

# Abschlussbericht

Für die Förderperiode 2011-2013

## „Synthese hierarchischer Zeolithe für den Einsatz im MTO-Prozess“

Kennziffer 2917

Förderzeitraum: 1.7.2011 – 30.6.2013

### 1. Motivation

Alumosilikate und Siliziumalumophosphate sind als heterogene Säure-Base Katalysatoren in chemischen Prozessen von großem Interesse. Speziell der ZSM-5 und der SAPO-34 haben aufgrund ihres hohen Potentials bei der Umwandlung von Methanol zu Olefinen (MTO) großes Interesse gewonnen [1]. Der mikroporöse SAPO-34 ist ein acht-Ring Molekularsieb mit einer sehr definierten Porengröße von  $3,8 \times 4,3 \text{ \AA}$ . Der ZSM-5 als Vertreter der zehn-Ring Zeolithe hingegen weist eine Porenöffnung von  $5,5 \text{ \AA}$  auf. Diese sehr kleinen Porenöffnungen ermöglichen eine hohe Produktselektivität in verschiedenen katalytischen Reaktionen oder in Gastrennprozessen. Allerdings wirken sich die kleinen Porenöffnungen auch nachteilig auf die Diffusionskinetik der reagierenden Moleküle aus, was durchaus zu einer schnelleren Deaktivierung des Katalysators führen kann. Ziel ist es einen hierarchischen Katalysator zu entwickeln, welcher die hohe Selektivität der Mikroporen beibehält und zusätzlich größere Transportporen beinhaltet, um einen möglichst schnellen Stofftransport zu ermöglichen [2,3]. In den letzten Jahren wurde intensiv an neuen Synthesemethoden geforscht, um solche hierarchischen Zeolithsysteme herzustellen. Für Aluminosilikate (ZSM-5) konnten Meso- und Makroporen durch Ätzprozesse [3-5], Templatierung kohlenstoffhaltiger Materialien [6,7] oder der Synthese dünner Zeolithschichten [8] erfolgreich generiert werden. Das Erzeugen von Mesoporen durch Ätzen erfolgt durch das selektive Herauslösen bestimmter Bereiche im Zeolithpartikel. Bei den templathaltigen Zeolithsynthesen werden dem Precursorgel diverse kohlenstoffhaltige Verbindungen hinzugegeben, welche dann als Platzhalter dienen und anschließend wieder entfernt werden.

Im Rahmen der Max-Buchner-Stiftungsförderung wurden hierarchische Zeolithmaterialien synthetisiert und hinsichtlich ihrer katalytischen Leistung im MTO-Prozess bewertet. Für den SAPO-34 wurde dabei eine Kohlenstofftemplatierung und für den ZSM-5 eine Verbesserung der herkömmlichen Desilizierungstechnik entwickelt. Beide hierarchischen Materialien zeigten gesteigerte Methanolumsatzkapazitäten im Vergleich zu ihrem mikroporösen Gegenstück.

## 2. Ergebnisse

### 2.1. SAPO-34 Kohlenstofftemplatierung

In der ersten Förderperiode konnte, das für ZSM-5 etablierte ‚carbon templating‘ als gängige Methode der Templatierung erfolgreich auf den SAPO-34 übertragen werden [9]. Als Kohlenstoffmaterialien wurden Kohlenstoffnanopartikel und Kohlenstoffnanotubes eingesetzt. Die erhaltenen Materialien wiesen eine zusätzliche Porosität, ohne merkliche strukturelle Schäden (Zwischenbericht) auf. Diese sich in ihrer Porosität unterscheidenden Materialien wurden hinsichtlich der Methanolumsatzkapazität und der Kohlenwasserstoffselektivität im MTO-Prozess untersucht.

In Abbildung 1 ist das Produktspektrum der verschiedenen Katalysatoren (nicht templatiert, Nanopartikel templatiert und Nanotube templatiert) gegen die Zeit (TOS = time on stream) aufgetragen. Zudem wurde Dimethylether als Kondensationsprodukt des Methanols mit als Reaktionsedukt betrachtet. Alle drei Katalysatoren wiesen zu Beginn der Reaktion einen vollständigen Umsatz mit den Hauptprodukten Ethen und Propen auf. Die Nanotube templatierten SAPO-34 zeigten eine deutlich längere Katalysatorlaufzeit (ca. 300 min TOS) als die nicht templatierten (ca. 120 min TOS) oder die Nanopartikel templatierten (ca. 120 min TOS) Materialien.

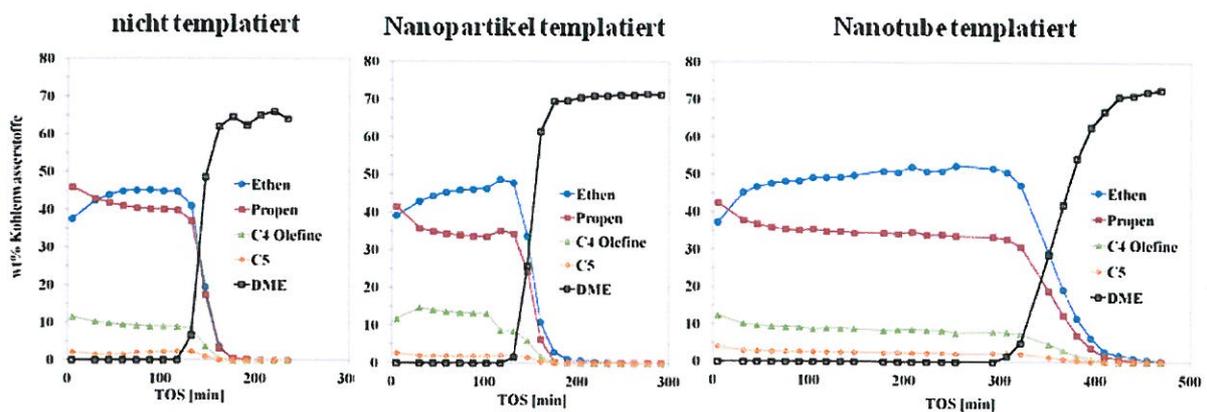


Abbildung 1: Katalytische Ergebnisse der Materialien in der Methanolumwandlung ( $T = 470^{\circ}\text{C}$ ;  $\text{WHSV} = 1 \text{ g}_{\text{MeOH}} \cdot \text{g}_{\text{Probe}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ )

Diese Verbesserung der Katalysatorlaufzeit wird aufgrund der gleichen physikochemischen Eigenschaften der SAPO-34 Materialien den veränderten Diffusionseigenschaften zugeschrieben. Dabei wird bei dem mit Nanotubes templatierten Material von einem Mesoporennetzwerk ausgegangen. Wohingegen der mit Nanopartikeln templatierete SAPO-34 keine katalytische Verbesserung aufwies, was auf isolierte Mesoporen zurückgeführt wird. n-Butan uptake Messungen konnten diese These untermauert (Zwischenbericht).

## 2.2. ZSM-5 Desilikation mit Tensiden

Zu der konventionellen ZSM-5 Desilizierungstechnik, basierend auf einer Natronlaugebehandlung, wurde ein kationisches Tensid (Cetyltrimethylammonium bromid) hinzugesetzt [10]. Diese Tenside verursachen durch Ladungskompensation ein mizellinduziertes Wiederabscheiden von silikatischen Spezies und herausgelösten Zeolithfragmenten. Dies führt auf der einen Seite zu einer Anlagerung dieser Spezies um die Tensidmizellen, woraus eine definierte Mesoporenbildung resultiert und auf der anderen Seite zu einer Reduzierung des Desilizierungsverlustes durch das Wiederabscheiden bereits herausgelöster Komponenten. Dabei konnte diese Desilizierungstechnik unabhängig von Zeolithzusammensetzung und –morphologie erfolgreich angewendet werden. In Abbildung 2 sind die Stickstoffphysisorptionsisothermen und die errechneten Porenradienverteilungen eines mit CTAB desilzierten, eines konventionell desilzierten und eines mikroporösen Referenzmaterials dargestellt.

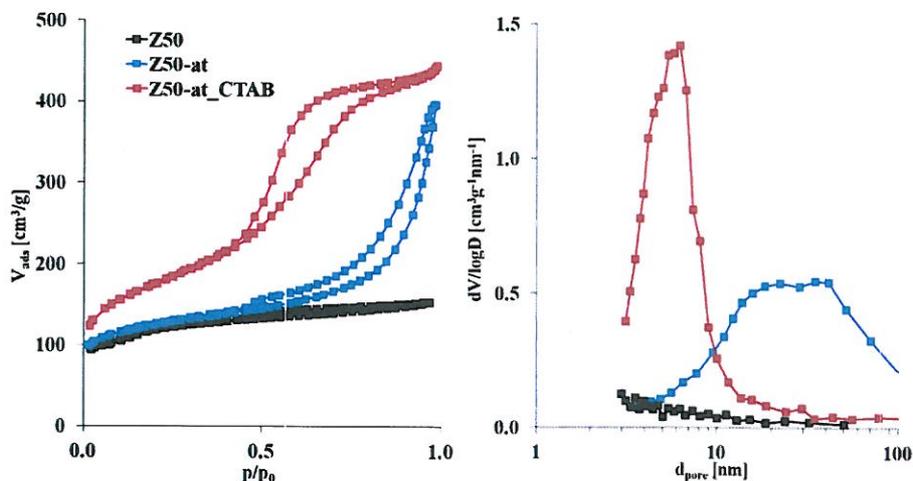


Abbildung 2: Stickstoffphysisorptionsisothermen und BJH-Porenradienverteilung des mit CTAB desilzierten (Z50-at\_CTAB), des konventionell desilzierten (Z50-at) und des mikroporösen ZSM-5 (Z50). Ersichtlich ist, dass aufgrund der CTAB Moleküle die relativ breite Mesoporenverteilung von 10 – 100 nm auf 3 – 10 nm eingeschränkt werden konnte. Außerdem konnte der Materialverlust deutlich reduziert werden. Ein weiterer entscheidender Vorteil dieser Desilizierungstechnik ist die deutliche Erhöhung der externen Oberfläche (Z50: 55 m<sup>2</sup>/g; Z50-at: 229 m<sup>2</sup>/g; Z50-at\_CTAB: 439 m<sup>2</sup>/g).

Die katalytische Austestung erfolgte mithilfe der MTH-Reaktion und demselben apparativen Aufbau welcher für die obigen Versuche verwendet wurde. Diese Versuche ergaben, dass das Material, welches mit CTAB desilziert wurde die höchsten Methanolumsatzkapazitäten aufweist (Abbildung 3). In der linken Abbildung sind die Methanolumsatzkurven gegen die Zeit aufgetragen. In der rechten Abbildung sind die absoluten (blau) und relativen (rot)

Methanolumsatzkapazitäten dargestellt. Bei der relativen Umsatzkapazität wird der Verlust, welcher sich durch die Desilizierung ergibt mit eingerechnet.

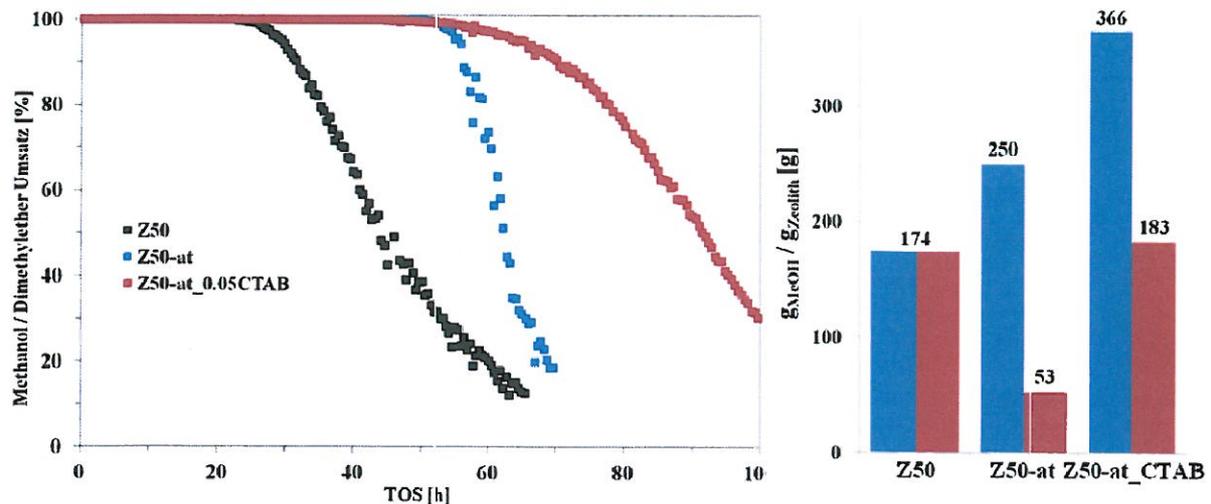


Abbildung 3: Katalytische Ergebnisse der ZSM-5 Materialien (mikroporös: Z50; konventionell desiliziert: Z50-at; CTAB desiliziert: Z50-at\_CTAB) in der Methanolumwandlung ( $T = 400^{\circ}\text{C}$ ;  $\text{WHSV} = 4 \text{ g}_{\text{MeOH}} \cdot \text{g}_{\text{Probe}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ).

Durch Variation der Desilizierungszeit und -temperatur sowie der Basen- bzw. CTAB-Konzentration konnte eine weitere Verbesserung der Methanolumsatzkapazität bis  $462 \text{ g}_{\text{MeOH}}/\text{g}_{\text{Zeolith}}$  erzielt werden.

### 2.3. Koksverteilung in hierarchischen Zeolithen und Auswirkungen auf MTH Katalyse

Aufgrund der unterschiedlichen porösen Eigenschaften besitzen die Zeolithe auch unterschiedliche Diffusivitäten, welche einen entscheidenden Einfluss auf die Katalyse haben. Die verbesserte Diffusivität der hierarchischen Zeolithe wird als Hauptgrund für die höhere Methanolumsatzkapazität angeführt. Um diese These zu untermauern wurden deaktivierte ZSM-5 Zeolithe hinsichtlich ihrer Koksablagerungen und der daraus folgenden Konsequenzen untersucht. In Abbildung 4 sind die Partikelquerschnitte eines mikroporösen (Z50) und eines hierarchischen (Z50-at\_CTAB) deaktivierten ZSM-5 Zeolithen dargestellt. Das rechte Bild der Abbildung 4 zeigt das mittels EDX Linienscan bestimmte Kohlenstoff- zu Siliziumverhältnis in diesen Katalysatoren. Demzufolge ist die Koksverteilung im hierarchischen Zeolithen über den gesamten Partikel relativ homogen, wohingegen im mikroporösen ZSM-5 ein deutlicher Gradient von außen nach innen zu verzeichnen ist. Dieser Sachverhalt ist ein Indiz dafür, dass im mikroporösen Material aufgrund von Diffusionsbarrieren nur die äußeren Schalen des Zeolithpartikels deaktivierten und das Innere

des Partikels aufgrund dieser Kokshülle nicht genügend erreicht werden kann. Dies wiederum führt zu einer ineffizienten Ausnutzung des Katalysatorsystems.

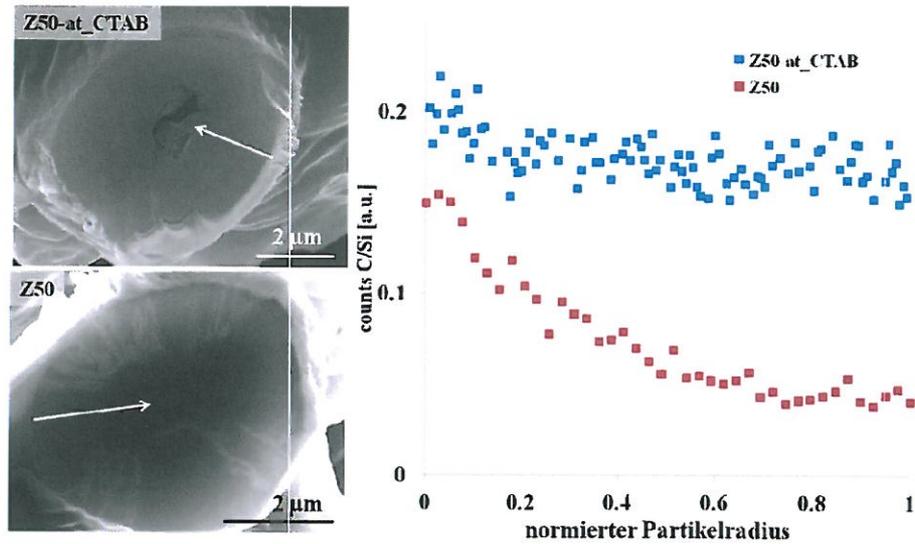


Abbildung 4: links: Partikelquerschnitte deaktivierter ZSM-5 Zeolithe (Z50: mikroporös; Z50-at\_CTAB: hierarchisch); rechts: Kohlenstoffverteilung der Partikelquerschnitte bestimmt mittels EDX Linienscan. Prinzipiell lassen sich durch Koks deaktivierte Zeolithe durch Abbrennen der Kohlenstoffspezies wieder regenerieren, allerdings wird stets ein Teil der aciden Zentren durch Aluminiumabbau irreversibel geschädigt. Untersuchungen bezüglich der Acidität haben ergeben, dass der mikroporöse Zeolith weniger stark geschädigt wurde wie das hierarchische Material. Diese Beobachtung steht mit den Messungen der Linienscans im Einklang, da eine höhere Koksablagerung auch zu einem verstärkten Abbau von Aluminium führt. Die unterschiedliche Schädigung der aciden Zentren führt zu einer unterschiedlichen katalytischen Leistung der reaktivierten Katalysatoren. Die Methanolumsatzkurven der frischen und einmal bzw. zweimal regenerierten Katalysatoren sind in Abbildung 5 gezeigt.

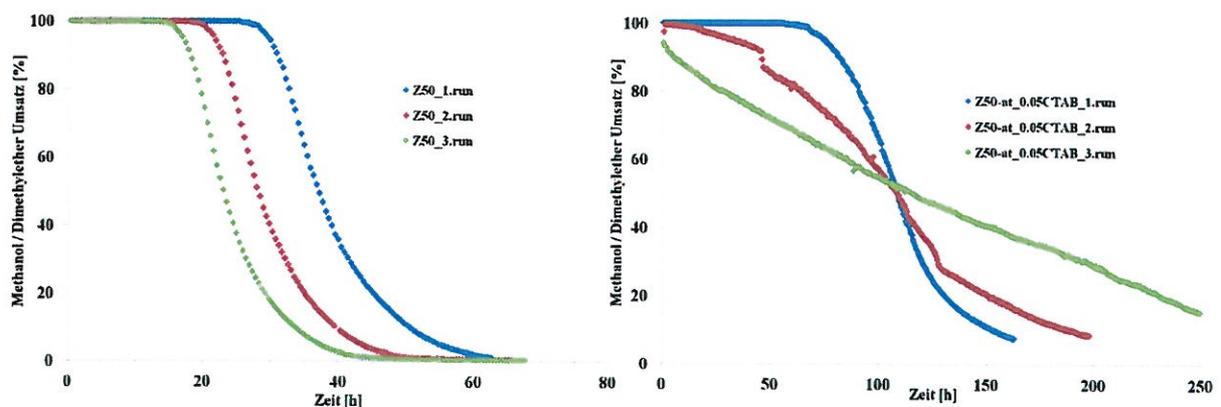


Abbildung 5: Methanolumsatzkurven der frischen und regenerierten ZSM-5 Katalysatoren (mikroporös; Z50; hierarchisch; Z50-at\_CTAB).

Ersichtlich ist das unterschiedliche Deaktivierungsverhalten der reaktivierten Katalysatoren. Dies wird darauf zurückgeführt, dass die aciden Zentren des hierarchischen Zeolithen durch

die Reaktivierung homogener und erheblich stärker geschädigt werden als die des mikroporösen Zeolithen. Im mikroporösen Zeolithen erfolgt die irreversible Schädigung der aciden Zentren vornehmlich an den Stellen an denen vor der Reaktivierung Koksablagerungen vorzufinden waren. Eine detaillierte Untersuchung des Deaktivierungs- und Reaktivierungsverhaltens sowie eine modelhafte Beschreibung sind in [11] zu finden.

### Zusammenfassung

In der Förderperiode 2011-2013, im Rahmen des Max-Buchner-Forschungs-stipendiums, wurde an neuartigen hierarchischen Zeolithsystemen geforscht. Durch das Templatieren mit kohlenstoffhaltigen Materialien konnten erfolgreich zusätzliche poröse Netzwerke in den SAPO-34 eingebracht werden. Weiterhin wurden über eine modifizierte Desilizierungstechnik hierarchische ZSM-5 Zeolithe hergestellt. Die neuen Materialien wiesen verbesserte Diffusions- und katalytische Eigenschaften auf. Die unterschiedlichen Porositäten in den ZSM-5 Zeolithen führten zu einem unterschiedlichen katalytischen Verhalten der reaktivierten Katalysatoren in der Methanol Umwandlung was mit einer unterschiedlich starken Schädigung der Katalysatoracidität begründet wird.

### Literatur

- [1] Stöcker, M., *Microporous and Mesoporous Materials*, **1999**, 29, 3-48.
- [2] Christensen, C. H.; Johannsen, K.; Toernqvist, E.; Schmidt, I.; Topsoe, H.; Christensen, C. H.; *Catalysis Today*, **2007**, 128, 117-122.
- [3] Perez-Ramirez, J.; Christensen, C. H.; Egeblad, K.; Christensen, C. H.; Groen, J. C.; *Chemical Society Reviews*, **2008**, 37, 2530-2542.
- [4] Perez-Ramirez, J.; Verboekend, D.; Bonilla, A.; Abello, S.; *Advanced Functional Materials*, **2009**, 19, 3972-3979.
- [5] Pashkova, V.; Wloch, E.; Mikolajczyk, A.; Laniecki, M.; Sulikowski, B.; Derewinski, M.; *Catalysis Letters*, **2009**, 128, 64-71.
- [6] Jacobsen, C. J. H.; Madsen, C.; Houzvicka, J.; Schmidt, I.; Carlsson, A.; *Journal of the American Chemical Society*, **2000**, 122, 7116-7117.
- [7] Egeblad, K.; Christensen, C. H.; Kustova, M.; Christensen, C. H.; *Chemistry of Materials*, **2008**, 20, 946-960.
- [8] Choi, M.; Na, K.; Kim, J.; Sakamoto Y.; Terasaki, O.; Ryoo, R.; *Nature*, **2009**, 461, 246-249.

### Publikationen ermöglicht durch das Max-Buchner-Forschungsstipendium

- [9] Schmidt, F.; Paasch S.; Brunner, E.; Kaskel, S.; Carbon templated SAPO-34 with improved adsorption kinetics and catalytic performance in the MTO-reaction, *Microporous and Mesoporous Materials*, **2012**, 164, 214-221.
- [10] Schmidt, F.; Lohe, M.R.; Büchner, B.; Giordanino, F.; Bonino, F.; Kaskel, S.; Improved catalytic performance of hierarchical ZSM-5 synthesized by desilication with surfactants, *Microporous and Mesoporous Materials*, **2013**, 165 148-157.
- [11] Schmidt, F.; Hoffmann, C.; Giordanino, F.; Bordiga, S.; Simon, P.; Carrillo-Cabrera, W.; Kaskel, S.; submitted.