

# Multiporige Zeolithe: Synthese und Anwendungen bei der Katalyse

Manuel Moliner, Cristina Martínez und Avelino Corma\*

Stichwörter:

Heterogene Katalyse ·  
Hydrothermalsynthesen ·  
Molekulare Verkehrsregelung ·  
Molekularsiebe ·  
Multiporige Zeolithe



In den letzten Jahren wurde intensiv an der Synthese multiporiger Zeolithe gearbeitet, die Kanäle verschiedener Größen in ihrer Kristallstruktur enthalten. Dieses Thema ist so faszinierend, weil Poren mit verschiedenen Größen die bevorzugte Diffusion von Reaktanten und Produkten durch verschiedene Kanalsysteme begünstigen und damit besondere katalytische Aktivitäten für spezifische chemische Vorgänge ermöglichen können. Hier beschreiben wir die interessantesten Entwicklungen zur rationalen Synthese multiporiger Zeolithe mit kleinen bis extragroßen Poren sowie Verbesserungen, die für relevante chemische Verfahren mit diesen multiporigen Zeolithen als Katalysatoren erhalten werden können.

## 1. Einleitung

Zeolithe und verwandte Materialien sind kristalline mikroporöse Oxidmaterialien mit gut definierten Poren und Hohlräumen mit Abmessungen von molekularer Größenordnung (ca. 3–12 Å) in ihrer Struktur.<sup>[1]</sup> Die Manipulation ihrer chemischen Zusammensetzung und Poren topologie ermöglicht zahlreiche industrielle Anwendungen, insbesondere als Katalysatoren bei der Ölraffination und für Petro- und andere Chemikalien.<sup>[2]</sup>

Die allgemeinste Bezeichnung der chemischen Zusammensetzung von Zeolithen ist die als Silicoaluminate.<sup>[3]</sup> Zeolithische Silicoaluminate zeigen gewöhnlich eine hohe Brønsted-Azidität, da Protonen vorhanden sind, um die negative Ladung auszugleichen, die durch den Einbau tetraedrisch koordinierter dreiwertiger Al-Atome in das Zeolithgerüst entsteht.<sup>[4]</sup> Diese sauren Materialien sind leistungsstarke Katalysatoren für industrielle Verfahren, bei denen Brønsted-Azidität benötigt wird, insbesondere bei der Ölraffination und in der Petrochemie, beispielsweise bei der Isomerisierung, Alkylierung oder dem Cracking oder Hydrocracking von Kohlenwasserstoffen.<sup>[2a,c,d,5]</sup> Andererseits führt die isomorphe Substitution mehrerer isolierter Metallzentren, z. B. Titan, Zinn oder Zirconium, in siliciumreichen Zeolithmaterialien die Herstellung von Zeolithen, die Lewis-Säuren enthalten.<sup>[6]</sup> Diese Materialien werden als selektive Katalysatoren für relevante Oxidationsreaktionen angewendet, insbesondere auf dem Gebiet der Feinchemikalien.<sup>[6a,7]</sup> Seit kurzem wird auch ihre mögliche Anwendung zur Transformation von Biomasse eingehend untersucht.<sup>[8]</sup> Schließlich ermöglichte die Herstellung von Zeolithen in der Form von Silicoaluminophosphaten (SAPO) oder Metalloaluminophosphaten (MAIPO; M = Co, V, Ti usw.) die Anwendung neuer selektiver Katalysatoren bei chemischen Verfahren, die Brønsted-Säure- oder Redoxzentren benötigen.<sup>[9]</sup>

Neben der chemischen Zusammensetzung sind auch die Dimensionalität und Topologie der Poren, die die Kristallstruktur definieren, wichtige Merkmale von Zeolithen. Diese Merkmale sind so wichtig, weil die meisten der katalysierten chemischen Reaktionen an aktiven Zentren ablaufen, die an Poren und Hohlräumen im Inneren des Zeoliths angeordnet sind. Somit werden Größe, Form und Dimensionalität der Poren/Hohlräume in der Zeolithstruktur für die Anwendun-

## Aus dem Inhalt

1. Einleitung	3631
2. Zeolithe mit kleinen und mittelgroßen Poren	3633
3. Zeolithe mit kleinen und großen Poren	3635
4. Zeolithe mit mittelgroßen und großen Poren	3638
5. Zeolithe mit extragroßen Poren, die mit kleineren Poren verbunden sind	3643
6. Folgerungen und Ausblick	3646

gen als Katalysatoren bei chemischen Verfahren bestimmt sein.<sup>[4,10]</sup> Tatsächlich kann der Zugang von Reaktanten zu den aktiven Zentren in Zeolithen mit gut definierten und regelmäßigen Poren geregelt werden, und die Reaktivität lässt sich durch Formselektivität bezüglich der Reaktanten, Übergangszustände oder Produkte steuern.<sup>[11]</sup>

Die International Zeolite Association (IZA) erkennt 213 verschiedene Zeolithstrukturen an, die abhängig von der Größe der Öffnungen, die die Poren definieren (bestimmt durch die Zahl von Heteroatomen, die die Poren definieren), und der Zahl von Raumdimensionen, durch die ein Molekül innerhalb der Kristalle diffundieren kann, klassifiziert werden können (Abbildung 1). Allgemein ermöglichen zweidimensionale und dreidimensionale Zeolithe mit großen oder extragroßen Poren (> 7 Å) Umsetzungen mit sperrigen Reaktanten und Produkten, während eine Verringerung der Dimensionalität und/oder der Porengröße der Zeolithe zu behinderten Diffusionswegen oder starken sterischen Ein-

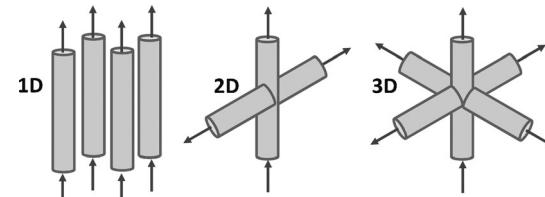


Abbildung 1. Raumdimensionen, in denen ein Moleköl in Zeolithkristallen diffundieren kann.

[\*] Dr. M. Moliner, Dr. C. Martínez, Prof. A. Corma  
Instituto de Tecnología Química  
Universidad Politécnica de Valencia  
Consejo Superior de Investigaciones Científicas (UPV-CSIC)  
Valencia, 46022 (Spanien)  
E-Mail: acorma@itq.upv.es  
Prof. A. Corma  
King Fahd University of Petroleum and Minerals  
P.O. Box 989, Dhahran 31261 (Saudi-Arabien)

schrankungen für die an dem katalytischen Vorgang beteiligten organischen Moleküle führt.<sup>[10a,12]</sup> Diese Einschränkungen können aber auch zu einem Vorteil werden, wenn kleine Moleküle verarbeitet werden sollen. So haben im letzten Jahrzehnt industrielle Anwendungen mit kleinporigen Zeolithen (< 4 Å) Bedeutung gewonnen, beispielsweise die Umwandlung von Methanol in Olefine oder die selektive katalytische Reduktion von Stickoxiden.<sup>[5]</sup>

Mehrere der von der IZA anerkannten Zeolithe haben Strukturen, die miteinander verbundene Poren unterschiedlicher Größen enthalten (Tabelle 1). Die Poren topologien dieser „multiporigen Zeolithe“ umfasst die Kombination von kleinen und mittelgroßen, kleinen und großen, mittelgroßen und großen, extragroßen und mittelgroßen und von extra-großen und großen Poren (Tabelle 1). Die Poren unterschiedlicher Größe könnten die bevorzugte Diffusion von Reaktanten und Produkten durch verschiedene Kanalsysteme begünstigen und so durch „molekulare Verkehrsregelung“ („molecular traffic control“), wie sie von 1980 von Derouane et al. genannt wurde,<sup>[13]</sup> verbesserte Aktivitäten und Selektivitäten für spezifische katalytische Verfahren ermöglichen. Diese Autoren beschreiben eine Formselektivitätswirkung im Inneren multiporiger Zeolithe, in dem Reaktantenmoleküle bevorzugt durch einen gegebenen Kanal diffundieren können, während die Produkte durch ein anderes Kanalsystem diffundieren, sodass eine hinderliche Gegendiffusion vermieden wird. Die molekulare Verkehrsregelung beruhte dabei auf der selektiven Adsorption verschiedener Kohlenhydrate auf MFI-Zeolithen.<sup>[13]</sup> Das Konzept löste in den ersten Jahren Kontroversen aus,<sup>[14]</sup> doch mehrere theoretische Arbeiten haben ergeben, dass Reaktivitätsverstärkungen durch molekulare Verkehrsregelung auftreten können.<sup>[15]</sup>



Manuel Moliner erhielt seinen B.S. als Chemieingenieur an der Universität Valencia (2003) und promovierte an der Polytechnischen Universität Valencia (UPV) in Chemie bei Prof. Avelino Corma und Dr. María J. Diaz. Nach zwei Jahren als Postdoktorand am Caltech bei Prof. Mark Davis wechselte er als „Ramón-y-Cajal-Researcher“, an das Instituto de Tecnología Química (ITQ). Gegenwärtig ist er Forscher am Spanish National Research Council (CSIC), seine Interessen liegen auf dem Grenzgebiet von heterogener Katalyse und Materialdesign.



Cristina Martínez erhielt ihren Bachelor in Chemie 1991 an der Universität Valencia und wechselte im gleichen Jahr zu der Arbeitsgruppe von Professor Corma an das Instituto de Tecnología Química (ITQ, UPV-CSIC). Sie promovierte 1997 an der Polytechnischen Universität Valencia und ist gegenwärtig Forscherin am ITQ. Ihre wichtigsten Arbeitsthemen sind heterogene Katalyse, hauptsächlich mit Zeolithen, in der Anwendung auf Raffinerie- und petrochemische Verfahren sowie wertsteigernde Umwandlungen von Methan.

**Tabelle 1:** Zeolithe mit multiporigen Systemen.

IZA-Code	Zeolithbezeichnung	Porenarchitektur
AFR	SAPO-40 <sup>[52]</sup>	12×8
AFS	MAPSO-46 <sup>[131]</sup>	12×8
AFY	CoAlPO-5 <sup>[58]</sup>	12×8×8
BPH	UZM-4, <sup>[61]</sup> STA-5 <sup>[59]</sup>	12×8×8
BOG	ITQ-47 <sup>[95]</sup>	12×10
CGF	Co-Ga-Phosphat-5 <sup>[132]</sup>	10×8
CGS	Co-Ga-Phosphat-5, <sup>[133]</sup> TNU-1 <sup>[134]</sup>	10×8×8
CON	CIT-1, <sup>[87]</sup> SSZ-26, <sup>[85]</sup> SSZ-33 <sup>[85]</sup>	12×12×10
EON	ECR-1 <sup>[135]</sup>	12×8×8
ETR	ECR-34 <sup>[136]</sup>	18×8×8
FER	Ferrierit <sup>[137]</sup>	10×8
IRR	ITQ-44 <sup>[123c]</sup>	18×12×12
ITG	ITQ-38 <sup>[135]</sup>	12×10×10
ITH	ITQ-13 <sup>[37]</sup>	10×10×9
ITR	ITQ-34 <sup>[40]</sup>	10×10×9
ITT	ITQ-33 <sup>[123a]</sup>	18×10×10
IWR	ITQ-24 <sup>[89]</sup>	12×10×10
IWW	ITQ-22 <sup>[110]</sup>	12×10×8
MFS	ZSM-57 <sup>[138]</sup>	10×8
MOR	Mordenit <sup>[73]</sup>	12×8
MOZ	ZSM-10 <sup>[62]</sup>	12×12×8
MSE	MCM-68 <sup>[96]</sup>	12×10×10
OFF	Offretit <sup>[139]</sup>	12×8
OKO	COK-14, <sup>[118]</sup> IPC-2 <sup>[51]</sup>	12×10
PCR	IPC-4 <sup>[51]</sup>	10×8
RRO	RUB-41 <sup>[46]</sup>	10×8
SBE	UCSB-8 <sup>[60]</sup>	12×8
SBS	UCSB-6 <sup>[60]</sup>	12×12×8
SBT	UCSB-10 <sup>[60]</sup>	12×12×8
SEW	SSZ-82 <sup>[103]</sup>	12×10
SFO	SSZ-51 <sup>[56]</sup>	12×8
SFS	SSZ-56 <sup>[102]</sup>	12×10
SFV	SSZ-57 <sup>[105]</sup>	12×10×10
STI	TNU-10 <sup>[34b]</sup>	10×8
SZR	SUZ-4 <sup>[140]</sup>	10×8×8
UOS	IM-16 <sup>[141]</sup>	10×8×8
UTL	IM-12, <sup>[119b]</sup> ITQ-15 <sup>[119a]</sup>	14×12
UWY	IM-20 <sup>[142]</sup>	12×10
–	EMM-8 <sup>[57]</sup>	12×8
–	ITQ-39 <sup>[84]</sup>	12×10×10

Neben der für Molekularsiebe mit verbundenen Poren verschiedener Größe beschriebenen Wirkung über molekulare Verkehrsregelung können einige dieser Materialien eine unterschiedliche Menge an Gerüst-Aluminiumatomen und damit unterschiedliche viele aktiven Zentren in den ver-



Avelino Corma studierte Chemie an der Universidad de Valencia und promovierte 1976 an der Universidad Complutense de Madrid bei Prof. Cortés. Er war Postdoktorand am Department of Chemical Engineering der Queen's University (Kanada, 1977–79; Prof. Wojciechowski). Seit 1990 ist er Forschungsprofessor am Instituto de Tecnología Química (ITQ-CSIC) der Universidad Politécnica de Valencia. Sein aktuelles Forschungsbereich ist die Katalyse unter den Gesichtspunkten der Synthese, Charakterisierung und Reaktivität bei der Säure-Base- und der Redox-Katalyse. Er ist (Ko-)Autor von über 900 Veröffentlichungen und 100 Patenten zu diesen Themen.

schiedenen Kanälen aufweisen. Zudem können sie sehr spezifische Hohlräume oder „Taschen“ an den Kreuzungen der verschiedenen Kanäle enthalten.<sup>[16]</sup> Die Form und Gestalt dieser Hohlräume und/oder die Population der aktiven Zentren an ihren Positionen innerhalb dieser Hohlräume können bei der Unterscheidung verschiedener möglicher Übergangszustände von Reaktionen helfen, oder sie können die Aktivierungsentropie direkt beeinflussen und so den Katalysator aktiver und für eine bestimmte Reaktion spezifischer machen.<sup>[16]</sup> Kürzlich wurde ein faszinierendes Beispiel von Spezifität an den aktiven Zentren von Zeolithen für die Tieftemperatur-Carbonylierung von Dimethylether mit CO in Gegenwart multiporiger saurer Zeolithe mit besonderen Hohlräumen/Taschen beschrieben.<sup>[16c, 17]</sup>

Hier behandeln wir die interessantesten Zeolithe und verwandten Materialien mit multiporigen Strukturen, einschließlich ihrer Syntheseverfahren und Eigenschaften als Katalysatoren. Dabei legen wir Wert auf Syntheseverfahren, die durch Auswahl geeigneter Bedingungen (beispielsweise organische und/oder anorganische strukturlenkende Mittel oder Nachsynthesebehandlung) rationalisiert worden sind, um die Synthese von Zeolithen zu einem bestimmten multiporigen Gerüst oder zu einem bevorzugten Ort der aktiven Zentren innerhalb der Poren/Hohlräume zu lenken. Zudem behandeln wir katalytische Anwendungen, bei denen durch die Verwendung multiporiger Zeolithe die katalytische Aktivität und/oder Selektivität bestimmter chemischer Verfahren verbessert werden konnte. Der Aufsatz ist nach dem Typ der Poren gegliedert, die die multiporigen Zeolithe definieren und nach denen sie als Molekularsiebe mit kleineren und mittelgroßen, kleinen und großen, mittelgroßen und großen und extragroßen und kleineren Poren eingeteilt werden können.

## 2. Zeolithe mit kleinen und mittelgroßen Poren

Tabelle 1 zeigt, dass bereits mehrere Zeolithe mit sowohl mittelgroßen als auch kleinen Poren in ihrer Struktur synthetisiert wurden. Bei diesen multiporigen Zeolithen mit mittelgroßen und kleinen Öffnungen konzentrieren wir uns auf Materialien, für die es entweder rationalisierte Syntheseverfahren oder interessante katalytische Anwendungen auf der Grundlage ihrer multiporigen Strukturen gibt.

### 2.1. Ferrierit (FER)

Die Struktur von FER enthält zweidimensional miteinander verbundene gerade Poren, nämlich einen 10-Ring-Kanal mit Öffnungen von  $4.2 \times 5.4 \text{ \AA}$  entlang der [001]-Richtung und einen 8-Ring-Kanal mit Öffnungen von  $3.5 \times 4.8 \text{ \AA}$  entlang der [010]-Richtung. Dieses Material ist vermutlich der interessanteste Zeolith mit verbundenen mittelgroßen und kleinen Poren in derselben Struktur. FER kann unter verschiedenen Synthesebedingungen hergestellt werden, die von sehr hohem Siliciumanteil (oder sogar reinem Siliciumdioxid) bei Verwendung verschiedener organischer strukturlenkender Mittel („organic structure-direct-

ting agents“, OSDAs)<sup>[18]</sup> bis hin zu sehr niedrigen Si/Al-Verhältnissen bei Synthese ohne OSDAs<sup>[19]</sup> reichen. Bei der ersten Synthesbeschreibung im Jahre 1964 wurde FER von Barrer et al. „Sr-D-Zeolith“ genannt und ohne Einsatz organischer Moleküle als Strontium-enthaltendes Silicoaluminat hergestellt.<sup>[20]</sup> In den vergangenen zehn Jahren konnten mehrere Arbeitsgruppen unter Verwendung eines Keimverfahrens unter OSDA-freien Bedingungen FER mit einem Si/Al-Verhältnis von beinahe 15 synthetisieren.<sup>[21]</sup> Dies bedeutet einen wichtigen Vorteil gegenüber anderen beschriebenen OSDA-freien Zeolithen, die mit viel niedrigeren Si/Al-Verhältnissen synthetisiert worden sind.

Eines der interessantesten Merkmale von FER sind so genannte FER-„Hohlräume“ an den Kreuzungen der 10- und 8-Ring-Kanäle, die nur durch das 8-Ring-Fenster zugänglich sind (Abbildung 2 A). Daher sollte die Aluminiumverteilung

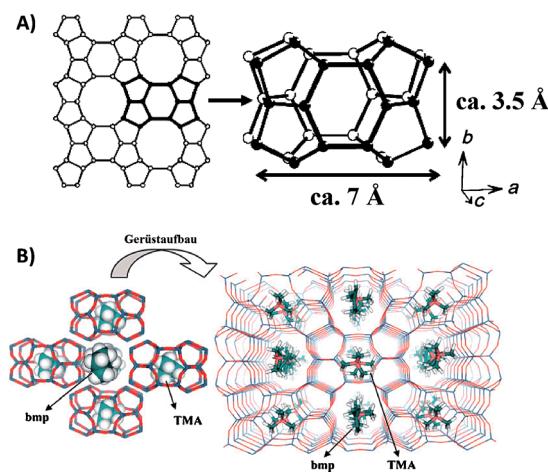


Abbildung 2. A) Schema des FER-Hohlräums und B) der FER-Aufbau unter Verwendung kooperativer OSDAs. Wiedergabe nach Lit. [18d].

innerhalb der FER-Struktur die Zugänglichkeit des sauren Zentrums und damit die katalytische Aktivität/Selektivität bestimmen.<sup>[22]</sup> Perez-Pariente et al. rationalisierten die Verwendung kooperativer strukturlenkender Mittel zum Steuern der Aluminiumverteilung innerhalb des FER-Zeoliths (Abbildung 2 B).<sup>[18d, 23]</sup> Sie synthetisierten verschiedene Ferrierit-Proben mit ähnlichen Si/Al-Verhältnissen aber unter Verwendung verschiedener Kombinationen von OSDAs, z. B. Tetramethylammonium (TMA) und Pyrrolidin (PYR), TMA und 1-Benzyl-1-methylpyrrolidinium (BMP) und schließlich nur mit PYR-Molekülen. Bei dieser Strategie wurde beobachtet, dass die Zahl der sauren Zentren in den FER-Käfigen oder in den 10-Ring-Kanälen abhängig von der Kombination der verwendeten OSDAs variiert, wobei eine Korrelation zwischen der Zugänglichkeit der sauren Zentren und der katalytischen Aktivität für die Isomerisierung von 1-Buten beobachtet wurde.<sup>[23]</sup> Ferner erhöhte die bevorzugte Population der aktiven Zentren in den 8-Ringen bei Verwendung dieser OSDA-Gemische die Aktivität von FER-Zeolithen für die spezifische Carbonylierung von Dimethylether mit Kohlenmonoxid.<sup>[24]</sup> Da die Leistungsfähigkeit von Mordenit-Zeolith (MOR,  $12 \times 8$ -Ring-Poren) für die Carbonylierung

von Dimethylether aber höher ist als jene von FER, werden die Vorteile multiporiger Zeolithe mit eingeschränkten Taschen für diese industriell relevante Reaktion in Abschnitt 3.3 über MOR ausführlicher diskutiert.

Die interessanteste Anwendung von FER-Zeolith ist die als Katalysator für die Gerüstisomerisierung von 1-Buten zu Isobuten.<sup>[25]</sup> Isobuten wird für die Herstellung von Methyl-*tert*-butylether (MTBE) verwendet, einem wichtigen Zusatzstoff zum Verbessern der Octanzahl von Benzin.<sup>[26]</sup> Der Einsatz von MTBE ist zwar in 25 Staaten der USA aufgrund von Umweltbedenken zumindest eingeschränkt,<sup>[27]</sup> es wird aber in Europa und Asien noch weithin verwendet. FER, das als industrieller Katalysator verwendet wird, ist für die Isomerisierung von 1-Buten mit Isobuten-Ausbeuten nahe dem thermodynamischen Gleichgewicht wesentlich wirkungsvoller als andere Zeolithe.<sup>[25,28]</sup> Es wurde beschrieben, dass das vernetzte Poresystem von FER sehr spezifisch für die Gerüstisomerisierung von Butenen ist und damit die höhere katalytische Aktivität bedingt.<sup>[29]</sup> Die höchsten Isobuten-Selektivitäten werden allerdings nach der Entstehung kohlenstoffreicher Abscheidungen während der ersten Reaktionsstadien beobachtet.<sup>[29]</sup>

Neben der Isomerisierung von 1-Buten betreffen andere interessante Ergebnisse mit FER-Katalysatoren die Herstellung leichter Olefine (Ethylen, Propylen und Buten) durch Cracking von Naphta oder verwandten Verbindungen.<sup>[30]</sup> FER zeigt höhere Selektivitäten für die gewünschten Olefine als andere Zeolithe (z.B. ZSM-5), allerdings wegen der eingeschränkten Diffusionswege viel geringere katalytische Aktivitäten, vermutlich aufgrund der kleinen Poren. In einer aktuellen Veröffentlichung<sup>[30f]</sup> wird aber gezeigt, dass Kombinieren von FER und ZSM-5 eine maximierte Olefin-Ausbeute ergibt, wobei FER übermäßige Wasserstoffübertragungsreaktionen verhindert und ZSM-5 die geringere Aktivität von FER ausgleicht.

## 2.2. Zeolithe mit mittelgroßen und kleinen Poren, synthetisiert unter Verwendung linearer dikationischer OSDAs

Mehrere multiporige Zeolithe mit vernetzten mittelgroßen und kleinen Poren wurden unter Verwendung linearer dikationischer OSDAs synthetisiert (Abbildung 3).

ZSM-57 (MFS-Topologie) enthält ein zweidimensionales Poresystem aus 10-Ring-Poren ( $5.1 \times 5.4 \text{ \AA}$ ) in der [100]-Richtung, die sich mit 8-Ring-Poren ( $3.3 \times 4.8 \text{ \AA}$ ) in der [010]-Richtung kreuzen.<sup>[31]</sup> Im Vergleich zu FER weist ZSM-57 ähnliche 8-Ring- aber größere 10-Ring-Poren ( $4.2 \times 5.4 \text{ \AA}$ ) auf. ZSM-57 wird unter Verwendung von *N,N,N,N',N',N'*-Hexaethylpentadiammonium als lineares dikationisches OSDA synthetisiert (Abbildung 3).<sup>[32]</sup> Molecular-Modeling-Rechnungen weisen darauf hin, dass diese OSDA-Moleküle entlang der 10-Ring-Kanäle mit ihren positiven Ladungen in den Kreuzungen/Keulen der Kanäle angeordnet sind, folglich also die Positionierung der sauren Zentren bevorzugt auf diese Kreuzungen/Keulen lenken.<sup>[33]</sup> Dies ist sehr interessant, da die besondere Keulen-Poren-Struktur von ZSM-57 und die günstige Verteilung von sauren Zentren die Aktivität und Selektivität für Alken-Oligomerisierungen durch kreuzweise

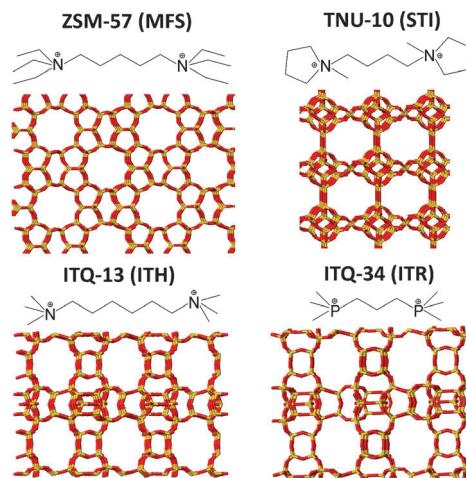


Abbildung 3. Für die Synthese verschiedener Zeolithe mit verbundenen mittelgroßen und kleinen Poren verwendete OSDAs.

Anordnung von Alkenen begünstigen.<sup>[33]</sup> ZSM-57 liefert höhere Umwandlungen für die Oligomerisierung von 1-Buten und bessere Ausbeuten der gewünschten verzweigten  $C_8$ -Produkte als andere Zeolithe.<sup>[33]</sup>

TNU-10 (STI-Topologie) enthält ebenfalls 10-Ring-Kanäle ( $4.7 \times 5.0 \text{ \AA}$ ), die durch 8-Ring-Kanäle ( $2.7 \times 5.6 \text{ \AA}$ ) miteinander verbunden sind.<sup>[34]</sup> Die ersten Synthesen dieses Materials wurden ohne OSDA durchgeführt und lieferten Zeolithe mit sehr niedrigen Si/Al-Verhältnissen (3.3–3.6).<sup>[35]</sup> Kürzlich ermöglichte die Verwendung des linearen Dikations 1,4-Bis(*N*-methylpyrrolidinium)butan als OSDA (Abbildung 3) die Synthese eines TNU-10-Materials mit einem Si/Al-Verhältnis nahe 7.<sup>[34b]</sup> Die katalytischen Eigenschaften von TNU-10 wurden aufgrund seiner strukturellen Ähnlichkeit mit FER-Zeolith, dem bevorzugten Katalysator für die Reaktion, für die Gerüstisomerisierung von 1-Buten ausgewertet. Wie in Abbildung 4 zu sehen ist, ist die Isobuten-Selektivität von TNU-10 geringer als jene von FER. Hong et al. vermuteten, der Grund für die geringere Isobuten-Selektivität könnte an der Form der 10-Ring-Poren liegen, die in FER stärker elliptisch sind ( $4.2 \text{ \AA} \times 5.4 \text{ \AA}$ ) als in TNU-10 ( $4.7 \times 5.0 \text{ \AA}$ ). Falls dies zutrifft, finden 1-Buten-Moleküle innerhalb der TNU-10-Poren einen größeren Raum vor, wodurch Ne-

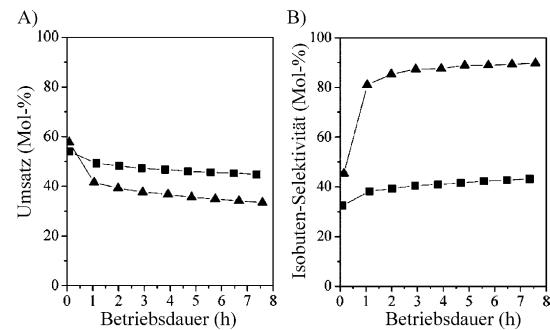


Abbildung 4. A) Umsatz von 1-Buten und B) Selektivität für Isobuten bei der Gerüstisomerisierung von 1-Buten unter Verwendung von FER (Dreiecke) und TNU-10 (Quadrat). Wiedergabe nach Lit. [34b].

benreaktionen wie Dimerisierungen zunehmen und sich die Selektivität für das gewünschte Isobuten verringert.<sup>[26b]</sup> Erst kürzlich beschrieben Zones et al. die Synthese des SSZ-75-Zeoliths, der ebenfalls das STI-Gerüst aufweist, aber unter siliciumreichen Bedingungen hergestellt wird ( $\text{Si}/\text{Al} > 25$ ).<sup>[36]</sup> Sie verwendeten ebenfalls 1,4-Bis(*N*-methylpyrrolidinium)-butan als OSDA, die Synthese wurde aber in Gegenwart von Fluoridionen durchgeführt.

ITQ-13 (ITH-Topologie) ist ein weiteres Molekularsieb mit multiporiger Struktur, die durch miteinander verbundene  $10 \times 10 \times 9$ -Ringe mit Porengrößen von  $4.8 \text{ \AA} \times 5.7 \text{ \AA}$ ,  $4.7 \text{ \AA} \times 5.1 \text{ \AA}$  bzw.  $4.0 \text{ \AA} \times 4.9 \text{ \AA}$  gebildet wird.<sup>[37]</sup> ITQ-13 wird unter Verwendung des linearen Dikations Hexan-1,6-bis(trimethylammonium) als OSDA hergestellt (Abbildung 3).<sup>[38]</sup> Dieses Materials wurde als Zusatzstoff getestet, der die Propylen-Selektivität beim Cracking eines Vakuumgasöls erhöht.<sup>[39]</sup> Im Vergleich zu dem herkömmlich verwendeten ZSM-5 verbesserten die miteinander verbundenen mittelgroßen und kleinen Kanäle mit Poren, die etwas kleiner als jene von ZSM-5 sind, die Formselektivität für das Cracking linearer Olefine im Benzinbereich, und sie erhöhten das Propylen/Propan-Verhältnis im Vergleich zu ZSM-5 bei ähnlichen Umsatzraten von 2.5 auf 4.<sup>[39]</sup>

Schließlich ermöglichten Molecular-Modeling-Rechnungen die Vorhersage der besten OSDAs für die gezielte Kristallisation des neuen multiporigen Zeoliths ITQ-34 (ITR-Topologie).<sup>[40]</sup> ITQ-34 ist ein Polymorph des Zeoliths ITQ-13 mit einer anderen Stapelung der zeolithischen Schichten, ebenfalls mit einem vernetzten Poresystem von  $10 \times 10 \times 9$ -Ringen mit Poredurchmessern von  $6.03 \text{ \AA} \times 4.87 \text{ \AA}$ ,  $5.25 \text{ \AA} \times 4.73 \text{ \AA}$  und  $4.86 \text{ \AA} \times 4.12 \text{ \AA}$ . Wie in Abbildung 3 gezeigt, ist das bevorzugte OSDA für die Synthese von ITQ-34 das Dikation Propan-1,3-bis(trimethylphosphonium). Bisher wurde keine katalytische Anwendung dieses Materials beschrieben, in Hinblick auf seine multiporige Netzwerktopologie könnte es aber ein nützlicher Zusatzstoff sein, um die Propylen-Ausbeuten des katalytischen Crackings zu verbessern.

### 2.3. Zeolithe mit mittelgroßen und kleinen Poren aus schichtartigen Vorstufen

In der Literatur werden mehrere Beispiele beschrieben, bei denen Schichtsilicate als Synthesevorstufen für kristalline zeolithische Netzwerke verwendet wurden, z. B. für MWW,<sup>[41]</sup> EU-20B,<sup>[42]</sup> CDS-1,<sup>[43]</sup> Nu-6<sup>[44]</sup> und RWR.<sup>[45]</sup>

Gies et al. beschrieben die Herstellung des multiporigen RUB-41-Zeoliths (Gerüsttyp-Code RRO) über topotaktische Umwandlung nach Kalzinieren von schichtartigem RUB-39-Silikat.<sup>[46]</sup> Zunächst wird die schichtartige Vorstufe durch Hydrothermalsynthese unter Verwendung von Dimethylidopropylammonium (DMDPA) als OSDA bei  $150^\circ\text{C}$  erhalten, anschließend wird sie durch Kalzinieren an Luft bei  $600^\circ\text{C}$  in den kristallinen Zeolith RUB-41 umgewandelt.<sup>[46]</sup> RUB-41 enthält ein zweidimensionales Kanalsystem mit vernetzten 8- und 10-Ring-Poren von  $5.0 \text{ \AA} \times 2.7 \text{ \AA}$  bzw.  $6.5 \text{ \AA} \times 4.0 \text{ \AA}$ .<sup>[46,47]</sup> Dieses multiporige Molekularsieb wurde zuerst als reines Siliciumdioxid-Polymorph synthetisiert<sup>[46,47]</sup> und erfolgreich für die selektive Trennung von *trans*-2-Buten und *cis*-2-Buten

von 1-Buten eingesetzt.<sup>[46]</sup> Für die Anwendung als Säurekatalysator müssen aber Al-Atome in das Gerüst von RUB-41 eingebaut werden. Direkte Zugabe von Al-Atomen zum Gelgemisch für die Synthese von RUB-39 führte aber nur zu beschränkter Aufnahme von Al in die Struktur von RUB-41 nach Kalzinieren ( $\text{Si}/\text{Al} \approx 120$ ).<sup>[48]</sup> Yilmaz et al. entwickelten ein zweistufiges Syntheseverfahren, um die Aufnahme von Al zu verbessern.<sup>[48]</sup> Im ersten Schritt wurde ein Synthesegel aus der Siliciumdioxid-Vorstufe, DMDPA als OSDA und 3 bis 5 Gew.-% an Keimen aus dem RUB-39-Material 48 h bei  $150^\circ\text{C}$  autoklaviert. Im zweiten Schritt wurde die Aluminium-Vorstufe zu dem Synthese-Gel gegeben, das dann 48 h in einem Ofen bei  $150^\circ\text{C}$  behandelt wurde.<sup>[48]</sup> Durch dieses zweistufige Verfahren konnte das  $\text{Si}/\text{Al}$ -Verhältnis in dem fertigen Feststoff auf 20 gesenkt werden, wobei die meisten der eingebauten Al-Atome tetraedrisch koordiniert sind.<sup>[48,49]</sup>

Die katalytische Aktivität von Al-RUB-41 wurde für die Aminierung von Methanol untersucht.<sup>[48]</sup> Methylamine sind wichtige Intermediate bei der Synthese von Pharmazeutika, Pestiziden und Tensiden. Typische Produkte der Methanolaminierung sind Monomethylamin (MMA), Dimethylamin (DMA) und Trimethylamin (TMA). Die Produkte mit der größten Nachfrage sind MMA und DMA, während TMA das thermodynamisch dominierende Produkt ist.<sup>[50]</sup> Tijsebaert et al. zeigten, dass Al-RUB-41 die Entstehung der gewünschten Produkte MMA und DMA im Vergleich zu anderen formselektiven Katalysatoren erhöht.<sup>[49]</sup> Der Nutzen der formselektiven Struktur von Al-RUB-41 ist bei geringen Al-Gehalten ( $\text{Si}/\text{Al} \approx 160$ ) maximiert, da weniger nichtselektive externe saure Zentren vorliegen.

Erst kürzlich beschrieben Russell et al. die Synthese des neuen multiporigen Zeoliths IPC-4 (Gerüsttyp-Code PCR) ausgehend von dem Germanosilicat-Zeolith UTL.<sup>[51]</sup> Dieses Germanosilicat kann als siliciumreiches Schichtmaterial angesehen werden, bei dem die siliciumreichen Schichten durch vorzugsweise von Ge-Atomen besetzte Doppel-4-Ring-Einheiten (D4R) verbunden sind. Die spezifische Anordnung der Ge-Atome zwischen den Schichten ermöglicht die Herstellung eines siliciumreichen Schichtintermediats durch selektives hydrolytisches Entfernen der Ge-Atome unter leicht sauren Bedingungen. Die Kalzinierung dieses Schichtintermediats liefert dann den kristallinen IPC-4-Zeolith mit einem zweidimensionalen Kanalsystem mit vernetzten 8- und 10-Ring-Poren von  $4.7 \text{ \AA} \times 3.5 \text{ \AA}$  und  $6.1 \text{ \AA} \times 5.1 \text{ \AA}$ .<sup>[51]</sup>

### 3. Zeolithe mit kleinen und großen Poren

In der Literatur werden zahlreiche Zeolithe mit verbundenen großen und kleinen Kanälen beschrieben (Tabelle 1). Leider sind die chemischen Zusammensetzungen, die für die Herstellung der meisten dieser multiporigen Materialien erforderlich sind, auf AlPO-Verwandte oder Zeolithe mit siliciumarmen Gerüsten beschränkt, sodass in den meisten Fällen Materialien mit geringer hydrothermaler Stabilität erhalten werden. Der archetypische Zeolith mit verbundenen großen und kleinen Poren ist Mordenit (MOR), der im großen Maßstab hergestellt werden kann, und dessen chemische Zusammensetzung und Kristallgröße gut kontrolliert

werden können. Folglich wurden zahlreiche katalytische Anwendungen für MOR beschrieben, die in Abschnitt 3.3 besprochen werden. Zunächst fassen wir aber die Synthese und Anwendungen anderer relevanter Molekularsiebe mit vernetzten 12 × 8-Ring-Kanälen zusammen.

### 3.1. AlPO-verwandte Materialien mit verbundenen 12 × 8-Ring-Poren

Es sind bereits mehrere multiporige AlPO-verwandte Zeotypen mit verbundenen 12 × 8-Ring-Poren bekannt. SAPO-40 ist ein Silicoaluminophosphat mit AFR-Topologie (Abbildung 5), die ein zweidimensionales Kanalsystem mit

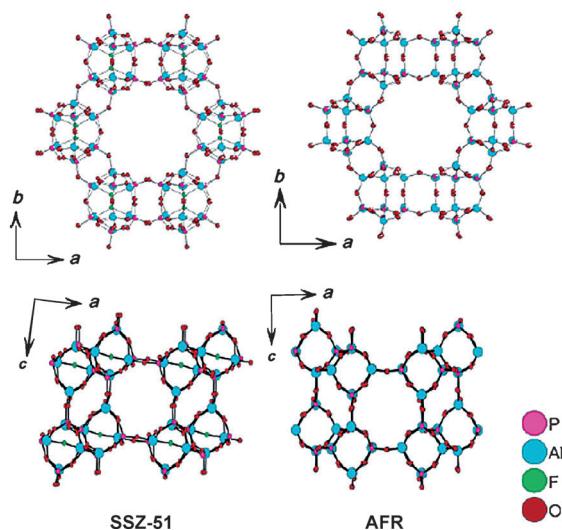


Abbildung 5. Strukturelle Ähnlichkeit von SSZ-51(SFO)- und SAPO-40(AFR)-Zeotypen. Wiedergabe nach Lit. [56].

12-Ring-Poren (ca. 6.7 Å) entlang der *c*-Achse enthält, die mit 8-Ring-Poren (ca. 3.8 Å) entlang der *b*-Achse verbunden sind.<sup>[52]</sup> SAPO-40 kann unter Verwendung von Tetrapropylammoniumhydroxid als OSDA hergestellt und seine Azidität kann durch Variation der Menge und Verteilung von Siliciumatomen im Gerüst moduliert werden.<sup>[53]</sup> Die Azidität von SAPO-40 wurde für die Isomerisierung/Disproportionierung von *m*-Xylol<sup>[54]</sup> und für die Disproportionierung von Ethylbenzol ausgewertet.<sup>[55]</sup> Bei der Umsetzung von *m*-Xylol zeigt das Material eine niedrigere Anfangsselektivität für die Isomerisierung als für die Disproportionierung (i/d-Verhältnis) – ein Hinweis darauf, dass das verfügbare Hohlraumvolumen in SAPO-40 die Entstehung des sperrigeren Übergangszustands begünstigt, der für die Disproportionierung von *m*-Xylol erforderlich ist.<sup>[54]</sup> Andererseits liegt die Verteilung der Diethylbenzol-Isomere bei der Disproportionierung von Ethylbenzol mit SAPO-40 als Katalysator nahe dem thermodynamischen Gleichgewicht, sodass keine Formselektivität auftritt.<sup>[55]</sup> Diese Ergebnisse könnten durch das große Hohlraumvolumen der Struktur von SAPO-40 aufgrund von regelmäßigen Seitentaschen oder Keulen erklärt werden.

Kürzlich beschrieben Forscher bei Chevron und Exxon ein neues Material auf AlPO-Basis mit SFO-Gerüsttopologie

(SSZ-51<sup>[56]</sup> bzw. EMM-8<sup>[57]</sup> genannt), das mit der Struktur von SAPO-40 eng verwandt ist. SFO wurde in seinen Aluminophosphat- und Silicoaluminophosphatformen in Gegenwart von 4-Dimethylaminopyridin als OSDA synthetisiert.<sup>[56,57]</sup> Die SFO-Struktur enthält ein zweidimensionales Kanalsystem, bei dem einer der Kanäle durch ein 8-Ring-Fenster entlang der *b*-Achse und der andere durch ein 12-Ring-Fenster entlang der *c*-Achse definiert ist. Die Poren topologie ist im Wesentlichen die gleiche wie bei SAPO-40, eine zweifache Drehung um die *a*-Achse führt aber zu kristallographischen Unterschieden zwischen diesen beiden eng verwandten Gerüsten (Abbildung 5).

Daneben sind auch andere Metalloaluminophosphate (MAIPOs) mit verbundenen großen und kleinen Poren beschrieben worden, wie z.B. Magnesioaluminophosphat MAPO-50 (AFY, 12 × 8 × 8-Ringe),<sup>[58]</sup> Magnesioaluminophosphat STA-5 (BPH, 12 × 8 × 8-Ringe)<sup>[59]</sup> und die Co-, Mn- und Co-Aluminophosphate UCSB-6, UCSB-8 bzw. UCSB-10 (SBS 12 × 12 × 8-Ringe, SBE 12 × 8-Ringe bzw. SBT 12 × 12 × 8).<sup>[60]</sup> Für diese MAIPOs wurden keine katalytischen Anwendungen beschrieben, vermutlich aufgrund der beschränkten hydrothermalen Stabilität dieser metallhaltigen Materialien.<sup>[58]</sup>

### 3.2. Siliciumarme Zeolithe mit verbundenen 12 × 8-Ring-Poren

In der Literatur werden mehrere Zeolithe mit verbundenen 12- und 8-Poren und niedrigen Si/Al-Verhältnissen beschrieben, z.B. UZM-4 (BPH, 12 × 8 × 8-Ringe, Si/Al ~ 2),<sup>[61]</sup> ZSM-10 (MOZ, 12 × 12 × 8-Ringe, Si/Al ~ 4)<sup>[62]</sup> und Offretit (OFF, 12 × 10-Ringe, Si/Al ~ 3–8).<sup>[63]</sup>

Das erste synthetisierte Silicoaluminat mit BPH-Struktur war der Zeolith Q, der in Gegenwart verschiedener anorganischer Kationen mit Si/Al-Verhältnissen von 1 hergestellt wurde.<sup>[64]</sup> Bei dem Zeolith UZM-4 konnte das Si/Al-Verhältnis unter Verwendung eines Gemisches von Li<sup>+</sup>, TMA<sup>+</sup> und TEA<sup>+</sup> als Template auf beinahe 2 erhöht werden,<sup>[61]</sup> und durch Kombinieren dieses Templatgemischs mit der Zugabe von UZM-4-Kristallen als Keime auf beinahe 6.<sup>[65]</sup> Die Topologie von BPH lässt sich beschreiben als ein dreidimensionales Poresystem mit einem geraden 12-Ring-Kanal (6.3 × 6.3 Å; Abbildung 6) entlang der *c*-Achse, der mit zwei 8-Ring-Poren (2.7 × 3.5 Å) in der *ab*-Ebene verbunden ist.

Der Zeolith ZSM-10, der MOZ-Topologie aufweist, wurde mit Kalium und 1,4-Dimethyl-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octan-Dikationen als OSDA synthetisiert und weist im Festkörper ein Si/Al-Verhältnis von beinahe 4 auf.<sup>[62,66]</sup> Die MOZ-Topologie enthält zwei verschiedene eindimensionale 12-Ring-Kanäle entlang der *c*-Achse (Abbildung 6), wobei einer dieser Kanäle identisch mit dem sinusoidalen 12-Ring-Kanal des LTL-Zeoliths ist (6.8 × 7.0 Å) und der andere mit dem 12-Ring-Kanal von OFF (6.8 × 6.8 Å). Die beiden großporigen Kanäle sind durch 8-Ring-Poren (3.8 × 4.8 Å) verbunden.

Schließlich wurden frühe Synthesen von reinem OFF-Zeolith unter Verwendung von Natrium- und Kalium-Kationen als anorganische SDAs beschrieben, die siliciumarme Materialien ergeben (Si/Al ≈ 3–5).<sup>[67]</sup> Sano et al. konnten aber

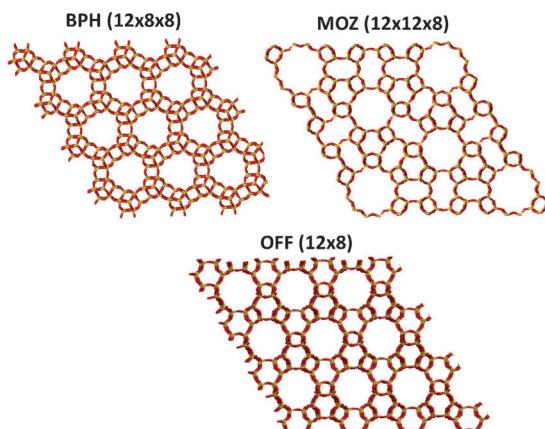


Abbildung 6. Strukturen von BPH, MOZ und OFF.

kürzlich das Si/Al-Verhältnis in dem OFF-Zeolith unter Verwendung von dealuminierten FAU-Zeolithen als Silico-aluminat-Vorstufen in Gegenwart von Benzyltrimethylammonium-, Lithium- und Natrium-Kationen auf beinahe 8 erhöhen.<sup>[63]</sup>

OFF enthält ein zweidimensionales Poresystem mit 12-Ring-Kanälen ( $6.7 \times 6.8 \text{ \AA}$ ; Abbildung 6) entlang der *c*-Achse, die durch 8-Ring-Kanäle ( $3.6 \times 4.9 \text{ \AA}$ ) entlang der *a*-Achse verbunden sind. Offretit wurde in Katalysen eingesetzt, z. B. zur Isomerisierung von *m*-Xylool<sup>[68]</sup> und später auf dem Cu<sup>II</sup>-ausgetauschten Zeolith in der selektiven katalytischen Reduktion von Stickoxiden mit Ammoniak.<sup>[69]</sup> Für OFF wurden auch andere mögliche Anwendungen beschrieben, wie die Ölentwachsung<sup>[70]</sup> oder das Naphthalin-Cracking,<sup>[71]</sup> sein Einsatz als Katalysator wird aber durch geringe Verkunkungsbeständigkeit und schnelle Desaktivierung stark eingeschränkt.<sup>[72]</sup>

Im Allgemeinen werden die katalytischen Anwendungen von siliciumarmen Materialien durch ihre geringe Azidität und geringe hydrothermale Stabilität beschränkt. In diesem Sinn können Syntheseverfahren, die auf das Erhöhen des Si/Al-Verhältnisses gerichtet sind, Zeolithe ergeben, die weiteren Nachbehandlungen zugeführt werden können. Dies könnte weitere katalytische Verfahren für diese Zeolithe erschließen.

### 3.3. Mordenit

Das Gerüst von MOR enthält parallele 12-Ring-Poren ( $6.5 \times 7.0 \text{ \AA}$ ) und 8-Ring-Poren ( $2.6 \times 5.7 \text{ \AA}$ ) entlang der *c*-Achse, die durch 8-Ring-Poren ( $3.4 \times 4.8 \text{ \AA}$ ) entlang der *b*-Achse miteinander verbunden sind (Abbildung 7).<sup>[73]</sup> Dieses Material kann unter vielfältigen Bedingungen synthetisiert werden, die das Steuern des Si/Al-Verhältnisses im Gerüst (4 bis 25) durch direkte Synthese,<sup>[74]</sup> der Kristallgrößen (von 20 nm bis 160  $\mu\text{m}$ ),<sup>[75]</sup> der Kristallmorphologie (unter anderem Nadeln, flache Kristallite, nadelförmige Kristalle, prismatische Kristalle)<sup>[75a,76]</sup> und sogar der Aluminiumverteilung innerhalb der MOR-Kristalle ermöglichen.<sup>[77]</sup> Aufgrund dieses breiten Synthesespektrums ist MOR zu einem der wichtigsten industriellen Katalysatoren mit Anwendungen bei verschiedenen chemischen Verfahren geworden, wie z. B.

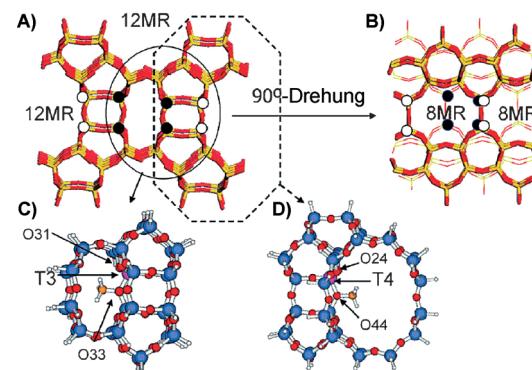


Abbildung 7. Ansichten der MOR-Struktur A) entlang der 12-Ring-Poren und B) entlang der 8-Ring-Poren. C,D) Verschiedene kristallographische Positionen von T-Atomen in MOR. Wiedergabe nach Lit. [17c].

in Alkylierungen, zur Entwachsung, sowie in Reformierung, Cracking und Hydroisomerisierung.<sup>[75c,78]</sup> So wird ein hochgradig schwefelbeständiger MOR-Katalysator auf Metallbasis gewerblich für die Leichtnaphta-Isomerisierung eingesetzt,<sup>[2c,79]</sup> um die Octanzahl zu erhöhen. Trotz der multiporigen Beschaffenheit von MOR (miteinander verbundene große und kleine Poren) wird dieser Zeolith aufgrund der geringen Größe der 8-Ring-Poren bei der Verwendung als Katalysator für die meisten der genannten industriellen Anwendungen als eindimensionales großporiges Gerüst angesehen,<sup>[75c]</sup> und es sind nur wenige Beispiele bekannt, bei denen auch für die 8-Ring-Poren eine bedeutende Rolle angenommen wird.

Ein Fall, bei dem die Relevanz der 8-Ring-Poren klar belegt ist, ist die in MOR beobachtete hohe Koksoxidationsrate, die mit jener des dreidimensionalen HY vergleichbar ist. Sie wurde der Diffusion von Sauerstoff nicht nur durch die 12-Ring-Poren, die durch die kohlenstofffreien Verbindungen blockiert werden, sondern auch durch die 8-Ring-Kanäle zugeschrieben.<sup>[80]</sup>

In einem weiteren Fall konnte gezeigt werden, dass die 8-Ring-Poren für die katalytischen Eigenschaften von Mordenit entscheidend sind, nämlich bei der selektiven Carbonylierung von Methanol und Dimethylether mit CO zu Essigsäure.<sup>[16c,17a,81]</sup> Essigsäure wird unter Verwendung metallorganischer Komplexe als Katalysatoren und mit Iodverbindungen als Promoter industriell hergestellt.<sup>[82]</sup> Somit wäre das Ersetzen des Homogenkatalysators durch einen festen Katalysator, der die Carbonylierung ohne Iodide katalysieren kann, industriell relevant. Forscher bei BP beschrieben erstmals, dass Cu-MOR-Katalysatoren für die Carbonylierung von Methanol ohne Halogenid-Promoter aktiv und selektiv sind.<sup>[81a,b]</sup> Anschließend fanden Iglesia et al., dass die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bildung über CO-Insertion in chemisorbierte Methylgruppen selektiv innerhalb von 8-Ring-Poren bestimmter saurer Zeolithe erfolgt, wobei MOR im Vergleich zu anderen Zeolithen mit 8-Ring-Poren (d. h. FER) besonders aktiv ist.<sup>[17a]</sup> Tatsächlich waren die Dimethylether-Carbonylierungsraten proportional zu der Zahl von sauren Zentren innerhalb der 8-Ring-Poren.<sup>[17a]</sup>

Die Struktur von MOR enthält Seitentaschen an der Kreuzung von 12- und 8-Ring-Poren (Abbildung 7B). Ferner

enthält die Elementarzelle vier nichtäquivalente tetraedrische Stellen (T1 in dem 12-Ring-Kanal, T2 und T4 an der Kreuzung zwischen dem 12-Ring-Kanal und der 8-Ring-Tasche und T3 in der 8-Ring-Tasche).<sup>[16c]</sup> In theoretischen Arbeiten wurde gezeigt, dass die Methanol-Carbonylierung selektiv nur an der T3-Stelle, die innerhalb der 8-Ring-Taschen angeordnet ist, erfolgt (Abbildung 7C).<sup>[16c, 17c]</sup> Diese hohe Selektivität kann durch die ungewöhnliche Orientierung der chemisorbierten Methoxygruppe an dieser eingeschränkten Stelle erklärt werden, die eine gute Passung zwischen dem linearen Übergangszustand und den stabilisierenden Gerüstsauerstoffatomen ermöglicht. An allen anderen Stellen konkurrieren unerwünschte Reaktionen (z. B. die Entstehung von Dimethylether oder Kohlenwasserstoffen), die zur Desaktivierung des Katalysators führen, mit der Carbonylierung.

Über die Vorteile der multiporigen Topologien hinaus ist die MOR-katalysierte Carbonylierung von Methanol ein grundsätzlich interessanter Fall von Ortsspezifität durch Einschränkung, wie er zuvor nicht in der Literatur beschrieben wurde. Dieses Beispiel zeigt die erstaunlichen Folgen, die eine rationale Zeolith-Synthese auf die formspezifische Katalyse haben kann, nicht nur zum Aufbau neuer Poren topologien, sondern auch zum Einführen von Gerüst-Al-Atomen, und damit von aktiven Zentren, in bestimmte Positionen.

#### 4. Zeolithe mit mittelgroßen und großen Poren

Der erste Zeolith, der mit verbundenen großen und mittelgroßen Poren in einer Struktur beschrieben wurde, ist das Mineral Bogsit.<sup>[83]</sup> Diese Entdeckung zeigte die Möglichkeit der Herstellung von Strukturen mit verbundenen großen und mittelgroßen Kanälen, die im Vergleich zu Zeolithen mit ausschließlich großen oder mittelgroßen Poren bevorzugte Diffusionswege für Reaktanten und Produkte mit verschiedener Größe ermöglichen sollten. Kürzlich wurde Bogsit mit größerem Si/Al-Verhältnis im Labor synthetisiert und ITQ-47 genannt. Nachstehend besprechen wir, dass multiporige Zeolithe mit mittelgroßen und großen Poren als Katalysatoren beispiellose Aktivitäten und Formselektivitäten zeigen.<sup>[84]</sup>

##### 4.1. Die CON-Familie: SSZ-26, SSZ-33, CIT-1 und ITQ-24

Die Zeolithe SSZ-26 und SSZ-33 waren die ersten in der Literatur beschriebenen synthetischen Zeolithe mit verbundenen 12- und 10-Ring-Poren.<sup>[85]</sup> Wie in diesem Abschnitt noch genauer besprochen wird, verhalten sie sich jedoch wie große, durch 10- und 12-Ring-Fenster verbundene Käfige und nicht wie Katalysatoren mit gut definierten verbundenen 10- und 12-Ring-Kanälen. Diese Zeolithe gehören zu der CON-Familie von kristallinen Materialien, für die zunächst zwei verschiedene Polymorphe mit unterschiedlich gestapelten Schichten vorgeschlagen wurden (ABAB- bzw. ABCABC-Abfolge für die Polymorphe A und B; Abbildung 8).<sup>[86]</sup> Sowohl SSZ-26 als auch SSZ-33 entstehen durch Zusammenwachsen der beiden vermuteten Polymorphe A und B mit A/B-Verhältnissen von 15:85 bzw. 30:70.<sup>[86]</sup> SSZ-26 und SSZ-

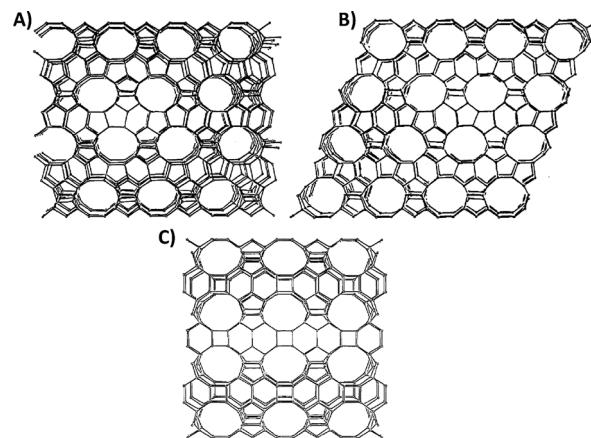


Abbildung 8. Gerüststrukturen von A) Polymorph A, B) Polymorph B und C) Polymorph C der CON-Familie, entlang der 10-Ring-Poren gesehen. Wiedergabe nach Lit. [86].

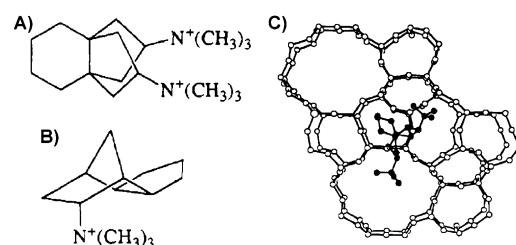


Abbildung 9. Für die Synthese von A) SSZ-26 und B) SSZ-33 verwendete OSDAs. C) OSDA-Verteilung innerhalb von SSZ-26. Wiedergabe nach Lit. [86].

33 werden unter Verwendung ähnlicher polycyclischer Ammonium-OSDAs als Aluminosilicat- bzw. Borsilikatformen hergestellt (Abbildung 9 A,B).<sup>[86]</sup> Es wurde gezeigt, dass zumindest für SSZ-26 eine klare Beziehung zwischen dem OSDA und der Porengeometrie besteht (Abbildung 9 C).<sup>[86]</sup> Neben SSZ-26 und SSZ-33 konnten Davis et al. auch die reine kristalline Form von Polymorph B der CON-Familie synthetisieren (Abbildung 8), die Zeolith CIT-1 genannt wurde.<sup>[87]</sup> Dieses Material wurde unter Verwendung von *N,N,N*-Trimethyl-*cis*-myrtanylammnonium als OSDA in seiner Borsilikatform synthetisiert.<sup>[87]</sup>

Zusätzlich zu den Polymorphen A und B der CON-Familie wurde ein drittes Polymorph vorgeschlagen (Polymorph C; Abbildung 8).<sup>[86]</sup> Dieses hypothetische Polymorph wurde mit einer AAA-Stapelfolge aus Schichten des Polymorphs A konstruiert.<sup>[86]</sup> Lobo et al. beobachteten zwar keine experimentellen Hinweise auf die Existenz von Polymorph C, sie vermuteten aber, dass seine Herstellung unter geeigneten Synthesebedingungen möglich sein könnte. Tatsächlich sahen wir den wichtigsten Strukturunterschied zwischen dem hypothetischen Polymorph C der CON-Familie und den anderen Polymorphen darin, dass das erstere Doppel-4-Ringe (D4R) als sekundäre Baueinheiten (SBU) enthält. Da wir bereits früher beobachtet hatten, dass Ge zu der Entstehung neuer zeolithischer Gerüste mit D4R lenken kann,<sup>[88]</sup> war es nur logisch, die Synthese des CON-Polymorphs C in Gegenwart von Ge zu versuchen. Unter Verwendung von Ge und

von Hexamethonium als OSDA wurde das reine Polymorph C der CON-Familie in seiner Silicogermanatform erhalten (als ITQ-24 bezeichnet, Si/Ge  $\approx$  5).<sup>[89]</sup> Nach weiteren Überlegungen konnten wir die Synthese von ITQ-24 schließlich unter Ge-freien Bedingungen durchführen.<sup>[90]</sup> Wir gingen davon aus, dass Einführen von B anstelle von Ge zu kleinen Veränderungen der Si-O-X-Winkel (X = Ge oder B) führen würde und Fluoridionen die in dem ITQ-24-Zeolith vorhandenen D4Rs stabilisieren können. Ferner würde die Verwendung von sperrigen und starren bicyclischen OSDAs (siehe z.B. Abbildung 10B) die positiven Ladungen verringern.

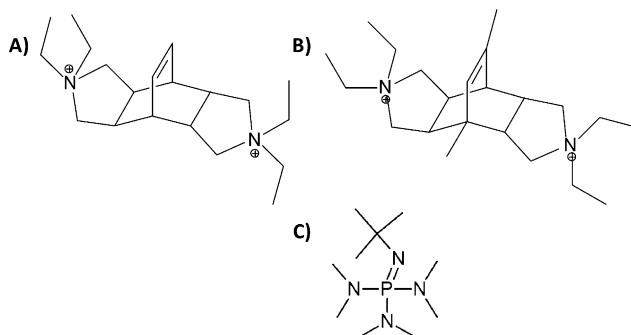


Abbildung 10. Für die Synthese von A) MCM-68, B) ITQ-24 und C) ITQ-47 verwendete OSDAs.

gern, wenn das Hohlraumvolumen von ITQ-24 gefüllt wird, und damit das Si/Al-Verhältnis des Gerüsts zunehmend erhöhen. Nach dieser Hypothese wurde die Ge-freie Borsilicatform von ITQ-24 erhalten, indem das mittelgroße Hexamethonium-Dikation als OSDA verwendet wurde, während die reine Siliciumdioxid-Form von ITQ-24 unter Verwendung des in Abbildung 10B gezeigten sperrigen und starren OSDA erhalten wurde.<sup>[90]</sup>

Das katalytische Verhalten von CIT-1/SSZ-33/SSZ-26 wurde für die Isomerisierung/Disproportionierung von *m*-Xylol ausgewertet.<sup>[91]</sup> CIT-1/SSZ-33/SSZ-26-Materialien zeigen katalytische Eigenschaften, die mehr an solche von 12-Ring-Poren als an jene von 10-Ring-Poren erinnern.<sup>[91a]</sup> Im Allgemeinen weisen Zeolithe mit mittelgroßen Poren (d.h. EU-1- oder ZSM-5-Zeolithe) *p*-Xylol/*o*-Xylol(*p/o*)-Verhältnisse größer als 2.5 auf, während großporige Zeolithe Werte nahe 1 ergeben (z.B. Beta-Zeolith).<sup>[68b,92]</sup> Wie in Abbildung 11 zu sehen ist, haben CIT-1/SSZ-33/SSZ-26-Materialien *p/o*-Verhältnisse von etwa 1.3–1.5, also Werte, die typischer für großporige Zeolithe sind. Andererseits zeigen SSZ-33 und CIT-1 intermediaire Isomerisierungs/Disproportionierungs-(i/d)-Verhältnisse (ca. 7–10), die den für großporige Zeolithe gefundenen Werten ähnlich sind. Typische (i/d)-Verhältnisse, die mit Zeoliten mit mittelgroßen Poren erhalten werden, sind viel höher (über 25), da Disproportionierungen, die große Hohlraumvolumen benötigen, in den mittelgroßen Poren behindert sind. Aus diesen Ergebnissen schlossen Davis et al., dass sich CIT-1/SSZ-33/SSZ-26-Materialien als Ensemble von großen Käfigen verhalten, die durch 10- und 12-Ring-Fenster verbunden sind, und nicht als Material mit gut definierten verbundenen 10- und 12-Ring-Kanälen.<sup>[91]</sup>

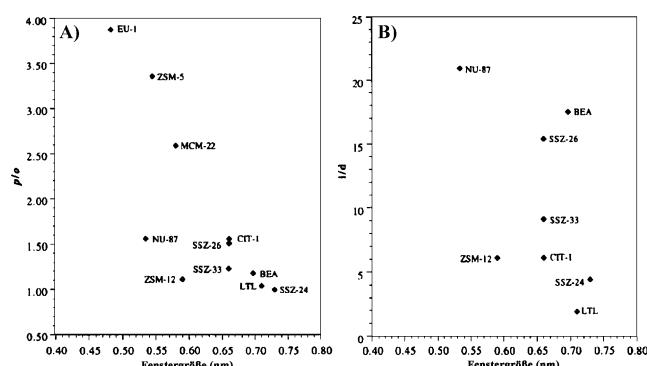


Abbildung 11. A) *p*-Xylol/*o*-Xylol- und B) Isomerisierungs/Disproportionierungs(i/d)-Verhältnisse für verschiedene Zeolithe, aufgetragen gegen die Fenstergröße. Für EU-1, ZSM-5 und MCM-22 ist i/d > 25. Wiedergabe nach Lit. [91a].

In Übereinstimmung damit zeigt eine Untersuchung der Diffusion von *para*- und *ortho*-Xylol durch diese Familie von Zeolithen,<sup>[93]</sup> dass *o*-Xylol ausschließlich durch die 12-Ring-Kanäle diffundiert, während *p*-Xylol durch die 12- und die 10-Ring-Poren diffundieren kann. Molecular-Modeling-Rechnungen weisen darauf hin, dass *o*-Xylol zwar nicht durch die 10-Ring-Poren diffundieren kann, bei der Simulation aber beträchtliche Zeit mit der Diffusion durch die Kreuzung der 12- und der 10-Ring-Poren verbringt. Das bedeutet, dass große Moleküle, z.B. Trimethylbenzol, nicht durch die 10-Ring-Poren diffundieren werden, aber durch die Öffnungen dieser 10-Ring-Kanäle treten können. In Hinblick auf all dies scheint es, dass die multiporösen Zeolithe der CON-Familie als zeolithische Strukturen angesehen werden sollten, die durch große, durch 12- und 10-Ring-Fenster verbundene Hohlraumvolumen gebildet werden, und nicht als multiporöse Struktur mit gut definierten Kanälen mit unterschiedlichen Abmessungen.

#### 4.2. Boggisit

Boggisit (BOG) war das erste natürliche Zeolithmaterial, von dem entdeckt wurde, dass sowohl große als auch mittelgroße Poren enthält.<sup>[83]</sup> Leider wird Boggisit nur in kleinen Mengen in Oregon und in der Antarktis gefunden.<sup>[83,94]</sup> Nach der Entdeckung dieses Zeoliths in seiner natürlichen Form wurde die Laborsynthese zu einer echten Herausforderung.<sup>[93a]</sup> Erst kürzlich konnte die „ITQ-47“ genannte synthetische BOG-Struktur als Borsilicatform erhalten werden, wobei erstmals Phosphazenheteroanionen als OSDAs verwendet wurden.<sup>[95]</sup> Phosphazenderivate sind sehr interessante OSDAs, da aus ihnen durch einfache Substituentenmodifikationen eine breite Vielfalt von Molekülen hergestellt werden kann.<sup>[95]</sup> Zuvor wurde die Auswahl des günstigsten OSDA für die Synthese von BOG durch Molecular-Modeling-Rechnungen vorbereitet. Nach dieser Analyse wird BOG durch das in Abbildung 10C gezeigte OSDA optimal stabilisiert. Anschließend ermöglichte eine ausführliche experimentelle Studie durch Kombination dieses OSDAs mit anderen relevanten Variablen die Synthese des ITQ-47-Zeoliths.

mit der BOG-Gerüsttopologie.<sup>[95]</sup> Die ITQ-47-Struktur enthält ein zweidimensionales Poresystem mit geraden 12-Ring-Kanälen mit kreisförmigen Öffnungen von 7 Å, verbunden mit 10-Ring-Kanälen mit Porenöffnungen von 5.5 × 5.3 Å.

Die katalytische Aktivität von Al-ausgetauschtem ITQ-47 in der Alkylierung von Benzol mit Propylen zur Herstellung von Cumol in flüssiger Phase wurde untersucht. Von ITQ-47 wurde aufgrund seiner Struktur mit verbundenen 12- und 10-Ring-Kanälen erwartet, dass es nicht nur grundsätzlich geeignet, sondern auch selektiver für das gewünschte Monoalkylierungsprodukt ist als der 12-Ring-Beta-Zeolith, der gewerblich für die Herstellung von Cumol verwendet wird.<sup>[95]</sup> Die Ergebnisse bestätigen diese Annahme: Im Vergleich zu dem großporigen Beta-Zeolith ergibt ITQ-47 bessere Cumol-Selektivitäten und geringere Mengen an unerwünschten Nebenprodukten wie *n*-Propylbenzol.

#### 4.3. MCM-68

MCM-68, ein Molekularsieb mit MSE-Topologie, enthält ein multiporiges System mit verbundenen und gut definierten 12 × 10 × 10-Ring-Poren.<sup>[96]</sup> Die Synthese von MCM-68 wurde erstmals von Forschern bei ExxonMobil für die Silicoaluminatform (Si/Al ≈ 9–12) mit dem in Abbildung 10 A gezeigten OSDA beschrieben.<sup>[96]</sup> Dabei ist zu beachten, dass dieses OSDA eine sehr ähnliche Gestalt, Größe und Form aufweist wie das für die Synthese von reinem Siliciumdioxid-ITQ-24 verwendete OSDA (Abbildung 10B),<sup>[90]</sup> beide Moleküle also sehr selektive OSDAs für die Kristallisation von multiporigem Zeolith mit verbundenen großen und mittelgroßen Poren sind.

Die Silicoaluminatform von MCM-68 wurde für verschiedene säurekatalysierte Reaktionen geprüft und es wurde gefunden, dass MCM-68 als wirkungsvoller Katalysator für die formselektive Alkylierung von Biphenyl<sup>[97]</sup> und Naphthalin<sup>[98]</sup> wirkt. Tatsächlich wurden bei der Isopropylierung, *sec*-Butylierung und *tert*-Butylierung von Biphenyl sehr hohe Produktselektivitäten für 4,4'-Diisopropylbiphenyl (ca. 80%), 4,4'-Di-*sec*-butylbiphenyl (ca. 90%) bzw. 4,4'-Di-*tert*-butylbiphenyl (ca. 95%) gefunden.<sup>[97,98]</sup> Die Formselektivität nimmt mit zunehmender Größe des Alkylierungsmittels zu, wobei bei der Alkylierung von Naphthalin eine Formselektivität nur für die sperrigeren Spezies Buten und Isobuten erkennbar war.<sup>[98]</sup> In beiden Fällen zeigte sich, dass partielle Dealuminierung des Zeoliths auf Si/Al-Verhältnisse von etwa 70 die katalytische Aktivität verbessert. Die hohen Selektivitäten wurden durch einen Mechanismus mit eingeschränktem Übergangszustand im Inneren der geraden 12-Ring-Kanäle erklärt, der Übergangszustände zur Entstehung sperriger Isomere ausschließt. Aufgrund des höheren Raums an den Kanalkreuzungen wurden für CIT-1 (12 × 12 × 10-Ring-Poren) und Beta (12 × 12 × 12-Ring-Poren) geringere Selektivitäten beobachtet.<sup>[99]</sup> Dies ist ein gutes Beispiel unterschiedlicher Selektivitäten in multiporigen Strukturen mit gut definierten diskreten Poren, z.B. MCM-68, und anderen, z.B. CIT-1, die als Zeolithe mit durch 10-Ring-Fenster verbundenen 12-Ring-Poren angesehen werden können und ein

katalytisches Verhalten ähnlich jenem des großporigen Beta aufweisen.

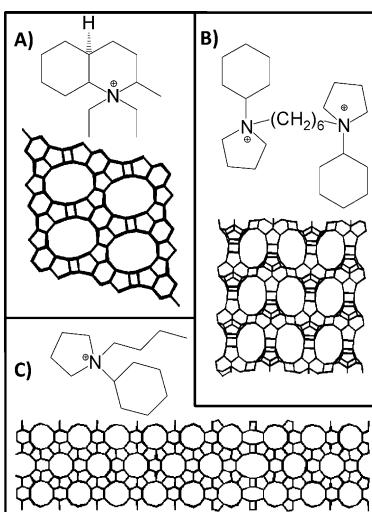
Ferner wurde gezeigt, dass partiell dealuminierter MCM-68-Zeolith ein wirkungsvoller Katalysator für die selektive Herstellung von Propylen durch Cracking von Hexan ist.<sup>[100]</sup> Dealuminiertes MCM-68 (Si/Al ≈ 50) zeigt in dem untersuchten Temperaturbereich (450 bis 600 °C) eine höhere Propylenselektivität (ca. 50%) als andere Zeolith-Katalysatoren (MFI, MOR oder Beta)<sup>[100]</sup> – ein Hinweis darauf, dass MCM-68 ein guter Kandidat für die Verwendung als FCC-Zusatzstoff zum Erhöhen der Propylenproduktion sein könnte. Die Autoren argumentieren, dass das Hexan-Cracking an den sauren Zentren erfolgen muss, die vorwiegend in den gut definierten 10-Ring-Poren des dealuminierten MCM-68 vorhanden sind. Daher wird eine selektive Dealuminierung von MCM-68 vorgeschlagen, die die den 12-Ring-Poren zugewandten Gerüst-Al-Atome betrifft. Ferner wurden die spezifische multiporige Struktur von MCM-68 mit durchgehenden 12- und 10-Ring-Poren und die selektive Dealuminierung der großen Poren mit der im Vergleich zu anderen untersuchten Zeolithen verbesserten Verkokungstoleranz in Verbindung gebracht.

Schließlich wurde die Titanosilicatform von MCM-68 durch isomorphe Substitution von Al durch Ti im Anschluss an die Synthese hergestellt.<sup>[101]</sup> Ti-MCM-68 wurde in der industriell relevanten Hydroxylierung von Phenol mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> als Oxidationsmittel geprüft, mit dem Ergebnis einer besseren *para*-Selektivität und einer höheren H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Effizienz als bei dem industriell verwendeten TS-1.<sup>[101]</sup> Die hohe Aktivität wurde mit der höheren Diffusivität durch 12-Ring- als durch 10-Ring-Kanäle in Verbindung gebracht, während die hohe *para*-Selektivität dem Fehlen großer innerer Hohlräume zugeschrieben wurde.

#### 4.4. Zeolithe der SSZ-Familie mit großen und mittelgroßen Poren (SSZ-56, SSZ-57 und SSZ-82)

In den letzten Jahren haben Forscher bei Chevron drei neue Zeolithe mit sowohl großen als auch mittelgroßen Poren in der Struktur beschrieben, nämlich SSZ-56, SSZ-57 und SSZ-82. SSZ-56 (SFS) ist ein Borsilicat mit einem zweidimensionalen Kanalsystem, das aus verbundenen 10-Ring-Poren mit Öffnungen von 5.5 × 4.8 Å und 12-Ring-Poren mit elliptischen Öffnungen von 8.4 × 5.9 Å besteht (Abbildung 12 A).<sup>[102]</sup> An der Synthese von SSZ-56 ist eine außerordentlich hohe Isomerenspezifität interessant, die für die bei der Synthese verwendeten OSDAs erforderlich ist. Bei der Synthese von SSZ-56 muss genau das *trans*-anellierte Isomer von *N,N*-Diethyl-2-methyldecahydrochinolinium als OSDA vorhanden sein, da das *cis*-anellierte Isomer zur Entstehung schichtartiger oder dichter Phasen führt.<sup>[102]</sup>

SSZ-82 (SEW) weist ein zweidimensional verbundenes 10/12-Ring-Kanalsystem auf, bei dem die 10-Ring-Poren einen Zickzack-Kanal mit Öffnungen von 4.9 × 5.5 Å entlang der *a*-Achse bilden. Die 10-Ring-Poren kreuzen sich mit geraden 12-Ring-Poren mit elliptischen Öffnungen von 5.2 × 8 Å entlang der *b*-Achse (Abbildung 12B).<sup>[103]</sup> Dieser multiporige Zeolith kann unter Verwendung des Dikations 1,6-



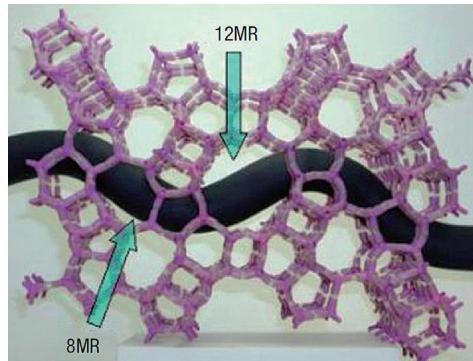
**Abbildung 12.** Zeolithgerüste von A) SSZ-56, B) SSZ-82 und C) SSZ-57 und die für ihre Synthese verwendeten OSDAs.

Bis(*N*-cyclohexylpyrrolidinium)hexan als OSDA als Borsilicat synthetisiert werden.<sup>[104]</sup>

Kürzlich beschrieben Zones et al. die Synthese von SSZ-57 (SFV-Topologie).<sup>[105]</sup> Dieses Material enthält große Domänen von miteinander verbundenen 10-Ring-Poren, die in Abständen von 110 Å von isolierten und gut definierten großen Poren unterbrochen sind. (Das Verhältnis von 12-Ringen zu 10-Ringen beträgt 1:15; Abbildung 12C.) Mit 99 Si-Atomen in der asymmetrischen Einheit ist dies eine der kompliziertesten Zeolithstrukturen, die bisher gelöst wurden, wobei zu ihrer Lösung fortgeschrittene kristallographische Methoden erforderlich waren (Strukturlösung im vierdimensionalen Raum und Interpretation von dreidimensionaler diffuser Streuung durch Monte-Carlo-Simulation).<sup>[105]</sup> SSZ-57 kann in seinen Aluminosilicat- und Borsilicatformen direkt synthetisiert werden. Die direkte Synthese des Aluminosilicats SSZ-57 liefert ein saures Material, das für einige Modellreaktionen katalytisch aktiv ist, beispielsweise für die Umwandlung von Methanol in Kohlenwasserstoffe, die Isomerisierung von Xylol oder katalytisches Cracking.<sup>[106]</sup> Dagegen ist die Borsilicatform von SSZ-57 zu schwach sauer für die Umwandlung von Kohlenwasserstoffen. Dennoch kann unter sauren Bedingungen die isomorphe Substitution von B durch Al-Atome durchgeführt werden.<sup>[107]</sup> Dabei ist interessant, dass die isomorphe Heteroatomsubstitution im Anschluss an die Synthese nur in den großen Poren erfolgt. So konnte nach diesem Verfahren ein SSZ-57LP-Material hergestellt werden, bei dem die stark sauren Zentren nur in den großen Poren des SSZ-57-Zeolithen gefunden werden.<sup>[108]</sup> Diese Vorzugsverteilung der sauren Zentren führt zu erheblichen Unterschieden der katalytischen Aktivität im Vergleich zu normalem Al-SSZ-57 und zu einem katalytischen Verhalten, das jenem von rein großporigen Zeolithen ähnlicher ist.<sup>[109]</sup>

#### 4.5. ITQ-22

ITQ-22 (IWW) ist ein Zeolith mit verbundenen 8-, 10- und 12-Ring-Kanälen mit Porenöffnungen von 4.5 × 3.3, 5.9 × 5.0 bzw. 6.7 × 6.7 Å in der gleichen Struktur.<sup>[110]</sup> Das Kanalsystem dieses Zeoliths ist dreidimensional, wobei die 12- und 8-Ring-Poren entlang der *c*-Achse verlaufen und mit einem S-förmigen 10-Ring-Kanal verbunden sind, der senkrecht zur *c*-Achse verläuft (Abbildung 13). Zur Synthese dieses ungewöhnlichen Zeoliths wurde 1,5-Bis(methylpyrrolidinium)-pentan als OSDA mit der D4Rs-strukturlenkenden Wirkung von Ge kombiniert.<sup>[110]</sup>



**Abbildung 13.** Strukturmodell von ITQ-22 mit den 8- und 12-Ring-Poren, die von sinusoidalen 10-Ring-Poren (schwarzes Band) gekreuzt werden. Wiedergabe nach Lit. [110].

Die katalytische Aktivität von ITQ-22 wurde zuerst für die Isomerisierung und Disproportionierung von *m*-Xylol ausgewertet.<sup>[110]</sup> Bezuglich seines katalytischen Verhaltens in der Isomerisierung von *m*-Xylol liegt es zwischen Zeolithen, die ausschließlich 10- oder 12-Ring-Poren enthalten (*p/o*-Verhältnisse 1.2, 2.3 bzw. 1.8 für Beta, ZSM-5 und ITQ-22).<sup>[110]</sup> Ein ähnliches intermediäres katalytisches Verhalten wird auch bei der Analyse der Isomerisierungs/Disproportionierungs(i/d)-Verhältnisse beobachtet (2.7, 34.3 bzw. 9.1 für Beta, ZSM-5 und ITQ-22). Ferner besteht ein wesentlicher Unterschied zwischen den i/d-Verhältnissen von ITQ-22 und SSZ-33, einem weiteren multiporigen Zeolith mit verbundenen mittelgroßen und großen Poren. (Die i/d-Verhältnisse für SSZ-33 und ITQ-22 betragen 1.8 bzw. 9.1.) Die Leistungsfähigkeit von SSZ-33 ist ähnlich wie jene großporiger Zeolithe, und der Grund dafür ist, dass SSZ-33 als großporiger Zeolith angesehen werden kann, in dessen Struktur benachbarte 12-Ring-Poren durch 10-Ring-Fenster verbunden sind. Dagegen zeigt ITQ-22 ein echt intermediäres Verhalten, da die Bildung sperriger Übergangszustand-Komplexe durch die 10-Ring-Poren sterisch gehindert ist – ein Beleg dafür, dass in ITQ-22 kontinuierliche 10-Ring-Kanäle vorhanden sind, die zwei benachbarte 12-Ring-Kanäle verbinden.<sup>[110]</sup>

ITQ-22 ist ein sehr aktiver und selektiver Katalysator, nicht nur für die Synthese von Ethylbenzol und Cumol durch Alkylierung von Benzol mit Ethanol bzw. 2-Propanol in der Gasphase (Abbildung 14), sondern auch für die Herstellung von Cumol in der flüssigen Phase durch Alkylierung von

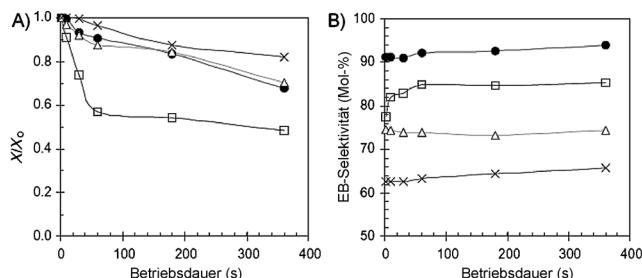


Abbildung 14. A) Umwandlung von Benzol und B) Selektivität für Ethylbenzol (EB) bei der Alkylierung von Benzol mit Ethanol in Gegenwart von ZSM-5 (Quadrat), ITQ-22 (Kreis), SSZ-33 (Dreieck) oder Beta (Kreuz). Wiedergabe nach Lit. [15f].

Benzol mit Propen unter Reaktionsbedingungen, die für das industrielle Verfahren relevant sind.<sup>[15f]</sup> Die höhere Selektivität für Cumol im Vergleich zu ZSM-5- und Beta-Zeolithen kann auf zwei Ursachen zurückgeführt werden: einerseits auf die multiporige Beschaffenheit des ITQ-22-Zeoliths, die die Diffusion von Primärprodukten erleichtert, bevor sie an unerwünschten Folgereaktionen teilnehmen, und andererseits durch die bevorzugte Anordnung der sauren Zentren an den Kreuzungen der 10- und 12-Ring-Poren, die durch theoretische Rechnungen gezeigt wurde.<sup>[15f]</sup> Dabei ist wichtig, dass ITQ-22 nach Kalzinieren bei 580 °C stabil bleibt, obwohl es Ge enthält.<sup>[15f]</sup>

Kürzlich beschrieben zwei Arbeitsgruppen die Herstellung von hochgradig degermanierten ITQ-22-Zeolithen durch Säurebehandlung nach der Synthese, gefolgt von Einfügen von Si und/oder Al an den erzeugten Leerstellen.<sup>[111]</sup> Dieses Verfahren ermöglicht die Synthese von gut strukturierten siliciumreichen ITQ-22-Zeolithen mit guten Säureeigenschaften und verbesserter hydrothermaler Stabilität.

#### 4.6. ITQ-39/ITQ-38

Erst kürzlich wurden OSDAs für die spezifische Synthese multiporiger Zeolithe mit verbundenen großen und mittelgroßen Poren entwickelt.<sup>[112]</sup> Das zu diesem Zweck entworfene OSDA verbindet Starrheit (durch ein Piperidinmotiv vermittelt) mit einer gewissen Flexibilität (aufgrund von Propyl/Ethyl-Ketten; Abbildung 15 A).<sup>[112]</sup> Die Auswahl dieser Struktur beruht darauf, dass OSDAs aus starren Piperidinderivaten die Kristallisation großporiger Zeolithe lenken können (z.B. ZSM-12; Abbildung 15 A), während flexible OSDAs mit Propylketten wirkungsvolle OSDAs für Zeolithe mit mittelgroßen Poren sind (z.B. ZSM-5; Abbildung 15 A). Durch das OSDA mit kombinierten starren und flexiblen Molekülkomponenten (Abbildung 15 A) wurde die Synthese des neuen ITQ-39-Zeoliths gelenkt, der verbundene große und mittelgroße Poren in der gleichen Struktur enthält (Abbildung 15 B).<sup>[84,113]</sup> ITQ-39 entsteht durch Zusammenwachsen von drei verwandten Polymorphen, die alle gerade paarweise 12-Ring-Poren entlang der *b*-Richtung enthalten, die durch zickzackförmige 10-Ring-Kanäle entlang der *a*- und *c*-Richtungen miteinander verbunden sind (Abbildung 15 B). Aufgrund der drei verschiedenen Polymorphe, die Stapel-

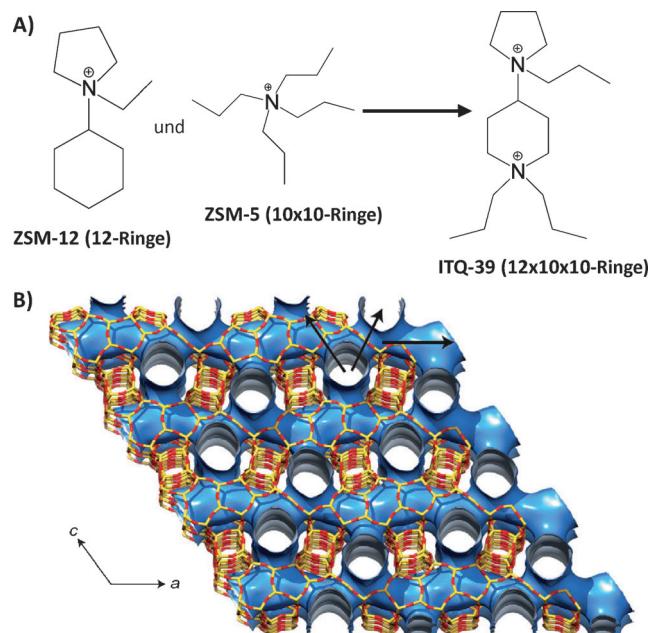
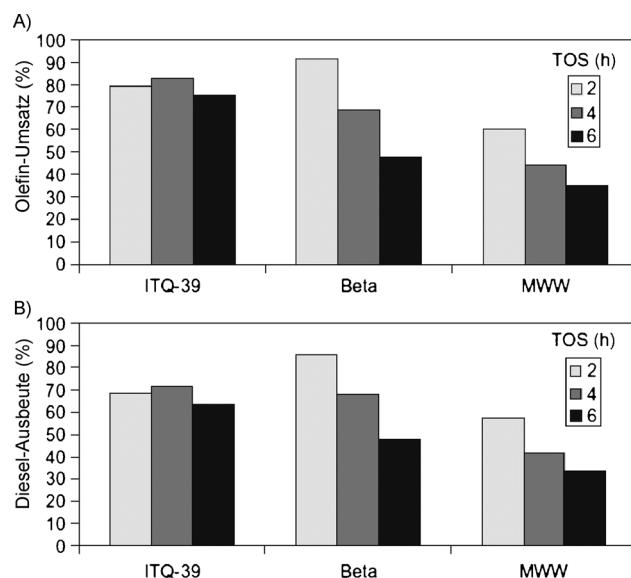


Abbildung 15. A) Multifunktionelles OSDA für die direkte Synthese von Zeolithen mit verbundenen großen und mittelgroßen Poren. B) Multiporige Struktur von ITQ-39-Zeolith. Wiedergabe nach Lit. [84, 112].

fehler und Zwillingsstrukturen mit nanometergroßen Domänen aufweisen, ist diese Zeolithstruktur die komplexeste, die bisher gelöst wurde.<sup>[84]</sup>

ITQ-39 kann mit einem weiten Bereich von Si/Al-Verhältnissen hergestellt werden (von 10 bis hin zu reinem Siliciumdioxid), wodurch dieses Material interessant für mögliche Anwendungen bei industriell relevanten chemischen Verfahren wird. Tatsächlich wird ITQ-39 als guter Katalysator für die Umwandlung von niederwertigen Naphthafraktionen zu Diesel angewendet.<sup>[84]</sup> Dieses Verfahren umfasst die Alkylierung von Aromaten mit Olefinen, die in dem gleichen oder in zwei verschiedenen niederwertigen Naphtha-Strömen vorhanden sind, um monoalkylierte Produkte im Diesel-Bereich zu erhalten. Wie in Abbildung 16 zu sehen ist, ist die Leistung von ITQ-39 besser als jene der im Handel erhältlichen Beta- und MWW-Materialien mit höheren Umwandlungen, besseren Ausbeuten und längeren Katalysator-Lebenszeiten.<sup>[84]</sup> Während Beta eine höhere Anfangsaktivität aufweist, deaktiviert es schnell und liefert bei zunehmender Betriebsdauer immer weniger Diesel (Abbildung 16). Die ausgezeichnete Katalysatorleistung von ITQ-39 für die Naphtha-Alkylierung kann durch seine besondere multiporige Topologie erklärt werden. Die geraden 12-Ring-Kanäle erleichtern Entstehung und Diffusion alkylierter Produkte, während die 10-Ring-Poren die Olefinoligomerisierung und damit die Koksentstehung verhindern.

Auch die Titanosilicatform von ITQ-39 wurde hergestellt, mit der ersten Beschreibung einer Direktsynthese eines multiporigen Metallosilicats mit verbundenen großen und mittelgroßen Poren.<sup>[114]</sup> Ersten Ergebnissen zufolge ist Ti-ITQ-39 sehr aktiv für die selektive Oxidation von Olefinen mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

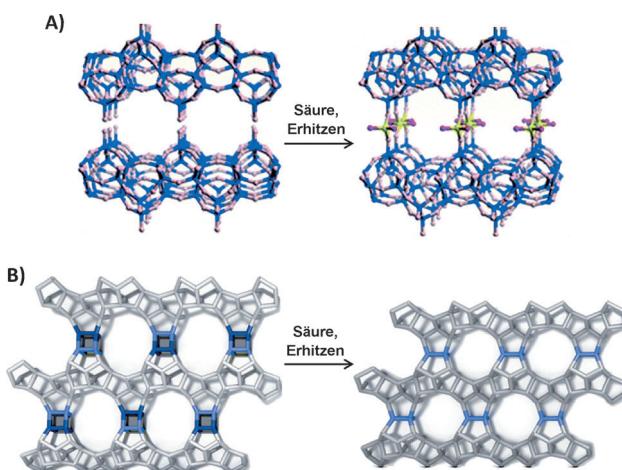


**Abbildung 16.** Vergleich der Katalyseergebnisse für ITQ-39, Beta und MWW in der Alkylierung von Naphtha mit Olefinen. TOS = Betriebsdauer. Wiedergabe nach Lit. [84, 112].

Neben ITQ-39 wurde auch ITQ-38, ein neuer multiporiger Zeolith mit verbundenen großen und mittelgroßen Poren, beschrieben.<sup>[115]</sup> Dieser Zeolith kann durch Kombination eines diktationischen Piperidinderivats als OSDA mit Germaniumatomen hergestellt werden. Die ITQ-38-Struktur enthält ein dreidimensionales Gerüst mit geraden 10- und 12-Ring-Kanälen entlang der *b*-Richtung und zickzackförmigen 10-Ring-Kanälen entlang *a* und *c*.<sup>[115]</sup>

#### 4.7. Zeolithe mit verbundenen großen und mittelgroßen Poren, hergestellt aus schichtartigen Vorstufen

FER, ein multiporiger Zeolith mit verbundenen kleinen und mittelgroßen Poren, wurde bereits in Abschnitt 2.1 beschrieben. FER-verwandte Materialien werden aber auch als Vorstufen für die Synthese anderer multiporiger Zeolithe verwendet. So wurde beschrieben, dass eine „PREFER“ genannte kristalline schichtartige Vorstufe von FER<sup>[116]</sup> durch Säulenbildung durch Si-Atome in dem Zwischenschichtbereich in die neue offene, multiporige Struktur APZ-4 umgewandelt werden kann (Abbildung 17 A).<sup>[117]</sup> Der so gebildete multiporige APZ-4-Zeolith enthält verbundene  $12 \times 10$ -Ring-Poren und  $\text{SiO}_2(\text{OH})_2$ -Brücken zwischen endständigen Sauerstoffatomen benachbarter Silicatschichten (Abbildung 17 A). Zur Herstellung dieser multiporigen Struktur wird das PREFER-Ausgangsmaterial einer Säurebehandlung unterzogen,<sup>[117]</sup> sodass Si-Fragmente in den Zwischenschichttraum wandern können. APZ-4 ist aufgrund der zahlreichen Hydroxygruppen im Zwischenschichtbereich stark hydrophil. Unseres Wissens wurde dieses Material nur in der reinen Siliciumdioxidform hergestellt, die Synthese anderer APZ-4-Polymorphe, z.B. der Aluminosilikat- und Titanosilikatformen, wäre aber sehr interessant, um ihre katalytischen Eigenschaften bei verschiedenen chemischen Verfahren zu untersuchen.



**Abbildung 17.** Zeolithe mit verbundenen großen und mittelgroßen Poren, synthetisiert aus schichtartigen Vorstufen: A) APZ-4 aus PREFER und B) COK-14 aus UTL. Wiedergabe nach Lit. [117] bzw. Lit. [118].

Kürzlich wurde die Herstellung anderer multiporiger Zeolithe mit großen und mittelgroßen Poren durch inverse Sigma-Transformation beschrieben.<sup>[118]</sup> Dieses Konzept beruht auf der Umwandlung eines bekannten Zeoliths durch Gerüstkontraktion über selektives Entfernen einer Schicht von Gerüstatomen. In diesem Sinn schlügen Verheyen et al. die Umwandlung des Silicogermanats UTL,<sup>[119]</sup> das der erste beschriebene multiporige Zeolith mit extragroßen Poren mit  $14 \times 12$ -Ring-Poren ist (siehe Abschnitt 5.1), in einen neuen multiporigen Zeolith mit verbundenen großen und mittelgroßen Poren vor. Sie berichten, dass der bevorzugte Ort der Germaniumatome in den Doppel-4-Ring(D4R)-Einheiten der UTL-Struktur (Abbildung 17B, links) in Kombination mit ihrer hohen Reaktivität unter stark sauren Bedingungen das selektive Entfernen des Ge in D4R aus dem UTL-Gerüst begünstigt, wodurch ein neuer Zeolith entsteht (Abbildung 17B). Tatsächlich ermöglichte dieser Ansatz die Synthese des neuen siliciumreichen Zeoliths COK-14 (OKO), der nicht nur eine neue multiporige  $12 \times 10$ -Poren-Topologie aufweist, sondern auch gute hydrothermale Stabilität.<sup>[118]</sup> Ein weiterer Zeolith mit dieser OKO-Porenstruktur, IPC-2, wurde nach derselben Methode hergestellt. Sowohl der COK-14- als auch der IPC-2-Zeolith wurden als beinahe reine Siliciumdioxid-Polymorphe hergestellt, während die Herstellung der Aluminosilikatform dieser Materialien zum Auswerten ihrer katalytischen Eigenschaften noch eine interessante Aufgabe darstellt.

#### 5. Zeolithe mit extragroßen Poren, die mit kleineren Poren verbunden sind

In den letzten Jahren wurden mehrere multiporige Zeolithe mit extragroßen Poren beschrieben.<sup>[112, 120]</sup> Die meisten dieser Zeolithe enthalten zahlreiche Ge-Atome in ihrem Gerüst.<sup>[112, 120]</sup> Vor einigen Jahren schlügen Corma et al. das Einführen von Ge-Atomen als anorganische strukturlenkende Mittel bei der Synthese von Zeolithen vor, um die Kris-

tallisation von Molekularsieben mit D4R zu fördern. Das Ziel war es, Zeolithstrukturen mit geringen Gerüstdichten („framework density“, FD; Zahl der tetraedrisch umgebenen Atome pro 1000 Å<sup>3</sup>) und möglichst mit extragroßen Poren zu erhalten.<sup>[121]</sup> Diese Hypothese beruhte auf einer theoretischen Vorhersage von Brunner und Meier für reine Siliciumdioxid-Zeolithe, die eine Beziehung zwischen Zeolithen mit niedriger FD und dem Vorhandensein von 3- und 4-Ringen in ihrer Struktur annimmt.<sup>[122]</sup> Da die Kristallisation von reinen Siliciumdioxid-Zeolithen mit diesen kleinen Ringen schwierig ist, wurde argumentiert, dass Einführen von Ge die elektrische Neutralität des Gerüsts bewahrt, dabei aber die T-O-T-Winkel auf die richtige Weise verändern und die Entstehung und Stabilisierung dieser kleinen Ringe erleichtern sollte (beispielsweise Doppel-3-Ringe, D3R, und Doppel-4-Ringe, D4R).<sup>[3,120]</sup> Diese Hypothese wurde sowohl theoretisch als auch experimentell validiert,<sup>[121]</sup> und seither sind zahlreiche Silicogermanate mit niedriger FD und insbesondere mit Architekturen mit extragroßen Poren nach diesem Konzept erhalten worden.<sup>[119a,123]</sup> Einige dieser Zeolithe mit extragroßen Poren haben multiporige Strukturen mit der Möglichkeit zur „molekularen Verkehrsregelung“ bei chemischen Verfahren, an denen sowohl sperrige als auch kleine Moleküle beteiligt sind.

### 5.1. ITQ-15/IM-12

Die erste Veröffentlichung über einen Zeolith mit verbundenen extragroßen und großen Poren, ITQ-15, ist eine Patentschrift von Corma et al.<sup>[124]</sup> Die Struktur wurde gleichzeitig von Arbeitsgruppen in Mulhouse als IM-12<sup>[119b]</sup> und in Valencia als ITQ-15 bezeichnet,<sup>[119a]</sup> ihr IZA-Code lautet „UTL“. Das Poresystem von UTL besteht aus einem extragroßen 14-Ring-Kanal entlang der *c*-Achse mit Öffnungen von 10 × 6.7 Å, senkrecht gekreuzt von einem 12-Ring-Kanal entlang der *b*-Achse mit Porenöffnungen von 8.4 × 5.8 Å (siehe die Gerüsttopologie in Abbildung 18).<sup>[119]</sup> In beiden Fällen können Aluminiumatome in die UTL-Gerüste

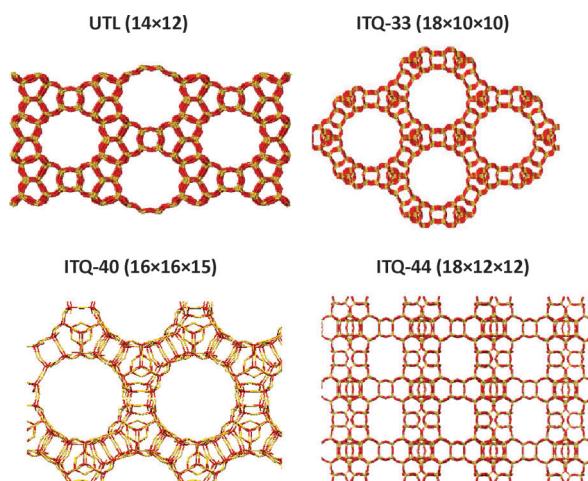


Abbildung 18. Strukturen von multiporigen Zeolithen mit extragroßen Poren.

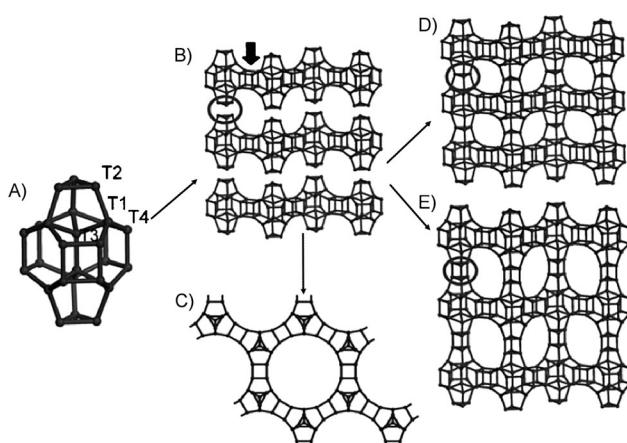
eingeführt werden, um Brønsted-Säure-Zentren für katalytische Anwendungen zu erzeugen. Pyridin-Adsorptions-Desorptions-Experimente weisen auf stark saure Zentren in ITQ-15 hin.<sup>[119a]</sup>

Der katalytische Nutzen der Kombination von extragroßen und großen Poren in der gleichen Struktur ist bei Desalkylierungsexperimenten von zwei Molekülen mit unterschiedlichen Größen, Triisopropylbenzol (TIPB) und Diisopropylbenzol (DIPB), im Vergleich mit einem Zeolith mit eindimensionalen extragroßen Poren, z. B. UTD-1, zu sehen.<sup>[119a]</sup> Die Reaktionsgeschwindigkeiten für die Desalkylierung des sperrigeren TIPB-Moleküls sind für ITQ-15 und UTD-1 ähnlich, da TIPB nur durch den in beiden Zeolithen vorhandenen 14-Ring-Kanal diffundieren kann. Dagegen ist die Desalkylierung von DIPB in ITQ-15 viel schneller, da dieses kleinere Molekül in ITQ-15 durch die 14- und 12-Ring-Poren diffundieren kann, in UTD-1-Zeolith aber nur durch die eindimensionalen 14-Ring-Poren.

Der UTL-Zeolith mit extragroßen Poren wurde auch in der Hydroisomerisierung von *n*-Decan,<sup>[125]</sup> deren Produktverteilung sehr empfindlich für den Durchmesser der zugänglichen Poren ist, und in der Transformation/Revalorisierung von Aromaten getestet.<sup>[126]</sup> So beschrieben Kirschhock et al., dass der UTL-Zeolith bei der Hydroisomerisierung von *n*-Decan eine höhere Selektivität für die sperrigen 3- und 4-Ethyloctan-Isomere als andere Zeolithe mit mittelgroßen und großen Poren zeigt.<sup>[125]</sup> Cejka et al. beobachteten, dass UTL bei der Alkylierung von Toluol mit Isopropylalkohol hochselektiv für Cymol ist und das unerwünschte Produkt *n*-Propyltoluol fast nicht gebildet wird.<sup>[126]</sup> Die Entstehung von Xylolen durch Disproportionierung von Toluol und Disproportionierung/Isomerisierung von Trimethylbenzol wird durch UTL im Vergleich zu BEA und MFI begünstigt, in Einklang mit dem Vorhandensein von extragroßen Poren in UTL.<sup>[126]</sup>

### 5.2. ITQ-33

Die erfolgreiche Synthese von ITQ-15 mit seinem zweidimensionalen System aus extragroßen Poren ermutigte uns zu neuen Ansätzen für die rationale Herstellung offener multiporiger Zeolith-Katalysatoren. Kleine und flexible OSDAs, beispielsweise Hexamethonium, die unter verschiedenen Synthesebedingungen zahlreiche Konformationen annehmen können, ermöglichen uns die Herstellung von Zeolithmaterialien mit verschiedenen Poren topologien.<sup>[112]</sup> So wurden sehr flexible und nichtselektive OSDAs mit anorganischen lenkenden Mitteln, z. B. Ge-Atomen und F, kombiniert, die die Entstehung kleiner SBUs wie D4R und 3-Ringen fördern. Die Aufgabe war erneut die Synthese von Zeolithen mit mehrdimensionalen extragroßen und miteinander verbundenen Poren.<sup>[3]</sup> So wurde ein experimenteller Aufbau vorgeschlagen, bei dem anorganische und organische strukturlenkende Mittel mit Syntheseverfahren mit hohem Durchsatz kombiniert werden.<sup>[123a,127]</sup> Mit diesem Ansatz wurde ein neuer, ITQ-33 genannter Zeolith mit extragroßen Poren und reiner Phase aus Ausgangsgemischen erhalten, in denen ITQ-33 nur als Nebenphase vorhanden war.<sup>[123a,127]</sup>



**Abbildung 19.** A) Gemeinsame Baueinheit von ITQ-33 und ITQ-44, B) gemeinsame zeolithische Schicht von ITQ-33 und ITQ-44, C) Ansicht der 18-Ring-Poren von ITQ-33 und ITQ-44, D) Ansicht der 10-Ring-Poren von ITQ-33, E) Ansicht der 12-Ring-Poren von ITQ-44. Wiedergabe nach Lit. [123c].

Die Gerüststruktur von ITQ-33 ist sehr ungewöhnlich mit geraden extragroßen 18-Ring-Kanälen mit Porenöffnungen von  $12.2\text{ \AA}$  (Abbildung 18 und Abbildung 19C), die von einem zweidimensionalen System aus 10-Ring-Kanälen mit Öffnungen von  $6.1 \times 4.3\text{ \AA}$  verbunden werden (Abbildung 19D).<sup>[123a]</sup> Diese sehr offene dreidimensionale Poren topologie entspricht 12.3 T-Atomen pro  $1000\text{ \AA}^3$  und hat damit die niedrigste FD, die bisher für einen kristallinen Zeolith beschrieben wurde. ITQ-33 könnte mit Gerüst-Aluminatomen hergestellt werden, um ein Material mit Brønsted-Azidität zu erhalten. Das Vorhandensein von Brønsted-Säure-Zentren in Kombination mit der besonderen Gerüsttopologie von ITQ-33 öffnet faszinierende Möglichkeiten für die Katalyse.

So zeigt ITQ-33 eine sehr hohe Aktivität für die industriell relevante Alkylierung von Benzol mit Propylen für die Herstellung von Cumol (Abbildung 20) unter Bildung von weniger als 0.01 % an unerwünschtem *n*-Propylbenzol.<sup>[123a, 127]</sup> Die Leistung von ITQ-33 ist besser als jene des gewerblichen Beta-Zeoliths, und es ist beständiger gegen Desaktivierung. Die geringere Katalysatordesaktivierung von ITQ-33 bei der Alkylierung von Benzol kann durch den extragroßen 18-Ring erklärt werden, dessen Poren die Entstehung und Diffusion

der alkylierten Produkte bevorzugen, während mittelgroße Poren die unerwünschte Oligomerisierung von Propylen verringern.<sup>[123a, 127]</sup>

Der ITQ-33-Zeolith zeigt ein interessantes Verhalten bei dem katalytischen Cracking eines Vakuumgasöls (Tabelle 2).<sup>[123a, 127]</sup> Im Vergleich zu gewerblichen Katalysatoren auf

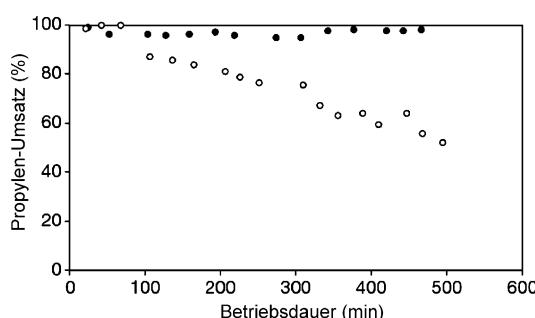
**Tabelle 2:** Katalytisches Cracking von arabischem leichtem Vakuumgasöl bei  $500^\circ\text{C}$ .

Katalysator	X [%]	Ausbeute [%]			Propylen/ Propan	Isobutene/ Isobutan
		Diesel	Benzin	Propylen		
USY	92.5	15.7	40.4	4.7	1.0	0.1
ITQ-33	89.2	22.6	34.5	4.2	1.9	0.4
Beta	84.0	14.1	32.3	7.5	1.9	0.5
USY + 20%	87.0	17.0	33.2	7.2	1.5	0.3
ZSM-5						
ITQ-33 + 20% ZSM-5	86.1	23.3	25.1	9.0	3.7	1.1

der Grundlage von USY-Zeolithen liefert ITQ-33 mehr Diesel und weniger Benzin bei erhöhten Ausbeuten an Propylen und Buten (siehe die katalytischen Aktivitäten von USY und Beta in Tabelle 2). Mit ITQ-33 konnten also die Ausbeuten von Propylen und Diesel gleichzeitig maximiert werden, aufgrund der zu geringen Dieselproduktion in europäischen Raffinerien und der zunehmenden Nachfrage an leichten Olefinen für chemische und petrochemische Verfahren ein wichtiges katalytisches Verhalten.<sup>[128]</sup> Die Struktur von ITQ-33 mit ihren verbundenen extragroßen 18-Ring-Poren und mittelgroßen 10-Ring-Poren ist zum gleichzeitigen Maximieren beider Selektivitäten geeignet, da die Diesel-Moleküle durch die sehr großen Poren diffundieren, während die Benzinmoleküle durch die mittelgroßen Poren diffundieren und in  $\text{C}_3$ - und  $\text{C}_4$ -Olefine gespalten werden.

### 5.3. Andere Germanosilicate mit extragroßen Poren und D3R (ITQ-40 und ITQ-44)

Durch Erhöhen des Ge-Gehalts im Synthesemedium ( $\text{Si}/\text{Ge} \approx 0.7\text{--}1.2$ ) ist kürzlich die Synthese von zwei multiporigen Silicogermanaten mit extragroßen Poren gelungen, deren Gerüstdichten die niedrigsten sind, die bisher für Zeolithmaterialien beschrieben wurden, nämlich ITQ-40 ( $\text{FD} = 10.1\text{ T}/1000\text{ \AA}^3$ )<sup>[123e]</sup> und ITQ-44 ( $\text{FD} = 10.9\text{ T}/1000\text{ \AA}^3$ ).<sup>[123c]</sup> In beiden Fällen begünstigt der hohe Ge-Gehalt erstmals bei Zeolithmaterialien nicht nur die Entstehung von D4R sondern auch von Doppel-3-Ringen (D3R; siehe die Struktur von ITQ-44 in Abbildung 19E). ITQ-40 zeigt ein dreidimensionales Gerüst mit verbundenen  $16 \times 16 \times 15$ -Ring-Poren mit kristallographischen Porenöffnungen von  $9.9\text{ \AA}$  für kreisförmige 15-Ring-Poren entlang der *c*-Achse und  $9.4 \times 10.4\text{ \AA}$  für die beiden 16-Ring-Poren entlang der *a*- und *b*-Achsen.<sup>[123e]</sup> Dagegen hat ITQ-44 ein dreidimensionales Gerüst mit verbundenen  $18 \times 12 \times 12$ -Ring-Poren mit Porenöffnungen von  $12.5\text{ \AA}$  für kreisförmige 18-Ring-Poren entlang der *c*-Achse (Abbildung 19C) und  $8.2 \times 6.0\text{ \AA}$  für ein System von 12-Ring-Poren in der *ab*-Ebene (Abbildung 19E). Die



**Abbildung 20.** Umwandlung von Propylen unter Verwendung von ITQ-33 (schwarze Kreise) und Beta (weiße Kreise). Wiedergabe nach Lit. [123a].

Struktur von ITQ-44 ist eng mit jener von ITQ-33 verwandt; beide werden aus den gleichen zeolithischen Schichten gebildet (Abbildung 19B), die bei ITQ-33 durch einfache 3-Ringe verbunden sind und bei ITQ-44 durch D3Rs (Abbildung 19D,E). Die hydrothermale Stabilität dieser Zeolithe sollte durch Verringern des Ge-Gehalts verbessert werden, damit ihr Potenzial als Katalysator bei Anwendungen mit sperrigen Molekülen untersucht werden kann.

## 6. Folgerungen und Ausblick

Wir haben die Synthese und katalytische Anwendungen der wichtigsten mikroporösen Molekularsiebe mit verbundenen Poren verschiedener Abmessungen beschrieben. Der Vorteil dieser multiporigen Zeolithe für bestimmte katalytische Anwendungen wurde besprochen, nicht nur hinsichtlich selektiver Diffusion von Reaktanten oder Produkten unter „molekularer Verkehrsregelung“ durch die unterschiedlich großen Kanäle, sondern auch durch selektive Besetzung aktiver Zentren in bestimmten kristallographischen Positionen der verschiedenen Poren/Hohlräume.

Trotz der großen Zahl an multiporigen Zeoliten, die bereits beschrieben und hier besprochen worden sind, besteht weiterhin Bedarf an verbesserten Syntheseverfahren, auch in Hinblick auf chemische Zusammensetzungen, hydrothermale Stabilitäten und Synthesekosten.

Eine der großen Herausforderungen der nächsten Jahre wird die Synthese von hydrothermal stabilen multiporigen Zeoliten mit extragroßen Poren sein. Mehrere multiporige Zeolithe mit extragroßen Poren wurden durch Einführen von Ge-Atomen als anorganische SDAs synthetisiert,<sup>[120]</sup> diese germaniumreichen Molekularsiebe mit extragroßen Poren haben aber nur geringe hydrothermale Stabilitäten. Kürzlich konnte in einigen Fällen die hydrothermale Stabilität dieser Katalysatoren durch isomorphe Substitution von Ge-Atomen durch Al- oder Si-Atome im Anschluss an die Synthese verbessert werden,<sup>[111a, 129]</sup> diese Verfahren wurden aber bisher nur für großporige Zeolithe beschrieben (ITQ-17 und ITQ-22). Es ist zu erwarten, dass selektive isomorphe Substitution von Ge durch andere Heteroatome unter geeigneten Bedingungen in naher Zukunft die Herstellung von beinahe Ge-freien Zeoliten mit extragroßen Poren ermöglichen wird.

Da die Synthese von Zeoliten mit extragroßen Poren, die einige spezifische kleine Baueinheiten wie D4R oder D3R enthalten, unter Ge-freien siliciumreichen Bedingungen sehr schwierig ist,<sup>[120]</sup> nehmen wir an, dass einer der günstigsten Synthesewege für hydrothermal stabile, siliciumreiche Zeolithe mit extragroßen Poren der Einsatz unterbrochener Gerüste mit geordneter Verteilung von Strukturdefekten in der kristallinen Struktur wäre. Die Gerüstdefekte an spezifischen kristallographischen Positionen könnten die Entstehung sehr offener Poren begünstigen. In diesem Sinn kann es notwendig sein, sperrige und spezifische OSDAs zum Füllen der großen

Hohlräumvolumina von multiporigen Zeoliten mit extra-großen Poren zu entwerfen und, was sehr wichtig ist, die Gerüstdefekte durch geeigneten Ladungsausgleich zwischen den OSDAs und den Siloxyspezies der Strukturdefekte spezifisch zu positionieren. Bei Entwurf und Auswahl der besten OSDA-Kandidaten als Template für multiporige Zeolithe mit extragroßen Poren könnten Molecular-Modeling-Verfahren hilfreich sein.

Die Kristallisation verschiedener multiporiger Zeolithe kann durch lineare und flexible OSDAs gelenkt werden. Besonders interessant ist das im Handel erhältliche Hexamethonium-Kation, das die Kristallisation multiporiger Zeolithe im Bereich von mittelgroßen/kleinen Poren bis hin zu extragroßen Poren lenken kann (Abbildung 21). Die Verwendung von linearen flexiblen OSDAs mit sperrigeren

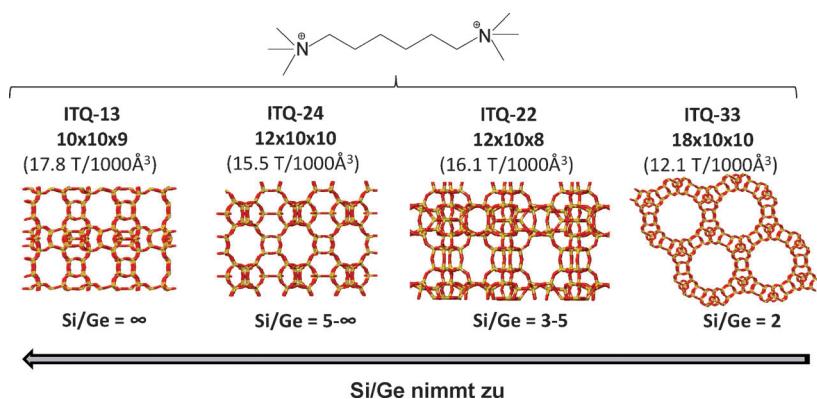


Abbildung 21. Verschiedene mit Hexamethonium als OSDA synthetisierte multiporige Zeolithe.

Substituenten in den kationischen Kopfgruppen kann auch das Füllen großer Hohlräumvolumen erleichtern, wie es für Template für multiporige Zeolithe mit großen oder extra-großen Poren unter siliciumreichen Synthesebedingungen erforderlich ist.

Die rationale Synthese von ITQ-39 unter Verwendung bifunktioneller OSDAs mit geeigneter Starrheit und Flexibilität ebnet den Weg zu neuen Zeoliten mit verbundenen großen und mittelgroßen Poren.<sup>[112, 113]</sup> Da diese multiporigen Zeolithe eine besondere Möglichkeit zum Kombinieren der katalytischen Eigenschaften von zwei relevanten Zeolithen bei industriellen Anwendungen bieten, z.B. von Beta und ZSM-5, könnte vermutet werden, dass der Entwurf neuer OSDAs mit geeigneter Starrheit/Flexibilität die Synthese neuer Zeolithstrukturen mit potenzieller kommerzieller Anwendung ermöglichen wird.

Die Kosten der Synthese multiporiger Zeolithe müssen konkurrenzfähig sein, damit sie für mögliche Anwendungen bei industriellen Verfahren in Frage kommen können. In diesem Sinn kann die Herstellung bekannter multiporiger Zeolithe nach einem OSDA-freien Syntheseansatz<sup>[130]</sup> oder unter Verwendung kostengünstiger OSDAs (beispielsweise Aminen)<sup>[10b]</sup> angestrebt werden.

Die Verwendung von OSDA-Gemischen könnte nicht nur die Wirtschaftlichkeit der Synthese verbessern, wenn ein kostspieliges OSDA wenigstens teilweise durch kostengünstige organische Moleküle ersetzt wird, sondern könnte auch

eine direkte Wirkung auf die Verteilung der aktiven Zentren in den Poren/Hohlräumen haben. Die bevorzugte Besetzung bestimmter aktiver Zentren in verschiedenen Poren oder kristallographischen Positionen kann die katalytischen Aktivitäten und Selektivitäten für bestimmte chemische Verfahren deutlich beeinflussen.<sup>[18d,23]</sup>

Wie danken dem MINECO der spanischen Regierung für finanzielle Fördermittel über „Severo Ochoa“ (SEV 2012-0267), Consolider Ingenio 2010-Multicat, MAT2012-37160, MAT2012-31657 und Intramural-2014801015.

Eingegangen am 18. Juni 2014  
Online veröffentlicht am 9. Februar 2015

Übersetzt von Dr. Thomas Steiner, Neu-Ulm

- [1] C. Cundy, P. A. Cox, *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, 82, 1.
- [2] a) M. E. Davis, *Nature* **2002**, 417, 813; b) A. Corma, *J. Catal.* **2003**, 216, 298; c) C. Martínez, A. Corma, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, 255, 1558; d) J. Cejka, G. Centi, J. Pérez-Pariente, W. J. Roth, *Catal. Today* **2012**, 179, 2.
- [3] A. Corma, M. E. Davis, *ChemPhysChem* **2004**, 5, 304.
- [4] M. E. Davis, R. F. Lobo, *Chem. Mater.* **1992**, 4, 756.
- [5] M. Moliner, C. Martínez, A. Corma, *Chem. Mater.* **2014**, 26, 246.
- [6] a) A. Corma, L. T. Nemeth, M. Renz, S. Valencia, *Nature* **2001**, 412, 423; b) M. Moliner, A. Corma, *Microporous Mesoporous Mater.* **2014**, 189, 31; c) B. Notari, *Catal. Today* **1993**, 18, 163.
- [7] a) M. Renz, T. Blasco, A. Corma, V. Fornes, R. Jensen, L. T. Nemeth, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 4708; b) A. Corma, M. E. Domine, L. T. Nemeth, S. Valencia, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 3194.
- [8] a) A. Corma, S. Iborra, A. Velty, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 2411; b) Y. Román-Leshkov, M. E. Davis, *ACS Catal.* **2011**, 1, 1566; c) M. Moliner, *Dalton Trans.* **2014**, 43, 4197.
- [9] a) S. T. Wilson, B. M. Lok, C. A. Messina, T. R. Cannan, E. M. Flanigen, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 1146; b) H. O. Pastore, S. Coluccia, L. Marchese, *Annu. Rev. Mater. Res.* **2005**, 35, 351; c) M. Hartmann, L. Kevan, *Res. Chem. Intermed.* **2002**, 28, 625.
- [10] a) A. Corma, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 2373; b) S. I. Zones, *Microporous Mesoporous Mater.* **2011**, 144, 1.
- [11] S. M. Csicsery, *Zeolites* **1984**, 4, 202.
- [12] E. G. Derouane, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1984**, 19, 1.
- [13] E. G. Derouane, Z. Gabelica, *J. Catal.* **1980**, 65, 486.
- [14] a) B. W. Lowe, D. A. Whan, M. S. Spencer, *J. Catal.* **1981**, 70, 237; b) E. G. Derouane, Z. Gabelica, P. A. Jacobs, *J. Catal.* **1981**, 70, 238; c) C. G. Pope, *J. Catal.* **1981**, 72, 174; d) E. G. Derouane, *J. Catal.* **1981**, 72, 177; e) E. G. Derouane, *Appl. Catal. A* **1994**, 115, N2.
- [15] a) L. A. Clark, G. T. Ye, R. Q. Snurr, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, 84, 2893; b) N. Neugebauer, P. Braüer, J. Kärger, *J. Catal.* **2000**, 194, 1; c) A. Brzank, G. Schütz, *Appl. Catal. A* **2005**, 288, 194; d) R. Harish, D. Karevski, G. M. Schütz, *J. Catal.* **2008**, 253, 191; e) S. Chatterjee, R. Harish, G. M. Schütz, *Chem. Ing. Tech.* **2013**, 85, 1671; f) A. Corma, F. J. Llopis, C. Martínez, G. Sastré, S. Valencia, *J. Catal.* **2009**, 268, 9.
- [16] a) R. Gounder, E. Iglesia, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 1958; b) R. Anquetil, J. Saussey, J. C. Lavalle, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, 1, 555; c) M. Boronat, C. Martínez-Sánchez, D. Law, A. Corma, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 16316.
- [17] a) A. Bhan, A. D. Allian, G. J. Sunley, D. J. Law, E. Iglesia, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 4919; b) A. Bhan, E. Iglesia, *Acc. Chem. Res.* **2008**, 41, 559; c) M. Boronat, C. Martínez, A. Corma, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13, 2603.
- [18] a) G. Guo, Y. Sun, Y. Long, *Chem. Commun.* **2000**, 1893; b) L. Schreyeck, P. Caullet, J. C. Mougenel, J. L. Guth, B. Marler, *Microporous Mater.* **1996**, 6, 259; c) T. J. Kim, W. S. Ahn, S. B. Hong, *Microporous Mater.* **1996**, 7, 35; d) A. B. Pinar, L. Gómez-Hortigüela, J. Pérez-Pariente, *Chem. Mater.* **2007**, 19, 5617.
- [19] a) W. Inaoka, S. Kasahara, T. Fukushima, K. Igawa, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1991**, 60, 37; b) R. A. Rakoczy, M. Breuninger, M. Hunger, Y. Traa, J. Weitkamp, *Chem. Eng. Technol.* **2002**, 25, 273.
- [20] R. M. Barrer, D. J. Marshall, *J. Chem. Soc.* **1964**, 485.
- [21] a) J. Song, L. Dai, Y. Ji, F. S. Xiao, *Chem. Mater.* **2006**, 18, 2775; b) B. Xie, J. Song, L. Ren, Y. Ji, J. Li, F. S. Xiao, *Chem. Mater.* **2008**, 20, 4533; c) Y. Kamimura, S. Tanahashi, K. Itabashi, A. Shimojima, T. Okubo, *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 744.
- [22] L. Gómez-Hortigüela, A. B. Pinar, F. Corà, J. Pérez-Pariente, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 2073.
- [23] A. B. Pinar, C. Márquez-Álvarez, M. Grande-Casas, J. Pérez-Pariente, *J. Catal.* **2009**, 263, 258.
- [24] Y. Román-Leshkov, M. Moliner, M. E. Davis, *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 1096.
- [25] H. H. Mooiweer, K. P. de Jong, B. Kraushaar-Czarnetzki, W. H. J. Stork, B. C. H. Krutzen, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, 84C, 2327.
- [26] a) J. Szabo, J. Perrotey, G. Szabo, J. C. Duchet, D. Cornet, *J. Phys. Chem. A* **1991**, 67, 79; b) J. Houzvicka, V. Ponec, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1997**, 39, 319.
- [27] <http://www.epa.gov/mtbe/gas.htm>.
- [28] a) M. Guisnet, P. Andy, N. S. Gnepp, C. Travers, E. Benazzi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1685; b) B. de Ménorval, P. Ayrault, N. S. Gnepp, M. Guisnet, *J. Catal.* **2005**, 230, 38.
- [29] a) R. J. Pellet, D. G. Casey, H. M. Huang, R. V. Kessler, E. J. Kuhlman, C. L. Oyoung, R. A. Sawicki, J. R. Ugolini, *J. Catal.* **1995**, 157, 423; b) P. Andy, N. S. Gnepp, M. Guisnet, E. Benazzi, C. Travers, *J. Catal.* **1998**, 173, 322.
- [30] a) H. Abrevaya, S. F. Abdo, R. L. Patton, U.S.-Patent 6867341, **2005**; b) H. Abrevaya, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2007**, 170, 1244; c) H. Abrevaya, G. P. Towler, U.S.-Patent 2010/0105974, **2010**; d) O. Bortnovsky, P. Sazama, B. Wichterlova, *Appl. Catal. A* **2005**, 287, 203; e) B. G. Anderson, R. R. Schumacher, R. Van Duren, A. P. Singh, R. A. Van Saten, *J. Mol. Catal. A* **2002**, 181, 291; f) R. Bastiani, Y. L. Lam, C. A. Henriques, V. T. da Silva, *Fuel* **2013**, 107, 680.
- [31] a) S. Ernst, J. Weitkamp, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1991**, 65, 645; b) J. L. Schlenker, J. B. Higgins, E. W. Valyocsik, *Zeolites* **1990**, 10, 293.
- [32] E. W. Valyocsik, N. M. Page, *Eur. Pat. Appl.* 174121, **1986**.
- [33] J. A. Martens, R. Ravishankar, I. E. Mishin, P. A. Jacobs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 4376; *Angew. Chem.* **2000**, 112, 4547.
- [34] a) E. Galli, A. Alberti, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* **1975**, 98, 331; b) S. B. Hong, E. G. Lear, P. A. Wright, W. Zhou, P. A. Cox, C. H. Shin, J. H. Park, I. S. Nam, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 5817.
- [35] a) J. G. Liou, *Contrib. Mineral. Petrol.* **1971**, 31, 171; b) H. Ghobarkar, O. Schaef, U. Guth, *J. Solid State Chem.* **1999**, 142, 451.
- [36] a) S. I. Zones, A. W. Burton, U.S.-Patent 7713512, **2010**; b) T. M. Davis, C. Y. Chen, N. Zilkova, D. Vitvarova-Prochazkova, J. Cejka, S. I. Zones, *J. Catal.* **2013**, 298, 84.
- [37] A. Corma, M. Puche, F. Rey, G. Sankar, S. J. Teat, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 1156; *Angew. Chem.* **2003**, 115, 1188.
- [38] T. Boix, M. Puche, M. A. Cambor, A. Corma, US 6,471,941, **2002**.

- [39] R. Castañeda, A. Corma, V. Fornés, J. Martínez-Triguero, S. Valencia, *J. Catal.* **2006**, 238, 79.
- [40] A. Corma, M. J. Diaz-Cabanas, J. L. Jorda, F. Rey, G. Sastre, K. G. Strohmaier, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 16482.
- [41] R. Millini, G. Perego, W. O. Parker, Jr., G. Bellussi, L. Carluccio, *Microporous Mater.* **1995**, 4, 221.
- [42] B. Marler, M. A. Camblor, H. Gies, *Microporous Mesoporous Mater.* **2006**, 90, 87.
- [43] T. Ikeda, Y. Oumi, Y. Akiyama, A. Kawai, F. Mizukami, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 4892; *Angew. Chem.* **2004**, 116, 5000.
- [44] S. Zanardi, A. Alberti, G. Cruciani, A. Corma, V. Fornés, M. Brunelli, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 4933; *Angew. Chem.* **2004**, 116, 5041.
- [45] T. Ikeda, Y. Oumi, T. Takeoka, T. Yokoyama, T. Sano, T. Hanaoka, *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, 110, 488.
- [46] Y. Wang, H. Gies, B. Marler, U. Müller, *Chem. Mater.* **2005**, 17, 43.
- [47] B. Tijsebaert, C. Varszegi, H. Gies, F. S. Xiao, X. Bao, T. Tatsumi, U. Muller, D. De Vos, *Chem. Commun.* **2008**, 2480.
- [48] B. Yilmaz, U. Muller, B. Tijsebaert, D. De Vos, B. Xie, F. S. Xiao, H. Gies, W. Zhang, X. Bao, H. Imai, T. Tatsumi, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 1812.
- [49] B. Tijsebaert, B. Yilmaz, U. Muller, H. Gies, W. Zhang, X. Bao, F. S. Xiao, T. Tatsumi, D. De Vos, *J. Catal.* **2011**, 278, 246.
- [50] D. R. Corbin, S. Schwarz, G. C. Sonnichsen, *Catal. Today* **1997**, 37, 71.
- [51] W. J. Roth, P. Nachtigall, R. E. Morris, P. S. Wheatley, V. R. Seymour, S. E. Ashbrook, P. Chlubná, L. Grajciar, M. Položij, A. Zukal, O. Shvets, J. Čejka, *Nat. Chem.* **2013**, 5, 628.
- [52] N. Dumont, Z. Gabelica, E. G. Derouane, L. B. McCusker, *Microporous Mater.* **1993**, 1, 149.
- [53] J. P. Lourenço, M. F. Ribeiro, F. R. Ribeiro, J. Rocha, Z. Gabelica, N. Dumont, E. G. Derouane, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, 84, 867.
- [54] J. P. Lourenço, M. F. Ribeiro, F. R. Ribeiro, J. Rocha, Z. Gabelica, *Appl. Catal. A* **1996**, 148, 167.
- [55] J. P. Lourenço, M. F. Ribeiro, F. R. Ribeiro, J. Rocha, Z. Gabelica, *React. Kinet. Catal. Lett.* **1996**, 59, 219.
- [56] R. E. Morris, A. Burton, L. M. Bull, S. I. Zones, *Chem. Mater.* **2004**, 16, 2844.
- [57] G. Cao, M. Afeworki, G. J. Kennedy, K. G. Strohmaier, D. L. Dorset, *Acta Crystallogr. Sect. B* **2007**, 63, 56.
- [58] D. B. Akolekar, *Zeolites* **1995**, 15, 583.
- [59] V. Patinec, P. A. Wright, P. Lightfoot, R. A. Aitken, P. A. Cox, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 3909.
- [60] X. Bu, P. Feng, G. D. Stucky, *Science* **1997**, 278, 2080.
- [61] C. S. Blackwell, R. W. Broach, M. G. Gatter, J. S. Holmgren, D. Y. Jan, G. J. Lewis, B. J. Mezza, T. M. Mezza, M. A. Miller, J. G. Moscoso, R. L. Patton, L. M. Rohde, M. W. Schoonover, W. Sinkler, B. A. Wilson, S. T. Wilson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 1737; *Angew. Chem.* **2003**, 115, 1779.
- [62] J. B. Higgins, K. D. Schmitt, *Zeolites* **1996**, 16, 236.
- [63] M. Itakura, Y. Oumi, M. Sadakane, T. Sano, *Mater. Res. Bull.* **2010**, 45, 646.
- [64] a) D. W. Breck, N. A. Acara, U.S.-Patent 2991151, **1961**; b) K. J. Andries, H. J. Bosmans, P. J. Grobet, *Zeolites* **1991**, 11, 124.
- [65] T. Moteki, T. Okubo, *Chem. Mater.* **2013**, 25, 2603.
- [66] J. Ceric, U.S.-Patent 3692470, **1972**.
- [67] a) R. Aiello, R. M. Barrer, J. A. Davies, I. S. Kerr, *Trans. Faraday Soc.* **1970**, 66, 1610; b) L. Moudafi, R. Dutarte, F. Fajula, F. Figueras, *Appl. Catal.* **1986**, 20, 189; c) A. Matijasic, J. Patarin, *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, 29, 405.
- [68] a) E. Sastre, A. Corma, F. Fajula, F. Figueras, J. Perez-Pariente, *J. Catal.* **1990**, 126, 457; b) J. A. Martens, J. Perez-Pariente, E. Sastre, A. Corma, P. A. Jacobs, *Appl. Catal.* **1988**, 45, 85.
- [69] a) W. Arous, H. Tounsi, S. Djemel, A. Ghorbel, G. Delahay, *Top. Catal.* **2007**, 42–43, 51; b) W. Arous, H. Tounsi, S. Djemel, A. Ghorbel, G. Delahay, *Catal. Commun.* **2005**, 6, 281.
- [70] N. Y. Chen, J. L. Schlenker, W. E. Garwood, G. T. Kokotailo, *J. Catal.* **1984**, 86, 24.
- [71] F. Hernandez, L. Moudafi, F. Fajula, F. Figueras, *Proceed. 8th Int. Congr. Catal.* **1985**, 2, 1447.
- [72] P. Dejaïve, A. Auroux, P. C. Gravelle, J. C. Vedrine, Z. Gabellica, E. G. Derouane, *J. Catal.* **1981**, 70, 123.
- [73] W. M. Meier, *Z. Kristallogr.* **1961**, 115, 439.
- [74] a) L. D. Fernandes, J. L. F. Monteiro, E. F. Sousa-Aguiar, A. Martinez, A. Corma, *J. Catal.* **1998**, 177, 363; b) H. Sasaki, Y. Oumi, K. Itabashi, B. Lu, T. Teranishi, T. Sano, *J. Mater. Chem.* **2003**, 13, 1173.
- [75] a) F. Hamidi, A. Bengueddach, F. Di Renzo, F. Fajula, *Catal. Lett.* **2003**, 87, 149; b) P. Sharma, P. Rajaram, R. Tomar, *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, 325, 547; c) L. Zhang, A. N. C. van Laak, P. E. de Jongh, K. P. De Jong, *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, 126, 115.
- [76] L. Zhang, S. Xie, W. Xin, X. Li, S. Liu, L. Xu, *Mater. Res. Bull.* **2011**, 46, 894.
- [77] M. Kato, K. Itabashi, A. Matsumoto, K. Tsutsumi, *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 1788.
- [78] a) P. K. Bajpai, M. S. Rao, K. V. G. K. Gokhale, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1978**, 17, 223; b) M. H. Groothaert, P. J. Smeets, B. F. Sels, P. A. Jacobs, R. A. Schoonheydt, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 1394; c) S. van Donk, A. Broersma, O. L. J. Gijzeman, J. A. van Bokhoven, J. H. Bitter, K. P. de Jong, *J. Catal.* **2001**, 204, 272; d) S. Samanta, N. K. Mal, P. Kumar, A. Bhawmik, *J. Mol. Catal. A* **2004**, 215, 169; e) A. Corma, J. Frontela, J. Lazaro, M. Perez, *Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Pet. Chem.* **1991**, 36, 833.
- [79] J. Lazaro, A. Corma, J. Frontela, US 5,057,471, **1991**.
- [80] P. Magnoux, M. Guisnet, *Appl. Catal.* **1988**, 38, 341.
- [81] a) W. J. Smith, EP 0,596,632, **1993**; b) B. Ellis, M. J. Howard, R. W. Joyner, K. N. Reddy, M. B. Padley, W. J. Smith, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1996**, 101, 771; c) P. Cheung, A. Bhan, G. J. Sunley, E. Iglesia, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 1617; *Angew. Chem.* **2006**, 118, 1647.
- [82] G. J. Sunley, D. J. Watson, *Catal. Today* **2000**, 58, 293.
- [83] J. J. Pluth, J. V. Smith, *Am. Mineral.* **1990**, 75, 501.
- [84] T. Willhammar, J. Sun, W. Wan, P. Olevnikov, D. Zhang, X. Zou, M. Moliner, J. Gonzalez, C. Martínez, F. Rey, A. Corma, *Nat. Chem.* **2012**, 4, 188.
- [85] R. F. Lobo, M. Pan, I. Chan, H. X. Li, R. C. Medrud, S. I. Zones, P. A. Crozier, M. E. Davis, *Science* **1993**, 262, 1543.
- [86] R. F. Lobo, M. Pan, I. Chan, R. C. Medrud, S. I. Zones, P. A. Crozier, M. E. Davis, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 12040.
- [87] R. F. Lobo, M. E. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 3766.
- [88] a) A. Corma, M. T. Navarro, F. Rey, J. Rius, S. Valencia, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2277; *Angew. Chem.* **2001**, 113, 2337; b) A. Corma, M. T. Navarro, F. Rey, S. Valencia, *Chem. Commun.* **2001**, 1486; c) G. Sastre, A. Vidal-Moya, T. Blasco, J. Rius, J. L. Jorda, M. T. Navarro, F. Rey, A. Corma, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 4722; *Angew. Chem.* **2002**, 114, 4916; d) T. Blasco, A. Corma, M. J. Diaz-Cabanas, F. Rey, A. Vidal-Moya, C. M. Zicovich-Wilson, *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 2634.
- [89] R. Castaneda, A. Corma, V. Fornes, F. Rey, J. Rius, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 7820.
- [90] A. Cantín, A. Corma, M. J. Diaz-Cabanas, J. L. Jorda, M. Moliner, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 4216.
- [91] a) B. Adair, C. Y. Chen, K. T. Wan, M. E. Davis, *Microporous Mater.* **1996**, 7, 261; b) C. W. Jones, S. I. Zones, M. E. Davis, *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, 28, 471.
- [92] A. Corma, C. Corell, F. J. Llopis, A. Martinez, J. Perez-Pariente, *Appl. Catal. A* **1994**, 115, 121.

- [93] a) A. Corma, *Microporous Mesoporous Mater.* **1998**, *21*, 487; b) G. Sastre, A. Corma, R. A. Catlow, *Top. Catal.* **1999**, *9*, 215.
- [94] E. Galli, S. Quartieri, G. Vezzalini, A. Alberti, *Eur. J. Mineral.* **1995**, *7*, 1029.
- [95] R. Simancas, D. Dari, N. Velamazán, M. T. Navarro, A. Cantín, J. L. Jordá, G. Sastre, A. Corma, F. Rey, *Science* **2010**, *330*, 1219.
- [96] D. L. Dorset, S. C. Weston, S. S. Dhingra, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 2045.
- [97] T. Shibata, S. Suzuki, H. Kawagoe, K. Komura, Y. Kubota, Y. Sugi, J. H. Kim, G. Seo, *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, *116*, 216.
- [98] T. Shibata, H. Kawagoe, H. Naiki, N. Komura, Y. Kubota, Y. Sugi, *J. Mol. Catal. A* **2009**, *297*, 80.
- [99] Y. Sugi, H. Maekawa, Y. Hasegawa, A. Ito, R. Asai, D. Yamamoto, K. Komura, Y. Kubota, J. H. Kim, G. Seo, *Catal. Today* **2008**, *131*, 413.
- [100] S. Inagaki, K. Takechi, Y. Kubota, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 2662.
- [101] Y. Kubota, Y. Koyama, T. Yamada, S. Inagaki, T. Tatsumi, *Chem. Commun.* **2008**, 6224.
- [102] S. Elomari, A. Burton, R. C. Medrud, R. Grosse-Kunstleve, *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, *118*, 325.
- [103] D. Xie, L. B. McCusker, C. Baerlocher, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 20604.
- [104] A. W. Burton, U.S.-Patent 7820141, **2010**.
- [105] C. Baerlocher, T. Weber, L. B. McCusker, L. Palatinus, S. I. Zones, *Science* **2011**, *333*, 1134.
- [106] S. I. Zones, J. Ruan, S. Elomari, O. Terasaki, C. Y. Chen, A. Corma, *Solid State Sci.* **2011**, *13*, 706.
- [107] C. Y. Chen, S. I. Zones, S. J. Huang, L. M. Bull, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2004**, *154B*, 1547.
- [108] S. I. Zones, C. Y. Chen, A. Benin, S. J. Hwang, *J. Catal.* **2013**, *308*, 213.
- [109] S. I. Zones, A. Benin, S. J. Hwang, D. Xie, S. Elomari, M. F. Hsieh, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 1462.
- [110] A. Corma, F. Rey, S. Valencia, J. L. Jorda, J. Rius, *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 493.
- [111] a) L. Burel, N. Kasian, A. Tuel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 1360; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 1384; b) P. Chlubná-Eliášová, Y. Tian, A. B. Pinar, M. Kubu, J. Cejka, R. E. Morris, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 7048; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 7168.
- [112] M. Moliner, F. Rey, A. Corma, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 13880; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 14124.
- [113] M. Moliner, J. González, M. T. Portilla, T. Willhammar, F. Rey, F. J. Llopis, X. Zou, A. Corma, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 9497.
- [114] M. Moliner, A. Corma, *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *164*, 44.
- [115] M. Moliner, T. Willhammar, W. Wan, J. González, F. Rey, J. L. Jorda, X. Zou, A. Corma, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 6473.
- [116] L. Chereyeck, P. H. Caullet, J. C. Mougenel, J. L. Guth, B. Marler, *Microporous Mater.* **1996**, *6*, 259.
- [117] T. Ikeda, S. Kayamori, Y. Oumi, F. Mizukami, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 3466.
- [118] E. Verheyen, L. Joos, K. Van Havenbergh, E. Breynaert, N. Kasian, E. Gobechiya, K. Houthoofd, C. Martineau, M. Hinterstein, F. Taulelle, V. Van Speybroeck, M. Waroquier, S. Bals, G. Van Tendeloo, C. E. A. Kirschhock, J. A. Martens, *Nat. Mater.* **2012**, *11*, 1059.
- [119] a) A. Corma, M. J. Diaz-Cabañas, F. Rey, S. Nicolopoulos, K. Boulahya, *Chem. Commun.* **2004**, 1356; b) J. L. Paillaud, B. Harbuzaru, J. Patarin, N. Bats, *Science* **2004**, *304*, 990.
- [120] J. Jiang, J. Yu, A. Corma, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3120; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 3186.
- [121] T. Blasco, A. Corma, M. J. Díaz-Cabañas, F. Rey, A. Vidal-Moya, C. M. Zicovich-Wilson, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 2634.
- [122] G. O. Brunner, W. M. Meier, *Nature* **1989**, *337*, 146.
- [123] a) A. Corma, M. J. Díaz-Cabañas, J. L. Jordá, C. Martínez, M. Moliner, *Nature* **2006**, *443*, 842; b) J. Sun, C. Bonneau, A. Cantín, A. Corma, M. J. Diaz-Cabañas, M. Moliner, D. Zhang, M. Li, X. Zou, *Nature* **2009**, *458*, 1154; c) J. Jiang, J. L. Jorda, M. J. Diaz-Cabañas, J. Jiang, M. Afeworki, D. L. Dorset, S. L. Soled, K. G. Strohmaier, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2010**, *107*, 11997.
- [124] a) A. Corma, M. J. Diaz-Cabañas, F. Rey, Sp. Pat. ES2186487, **2000**; b) A. Corma, M. J. Diaz-Cabañas, F. Rey, PCT Int. Appl. <patn/ > WO0203820, **2002**.
- [125] a) N. Kasian, T. I. Koranyi, G. Vanbutsele, K. Houthoofd, J. A. Martens, C. E. A. Kirschhock, *Top. Catal.* **2010**, *53*, 1374; b) N. Kasian, G. Vanbutsele, K. Houthoofd, T. I. Koranyi, J. A. Martens, C. E. A. Kirschhock, *Catal. Sci. Technol.* **2011**, *1*, 246; c) N. Kasian, E. Verheyen, G. Vanbutsele, K. Houthoofd, T. I. Koranyi, J. A. Martens, C. E. A. Kirschhock, *Microporous Mesoporous Mater.* **2013**, *166*, 153.
- [126] N. Zilková, M. Shamzhy, O. Shvets, J. Cejka, *Catal. Today* **2013**, *204*, 22.
- [127] M. Moliner, M. J. Diaz-Cabañas, V. Fornes, C. Martinez, A. Corma, *J. Catal.* **2008**, *254*, 101.
- [128] „Catalytic Processes for Light Olefin Production“: W. Xieqing, X. Chaogang, L. Zaiting, Z. Genquan in *Practical Advances in Petroleum Processing* (Hrsg.: C. S. Hsu, P. R. Robinson), Springer, New York, **2006**, S. 149–168.
- [129] a) H. Xu, J. G. Jiang, B. Yang, L. Zhang, M. He, P. Wu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 1355; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 1379; b) F. Gao, M. Jaber, K. Bozhilov, A. Vicente, C. Fernandez, V. Valtchev, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16580.
- [130] K. Iyoki, K. Itabashi, T. Okubo, *Microporous Mesoporous Mater.* **2014**, *189*, 22.
- [131] A. M. Prakash, S. Ashtekar, D. K. Chakrabarty, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1995**, *91*, 1045.
- [132] A. M. Chippindale, A. R. Cowley, *Zeolites* **1997**, *18*, 176.
- [133] A. R. Cowley, A. M. Chippindale, *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, *28*, 163.
- [134] S. B. Hong, S. H. Kim, Y. G. Kim, Y. C. Kim, P. A. Barrett, M. A. Camblor, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 2287.
- [135] M. E. Leonowicz, D. E. W. Vaughan, *Nature* **1987**, *329*, 819.
- [136] K. G. Strohmaier, D. E. W. Vaughan, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 16035.
- [137] P. A. Vaughan, *Acta Crystallogr.* **1966**, *21*, 983.
- [138] Siehe Lit. [31b].
- [139] M. G. Howden, *Zeolites* **1987**, *7*, 255.
- [140] S. L. Lawton, J. M. Bennett, J. L. Schlenker, M. K. Rubin, *Chem. Commun.* **1993**, 894.
- [141] Y. Lorgoilou, M. Dodin, J. L. Paillaud, P. Caullet, L. Michelin, L. Josien, O. Ersen, N. Bats, *J. Solid State Chem.* **2009**, *182*, 622.
- [142] M. Dodin, J. L. Paillaud, Y. Lorgoilou, P. Caullet, E. Elkaim, N. Bats, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10221.