



Doctoral Thesis

Property-Function Interplay in the Design of Hierarchical Zeolite Catalysts

Author(s):

Milina, Maria

Publication Date:

2014

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-010358962> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

DISS. ETH NO. 22276

Property-Function Interplay in the Design of Hierarchical Zeolite Catalysts

A thesis submitted to attain the degree of
DOCTOR OF SCIENCES of ETH ZURICH
(Dr. sc. ETH Zurich)

presented by

MARIA MILINA

Master in Engineering and Technology, Gubkin Russian State University
of Oil and Gas, Moscow

born on 10.08.1987
citizen of Russia

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. J. Pérez-Ramírez, examiner

Prof. Dr. C. Copéret, co-examiner

Dr. S. J. Mitchell, co-examiner

2014

Summary

In the last two decades, the potential of hierarchical zeolites, integrating different levels of porosity to complement the unique intrinsic properties with enhanced mass transfer, has been widely explored. Hierarchical zeolites are demonstrated to bring large catalytic benefits in many important classes of hydrocarbon transformations, such as aromatic alkylations and transalkylations, esterifications, alkane isomerizations, cracking, and the conversion of methanol to olefins, as well as in emerging processes, such as the conversion of biomass to fuels or chemicals. The post-synthetic modification of conventional zeolites by a single or by a strategic combination of individually-optimized base and/or acid treatments has arisen as a versatile, efficient, and scalable method for the design of superior hierarchical zeolite catalysts.

Prior to the commencement of this thesis, the interpretation of the catalytic enhancements observed over hierarchical zeolites relied heavily on variations in the bulk textural parameters. However, demetallation also alters other properties such as the composition and corresponding acidic properties. To fully utilize the potential of these advanced materials, it is essential to develop an improved understanding of the property evolution in relation to the catalytic performance. This thesis investigates the complex interplay between the changes in the zeolite composition, porous and acidic properties upon demetallation, and their impact on the mass transport and catalytic function of hierarchical zeolites. One of the major challenges in tackling this task is the difficulty in isolating the impact of a single variable due to the multiple concurrent effects induced upon the extraction of framework metals. The results presented derive from an integrated experimental approach harmonizing the strategic preparation of materials *via* demetallation treatments under a wide range of conditions, their in-depth characterization *via* state-of-the-art methodologies, and their catalytic evaluation in a range of gas- and liquid-phase reactions.

Building on previous studies which have established the enhanced mass-transport properties of hierarchical zeolites, this thesis demonstrates that the exact role of the mesoporosity in facilitating molecular diffusion relates to the extent and connectivity of the hierarchical pore network. In particular, it is shown that intracrystalline mesopores not only reduce the mean

diffusion path within the micropores, but can also, when interconnected, directly contribute to the kinetics and thermodynamics of adsorption, yielding improvements in the effective diffusivity up to one order of magnitude. Furthermore, for the first time the mass-transport properties of hierarchical zeolites are assessed upon their structuring in technical catalyst bodies (granules and extrudates), verifying the preservation of the enhanced mass transport in comparison with the purely microporous zeolites.

Neither the acidity changes related to the introduction of mesopores by post-synthetic modification nor the catalytic impact had been systematically addressed prior to this thesis. Through the detailed multi-technique analysis of the acidity evolution upon demetallation of a ZSM-5 zeolite reported here, it is possible to establish the interrelation with the porous properties in the resulting hierarchical materials. The impact of the multiple changes in the zeolite characteristics on their catalytic performance is rationalized with respect to the distinct mass-transport limitations and acidity requirements of the cracking, alkylation, and esterification reactions studied. Moreover, this thesis assesses the influence of the inclusion of organic additives, termed ‘pore-directing agents’, in the alkaline treatment of USY zeolites on the phase composition and the acidic properties of the resulting materials. Thus, upon application of micelle-forming cationic surfactants, the composite materials comprising the hierarchical zeolite and ordered mesoporous materials could be achieved due to the restructuring of dissolved silicon species. However, these composites are found to have inferior acidic properties and catalytic performance in comparison with those of the single-phase highly crystalline hierarchical zeolites prepared in the presence of tetraalkylammonium cations.

The use of organic additives is further exploited to synthesize hierarchical ZSM-5 zeolites with differing mesopore topology, in order to assess the impact of the latter on the catalyst lifetime in the conversion of methanol and of propanal to olefin- or gasoline-range molecules, reactions known to suffer from the fast catalyst deactivation due to coke deposition. The quality of the mesopores, determined by their size, location, and connectivity, proves to have an instrumental impact on the effectiveness of the hierarchical zeolites in prolonging the catalyst lifetime. This was enabled by the identification of suitable characterization tools capable of discriminating the differences in the mesopore architecture, among them, positron annihilation lifetime spectroscopy is applied for the first time to assess the connectivity of the complex pore network in hierarchical zeolites. The identification of the criteria for ‘good’ hierarchical

structuring permits the determination of the optimal degree of mesoporosity to attain superior zeolite catalysts. This is of vital importance, since the extent of mesoporosity development directly relates to the efficiency of hierarchical zeolite manufacturing, due to the associated losses of raw material during the demetallation.

Sparked by the vast potential in the preparation of hierarchical zeolites by post-synthetic design, the opportunities and challenges of modifying (silico)aluminophosphates (AlPOs and SAPOs) are explored. As a result, the most efficient treatments for the transformation of the microporous (silico)aluminophosphates into their hierarchical analogous are identified and, most importantly, the general behavior of AlPOs, SAPOs, and zeolites in acidic and basic environment is described. The latter emphasizes the important role of the charge balancing cation in the demetallation of zeolites, which had not previously been considered.

Overall, the outcome of this thesis demonstrates that a detailed understanding of the property evolution of zeolites upon demetallation enables a better control over the resulting materials which is a major step towards the precision engineering of the hierarchical zeolite catalysts with maximized catalytic benefits. The work presented here also exposes the current challenges in the field, as for example the limitations of state-of-the-art characterization techniques to accurately assess the properties of materials with hierarchical porosity.

Zusammenfassung

In den letzten zwei Jahrzehnten waren hierarchische Zeolithe, welche verschiedene Porendimensionen kombinieren um die einzigartigen intrinsischen Eigenschaften mit verbessertem Stofftransport zu ergänzen, das Subjekt gründlicher Untersuchungen. Es wurde demonstriert, dass die ergänzende Mesoporesität große katalytische Vorteile mit sich bringt, sowohl in der Umwandlung vieler Familien der Kohlenwasserstoffverbindungen, wie zum Beispiel aromatische Alkylierungen, Transalkylierungen, Verseifungsreaktionen, Isomerisierung von Alkanen, Cracken und der Umsetzung von Methanol zu Propylen oder Olefinen, wie auch in neuen Anwendungsbereichen wie der Umwandlung von Biomasse zu Treibstoffen und Chemikalien. Die post-synthetische Modifikation konventioneller Zeolithe durch eine strategische Kombination einer oder mehrerer individuell optimierter Basen- und Säurebehandlungen hat sich als vielseitige, effiziente und skalierbare Methode für die maßgeschneiderte Entwicklung fortgeschrittener, hierarchischer Zeolithe bewährt.

Zu Beginn dieser Doktorarbeit beruhte die Interpretation der katalytischen Verbesserungen, welche für hierarchische Zeolithe festgestellt wurden, hauptsächlich auf der Variation der textuellen Parameter. Die Metallauslösung ändert jedoch auch andere Eigenschaften, wie zum Beispiel die elementare Zusammensetzung und die Azidität. Um die Möglichkeiten dieser fortgeschrittenen Materialien vollumfänglich zu nutzen ist ein verbessertes Verständnis der Entwicklung dieser Eigenschaften in Bezug zur katalytischen Leistung unumgänglich. Diese Arbeit behandelt die komplexen Zusammenhänge zwischen Änderungen der elementaren Zusammensetzung, der Porosität sowie den Säureeigenschaften während der Metallauslösung, sowie deren Konsequenzen für den Stofftransport und die katalytische Funktion. Eine der größten Herausforderungen in diesem Themengebiet ist es, den Einfluss einer einzelnen Variable zu entkoppeln, da während der Behandlung typischerweise mehrere Parameter gleichzeitig modifiziert werden. Die präsentierten Resultate wurden mit einem integrierten experimentellen Ansatz ermittelt, der die strategische Herstellung durch Auslaugung und -ätzung in einer breiten Spannweite der Bedingungen mit der detaillierten

Charakterisierung gemäß dem neusten Stand der Technik, sowie der katalytischen Anwendung in einer Serie von Gas- und Flüssigphasenreaktionen kombiniert.

Aufbauend auf mehreren Studien, welche die verbesserten Stofftransporteigenschaften hierarchischer Zeolithe darlegen, beschreibt diese Arbeit wie die Menge, sowie der Grad der Verbundenheit des Mesoporen-Netzwerkes zum verbesserten Stofftransport beitragen. Konkret wird gezeigt, dass Mesoporosität nicht nur die durchschnittliche Diffusionslänge reduziert, sondern auch, bei entsprechender Zugänglichkeit, direkt zur Kinetik und Thermodynamik der Adsorption beiträgt, und dabei die effektive Diffusivität um eine Größenordnung erhöht. Des Weiteren werden zum ersten Mal die Stofftransporteigenschaften von zu technischen Formkörpern strukturierten hierarchischen Zeolith-Katalysatoren ermittelt, welche die Vorteile der erleichterten Zugänglichkeit im Vergleich zum konventionellen Analogon bewahren.

Weder die Reduktion der Azidität, die während der Erzeugung der Mesoporen auftritt, noch deren katalytische Konsequenzen sind bisher systematisch erforscht worden. Am Fallbeispiel der Auslaugung eines ZSM-5 Zeolithen konnte mittels detaillierter Analyse der Azidität *via* mehrerer unabhängiger Messmethoden die Verbindung zwischen Mesoporenbildung und Verlust der Säurezentren aufgezeigt werden. Die Konsequenz dieser Änderungen für die katalytische Leistung wird auf Basis der spezifischen Bedürfnisse an Azidität und Porosität von Cracking-Reaktionen, Verseifungen und Alkylierungen rationalisiert.

Zudem wird der Effekt des Miteinbezugs von organischen Additiven, sogenannten poren-dirigierenden Agenzien, in der Herstellung hierarchischer USY-Zeolithe auf die Phasenzusammensetzung und Säureeigenschaften der resultierenden Materialien diskutiert. Durch Anwendung von mizellenbildenden kationischen Tensiden konnten Komposite bestehend aus hierarchischen Zeolithen und Aluminosilikaten mit geordneter Mesoporosität hergestellt werden, indem zuvor ausgelöste Siliziumverbindungen *in situ* restrukturiert wurden. Die Azidität dieser Komposit-Materialien war jedoch jener der monophasischen, mit Tetraalkylammonium-kationen hergestellten hierarchischen Zeolithe unterlegen.

Die Verwendung organischer Additive wurde ebenfalls für die Synthese hierarchischer ZSM-5 Zeolithe mit variabler Mesoporen-Topologie ausgenutzt, um deren Einfluss auf die Lebensdauer in der Umwandlung von Methanol oder Propanal zu Olefinen und Treibstoffen zu ergründen, zwei Reaktionen die für die schnelle Deaktivierung von Zeolith-Katalysatoren durch Verkokung bekannt sind. Die Qualität der Mesoporen, bestimmt durch deren Größe, Position

und Zugänglichkeit, hat einen instrumentalen Einfluss auf die festgestellte Verlängerung der Lebensdauer. Diese Erkenntnis wurde durch die Identifikation geeigneter Charakterisierungstechniken ermöglicht, welche die Unterschiede in der Mesoporen-Architektur detektieren, darunter zum Beispiel Positronen-Annihilations-Lebenszeit-Spektroskopie, womit zum ersten Mal die Verbundenheit des komplexen Porennetzwerkes in hierarchischen Zeolithen untersucht wurde. Die Identifikation von Kriterien für ‘gute’ hierarchische Strukturierung ermöglicht die Bestimmung eines optimalen Grades der Mesoporosität, die in der Herstellung überlegener Katalysatoren resultierte. Dies ist eine kritische Erkenntnis, da der Grad der Mesoporen-Entwicklung über die reduzierte Ausbeute aufgrund ausgelöster Metalle direkt mit der Effizienz der Herstellung hierarchischer Zeolithe zusammenhängt.

Angeregt durch das breite Potential hierarchischer Zeolithe wurden die Möglichkeiten und Hürden zur Modifikation von (Silizium-)Aluminophosphaten (AlPOs und SAPOs) erkundet. Dabei konnten die effizientesten Behandlungsmethoden für die Umwandlung von mikroporösen (Silizium-)Aluminophosphaten in ihre hierarchischen Analogons identifiziert werden, und das generelle Verhalten von AlPOs, SAPOs und Zeolithen in saurer und basischer Umgebung beschrieben werden. Letzteres bestätigt die wichtige Rolle der ladungsausgleichenden Kationen in der Auslösung von Metallen aus Zeolithen, welche bisher unzureichend berücksichtigt wurde.

Im Gesamten demonstrieren die Resultate dieser Arbeit, dass ein detailliertes Verständnis der Entwicklung der Eigenschaften hierarchischer Zeolithe während der Metallauslösung eine bessere Kontrolle über die erhaltenen Materialien ermöglicht, was ein wichtiger Schritt in Richtung der präzisierten Entwicklung hierarchischer Zeolith-Katalysatoren für maximierte katalytische Vorteile ist. Die präsentierte Arbeit zeigt auch die aktuellen Herausforderungen im Themengebiet auf, zum Beispiel die Grenzen etablierter Charakterisierungstechniken zur exakten Bestimmung der Eigenschaften von Materialien mit hierarchischer Porosität.