

Lösungsmittelfreie Synthese von Zeolithen**

Russell E. Morris* und Stuart L. James*

Stichwörter:

Lösungsmittelfreie Synthese ·

Mechanochemische Synthese · Zeolithe

In der Chemie wird die uralte Frage „Welches Lösungsmittel sollte verwendet werden?“ allmählich durch „Braucht man überhaupt ein Lösungsmittel?“ ersetzt. Lösungsmittelfreie Synthesemethoden haben ein großes Potential zur Verbesserung der Umweltauswirkungen, der Sicherheit, des Energieverbrauchs und der Kosten, die mit den klassischen lösungsmittelintensiven chemischen Verfahren verbunden sind. Insbesondere eine Reduktion der Wiederaufbereitungskosten von Lösungsmittelabfällen bietet einen starken Antrieb, das Verhältnis Produkt/Lösungsmittel zu verbessern. Das ultimative Ziel ist der vollständige Verzicht auf Lösungsmittel, vor allem wenn es teuer oder giftig ist (wie bei den meisten organischen Lösungsmitteln der Fall). Aber auch beim Lösungsmittel Wasser können die Nachbehandlungs- und Wiederaufbereitungskosten erheblich werden. Aus diesen Gründen werden lösungsmittelfreie Synthesen zunehmend erforscht.

Das Konzept lösungsmittelfreier Synthesen ist natürlich nicht neu. Lösungsmittelfreie Synthesen wurden zur Herstellung unlöslicher anorganischer Materialien verwendet, und viele keramische Oxide, Hydride und Nitride werden in Festkörperreaktionen synthetisiert. Allerdings benötigen diese Verfahren oft sehr hohe Temperaturen, um sicherzustellen, dass Bindungsbildung/-spaltung und Organisationsvorgänge ausreichend Energie zur Bildung der kristallinen Phasen haben.

Eine andere Methode, um dem System Energie zuzuführen, ist das Vermahlen der Ausgangsverbindungen, bekannt als mechanochemische Synthese.^[1] Das Vermahlen geschieht entweder manuell mit einem Mörder oder mit einer Kugelmühle oder ähnlichen Apparaturen. Obwohl für viele Chemiker noch immer kontraintuitiv, kann diese einfache Methode quantitative Umsätze innerhalb von Minuten liefern. Leider jedoch erfahren wir im Studium (noch) nichts dar-

über! Neben der Reduktion der Abfallmengen im Vergleich zu klassischen lösungsmittelbasierten Methoden gibt es eine Reihe praktischer Vorteile, z. B. Einfachheit und Schnelligkeit in der Durchführung. Bisher wurde die Methode in erster Linie zur Synthese unlöslicher anorganischer Materialien wie Legierungen, Oxide, Nitride und Hydride verwendet, breitet sich nun aber auch auf die molekulare Ebene aus. Lösungsmittelfreie Verfahren wurden auf effiziente Weise für organische C-C- und C-X-Kupplungen sowie zur Herstellung von pharmazeutischen Cokristallen und Metallkomplexen, einschließlich poröser Metall-organischer Gerüstverbindungen (MOFs), eingesetzt. Zudem ist eine zunehmende Zahl von Patenten und industriellen Anwendungen der „molekularen Mechanochemie“ festzustellen. Selbst Verfahren im Kilogrammbereich, wie bei der Synthese bestimmter Wirkstoffträger-Komposite, werden durchgeführt.^[2] Weitere unkonventionelle, aber wirksame Vorgehensweisen zur lösungsmittelfreien molekularen Synthese schließen Schmelzphasensynthesen^[3] und Gas-Feststoff-Reaktionen ein.^[4,5] Die

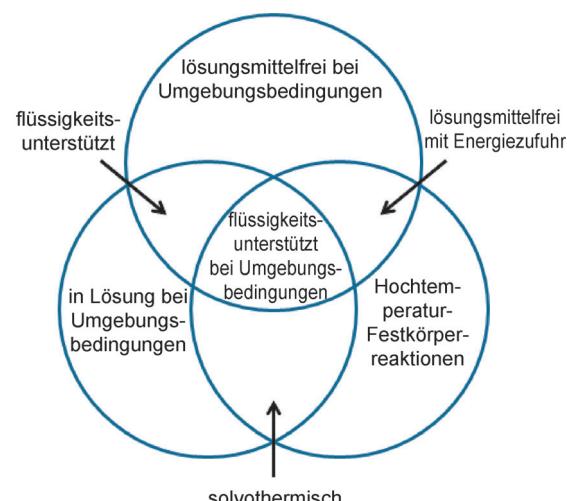


Abbildung 1. Die Beziehung zwischen verbreiteten Arten von Reaktionsbedingungen. Aus Lit. [12].

Zusammenhänge zwischen den verschiedenen Synthesetechniken sind in Abbildung 1 dargestellt.

In einer neuen Veröffentlichung berichteten nun Ren und Mitarbeiter^[6] über die lösungsmittelfreie Synthese verschiedener Zeolithe (Abbildung 2). Die Methode basierte auf dem

[*] Prof. R. E. Morris

EaStCHEM School of Chemistry, University of St Andrews
St Andrews KY16 9ST (Großbritannien)
E-Mail: rem1@st-andrews.ac.uk
Homepage: <http://www.st-andrews.ac.uk/chemistry/>

Prof. S. L. James

School of Chemistry & Chemical Engineering
Queen's University Belfast
Belfast BT9 5AG, Antrim (Nordirland)
E-Mail: s.james@qub.ac.uk
Homepage: <http://www.ch.qub.ac.uk/staff/james/index.html>

[**] R.E.M ist ein Royal Society Industry Fellow.

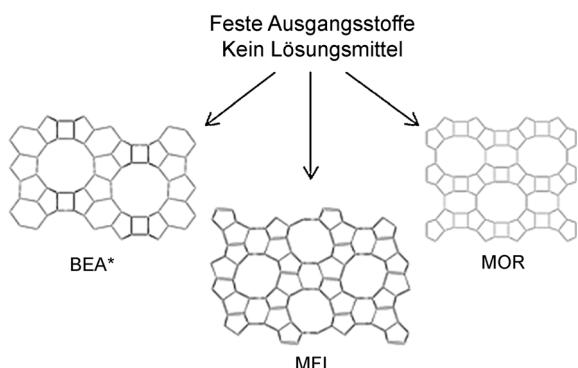


Abbildung 2. Die lösungsmittelfreie Synthese bietet Zugang zu einigen der wichtigsten industriellen Zeolithe, darunter Zeolith-beta (BEA*), ZSM-5 (MFI) und Mordenit (MOR).

Vermahlen trockener Ausgangsverbindungen und dem anschließenden Erhitzen auf 180°C.

Zeolithe gehören zu den wichtigsten industriellen anorganischen Feststoffen mit verschiedenartigsten Einsatzfeldern, z. B. als Wasserenthärter in Reinigungsmitteln, als Katalysatoren in der Öl- und Feinchemikalienindustrie und als Adsorptionsmittel und Wirkstofftransportsysteme in der Medizin/Gesundheitspflege. Zeolithe werden üblicherweise durch Solvothermalmethoden hergestellt,^[7] üblicherweise in Wasser als Lösungsmittel, manchmal aber auch in organischen Lösungsmitteln und ionischen Flüssigkeiten.^[8] Die Synthesetemperatur liegt normalerweise unter 200°C. Die Synthesemischung kann ein organisches strukturdirezierendes Reagens (SDA) enthalten, an dem sich die anorganische Struktur bildet. Industrielle Verfahren verwenden ausnahmslos Wasser als Lösungsmittel und verzichten aus Kostengründen meist auf den Einsatz organischer SDAs.

Bemerkenswert an dem Beitrag von Ren und Mitarbeitern ist, dass in der Vergangenheit bereits etliche Versuche unternommen wurden, um Zeolithe mit lösungsmittelfreien Verfahren zugänglich zu machen. Viele dieser Ansätze wählten eine mechanochemische Vorgehensweise mittels Vermahlen der Ausgangsverbindungen, an die sich in den meisten Fällen irgendeine Art von hydrothermischem Prozess anschloss, um einen hohen Kristallinitätsgrad der Produkte zu gewährleisten. Es gibt viele Berichte über die Anwendung eines als Trockengelumsetzung (DGC; dry gel conversion) bezeichneten Prozesses, bei dem die Ausgangsstoffe durch ein Lösungsverfahren in ein Gel umgesetzt werden. Das Gel wird anschließend durch Verdampfen des Lösungsmittels getrocknet, bevor durch Erhitzen das kristalline Endprodukt hergestellt wird. Das Verfahren kann jedoch nicht als echte lösungsmittelfreie Synthesemethode gelten.^[9] Das DGC-Verfahren wurde vielfach zur Herstellung präzise geformter Partikel verwendet, durch Extrusion oder Bildung spezifisch geformter Gele vor der Kristallisationsstufe.

Ren und Mitarbeiter verwendeten eine Mischform dieser zwei Vorgehensweisen. Die Ausgangsverbindungen (hydratisiertes Natriumsilicat und pyrogene Kieselsäure sowie organische SDAs und Quellen für Heteroatome wie Al und Fe) wurden zuerst manuell 10–20 min vermahlen und anschlie-

ßend bei 180°C 24–48 h lang erhitzt. In keinem Syntheseschritt wurde Lösungsmittel der Mischung zugegeben. Es gelang den Autoren, einige der wichtigsten industriellen Zeolithe vom MFI-, SOD-, MOR-, BEA*- und FAU-Strukturtyp herzustellen. Darüber hinaus konnten verschiedene Heteroatome (Al, Fe, B, Ga) in die Strukturen eingebaut werden. Dies eröffnet potentielle Anwendungen der Zeolithe in der Katalyse.

Dies sind überraschende Ergebnisse in Anbetracht der Vielzahl an früheren Versuchen zur Herstellung von Zeolithen durch lösungsmittelfreie Methoden. Die Studie wirft eine Reihe von Fragen zum Mechanismus auf. Als erstes: Gibt es überhaupt eine mechanochemische Reaktion, d.h., induziert das anfängliche Vermahlen eine Reaktion? Röntgenpulverdiffraktogramme der vermahlenen Ausgangsverbindungen zeigen keine Veränderungen der Phasen, sodass es unwahrscheinlich scheint, dass das Vermahlen nennenswert zur Reaktion beiträgt (gewisse Reaktionen könnten allerdings auf der Oberfläche der Partikel stattgefunden haben und in den Diffraktogrammen undetektiert geblieben sein). Der Hauptteil der Energie für die notwendige Kristallisation scheint daher vom Heizschritt zu kommen, und der Effekt des Vermahlens könnte lediglich darin bestehen, die Reaktionspartner in engen Kontakt zu bringen.

Ein möglicher Hinweis auf den Mechanismus der Synthese findet sich in der Tatsache, dass die Ausgangsstoffe hydratisiert werden müssen. Dies ist nicht ungewöhnlich, da auch andere „nicht-wässrige“ Lösungsmittelsysteme, z.B. für Ionothermalsynthesen, oft eine kleine Menge Wasser benötigen.^[10] Es ist auch bekannt, dass lösungsmittelfreie mechanochemische Synthesen manchmal durch den Zusatz kleiner Mengen eines Lösungsmittels verbessert werden.^[11,12] Ein solches Verfahren wird oft als flüssigkeitsunterstütztes Vermahlen (LAG; liquid-assisted grinding) bezeichnet und kann Reaktionen erheblich beschleunigen. Andere nominelle Trockensynthesen werden auch durch Einwirkung von Dampf/feuchter Luft beschleunigt. Es scheint daher, dass eine gewisse Hydratation während der Kristallisationsphase notwendig ist, um einen zumindest kinetisch zugänglichen Syntheseweg bereitzustellen. Da die Hauptreaktion bei der Zeolithsynthese die Kondensation der Silicateinheiten ist, ist es nicht überraschend, dass die Anwesenheit geringer Mengen Wassers einen alternativen energetischen Pfad für die Reaktion eröffnen könnte. Vielleicht ist die Synthese daher mechanistisch nicht völlig lösungsmittelfrei, auch wenn kein Lösungsmittel absichtlich zugegeben wird.

Eine weitere wichtige Frage bei allen Zeolithsynthesen ist, wie das organische SDA mit dem Silicat wechselwirkt, um die Synthese zu einem bestimmten Produkt zu lenken. In der Studie von Ren und Mitarbeitern führen unterschiedliche SDAs zu unterschiedlichen Strukturen, die in gutem Einklang mit den Ergebnissen klassischer Hydrothermalsynthesen sind. Allerdings weisen nähere Untersuchungen der amorphen Zwischenprodukte, die in der Synthese auftreten, darauf hin, dass bereits vor der Kristallisation eine gut entwickelte Mikroporosität vorhanden ist. Die Autoren führen an, dass dies völlig unterschiedlich zur Hydrothermalsynthese ist, wo auf einer vergleichbaren Stufe des Prozesses keine Porosität in den Zwischenprodukten zu finden ist. Dies ist ein faszinie-

render Unterschied, der die Frage aufwirft, ob es hinsichtlich der Wechselwirkung zwischen SDA und Gerüststruktur fundamentale Unterschiede gibt. Zurzeit haben wir nicht genug mechanistische Information, um die Ereignisse vollständig zu verstehen.

Aus der jüngsten Literatur, einschließlich der Arbeit von Ren et al. zeichnet sich klar ab, dass es einen deutlichen Trend zur Verringerung/Entfernung von Lösungsmitteln in Syntheseverfahren gibt. Aber können solche auch Verfahren in den großtechnischen Maßstab überführt werden? Jedes neue Verfahren hat Herausforderungen im Zusammenhang mit der Maßstabsvergrößerung – die lösungsmittelfreie Synthese von Zeolithen bietet aber so viele Vorteile, das sich eine Nutzbarmachung sicher lohnen würde. Neben der offensichtlichen Reduktion der Rohstoff- und Wiederaufbereitungs-/Abfallentsorgungskosten gibt es den Vorteil, dass keine Produktabtrennung vom Lösungsmittel nötig ist. Darüber hinaus gibt es Volumenersparnisse (die Synthese nimmt erheblich weniger Volumen in Anspruch) sowie potentielle Kosteneinsparungen durch das Wegfallen des Bedarfs an Autoklaven für Hochtemperaturreaktionen mit volatilen Materialien. In Anbetracht dessen, dass die Verfahrensausbeuten offenbar gut mit den Ausbeuten der Hydrothermalsynthese konkurrieren können, gibt es ein deutliches Potential für die Maßstabsvergrößerung.

Was noch aussteht, ist der Nachweis, dass die Eigenschaften dieser Materialien mindestens so gut sind wie die von Zeolithen aus Hydrothermalsynthesen. Sollte dies der Fall sein – und das erwarten wir –, gibt es eine hohe Wahrscheinlichkeit, dass die lösungsmittelfreie Synthese von großem industriellem Interesse sein wird. Ein besonders gutes

Ziel könnte die BEA*-Struktur sein, da diese ohne den Einsatz organischer SDAs hergestellt werden kann und ein hervorragender Katalysator für viele Prozesse ist.

Die Tatsache, dass solche Beispiele effizienter lösungsmittelfreier Synthese so viele Fragen aufwerfen, unterstreicht außerdem, dass die Synthesechemie unter lösungsmittelfreien Bedingungen (oder Bedingungen geringster Lösungsmittelmengen) ein spannendes Gebiet für fundamentale Reaktivitätsstudien ist.

Eingegangen am 10. November 2012
Online veröffentlicht am 16. Januar 2013

-
- [1] S. L. James, C. J. Adams, C. Bolm, D. Braga, P. Collier, T. Friščić, F. Grepioni, K. D. M. Harris, G. Hyett, W. Jones, A. Krebs, J. Mack, L. Maini, A. G. Orpen, I. P. Parkin, W. C. Shearouse, J. W. Steed, D. C. Waddell, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 413.
 - [2] F. Carli, *Proc. Int. Symp. Controlled Release Bioact. Mater.* **1999**, *26*, 873.
 - [3] M. D. Bala, N. J. Coville, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 709.
 - [4] M. A. Petrukhina, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 1690.
 - [5] G. Kaupp, *CrystEngComm* **2006**, *8*, 794.
 - [6] L. Ren, Q. Wu, C. Yang, L. Zhu, C. Li, P. Zhang, H. Zhang, X. Meng, F.-S. Xiao, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15173.
 - [7] C. S. Cundy, P. A. Cox, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 663.
 - [8] E. R. Cooper, C. D. Andrews, P. S. Wheatley, P. B. Webb, P. Wormald, R. E. Morris, *Nature* **2004**, *430*, 1012.
 - [9] N. Yang, M. Yue, Y. Wang, *Prog. Chem.* **2012**, *24*, 253.
 - [10] R. E. Morris, *Chem. Commun.* **2009**, 2990.
 - [11] N. Shan, F. Toda, W. Jones, *Chem. Commun.* **2002**, 2372.
 - [12] G. A. Bowmaker, *Chem. Commun.* **2013**, 334–348.