

# MICROPOREUZE EN MESOPOREUZE KRISTALLIJNE MATERIALEN:

## Struktuur, Eigenschappen en hun Toepassingen in de Milieuchemie en Katalyse

B. WECKHUYSEN  
R. SCHOONHEYDT  
Centrum voor Oppervlaktechemie en  
Katalyse  
K.U.Leuven  
Kardinaal Mercierlaan 92  
3001 Heverlee

### 1. INLEIDING EN SITUERING

Dankzij de chemie is het mogelijk om tal van produkten te produceren, die we niet meer in ons dagelijks leven zouden kunnen missen. Om deze produkten te maken zijn chemische reacties nodig, waarbij vaak afvalstoffen geproduceerd worden. Voor deze chemische reacties wordt meestal gebruik gemaakt van katalysatoren. De meest ecologisch verantwoorde oplossing voor deze ongewenste productie van afvalstoffen is het ontwerpen van chemische processen die een minimum aan (schadelijke) bijprodukten geven. Om dit mogelijk te maken worden in industrieën en in de universitaire wereld grote inspanningen geleverd om een nieuwe generatie van milieuvriendelijke katalysatoren te ontwikkelen. Mesoporeuze en Microporeuze Kristallijne Materialen (MMKM) bieden door hun typische structuur en eigenschappen een groot katalytisch potentieel, dat momenteel intensief op zijn deugdelijkheid wordt onderzocht. In dit artikel wordt een algemeen overzicht gegeven van de verschillende groepen van MMKM. De structuur, de belangrijkste eigenschappen en de toepassingen van de materialen in de milieuchemie en milieukatalyse worden beschreven.

### 2. MICROPOREUZE EN MESOPOREUZE KRISTALLIJNE MATERIALEN

Microporeuze en mesoporeuze kristallijne materialen (MMKM) zijn anorganische structuren met een netwerk van poriën en/of kanalen, die aan deze materialen unieke eigenschappen geven. Voor microporeuze materialen zijn de poriën kleiner dan 20 Å, terwijl de grootte van mesoporiën varieert tussen 20 en 500 Å. Het onderscheid tussen beide kan gemeten worden m.b.v. ad-sorptie- en desorptie-experimenten van gasen zoals Ar en N<sub>2</sub>, terwijl de kristalliniteit van deze materialen kan bepaald worden door X-stralen diffractie.

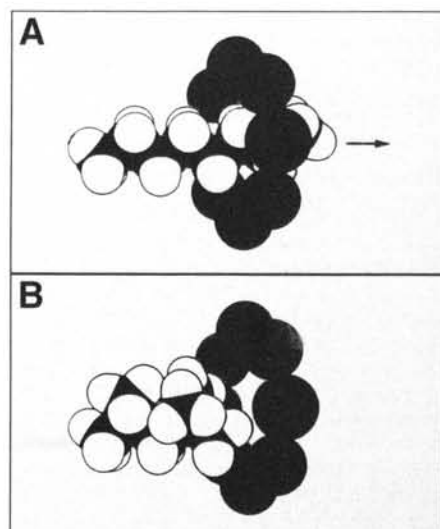
Tabel 1 : Overzicht van de verschillende Microporeuze en Mesoporeuze Kristallijne Materialen

Groep van MMKM	vertegenwoordiger	poriëndiameter (A=10 <sup>-10</sup> m)	kanalensysteem	bouweenheid
Zeolieten	Zeoliet A	4,1	driedimensioneel	Si- en Al-tetraheders
	ZSM-5	5,5	tweedimensioneel	Si- en Al-tetraheders
	Zeoliet Y	7,4	driedimensioneel	Si- en Al-tetraheders
Alumino-fosfaten	AIPO-5	7,3	eendimensioneel	Al- en P-tetraheders
	VPI-5	12,5	eendimensioneel	Al- en P-tetraheders
Siliciumaluminofosfaten	SAPO-37	7,4	driedimensioneel	Si-, Al en P-tetraheders
MCM's	MCM-41	12-100	eendimensioneel	Si- en Al-tetraheders
Gepilaarde kleien	klei/pilaar	8 - 20	tweedimensioneel	Si-tetraheders, Al- en Mg-octaheders

MMKM worden onderverdeeld in vier groepen: zeolieten, alumino- en siliciumaluminofosfaten, mesoporeuze kristallijne materialen en gepilaarde kleien. Van elke groep werden in tabel 1 enkele typische vertegenwoordigers met bijhorende karakteristieke gegevens. Deze groepen verschillen in de structuuropbouwende eenheid. Zeolieten en mesoporeuze kristallijne materialen (MCM's) zijn voornamelijk opgebouwd uit Si en/of Al-tetraheders (SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup>, AlO<sub>4</sub><sup>5-</sup>), terwijl alumino- en siliciumaluminofosfaten (AIPO's en SAPO's) ontstaan door aanéenschakeling van Al-, Si- en P-tetraheders (SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup>, AlO<sub>4</sub><sup>5-</sup> en PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>). Gepilaarde kleien zijn daarentegen opgebouwd uit gelaagde structuren bestaande uit SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup>-lagen en Al<sub>2</sub>MgO<sub>6</sub> lagen van elkaar gescheiden door moleculaire pilaren. Uit de poriëndiameters en de dimensies van het kanaalsysteem van de verschillende vertegenwoordigers blijkt dat MMKM's sterk verschillen qua structuur en bijgevolg ook qua eigenschappen.

De grote wetenschappelijke en industriële interesse voor deze materialen hangt ongetwijfeld samen met de brede waaier van toepassingen van MMKM. De welgedefinieerde poriëndiameter zorgt ervoor dat moleculen met diameter kleiner dan deze

poriëndiameter toegang hebben tot de structuur, terwijl grotere de structuur niet kunnen binnentreden. Vandaar ook de naam moleculaire zeven. Deze moleculaire zeefwerking wordt verduidelijkt in figuur 1.



Figuur 1 : Moleculaire zeefwerking van MMKM : (a) het lineaire n-octaan kan door de achtring van zeoliet A migreren, terwijl het vertakte iso-octaan dit niet kan (b).

Het lineaire molecule n-octaan kan doorheen de achtring van zuurstofatomen van zeoliet A migreren, terwijl het vertakte iso-octaan wordt buiten gehouden. Door variatie van de poriëndiameter kan men dus moleculen selectief scheiden op basis van hun grootte.

*Isomorfe substitutie* is de vervanging van een kation in het rooster door een ander met behoud van coördinatie en structuur. Indien dit laatste kation een kleinere positieve lading heeft dan het oorspronkelijke ( $Al^{3+} \rightarrow Si^{4+}$ ;  $Mg^{2+} \rightarrow Al^{3+}$ ;  $Si^{4+} \rightarrow P^{5+}$ ;  $Li^+ \rightarrow Mg^{2+}$  en  $Co^{2+} \rightarrow Al^{3+}$ ), dan wordt op het kristallijn rooster een negatieve lading gecreëerd, die gecompenseerd wordt door uitwisselbare kationen. Deze kationen zijn gelocaliseerd op de wanden van de poriën en kanalen. Door hun afmetingen kunnen ze dus de moleculaire zeefwerking beïnvloeden. Het meest drastische voorbeeld is zeoliet A in de  $K^+$ ,  $Na^+$  en  $Ca^{2+}$ -vorm met respectievelijk 0.3, 0.4 en 0.5 nm vrije diameter van de poriën.

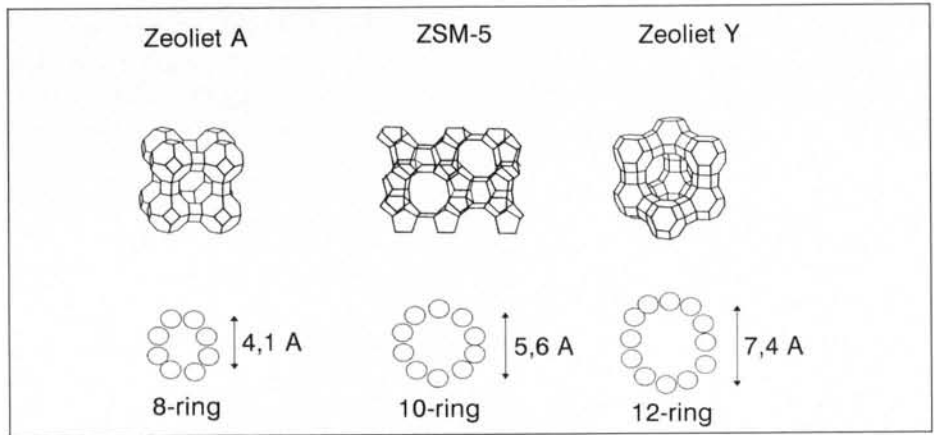
De uitwisselingscapaciteit (CEC) is het aantal meq kationen per g materiaal. Deze varieert tussen 0.5 en 1 voor kleien en tussen 0 en 6.3 voor zeolieten. Zeoliet A heeft een karakteristieke, grote CEC van 6.3 meq/g. Dit gegeven tesamen met het feit dat  $Ca^{2+}$  en  $Mg^{2+}$  sterker gebonden worden dan  $Na^+$ , maakt van zeoliet A een uitstekend vervanger voor de milieubelastende polyfosfaten in zeepoeders.

Het proton,  $H^+$ , is als een zeer speciaal uitwisselbaar kation te beschouwen, omdat het covalent gebonden is aan de rooster-zuurstoffen en daarnaast zure eigenschappen vertoont. Van deze laatste eigenschap wordt gebruik gemaakt in de heterogene katalyse. De combinatie van zure eigenschappen en moleculaire zeefwerking leidt tot een unieke klasse van katalysatoren, die haar potentieel bewezen heeft in de petrochemie, in volle opgang is in de fijnchemie en nu ontwikkeld wordt voor de farmaceutische chemie en voor de milieuchemie.

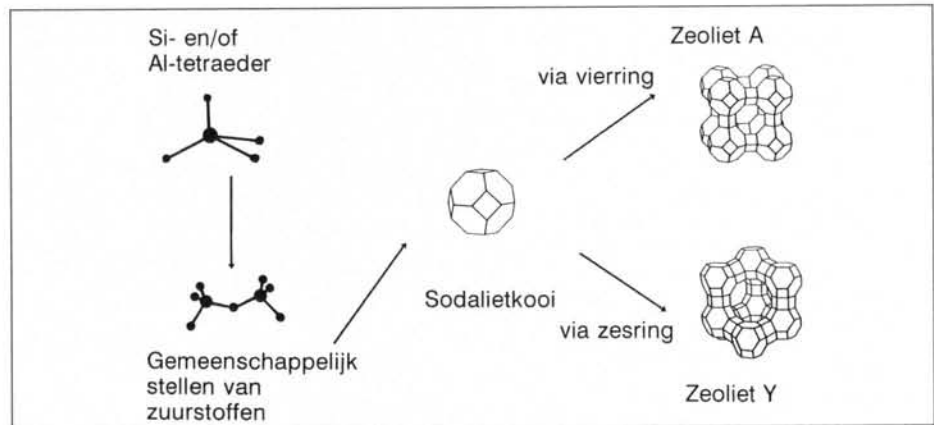
### 3. ZEOLIETEN

#### 3.1. Structuur

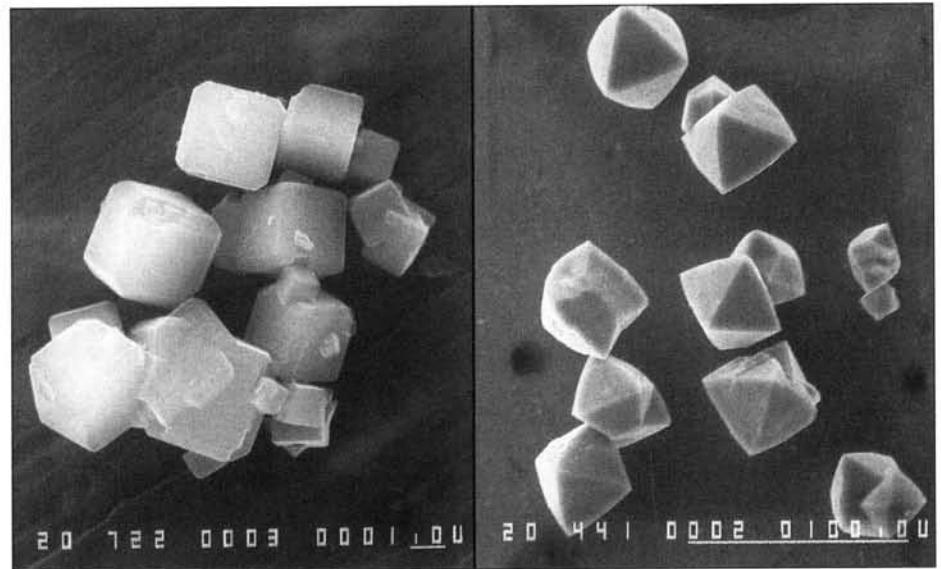
Zeolieten zijn kristallijne aluminosilicaten, opgebouwd uit *tetraheders van silicium en aluminium* door het gemeenschappelijk stellen van een zuurstof (Mortier, 1989). Hierdoor ontstaat een ruimtelijke structuur met grote holten en/of kanalen (Meier, 1968). Een schematische voorstelling van enkele belangrijke structuren is weergegeven in figuur 2. In deze figuur wordt de structuur van de zeolietroosters A, ZSM-5 en Y getoond. Bij zeoliet A is de grote kooi toegankelijk via een 8-ring van zuurstofatomen, terwijl bij zeoliet Y deze toegankelijk is via een 12-ring. Voor ZSM-5 bemerkt men dat de kanalen gevormd worden door 10-ringen. Figuur 3 demonstreert hoe op basis van dezelfde bouweenheden (Si- en Al-tetraheders) twee verschillende zeolieten, A en Y, worden gevormd. Bij zeoliet A



Figuur 2 : Schematische voorstelling van enkele zeolietstructuren : Elk hoekpunt stelt een T-atoom voor, d.w.z. een tetraëdrisch gecoördineerd ion, meestal  $Si^{4+}$  en  $Al^{3+}$ -ionen. De ribben stellen de zuurstoffen voor, nl. vier zuurstoffen rond elk hoekpunt.



Figuur 3 : Schematische voorstelling van de opbouw van zeoliet A en Y.



Figuur 4 : Scanning Electron Microscopische (SEM) foto van zeoliet A (links) en Y (rechts).

ontstaat een driedimensionale structuur door het aanéenschakelen van sodalietkooien langs de vierringen, terwijl bij zeoliet Y dit gebeurt langs de zesringen ter vorming van respectievelijk dubbele vier- en zesringen. Scanning elektronenmicroscopische (SEM) foto's van zeoliet A en Y worden getoond in figuur 4. De kristallen van zeoliet A bezitten een kubische habitus, terwijl zeoliet Y uitkristalliseert in octahedervorm.

Er zijn tot op heden meer dan 65 structuurtypen gekend. De meeste zijn synthetisch aangemaakt; enkele zijn als mineralen in de natuur aanwezig. Het is duidelijk, dat zeolieten een zeer groot soortelijk oppervlak (typisch 400-700  $m^2/g$  zeoliet) en sorptievolume bezitten.

Bij zeolieten substitueren  $Al^{3+}$ -ionen voor  $Si^{4+}$ -ionen, met als enige beperking dat nooit twee  $Al^{3+}$ -ionen in naburige tetrahe-

ders kunnen voorkomen. Deze beperking staat algemeen bekend als de Loewenstein regel. Bijgevolg kan men de samenstelling variëren, via de Si/Al-verhouding, van on-eindig (geen Al d.w.z. een zuiver silikaat) tot 1:1.

### 3.2. Ionenuitwisseling

Zoals hoger vermeld resulteert de vervanging van  $\text{Si}^{4+}$  door  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ , enz. in het zeolietrooster in extra negatieve ladingen, die dienen geneutraliseerd te worden. Dit gebeurt door kationen ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , enz.), die geen deel uitmaken van het rooster en zich nestelen op welbepaalde plaatsen tegen de wanden van de holten en kanalen. Deze kationen zijn uitwisselbaar en geven aan het zeolietrooster kationuitwisselings-eigenschappen. Dit uitwisselingsproces kan voorgesteld worden door de volgende evenwichtsreactie:



met als evenwichtskonstante

$$K_c = \frac{[\text{A}^{m+}]^n [\text{B}^{n+}]^m}{[\text{A}^{n+}]^m [\text{B}^{m+}]^n}$$

waarbij – wil zeggen op de vaste fase.

De ionenuitwisselings-eigenschappen van zeolieten worden gekarakteriseerd door (1) de selectiviteit, (2) de snelheid van deze reactie en (3) de capaciteit (CEC).

Zo wordt zeoliet A aangewend voor het ontharden van water en meer in het bijzonder voor het vervangen van de milieubelastende fosfaten in waspoeders. Hierbij worden de  $\text{Ca}^{2+}$ - en  $\text{Mg}^{2+}$ -ionen, verantwoordelijk voor de hardheid van water, uitgewisseld voor  $\text{Na}^+$ -ionen van het zeoliet. Het natuurlijk voorkomend zeoliet Clinoptiloliet kan gebruikt worden als ionenuitwisselaar voor de extractie van radioactieve elementen uit besmette waters (Kerr, 1989).

### 3.3. Adsorptie en Scheiding

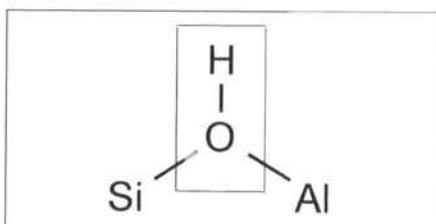
Zeolieten bezitten door hun typische poriënarchitectuur *adsorptie- en scheidingseigenschappen*. Zeolieten hebben, afhankelijk van hun Si/Al-verhouding, een grote affiniteit voor moleculen. Dit komt omdat de kationen, die het rooster bij isomorfe substitutie neutraal houden, een onvolledige coördinatie bezitten. Door adsorptie van moleculen wordt de coördinatie vervolledigd. Hoge Si/Al verhoudingen geven hydrofobe zeolietroosters, terwijl een hoge graad van isomorfe substitutie van  $\text{Si}^{4+}$  door  $\text{Al}^{3+}$  een meer hydrofiele zeoliet geeft. Een meer hydrofiel rooster, zoals zeoliet A, wordt industrieel als droogmiddel gebruikt. Hydrofobe zeolieten daarentegen zijn inzetbaar bij het verwijderen van koolwaterstoffen uit bvb. afvalwaters. Bijgevolg kunnen we zeolieten beschouwen als *selectieve adsorbentia*.

Zeolieten worden ook gebruikt voor het selectief scheiden van gassen. Dit gebeurt op basis van verschillen in grootte of door selectieve interacties tussen het gasmolecule en het zeolietrooster. Daarnaast kunnen zeolieten ingezet worden voor het verwijderen van geurcomponenten (bvb. ammoniakale verbindingen) en als additieven in veevoeders.

### 3.4. Heterogene Katalyse

De kationen, die het rooster elektrostatisch neutraal houden, kunnen ook uitgewisseld worden met transitiemetaalionen, zoals  $\text{Cu}^{2+}$ - en  $\text{Cr}^{3+}$ -ionen. Deze kationen geven aan het zeolietrooster katalytisch actieve plaatsen. Een  $\text{Cr}^{3+}$ -uitgewisselde zeoliet Y is nuttig voor bvb. katalytische verwijdering van gechlorideerde koolwaterstoffen uit de lucht en de polymerisatie van ethyleen. Cu-uitgewisselde zeolieten zijn daarentegen doeltreffend voor de afbraak van  $\text{NO}_x$ -moleculen die o.a. verantwoordelijk zijn voor luchtvervuiling.

De kationen kunnen ook vervangen worden door protonen, zodat een *zuurheid* in het rooster wordt gebracht. Hierbij hechten de protonen zich aan zuurstoffen ter vorming van hydroxylgroepen. Dergelijke zure plaats noemt men ook wel een "Brönsted" zure plaats en wordt geschematiseerd in figuur 5. Deze OH-binding reageert met basen tot



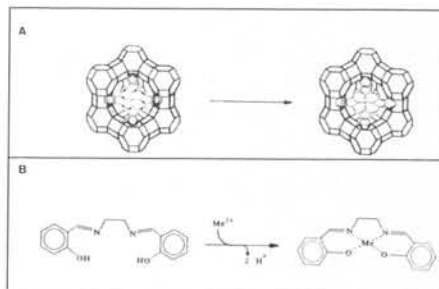
Figuur 5 : Brönsted zure plaats in zeolieten.

de overeenkomstige geprotoneerde basen. Door inbreng van "Brönsted" zure plaatsen in het rooster zijn zeolieten uitermate geschikt voor zure katalyse (Dehertog, 1990). De belangrijkste toepassing is ongetwijfeld het gebruik van zeoliet Y in de petrochemie voor het katalytisch kraken van aardoliefracties. Zure zeolieten worden ook gebruikt voor de vervanging van de zeer milieubelastende homogene katalysatoren ( $\text{AlCl}_3$ , ...). Daarnaast kan vanuit methanol benzine gemaakt worden m.b.v. een zure zeoliet ZSM-5. Op deze drie toepassingen wordt uitvoeriger ingegaan in het stuk "Katalysatoren op maat".

De *isomorfe substitutie* van transitiemetaalionen in het rooster van zeolieten gaat gepaard met zeer speciale katalytische eigenschappen. De oxydatie van chemische inerte koolwaterstoffen door Ti-silikaat, een titanium gesubsitueerde zeoliet, is hiervan een sprekend voorbeeld (Huybrechts *et al.*, 1991).

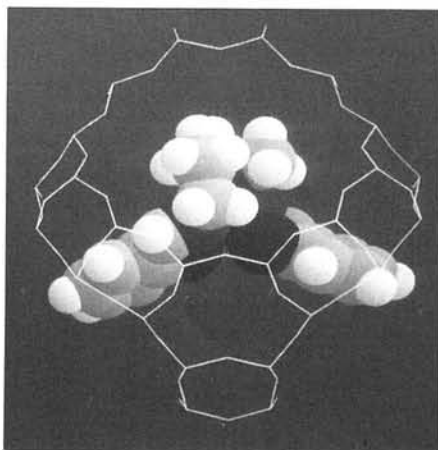
In de levende natuur vervullen enzymen een belangrijke rol : ze katalyseren specifieke omzettingen waarbij weinig of geen afvalproducten gevormd worden. Chemici inspireren zich op deze "natuurlijke milieuvriendelijke" katalysatoren. Zo probeert men de positieve eigenschappen van enzymen (de biokatalysatoren van de natuur) te combineren met deze van traditionele heterogene katalysatoren (Parton *et al.*, 1992; Parton, 1993). Enzymen worden gekenmerkt door hun lage werkingstemperatuur en hoge selectiviteit, maar hebben als belangrijkste nadeel dat ze chemisch en thermisch niet stabiel zijn. Heterogene kataly-

satoren zijn dit wel, doch missen de selectiviteit van enzymen. Onderzoekers trachten nu enzymen na te bootsen, door het actief centrum van deze enzymen (transitiemetaalcomplexen) te immobiliseren in de kooien van zeolieten. Dit noemt men "enzyme mimicking". Verschillende metaalcomplexen heeft men reeds geïmmobiliseerd, waarvan er twee geïllustreerd zijn in figuur 6. Het metaalphtalocyanine-complex is geocludeerd in de grote kooi van zeoliet Y (figuur 6a). Figuur 6b toont een metaalsa-



Figuur 6 : Schematische voorstelling van twee metaalcomplexen, die geocludeerd worden in de kooien van MMKM : (a) het metaalphtalocyanine complex, geocludeerd in de grote kooi van zeoliet Y en (b) het metaalsalen complex.

len complex (salen = 1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diaza-1,5-hexadien) dat hydrogenatie-reacties uitvoert (Kowalak *et al.*, 1991; De Vos en Jacobs, 1992). Een moleculair grafische analyse van het CoSMDPT complex in zeoliet Y wordt gegeven in figuur 7 (SMDPT = bis-salicyliideen methyl-di-



Figuur 7 : Moleculair grafische analyse van het CoSMDPT complex in de grote kooi van zeoliet Y.

propyltriamine). Dit complex is geschikt voor zuurstofsorptie. Een intensief onderzocht complex is het Fe-phtalocyanine, dat geocludeerd in de grote kooi van zeoliet Y het monooxygenase cytochrom P-450 nabootst. Deze geïmmobiliseerde complexen kunnen alkanen tot alcoholen en ketonen oxyderen op lage temperaturen (Parton, 1993).

De belangrijkste commerciële toepassingen van zeolieten en het gebruikte zeolietvolume zijn samengevat in tabel 2. Het is duidelijk dat zeoliet A als waterverzacher het meest gebruikt wordt.



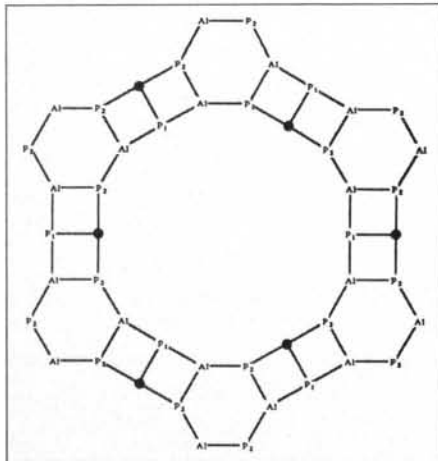
Tabel 2 : Belangrijke commerciële toepassingen van zeolieten

Toepassingsdomein	Aard van het zeoliet	Aangewende eigenschap	Percentage in het totaal zeolietverbruik (%)
Adsorbentia en droogmiddelen	Zeoliet A	Adsorptie-eigenschappen	8
WATERVERZACHTERS EN ADDITIEVEN IN WASPOEDERS	Zeoliet A	Ionenuitwisseling	67
Bodemverbetersaars	natuurlijke zeolieten	Textuurverbetersaars	11
Katalysatoren	Zeoliet Y, ZSM-5, ...	Brønsted zure eigenschappen, moleculaire zeefwerking,....	14

#### 4. ALUMINO- EN SILICIUMALUMINO-FOSFATEN

##### 4.1. Structuur

Alumino-fosfaten zijn kristallijne materialen ontstaan door het aanéenschakelen van aluminium- en fosfortetraeders tot een driedimensioneel netwerk met karakteristieke poriën en kanalen (Haggin, 1983; Flanigen *et al.*, 1989). Voorbeelden hiervan zijn AlPO-5 en VPI-5. Beiden bezitten een ééndimensioneel poriesysteem, maar de poriën van VPI-5 zijn beduidend groter dan deze van AlPO-5 (12,5 versus 7,3 Å). VPI-5 is een zeer speciale aluminiumfosfaat aangezien bepaalde Al-ionen hun coördinatie verder vervolledigen (octahedrisch) door interactie met watermoleculen. Met andere woorden, VPI-5 is een gehydrateerd aluminiumfosfaat. De 18-ring van VPI-5 met de twee soorten Al-roosterionen wordt geïllustreerd in figuur 8. Analooq aan zeolieten



Figuur 8 : Schematische voorstelling van de 18-ring van VPI-5 (\* =  $AlO_4(H_2O)_2$ ;  $Al=AlO_4$ ).

kan hier isomorfe substitutie optreden. Substitutie van Al door Ga leidt tot vorming van Galliumfosfaten. Een voorbeeld is Cloveriet, een materiaal met zeer grote poriën van 29-30 Å (zie tabel 1). Daarnaast kunnen ook andere elementen zoals  $Co^{2+}$  substitueren voor  $Al^{3+}$ , waarbij het tekort van ladingen gecompenseerd wordt door een proton. Een ander soort van isomorfe substitutie is deze waarbij  $Si^{4+}$  de plaats inneemt van  $P^{5+}$  en/of  $Al^{3+}$ -ion, waardoor siliciumalumino-fosfaten ontstaan. Indien substitutie van  $P^{5+}$  overheerst, ontstaat een negatief geladen structuur met kationuitwisselings-eigenschappen en zwak zure plaatsen. Men heeft alzo een Si-analoog gesynthetiseerd van VPI-5 en ook één met de structuur van zeoliet Y nl. SAPO-37.

##### 4.2. Eigenschappen

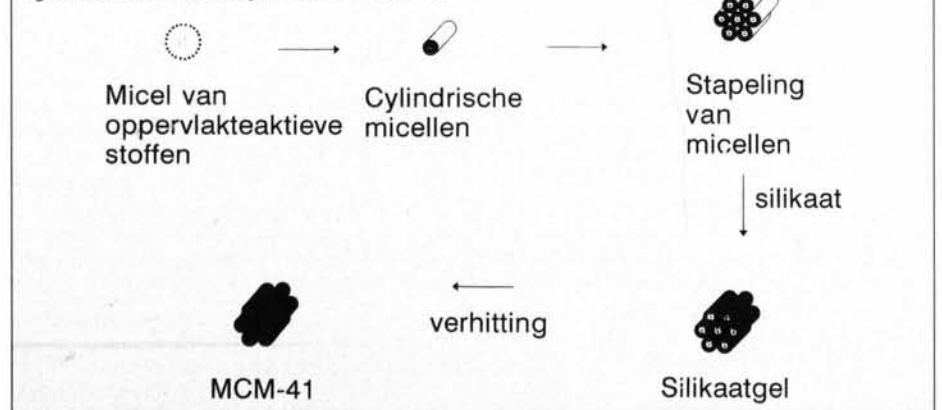
Omwille van hun typische poriënarchitectuur hebben deze materialen *adsorptie- en scheidingseigenschappen*. Alumino-fosfaten zijn, in vergelijking met zeolieten, neutrale en licht hydrofiele structuren. Door isomorfe substitutie (bvb.  $Co^{2+}$  voor  $Al^{3+}$  of  $Si^{4+}$  voor  $P^{5+}$ ) kan men in deze materialen zuurheid introduceren. De inbreng van transitietaalionen verleent aan deze materialen eveneens *redoxeigenschappen*. Een probleem van deze materialen is hun stabiliteit : de TMI heeft de neiging uit het rooster te komen o.i.v. verschillende behandelingen.

#### 5. MCM'S

##### 5.1. Structuur en eigenschappen

MCM's (Mesoporous Crystalline Materials) zijn recent ontdekte mesoporeuze kristallijne silicaten of aluminosilicaten met een poriëndiameter tussen de 12 en 70 Å (Beck *et al.*; 1992; Kresge *et al.*, 1992; Haggin, 1992). Ze worden bereid door verhitting van een aluminosilicaatgel in aanwezigheid van oppervlakteactieve stoffen (zie figuur 9). Deze laatste vormen cilindrische micellen, waarrond de gel zich vormt. Door verhitting wordt het organisch materiaal weggebrand en blijven de buisstructuren bestaan. De grootte van de poriën is afhankelijk van de gebruikte oppervlakteactieve stof (ketenlengte, enz.). Door de aanwezigheid van koolwaterstoffen, zoals 1,3,5-trimethylbenzeen, kan men de poriëndiameter verhogen tot 100 Å. Bijgevolg wordt het mogelijk poriënafmetingen van deze materialen te ontwerpen naar de gewenste toepassing.

Figuur 9 : Schets van de synthese van MCM-41.



#### 5.2. Mogelijke toepassingen

De mogelijke toepassingen van MCM's situeren zich op drie niveaus. Vooreerst betekent de synthese van MMKM met grotere poriën dat grotere fracties aan ruwe aardolie kunnen gekraakt worden. Ruwe aardolie zou hierdoor op een meer efficiënte wijze omgezet worden naar benzine en andere afgeleide producten (Vogt, 1992). Deze materialen worden verder aangeboord voor de inbouw van grotere complexen, die inzetbaar zijn voor het nabootsen van enzymen (supramoleculaire katalyse).

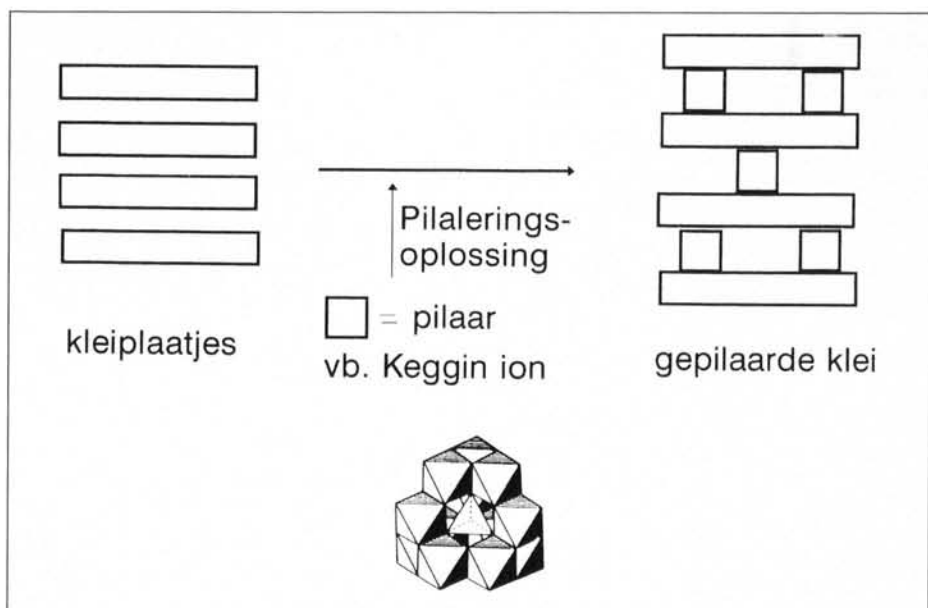
#### 6. GEPILAARDE KLEIEN

##### 6.1. Structuur

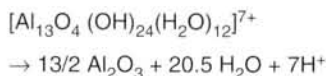
Gepilaarde kleien worden bekomen door tussen de kleiplaatjes een moleculaire pilaar te brengen, zoals geïllustreerd in figuur 10. Het doel van het pilaren is het introduceren van microporositeit in het systeem (Schoonheydt, 1989; Schoonheydt, 1991). De dimensies van de microporiën zijn complementair aan deze van de zeolieten, nl. tussen de 7 en 20 Å. Verschillende chemische pilaren worden gebruikt om in de interlamellaire ruimte van kleien binnen te dringen. De enige voorwaarde is dat ze een positieve lading moeten bezitten. Nemen we als voorbeeld het intensief bestudeerde Al-polykation. De vorming van een dergelijk ion in oplossing vereist de gecontroleerde hydrolyse van een Al-zout (vb.  $AlCl_3$ ). Algemeen geldt dat in een oplossing drie deeltjes voorkomen : monomerisch Al, polymerisch Al en polyoxokationen. Een voorbeeld van dit laatste is het Keggin ion,  $Al_{13}$  (zie figuur 10). Dit kation zou volgens verschillende auteurs bij het uitwisselen fungeren als pilaar.

##### 6.2. Eigenschappen

Het pilaringsproces maakt van kleien microporeuze materialen, waarbij zowel het inwendig als het uitwendig oppervlak nuttig gebruikt kan worden. Na calcinatie verkrijgt men oxidische pilaren bv. Al met vorming van protonen, die op de klei zitten en er zure eigenschappen aan geven :



Figuur 10 : Schematische voorstelling van de vorming van gepilaarde kleien met behulp van het Keggin-ion.



### 6.3. Toepassingen

De zuurheid en de microporositeit scheppen de mogelijkheid gepilaarde kleien te gebruiken voor zuurgekatalyseerde reacties. Door de lage stabiliteiten en koolvorming blijken deze systemen nog niet competitief te zijn met de hoger beschreven zeoliet Y.

### 7. NAAR VOORSPELBAAR KATALYSE MET MMKM ?

Chemici en ingenieurs exploreren momenteel het katalytisch potentieel van MMKM. Het ultiem doel is voor elk industrieel proces een gepaste milieuvriendelijke katalysator te vinden. Een goed inzicht verwerken in de fenomenen, die aan de basis liggen van de katalytische eigenschappen van MMKM is hiervoor noodzakelijk.

Al deze nieuwe katalysatoren moeten dus leiden naar een "schone chemie": produktprocessen die op een zeer selectieve en efficiënte manier tot produkten leiden met een minimale hoeveelheid aan afval. Dit is een meer fundamentele benadering van het milieuvraagstuk dan de end-of-pipe strategie, waarbij men afvalstromen (water, lucht, ...) gaat zuiveren. Alhoewel katalysatoren ook zeer bruikbaar zijn voor het zuiveren van deze afvalstromen, denken we maar aan de uitlaatgaskatalyse, ligt de grote verdienste van katalysatoren in de ontwikkeling van milieuvriendelijke chemische processen.

### 8. BESLUIT

Microporeuze en Mesoporeuze Kristallijne

materialen (MMKM) zijn samengesteld uit atomen, die volgens een welbepaald patroon aaneengeschakeld worden. Alzo ontstaat een driedimensionele structuur met een welbepaalde poriënarchitectuur. We kunnen de MMKM onderscheiden in: zeolieten, alumino- en siliciumalumino-fosfaaten, gepilaarde kleien en MCM's.

Onderzoekers kunnen door variatie van de samenstelling en syntheseomstandigheden de eigenschappen van deze materialen veranderen. De volgende eigenschappen kunnen in deze materialen geïntroduceerd worden: zuurheid, ionenuitwisselingscapaciteit, redoxeigenschappen, scheidings- en adsorptie-eigenschappen. Hierdoor wordt het mogelijk om nieuwe materialen te ontwerpen naar een welbepaalde toepassing toe. Een belangrijke toepassing voor deze materialen ligt ongetwijfeld in milieuchemie en katalyse.

Zeolieten hebben ongetwijfeld hun nut bewezen in belangrijke industriële katalytische processen, zoals het kraken van aardolie en in het ontharden van water. Doorgedreven onderzoek moet er toe leiden dat er voor iedere reactie "een katalysator op maat" is. Men beoogt dit te bereiken door de samenstelling en de grootte van het poriënsysteem zodanig te variëren, dat men, met een minimum aan nevenprodukten, een maximum aan gewenst produkt bekomt. Het gevolg is dat de afvalproduktie tot een minimum beperkt is. Deze strategie is te verkiezen boven de end-of-pipe-strategie, waarbij processtromen behandeld worden. MMKM's leveren hiertoe een significante bijdrage.

### REFERENTIES

- Beck, J.S.; Vartuli, J.C.; Roth, W.J.; Leonowicz, M.E.; Kresge, C.T.; Schmidt, K.D.; Chu, C.T.W.; Olson, D.H.; Scheppard, E.W.; McCullen, S.B.; Higgins, J.B.; Schlenker, J.L. A New family of mesoporous molecular sieves prepa-

red with liquid crystal templates. *Journal of American Chemical Society*, 1992, **114**, 10834-10843.

- Breck, D.W. *Zeolite Molecular Sieves*. J. Wiley & Sons, New York, 1974.
- Dehertog, J.H. Zeolieten, ruggegraat van de petrochemie. *Chemisch Magazine*, september 1990-17-21.
- De Vos, D.; Jacobs, P.A. Selective Hydrogenation with Pd(II)salen complexes encaged in Y type zeolites. Proc. 9th Int. Zeolite Congress, 1993, 615-622.
- Flanigen, E.M.; Patton, R.L.; Wilson, S.T. Structural, synthetic and physicochemical concepts in aluminophosphate-based molecular sieves. In: *Innovation in Zeolite Materials Science* (Grobet, P.J. et al., Eds.), 1988, **37**, 13-28.
- Grobet, P.J.; Martens, J.A.; Balaskrishnan, Mertens, M.; Jacobs, P.A. The Very Large Pore Molecular Sieve VPI-5: An Aluminophosphate hydrate. *Appl. Catal.*, 1991, **56**, L21-26.
- Haggin, J. Aluminophosphate broaden shape selective catalyst types. *C&EN*, 1983, june 20, 36-37.
- Haggin, J. Molecular sieves have controlled pore volume. *C&EN*, 1992, november 2, 28.
- Huybrechts, D.R.; De Bruycker, L.; Jacobs, P.A. Oxyfunctionalization of alkanes with hydrogen peroxide on titanium silicalite. *Nature*, 1990, **345**, 6272, 240-242.
- Kerr, G.T., *Synthetic Zeolites*. *Scientific American*, 1989, 82-87.
- Kresge, C.T.; Leonowicz, M.E.; Roth, W.J.; Vartuli, J.C.; Beck, J.S. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid crystal template mechanism. *Nature*, 1992, **359**, 710-712.
- Kowalak, S.; Weiss, R.C.; Balkus, K.J. Zeolite Encapsulated Pd(salen), a selective hydrogenation catalyst. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1991, 57-58.
- Meier, W.M. *Zeolite Structures*. in: *Molecular Sieves*, Society of Chemical Industry, London, 1968, 10-27.
- Mortier, W.J. *Strukturchemie van zeolieten: Basis van hun toepassing in de petroleumindustrie*. *Het Ingenieursblad*, 1989, **6**, 47-52.
- Parton, R. Zeolite-encaged metallo-phtalocyanines as mimic for cytochrome P-450 enzyme and as catalyst for selective oxygenation reactions. *Doctoraatsproefschrift Nr. 235 aan de Faculteit der Landbouwwetenschappen (K.U. Leuven)*.
- Parton, R.; De Vos, D.; Jacobs, P.A. Enzyme Mimicking with zeolites. In: *Zeolite Microporous Solids: Synthesis, Structure and Reactivity* (Derouane, E.G. et al., Eds.), 1992, 555-578.
- Schoonheydt, R.A. Klei en kleimineralen: eigenschappen en gebruik. *Het ingenieursblad*, 1989, **1**, 23-31.
- Schoonheydt, R.A. *Clays: From two to three dimensions*. *Stud. Surf. Sci. Catal.*: "An Introduction in Zeolite Science and Practice". Elsevier Sci. Publ., Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo.
- Van Bekkum, H., Flanigen, E.M. and Jansen, J.C., eds. **58**, chpt. 6, 201-239, 1991.
- Sciscery, S.M. Shape-selective catalysis in zeolites. *Zeolites*, 1984, **4**, 202-213.
- Vogt, E. Zeolieten kraken grote molekulen. *Chemisch Magazine*, 1992, 629-631.

### DANKWOORD

Bert Weckhuysen dankt het Nationaal Fonds voor Wetenschappelijk Onderzoek (N.F.W.O.) voor een mandaat als aspirant. De moleculaire grafische analyse werd gegenereerd met behulp van een Chem-X-software programma. De auteurs danken Fina Pelgrims en Dirk De Vos voor het nemen van respectievelijk SEM- en Chem-X-foto's.