

DISS. ETH NO. 22442

From Powder to Technical Body: Structured Zeolite Catalysts with Enhanced Functionality

A thesis submitted to attain the degree of
DOCTOR OF SCIENCES of ETH ZURICH

(Dr. sc. ETH Zurich)

presented by

NINA-LUISA MICHELS

M.Sc. ETH, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Switzerland

born on 20.05.1986

citizen of Germany

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. J. Pérez-Ramírez, examiner

Prof. Dr. M. Morbidelli, co-examiner

Dr. N. Marti, co-examiner

Dr. S. Mitchell, co-examiner

2014

Summary

Progress in heterogeneous catalysis has been, is, and will always be motivated by societal needs (*e.g.*, environment, energy, chemicals, fuels), with the ultimate aim of improving process efficiency on a technical scale. Technical catalysts are typically complex bodies comprising the active phase(s) and numerous additives, introduced to optimize a particular function, and ranging from tens of microns to several centimeters in size suitable for their commercial application. They can differ strongly in composition, structure, porosity, and performance from research catalysts, *i.e.*, laboratory-developed materials constituted by a single bulk or supported active phase in powder form, which are the predominant focus of academic investigations. However, despite the tremendous relevance, no clear fundamental guidelines exist for their technical manufacture, encompassing the up-scaled preparation, formulation, and structuring, which is often shrouded in secrecy.

In zeolite catalysis, which accounts for approximately 10–13% of the global catalyst market by value, only a handful of the 218 existing framework types have been commercialized. It is believed that an improved understanding of the scale-up process would facilitate the translation of novel zeolite materials to an industrial context. This century, developments in the synthesis of zeolite catalysts have increasingly focused on the attainment of hierarchically-structured materials, in which an auxiliary network of meso/macropores enhances the active site accessibility, leading to improved catalytic performance at laboratory scale. Taking this promising class of zeolites as a timely example, the first part of this thesis tackles the necessary steps to translate the preparation of hierarchical zeolites to the plant scale. The latter was achieved through a tight collaboration with Zeochem AG, an international manufacturer of molecular sieves and chromatography gels, who provided the existing infrastructure for the synthesis of conventional zeolites, and shared their expertise in the establishment of a versatile and cost-effective route for the large-scale manufacture, the selection of an appropriate catalyst formulation, and the shaping of powders with additives into suitable geometries. The resulting hierarchical zeolites are shown to preserve their catalytic benefits in technical form, confirming

the attainment of a novel product with clear prospects for its commercialization.

To optimize the assembly and function of technical catalysts in industrial reactors, it is essential to identify advanced strategies sensitive to their structural complexity. For the first time, this thesis presents an integrated approach combining dedicated specimen preparation with state-of-the-art optical, X-ray, and electron-based microscopic and tomographic techniques to visualize the hierarchical ZSM-5 extrudates and granules prepared at industrial scale, displaying a trimodal network of micro-, meso-, and macropores, from macro to nano length scales.

With the ultimate aim of developing fundamental principles in the scale-up of novel catalysts, an important transition is the ability to prepare, characterize, and evaluate zeolites in technical form directly at the laboratory scale, allowing the faster screening of potential zeolite-additive formulations in smaller quantities. Through the systematic comparison of physical, extruded, and milled admixtures of ZSM-5 zeolites with common silica, alumina, or clay binders, this thesis elucidates the cause and magnitude of property variations induced by shaping, which are currently difficult to predict, and relates them to the corresponding catalytic impacts in the conversion of methanol to valuable hydrocarbons. The results presented show that the combined chemical and physical effects of inexpensive binders can bring vast performance benefits in terms of lifetime extensions and enhancements in light olefin selectivity, matching or even exceeding those attained by explicit alterations of the active phase, such as the introduction of intracrystalline mesopores in zeolite crystals. Attapulgite clay is shown to uniquely promote the longevity and light-olefin selectivity of the zeolite, which is correlated with the reversible neutralization of the Brønsted acid sites by mobile Mg^{2+} species. Moreover, the scope of complementary techniques is exploited to pave a more rational way towards understanding physical and chemical zeolite-binder interactions, to elucidate their origin and determine their location, which has not been addressed prior to this thesis.

Sparked by the vast potential of additives to optimize specific properties of zeolite catalysts, this thesis explores novel strategies to complement the thermophysical characteristics of these multicomponent materials, which are typically insulating in nature. Using a transient hot-plate technique to decouple the distinct contributions of porosity, hydration, and temperature, the

impact of metallic, ceramic, and carbonaceous phases on the thermal conductivity of shaped zeolites at the body and packed-bed scales is quantified. The decisive role of the additive morphology, which largely dominates over the intrinsic conductivity, is corroborated through the 3D reconstruction of data acquired by focused ion beam-scanning electron microscopy and X-ray microtomography coupled with in situ thermographic studies. In particular, the order of magnitude improvement in the thermal conductivity evidenced on application of graphite sheets is found to stem from the extended paths of low thermal resistance created in the catalyst ensemble.

Overall, this thesis demonstrates that a rational correlation of the knowledge of the spatial organization gained by visualization, the physico-chemical properties, and the performance together with the formulation and structuring protocol will clearly facilitate the understanding and optimization of superior catalytic technologies. The identification of synthesis-property-function relationships will enable a more effective utilization of the mass- and heat-transfer properties of technical catalysts to enhance their performance in diverse catalytic applications. The results also expose the current challenges in the field, in particular, the vast complexity that technical zeolite catalysts still represent, despite the insights gained to date.

Zusammenfassung

Fortschritt in der heterogenen Katalyse war, ist und wird auch in Zukunft immer von gesellschaftlichen Bedürfnissen (*e.g.*, Umwelt, Energie, Chemikalien, Kraftstoffe) motiviert, mit dem Ziel die Prozesseffizienz im technischen Maßstab zu verbessern. Technische Katalysatoren sind üblicherweise komplexe Körper, bestehend aus aktiven Phasen sowie zahlreichen Zusatzstoffen, um eine bestimmte Funktion zu optimieren. Diese sind je nach kommerzieller Anwendung, zwischen zehn Mikrometern und mehreren Zentimetern groß. Sie können sich in ihrer Zusammensetzung, Struktur, Porosität, und Leistung stark von Forschungskatalysatoren, *i.e.*, laborentwickelte Materialien unterscheiden. Letztere bestehen aus einer einzelnen Bulk- oder getragenen Aktivphase in Pulverform, und bilden den überwiegenden Schwerpunkt der akademischen Forschung. Trotz der enormen Relevanz gibt es jedoch keine klaren Grundleitlinien für ihre technische Herstellung, was eine maßstabsgerechte Vorbereitung, Formulierung und Strukturierung umfasst, und die häufig der Geheimhaltung unterliegt.

In der Zeolithkatalyse, die schätzungsweise 10–13% des weltweiten Marktwertes von Katalysatoren ausmacht, wurde nur eine Handvoll der bestehenden 218 Rahmentypen kommerzialisiert. Es wird angenommen, dass ein verbessertes Verständnis des Scale-up-Prozesses die Übertragung von neuartigen Zeolithmaterialien in einen industriellen Kontext vereinfachen kann. Die Entwicklungen im Bereich der Synthese von Zeolithkatalysatoren haben sich zunehmend auf die Herstellung von hierarchisch strukturierten Materialien ausgerichtet, in denen ein Hilfsnetzwerk von Meso- und Makroporen die Zugänglichkeit zu den aktiven Zentren erhöht, was zu einer verbesserten katalytischen Leistung im Labormaßstab führt. Anhand dieser vielversprechenden Klasse von Zeolithen, welche hier als zeitgemäßes Beispiel dient, befasst sich der erste Teil dieser Arbeit mit den notwendigen Schritten zur industriellen Herstellung von hierarchischen Zeolithen. Dieses wurde in enger Zusammenarbeit mit Zeochem AG, einem internationalen Hersteller von Molekularsieben und Chromatographiegelen, erreicht. Er stellte die bestehende Infrastruktur für die Synthese von herkömmlichen Zeolithen zur Verfügung, und

teilte seine Erfahrung in der Errichtung einer vielseitigen und kostengünstigen Methode zur industriellen Fertigung, sowie der Auswahl einer geeigneten Formulierung der Katalysatoren, sowie des Formens von Pulvern mit Additiven in geeignete Geometrien. Die so entstandenen hierarchischen Zeolithe behalten ihre katalytischen Vorteile in technischer Form, wodurch ein neues Produkt mit klaren Perspektiven für seine Kommerzialisierung gewonnen werden kann.

Um die Anfertigung und die Funktion von technischen Katalysatoren in industriellen Reaktoren zu optimieren, ist es wichtig, strukturempfindliche Strategien zu identifizieren. Diese Dissertation präsentiert zum ersten Mal einen integrierten Ansatz, um die hierarchischen ZSM-5 Extrudate und Granulate, die in der Industrie hergestellt werden und ein trimodales Netzwerk von Mikro-, Meso-, und Makroporen besitzen, von der Makro- bis zur Nanolängenskala zu visualisieren. Dafür benötigt es eine Kombination aus aufwendiger Probenvorbereitung und hochmodernen optischen, Röntgenbasierten, sowie elektronenbasierten mikroskopischen und tomographischen Techniken.

Um die Grundprinzipien des Scale-up von neuen Katalysatoren weiterzuentwickeln, ist es wichtig, Zeolithe in technischer Form direkt im Labor herzustellen, sie zu charakterisieren und zu bewerten, um eine schnellere Selektion von potentiellen Zeolith-Additiv-Formulierungen in kleineren Mengen zu ermöglichen. Diese These verdeutlicht die Ursache und das Ausmaß der Eigenschaftsveränderungen, die durch das Strukturieren herbeigeführt werden, aber derzeit nur schwer vorherzusagen sind. Diese werden dann mit den entsprechenden katalytischen Auswirkungen in der Umwandlung von Methanol zu wertvollen Kohlenwasserstoffen in Beziehung gesetzt. Dabei werden physische, extrudierte und in der Kugelmühle bearbeitete Mischungen von ZSM-5 Zeolithen mit handelsüblicher Kieselerde, Aluminiumoxid, oder Tonerde als Bindemittel, systematisch verglichen. Die vorgestellten Ergebnisse zeigen, dass die gemeinsamen chemischen und physikalischen Effekte von kostengünstigen Bindemitteln, große Leistungsvorteile hinsichtlich der Laufzeitverlängerung und Verbesserungen von Olefinselektivität bringen können, die denjenigen gleich kommen oder diese sogar übersteigen, welche durch explizite Veränderung der aktiven Phase, wie zum Beispiel der Einführung von intrakristallinen Mesoporen in Zeolithkristalle, erreicht werden können. Die einzigartige Rolle von Attapulgit in der Förderung der Langlebigkeit und Olefinselektivität des

Zeolithkatalysators hängt mit der reversiblen Neutralisierung von Brønstedtsäurezentren durch mobile Mg^{2+} Spezies zusammen. Zudem wird der Umfang der komplementären Techniken ausgenutzt, um einen rationelleren Weg zum Verständnis physikalischer und chemischer Zeolith-Bindemittel-Wechselwirkungen zu ebnet, ihren Ursprung zu erklären und ihren Standort festzustellen, was vor dieser Arbeit noch nicht untersucht wurde.

Ausgelöst durch das enorme Potential von Zusatzstoffen, um bestimmte Eigenschaften von Zeolithkatalysatoren zu optimieren, erforscht diese These neue Strategien, um die thermophysikalischen Eigenschaften dieser Mehrkomponentenmaterialien, die typischerweise isolierend wirken, zu steigern. Unter Verwendung einer instationären Heizplattentechnik, die die einzelnen Beiträge der Porosität, Hydratation und der Temperatur entkoppelt, wird die Wirkung von metallischen, keramischen und kohlenstoffhaltigen Phasen auf die Wärmeleitfähigkeit von geformten Zeolithen entweder als einzelner technischer Körper oder als Schüttung quantifiziert. Die entscheidende Rolle der Morphologie der Additive, die erheblich über deren Eigenleitfähigkeit dominiert, wird durch die 3D-Rekonstruktion von fokussierten Ionenstrahl-Rasterelektronenmikroskopie, Röntgenmikrotomografie und in situ Thermographiestudien bestätigt. Insbesondere die zehnfache Verbesserung der Wärmeleitfähigkeit von Zeolithen unter Beimischung von Graphit ergibt sich aus den ausgedehnten Pfaden des geringen Wärmewiderstands im Katalysatorenensemble.

Diese Dissertation zeigt, dass eine rationale Korrelation der Kenntnisse der räumlichen Organisation, gewonnen durch Visualisierungsmethoden, der physikalisch-chemischen Eigenschaften, und der Leistung zusammen mit der Formulierung und dem Strukturierungsprotokoll, das Verständnis und die Optimierung von überlegenen Katalysatorentechnologien deutlich erleichtern kann. Die Identifizierung von Synthese-Eigenschafts-Funktions-Beziehungen soll eine effektivere Nutzung der Stoff- und Wärmeaustauscheigenschaften von technischen Katalysatoren ermöglichen, um ihre Leistung in diversen katalytischen Anwendungen zu verbessern. Die Ergebnisse legen ebenfalls die aktuellen Herausforderungen in diesem Forschungsgebiet dar, insbesondere die enorme Komplexität, die technische Zeolithkatalysatoren immer noch ausmachen, trotz der bis dato gewonnenen Erkenntnisse.