

New hierarchical zeolite catalysts by post-synthetic design

Doctoral Thesis

Author(s):

Verboekend, Danny

Publication date:

2012

Permanent link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-007595445>

Rights / license:

In Copyright - Non-Commercial Use Permitted

Diss. ETH No. 20730

New Hierarchical Zeolite Catalysts by Post-Synthetic Design

A dissertation submitted to
ETH Zurich
for the degree of
Doctor of Sciences

Presented by

Danny Verboekend
M.Sc., Universiteit Utrecht, The Netherlands
Born October 19th 1983
citizen of the Netherlands

Accepted on the recommendation of
Prof. Dr. J. Pérez-Ramírez, examiner
Prof. Dr. C. Copéret, co-examiner

2012

Summary

Zeolites are a class of aluminosilicate catalysts of paramount importance to the (petro)chemical industries. Their unique properties, *e.g.* strong Brønsted acidity, high surface area, high (hydro)thermal stability, and shape selectivity, combined with an extensive tunability, render them the catalyst of choice in many reactions. Nevertheless, often only a fraction of their potential is exploited, due to access and diffusion limitation to/in their micropores. To alleviate such limitations hierarchical (mesoporous) zeolites were conceived, facilitating access to the active sites in the micropores using a secondary network of mesopores.

Post-synthetic modifications represent a highly tunable, efficient, scalable, and economical way to design hierarchically structured zeolites. At the start of this thesis the post-synthetic design of mesoporous zeolites was limited to a single alkaline treatment, that is, desilication. This approach demonstrated efficient for a number of framework topologies in a narrow ‘dogmatic’ compositional range (most notoriously established for MFI zeolites with Si/Al=25-50). The narrow compositional range was dictated by the relative abundance of framework aluminum; Playing a key role as ‘pore-directing agent’. In this thesis, a wide variety of optimized post-synthetic tools are presented that have overcome these compositional limitations, enabling to turn *any* conventional zeolite into a catalytically more efficient hierarchical analogue, based on the enhanced accessibility of the active sites.

Of the developed tools, the external addition of pore-directing agents (PDAs), *e.g.* tetrapropylammonium cations (TPA⁺) or Al(OH)₄⁻, to the alkaline solution used in base leaching (desilication) represents a breakthrough. The specific affection of PDAs to the zeolite’s external surface influences the leaching behavior and tailors the mesopore size, as is demonstrated on ZSM-5. Moreover, the use of external PDAs enables to prepare highly mesoporous Al-deficient all-silica (Si/Al>100) zeolites, *e.g.* silicalite-1. Besides directing the mesopore formation, organic PDAs, *e.g.* TPA⁺, also protect delicate frameworks in base leaching; being crucial in the synthesis of hierarchical USY and beta zeolites.

A common phenomenon upon alkaline treatment of aluminum-containing zeolites is the deposition of Al-rich debris on the external surface. These species can partially block micro- and mesopores, hampering catalytic performance. To selectively remove the Al-rich debris from

the zeolite crystal, a mild acid wash (*n.b.* not aimed at framework dealumination) can be used. This treatment enhances porosity and crystallinity, which ultimately leads to a superior catalytic performance, as demonstrated in alkylation and Knoevenagel condensation. Mild acid washings prove particularly useful for alkaline-treated Al-rich zeolites (Si/Al < 25, *e.g.* ZSM-5 and Y zeolites) and unidirectional zeolites (*e.g.* ZSM-22).

When the Si/Al ratio of the zeolite is very low, *e.g.* Y (Si/Al=2.5), an acid leaching can be applied aimed at controlled framework dealumination, increasing the Si/Al ratio over *ca.* 4. Accordingly, dissolution by subsequent base leaching, and related mesopore formation are facilitated. In addition, the optimized dealumination by acid treatment can also lead to the direct introduction of mesoporosity. Finally, for Al-rich zeolites (Si/Al=1, *e.g.* zeolite X and A), a controlled dealumination of the ammonium form provides the strategy to obtain the hierarchical analogues.

The hierarchical zeolites prepared in this thesis have been evaluated in a variety of acid and base-catalyzed batch and continuous-flow fixed-bed reactions. In all studied reactions, *i.e.* alkylation, hydro-isomerization, catalytic cracking, pyrolysis, and Knoevenagel condensation, enhanced performance was obtained owing to the increased accessibility of the active sites, implied by the increased (functional) secondary porosity. In addition, in both catalytic cracking of vacuum gas oil and *n*-alkane hydro-isomerization enhanced selectivities to diesel and isomers, respectively, are demonstrated. These come at the expense of undesired gas formation; attributed to a shorter micropore diffusion pathlength, reducing the chance of (over)cracking.

The results of this thesis underline that the next generation of zeolite catalysts for existing, emerging, and future applications should be developed with, in addition to the traditional parameters like framework topology and intrinsic acidity, auxiliary porosity as a key criterion. The versatility, tunability, scalability, and facile integration with established industrial protocols, imply that this upcoming generation of industrial hierarchical zeolite-based catalysts must be designed by post-synthetic modification strategies.

Zusammenfassung

Zeolithe sind eine Klasse von Aluminosilikat-Katalystoren von höchster Wichtigkeit für die chemische und petrochemische Industrie. Ihre einzigartigen Eigenschaften, wie zum Beispiel ihre starke Brønsted-Azidität, ihre grosse Oberfläche, ihre grosse (hydro)thermische Stabilität, ihre Formselektivität sowie die Möglichkeit, diese Eigenschaften zu justieren, machen sie zu Katalystoren erster Wahl. Aufgrund des erschwerten Zuganges zu den aktiven Zentren in den Mikroporen sowie der Diffusionskontrolle innerhalb dieser kann jedoch oft nur ein geringer Teil ihres Potentials ausgeschöpft werden. Um diese Einschränkungen zu mindern wurden Zeolithe mit einem sekundären mesoporösen Porensystem versehen. Diese hierarchischen Zeolithe erlauben einen erleichterten Zugang zu den aktiven Zentren in den Mikroporen.

Postsynthetische Modifikationen sind sehr gut justierbare, äusserst effiziente, skalierbare und ökonomische Verfahren zur planmässigen Gestaltung von hierarchischen Zeolithen. Zu Beginn dieser Dissertation war nur eine einzige postssynthetische Modifikation zur Synthese von mesoporösen Zeolithen bekannt, die sogenannte Desilikation durch alkalische Behandlung. Dieser Ansatz erwies sich als geeignet für einige spezielle Strukturgruppen mit eng definierter Zusammensetzung. Die bekanntesten Vertreter dieser Gruppe sind die MFI Zeolithe mit Silizium/Aluminium = 25 bis 50. Die dogmatische Fixierung auf diese Gruppe von Zeolithen wurde durch den relativen Aluminiumgehalt in diesen Strukturen diktiert, da diesem eine Schlüsselrolle als ‘pore-directing agent’ (PDA) zu kommt. Im Rahmen dieser Dissertation wurde eine Auswahl an optimierten post-synthetischen Werkzeugen entwickelt, um diese kompositionellen Limitierungen zu umgehen. Mit Hilfe dieser Werkzeuge können *sämtliche* konventionellen Zeolithe in ihre hierarchischen Analoga transferiert werden, welche aufgrund der erhöhten Zugänglichkeit der Mikroporen katalytisch effizienter sind.

Von allen entwickelten Methoden stellt die Zugabe eines ‘pore-directing agents’ (PDA), wie z.B. Tetrapropylammonium Kationen (TPA^+) oder $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, in die verwendete alkalische Lösung den entscheidenden Durchbruch dar. Die spezifische Affektion der PDAs gegenüber der externen Oberfläche der Zeolithe beeinflusst den Prozess der basischen Auslaugung und generiert Mesoporen nach Mass, was am Beispiel von ZSM-5 aufgezeigt wird. Darüber hinaus

können, unter Verwendung von externen PDA's, hochmesoporöse, Aluminium-arme Silikat-Zeolithe ($\text{Si}/\text{Al} > 100$) hergestellt werden, z.B. silicalite-1. PDA's wie z.B. TPA^+ , steuern nicht nur die Bildung von Mesoporen, sie schützen auch die empfindlichen Kristallstrukturen während der basischen Auslaugung. Dies ist von enormer Bedeutung für die Synthesen von hierarchischen USY and beta Zeolithen.

Eine übliche Folge der basischen Auslaugung von aluminiumhaltigen Zeolithen ist die Ablagerung von Aluminium-reichen Trümmern auf der äusseren Oberfläche. Diese können Mikro- und Mesoporen blockieren und so die katalytische Leistungsfähigkeit einschränken. Um diese Ablagerungen gezielt zu entfernen werden die Zeolithe in Säure gewaschen (*Anm.:* das Ziel ist nicht die Dealuminierung der Struktur). Die Behandlung verbessert die Porosität und Kristallinität, was letztendlich zu einer höheren katalysischen Leistung führt, wie am Beispiel einer Alkylierungs-Reaktion sowie einer Knoevenagel-Kondensation aufgezeigt wird. Die saure Auswaschung ist speziell nützlich für alkalisch behandelte, Aluminium-reiche Zeolithe ($\text{Si}/\text{Al} < 25$, z.B. ZSM-5 und Y Zeolithe) und unidirektionale Zeolithe (z.B. ZSM-22).

Falls das Verhältnis Si/Al des Zeolithes sehr klein ist, z.B. für Y Zeolithe ($\text{Si}/\text{Al} = 2.5$), kann eine saure Auslaugung angewandt werden um die Struktur kontrolliert zu dealuminieren. Dies erhöht das Si/Al Verhältnis auf einen Wert über 4, wodurch die Auflösung durch basische Auslaugung und die damit verbundene Ausbildung von Mesoporen erleichtert wird. Zusätzlich kann eine optimierte Dealuminierung durch eine saure Auslaugung bereits Mesoporosität in die Struktur einbringen. Im Falle von Aluminium-reichen Zeolithen ($\text{Si}/\text{Al} = 1$, z.B. Zeolithe X und A) ist eine kontrollierte Dealuminierung der Ammonium-Form die bevorzugte Strategie, um das hierarchische Analoga zu erhalten.

Alle hierarchischen Zeolithe, welche im Zuge dieser Dissertation hergestellt wurden, sind für die verschiedensten Säure oder Basen katalysierten Reaktionen evaluiert worden, sei es in diskontinuierlichen als auch kontinuierlichen Festbettreaktoren. In allen untersuchten Prozessen, *viz* die Alkylierung, die Hydroisomerisierung, das katalytische Kracken, die Pyrolyse und die Knoevenagel-Kondensation, wurde eine verbesserte Leistung infolge erleichterten Zugangs zu den aktiven Zentren erreicht. Zusätzlich, konnte sowohl für das katalytische Kracken von Vacuumgasöl als auch für die *n*-Alkan-Hydroisomerisierung eine verbesserte Selektivität zu Diesel bzw. Isomeren erreicht werden. Dies gelang auf Kosten unerwünschter Gas Bildung, da durch die kürzeren Diffusionswege in den Mikroporen das Risiko des (Über-)Krackens reduzieren wird.

Die Resultate dieser Dissertation legen nahe, dass zusätzlich zu den traditionellen Parametern wie der Kristallstruktur und der intrinsischen Azidität, auch die Mesoporosität als Schlüsselkriterium bei der Entwicklung der nächsten Generation von industriellen Zeolith-Katalysatoren zur Anwendung kommen sollte. Die Flexibilität, Variabilität, Skalierbarkeit und das einfache Nachrüsten industrieller Prozesse implizieren, dass die Gestaltung der nächsten Generation von industriellen hierarchischen Zeolith-Katalysatoren nur durch postsynthetische Modifikation erfolgen kann.