

Anteil von 1,35 (MOR-60) zeigte überraschenderweise Kristalle mit nahezu idealer quaderförmiger Gestalt (Bild 7.10 b). Die Probe mit einem Gesamtalkali-Anteil von 4,90 (MOR-61) und einem Kaliumoxid-Anteil von 2,48 zeigte ebenfalls neben kleinen brikkettförmigen Kristallen auch Nadeln (Bild nicht gezeigt). Bei ausschließlicher Verwendung von Natriumhydroxid bei einem Gesamtalkali-Anteil von 5,03 (MOR-62) entstanden neben ca. 10  $\mu\text{m}$  langen Mordenitnadeln als weitere Phase ca. 40  $\mu\text{m}$  große Kristalle (kubisch) von Analcim (ANA) (Bilder 7.10 c und d).

Zusammenfassend ist zu sagen, dass Zeolith Mordenit in einem breiteren Alkalinitätsbereich zugänglich ist als Zeolith Ferrierit. Ab einem bestimmten Gesamtalkali-Anteil konnte trotz Gegenwart von Kaliumionen kein Zeolith Ferrierit, sondern nur noch Zeolith Mordenit hergestellt werden. Bei sehr hohem Gesamtalkali-Anteil bildete sich Zeolith Analcim. Die Anwesenheit von Kaliumionen führte ab Überschreitung einer Grenzkonzentration zur Ausbildung von nadelförmigen Mordenitkristallen.

Die MAS-NMR-Spektren der Proben MOR-58 und MOR-60 sind in Bild 7.11 zu sehen. Beide Proben enthielten nur tetraedrisch koordiniertes Aluminium ( $\delta = 54$  ppm). Die  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektren (Bild 7.11) zeigten Signale, die den Literaturwerten [156] entsprechen ( $\delta = -112,2$  ppm,  $\delta = -113,1$  ppm und  $\delta = -115,0$  ppm).

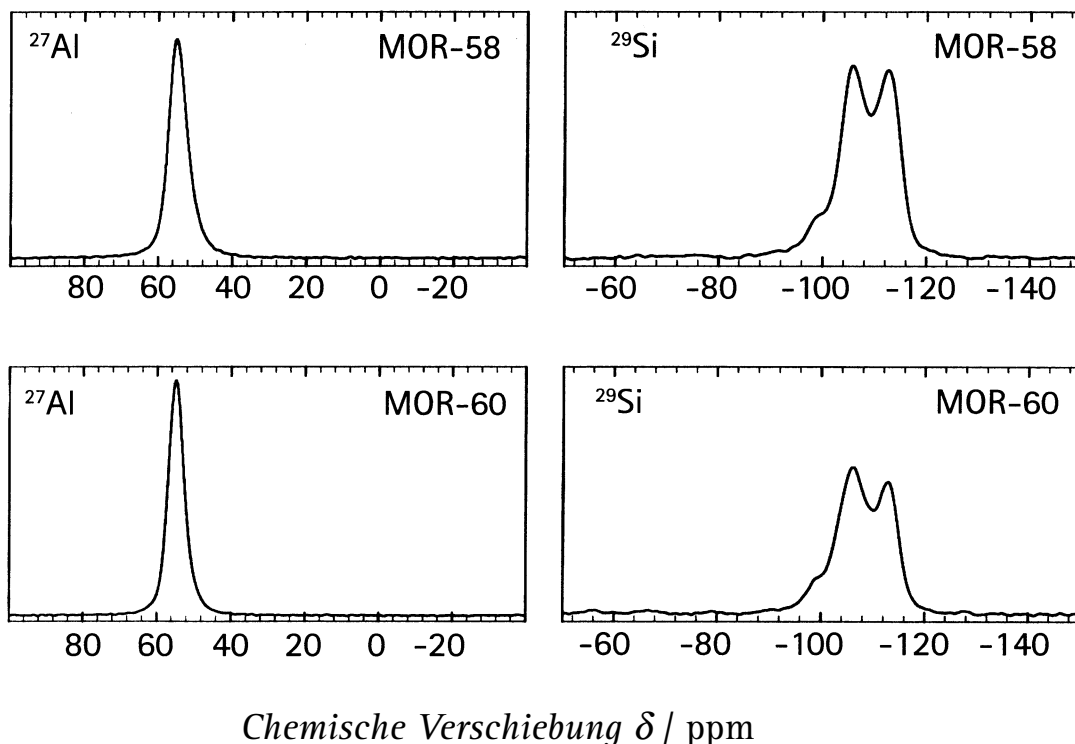


Bild 7.11:  $^{27}\text{Al}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektren der Produkte aus den Ansätzen MOR-58 und MOR-60.

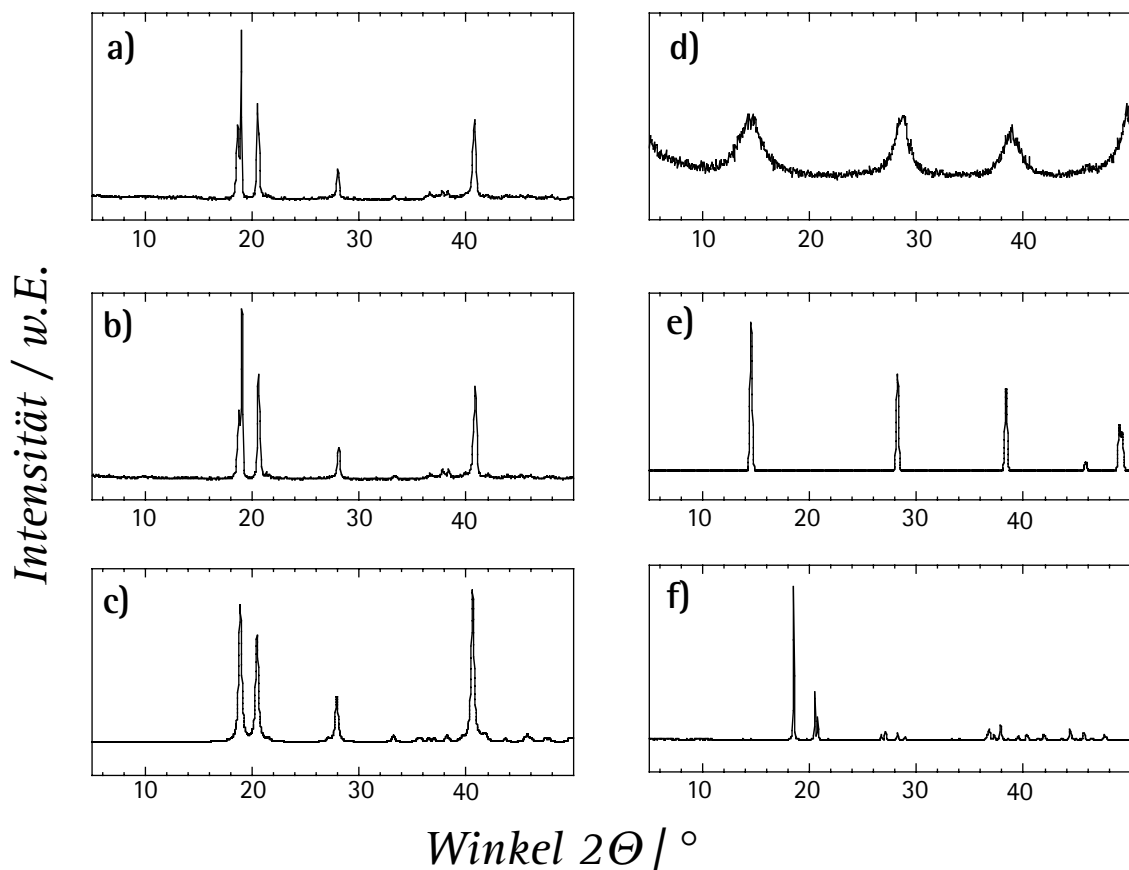


Bild 7.12: Röntgenpulverdiffraktogramme: a) Präzipitat nach Schritt 1, b) Präzipitat nach Schritt 2, c) simuliertes Diffraktogramm von synthetischem Bayerit (JCPDS 20-0011), d) Präzipitat nach Temperaturbehandlung, e) simuliertes Diffraktogramm von synthetischem Böhmit (JCPDS 21-1307), f) Aluminiumhydroxid (Fluka).

Den bisher besprochenen Ergebnissen ist zu entnehmen, dass die Anwesenheit eines Aluminiumhydroxidniederschlags in Synthesegelen mit hohen Aluminiumgehalten notwendig war, um Zeolith Ferrierit zu erhalten. Deshalb wurde dieser Niederschlag genauer untersucht. Dazu wurde nach dem ersten Syntheseschritt der Niederschlag durch Filtration abgetrennt und nach dem Waschen mit Wasser und mit Aceton auf einem Filterpapier an Luft getrocknet. Von dem trockenen Niederschlag wurde ein Röntgenpulverdiffraktogramm aufgenommen (Bild 7.12 a). Dieses zeigt, dass es sich um Bayerit handelte. Des Weiteren wurden wie beim zweiten Syntheseschritt dem suspendierten Niederschlag 1,6 g Natriumhydroxid und weitere 42 g Wasser zugesetzt. Dann wurde eine Stunde gerührt; der feste Anteil wurde abfiltriert und wiederum auf schonende Weise wie oben getrocknet. Nach Aufnahme eines Röntgenpulverdiffraktogramms zeigte sich, dass Bayerit unverändert aus dieser Behandlung hervorging (Bild 7.12 b). Somit wird Bayerit erst in der Anfangsphase der Kristallisation umgesetzt.

Erhitzte man das getrocknete Präzipitat auf 200 °C an Luft, so erhielt man Böhmit (Bild 7.12 d). Das Röntgenpulverdiffraktogramm zeigt sehr breite Reflexe, was darauf

zurückzuführen ist, dass die Probe aus sehr kleinen Böhmitkristallen besteht. Ein weiteres Erhitzen führte zu einer amorphen Spezies, was ein weiteres Indiz für Bayerit ist (vgl. Bild 5.2, S. 26). Kommerziell erhältliches Aluminiumhydroxid (Fluka) besitzt ein vergleichbares Röntgenpulverdiffraktogramm (Bild 7.12 f), führte aber bei seiner Verwendung als Aluminiumquelle nur zu amorphen Produkten.

Diese Befunde kann man vorläufig folgendermaßen deuten: Am Anfang der Kristallisation geht ein geringer Teil an Bayerit in Lösung, und es stellt sich in der Lösung ein  $n_{\text{Si}} / n_{\text{Al}}$ -Verhältnis ein, welches für die Bildung von Zeolith Ferrierit optimal ist und im Laufe der frühen Keimbildung eine Ausbildung anderer Phasen verhindert. Der zu diesem Zeitpunkt noch ungelöste Bayerit stellt ein Reservoir dar, geht während der Synthese langsam in Lösung und wird dabei für das weitere Kristallwachstum nachgeliefert und in die Struktur eingebaut. Auf diese Art und Weise ist es dann auch möglich, Zeolith Ferrierit mit einem hohen Aluminiumgehalt (FER-7,  $n_{\text{Si}} / n_{\text{Al}} = 5,5$ ) zu synthetisieren.

#### 7.1.2.4 Ersatz von Kalium durch Ammonium

Die enge chemische Verwandtschaft von Kalium- und Ammoniumionen in wässriger Lösung legt die Frage nahe, ob nicht auch Ammonium vergleichbare Wirkungen wie Kalium zeigt. Eine störende Wirkung kann es nicht haben, da die verwendeten kolloidalen Kieselsole zur Stabilisierung ohnehin Ammoniumionen enthalten. Ein Vorteil in der Verwendung von Ammonium läge darin, dass die erhaltenen Materialien in teilweise ammoniumausgetauschter Form vorliegen würden. Nach einer Calcination erhielte man bereits ohne einen weiteren Ionenaustausch einen sauren Zeolith. Ein großes Problem ist es allerdings, die Ammoniumionen in Lösung zu halten, da im alkalischen Milieu das Gleichgewicht auf der Seite des Ammoniaks liegt. Allerdings ist zu bedenken, dass bei der Bildung des Zeoliths die Ammoniumionen in das Gerüst eingebaut und so dem Gleichgewicht entzogen würden.

Verschiedene Vorexperimente zeigten, dass sich das verwendete Aluminiumband in einer Ammoniaklösung (32 Ma.-%) unter Bildung von Bayerit auflöst. Allerdings eignete sich in diesem Fall Aluminiumpulver besser als Aluminiumquelle. Um die Verdrängung von Ammoniak so weit wie möglich zu unterdrücken, wurde bei der Zubereitung der Synthesegele das Natriumhydroxid erst unmittelbar vor dem Verschließen der Autoklaven zugegeben. Man erhielt bei den meisten Ansätzen eine Mischung aus Mordenit und überraschenderweise ZSM-5, teilweise sogar phasenreinen Zeolith ZSM-5 (MFI-66). Die Probe MFI-63 enthält neben ZSM-5 noch eine weitere dichtere Phase,

die im Röntgenpulverdiffraktogramm zwischen  $2\Theta = 26^\circ$  und  $2\Theta = 30^\circ$  und auf der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahme (Bild 7.13 a) deutlich als kugelförmige Agglomerate zu erkennen ist. Die ausschließliche Verwendung von Ammoniak als Alkaliquelle (MOR-72) führte zu Böhmit und einer weiteren, ebenfalls dichteren Phase, die nicht eindeutig bestimmbar war. Es könnte sich um ein Orthosilicat handeln, da die Röntgenpulverdiffraktogramme solcher Materialien häufig Reflexe ab  $2\Theta = 20^\circ$  haben (dichtere Phasen). Das Entstehen von Böhmit lässt sich dadurch erklären, dass die Alkalinität der zugesetzten Ammoniaklösung nicht ausreicht, um den entstandenen Bayerit aufzulösen, und dieser wird unter den hydrothermalen Bedingungen während der Kristallisation in Böhmit umgewandelt. Verwendete man pyrogene Kieselsäure als Siliciumquelle und gab die Ammoniaklösung erst am Ende der Gelzubereitung zu (MFI-68 und MFI-69), so erhielt man bei unterschiedlichen Wasseranteilen amorphe Produkte. Auf den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen ist ZSM-5 deutlich an seiner charakteristischen Kristallform zu erkennen (Bilder 7.13 a bis c), Zeolith Mordenit war bei allen Proben nadelförmig kristallisiert (Bilder 7.13 c und d).

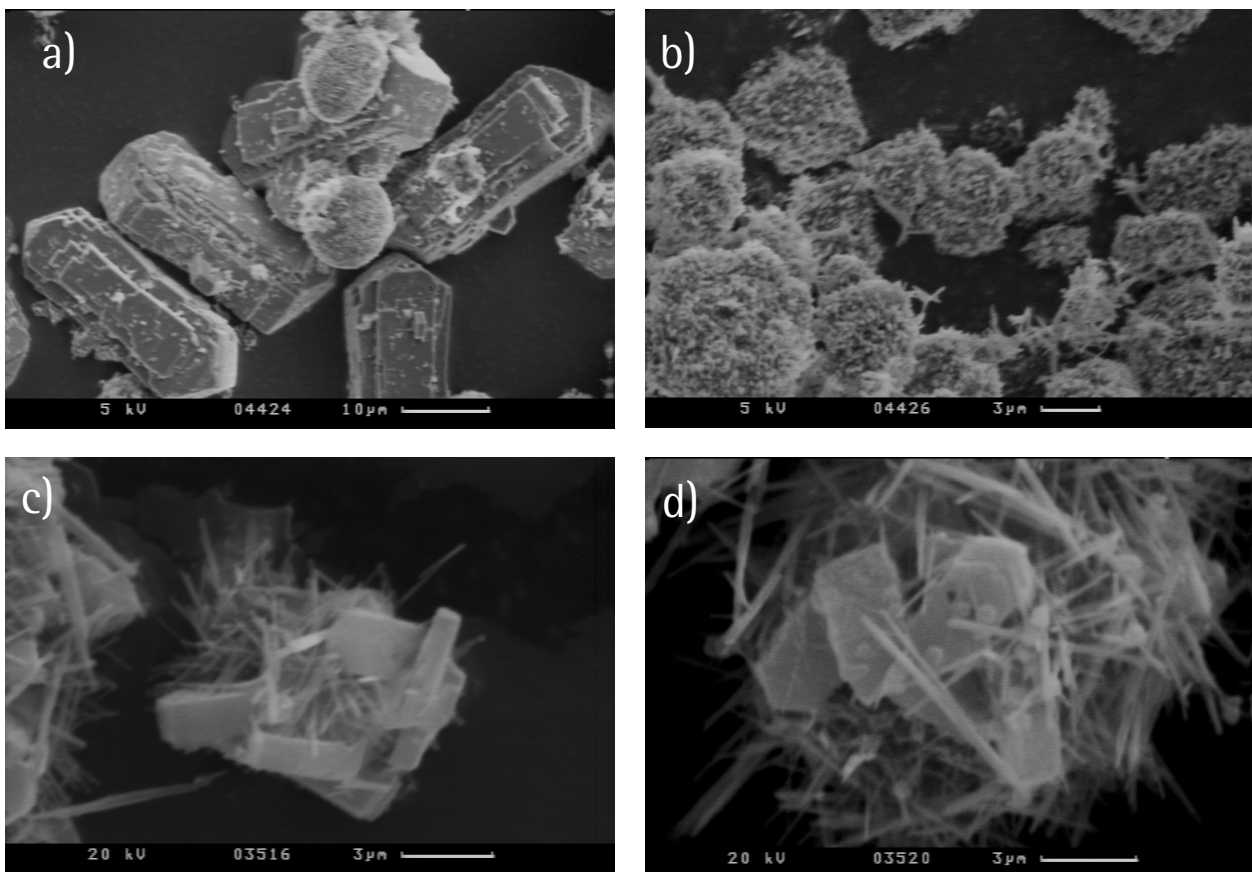


Bild 7.13: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Proben der Ansätze a) MFI-63, b) MFI-66, c) MFI-64 und d) MFI-67.

Die Analyse von Probe MFI-66 ergab die Zusammensetzung  $n_{\text{Si}} : n_{\text{Al}} : n_{\text{Na}} = 13,6 : 1,00 : 0,80$ . Aus dem  $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR-Spektrum (Bild 7.14) ist zu entnehmen, dass nur tetraedrisch koordiniertes Aluminium vorliegt ( $\delta = 54$  ppm). Das  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektrum (Bild 7.14) zeigt Signale, die den Literaturwerten [157] entsprechen ( $\delta = -106$  ppm und  $\delta = -112$  ppm).

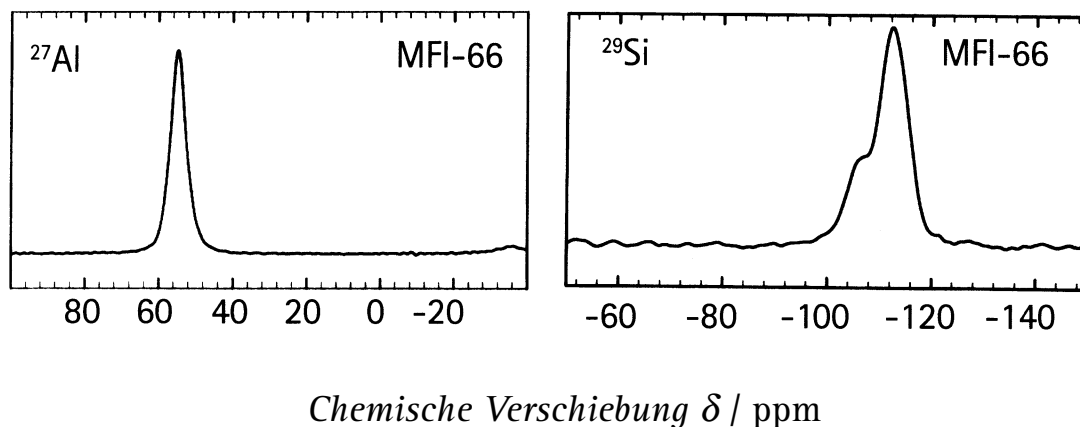


Bild 7.14:  $^{27}\text{Al}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektrum des Produkts aus dem Ansatz MFI-66.

#### 7.1.2.5 Maßstabsvergrößerung und Steigerung des Wasseranteils

Der Ansatz MOR-33 wurde mit dem Faktor 17 multipliziert und in einem Autoklaven mit  $5 \text{ dm}^3$  Volumen auskristallisiert. Dabei blieb der Rührer nach ca. drei Tagen in dem hochviskosen Synthesegel stehen. Trotzdem wurde das Ende der Kristallisation abgewartet. Bei dem erhaltenen Produkt MOR-73 handelte es sich um phasenreinen Zeolith Mordenit, welcher grobkristallin anfiel (Bild 7.15 a). Daraus folgt, dass Zeolith Mordenit mit der hier beschriebenen Methode evtl. auch unter statischen Bedingungen darzustellen ist. Eine Steigerung des Wassergehaltes durch Reduktion der anderen Gelbestandteile (MOR-74) lieferte eine Synthesegel, welches über die gesamte Kristallisationszeit (sechs Tage) rührbar war, und es wurde phasenreiner Zeolith Mordenit mit einer Kristallitgröße um  $1 \mu\text{m}$  erhalten (Bild 7.15 b). Zwei weitere Experimente (FER-75 und FER-76) mit gesteigertem Wassergehalt in kleineren Autoklaven ( $V = 0,3 \text{ dm}^3$ ) sollten klären, ob dies die Ferrieritsynthese beeinträchtigt, was nicht der Fall war. Ausgehend davon wurde Ansatz FER-76 mit dem Faktor 17 multipliziert und ohne Schwierigkeiten im großen Autoklaven ( $V = 5 \text{ dm}^3$ ) auskristallisiert (FER-77 und FER-78, Bild 7.15 c und d) Bei den so erhaltenen Produkten handelte es sich um phasenreinen Zeolith Ferrierit.

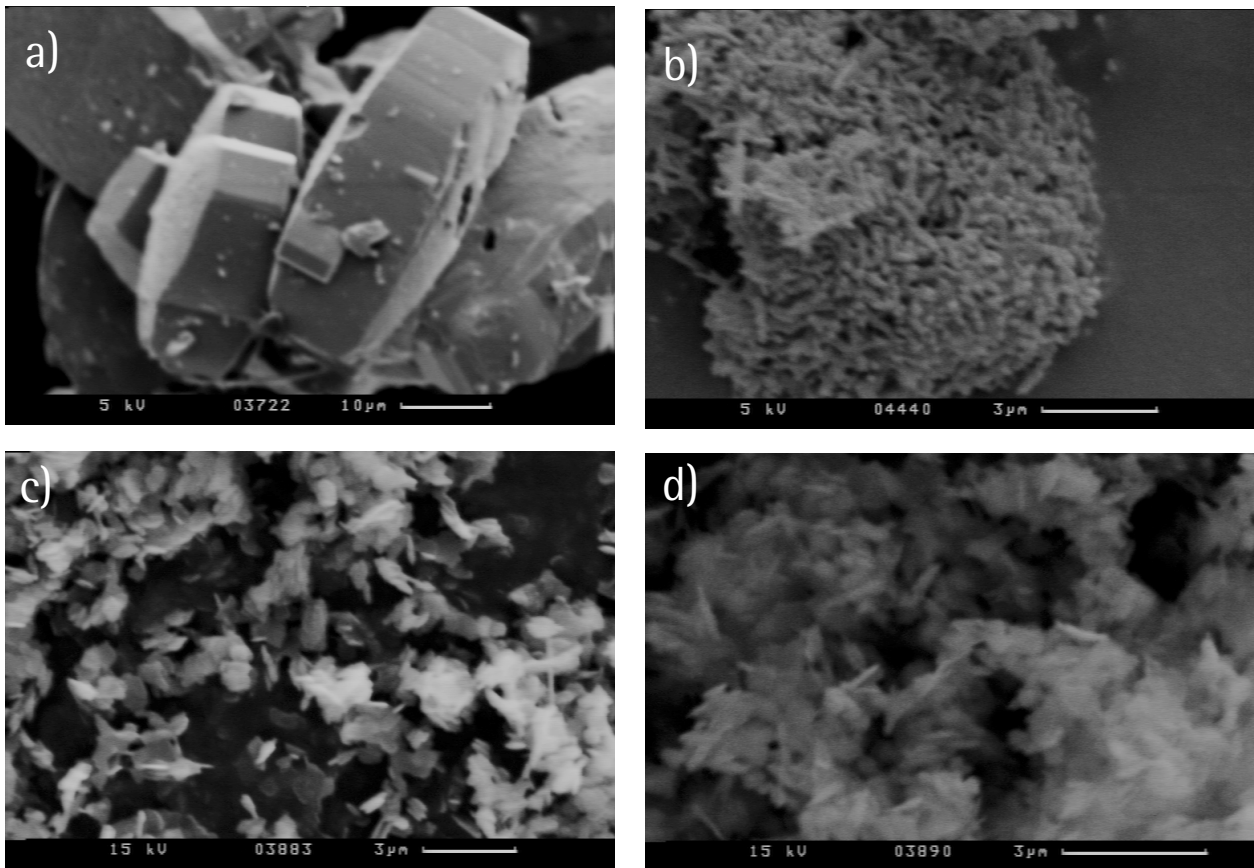


Bild 7.15: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Proben der Ansätze a) MOR-73 b) MOR-74 , c) FER-77 und d) FER-78.

### 7.1.2.6 Einfluss der Anwesenheit von Kalium im Synthesegel bei der Synthese von Zeolith Mordenit unter statischen Bedingungen

Bei Anwesenheit von Kalium bei der statischen Synthese von Zeolith Mordenit bildeten sich orthorhombische Prismen aus (MOR-79, Bild 7.16 a). Bei Steigerung des Anteils an Kalium wurde die Gestalt der Kristalle immer regelmäßiger (MOR-80, Bild 7.16 b). Allerdings bildete sich eine zusätzliche Phase aus, deren Anteil in der Probe mehr und mehr zunahm (MOR-81 und MOR-82, Bilder 7.16 c und d).

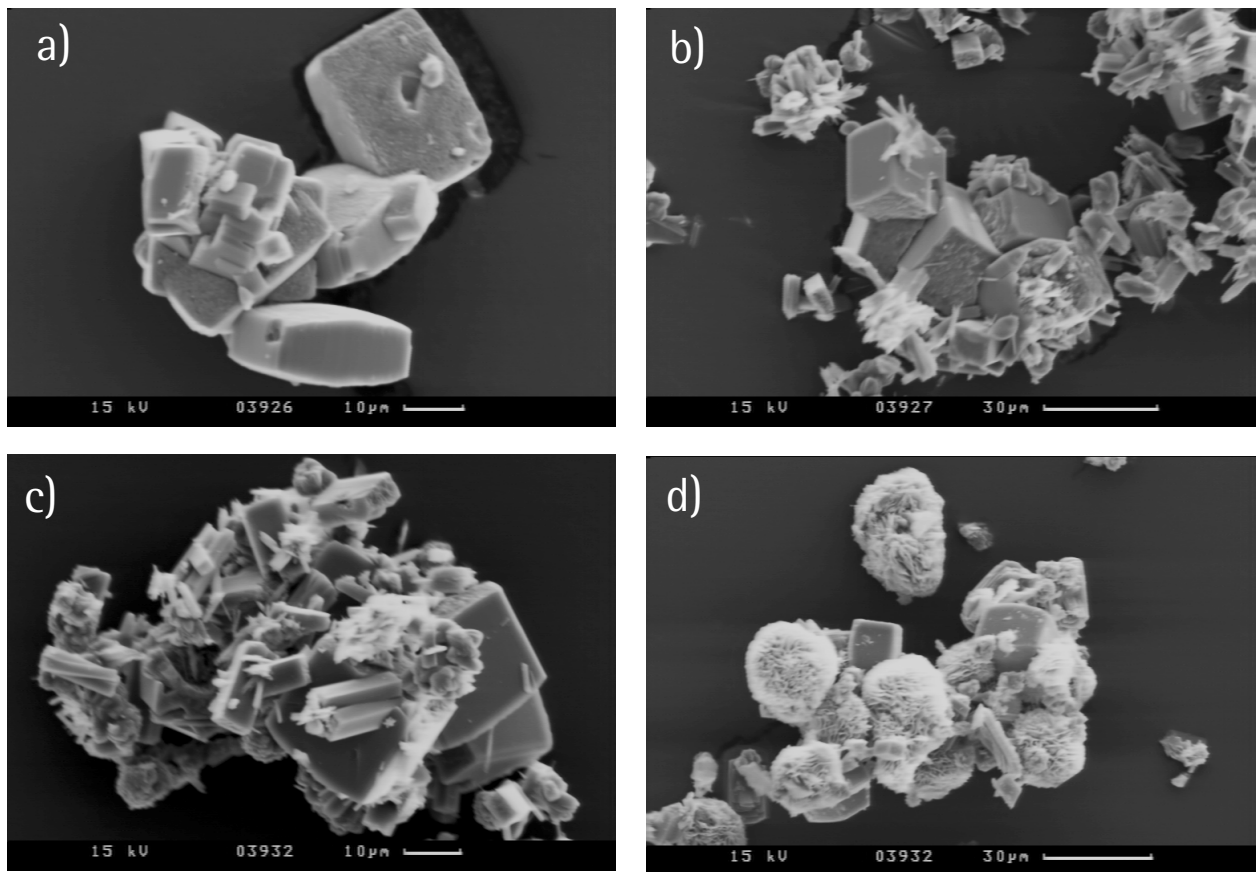


Bild 7.16: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Proben der Ansätze a) MOR-79, b) MOR-80, c) MOR-81 und d) MOR-82.

**7.1.2.7 Reduktion des Gehaltes an Silicium im Synthesegel von Zeolith Mordenit**  
 Bis zu einem  $n_{\text{SiO}_2} / n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ -Verhältnis von 16,7 im Synthesegel (MOR-85) erhielt man reinphasigen Zeolith Mordenit. Bei kleineren  $n_{\text{SiO}_2} / n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ -Verhältnissen im Synthesegel (MOR-86) erhielt man Analcim (ANA) als zusätzliche Phase, die bei weiterer Reduzierung des Siliciums immer mehr zunahm (MOR-87 und ANA-88). Letztendlich erhielt man ab einem  $n_{\text{Si}} / n_{\text{Al}}$ -Verhältnis von 10,7 im Synthesegel (ANA-89) reinphasigen Zeolith Analcim. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen ausgewählter Proben aus dieser Synthesereihe sind in den Bildern 7.17 a bis f zu sehen. Dabei ist Zeolith Analcim sehr deutlich an seiner deltoidekosi-tetraedrischen Morphologie zu erkennen.



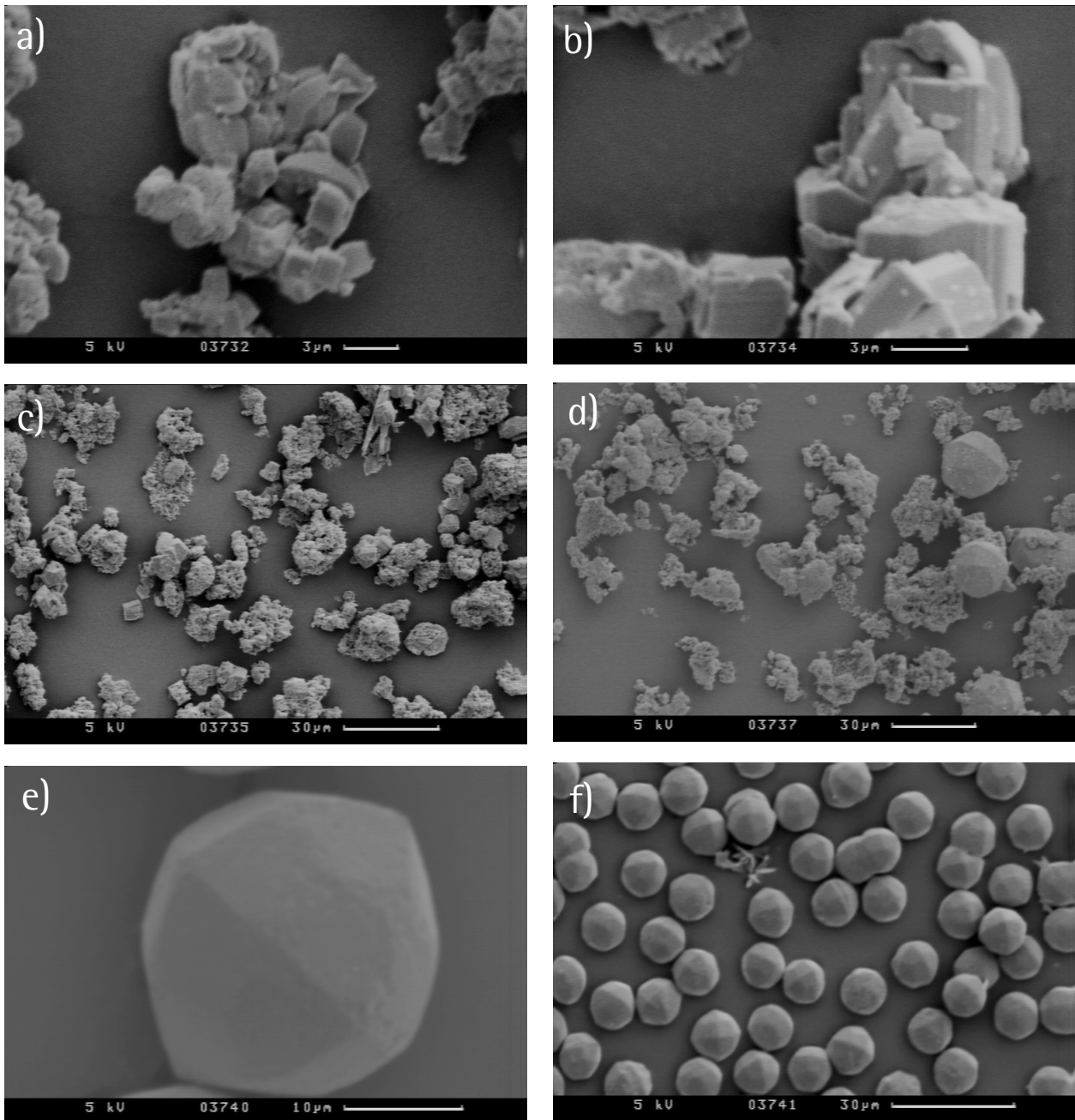


Bild 7.17: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Proben der Ansätze a) MOR-84, b) MOR-85, c) MOR-86, d) MOR-87, e) und f) ANA-89.

### 7.1.3 Synthese von Zeolith ZSM-35 (FER) mit Ethylendiamin als Templat

Die Synthese von Zeolith ZSM-35 mit Ethylendiamin als Templat nach einem Patent von Mobil [11] lieferte das gewünschte Produkt (FER-90). Die Kristallite hatten erwartungsgemäß orthorhombisch flachprismatische Morphologie, und ihre Größe war unter  $1 \mu\text{m}$  (Bild 7.18 a).

### 7.1.4 Nichtwässrige Synthese von rein silicatischem Zeolith Ferrierit

Die stark modifizierte Synthese nach KUPERMAN ET AL. [12] und DAVIDSON ET AL. [13] lieferte sehr große Kristalle von rein silicatischem Zeolith Ferrierit (FER-91, Bild 7.18 b).



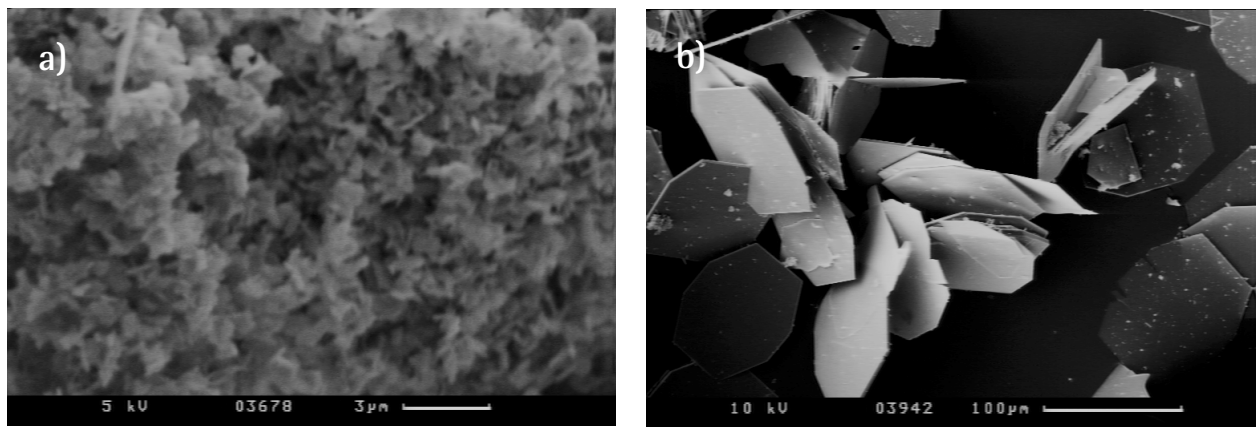
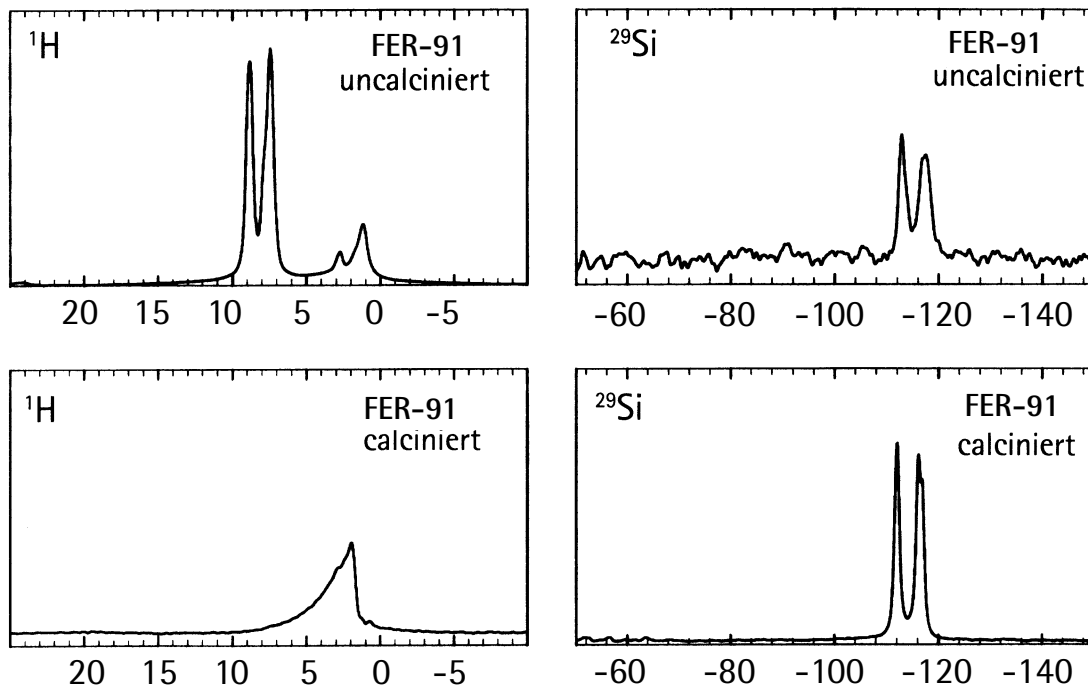


Bild 7.18: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Produkte aus den Ansätzen a) FER-90 und b) FER-91.

Um sicherzugehen, dass das Pyridin nach Calcination bei 850 °C vollständig aus den Poren entfernt war, wurden  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Spektren von der uncalcinierten und der calcinierten Probe aufgenommen. Die Aktivierung dafür erfolgte bei 150 °C im Vakuum, damit den Proben durch die Aktivierung kein Templat entzogen wurde. Ferner wurden noch die  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektren aufgenommen. Das  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektrum der uncalcinierten Probe (Bild 7.19) zeigt zwei breite Signale bei für Ferrierite charakteristischen chemischen Verschiebungen ( $\delta = -112,9$  ppm und  $\delta = -117,4$  ppm). Das Spektrum der calcinierten Probe zeigt zwei sehr intensive und teilweise überlappende Signale ( $\delta = -112,0$  ppm und  $\delta = -116,5$  ppm).



Chemische Verschiebung  $\delta$  / ppm

Bild 7.19:  $^1\text{H}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektren des Produktes aus dem Ansatz FER-91 vor und nach der Calcination.

Im  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Spektrum der uncalcinierten Probe sind nach der Aktivierung deutlich die Signale von Pyridin ( $\delta = 8,87$  ppm und  $\delta = 7,45$  ppm) und Propylamin ( $\delta = 2,71$  ppm und  $\delta = 1,11$  ppm) zu erkennen (Bild 7.19). Das  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Spektrum der calcinierten Probe zeigt ein breites Signale von geringer Intensität ( $\delta = 1,98$  ppm), welches auf Silanolgruppen zurückzuführen sind. Für Pyridin oder Propylamin charakteristische Signale fehlen völlig. Somit ist die calcinierte Probe frei von organischen Templaten.

### 7.1.5 Synthese von Zeolith NU-87

Die Reproduktion der Synthese nach LI bzw. GLÄSER ET AL. [9, 10] führte nach der empfohlenen Synthesezeit von 11 Tagen in der Regel zu einer mit  $\alpha$ -Quarz verunreinigten Mischphase von Zeolith NU-87. Verringerte man die Synthesezeit oder senkte man die Synthesetemperatur um 10 K, erhielt man lediglich röntgenamorphe Produkte.

Eine modifizierte Methode entsprechend der Empfehlung aus der Arbeitsgruppe von CASCI [8, 128] führte in einer Synthese unter Verwendung von pyrogener Kieselsäure und elementarem Aluminium bei einer Synthesetemperatur von 175 °C unter Rotation innerhalb von 21 Tagen zu NU-87. Dabei hatten Temperaturschwankungen einen großen Einfluß auf die Synthese, und daher war die Reproduzierbarkeit gering. Bei Erfolg entstand ein Produkt hoher Kristallinität mit Kristalliten unterhalb 2  $\mu\text{m}$  Kantenlänge (Bild 7.20 a).

Die Zugabe von 0,2 g Impfkristallen (NES-1) in ammoniumausgetauschter Form zu einem nach der Vorschrift von LI zubereiteten Synthesegel führte bei 180 °C bereits nach sechs Tagen zu phasenreinem Zeolith NU-87. Die Kristalle der Probe NES-2 sind deutlich kleiner als die von Probe NES-1 (Bild 7.20 b).

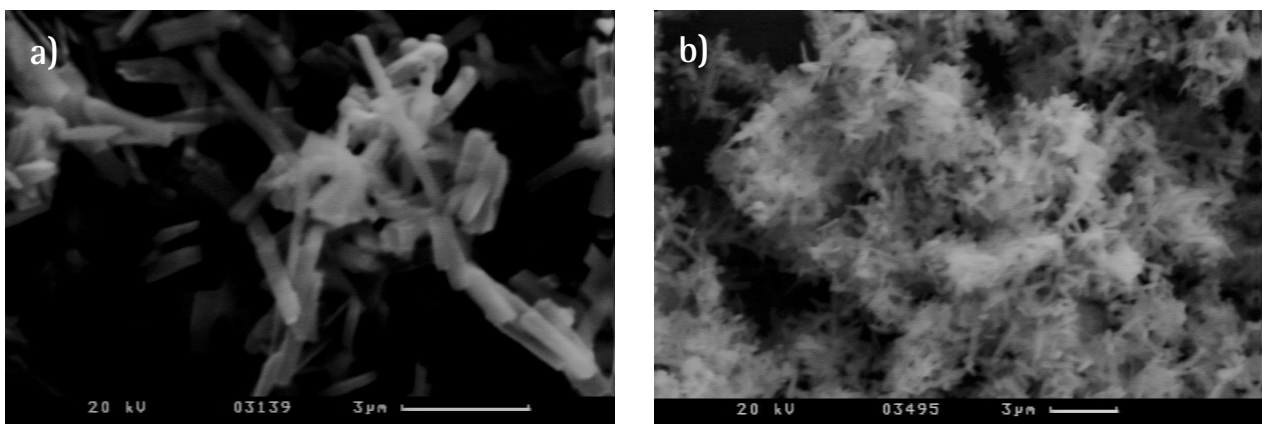


Bild 7.20: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Produkte aus den Ansätzen a) NES-1 und b) NES-2.

Die MAS-NMR-spektroskopische Untersuchung beider Materialien führte zu vergleichbaren Ergebnissen, über welche in der Arbeit von GLÄSER ET AL. [10] berichtet wird. Beide Proben zeigten im uncalcinierten Zustand nur tetraedrisch koordiniertes Aluminium ( $\delta = 54$  ppm). Nach der Calcination zeigten die  $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR-Spektren zusätzlich wenig oktaedrisch koordiniertes Extragerüstaluminium ( $\delta = 0$  ppm). In Bild 7.21 sind die  $^{27}\text{Al}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektren des Produkts aus dem Ansatz NES-1 vor und nach der Calcination gezeigt.

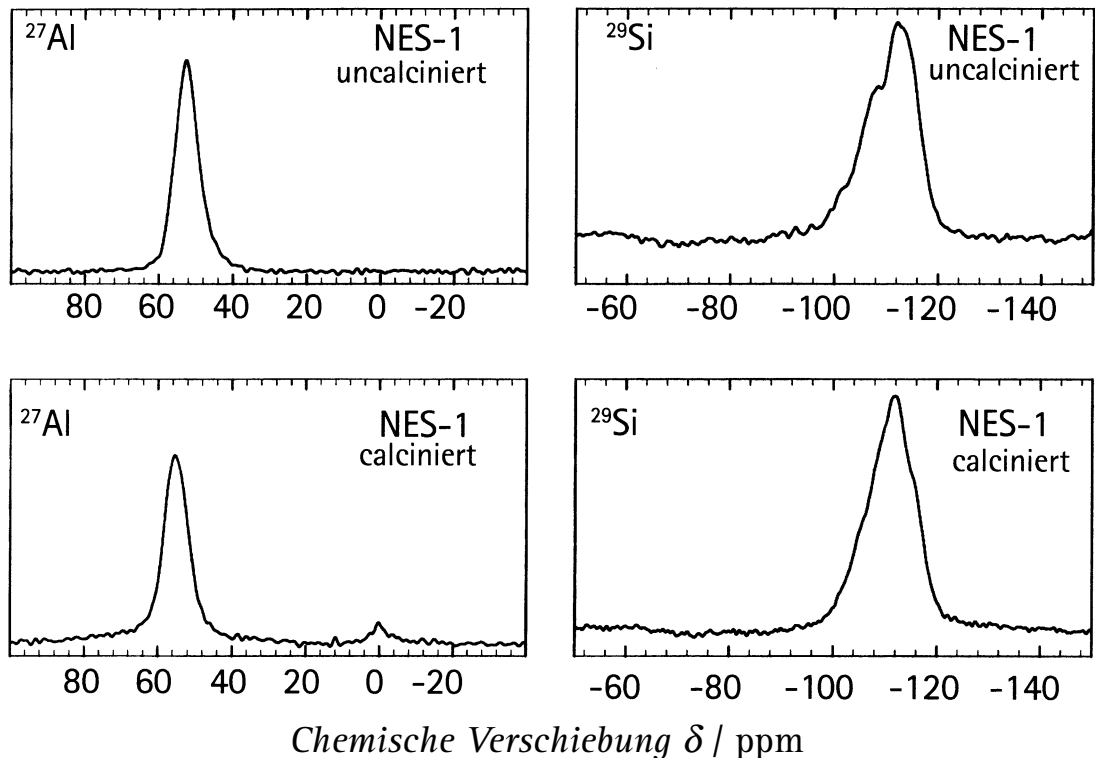


Bild 7.21:  $^{27}\text{Al}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektren des Produktes aus dem Ansatz FER-95 vor und nach der Calcination.

Die Analyse der calcinierten und ionenausgetauschten Proben führte zu folgenden Ergebnissen:

$\text{NH}_4$ -NES-1: 18,0 Si : 1,00 Al  
 Na-NES-2: 21,0 Si : 1,00 Al : 1,40 Na

### 7.1.6 Synthese von Zeolith EU-1

Die Darstellung von Zeolith EU-1 nach ERNST [14] lieferte das gewünschte Produkt. Die Kristallite der Probe sind kleiner als 3  $\mu\text{m}$  (Bild 7.22).

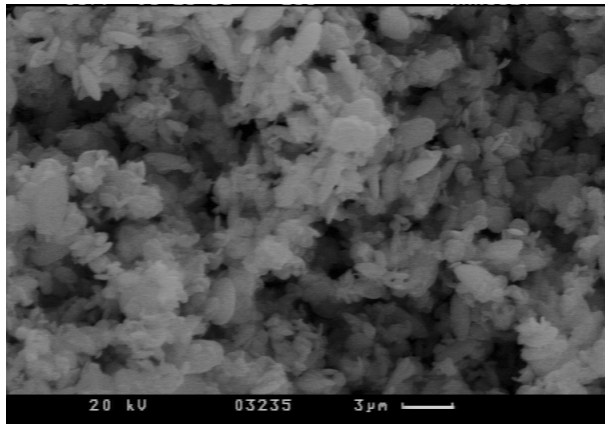


Bild 7.22: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Produkts aus dem Ansatz EUO-1.

Die Analyse der calcinierten und ionenausgetauschten Probe führte zu folgendem Ergebnis:

Na-EUO-1:            18,0 Si : 1,00 Al : 1,05 Na