

Universität Oldenburg - Praktikum zum MSc-Modul "Heterogene Katalyse"
Synthese von ZSM-5

1. Einleitung

Zeolithe haben durch ihre Einsatzmöglichkeiten in der Katalyse und in Trenn- und Adsorptionsprozessen eine enorme industrielle Bedeutung erlangt. In industriellen Prozessen werden Zeolithkristalle unter Verwendung von ton- oder kieselsäurehaltigen Bindematerialien zu wenige Millimeter großen Granulaten oder Pellets agglomeriert und als zufällig gepackte Katalysatorschüttungen in Festbettreaktoren eingesetzt.

“Zeolith“ ist ein Sammelbegriff für eine aus TO_4 -Tetraedern ($T = Si, Al, Ge, P, B, Fe, Ga, \dots$) aufgebaute Klasse mikroporöser Festkörper. Das *Subcommittee on Zeolites of the International Mineralogical Association* hat folgende Definition vorgeschlagen:

Ein Zeolith-Mineral ist eine kristalline Substanz, deren Struktur durch ein Gerüst verknüpfter Tetraeder charakterisiert ist. Diese bestehen aus vier Sauerstoffatomen, die ein Kation umgeben. Das Gerüst enthält offene Hohlräume in Form von Kanälen und Käfigen. Diese sind gewöhnlich von Wassermolekülen und üblicherweise austauschbaren Extragerüstkationen besetzt. Die Kanäle sind groß genug, um Gastmolekülen den Durchtritt zu erlauben. Bei hydratisierten Phasen erfolgt größtenteils bei Temperaturen unter 400 °C eine weithin reversible Dehydratisierung. Das Gerüst kann durch Hydroxylgruppen oder von Fluoratomen unterbrochen sein, welche eine Tetraederecke besetzen, die nicht mit einem angrenzenden Tetraeder verbunden ist.

Oft werden in der Literatur noch nach traditioneller Einteilung nur Alumosilikate als Zeolithe bezeichnet. Die Zusammensetzung eines Alumosilikats kann wie folgt wiedergegeben werden:



Der Ausdruck in den eckigen Klammern beschreibt die Anzahl der Tetraeder in der Elementarzelle. Der Quotient y/x gibt das Verhältnis von Silicium zu Aluminium an. Da nach der sogenannten Löwensteinregel aus energetischen Gründen keine Al-O-Al-Bindungen gebildet werden können, sind Silicium/Aluminium-Verhältnisse kleiner als eins nicht möglich. Das Verhältnis von Silicium und Aluminium wird häufig auch als Quotient von SiO_2 und Al_2O_3 (Modul) angegeben. M repräsentiert in der Formel ein- oder zweiwertige Metallkationen der Ladung n , die nicht am Gerüstaufbau beteiligt sind, sondern das durch den Einbau des nur dreiwertigen Al^{3+} entstandene anionische Netzwerk neutralisieren. Die Anzahl der Hydratwassermoleküle wird durch z angegeben.

Unabhängig von der genauen chemischen Zusammensetzung sind allein durch unterschiedliche Verknüpfungsmöglichkeiten der Tetraeder zahlreiche zeolithische Strukturen vorstellbar (**Abb. 1**).

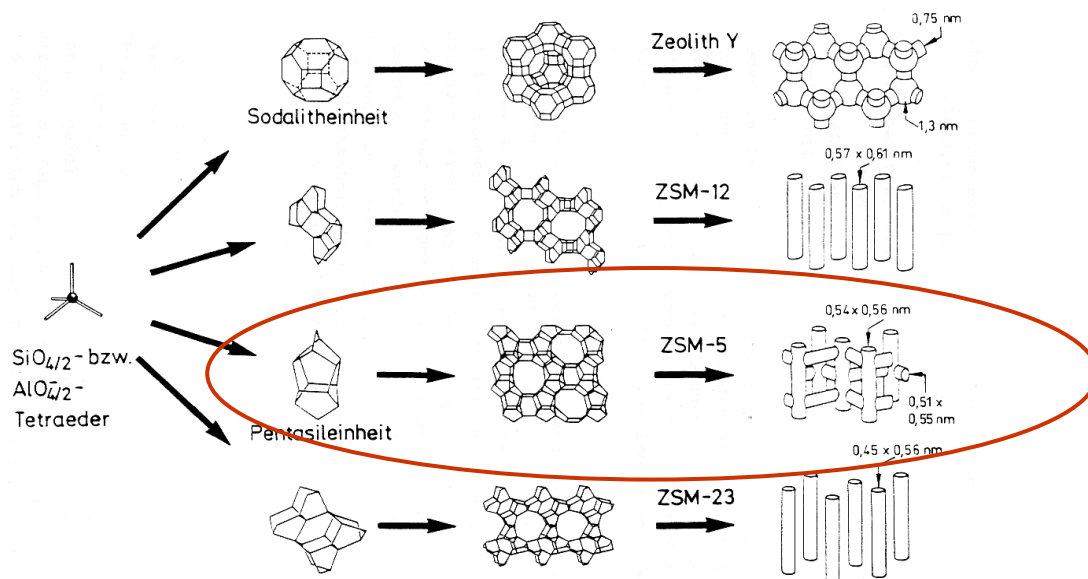


Abb. 1: Aufbau und Struktur ausgewählter Zeolithe (J. Weitkamp, *Solid State Ionics*, **2000**, 131, 175-188)

Derzeit sind von der *Structure Commission of the International Zeolite Association (IZA)* 191 verschiedene Strukturtypen natürlicher und synthetischer Zeolithe charakterisiert und durch drei Großbuchstaben (zum Beispiel MFI) gekennzeichnet worden. **Abb. 2** zeigt Vertreter zeolithischer Verbindungen verschiedener Strukturtypen mit ihren charakteristischen Porengrößen in Relation zu dem Durchmesser ausgewählter Moleküle.

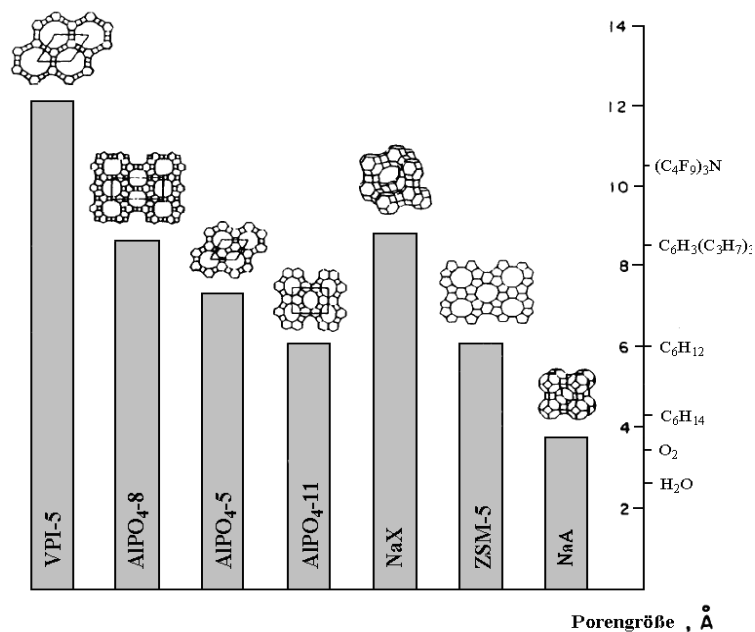


Abb. 2: Porenradien von Zeolithen verschiedener Strukturtypen im Vergleich zu den Durchmessern ausgewählter Moleküle (nach: M. E. Davis, R. F. Lobo, *Chem. Mater.*, **1992**, 4, 756-768).

Einen im Hinblick auf die eigenen Untersuchungen wichtigen Strukturtyp bilden die mittelporigen Zehnring-Zeolithe des Typs MFI. Der bedeutendste Vertreter ist das Alumosilikat ZSM-5 (*Zeolite Socony Mobil* Nr. 5). 1972 wurde von ARGAUER und LANDOLT von der *Mobil Oil* das erste Patent zur Synthese von ZSM-5 angemeldet. Die Struktur wird von Polyedern aus acht Fünfringen (sogenannte Pentasileinheiten) aufgebaut, die durch

Verknüpfung von $[\text{SiO}_4]$ - und $[\text{AlO}_4]^-$ - Tetraedern entstehen (**Abb. 1**). Diese Polyeder können über gemeinsame Kanten zu Ketten und über die Verknüpfung der Ketten zu Schichten verbunden werden (**Abb. 1**). Durch Verbrückung der Schichten wird schließlich ein dreidimensionales Porensystem aus geradlinig verlaufenden, nahezu kreisförmigen Zehringkanälen und dazu orthogonal ausgerichteten, zickzackförmigen Zehringkanälen elliptischer Form aufgebaut (**Abb. 1**).

2 Eigenschaften und Verwendung

Die vielfältigen Einsatzmöglichkeiten von Zeolithen in der Industrie beruhen auf verschiedenen interessanten Eigenschaften dieser Stoffklasse. Die Gruppe der Alumosilikate zeichnet sich durch folgende Charakteristika aus:

- frei bewegliche Kationen,
- große Porenoberflächen,
- einheitliche Poren und Hohlräume in molekularen Dimensionen,
- generierbare katalytisch aktive Zentren,
- hohe thermische und hydrothermische Stabilität.

Die frei beweglichen, ladungsausgleichenden Kationen im anionischen Netzwerk erlauben eine Anwendung als Ionenaustauscher. Die Austauschkapazität steigt mit dem Gehalt an Aluminiumionen im Gerüst, weshalb für diesen Anwendungsbereich sehr aluminiumreiche Zeolithe mit einem Si/Al-Verhältnis von eins angewendet werden. Die wohl bekannteste Verwendung findet sich im Zusatz von Zeolith NaA (**Abb. 1**) in Waschmitteln zur Reduzierung des Wasserhärtegrads durch Austausch der Natrium- gegen Calcium- und Magnesiumionen. Die Waschmittelindustrie ist zudem auch der mengenmäßig größte Abnehmer synthetischer Zeolithe.

Durch die außerordentlich große Porenoberfläche entsteht in dehydratisierter Form des Zeolithen eine hohe Adsorptionskapazität. Die Adsorptionseigenschaften können über das Si/Al-Verhältnis kontrolliert werden, das schon bei der Synthese und auch nachträglich durch verschiedene Dealuminierungsverfahren (zum Beispiel durch hydrothermale Behandlung und anschließende Extraktion mit Mineralsäuren) eingestellt werden kann. Derartige Modifizierungen erlauben eine Variation von hydrophilen zu hydrophoben Eigenschaften. Die regelmäßigen Strukturen der Poren und Hohlräume in molekularen Dimensionen verleihen Zeolithen zusätzlich die Eigenschaften eines Molekularsiebes. So können sie selektiv Stoffe adsorbieren, die ungehinderten Zugang zum Porengefüge finden. Durch Ionenaustausch ist es auch möglich, den effektiven Porendurchmesser eines Zeolithen zu verändern und so für spezifische Anwendungen gezielt anzupassen. Hohe elektrostatische Kräfte innerhalb der Hohlräume erlauben zudem die Trennung unterschiedlich polarisierbarer Moleküle mit gleich großen Querschnitten. Zeolithe werden daher nicht nur zur Trocknung von Gasen und Flüssigkeiten eingesetzt, sie eignen sich auch hervorragend zur Reinigung technischer Gase (Abtrennung von H_2S , NH_3 , CO_2 , NO_x , ...) und werden großtechnisch in Stofftrennungsprozessen, wie zum Beispiel bei der Extraktion von Paraffinen aus Erdöl, der

Trennung von *n*- und *iso*-Paraffinen, der Aliphaten- und Aromatentrennung und zur O₂-Anreicherung der Luft verwendet.

In der heterogenen Katalyse sind Zeolithe als Materialien von hoher thermischer und hydrothermischer Stabilität nicht nur als Träger für disperse Metalle geeignet, sondern auch als effektive und formselektive Katalysatoren. Durch einen Ionenaustausch mit Ammoniumionen und eine anschließende thermische Zersetzung können saure Zentren im Alumosilikat generiert werden (**Abb. 3**).

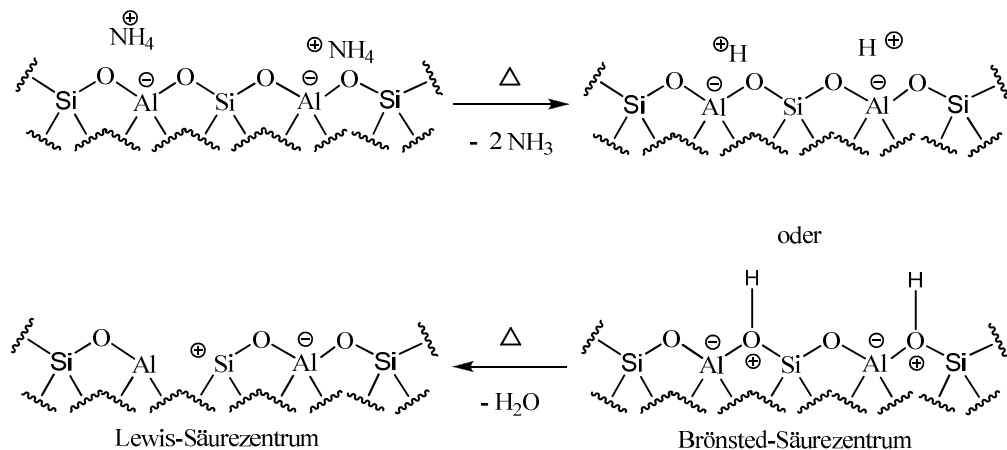


Abb. 3: Entstehung von Brønsted- und Lewis-saurer Zentren (durch thermische Behandlung) in einem Alumosilikat

Dichte und Stärke der Brønsted-Säurezentren variieren in Abhängigkeit vom Si/Al-Verhältnis. Die Protonen sind überwiegend in Form von Brücken-OH-Gruppen gebunden, die Säurestärke ist aber aufgrund der polarisierenden Wirkung benachbarter Aluminiumatome auf die Bindung hoch. Mit steigendem Aluminiumgehalt nimmt die Anzahl der sauren Zentren unter Verringerung der Säurestärke der einzelnen Zentren zu. Aus Brønsted-Säurezentren können bei Temperaturen ab 550 °C durch Dehydratisierung Lewis-Säurezentren entstehen. Über Ionenaustausch eingebrachte Kationen können ebenfalls als Lewis-Säurezentren oder als redoxaktive Zentren (zum Beispiel Fe³⁺, Cu²⁺, Co²⁺) wirksam sein. Durch den Einbau redoxaktiver Metallionen in das Gerüst (zum Beispiel Ti, V, Mn, Fe, Co, Ga) oder durch zusätzlich eingebrachte Edelmetalle als Hydrierkomponenten können Zeolithe schließlich auch als bifunktionelle Katalysatoren eingesetzt werden, die sowohl eine säure- als auch eine metallkatalysierte Reaktion fördern.

Hauptanwendungsgebiete für Zeolithe als Katalysatoren liegen im Bereich der Erdölverarbeitung, der Petrochemie und der organischen Synthese von Fein- und Spezialchemikalien. Ein Beispiel findet sich in einem der weltweit wichtigsten chemischen Prozesse, dem FCC-Verfahren (*Fluid Catalytic Cracking*), bei dem durch Zusatz saurer Zeolithe hochsiedende Erdölfraktionen selektiv zu Kraftstoffen hoher Oktanzahlen gespalten werden. Ein Beispiel für ein FCC-Additiv ist der Zeolith ZSM-5. Da die Porenöffnungen in der Größenordnung vieler industriell wichtiger organischer Moleküle liegen und die Kanalgeometrie spezifische formselektive Eigenschaften bietet, gehört ZSM-5 mittlerweile zu den am besten erforschten und am häufigsten industriell eingesetzten Zeolithen. Anwendungen findet er beispielsweise auch als Katalysator bei der Entparaffinierung von

Destillaten, der selektiven Überführung von Methanol in Benzin (*MTG*-Prozess), der Xylo-Isomerisierung und der Toluol-Disproportionierung sowie bei der Herstellung von Ethylbenzol (*Mobil-Badger*-Prozess) und Styrol.

3 Synthese

Die gängigste Methode zur Herstellung von Zeolithen ist die hydrothermale Synthese. Typische Ausgangssubstanzen zur Darstellung eines Alumosilikates sind Si-O- und Al-O-Bindungen enthaltene Quellen, die in wässrig-alkalischer Lösung bei Temperaturen von 50 °C bis 200 °C umgesetzt werden. Als Base dient oft ein Alkalimetallhydroxid, das als Mineralisierer fungiert und die amorphen Vorstufen in bewegliche, reaktivere Formen überführt. Viele Zeolithsynthesen benötigen noch den Zusatz eines sogenannten Templats, meist organischer Natur, das durch strukturdirigierende Eigenschaften die Ausbildung eines speziellen Porensystems fördert. Ein entscheidender Faktor ist die molare Zusammensetzung der Reaktionsmischung, die üblicherweise in folgender Form angegeben wird:



In der Formel repräsentiert *M* Kationen der Ladung *n*, *R* bezeichnet das organische Templat. Je nach gewünschter Zeolithstruktur, der chemischen Zusammensetzung der Syntheselösung und den gewählten Synthesebedingungen kann die Reaktionszeit wenige Stunden bis mehrere Wochen betragen. Insbesondere bei höheren Reaktionstemperaturen ab 100 °C dienen mit Teflon[®] ausgekleidete Edelstahlautoklaven (**Abb.4**) als Reaktionsgefäße, in denen die Synthese unter autogenem Druck durchgeführt wird.



Abb. 4 Laborautoklav für die Zeolithsynthese

Die Umwandlung amorpher Alumosilikatvorstufen in kristallinen Zeolith können mittels eines dreistufigen Syntheseablaufs mechanistisch beschrieben werden(siehe auch Abb.5):

1.) Induktionsphase:

- Gel- oder Kolloidbildung durch Vermischung der Reaktanden
- Einstellung eines quasistationären Gleichgewichtes zwischen Bereichen amorpher Materials der Si-O- und Al-O-Bindungen enthaltenen Vorstufen (**Abb. 5a**) und gelösten Silikat- und Alumosilikatanionen durch sich wiederholende Kondensations- und Hydrolysereaktionen (Knüpfung und Lösung von T-O-T-Bindungen).
- Entwicklung partiell kristalliner Gerüststrukturen (**Abb. 5b**)

- 2.) Keimbildungsphase:
- Entstehung ausreichend geordneter und daher zu weiterem Wachstum befähigter Bereiche (**Abb. 5c**)
- 3.) Wachstumsphase:
- Keimwachstum (**Abb. 5d**) und Auflösung amorpher Bereiche

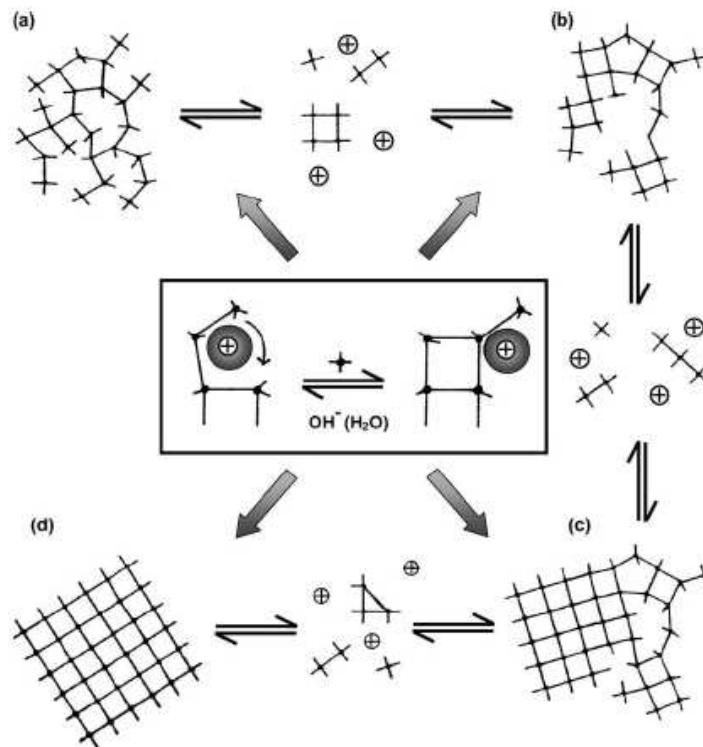


Abb. 5: Vorgeschlagener Mechanismus der Zeolithsynthese (C. S. Cundy, P. A. Cox, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2005**, 82, 1-78)

Die Kationen (bzw. Template) spielen im Mechanismus eine strukturdirigierende Rolle (**Abb. 5, Mitte**). In unmittelbarer Nähe einer sich entwickelnden Struktur akkumulieren sie durch sukzessiven Austausch ihrer Hydrathülle mit für sie energetisch günstigeren, üblicherweise in der Lösung vorliegenden Silikat- und Alumosilikatanionen neue T-Einheiten. Durch oben genannte Gleichgewichtsreaktionen bildet sich anschließend die kristalline Struktur um das Kation herum aus.

In **Abb. 6** ist schematisch die Lage eines eingebauten Templates im Porensystem am Beispiel einer MFI-Zeolithsynthese gezeigt, die unter Verwendung eines Tetrapropylammoniumsalzes (TPA^+X^-) als struktur-dirigierendes Reagenz durchgeführt wurde. Die Stickstoffatome der TPA-Moleküle befinden sich in den Kreuzpunkten der Kanäle im Porensystem, während sich die Propylketten am Stickstoffatom sowohl in die geraden als auch in die zickzackförmigen Kanäle erstrecken. Aus der Struktur kann das eingebaute Templat nur durch Kalzinierung entfernt werden.

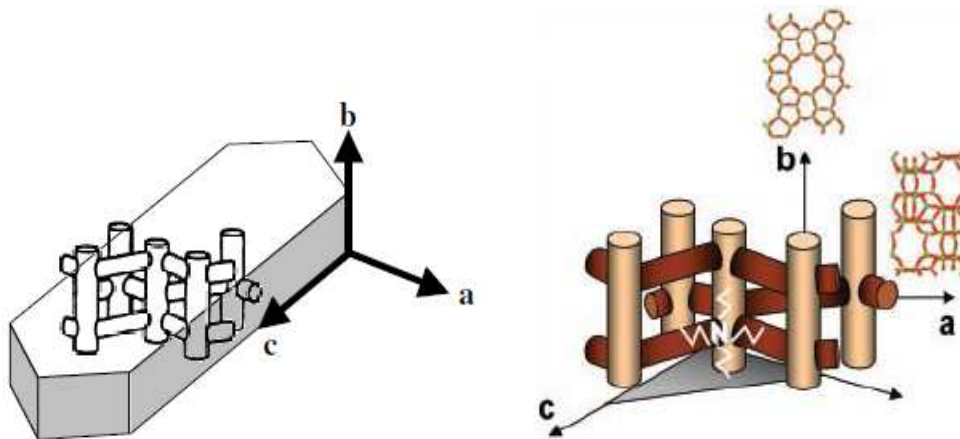


Abb. 6 Lage der eingebauten TPA-Moleküle in MFI-Zeolithen (Z. Lai et al. *Science*, **2003**, 300, 456-460)

Der Verlauf einer hydrothermalen Zeolithsynthese kann durch Zugabe einer ausreichenden Menge bereits hergestellter, kristalliner Nanopartikel (*Seeds*) des Zeolithen zur Reaktionsmischung zusätzlich beeinflusst werden. Die Kleinkristalle können während der Synthese nicht nur als Förderer sekundärer Keimbildungsprozesse (kristallinduzierte Keimbildung) wirken, sondern als Keime auch Oberfläche für weiteres Wachstum bieten und dadurch den Prozess zur gewünschten Zeolithstruktur lenken.^[17] Durch ihr Vorhandensein entfällt auch die Notwendigkeit der primären Keimbildung, wodurch sich die Induktionsperiode erheblich verkürzt.

4 Experimentelle Aufgabenstellung: Synthese von ZSM-5

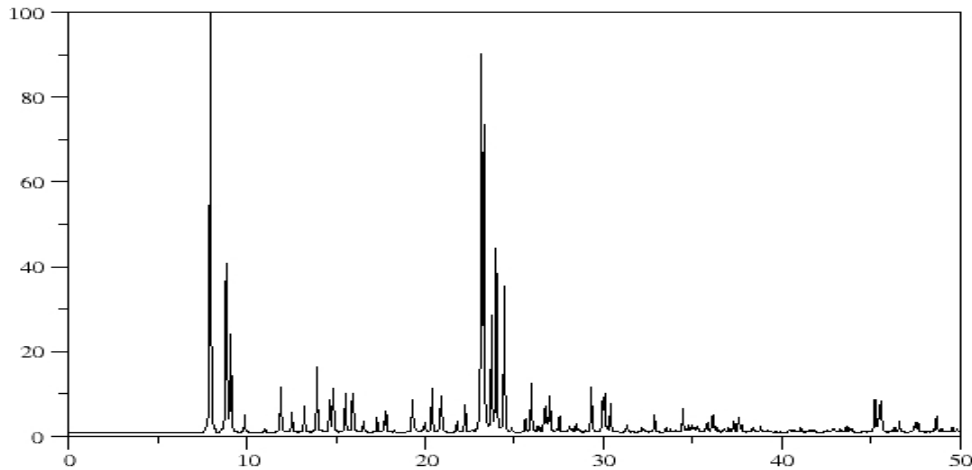
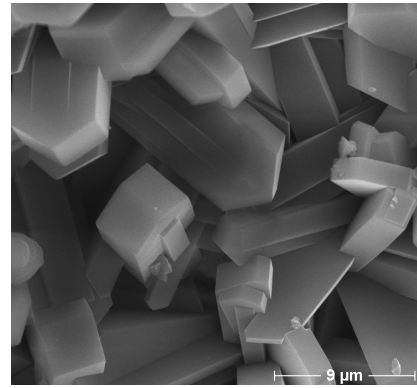
Modifizierte ZSM-5-Synthese nach MÜLLER und UNGER

- a) U. Müller, K. K. Unger, *Zeolites*, **1988**, 8, 154-156.
- b) U. Müller, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, **1989**.

Es handelt sich um eine leicht abgewandelte Form der von MÜLLER und UNGER^[25] beschriebenen, alkalifreien ZSM-5-Synthese, die in der Regel einheitliche Zeolithkristalle liefert. In Abhängigkeit vom Si/Al-Verhältnis werden Kristalle in Größenordnungen von 20-100 µm erhalten. Ausgangssubstanzen sind kolloidales Siliciumdioxid (*Ludox AS 40, Aldrich*) und hydratisiertes Aluminiumoxid (*Pural SB, CONDEA*). Als Mineralisierer wird eine 25%ige Ammoniaklösung und als strukturdirigierendes Reagenz wird TPABr -Tetrapropylammoniumbromid - (*Fluka*) verwendet. Der Ansatz der Reaktionslösung wird so berechnet, dass der 250 ml fassende Einsatz zu ca. 75% gefüllt ist. Die Zusammensetzung des Syntheseansatzes lautet somit: 123 g Wasser; 9 g TPABr; 0,575 g Pural SB, 18,45 g Ludox AS 40 und nach 30 Minuten 48 g 25%ig Ammoniaklösung.

Die Ausgangsmaterialien werden bis auf den Mineralisierer 30 Minuten intensiv miteinander verrührt. Anschließend wird der Mineralisierer zugegeben und weitere 30 Minuten verrührt. Die Umsetzung der Syntheselösung erfolgt in der Regel 96 Stunden bei einer Temperatur von 180 °C unter autogenem Druck. Der Zeolith ZSM-5 entsteht in der Ammoniumform und lässt sich durch Kalzinierung in die saure Form überführen.

Die Charakterisierung der gewaschenen und getrockneten ZSM-5-Kristalle erfolgte anhand der REM-Aufnahmen (Rasterelektronenmikroskop), die dem aus der Literatur bekannten Habitus für ZSM-5-Kristalle und -Schichten entspricht. Eine weitergehende Analytik bedient sich der Röntgenpulverdiffraktogramm (XRD).



XRD-Spektrum von TPA-ZSM-5 (Literaturspektrum: H. van Koningsveld, H. van Bekkum, J. C. Jansen, *Acta Cryst.*, **1987**, *B43*, 127-132.)

- Zu beachten sind:
- Die Syntheselösungen sind stark alkalisch.
 - Die Synthese wird unter autogenem Druck durchgeführt, ein vollständiger Abbau des Überdrucks ist auch oftmals nach dem Abkühlen nicht gewährleistet. Das Öffnen der Autoklaven hat unter entsprechender Vorsicht und nur mit Kittel und Schutzbrille zu erfolgen.