

Molekularsiebkatalysatoren – ihr Aufbau und ihr Einsatz*

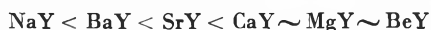
Von S. GÜLLER

Union Carbide Europa S.A., Genf (Schweiz)

Professor August Guyer gewidmet

Summary

It is the objective of this paper to make the chemist working in the field of catalysis aware of catalysts on the basis of Molekularsieves. The specific features of the most interesting types, A, X, Y are described such as composition, crystalline structure, cation-exchange etc. It is shown how particular properties, e.g. polarity, acidity and hydrothermal stability can be built into the Molekularsieve-catalyst. The activity is closely related to the metalion by which the crystal has been exchanged and increases in the following order:



Molekularsieve-catalysts loaded with noble metals (Pt, Pd) have shown amazing results in the field of Sulphur-resistance.

A table gives an idea about the applications in the petroleum and petrochemical industry along with some suggestions what specific properties should be built into a catalyst e.g. metal co-catalyst, cation-exchange and type of crystal.

1. Einführung

Die Katalyse wurde und wird größtenteils noch heute eher als ein Kunsthandwerk denn als eine exakte Wissenschaft betrachtet. Dieses Bild kann sich jedoch in der Zukunft dank den Molekularsiebkatalysatoren grundlegend ändern. Die Patentliteratur über Zeolithkatalysatoren ist bereits zu einem beachtlichen Volumen angewachsen, obschon die ersten Veröffentlichungen erst

aus dem Jahre 1960 datieren. Die Zahl der Prozesse, bei denen zeolithische Katalysatoren Verwendung finden, sei es beim Kracken, Polymerisieren, Reformieren oder sogar bei der NH_3 -Synthese, wächst von Tag zu Tag. So dringt der Molekularsiebkatalysator praktisch in jedes Gebiet der chemischen Industrie ein.

2. Der Aufbau der Zeolith-Katalysatoren

Der elementare Baustein des Zeolithkatalysators besteht im wesentlichen aus einem Tetraeder, in dessen Zentrum ein Siliciumatom und an dessen Ecken je ein Sauerstoffatom sitzt (Abb. 1).

Das sich im Zentrum des Tetraeders befindliche Siliciumatom kann ohne weiteres durch ein Aluminium ersetzt werden (Abb. 2).

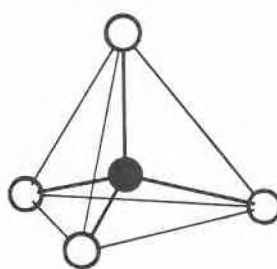


Abb. 1

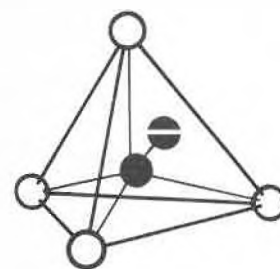


Abb. 2

* Eingegangen am 27. März 1967.

Silicium jedoch besitzt vier Valenzen, währenddem Aluminium nur über deren drei verfügt. Daher benötigt das Aluminium-zentrierte Tetraeder ein Metallion, wie z.B. Natrium, um die vier Sauerstoffatome absättigen zu können. Das einwertige Natriumion kann auch durch ein zweiwertiges Ion, wie z.B. Calcium, ausgetauscht werden, das jedoch als Gegenpart mehr als ein Aluminium-zentriertes Tetraeder benötigt (Abb. 3).

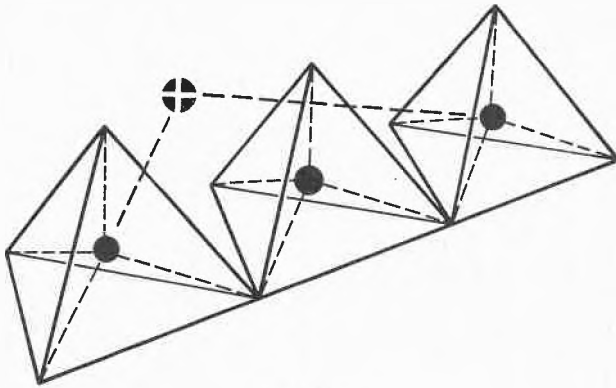


Abb. 3

Der aus diesen Tetraedern aufgebaute Kristall gleicht einer Honigwabe mit relativ großen Hohlräumen, wovon jeder mit den sechs anstoßenden durch Öffnungen oder Poren verbunden ist.

Eine typische Elementarzelle der Type A ist in Abb. 4 dargestellt.

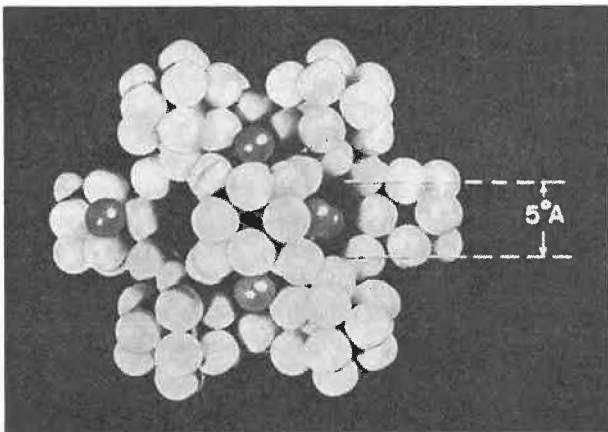
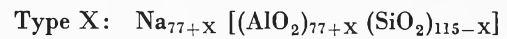


Abb. 4

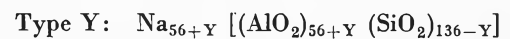
Die hellen Kugeln stellen Sauerstoffanionen, die dunklen hingegen Calciumkationen dar. Die verhältnismäßig kleinen Aluminium- und Siliciumkationen sind wegen ihrer Stellung im Kristallgefüge nicht sichtbar. Die aus einem Sauerstoffachtring bestehende Pore ist deutlich erkennbar.

3. Die Elektrostatistische Feldtheorie

Die katalytischen Eigenschaften der Molekularsiebe werden hauptsächlich durch das außergewöhnlich starke elektrostatische Feld innerhalb des Aluminiumsilicat-Kristallgitters hervorgerufen. Die Stärke dieses Feldes und daher seine Fähigkeit, eine Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung zu polarisieren, hängt weitgehend von der Zusammensetzung des Kristalles ab. Die Molekularsiebtypen X und Y, die in der Katalyse von hauptsächlichstem Interesse sind, haben folgende ungefähre Zusammensetzungen:

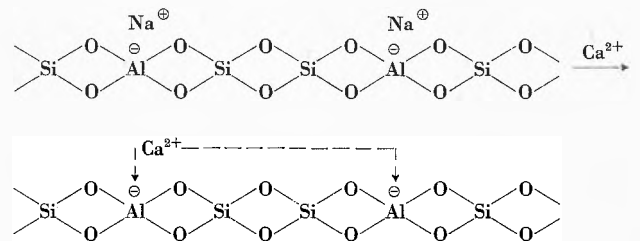


wobei X zwischen 0 und 17, jedoch üblicherweise bei 9 liegt.



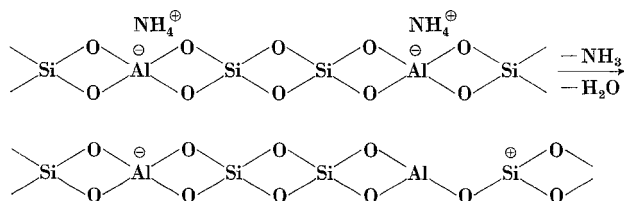
wobei Y zwischen -8 und 20, gewöhnlich aber bei 0 liegt.

In der Na-X-Form wird die negative Ladung auf dem $(AlO_4)^-$ -Tetraeder durch ein räumlich naheliegendes Natriumkation abgesättigt. Wenn durch Ionenaustausch das Natrium durch ein zweiwertiges Calcium ersetzt wird, muß jedes Ion zwei $(AlO_4)^-$ -Ionen absättigen, um den Kristall im wesentlichen neutral zu halten. Die Type «Y» jedoch, die in der zweiwertigen Kationenform vorliegt, hat ein so hohes Silicium-Aluminium-Verhältnis, daß die Bindung zwischen Ca^{2+} und $(AlO_4)^-$ lang und schwach wird; das drückt sich so aus, daß auf dem Kation praktisch eine positive und auf dem $(AlO_4)^-$ eine negative Ladung sitzt:



Dieses vereinfachte Modell zeigt, daß dadurch ein starkes Dipolmoment geschaffen wird, und theoretische Überlegungen haben gezeigt, daß die Energie genügt, um eine C-H-Bindung zu polarisieren.

Starke Dipole werden in der Y-Type auch durch die sogenannte Dekationisierung hervorgerufen. So kann beispielsweise das Natriumion durch das Ammoniumion ersetzt werden, das hierauf durch Erwärmen zersetzt wird. Als Zwischenstufe entsteht eine protonische Form, die bei hohen Temperaturen Wasser abspaltet, wobei außerordentlich starke Dipole entstehen (zusätzlich wird angenommen, daß Aluminium in dreifacher Koordination vorliegen muß, was im wesentlichen einer Lewis-Säure entspricht):



4. Eigenschaften der verschiedenen Typen

Gegenwärtig sind etwa hundert verschiedene Kristallstrukturen von synthetischen Zeolithen bekannt. Die Mehrzahl davon wurde nie in größeren Mengen hergestellt, da ihre hydrolytischen und hydrothermischen Eigenschaften unbefriedigend waren.

Vom technischen Standpunkt aus betrachtet, ist ein Zeolith eine Substanz, die die folgenden Punkte erfüllt:

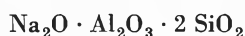
- a) Metall-Aluminium-Silicat.
- b) Die Zahl der Sauerstoffe ist gleich zweimal Summe von Silicium plus Aluminium.
- c) Kristalline Struktur.
- d) Hydratwasser kann durch Erwärmen ausgetrieben werden.
- e) Möglichkeit des Ionenaustausches.

Die einzigen Typen, die in der Technik Bedeutung erlangt haben, sind A, X, Y und eine erst kürzlich entwickelte Type L.

a) Type A

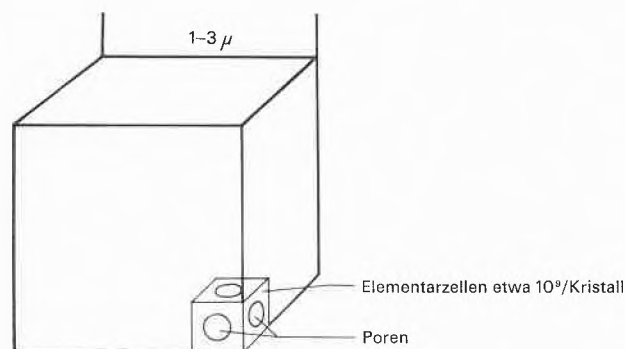
Die Type A ist in der Katalyse nur beschränkt einsetzbar. Es ist jedoch das in der Adsorption gebräuchliche Produkt.

Die empirische Formel lautet:

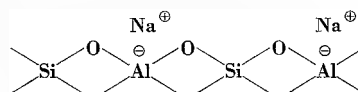


Die Type A ist aus einem Netzwerk von Oktaederstümpfen zusammengesetzt, das sich in allen drei Richtungen des Raumes ausdehnt mit geräumigen Hohlräumen im Zentrum der Elementarzelle.

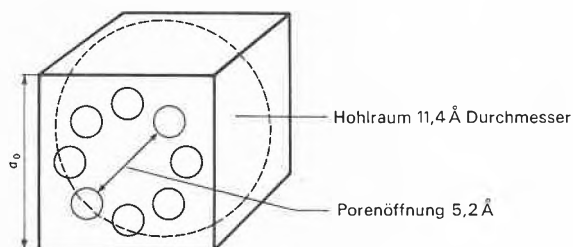
Elementarzelle



Die räumliche Struktur wird durch folgende Formel dargestellt:



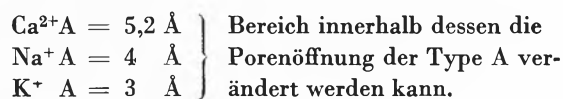
Die Elementarzellen setzen sich so im Raume fort, daß ein kubischer Kristall entsteht, dessen Kantenlänge 1 bis 3 μ beträgt. Gelegentlich kommen Agglomerate vor, die bis zu 5 μ erreichen können.



Die innere Oberfläche, gemessen mittels der BET-Methode, ergibt 700 bis 800 m^2/g . Die Genauigkeit dieser Zahl sollte hingegen nicht überschätzt werden, da die sogenannten β -Räume (eingeschlossen durch die Oktaederstümpfe, mit einem Durchmesser von 6,6 \AA) ein Eindringen der Stickstoffmoleküle nicht erlauben.

Ionenaustausch

Die Porenöffnung kann durch Austausch des Natriums mit Kalium oder Calcium verändert werden.



Anwendungen

Vorwiegend Adsorption, Reinigungs- und Trennoperationen.

- K^+A → Trocknen von Krackgasen, dank des geringen Porendurchmessers Olefine ausgeschlossen, keine Polymerisationserscheinungen und daher keine Kohlenstoffablagerungen.
- Na^+A → Trocknung von Kühlmitteln (Flüssigkeiten allgemein), statische Trocknung.
- Ca^{2+}A → IsoSiv, Trennung von
 - n/i -Paraffinen
 - n -Paraffine → 4,6 \AA Durchmesser
 - i -Paraffine → 5,6 \AA Durchmesser

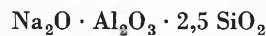
Einsatz in der Katalyse

Bisher hat die Type A in der Katalyse nur geringe Bedeutung erlangt. Der Grund dafür liegt weitgehend bei der geringen Porengröße von maximal 5,2 \AA .

Die Firma Socony-Mobil hat jedoch kürzlich einen Beitrag veröffentlicht, in dem die selektive Hydrierung einer Mischung von *n*/*i*-Butylen mittels eines Pt beladenen Molekularsiebkatalysators der Type A beschrieben wird. Da die Platinatome im Innern des Hohlraumes lokalisiert sein müssen, genügt ein gewöhnlicher Ionenaustausch nicht, da die Porenöffnung geringer ist als der Durchmesser des Platins. Es ist daher unerlässlich, das Platin bereits bei der Synthese dem Zeolithen beizumischen.

b) Type X

Die empirische Formel lautet wie folgt:



Das Si/Al-Verhältnis liegt etwas höher als bei der A-Type, die Struktur des Kristalles hingegen ist weit komplexer, wie Abb. 5 zeigt.

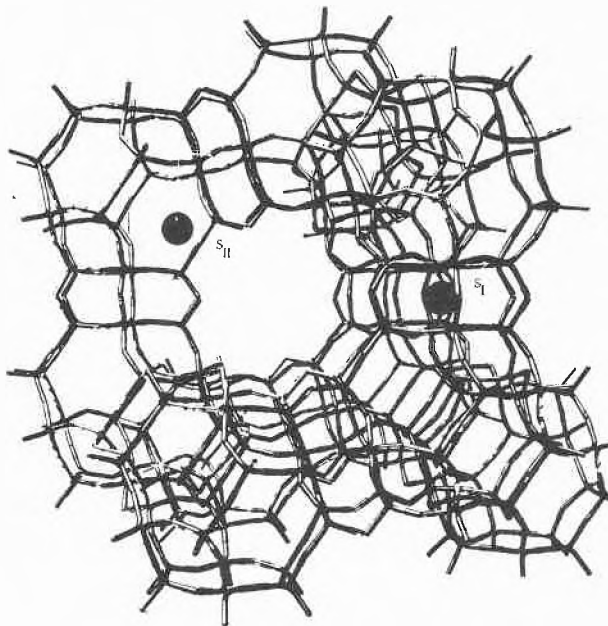


Abb. 5. Kristallstruktur des Molekularsiebkatalysators Type X mit zwei verschiedenen Stellungen der Kationen

Elementarzelle

$\text{Na}_{86} [(\text{AlO}_2)_{86} \cdot (\text{SiO}_2)_{106}]$
 Zellenabmessungen $a_0 = 24,9 \text{ \AA}$
 Dimensionen des Kristalles: 1 bis 3μ
 Porenöffnung: Sauerstoff 12-Ring

Ionenaustausch

$\left. \begin{array}{l} \text{Na}^+\text{X} = 9 \text{ \AA} \\ \text{Ca}^{2+}\text{X} = 8 \text{ \AA} \end{array} \right\} \text{Bereich, innerhalb dessen die Poren-} \\ \text{öffnung der Type X verändert werden} \\ \text{kann}$

Anwendung

1. In der Adsorptionstechnik:

$\text{Ca}^{2+}\text{X} \rightarrow$ Trennung von Aromaten.

$\text{Na}^+\text{X} \rightarrow$ Gleichzeitige Wasser- und Kohlendioxid-entfernung aus Luft in Luftzerlegungsanlagen, Süßen von flüssigen Raffineriegasen (Propan, Butan).

2. In der Katalyse:

Die X-Type findet als Ausgangsmaterial für Krackkatalysatoren Verwendung. Der erste Katalysator dieser Art war ein Zeolith der Type X, der in einer Grundmasse von Aluminiumsilicat eingebettet in Form von Kugeln eingesetzt wurde. In den USA enthalten mehr als 60% aller Krackkatalysatoren bis zu einem gewissen Maße Molekularsiebe.

Die X-Type ist jedoch thermisch nicht allzu beständig. Die kristalline Struktur löst sich in Gegenwart von Wasser bei hohen Temperaturen auf und geht in eine amorphe Masse über. Durch Austausch mit seltenen Erden hingegen soll eine beträchtliche Steigerung der thermischen und zyklischen Stabilität erreichbar sein. Dieses Verhalten wird hervorgerufen durch die Stellung der Kationen in Position S II (siehe Abb. 5) des zentralen Hohlraumes.

c) Type Y

Diese Type hat auf dem Gebiete der Katalyse die größte Bedeutung erlangt. Die empirische Formel lautet:



wobei der Anteil des Silicates zwischen 3 bis 6 betragen kann.

Elementarzelle

$\text{Na}_{56} [(\text{AlO}_2)_{56} (\text{SiO}_2)_{136}]$
 Zellenabmessung $a_0 = 24,7 \text{ \AA}$
 Größe des Kristalles: 0,5 bis $1,5 \mu$.

Durch das Verändern des Silicium-Aluminium-Verhältnisses haben wir es in der Hand, einige katalytische Eigenschaften zu beeinflussen.

a) Erhöhung des Si/Al-Verhältnisses ergibt höhere thermische Stabilität

Type X: 24stündige Behandlung mit Dampf bei $300^\circ\text{C} \rightarrow$ kristalline Struktur bricht zusammen.

Type Y: 24stündige Behandlung mit Dampf bei $500^\circ\text{C} \rightarrow$ keine Veränderung des Kristallgefüges feststellbar.

b) Erhöhung des Si/Al-Verhältnisses ergibt verbesserte Säurebeständigkeit

Type A: $\geq \text{pH } 5$

Type X: $\geq \text{pH } 5$

Type Y: $\geq \text{pH } 3$

c) *Kontrollierbare Azidität*

Die sauren Eigenschaften können erhöht werden durch:

1. Kationenaustausch
(zweiwertige Ionen > einwertige Ionen)
2. Erhöhung des Si/Al-Verhältnisses
3. Dekationisierung

Es wird angenommen, daß die dekationisierte Form Aluminium in dreifacher Koordination enthält (aktive Zentren vom Type einer Lewis-Säure). H^+ (Brönsted-Säure) konnte bisher in einem Zeolithen nicht nachgewiesen werden.

5. Versuchsergebnisse

Zur Illustration des in den vorherigen Kapiteln Gesagten sollen in diesem Paragraphen noch einige konkrete Beispiele gestreift werden, mit Beschränkung auf Alkylierungs-, Krack- und Isomerisationsreaktionen.

1. Alkylierung

Die folgende Tabelle zeigt eine Gegenüberstellung des bisher in konventionellen Anlagen verwendeten Katalysators, Phosphorsäure auf Kieselgur, und des spezifischen Alkylierungskatalysators auf Basis Molekularsiebe (SK-500).

Alkylierung von Benzol mit Propylen

Prozeßbedingungen	H_3PO_4 /Kieselgur	SK-500
Temperatur °C	210–260	130–140
Druck kg/cm^2	20–22	7
Benzol-Raumgeschwindigkeit g/g Kat./Std.	2–3,5	5–10
Molverhältnis Benzol/Propylen	3–10	6
% Propylen umgesetzt	90–95	94–95

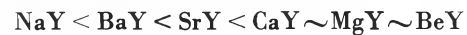
Mit dem Molekularsiebkatalysator werden also hohe Umsätze erreicht bei bedeutend mildereren Prozeßbedingungen.

2. Krackreaktionen

Als Beispiel einer Krackreaktion soll die Spaltung von Cumol gezeigt werden. Diese Reaktion wurde mit einem Katalysator der Type Y ausgeführt, die mit verschiedensten Kationen ausgetauscht war.

Katalysator	Temperatur °C	Umsatz %
BeY	400	99+
	450	99+
MgY	300	99+
	450	99+
CaY	450	99+
SrY	450	79
BaY	450	49
	550	85
NaY	450	8
	550	61

Eine Steigerung der Aktivität, die mit dem Austausch der Kationen verbunden ist, kann also in der folgenden Reihenfolge festgestellt werden:



3. Isomerisierungsreaktionen

Die folgende Tabelle, die Isomerisierung von *n*-Hexan darstellend, gibt eine Zusammenfassung der Resultate, ausgeführt mit einem konventionellen amorphen Aluminiumsilicat und einem spezifischen Isomerisationskatalysator auf Basis Molekularsieb.

Produkt %	Aluminiumsilicat	Mg Y
2,2-dimethylbutan	0,4	10,1
<i>n</i> -C ₆	95,2	81,6
Total <i>i</i> -Hexan in C ₆	1,5	16,4

Der Molekularsiebkatalysator zeigt also eine wesentlich höhere Aktivität bei der Isomerisierung von *n*-Hexan als der konventionelle Kontakt.

6. Metallbeladung

Eine Vielzahl von katalytisch aktiven Metallen kann auf Molekularsieben deponiert werden. Zu den gebräuchlichsten Methoden der Beladung gehören die Imprägnierung und die Adsorption. Die Erfahrung hat jedoch gezeigt, daß die Einführung von Metallen durch Ionenaustausch den höchst möglichen Grad der Verteilung innerhalb des Kristalles ergibt. Es wird sogar angenommen, daß die Metalle im atomaren Zustand vorliegen, wobei mit rund 1 Atom/10 Elementarzellen gerechnet wird.

Metall-imprägnierte und Metall-ausgetauschte Molekularsiebkatalysatoren zeigen völlig unterschiedliches Verhalten hinsichtlich Beständigkeit gegenüber Schwefelverbindungen. Der Einfluß von Schwefelverbindungen auf einen *Pd*-ausgetauschten Isomerisationskatalysator ist aus Abb. 6 ersichtlich (der Katalysator trägt die Bezeichnung SK-100).

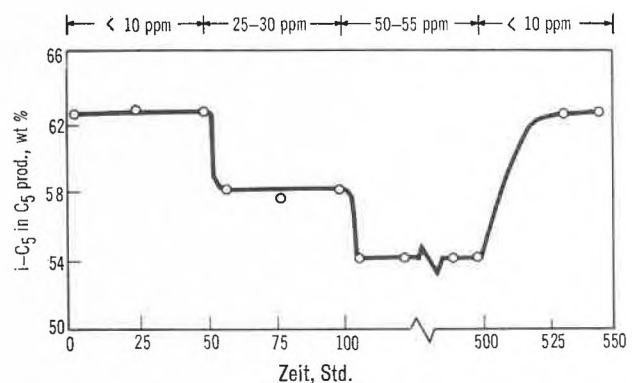


Abb. 6

Ein *Pd-imprägnierter* Katalysator hingegen zeigt bei der selben Behandlung eine stetig abnehmende Aktivität.

7. Die Wahl des Katalysators

Wo die katalytische Wirkung darin besteht, eine C-H-Bindung zu polarisieren, kann die Aktivität weitgehend vorausgesagt werden. Weil die Stärke des Feldes von der Zahl und Art der Kationen abhängt und da die Konzentration der Kationen weitgehend mit der Anzahl der Aluminiumtetraeder übereinstimmt (Kristall elektrisch neutral), kann die katalytische Aktivität direkt beeinflusst werden entweder durch Austausch mit den geeigneten Kationen oder durch Änderung des Aluminiumgehaltes im Kristall.

Die meisten gebräuchlichen Metalle lassen sich in einen Molekularsiebkatalysator einbauen, wie z.B. Kalium, Calcium, Magnesium, Strontium, Barium, Kupfer, Nickel, Mangan, Silber, Palladium und Platin. Der Wissenschaftler hat es nun in der Hand, den geeigneten Katalysator für seine spezifische Reaktion auszuwählen.

Um einen zeolithischen Katalysator herzustellen für:

1. *Hydrierungs-Dehydrierungs-Reaktionen*, wählt man am ehesten Kobalt, Nickel, Rhodium, Palladium, Rhenium oder Platin, die alle imstande sind, ein Wasserstoffatom kräftig genug zu binden, um den gewünschten katalytischen Effekt zu erzielen.
2. *Oxydationsreaktionen* sollte Vanadium, Mangan, Eisen, Kupfer, Nickel, Silber oder Platin Verwendung finden.
3. *Isomerisationsreaktionen* kann der Kristall, der so modifiziert wurde, daß er Carboniumionenreaktionen katalysiert, mit denselben Metallen wie bei Hydrierungen/Dehydrierungen beladen werden.
4. *Halogenierungen - Dehalogenierungen* tauscht man mit Metallen aus, die in mehreren Wertigkeitsstufen vorkommen, wie z.B. Eisen und Kupfer.

Die nachfolgende Tabelle soll dem auf dem Gebiete der Katalyse tätigen Chemiker die Grundlagen vermitteln, um beim Einsatz von Molekularsiebkatalysatoren rasch und mühelos ans Ziel zu kommen.

Prozesse, die mit Molekularsiebkatalysatoren durchgeführt werden können

Reaktionen	Einsatz/Produkt	Zu verwendender Molekularsiebkatalysator			Bemerkungen
		Metall-Ko-Katalysator	Kation	Kristall-Type	
Katalytisches Kracken	Gasöl/Benzin		Dekationisiert oder mehrwertig	X und Y	Höhere Ausbeute, weniger Gas- und Rußbildung
Isomerisation	Leicht-Benzin/hochoktante Benzinkomponente	Edelmetalle	Dekationisiert oder mehrwertig	Y	Lästige Aktivatoren unnötig, hohe Selektivität und S-Beständigkeit
Katalytisches Reformieren	Naphtha/Benzin	Edelmetalle	Mehrwertig	Y	Aktivatoren unnötig, Benzin mit geringer Sensitivität
Polymerisation	Niedermolekulare Olefine/Benzin		Dekationisiert oder mehrwertig	Y	Nicht korrodierend
Alkylierung	Aromaten + Olefine/Alkylierte Aromaten		Dekationisiert oder mehrwertig	Y	Nicht korrodierend, Vorbehandlung des Einsatzes minimal
Hydrodealkylierung	Toluol/Benzol	Metalle der Gruppe VIII, Cu	Einwertig	X und Y	Hohe Aktivität, verbesserte Selektivität
Hydrierung	Benzol/Cyclohexan	Metalle der Gruppe VIII	Einwertig	X und Y	Größere S-Beständigkeit
Selektive Hydrierung	<i>n/i</i> -Olefine/ <i>n</i> -Paraffine + <i>i</i> -Olefine	Metalle der Gruppe VIII	Einwertig oder mehrwertig	A	Trennungsprobleme gering
Methanierung	Synthesegas/Methan	Co, Ni	Einwertig	X, Y	Hohe Ausbeuten, S-Beständigkeit
Dehydrierung	Äthylbenzol/Styrol	Cr, Cu, Ni	Einwertig oder mehrwertig	X, Y	Verbesserte Selektivität
Dehydratisierung	Alkohole + Säuren/Ester		Einwertig oder mehrwertig	A	Höhere Ausbeuten, schnelle Reaktionen
Dehydrohalogenierung	Alkylhalogenide/Olefine		Einwertig	A	Moleküldimensionen, Selektivität