

Synthesis, characterization and mechanism study of mesoporous zeolite and hollow zeolite

Doctoral Thesis

Author(s):

Li, Teng

Publication date:

2019

Permanent link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-b-000368465>

Rights / license:

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

DISS. ETH NO. 26056

Synthesis, characterization and mechanism study of mesoporous zeolite and hollow zeolite

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

(Dr. sc. ETH Zurich)

presented by

Teng Li

MSc in Chemical Engineering and Technology

China University of Petroleum, Shandong, China

born on 15.02.1990

citizen of China

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Jeroen A. van Bokhoven, examiner

Prof. Dr. Chih-Jen Shih, co-examiner

Dr. Frank Krumeich, co-examiner

2019

Summary

Zeolites are the catalytic workhorses of the refinery and chemicals production industry due to their unique properties such as crystallinity, high-surface area, acidity, ion-exchange capacity, and shape-selective character. Generally, zeolites are crystalline aluminosilicates with microporous structure (< 2 nm). This feature gives rise to their outstanding shape selectivity, but the sole presence of micropores with molecular dimension also imposes some issues, such as the diffusion limitation of large reactant or product molecules in the porous channels. Therefore, how to tailor the pore structure of zeolite is interesting from the view of application. Post-synthetic treatment of zeolites has been proven to be an efficient way to introduce mesopores (2-50 nm) and macropores (> 50 nm) to the microporous network. Although numerous studies have been published in this field, new questions never stop appearing. Recently, nanoscale zeolite crystals with hollow structure attract a lot of academic and industrial attention because they are promising catalytic support. Active species, including metals, metal oxides and metal alloys, can be trapped in the big cavity of hollow zeolite and as such they suffer less from sintering or leaching. Moreover, the natural acidity and shape-selectivity of zeolites also provide additional advantages. The scope of this thesis is to tune meso/macro-pore formation in zeolite, to characterize compositional and structural properties that are related to meso/macro-pore formation, and to disclose the link between synthesis and post-synthesis of zeolite. Zeolite with **MFI** topology is the investigated subject and the obtained conclusions may contribute to other types of zeolites.

Chapter 3 focuses on the synthesis and modification of nanoscale hollow zeolite by base leaching. Based on nanoscale ZSM-5 (aluminosilicate) and silicalite-1 (pure-silica) crystals, a systematic study is performed to identify the effect of both the synthesis conditions of pristine zeolite and the leaching conditions on the properties of hollow zeolite. By changing the leaching severity, mesopores can be selectively introduced to different locations of a crystal. The size of hollow zeolite crystals can be easily controlled by adjusting the water content of the synthesis gel. Finally, hollow crystals with double shells are prepared by a method involving two consecutive crystallizations followed by base leaching.

Chapter 4 shows the pore evolution by exploiting advanced electron microscopy techniques. Cryogenic transmission electron microscopy (cryo-TEM) is the main tool to disclose how pores are generated firstly and their subsequent evolution. Cryo-TEM enable us to freeze crystals in the slurry and therefore avoids possible structure modification induced by drying or calcination steps. With the help of electron tomography (ET), focused ion beam (FIB), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX), results show that the dissolution commences in the high silica core, and the larger mesopores form preferentially at the boundary between the aluminum-rich and the aluminum-poor part at the initial leach stage. Over time, more pores are generated, and their growth, expansion and coalescence result into a hollow structure with an intact rim. Different leaching behavior of individual crystals is also observed, indicating that the crystals coming from the same batch have different compositional and/or structural properties.

Chapter 5 presents a labeling method to visualize silanol defects in individual zeolite crystals. Silanol defects are among the dominant factors defining the stability of zeolite catalyst. However, any distribution of point defects in zeolites has been so far only postulated. In chapter 3, a silicalite-1 sample with obvious inner defects was synthesized. Focused on that sample, we first graft an organic moiety with an amino function group onto the silanol defect. Then the grafted sample is exposed to a suitable gold precursor, resulting in heavy-atom labeled silicalite-1. As markers, gold clusters point out the distribution of defects which can be observed directly by electron microscopy. The distribution of gold clusters also correlate with mesopore formation within the silicalite-1 crystals.

Chapter 6 discusses the relation between synthetic conditions, crystal properties, and pore formation in zeolite. Using an organic template (TPA⁺) in synthesis, ZSM-5 crystals with aluminum zoning are obtained and the subsequent base leaching leads to the formation of hollow crystals. In contrast, without using organic template, ZSM-5 crystals possess a homogeneous aluminum distribution. Similar to their pure silica form synthesized in basic medium, i.e. silicalite-1, the dissolution preferentially takes place on the boundaries of intergrown areas, forming obvious cracks. However, silicalite-1 crystals synthesized in fluoride medium have less defects and their pore formation do not have obviously favorable locations. Besides the difference in pore formation,

similarities also exist. Generally, a crystal has a robust rim compared to its core part, and the porosity develops better along the (010) direction.

Chapter 7 originates from a strong belief that there must be a link between zeolite crystallization and zeolite leaching. By adjusting the water content in the precursor gel, we obtain two types of ZSM-5 crystals with different size ranges. Base leaching produces hollow crystals with microporous shell in both small and large crystals, but the purpose of using acid leaching to introduce mesopores into the aluminum-rich shell only works in the large crystals. *Ex-situ* electron microscopy as well as *in-situ* small angle X-ray scattering are the main tools to characterize the crystallization of ZSM-5. In the case of small crystals, building nanoparticles are consumed faster, and the resulting crystals have imperfect rim. Then oligomer species can heal the imperfections and therefore small hollow crystals are resistant to acid leaching. On the contrary, imperfections exist in the rim of large crystals due to the difference in the utilization rate of building nanoparticles and oligomer species, rendering the crystals more vulnerable to acid leaching.

Chapter 8 contributes to the discussion of zeolite nucleation in ZSM-5. When studying the crystallization of small ZSM-5 crystals as mentioned in chapter 7, an intermediate crystal with an amorphous-core/crystalline-shell structure is identified at the intermediate stage of zeolite growth. From the surface of intermediate crystal, the crystal lattice propagates towards the core, eventually giving rise to the particle with fully crystalline structure. The spatial heterogeneity in zeolite nucleation correlates with the compositional heterogeneity of the precursor particle, as the amorphous particle rim has possessed a higher aluminum content before turning into a crystal.

In Chapter 9, final conclusions and outlook are presented.

Zusammenfassung

Wegen den einzigartigen Eigenschaften ihrer Kristallinität, hohen Oberfläche, Acidität, Ionenaustauschkapazität und ihres formselektiven Charakters sind Zeolithe die Arbeitstiere der Katalyse in der Raffination und der chemikalienerzeugenden Industrie. Im Allgemeinen sind Zeolithe kristalline Alumosilicate mit einer mikroporösen Struktur (< 2 nm). Diese Eigenschaft führt zu ihrer aussergewöhnlichen Formselektivität. Jedoch wirft das ausschliessliche Vorhandensein von Mikroporen auch Probleme auf, wie Limitierungen in der Diffusion von grossen Edukt- oder Produktmolekülen in den Porenkanälen. Somit ist das Anpassen der Porenstruktur von Zeolithen in Hinsicht auf ihre Anwendung von Interesse. Postsynthetische Behandlung von Zeolithen hat sich als effizienter Weg erwiesen Mesoporen (2-50 nm) oder Makroporen (> 50 nm) in das mikroporöse Netzwerk einzubringen. Obwohl zahlreiche Studien in diesem Feld publiziert wurden, tauchen immer wieder neue Fragen auf. Kürzlich haben Zeolithe im Nanobereich mit einer hohlen Kristallform die akademische und industrielle Aufmerksamkeit auf sich gezogen, da sie ein vielversprechendes, katalytisches Supportmaterial sind. Aktive katalytische Spezies, einschliesslich Metalle, Metalloxide und Metalllegierungen, können in der grossen Kavität der ausgehöhlten Zeolithe eingeschlossen werden und sind so weniger durch Sintern oder Auswaschen beeinträchtigt. Die natürliche Acidität und Formselektivität der Zeolithe bietet darüber hinaus zusätzliche Vorteile. Der Rahmen dieser Dissertation umfasst das Steuern der Meso/Makroporenbildung in Zeolithen, die Charakterisierung von kompositionellen und strukturellen Eigenschaften die im Bezug zur Meso/Makroporenbildung stehen und die Aufklärung der Verbindung zwischen Synthese und postsynthetischer Behandlung von Zeolithen. Ein Zeolith des MFI Typs ist der Gegenstand der Untersuchung und die hieraus erhaltenen Rückschlüsse könnten auch auf andere Zeolithtypen bezogen werden.

Kapitel 3 konzentriert sich auf die Synthese und die Modifikation von ausgehöhlten Zeolithen im Nanometerbereich durch das Auslaugen mit Base. Dem ZSM-5 (Alumosilicat) und Silicalit-1 (Silicat) im Nanometerbereich zu Grunde liegend, wird eine systematische Studie durchgeführt um den Einfluss von Synthesebedingungen und Auslaugebedingungen auf die Eigenschaften des ausgehöhlten Zeolithes festzustellen. Durch das Ändern der Auslaugegerades können Mesoporen selektiv an verschiedenen Stellen eines Zeolithkristalles erzeugt werden. Durch das Anpassen des

Wassergehaltes des Synthesegels kann die Grösse der ausgehöhlten Zeolithkristalle leicht kontrolliert werden. Abschließend werden ausgehend von einer Methode, die zwei konsekutive Kristallisationen gefolgt von Auslaugen beinhaltet, ausgehöhlte Zeolithkristalle mit doppelter Schale dargestellt.

Kapitel 4 zeigt die Entwicklung der Poren durch das Ausnutzen von Methoden der Elektronenmikroskopie. Kryogene Transmissionselektronenmikroskopie (cryo-TEM) wird hier als Hauptwerkzeug verwendet um die Entstehung der Poren und ihre darauffolgende Entwicklung aufzuklären. Cryo-TEM erlaubt es uns die Zeolithkristalle in ihrer Schlämme einzufrieren und vermeidet somit mögliche strukturelle Änderungen, wie sie beim Trocknen oder Kalzinieren erfolgen. Mit Hilfe der Elektronentomographie (ET), dem fokussiertem Ionenstrahl (FIB), der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX), wird gezeigt, dass die Zersetzung im stark-silicatreichen Kern beginnt und die größeren Mesoporen bevorzugt am Grenzbereich zwischen dem aluminiumreichen und weniger aluminiumreichen Teil in der Anfangsphase des Auslaugens gebildet werden. Mit der Zeit werden mehr Poren gebildet und ihr Wachstum, ihre Ausdehnung und ihre Verschmelzung resultieren in einer hohlen Kristallform mit einem intakten Rand. Ebenfalls wird ein unterschiedliches Verhalten bezüglich des Auslaugens individueller Kristalle beobachtet und somit gezeigt, dass Kristalle, die aus dem selben Synthesebatch stammen, unterschiedliche kompositionelle und/oder strukturelle Eigenschaften besitzen.

In Kapitel 5 wird eine Methode präsentiert, welche Silanoldefekte in individuellen Zeolithkristallen veranschaulicht. Silanoldefekte sind ein Teil der dominierenden Faktoren, welche die Stabilität von Zeolithkatalysatoren festlegen. Jede Verteilung von Punktdefekten wurde jedoch bisher nur postuliert. In Kapitel 3 wird eine Silicalit-1 Probe mit klar vorhandenen inneren Defekten synthetisiert. Ausgehend von dieser Probe wird eine organische Einheit mit einer Aminogruppe auf den Silanoldefekt aufgepfropft. Diese aufgepfropfte Probe wird einer passenden Goldvorläuferverbindung ausgesetzt und resultiert in einem durch Schweratome markiertem Silicalit-1. Als Marker zeigen die Goldcluster die Verteilung der Defekte an und können direkt mittels Elektronenmikroskopie beobachtet werden. Die Verteilung der Goldcluster korreliert ebenfalls mit der Mesoporenbildung in den Silicalit-1-Kristallen.

In Kapitel 6 wird der Zusammenhang zwischen Synthesebedingungen, Kristalleigenschaften und Porenbildung in Zeolithen diskutiert. Durch den Einsatz eines organischen Templats (TPA⁺) in der Synthese, werden ZSM-5 Kristalle mit Aluminiumzonierung erhalten und darauffolgendes Auslaugen führt zur Bildung von ausgehöhlten Zeolithkristallen. Im Gegensatz dazu besitzen ZSM-5 Kristalle ohne Einsatz des Templates eine homogene Aluminiumverteilung. Ähnlich zu ihrer in alkalischem Medium synthetisierten reinen Silicatform, hier Silicalit-1, findet die Zersetzung bevorzugt an dem Grenzbereich zu dem verwachsenen Bereich statt, welche auffällige Risse bildet. Silicalit-1-Kristalle, die jedoch in einem fluoridreichen Medium synthetisiert worden, besitzen weniger Defekte und ihre Porenbildung hat keine bevorzugt auffällige Stelle. Neben den Unterschieden in der Porenbildung, existieren auch Ähnlichkeiten. Im Allgemeinen besitzt ein Kristall, verglichen mit seinem Kernbereich, einen robusten Randbereich und die Porenausbildung verläuft entlang der (010) Orientierung.

Kapitel 7 basiert auf der starken Überzeugung, dass es eine Verbindung zwischen der Zeolithkristallisation und dem Zeolithauslaugen gibt. Durch das Anpassen des Wassergehaltes des Vorläufergels, haben wir 2 Typen von ZSM-5 Kristallen in verschiedenen Größenklassen erhalten. Das Auslaugen mit Base, erhält aus grossen und kleinen Kristallen, ausgehöhlte Kristalle mit einer mikroporösen Schale, stattdessen funktioniert das Auslaugen mit Säure, zur Ausbildung von Mesoporen in der aluminiumreichen Schale, ausschliesslich nur mit grossen Kristallen. *Ex-situ* Elektronenmikroskopie, ebenso wie *in-situ* Kleinwinkelröntgenstreuung sind hier die Hauptwerkzeuge um die Kristallisation von ZSM-5 zu charakterisieren. Im Fall der kleinen Kristalle werden die aufbauenden Nanopartikel schneller aufgebraucht und die entstehenden Kristalle haben einen perfekten Randbereich. Anschliessend können Oligomerspezies die Unvollkommenheiten ausgleichen, deswegen sind die kleineren, ausgehöhlten Zeolithkristalle resistenter gegenüber dem Auslaugen mit der Säure. Im Gegensatz hierzu existieren Unvollkommenheiten im Randbereich von grossen Kristallen wegen Unterschieden in der Aufbrauchrate der Nanopartikel und der Oligomerspezies, dieses macht die Kristalle anfälliger gegenüber des Auslaugens mit der Säure.

Kapitel 8 trägt zur Diskussion um die Nukleation des Zeolites ZSM-5 bei. Beim Studium der Kristallisation von kleinen ZSM-5 Kristallen, wie zuvor in Kapitel 7 erwähnt, wurde ein

intermediärer Kristall mit einem amorphen Kern und kristalliner Schale an der intermediären Phase des Zeolithwachstums gefunden. Von der Oberfläche des intermediären Kristalles, wächst das Kristallgitter bis zum Kern, bis es schließlich zu einem Partikel mit vollkristalliner Struktur führt. Die räumliche Heterogenität während der Zeolithnukleation korreliert mit der kompositionellen Heterogenität des Vorläuferpartikels, da der amorphe Partikelrand bevor er kristallin wurde einen höheren Aluminiumgehalt besass.

In Kapitel 9 werden die Schlussfolgerungen und Perpektiven präsentiert.