Fehlstellen bestimmt.

3. Reaktionskinetik

Um die Kinetik der Bildung von carbokationischen Dimeren in einem ZSM-5-Kristall zu ermitteln, wurde die Änderung der charakteristischen Absorption bei 585 nm mit der Zeit verfolgt.^[4] Die Bildung des kationischen Monomers wird als der geschwindigkeitsbestimmende Schritt angesehen, die Bildung des kationischen Dimers dagegen als sehr schnell und die nachfolgende Oligomerisierung als vernachlässigbar langsam. Der zeitliche Verlauf der Absorptionsintensität wurde mit einer Reaktionsgleichung zweiter Ordnung angenähert. Die so erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten geben Aufschluss über die Zugänglichkeit des Kristalls und über Substituenteneffekte. Zu sperrige Styrolerivate können nicht in den Kristall eindringen; es kommt daher praktisch zu keiner Reaktion, und die Färbung bleibt aus. Elektronenziehende Substituenten wie Fluor verlangsamen die Reaktion. Diese Resultate sind mit unseren Vorstellungen von Formselektivität und Substituenteneffekten in Einklang.

Zur Analyse der Kinetik und der Reaktionswege katalytischer Prozesse sind OM, FM und SMFM nicht uneingeschränkt geeignet, weil nur sehr wenige Ausgangsverbindungen Zwischenstufen bilden, die im sichtbaren Bereich absorbieren und/oder fluoreszieren. Wegen der mäßigen zeitlichen Auflösung der Techniken müssen die Zwischenstufen für die Detektion darüber hinaus vergleichsweise beständig sein.

Um hier Abhilfe zu schaffen, haben Stavitski et al. die Synchrotron-IR-Mikroskopie entwickelt.^[15] Bezüglich der räumlichen Auflösung ist die IR-Mikroskopie der OM wellenlängenbedingt zwar unterlegen (typischerweise $20 \times 20 \mu\text{m}^2$), doch weil Synchrotronstrahlung um 100- bis 1000-mal intensiver ist als Strahlung aus üblichen IR-Lichtquellen, wird eine räumliche Auflösung nahe der Beugungsgrenze erzielt (gewöhnlich unter $5 \times 5 \mu\text{m}^2$). Ein weiterer Vorteil besteht darin, dass grundsätzlich jede Reaktion räumlich und zeitlich nachvollzogen werden kann, solange die Reagentien, Zwischenstufen und/oder Produkte eine charakteristische IR-Absorptionsbande aufweisen. Solche IR-Banden gehen auf Schwingungen von Molekülen im Grundzustand zurück und können zu Vergleichszwecken berechnet werden. Schließlich ist die Synchrotronstrahlung polarisiert, und die Zelle, die Weckhuysens Gruppe für OM- und FM-Analysen entwickelt hat (siehe Abbildung 2), kann auch in der IRM eingesetzt werden.

Bei der Adsorption von 4-Fluorstyrol in einem ZSM-5-Kristall werden charakteristische Absorptionen bei 1510 cm^{-1} (für 4-Fluorstyrol) und 1534 cm^{-1} (für dessen carbokationisches Dimer) beobachtet (Abbildung 4). Dichtefunktional-

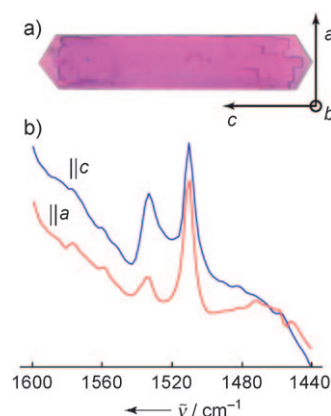


Abbildung 4. In-situ-Synchrotron-IR-mikroskopische Untersuchung der Dimerisierung von 4-Fluorstyrol in einem ZSM-5-Kristall. Die Bande bei 1510 cm^{-1} stammt von 4-Fluorstyrol, diejenige bei 1534 cm^{-1} von dessen carbokationischem Dimer.

rechnungen stützen diese Interpretation. Polarisiertes Synchrotronlicht kann sogar Auskunft über die Ausrichtung der kationischen Dimere in den geraden Kanälen geben, und die Verteilung im Kristall lässt sich zu jedem Zeitpunkt ermitteln. Die IRM ebnet daher den Weg für grundlegende Studien an zahlreichen katalytischen Reaktionen in Zeolithkristallen.

Leistungsfähige Mikroskopietechniken ermöglichen nun die Untersuchung der Diffusion und katalytischer Prozesse in

vergleichsweise großen Zeolithkristallen. Wichtige Informationen über die Diffusion von Molekülen, die Verwachungsstruktur von ZSM-5 und die Zugänglichkeit solcher und ähnlicher Kristalle, z. B. Mordenit, wurden erhalten.^[3,16] Die räumliche Auflösung ist noch auf 500 nm bis 5 µm begrenzt, doch diese Einschränkung kann möglicherweise bald überwunden werden.^[17] Bislang wurden ausschließlich säurekatalysierte Reaktionen untersucht, die stabile carbokationische Zwischenstufen durchlaufen, mit der Hilfe von Synchrotron-IR-Mikroskopie wird sich die Palette an Reaktionen aber in Zukunft erweitern lassen.

Die bereits erhaltenen Ergebnisse ermutigen zu weiteren Untersuchungen. Drei der wichtigsten Gebiete der Zeolithforschung sind:

- 1) Zeolithsynthese: Es scheint gesichert, dass ZSM-5-Kristalle mit verschiedenen Verwachungsstrukturen erhältlich sind. Bessere Syntheseverfahren könnten selektiv zu bestimmten Verwachungsstrukturen führen. Die quantitative Umwandlung der Reaktanten in Zeolithkristalle ohne Bildung sonstigen oxidischen Materials, das die Kristalloberflächen verunreinigt und die Zugänglichkeit der Kristalle verringert, wäre ein weiteres Ziel für systematische Untersuchungen.
- 2) Theoretische Studien werden erstens benötigt, um die Interpretation spektroskopischer Daten zu stützen, wie bei der IRM-Untersuchung der Styrololigomerisierung gezeigt wurde.^[15] Zweitens können Adsorptionskomplexe, Übergangszustände und Produktkomplexe mithilfe von periodischen Rechnungen untersucht werden. Ein direkter Abgleich von theoretischen und experimentellen Ergebnissen könnte dann neue Einblicke in die Formselektivität geben und die Formulierung von Struktur-Aktivitäts-Beziehungen erleichtern wird.
- 3) Technische Aspekte: Zwischen Einkristallen als Versuchsobjekten und einem typischen Zeolithkatalysator in der Praxis klafft eine Lücke, die durch Studien an weniger als 10 µm großen Kristallen geschlossen werden könnte. Das Verhalten eines Festbettkatalysators, der aus solchen submikrometergroßen Kristallen besteht, auf der Grundlage von Daten aus Einkristallstudien vorherzusagen, ist eine Herausforderung für die technische Chemie.

Mikrospektroskopische Techniken ergänzen das Repertoire der Zeolithforschung. Sie können einzigartige Einblicke in Diffusionsphänomene, Verwachungsstrukturen und katalytische Prozesse liefern. Die gesammelten Daten geben Aufschluss über die grundlegenden Eigenschaften von Zeolithkristallen und sind somit unentbehrlich für Fortschritte

der heterogenen Katalyse in diesen Feststoffen. Zeolith-L-Kristalle mit ausgerichteten Farbstoffmolekülen in ihren Kanälen könnten als Bausteine für optische und elektrooptische Funktionseinheiten oder Sensoren dienen.^[17–19] Alles in allem sieht die Zeolithforschung einer prächtigen Zukunft entgegen.

- [1] G. Ertl, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3578; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3524.
- [2] G. Somorjai, *Chem. Eng. News* **2008**, *86*, 15.
- [3] M. B. J. Roeffaers, J. Hofkens, G. De Cremer, F. C. De Schryver, P. A. Jacobs, D. E. De Vos, B. F. Sels, *Catal. Today* **2007**, *126*, 44.
- [4] E. Stavitski, M. H. F. Kox, B. M. Weckhuysen, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 7057.
- [5] U. Schemmert, J. Karger, J. Weitkamp, *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, *32*, 101.
- [6] P. Kortunov, L. Heinke, S. Vasenkov, C. Chmelik, D. B. Shah, J. Karger, R. A. Rackozy, Y. Traa, J. Weitkamp, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 23821.
- [7] O. Geiner, S. Vasenkov, E. Lehmann, J. Karger, U. Schemmert, R. A. Rackozy, J. Weitkamp, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 10217.
- [8] D. Tzoulaki, L. Heinke, J. Karger, W. Schmidt, U. Wilczok, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 4018; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3954.
- [9] M. B. J. Roeffaers, B. F. Sels, H. Uji-i, B. Blanpain, P. L'Hoest, P. A. Jacobs, F. C. De Schryver, J. Hofkens, D. E. De Vos, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1736; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1706.
- [10] M. H. F. Kox, E. Stavitski, B. M. Weckhuysen, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3726; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3652.
- [11] M. H. F. Kox, E. Stavitski, J. C. Groen, J. Pérez-Ramírez, F. Kapteyn, B. M. Weckhuysen, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 1718.
- [12] L. Karwacki, E. Stavitski, M. H. F. Kox, J. Kornatowski, B. M. Weckhuysen, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7366; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7228.
- [13] E. Stavitski, M. R. Drury, D. A. Matthijs de Winter, M. H. F. Kox, B. M. Weckhuysen, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5719; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5637.
- [14] M. B. J. Roeffaers, R. Ameloot, M. Baruah, H. Uji-i, M. Bulut, G. De Cremer, U. Muller, P. A. Jacobs, J. Hofkens, B. F. Sels, D. De Vos, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5763.
- [15] E. Stavitski, M. H. F. Kox, I. Swart, F. M. F. de Groot, B. M. Weckhuysen, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3599; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3543.
- [16] M. B. J. Roeffaers, G. De Cremer, H. Uji-i, B. Muls, B. F. Sels, P. A. Jacobs, F. C. De Schryver, D. E. de Vos, J. Hofkens, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2007**, *104*, 12603.
- [17] C. Minkowski, G. Calzaferri, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5595; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5325.
- [18] A. Zabala Ruiz, H. Li, G. Calzaferri, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5408; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5282.
- [19] M. Busby, H. Kerschbaumer, G. Calzaferri, L. de Cola, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 1614.