

**Beitrag zur trockenen Synthese von MFI-Zeolithen
und zeolithanalogen Materialien mit MFI-Struktur**

Dissertation
zur Erlangung des Grades
"Doktor der Naturwissenschaften"

vorgelegt dem Fachbereich Chemie und Pharmazie
der Johannes Gutenberg-Universität,
Mainz

von
Uwe Deforth
geboren am 3. September 1966
in Worms

April 2000

Tag der mündlichen Prüfung:

20. April 2000

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Zielsetzung	1
1.1. Zeolithe und zeolithanaloge Materialien	1
1.2. Stand der Forschung und Zielsetzung	3
2. Allgemeines zur Synthese von Zeolithen und zeolithanalogen Materialien	5
2.1. Nomenklatur	5
2.2. Hydrothermale Synthese	5
2.2.1. Synthese mit Templaten	6
2.2.2. High Silica Zeolithe	7
2.2.3. Fluoridmethode	7
2.3. Wasserfreie Synthesen	8
2.4. Trockene Synthese	9
3. Charakterisierung der Syntheseprodukte	12
3.1. Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD)	12
3.2. Stickstoffsorptionsmessungen	13
3.3. Thermogravimetrie/Differenzthermoanalyse (TG/DTA)	13
3.4. Morphologie	14
3.4.1. Optische Mikroskopie	14
3.4.2. Rasterelektronenmikroskopie (REM)	14
3.5. Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)	14
3.6. Kernresonanz (NMR) – Spektroskopie	15
3.6.1. ¹¹ B MAS NMR – Spektroskopie	15
3.6.2. ²⁷ Al MAS NMR – Spektroskopie	15
3.7. UV – Reflexionsspektroskopie	16
3.8. Elektronenstrahl – Mikroanalyse (ESMA)	17
4. Entwicklung und Konstruktion eines den speziellen Reaktionsbedingungen der trockenen Synthese angepaßten Autoklaven	19
4.1. Ziel	19
4.2. Planung des Autoklaven	19
4.3. Konstruktion des Autoklaven	22

4.3.1. Autoklav	22
4.3.2. Aufheizereinheit	24
4.3.3. Meßwerterfassung	24
4.4. Überprüfung der Sensoren	24
4.5. Bilder	25
5. Konstruktion einer chemischen Versuchsanlage mit einem Gasreaktor als Kernstück	27
5.1. Ziel	27
5.2. Auswahl der Edukte	27
5.3. Sicherer Umgang mit den Edukten und Konstruktion der chemischen Versuchsanlage	28
5.4. Der Gasreaktor	31
5.5. Vernichtung der Abgase	33
5.6. Bild	33
6. Durchführung der Synthesen	34
6.1. Synthesen in Druckaufschlußbehältern	34
6.1.1. Vorbehandlung der Silizium- und T-Atomquellen	34
6.1.2. Synthesen	35
6.1.3. Berechnung des Wasserdampfpartialdruckes	35
6.2. Synthesen im Autoklaven	36
6.2.1. Vorbehandlung der Silizium- und T-Atomquellen	36
6.2.2. Synthesen	36
6.2.3. Berechnung des Wasserdampfpartialdruckes	36
6.2.4. Aufarbeitung der Produkte	36
6.3. Synthesen im Gasreaktor	37
6.3.1. Beschreibung der Reaktion	37
6.3.2. Durchführung der Reaktion	37
6.3.3. Gewährleistung von Sicherheit und Umweltschutz	40
7. Ergebnisse und Diskussion der Synthesen	42
7.1. Zielsetzung und gewählte Systeme	42
7.2. Trockene Synthesen in Druckaufschlußbehältern	43

7.2.1. Al-MFI Synthesen	43
7.2.1.1. Einleitung und Zielsetzung	43
7.2.1.2. Abhängigkeit der Kristallinität von verschiedenen Syntheseparametern	43
7.2.1.3. Zusammenhang zwischen Reaktionswassermenge und Kristallinität	44
7.2.1.4. Test der in Kapitel 6.2.4. beschriebenen Aufarbeitungsmethoden	44
7.2.1.5. Zusammenfassung und Ausblick	45
7.2.2. B-MFI Synthesen	45
7.2.2.1. Einleitung und Zielsetzung	45
7.2.2.2. Synthesen der B-MFI Kristalle und Verteilungsprofile von Bor und Silizium	46
7.2.2.3. Ergebnisse und Diskussion	48
7.2.3. Ti-MFI Synthesen	49
7.2.3.1. Einleitung und Zielsetzung	49
7.2.3.2. Ergebnisse und Diskussion	50
7.2.3.3. Zusammenfassung	56
7.3. Trockene Synthesen im Autoklaven	57
7.3.1. Kristallinität	57
7.3.1.1. Einfluß des Aluminiumgehalts auf die Kristallinität	59
7.3.1.2. Zusammenhang zwischen Kristallitgröße und Röntgenintensitäten	59
7.3.1.3. Einfluß der Reaktionswassermenge und von Impfkristallen auf die Kristallinität	61
7.3.1.4. Einfluß der Kugelmühle auf die Kristallinität	62
7.3.1.5. Einfluß des Wassergehalts und der Reaktivität der Aluminiumquelle auf die Kristallinität	64
7.3.1.6. Einfluß der Siliziumquelle auf die Kristallinität	66
7.3.1.7. Zusammenfassung	67
7.3.2. Si/Al Verhältnisse in Edukten und Produkten	68
7.3.2.1. Einfluß der Aufarbeitungsmethode auf das Si/Al Verhältnis in den Produkten	69
7.3.2.2. Einfluß des Si/Al Verhältnisses in den Edukten auf das Si/Al Verhältnis in den Produkten	69
7.3.2.3. Überprüfung der Aluminiumkoordination mittels ^{27}Al MAS NMR	71
7.3.2.4. Einfluß von Impfkristallen auf das Si/Al Verhältnis in den Produkten	72
7.3.2.5. Einfluß der Reaktionswassermenge auf das Si/Al Verhältnis in	

den Produkten	72
7.3.2.6. Einfluß des Einsatzes der Kugelmühle auf das Si/Al Verhältnis der Produkte	73
7.3.2.7. Zusammenfassung	73
7.3.3. Spezifisches Mikroporenvolumen	74
7.3.3.1. Einfluß der Aufarbeitungsmethode auf das spezifische Mikroporenvolumen	75
7.3.3.2. Einfluß der Aufarbeitungsmethode und der Reaktionswassermenge auf das spezifische Mikroporenvolumen	75
7.4. Synthesen im Gasreaktor	76
7.4.1. Durchführung der Reaktion	77
7.4.2. Ergebnisse und Diskussion	77
7.4.2.1. Produktausbeute	77
7.4.2.2. Elementaranalyse	77
7.4.2.3. XRD Messungen	78
7.4.2.4. REM Untersuchungen	79
7.4.3. Zusammenfassung und Ausblick	79
8. Einbau von Aluminium, Bor und Titan in die MFI-Struktur	81
8.1. Einleitung und Zielsetzung	81
8.2. Einbau von Aluminium in die MFI-Struktur	81
8.3. Einbau von Bor in die MFI-Struktur	81
8.4. Einbau von Titan in die MFI-Struktur	82
8.5. Zusammenfassung	82
9. Steuerung der trockenen Synthese im Hinblick auf die Kristallinität der Produkte	83
9.1. Stand der Forschung und Zielsetzung	83
9.2. Vorgehensweise	83
9.3. Ergebnisse und Diskussion	83
9.3.1. Einfluß der Temperatur auf die Kristallinität der Produkte	83
9.3.2. Einfluß der Zerkleinerungsmethode auf die Kristallinität der Produkte	84
9.3.3. Einfluß der Kugelmühlenparameter auf die Kristallinität der Produkte	85
9.3.4. Einfluß der Durchmischung der Edukte auf die Kristallinität der Produkte	86

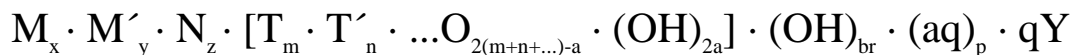
9.3.5. Einfluß der Siliziumquelle auf die Kristallinität der Produkte	87
9.3.6. Einfluß der Mineralisatoralters auf die Kristallinität der Produkte	87
9.3.7. Einsatz der Kugelmühle in der Synthese von Silikalit 1	87
9.4. Zusammenfassung	88
10. Abscheidung von Silikalit 1 auf Keramiken	90
10.1. Einleitung und Zielsetzung	90
10.2. Abscheidung von Silikalit 1 auf einem Keramikträger	90
10.3. Abscheidung von Silikalit 1 auf einem Keramikformkörper	91
10.4. Zusammenfassung und Ausblick	92
11. Abwasserfreie Synthese zeolithanaloger Materialien	93
11.1. Stand der Forschung und Zielsetzung	93
11.2. Ergebnisse und Diskussion	93
11.2.1. Verzicht auf Wasser in der Precursorherstellung	93
11.2.2. Verzicht auf Wasser in der Probenaufarbeitung	94
11.3. Zusammenfassung und Ausblick	95
12. Diskussion zum Mechanismus der trockenen Synthese	97
12.1. Stand der Forschung und Zielsetzung	97
12.2. Direkte Beweise für einen Gasphasentransportmechanismus	97
12.3. Indirekte Beweise für verschiedene Reaktionsmechanismen	98
12.4. Ausschluß der Ausbildung einer wäßrigen Phase während einer trockenen Synthese	99
12.5. Einbau von Aluminium, Bor und Titan in die MFI-Struktur	99
12.6. Zusammenfassung	100
13. Zusammenfassung und Ausblick	101
Anhang A.	106

1. Einleitung und Zielsetzung

1.1. Zeolithe und zeolithanaloge Materialien

Zeolithe gehören zur natürlich auftretenden Kristallklasse der Alumosilikate¹. Die Bezeichnung Zeolith leitet sich aus dem griechischen „Zeo lithos“ ab. Sie bedeutet „kochende Steine“, eine Illustration des sichtbaren Wasserverlusts beim Aufheizen mancher Zeolithe². Zur Zeit sind über 40 natürliche Zeolithe bekannt. Dazu kommen mehr als 100 synthetische Spezies. Die ersten Synthesen entwickelte Barrer um 1940¹.

Die dreidimensionale Struktur der Zeolithe baut sich aus $[\text{SiO}_4]^{4-}$ - und $[\text{AlO}_4]^{5-}$ -Tetraedern auf, die über ihre Ecken verknüpft sind. Die so aufgebauten Alumosilikatnetzwerke werden den Tektosilikaten zugeordnet³. Allgemein werden die netzwerkbildenden Atome, z. B. Silizium oder Aluminium, als T-Atome bezeichnet. Der Winkel der T-O-T-Brücke kann von 130 bis 180° variieren und ermöglicht eine große Vielfalt bei der Kombination der Tetraeder zu Netzwerken. Die isomorphe Substitution von Aluminium bzw. Silizium durch andere netzwerkbildende Elemente führt zu den variantenreichen und vielfältigen zeolithanalogen Materialien. Unter Berücksichtigung all dieser Faktoren entwickelte Meier eine Formel für Zeolithe und zeolithanaloge Materialien⁴:



T = Al, B, Be, Ga, P, Si, Ti, V, etc.

M und M' stehen für austauschbare bzw. nichtaustauschbare Kationen, N steht für nichtmetallische Kationen, $(\text{aq})_p$ für stark gebundenes Wasser, qY für Sorbatmoleküle, die auch Wasser einschließen, $(\text{OH})_{2a}$ für Hydroxylgruppen an Netzwerkbruchstellen. Die Kationen, das Wasser und die Sorbatmoleküle sitzen entweder auf der Oberfläche oder in den regelmäßigen Kanälen und Hohlräumen der Zeolithe bzw. zeolith-analogen Materialien. Dabei können Kationen leicht ausgetauscht werden. Wasser und andere Sorbate sind in der Regel ad- und desorbierbar.

Aufgrund des einheitlichen Porensystems zählen Zeolithe und zeolithanaloge Materialien zu den Molekularsieben. Ihre definierten Porenradien unterscheiden sie von Molekularsieben auf Aktivkohlebasis, die eine breite Porenradienverteilung haben⁵.

Die Gerüststrukturen der meisten Zeolithe und zeolith-analogen Materialien sind nicht ladungsneutral, sondern besitzen eine negative Ladung. Der Ladungsausgleich erfolgt durch austauschbare Kationen, worauf z. B. die wasserenthärtende Wirkung des Zeolithen A beruht⁶. Erfolgt der Ladungsausgleich durch Protonen, dann spricht man von protonengetauschten Zeolithen, die Festkörpersäuren hoher Azidität sind⁷. Diese Eigenschaft und das definierte Porensystem prädestinieren Zeolithe als Katalysatoren für formselektive, heterogene Umsetzungen. Solche hochaziden Zeolithe werden vor allem in der Petrochemie eingesetzt, wie etwa modifizierter Zeolith Y im Fluid Catalyzed Cracking (FCC) Verfahren⁸. Das definierte Porensystem erlaubt sehr selektive Trennungen von Gasen aufgrund ihres kinetischen Moleküldurchmessers; als Beispiel sei die Pressure Swing Adsorption (PSA) zur Trennung von Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff genannt^{9,10}.

Neben diesen klassischen Anwendungen existieren neue Perspektiven für den Einsatz von Zeolithen und zeolith-analogen Materialien als sogenannte „Advanced Solid State Materials“. Ihre Verwendung als ordnende Wirtsstrukturen zur gezielten Erzeugung verschiedenartiger Wirt/Gast-Komposite steht dabei im Vordergrund^{11, 12}. Mögliche Einsatzgebiete liegen in der molekularen Elektronik sowie weitere Anwendungen, z. B. als Zeolith-Elektroden und -Batterien, chemische Sensoren, Membranen und Materialien mit nichtlinearen optischen Eigenschaften^{13, 14}. Mittlerweile stehen CO-Sensoren auf Zeolithbasis zur Verfügung¹⁵ und mit Neodym beladene zeolith-analoge Materialien haben als Mikrolaser ein für technische Anwendungen interessantes Stadium erreicht¹⁶.

Natürliche Zeolithe werden dort eingesetzt, wo keine hohen Reinheitsanforderungen bestehen. Typische Einsatzgebiete sind z. B. Baustoffzuschläge, Papierfüllstoffe, Chelatagenzien, Futterzusatz, Adsorbentien zur Sauerstoffanreicherung und Deodorierungsagenzien¹⁷.

1.2. Stand der Forschung und Zielsetzung

Im Jahre 1994 entwickelte Althoff⁸ eine neue Synthesemethode für Silikalit 1, ein rein silikatisches zeolith-analoges Material mit MFI-Struktur. Die Besonderheit der Methode lag darin, daß die Bildung von Silikalit 1 trocken gelang. Für die trockene Synthese wurden weder organische noch anorganische Lösungsmittel benötigt. Ammoniumfluorid wurde als Mineralisator, Tetrapropylammoniumbromid (TPABr) als Templat sowie Aerosil 200 als Siliziumquelle eingesetzt. Die Reaktion startete mit der Umsetzung von Siliziumdioxid mit Ammoniumfluorid, wobei bei Raumtemperatur gasförmiges Siliziumtetrafluorid entstand. Durch Rückreaktion des Siliziumtetrafluorids mit dem während der Reaktion aus Aerosil 200 und Ammoniumfluorid gebildeten Wasser und gleichzeitiger Anlagerung an das Templat entstanden kleine geordnete Einheiten. Diese lagerten sich zu echten Nuklei zusammen, die bis zum makrokristallinen Silikalit 1 wuchsen. In meiner Diplomarbeit synthetisierte ich mittels der trockenen Synthese zwei weitere zeolith-analoge Strukturen, den rein silikatischen Dodecasil 3C (MTN) und isomorph substituierten Bor-Silikalit 1 (B-MFI)¹⁹.

Ein Ziel dieser Arbeit war es, durch Entwicklung und Einsatz einer chemischen Versuchsanlage mit einem Gasreaktor als Kernstück die Synthesezeit zu verkürzen und die Bildung von Zeolithen bzw. zeolith-analogen Materialien aus gasförmigen Stoffen direkt zu beweisen. Weiterhin war ein Up-Scaling mittels eines den speziellen Reaktionsbedingungen der trockenen Synthese angepaßten Autoklaven geplant. Für den Autoklaven waren Druck- und Temperatursensoren vorgesehen, um Druck- und Temperaturverlauf während der Synthese aufnehmen und daraus Rückschlüsse auf den Prozeß und den Mechanismus ziehen zu können. Die Abscheidung eines Zeolithen bzw. zeolith-analogen Materials auf Keramik mittels der trockenen Synthese hatte als Ziel, dichte Schichten auf den Keramiken zu bilden und die Eigenschaften dieser Membranen mit denen aus bereits bestehenden hydrothermalen Abscheidungsverfahren zu vergleichen. Die Überprüfung des Einbaus weiterer Elemente wie z. B. Aluminium und Titan in die MFI-Struktur diente dazu, das Potential der trockenen Synthese bezüglich des isomorphen Ersatzes von Silizium durch andere T-Atome auszuloten. Ein weiteres Ziel war, die schwer kalkulierbare und schwer reproduzierbare trockene Synthese in ein robustes Verfahren zu überführen. Hierfür mußten die Steuerungsparameter der trockenen Synthese im Hinblick auf die Kristallinität ermittelt werden. Schließlich wurde die Entwicklung einer abwasserfreien Synthese für mikroporöse Molekularsiebe in Angriff genommen.

-
1. A. Dyer, *An Introduction to Zeolite Molecular Sieves*, Wiley, New York (1988)
 2. A.F. Cronstedt, *Kongl. Svenska Vetenskaps Akad. Handlingen*, 17 (1756) 120
 3. J.M. Newsman, *Science* (1986) 1093
 4. W.M. Meier, „New Developments in Zeolite Science and Technology“, PP 7th IZC, Eds. Y. Murakami, A. Iijima and J. Ward, Kodansha-Elsevier, Tokyo, (1986) 113
 5. D.W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves –Structure, Chemistry, And Use*, Wiley, New York (1974)
 6. M.J. Schwuger, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 88 (1984) 1123
 7. L. Moscou, R. Moné, *J. Catal.*, 30 (1973) 417
 8. W. Hölderich, E. Gallei, *Chem. Ing. Tech.*, 56 (1984) 908
 9. E.M. Flanigen, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 58 (1991) 13
 10. L. Puppe, *ChiuZ*, 20 (1986) 117
 11. G.D. Stucky, J.E. McDougall, *Science*, 247 (1990) 669
 12. G. Schulz-Ekloff, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 85 (1994) 145
 13. G.A. Ozin, A. Kuperman, A. Stein, *Angew. Chem.*, 101 (1989) 373
 14. G.A. Ozin, *Adv. Mater.*, 4 (1992) 612
 15. U. Flesch, 6. Workshop „Hohlkörperkristall-Komposite als Funktionsmaterialien“, Bremen, (1996)
 16. G. Ihlein, *Dissertation, Universität Frankfurt* (1998)
 17. L.B. Sand and F.A. Mumpton, *Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Use*, Pergamon Press, Oxford (1978)
 18. R. Althoff, K. Unger, F. Schüth, *Microporous Materials*, 2 (1994) 557
 19. U. Deforth, K.K Unger, F. Schüth, *Microporous Materials*, 9 (1997) 287

2. Allgemeines zur Synthese von Zeolithen und zeolithanalogen Materialien

2.1. Nomenklatur

Neben Bezeichnungen nach Fundstelle oder Personen wird häufig eine alphabetische Nomenklatur verbunden mit einer Bezeichnung für das Institut, in dem der Entdecker arbeitet, verwendet. So steht Linde A für einen von der Linde Division der Union Carbide Corporation patentierten Zeolithen. Die Mobil Oil Corporation benutzte anfangs griechische Buchstaben, wie Zeolith Alpha und Beta, mittlerweile aber das Kürzel **ZSM** für **Z**eolite **S**ocony **M**obil, gefolgt von einer Zahl, um alumosilikatische Zeolithe (z. B. ZSM-5, ZSM-12) und zeolithanaloge Materialien (z. B. ZSM-39) zu kennzeichnen. Andere Materialien werden nach **Mobil Composition of Matters MCM** (z. B. MCM-41) benannt. Chevron verwendet das Kürzel **SSZ** für **S**ocal **S**ilica **Z**eolites (z. B. SSZ-24). Imperial Chemical Industries bezeichnen ihre Zeolithe mit dem griechischen Buchstaben „sigma“ (z. B. Sigma-1). Die **Edinburgh University** benutzt die Abkürzung **EU** (z. B. EU-2). **VPI** steht für **V**iginia **P**olytechnic **I**nstitute (z. B. VPI-5) und **RUB** für **R**uhr-**U**niversität **B**ochem (z. B. RUB-10)¹.

Existiert zu den Materialien eine akzeptierte Strukturaufklärung, dann empfiehlt die International Zeolite Association (IZA) einen Strukturcode, bestehend aus drei Buchstaben (z. B. **MFI** = **M**obil **F**ive = ZSM-5, **LTA** = **L**inde **T**yp **A**, **FER** = **F**errierit)². Ein Code ist oft für mehrere Zeolithe bzw. zeolith-analoge Materialien zutreffend, die zwar die gleiche Struktur, aber eine andere Zusammensetzung haben. Beispielsweise besitzen Silikalit 1 (rein silikatisch) und ZSM-5 (aluminiumhaltig) beide MFI-Struktur.

2.2. Hydrothermale Synthese

Die hydrothermale Synthese ist der übliche Syntheseweg für Zeolithe und zeolithanaloge Materialien. Hierbei werden Bedingungen nachgeahmt, unter denen natürliche Zeolithe und zeolith-analoge Materialien entstanden sind. Reaktive T-Atomquellen, Mineralisator, Template und Wasser werden vermischt, so daß ein amorphes Gel entsteht. Dieses Gel läßt man in einem Autoklaven unter alkalischen Bedingungen, autogenem Druck und Temperaturen von 100 bis zu 250 °C für wenige Stunden bis hin zu mehreren Wochen reagieren. Dabei erhält man je nach Synthesebedingungen und Gelzusammensetzung unterschiedliche Kristallstrukturen.

2.2.1. Synthese mit Templaten

Template oder strukturdirigierende Spezies sind Stoffe, die bei der Bildung des Kristallgitters mitwirken. Sie beeinflussen während der Zeolithbildung zum einen den Nukleationsprozeß: TO_4 -Einheiten lagern sich in einer besonderen Geometrie an die Template an und bilden die Vorstufe für weitere Nukleation oder Kristallwachstum^{3, 4}. Zum anderen wird das chemische Potential verändert, indem die zur Gitterbildung notwendige Energie durch Einlagerung der Template während der Synthese herabgesetzt wird⁵. Diese energetische Stabilisierung wird durch Wechselwirkungen (Wasserstoffbrückenbindungen, Van-der-Waals Wechselwirkungen, elektrostatische und London Wechselwirkungen) zwischen dem Templat und den TO_4 -Partikeln erreicht. Größe, Form und chemische Eigenschaften der Template bestimmen in erster Linie, ob und welcher Käfig- bzw. Kanaltyp stabilisiert wird^{6, 7}. Idealerweise sollte das Templat ohne Zerstörung der Kristallstruktur wieder entfernt werden können⁷.

Die Bildung unterschiedlicher Zeolithe bzw. zeolithanaloger Materialien erfolgt durch ähnliche Bildungsmechanismen, wobei jedoch nicht allein Template eine strukturdirigierende Wirkung in den Synthesen ausüben. Dafür spricht, daß (i) ein Templat für die Darstellung verschiedener Strukturen verwendet werden kann, (ii) eine definierte Struktur mit unterschiedlichen Templaten erhalten und (iii) templatfreie Synthesen existieren^{7, 8}. Schließlich hängt der Einfluß eines Templats bei der Kristallbildung von seiner Löslichkeit und Stabilität unter den Synthesebedingungen ab⁷. Die strukturdirigierende Wirkung kann sowohl von organischen als auch anorganischen Molekülen induziert werden. Diese können ladungsneutral oder ionisch vorliegen⁹.

Nach Lowe^{10, 11, 12} und Polanek¹³ gibt es echte strukturdirigierende Template wie etwa das Tetrapropylammoniumkation. Weiterhin kann bei hochsilikatischen Strukturen das während der Synthese entstehende Kristallgitter über hydrophobe Wechselwirkungen mit Porenfüllern wie langkettigen, bifunktionellen Aminen, voluminösen Aminen oder Alkoholen stabilisiert werden. Letztlich kann man auf die Zugabe von Templaten verzichten, wenn es durch die Vorgabe einer bestimmten Temperatur, eines günstigen $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ Verhältnisses und eines bestimmten pH im Synthesegel gelingt, die Kristallisationskinetik des metastabilen Zeolithtyps für einen kurzen Zeitraum zu unterstützen. Templatfrei sind z. B. die Zeolithe ZSM-5 und Mordenit darstellbar¹⁴.

2.2.2. High Silica Zeolithe

Der Begriff high silica Zeolith ist nicht eindeutig definiert¹⁵. So beträgt das $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ Verhältnis beim high silica Mordenit $10 < \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 < 50$, während es beim high silica ZSM-5 $20 < \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 < \infty$ ist¹⁶. Zeolithe mit hohem Siliziumgehalt sind technisch interessant, da sie gegenüber vielen Säuren resistent sind und ihre Struktur häufig bis zu 1.000 °C stabil bleibt. Über den Aluminiumgehalt kann die Hydrophobizität der high silica Molekularsieve gezielt eingestellt werden¹⁷.

In den sechziger Jahren wurde als erste organische Templatverbindung in der Zeolithsynthese Tetramethylammoniumhydroxid (TMAOH) eingesetzt. Gegenüber den Produkten aus rein anorganischen Systemen hatten diese Zeolithe durchgehend ein höheres $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ Verhältnis^{18, 19, 20, 21}. Der Durchbruch zu den high silica Zeolithen gelang Wadlinger und Kerr²² mit der Verwendung von Tetraethylammoniumhydroxid. Zeolith Beta konnte mit einem Verhältnis $20 < \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 < 200$ isoliert werden.

Nach der erfolgreichen Synthese von Zeolith Beta mit Tetraethylammoniumhydroxid wurden eine Vielzahl von Tetraalkylammoniumverbindungen, Aminen, Aminoalkoholen und stickstoffhaltigen Heterocyclen in Zeolithsynthesen eingesetzt. Einen Überblick über diese Aktivitäten findet man bei Jacobs und Martens¹⁶ und bei Lok²³. Die Übertragung des Templatkonzepts auf die Klasse der ebenfalls zu den mikroporösen Molekularsieben gehörenden kristallinen Alumophosphate, AlPO_4 's, gelang Flanigen im Jahre 1984^{24, 25}.

2.2.3. Fluoridmethode

Über die Synthese von Zeolithen bzw. zeolithanalogen Materialien in Gegenwart von Fluoridionen wurde erstmals im Jahre 1978 von Union Carbide Mitarbeitern berichtet²⁶. Diese neue Syntheseroute wurde dann von Guth²⁷ weiterentwickelt. Dabei kommt dem Fluoridion die mineralisierende Rolle zu, die Hydroxidionen im alkalischen Medium spielen²⁸. Die Methode ist besonders geeignet für die Synthese von high silica Materialien mit partieller Substitution des Siliziums²⁸ durch Al^{III} , B^{III} , Fe^{III} , Ga^{III} , Ge^{IV} und Ti^{IV} . Kristalle, die unter fluoridischen Bedingungen synthetisiert wurden, sind größer als diejenigen, die aus ähnlichen, jedoch fluoridfreien Synthesen erhalten wurden^{27, 29}.

Zeolithe werden normalerweise im alkalischen Medium synthetisiert. Der Ersatz der Hydroxid- durch Fluoridanionen ermöglicht es, Zeolithe in schwach basischem bis hin zu schwach saurem Milieu (pH = 5) zu erhalten. Durch die Bildung von Fluorokomplexen mit sinkendem pH steigt

die Löslichkeit bestimmter drei- und vierwertiger Elemente (z. B. Si^{IV} , Ga^{III} , Ti^{IV}) und sie können leichter ins Kristallgitter eingebaut werden⁷. Wenn die Stabilität des korrespondierenden Fluorokomplexes in der Lösung zu groß wird, nimmt gleichzeitig die Anzahl der isomorphen Substitutionen von Silizium durch Al^{III} , B^{III} , Fe^{III} , Ga^{III} , Ge^{IV} oder Ti^{IV} ab²⁸. Die Übersättigung einer Lösung mit kristallisationsfähigen Spezies tritt in fluoridhaltigen Medien schneller ein als in nicht fluoridischen Lösungen. Da in stark übersättigten Lösungen keine Synthesen gelingen, wird in verdünnten Lösungen gearbeitet³⁰. Dadurch läßt sich der Kristallisationsverlauf leichter kontrollieren (Kristallgröße und Morphologie) und die auf dem Fluoridweg hergestellten Kristalle besitzen weniger strukturelle Defekte. Ein Nachteil dieser Methode ist die längere Kristallisationsdauer⁷.

Obwohl die mineralisierende Rolle der Fluoride in wäßrigen Synthesen Mineralogen und Chemikern schon lange bekannt ist³¹, setzten Flanigen und Patton erstmals Ende der siebziger Jahre Fluoride zur Zeolithsynthese ein²⁶. Anfang der neunziger Jahre fand Caulet³² heraus, daß Fluoride neben ihrer mineralisierenden Funktion auch templatisierend und sogar strukturdirigierend wirken können. Die letzten beiden Effekte wurden zuerst beim Octadecasil, einem zeolith-analogen Material, beobachtet. Besonders offensichtlich treten sie bei der Synthese der Alumo- und Gallophosphate auf, die zu den mikroporösen zeolithanalogen oxidischen Molekularsieben gehören³³. Das Fluoridanion wird als strukturdirigierend bezeichnet, wenn seine Gegenwart im Reaktionsansatz nötig ist, um eine bestimmte Struktur zu synthetisieren. Dieses impliziert nicht die Einlagerung in gebildete Materialien. Templatisierend sind Fluoridanione, wenn sie bei der Kristallbildung in die Struktur eingelagert werden.

2.3. Wasserfreie Synthesen

Zeolithe und zeolith-analoge Materialien wurden bis Mitte der achtziger Jahre ausschließlich hydrothermal hergestellt. 1985 synthetisierten Bibby und Dale³⁴ die ersten Zeolithe und zeolith-analogen Materialien in Abwesenheit von Wasser. Sie benutzten Ethylenglykol als Lösungsmittel bei der Herstellung von Sodaliten und rein silikatischem Sodalit. Seither wurden zahlreiche andere Zeolithe und zeolith-analoge Materialien wie ZSM-5, ZSM-35, ZSM-39 und ZSM-48 in organischen Lösungsmitteln synthetisiert^{35, 36}. Zur Reduzierung des Verbrauchs an organischen Materialien entwickelte Xu³⁷ eine neue Synthese: die Dampfphasenmethode. Hierbei ließ er bei 180 - 200 °C fünf Tage lang Dämpfe aus Ethylendiamin, Triethylamin und Wasser durch amorphes natriumalumosilikatisches Pulver strömen und erhielt ZSM-5.

Bei beiden Methoden tritt Wasser während der Reaktion in flüssiger Form auf. Die ersterwähnte Synthese findet in einem organischen Lösungsmittel statt, in dem sich das entstehende Reaktionswasser verteilt, die zweite Variante benötigt zur erfolgreichen Durchführung Wasser in der Dampfphase. Sie werden trotzdem als wasserfrei bezeichnet, da im ersten Fall nur Wasserspuren auftreten und im zweiten kein direkter Kontakt zwischen der Wasser enthaltenden flüssigen Phase und den amorphen Edukten besteht.

2.4. Trockene Synthese

Im Jahre 1994 berichtete Althoff³⁸ über die Synthese von Silikalit 1 aus trockenen Pulvern. Er zeigte, daß eine Kristallisation auch dann erfolgte, wenn während der gesamten Reaktionszeit das Auftreten einer flüssigen Phase ausgeschlossen wurde. Hierbei wurden nur feste Edukte verwendet, die sich bis zur Reaktionstemperatur von 200°C nicht verflüssigten (Aerosil 200, TPABr) oder in gasförmige Stoffe zerfielen (Ammoniumfluorid). Bei dieser Synthese trat Wasser als Zwischenprodukt auf:



Die maximale Wassermenge, die während der Reaktion entstehen konnte, ergab sich aus der eingesetzten Menge an Ammoniumfluorid. Sie wurde so reguliert, daß der Wasserdampfpartialdruck unter dem Sättigungsdampfdruck von Wasser blieb. Dadurch konnte die Kondensation von Wasser während der Synthese ausgeschlossen werden.

Zur Erklärung der Bildung eines zeolithanalogen Materials in Abwesenheit einer flüssigen Phase wurde ein Gasphasentransportprozeß mit Siliziumtetrafluorid als mobiler Spezies vorgeschlagen. Als Beweis für diese These galt die Abscheidung von Silikalit 1 auf einem Substrat aus der Gasphase. Siliziumtetrafluorid agierte dabei als Transportspezies zwischen dem amorphen Aerosil 200 und den im Aufbau befindlichen Silikalit 1 Kristallen. Das gasförmige Siliziumtetrafluorid reagierte mit gasförmigem Wasser unter Ausbildung der Silikalit 1 Struktur. Treibende Kraft für den Gesamtprozeß war die höhere thermodynamische Stabilität des Silikalit 1 gegenüber der Siliziumdioxidquelle Aerosil 200 unter diesen Reaktionsbedingungen.

-
1. R. Szostak, Handbook of Molecular Sieves, Van Nostrand Reinhold, New York, (1992)
 2. W.M. Meier and D.H. Olson, Atlas of Zeolite Structure Types, Butterworth-Heinemann, London, (1992)
 3. G. Harvey and L.S.D. Glasser, „Zeolite Synthesis“, Eds. M.L. Occelli and H.E. Robson, ACS Symp. Ser., 398 (1989) 49
 4. A.T. Bell, „Zeolite Synthesis“, Eds. M.L. Occelli and H.E. Robson, ACS Symp. Ser., 398 (1989) 66
 5. P.A. Jacobs, „Zeolite Microporous Solids: Synthesis, Structure, and Reactivity“, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, NATO ASI Ser., 352 (1992) 3
 6. J.L. Schlenker, F.G. Dwyer, E.E. Jenkins, W.J. Rohrbaugh, J.T. Kokotailo, W.M. Meier, Nature, 294 (1981) 340
 7. J.L. Guth, P. Caullet, A. Seive, J. Patarin and F. Delprato, „Guidelines for Mastering the Properties of Molecular Sieves“, Eds. Barthomeuf et al., Plenum Press, New York, (1990) 69
 8. A. Tißler, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz (1989)
 9. E.J.P. Feijen, J.A. Martens and P.A. Jacobs, Stud. Surf. Sci. Catal., 84 (1994) 11
 10. B.M. Lowe, Zeolites, 3 (1983) 300
 11. B.M. Lowe, Stud. Surf. Sci. Catal., 37 (1987) 1
 12. K.R. Franklin and B.M. Lowe, Stud. Surf. Sci. Catal., 49 (1989) 179
 13. P. Polanek, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz (1987)
 14. W. Schwieger, Habilitationsschrift, Universität Halle-Wittenberg (1993)
 15. P.A. Jacobs and J.A. Martens, Stud. Surf. Sci. Catal., 33 (1987) XV
 16. P. A. Jacobs and J.A. Martens, Stud. Surf. Sci. Catal., 33 (1987) 353
 17. A. Tißler, U. Müller und K.K. Unger, Nachr. Chem. Tech. Lab., 36 (1988) 6
 18. G.T. Kerr, Spektrum der Wissenschaft, 9 (1989) 94
 19. D.W. Breck, Zeolite Molecular Sieves – Structure, Chemistry, And Use, Wiley, New York (1974)
 20. D.W. Breck, J. Chem. Educ., 41 (1964) 678
 21. R. M. Milton, „Molecular Sieve Science and Technology: A Historic Perspective“, Eds. M.L. Occelli and H.E. Robson, ACS Symp. Ser., 398 (1989) 1
 22. R.L. Wadlinger, G.T. Kerr and E.J. Rosinski, U. S. Patent 3.308.069 (1967)
 23. B.M. Lok, T.R. Cannan, C.A. Messina, Zeolites, 3 (1983) 282
 24. S.T. Wilson, B.M. Lok, C.A. Messina, T.R. Cannan and E.M. Flanigen, J. Am. Chem. Soc., 104 (1982) 1146
 25. B.M. Lok, C.A. Messina, R.L. Patton, R.T. Gajek, T.R. Cannan and E.M. Flanigen, J. Am. Chem. Soc., 106 (1984) 6092
 26. E.M. Flanigen and R. L. Patton, U. S. Patent 4.073.865 (1978)
 27. J.L. Guth, H. Kessler and R. Wey, „New Developments in Zeolite Science and Technology“, PP 7th IZC, Eds. Y. Murakami, A. Iijima and J.W. Ward. Kodansha-Elsevier, Tokyo, (1986) 121
 28. J.L. Guth, H. Kessler, J.M. Higel, J.M. Lamblin, J. Patarin, A. Seive, J.M. Cezeau and R. Wey, „Zeolite Synthesis“, Eds. M.L. Occelli and H.E. Robson, ACS Symp. Ser., 398 (1989) 176

29. A. Tavoraro, R. Mostowicz, F. Crea, A. Nastro and R. Aiello, „Zeolites for the Nineties“, Recent Research Reports, 8th IZC, Amsterdam, (1989) 35
30. J.C. Jansen, „Introduction to Zeolite Science and Practice“, Eds. H. van Bekkum, E.M. Flanigen and J.C. Jansen, Elsevier, Amsterdam, (1991) 77
31. R.M. Barrer, Hydrothermal Chemistry of Zeolites, Academic Press, London, (1982)
32. P. Caullet, J.L. Guth, J. Hazm, J.M. Lamblin and H. Gies, Eur. J. Solid. State Inorg. Chem., 28 (1991) 345
33. H. Kessler, J. Patarin and C. Schott-Daric, Stud. Surf. Sci. Catal., 85 (1994) 75
34. D.M. Bibby and M.P. Dale, Nature, 317 (1985) 157
35. Q. Huo, Q.S. Feng and R. Xu, Chem. Commun., (1988) 1486
36. W. Xu, J. Li, H. Zhang and B. Liang, Zeolites, 9 (1989) 468
37. W. Xu, J. Dong, J. Li, J. Li and F. Wu, Chem. Commun., (1990) 755
38. R. Althoff, K. Unger, F. Schüth, Microporous Materials, 2 (1994) 557

3. Charakterisierung der Syntheseprodukte

3.1. Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD)

Die Röntgenpulverdiffraktometrie ist eine aussagekräftige und eindeutige Charakterisierungsmethode für kristalline Verbindungen. Sie wurde eingesetzt, da die Kristallitgrößen der einzelnen Proben Einkristalluntersuchungen nicht zuließen und/oder keine Einkristalle vorlagen.

Die Messungen wurden am Institut für Mineralogie der Johannes Gutenberg-Universität Mainz an den Röntgenpulverdiffraktometern APD 15 (Philips) und 3000 TT (Seifert) durchgeführt. Als Strahlung wurde CuK_α mit einer Wellenlänge von $1,54 \text{ \AA}$ verwendet. In der Regel wurde im Winkelbereich von 5° bis $50^\circ 2\theta$ gemessen.

Um bevorzugte Orientierungen einzelner Kristalle in bestimmte Raumrichtungen zu vermeiden, wurden die Kristalle vor der Messung im Achat-Mörser auf eine Teilchengröße von $< 10 \mu\text{m}$ zermörsert. Die Probenvorbereitung erfolgte nach einem Verfahren, das von McCreery¹ als Standardprozedur beschrieben wurde. Als Probenträger wurde eine Aluminiumplatte mit einer flachen, ovalen Vertiefung bzw. eine in Stahl eingesetzte Siliziumeinkristallscheibe benutzt.

Die Zuordnung der gemessenen Pulverdiffraktogramme zu bestimmten Strukturen erfolgte über Vergleichsdiffraktogramme, die aus der Literatur zur Verfügung standen. Anhand der individuellen Reflexmuster wurden die verschiedenen Strukturen identifiziert. Schwieriger wurde die Bestimmung der Veränderung der Gitterkonstanten (a , b , c , α , β , γ), die der Einbau von T-Atomen in die MFI-Struktur mit sich brachte. Dafür benötigten wir hochaufgelöste Diffraktogramme, was durch lange Meßzeiten, kleine Meßschritte und eine Präparation auf reflexfreien Siliziumeinkristallträgern erreicht wurde. Die Auswertung verlief folgendermaßen. Bekannt war, daß unkalzinierte MFI-Kristalle ein orthorhombisches und kalzinierte ein monoklines Kristallsystem besaßen². Mittels Indizierungstabellen für unkalzinierte³ und kalzinierte MFI-Kristalle⁴ wurden die gemessenen d_{hkl} -Werte zugeordnet. Unter Berücksichtigung der hkl-Werte und Peaklagen der zehn größten Peaks sowie der Symmetriegruppe wurden mit Hilfe eines Computerprogramms⁵ die Gitterkonstantenbestimmungen für a , b und c durchgeführt. Die Gitterkonstanten α , β und γ waren für das orthorhombische System mit $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ vorgegeben und wurden für das monokline System mit $\alpha = \gamma = 90^\circ$ und $\beta = 90,6^\circ$ festgelegt². Die Grundlage dieser Bestimmungsmethode bildeten Formeln für die Berechnung interplanarer Gitterabstände d_{hkl} wie z. B. die für ein orthorhombisches System (unkalziniertes MFI):

$$d_{\text{hkl}} = [(h^2/a^2) + (k^2/b^2) + (l^2/c^2)]^{-1/2}$$

3.2. Stickstoffsorptionsmessungen

Mit Hilfe von Stickstoffsorptionsmessungen wurde das frei zugängliche spezifische Mikroporenvolumen und die spezifische Oberfläche der MFI Proben untersucht. Die Messungen wurden mit der Meßstation ASAP 2010 von Micromeritics durchgeführt.

Die spezifische Oberfläche wurde nach der BET-Gleichung⁶ berechnet, das spezifische Mikroporenvolumen bei $p/p_0 = 0,1$ abgelesen. Die Form der Isothermen erlaubte bereits eine grobe Abschätzung der Porenstruktur⁷.

Mikroporöse Stoffe zeichnen sich durch einen steilen Anstieg bei kleinen p/p_0 -Werten aus. Sind alle Poren gefüllt, findet keine weitere Adsorption mehr statt. Man erhält eine Langmuir-Isotherme, Adsorptions- und Desorptionsast sind identisch (Isothermenform I).

Mesoporöse Stoffe besitzen als charakteristisches Merkmal eine Hystereseschleife (Isothermenform IV). Es wird zunächst eine polymolekulare Adsorptionsschicht gebildet. Auf diese erfolgt am Beginn der Hystereseschleife in den Poren die Kondensation des Gases zu einer Flüssigkeit, was sich in einem weiteren Anstieg der adsorbierten Masse zeigt. Der anschließende abszissenparallele Verlauf der Isotherme zeigt, daß alle Mesoporen mit kapillarkondensierter Flüssigkeit gefüllt sind. Bei der Desorption entleeren sich die Poren bis auf eine polymolekulare Schicht, deren Dicke vom zugehörigen p/p_0 -Wert abhängig ist. Die Hysterese zwischen Adsorptions- und Desorptionsast der Isothermen wird durch einen unterschiedliche Mechanismus beim Füllen und Entleeren der Poren erklärt⁸.

3.3. Thermogravimetrie/Differenzthermoanalyse (TG/DTA)

Thermogravimetrische (TG) Untersuchungen in Kombination mit Differenzthermoanalysen (DTA) wurden an der Thermowaage L81 der Firma Linseis durchgeführt. Die Proben wurden mit einer Heizrate von 10 K/Min in einem Luft- bzw. Sauerstoffstrom von 10 l/h auf 1.000 °C aufgeheizt und dabei der Massenverlust der Proben verfolgt.

Die Regelung des Ofens, die Meßdatenerfassung und –auswertung erfolgten über einen Rechner mit dem Steckkartenregler L70/2000 anhand des Steuer- und Auswerteprogrammes STA 1.0 von Linseis.

3.4. Morphologie

3.4.1. Optische Mikroskopie

Zur optischen Charakterisierung der Zeolithe bzw. zeolith-analogen Materialien unmittelbar nach der Synthese wurde das Lichtmikroskop BH-2 der Firma Olympus mit 40, 100, 200, 400 und 1.000 facher Vergrößerung benutzt. Hierdurch wurden erste Erkenntnisse über die Morphologie und den Kristallinitätsgrad einer Probe gewonnen. Über einen internen Mikrometer-Maßstab konnte zusätzlich die Größe der Kristalle bestimmt werden.

3.4.2. Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Da in den Synthesen auch Kristalle mit durchschnittlichen Kristallgrößen kleiner 10 µm entstanden, wurden die Photos zur Bestimmung der Morphologie mittels eines Rasterelektronenmikroskops vom Typ DSM 962 der Firma Zeiss aufgenommen. Am Institut für Pathologie der Johannes Gutenberg-Universität Mainz konnten Bilder mit ausreichender Schärfe bei bis zu 15.000facher Vergrößerung aufgenommen werden. Die Standardprobenvorbereitung sah folgendermaßen aus: ein Silberprobenträger wurde mit einer leitfähigen, doppelseitig klebenden Folie beklebt. Darauf wurde eine kleine Spatelspitze Kristalle gestreut und dann die auf der Leitfähigkeitsfolie fixierten Kristalle zur Verbesserung ihrer Leitfähigkeit mit Gold besputtert.

3.5. Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)

Mittels wellenlängendispersiver Röntgenfluoreszenzanalyse wurden Al/Si- und Ti/Si-Verhältnisse der Proben bestimmt. Hierfür wurden in Platintiegeln 250 mg Probe und 7,75 g Spectromelt 10A (Merck) bei $T = 1.300\text{ °C}$ aufgeschmolzen und nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur die glasklaren Schmelzlinge entnommen. Diese wurden im Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie der Johannes Gutenberg-Universität Mainz an einem Philips-Gerät vom Typ PW 1400 vermessen.

3.6. Kernresonanz (NMR)- Spektroskopie

Die Kernresonanz-Spektroskopie erlaubt Aussagen zur nächsten Umgebung eines Atomkerns. Die Bestimmung der Nahordnung ermöglicht es, unterschiedliche kristallographische Umgebungen zu erkennen. Damit wurde überprüft, ob Aluminium bzw. Bor tetraedrisch oder oktaedrisch eingebaut worden war.

3.6.1. ^{11}B MAS NMR-Spektroskopie

Die ^{11}B MAS NMR-Spektren der B-MFI Kristalle wurden von Dr. Joel Patarin an einem Bruker CXP 300 NMR-Spektrometer im Laboratoire de Materiaux Mineraux in Mulhouse durchgeführt. Die Meßbedingungen sind in Tabelle 3.1 aufgeführt.

Tabelle 3.1: Meßparameter für ^{11}B MAS NMR-Spektroskopie

Spektrometer	Bruker CXP 300
Meßfrequenz	96,279 MHz
Impulslänge	2 μs
Anzahl der Scans	4.000
Wiederholzeit	10 s
Rotationsfrequenz	3 KHz
Referenz	$\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$

3.6.2. ^{27}Al MAS NMR-Spektroskopie

Die ^{27}Al MAS NMR-Spektren der Al-MFI Kristalle wurden von Ralf Ulrich im MPI für Polymerforschung in Mainz durchgeführt. Die Meßbedingungen sind in Tabelle 3.2 aufgeführt.

Tabelle 3.2: Meßparameter für ^{27}Al MAS NMR-Spektroskopie

Spektrometer	Bruker CXP 300
Meßfrequenz	78,18 Hz
Impulslänge	2 μs
Anzahl der Scans	500
Wiederholzeit	1 s
Rotationsfrequenz	4 KHz
Referenz	$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

3.7. UV-Reflexionsspektroskopie

Die Reflexionsspektroskopie stellt eine wichtige Charakterisierungsmethode zur Analyse des Absorptionsverhaltens von Feststoffen im ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich dar. Die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Ti-MFI Kristalle waren im sichtbaren Bereich transparent, zeigten aber in Abhängigkeit vom Titangehalt und der Titankoordination ein verändertes Reflexionsverhalten im UV-Spektrum.

Bei der Reflexionsspektroskopie wird die von einer Probe reflektierte Strahlung wellenlängenabhängig registriert. Die zugrundeliegende Zweikonstantentheorie nach Kubelka und Munk betrachtet die reflektierte Strahlung als diffuse Reflexion einer rauhen oder matten Oberfläche. Da die diffuse Reflexion durch Einfach- und Mehrfachstreuung an der Oberfläche und im Innern der Kristalle hervorgerufen wird, kann das Remissionsvermögen einer Pulverschicht in erster Näherung als Funktion des Absorptionskoeffizienten K und des Streukoeffizienten S dargestellt werden (Kubelka-Munk-Funktion):

$$F(R_{\infty}) = (1 - R_{\infty})^2 / 2R_{\infty} = K/S = k \cdot C_{Ti} \quad .$$

R_{∞} ist das diffuse Reflexionsvermögen einer unendlich dicken Schicht. Da R_{∞} nicht absolut gemessen werden kann, wird R_{∞} stets auf einen Weißstandard als Vergleich bezogen. Man erhält R_{∞} aus:

$$R_{\infty} = R_{\text{Probe}} / R_{\text{Standard}} \quad .$$

Als „ideal reflektierenden Standard“ kann Bariumsulfat, Magnesiumcarbonat oder Teflon eingesetzt werden. Wir verwendeten Bariumsulfat als Weißstandard.

Unter Annahme eines konstanten Streukoeffizienten erhält man bei einer gegebenen Wellenzahl obige lineare Beziehung zwischen $F(R_{\infty})$ und der Titankonzentration C_{Ti} , wenn folgende Bedingungen erfüllt sind:

- die bestrahlte Schicht stellt ein Kontinuum dar
- es liegt eine isotrope Streuverteilung vor
- die Teilchen liegen regellos in der bestrahlten Schicht vor

- die Teilchen sind viel kleiner als die Schichtdicke
- die Schichtdicke des Pulvers wird als unendlich angesehen
- die Probe wird diffus bestrahlt
- die Probe absorbiert wenig

Dafür wurden die Proben im Achat-Mörser feingemörsert und in einen schwarz eloxierten Aluminiumträger mit 2 mm Füllhöhe gegeben. Dieser beschickte Träger wurde in einer Ulbrichtkugel bestrahlt, die im Innern mit Bariumsulfat beschichtet war und die Aufgabe hatte, das diffus reflektierte Licht zu integrieren und an den Detektor weiterzuleiten. Die letzte Bedingung war dadurch erfüllt, daß die Proben geringe Titankonzentrationen aufwiesen (s. Tabelle 2, Anhang A.3.2.).

Als Lichtquelle diente eine Deuteriumlampe. Die erzeugte Strahlung wurde mittels eines Gittermonochromators zerlegt und über Spiegel in die Ulbrichtkugel geleitet. Die Messungen wurden mit 1 nm Schrittweite von 200 bis 400 nm durchgeführt und die Intensitäten mit einem Photomultiplier detektiert.

3.8. Elektronenstrahl-Mikroanalyse (ESMA)

Die orts aufgelöste chemische Analyse der B-MFI Kristalle erfolgte mit Hilfe einer Elektronenstrahlmikrosonde. Das von einem auf $1 \mu\text{m}^2$ fokussierten Elektronenstrahl angeregte charakteristische Röntgenspektrum wurde hinsichtlich der Elemente Bor und Silizium analysiert. Zur Probenvorbereitung wurden die Kristalle in Epoxidharz eingegossen, das bei erhöhter Temperatur aushärtete. Anschließend wurden die Proben mit Diamantpaste ($0,5 \mu\text{m}$ Korngröße) so feingepoliert, daß die eingebetteten Kristalle zu 50% in ihrer Längsachse abgetragen waren. Die plangeschliffene Oberfläche wurde dann mit Kohlenstoff bedampft. Auf diese Art und Weise war es möglich, den Querschnitt eines Kristalls zu analysieren.

Die Bor- und Siliziumverteilungen wurden mit einer JEOL JXA 8900 RL Mikrosonde gemessen. Als Standard für Bor wurde Turmalin, für Silizium CaSiO_3 verwendet. Eine quantitative Bestimmung des Borgehalts war wegen der zu geringen Borkonzentration in den Proben nicht möglich. Somit wurde ein qualitatives Verteilungsprofil des Bors in den Kristallen aufgenommen. Zur Analyse wurden die Proben im Step-Scan-Modus vermessen, d. h. die Probe wurde relativ zum ortsfesten Elektronenstrahl bewegt. Die Schrittweite betrug $2 \mu\text{m}$. Angeregt

wurde mit einem Elektronenstrahl (10 kV, 12 nA) und die resultierende emittierte Röntgenstrahlung wellenlängendispersiv detektiert. Weil Bor leicht verdampfte, wurde der Elektronenstrahl auf $2 \mu\text{m}^2$ defokussiert und bei einem niedrigen Strom von 12 nA (s. o.) gemessen. Da sich Bor aufgrund der geringen Elektronenanzahl und des angewendeten geringen Stroms schwer detektieren ließ, war eine lange Meßzeit mit 35 Sekunden für jeden Punkt notwendig.

-
1. G.L. McCreery, J. Am. Ceram. Soc., 32 (1949) 141
 2. E.L. Wu, S.L. Lawton, D.H. Olson, A.C. Rohrman, Jr., and G.T. Kokotailo, J. Phys. Chem. 83, 21 (1979) 2777
 3. H. van Koningsveld, H. van Bekkum and J.C. Jansen, Acta Cryst., B34 (1987) 127
 4. H. van Koningsveld, J.C. Jansen and H. van Bekkum, Zeolites, 10 (1990) 235
 5. LCC, Burnam, 1968
 6. R.K. Iler, Surface and Colloid Science, Ed. E. Matijevic, Vol. 6, Wiley, London (1977)
 7. S.J. Gregg, K.S.W. Sing, Adsorption, Surface Area and Porosity, 2. Aufl., Academic Press, London (1982)
 8. D.H. Everett, The Solid-Gas Interface, Ed. E.A. Flood, M. Dekker, New York, 2 (1967) 1055

4. Entwicklung und Konstruktion eines den speziellen Reaktionsbedingungen der trockenen Synthese angepaßten Autoklaven

4.1. Ziel

Ein Ziel der Arbeit war es, ein den speziellen Reaktionsbedingungen der trockenen Synthese angepaßten Autoklaven zu entwickeln, zu konstruieren und einzusetzen. Die 100%ige Eigenkonstruktion war nötig, da kein Autoklavenanbieter einen Autoklaven anbot, dessen Innenraummaterial den Reaktionsbedingungen der trockenen Synthese standgehalten und keine Nebenreaktionen katalysiert hätte. Die Innenauskleidung mußte bis 210 °C stabil gegenüber einem Medium aus Ammoniak, Fluorwasserstoff, Siliziumtetrafluorid, Wasser und Zersetzungsprodukten von Tetrapropylammoniumbromid sein. Ein zusätzliches Problem stellte der Einbau der Druck- und Temperatursensoren dar, die möglichst ohne eine Einbuße an Sensorik vom aggressiven Innenraummedium abgeschirmt werden mußten. Nur bei 100 % geschützten und einwandfrei arbeitenden Sensoren konnten aus dem Druck- und Temperaturverlauf während der Synthesen Einsichten in den Prozeßverlauf und den Mechanismus der trockenen Synthese gewonnen werden. Für die Gesamtkonstruktion forderten wir eine Druckstabilität von 200 Bar, da alle vorangegangenen trockenen Synthesen in bis 200 Bar druckstabilen Druckaufschlußbehältern problemlos durchgeführt worden waren. Schließlich sollte der Autoklav ein Innenvolumen von mindestens 500 ml besitzen, um ein Up-Scaling der Versuche aus den Druckaufschlußbehältern mit einem Innenvolumen von 50 ml um mindestens den Faktor 10 zu erreichen.

4.2. Planung des Autoklaven

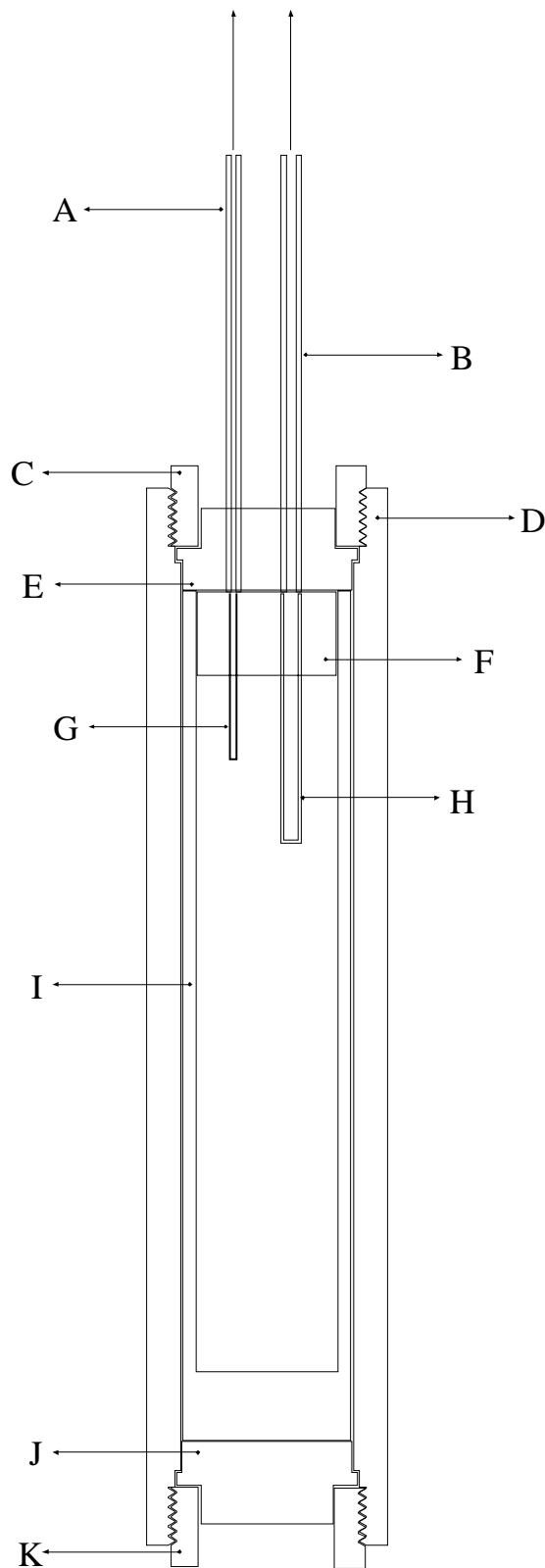
Das Innenleben des Autoklaven mußte bis 210 °C stabil gegenüber einem Medium aus Ammoniak, Flußsäure, Siliziumtetrafluorid, Wasser und Zersetzungprodukten von TPABr sein (s. o.). Bei Materialvoruntersuchungen wurde sogar Titan geschwärzt, d. h. Titan wurde angegriffen oder katalysierte unerwünschte Nebenreaktionen. Deswegen entschieden wir uns für einen innen teflonausgekleideten Stahlautoklaven, da sich Druckaufschlußbehälter mit Tefloninnenbehältern bei den Synthesen im kleineren Maßstab bewährt hatten.

Dadurch reduzierte sich die Anzahl der Autoklavenhersteller drastisch, da die meisten ausschließlich Metallautoklaven anboten. Der einzige auf dem Autoklavenmarkt angebotene

teflon ausgekleidete Autoklav hatte einen entscheidenden Nachteil: das Stück Rohr aus dem Autoklaven heraus bis zur teflonummantelten Membran des Drucksensors war innen nicht teflongeschützt. Daher entschieden wir uns für eine Eigenkonstruktion, die zusammen mit Professor Lentz der Universität-GH Siegen, Fachbereich Chemie-Biologie, Verfahrenstechnik in der Chemie, entwickelt und konstruiert wurde. Die Erfahrungen von Professor Lentz auf dem Gebiet der Herstellung hochdruckstabiler Apparaturen wurden durch unsere praktischen Kenntnisse der Materialeigenschaften von Teflon ergänzt.

Mit Professor Lentz wurde zunächst die Autoklavengröße erörtert. Das Autoklavenvolumen von einem Liter wurde entsprechend der gewünschten garantierten Druckstabilität von 200 Bar gewählt, da bei einem maximalen Volumen-Druck-Produkt kleiner gleich 200 Liter-Bar keine zweijährliche TÜV-Nachprüfung des Autoklaven nötig sein würde. Eine Stahlmantelung machte die Gesamtkonstruktion inklusive druckinstabiler Tefloninnenauskleidung wie gewünscht bis mindestens 200 Bar druckstabil. Dadurch reduzierte sich das Innenvolumen auf ca. 600 ml, was aber unseren Anforderungen an die Spezifikationen des Autoklaven genügte (s. Kap. 4.1.). Der Autoklavendeckel sollte zweimal durchbohrt werden, und zwar für einen Temperatur- und einen Drucksensor. Eine Entnahme- bzw. Zugabestelle wurde nicht gewünscht, da entnommene Zwischenprodukte zu aggressiv für alle verfügbaren Analysegeräte gewesen wären (s. o.) und eine weitere Bohrung eine weitere Schwachstelle in Bezug auf die Gasdichtigkeit des Autoklaven bedeutet hätte. So entstand nach und nach der in Abbildung 5.1 skizzierte Autoklav.

Temperatursensor Drucksensor



A: Stahlrohr; durch das die Chromel/Alumel-Drähte geschoben wurden

B: Stahlrohr; in dem sich die Druckübertragungsflüssigkeit befindet

C: Stahlrohr mit Außengewinde zum Verschrauben

D: Stahlrohr mit Innengewinde für die Stahlummantelung des Tefloninnenbehälters

E: Durchbohrter oberer Metalldeckel

F: Durchbohrter Teflondeckel

G: Teflonrohr zum Schutz des Thermoelements

H: Teflonrohr zum Schutz der Druckübertragungsflüssigkeit

I: Tefloninnenbehälter

J: Undurchbohrter unterer Metalldeckel

K: Stahlrohr mit Außengewinde zum Verschrauben

Abb. 4.1: Skizze des Autoklaven

4.3. Konstruktion des Autoklaven

4.3.1. Autoklav

Das Chromel/Alumel-Thermoelement sollte 30 mm in den Reaktionsinnenraum hineinragen und im Innenraum teflonummantelt sein. Hierfür wurden die Chromel/Alumeldrähte durch ein 6/2 mm Stahlrohr (s. Abb. 4.1, A) geschoben und am oberen Ende auf diesem Stahlrohr festgelötet, das mit einer 12 mm Überwurfmutter und einem Schneidring auf ein 6 mm Zwischenstück geschraubt wurde. Auf das symmetrische Zwischenstück wurde auf der anderen Seite mit einer zweiten 12 mm Überwurfmutter und einem Schneidring ein zweites Stück 6/2 mm Stahlrohr geschraubt, dessen unteres Ende zuvor am oberen durchbohrten Metalldeckel (s. Abb. 4.1, E) angeschweißt worden war. Eine 2 mm Durchbohrung bildete den Durchlaß für das Thermoelement in den Reaktionsinnenraum. Auf der Innenseite des Metalldeckels wurde ein 10 mm langes 6/3 mm Stahlrohr eingedreht, in das ein 60 mm langes, oben offenes 3/2 mm Teflonrohr (s. Abb. 4.1, G), das aus einem Teflonblock gedreht wurde, gesteckt wurde. Durch alle diese Ummantelungen geschützt ragte das Thermoelement mit seinen 2 mm Außendurchmesser 30 mm in den Reaktionsinnenraum.

Für die Druckübertragung stand ein Drucksensor von trafag (Schweiz, 0-100 bar) zur Verfügung. Dessen unteres Ende wurde in ein Übergangsstück geschraubt, das zuvor auf ein 6 mm Zwischenstück geschweißt worden war. Auf dieses symmetrische Zwischenstück wurde mit einer 12 mm Überwurfmutter und einem Schneidring ein 50 mm langes 6/2 mm Stahlrohr geschraubt. Daran wurde eine 150 mm lange helixförmige 1,5/0,2 mm Stahlkapillare gelötet, die auf der anderen Seite wiederum auf ein 20 mm langes 6/2 mm Stahlrohr gelötet wurde. Dieses Rohr wurde mit einer 12 mm Überwurfmutter und einem Schneidring auf ein 6 mm Zwischenstück geschraubt. An das andere Ende des symmetrischen Zwischenstücks wurde ein 10 mm langes 6/2 mm Stahlrohr (s. Abb. 4.1, B) mit einer 12 mm Überwurfmutter und einem Schneidring geschraubt. Das Stahlrohr war vorher am Metalldeckel angeschweißt worden. Eine 3 mm Durchbohrung bildete den Durchlaß für die Druckübertragungsflüssigkeit. Auf der Innenseite wurde ein 5 mm langes 10/7,5 mm Stahlrohr eingedreht, in das zunächst ein Teflonrohr, das mit einem Teflonstopfen verschlossen war, gesteckt wurde. Als Druckübertragungsflüssigkeit wurde Hexadecan verwendet. Trotz Verkeilungen hielt der Stopfen das Aufheizen auf 200 °C nicht aus und flog immer wieder ab. Deshalb wurde ein auf einer Seite zugeschweißter Teflonschlauch mit 0,5 mm Wandstärke eingesetzt. Auch dieser hielt den Bedingungen nicht stand. Daraufhin wurde ein oben offenes 7,5/5,7 mm Teflonrohr (s. Abb. 4.1, H), das aus einem Teflonblock gedreht

worden war, in das eingedrehte Stahlrohr geschoben. Diese Konstruktion blieb intakt und war für die Druckübertragung geeignet. Die Dichtigkeit wurde wie bei dem Teflonrohr, das das Thermoelement ummantelte, durch eine exakte Einpassung in den 30 mm dicken Teflondeckel (s. Abb. 4.1, F) des Tefloninnenbehälters erreicht.

Nachdem die beiden Teflonrohre zum Schutz des Thermoelements und der Druckübertragungsflüssigkeit eingesetzt worden waren, wurde der Teflondeckel (s. Abb. 4.1, F) des Tefloninnenbehälters mit seinen beiden Löchern über die Rohre gestülpt und so weit hochgeschoben, daß er plan mit dem Metalldeckel abschloß. Der Teflondeckel dichtete außen ab, da er genau in den Tefloninnebehälter paßte. Außerdem wurden zwei 2 mm breite und 2 mm tiefe Nuten in die Außenwand des Teflondeckels eingefräßt, in die 46*3 O-Ringe als zusätzliche Abdichtung eingesetzt wurden. Auch hier wurden Materialvoruntersuchungen durchgeführt. Die gegenüber den Reaktionsgasen widerstandsfähigsten O-Ringe bestanden aus Kalrez[®] CPD 1050 LF, das nach einem Versuch leicht spröde war. Viton[®] O-Ringe waren zwar nach einem Versuch durchgehärtet und mußten ausgetauscht werden, kosteten aber nur ein Dreißigstel der Kalrez[®] O-Ringe und dichteten den Reaktionsinnenraum einen Versuch lang ab.

Passend zum 30 mm hohen und 55,5 mm im Durchmesser messenden Teflondeckel wurde ein 297 mm langes oben offenes 65,5/55,5 mm Teflonrohr (s. Abb. 4.1, I) als Tefloninnenbehälter aus einem Teflonblock gedreht.

Für die Stahlummantelung des Tefloninnenbehälters wurde ein 382 mm langes 90/65,5 mm Stahlrohr (s. Abb. 4.1, D) mit je einem Innengewinde am oberen und unteren Ende angefertigt. Auf einem kleinen Absatz zwischen glattem Innenrohr und Innengewinde wurde ein 63*2 mm Viton[®] O-Ring positioniert, auf dem ein undurchbohrter Metalldeckel (s. Abb. 4.1, J) aufgesetzt wurde. Dieser wurde mit einem 29 mm langen 72/51mm Stahlrohr mit Außengewinde (s. Abb. 4.1, K) verschraubt und damit war die Unterseite des Autoklaven abgedichtet. Auf der Oberseite der symmetrischen Stahlummantelung wurde auf dem kleinen Absatz ebenfalls ein 63*2 mm Viton[®] O-Ring positioniert. Der Metalldeckel mit dem plan angedrückten Teflondeckel mit seinen zwei O-Ringen wurde auf den gefüllten Tefloninnenbehälter gesetzt und von oben in das unten verschlossene Stahlrohr eingeführt. Wie auf der Unterseite des Autoklaven wurde der Metalldeckel mit einem 29 mm langen 72/51 mm Stahlrohr mit Außengewinde verschraubt (s. Abb. 4.1, C).

4.3.2. Aufheizereinheit

Zwei Heizmäntel der Firma Bach GmbH, Modell RHK 2613, mit jeweils 1600 W Leistung bei 230 V, einem Durchmesser von 90 mm und einer Länge von 170 mm, dienten der Aufheizung des Autoklaven. Der Autoklav wurde in die Heizmäntel gestellt und die Heizmäntel mit jeweils 4 Schrauben 2 cm vom oberen bzw. unteren Stahlmantelende fixiert (s. Abb. 4.3, Kap. 4.5.). Somit entstand am mittleren Stahlrohrmantelstück keine Heizmantellücke. Die Netzstecker wurden in ein Kontrollelement gesteckt, in das ein Temperaturregler GF 500 von der Firma Gefran eingebaut worden war. Der dazu passende Temperaturfühler TS 55-1,5 vom Typ J mit Bajonettverschluß lag nicht dicht am Autoklaven an und zeigte zu niedrige Temperaturen an. Deshalb wurde der Bajonettverschluß demontiert und die nackte metallische Fühlerspitze zwischen oberem Rand des oberen Heizmantels und Stahlrohrmantel festgeklemmt. Mit der hohen Leistung der Heizmäntel und dem Temperaturregler konnten die gewünschten Temperaturen bis 200 °C schnell und exakt eingestellt werden.

4.3.3. Meßwerterfassung

Über die am oberen Ende von Thermoelement und Drucksensor befindlichen Stecker wurden diese mit zwei Anzeigegeräten des Typs GIA 10 mit LCD-Anzeige verbunden. Die Temperatur- und Drucksignale wurden über die Anzeigegeräte und den Schnittstellenadapter GRS 485 in den PC geleitet und eingespeist. Mit der Windows-Software GSOF 10M wurde das komfortable und äußerst preiswerte Zweikanal-Meßdatenerfassungssystem komplettiert. Die Daten wurden über die serielle Schnittstelle COM1 des PCs eingelesen, ein PC-Steckplatz wurde nicht belegt. Die ASCII-Daten wurden in Origin 5.0 aufbereitet.

4.4. Überprüfung der Sensoren

Der teflonummantelte Temperatursensor wurde mit siedendem, entionisiertem Wasser in einem Becherglas überprüft. Die Temperaturdifferenz in der Anzeige gegenüber einem handelsüblichen Glasthermometer war mit < 1 °C ausreichend für die Anwendung.

Die Genauigkeit der Druckanzeige wurde im Autoklaven selbst überprüft. Bei $T = 200$ °C entwickelt Wasser in der Dampfphase einen Druck von 15,54 bar, was im Rahmen der Meßgenauigkeit von $\pm 0,2$ bar bestätigt wurde. Die Druckanzeige blieb über die 10 Stunden dauernde Testphase konstant, was wiederum die Dichtigkeit des Autoklaven bestätigte.

4.5. Bilder

Der Autoklav in Einzelteilen und zusammengebaut ist in Abbildung 4.2 und Abbildung 4.3 zu sehen.



Abb. 4.2: Einzelteile, aus denen der Autoklav besteht

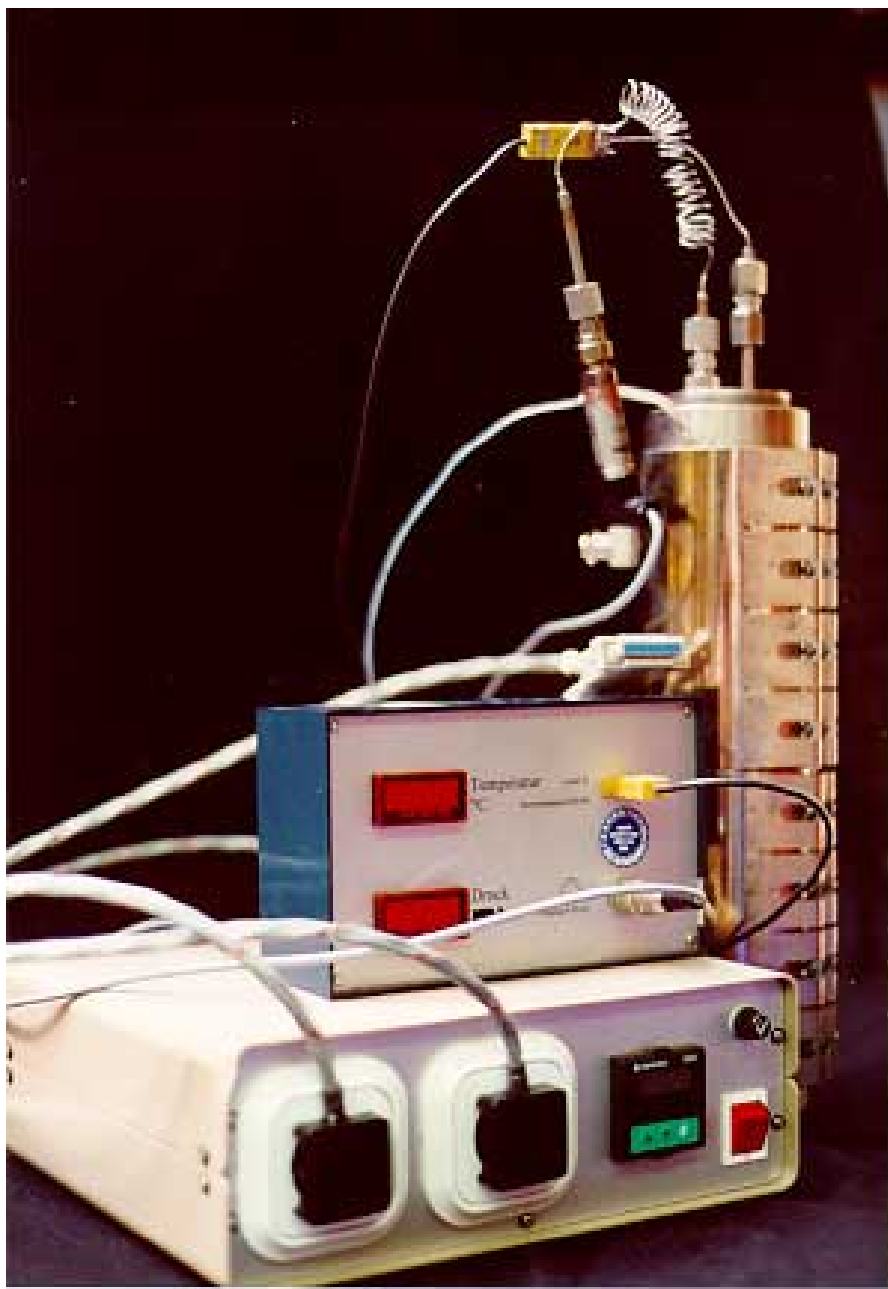


Abb. 4.3: Der zusammengebaute Autoklav mit Peripherie ohne Computer

5. Konstruktion einer chemischen Versuchsanlage mit einem Gasreaktor als Kernstück

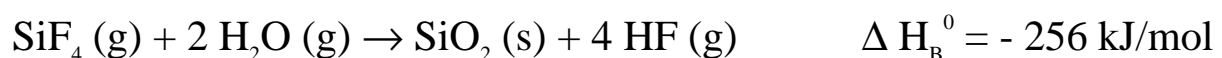
5.1. Ziel

Ein weiteres Ziel der Arbeit war es, eine chemische Versuchsanlage mit Gasreaktor als Kernstück zu konstruieren und einzusetzen. Hintergrund war, daß die Synthesezeit der konventionellen trockenen Synthese mit drei Tagen zu lang für eine wirtschaftliche Nutzung dauerte und verkürzt werden sollte. Eine Synthese von Zeolithen bzw. zeolithanalogen Materialien aus gasförmigen Edukten wurde geplant, da eine Gasphasenreaktion in jedem Falle schneller als die trockene Synthese verlaufen würde. Zudem wäre bei einer erfolgreichen Synthese die Bildung von Zeolithen bzw. zeolithanalogen Materialien aus gasförmigen Stoffen und damit der Gasphasentransportmechanismus (s. Kap. 2.4.) direkt bewiesen worden.

Die Konstruktion und der sichere Einsatz einer chemischen Versuchsanlage mit einem Gasreaktor als Kernstück stellte eine nicht ungefährliche, aber kalkulierbare Herausforderung für einen Chemiker dar. Es waren nicht nur technische Probleme zu bewältigen, sondern auch der sichere Umgang mit gefährlichen Gasen wie z. B. Siliziumtetrafluorid zu gewährleisten (s. u.).

5.2. Auswahl der Edukte

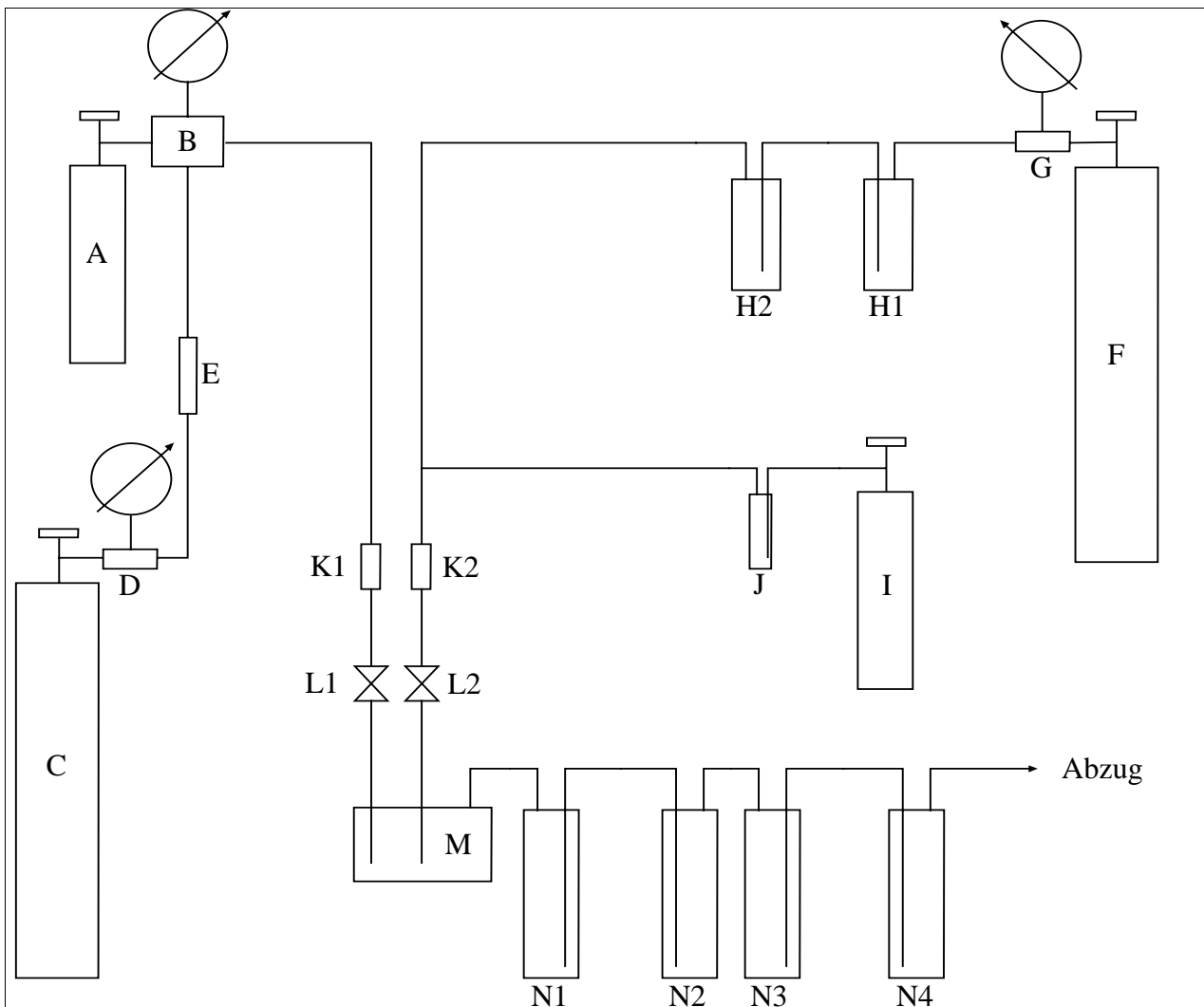
Diese Edukte sollten alle bei Raumtemperatur gasförmig sein, um erstens eine schnelle Reaktionsführung zu gewährleisten, zweitens einen direkten Beweis für den Gasphasentransportmechanismus der trockenen Synthese zu bekommen und drittens keine beheizten Leitungen bzw. keinen Hochtemperaturreaktor zur Verdampfung benutzen zu müssen. Zunächst wurde eine bei Raumtemperatur gasförmige Siliziumquelle benötigt, wobei nur Siliziumtetrafluorid in Frage kam. Als Templat bot sich Trimethylamin mit einem Siedepunkt von 2 °C an, da das ähnliche Tetramethylammoniumchlorid erfolgreich für die trockene Synthese von Dodecasil 3C eingesetzt worden war und Trimethylamin in Gasflaschen erhältlich ist. Schließlich diente ein mit Wasser gesättigter Stickstoffstrom zur Umsetzung des Siliziumtetrafluorids. Die stark exotherme Reaktion



war ein Grund dafür, daß wir bei Raumtemperatur arbeiteten.

5.3. Sicherer Umgang mit den Edukten und Konstruktion der chemischen Versuchsanlage

Messer Griesheim bot 1 Liter Siliziumtetrafluorid-Flaschen der Qualität 4.0 an. Diese besaßen einen Anfangsdruck von 20 bar bei einer Einwaage von 200 Gramm Siliziumtetrafluorid und durften bis auf 0 bar entleert werden. Die üblichen Manometer hatten ein großes Totvolumen und eine zu hohe Leckrate für den Einsatz mit Siliziumtetrafluorid. Messer Griesheim offerierte eine Spülstation zum Preis von 20.000 DM wie sie in der Halbleiterindustrie eingesetzt wird. Wir entschieden uns für den wesentlich preiswerteren, 4.000 DM teuren Flaschendruckminderer, Typ SBE/3 + E-61, von Messer Griesheim, der bei entsprechender Handhabung ebenfalls einen sicheren Umgang mit Siliziumtetrafluorid gewährleistete. Dieser wurde speziell für die Verwendung von Siliziumtetrafluorid fettfrei und innen elektropoliert ausgeliefert. Der Flaschendruckminderer konnte erstens bei niedrigen Drücken von 0,1 bis 2,5 bar betrieben werden, besaß zweitens ein geringes definiertes Totvolumen von 1,8 cm³ und hatte drittens einen Spülgasanschluß für die Reinigung und Trocknung des Flaschendruckminderers und der Siliziumtetrafluorid-Leitung vor und nach jeder Reaktion. Eine Skizze des Gesamtaufbaus der chemischen Versuchsanlage ist in Abbildung 5.1 zu sehen.



- A: Siliziumtetrafluoridflasche
- B: Flaschendruckminderer Typ SBE/3 + E-61
- C, F: Stickstoffflasche
- D: Flaschendruckminderer Typ Constant bis 15 Bar
- E: Mikrogasreiniger
- G: Flaschendruckminderer bis 2,5 Bar
- H1, H2: Gaswaschflaschen aus Glas mit 250 ml Volumen
- I: Trimethylaminflasche mit Entnahmeventil
- J: Skalierte Gaswaschflasche aus Glas mit 10 ml Volumen
- K1, K2: Rückschlagventile aus Edelstahl
- L1, L2: Regulier- und Absperrventile aus Teflon
- M: Gasreaktor
- N1, N2, N3, N4: Gaswaschflaschen aus Teflon mit 500 ml Volumen

Abb. 5.1 Skizze der chemischen Versuchsanlage mit Gasreaktor als Kernstück

Die Spülgasleitung bestand aus 1/4"/1,6 mm Stahlrohr und als Spülgas wurde 5.0 Stickstoff (s. Abb. 5.1, C) ausgewählt. In die Stahlleitung wurde der Mikrogasreiniger WPRV200SI WP Micro 1/4" VCR Inert von Millipore (s. Abb. 5.1, E) eingebaut, um den Stickstoff von Feuchtigkeit und Sauerstoff zu befreien. Die Feuchtigkeits- bzw. Sauerstoffkonzentration nach Gasreiniger war mit < 1 ppb O_2 bzw. H_2O spezifiziert. Als Partikelretention war angegeben, daß mehr als 99,999 % der Partikel, die größer als $0,01 \mu m$ im Durchmesser waren, zurückgehalten wurden. Die maximale Heliumleckrate war $1 \cdot 10^{-9}$ atm-cc/sec. Zudem wurde der Flaschendruckminderer Constant für Stickstoff von Messer Griesheim eingesetzt, der die 5.0 Qualität des Spülgases nicht verschlechterte und somit die Lebensdauer des Mikrogasreinigers verlängerte. Die Zuleitung vom Flaschendruckminderer Typ SBE/3 + E-61 (s. Abb. 5.1, B) zum Reaktor bestand aus Teflonrohr, das einen Außendurchmesser von einem 1/4" und eine Wandstärke von 1,6 mm besaß. Zwei Schutzelemente wurden in die Siliziumtetrafluorid-Leitung integriert. Erstens das Rückschlagventil 6L-CW4S4 von NUPRO[®] (s. Abb. 5.1, K1), das bei einer eventuellen Überreaktion im Reaktor eine Explosion der Gasflasche verhindern sollte, und zweitens ein Whitey[®] PFA Regulier- und Absperrventil (s. Abb. 5.1, L1). Das Rückschlagventil besaß keine Dichtungen nach außen und vermied durch seine ganzverschweißte Konstruktion jedes Leck. Dies war von Vorteil, da Siliziumtetrafluorid auf Dauer jedes Dichtungsmaterial angegriffen hätte. Das Rückschlagventil aus Edelstahl 316 stellte kein Problem dar, da Edelstahl nur in Gegenwart von Wasser von Siliziumtetrafluorid angegriffen worden wäre und die Feuchtigkeitskonzentration an dieser Stelle der Apparatur nach dem Spülen < 1 ppb war. Die Vorteile des Rückschlagventils lagen im geringen nominalen Öffnungsdruck $< 0,15$ bar, der einfachen Spülung und dem möglichen Einsatz in Reinstsystemen. Letzteres war möglich, da im Durchlaß des Ventils keine beweglichen Teile vorhanden waren, damit kein Abrieb möglich war, und das Rückschlagventil zusätzlich fettfrei geliefert wurde. Die Verbindung mit dem Teflonschlauch war durch das Swagelok[®]-Rohrverschraubungssystem problemlos möglich und bot die bei Swagelok[®]-Systemen übliche Dichtigkeit.

Da Trimethylamin Haut und Schleimhaut sehr stark reizt und fisch- bzw. tranartig riecht, sollte damit verantwortungsvoll und umsichtig gearbeitet werden. Auf die Trimethylaminflasche von Merck (s. Abb. 5.1, I), die 0,44 Liter bzw. 170 g Trimethylamin enthielt, wurde ein Entnahmeventil von Merck geschraubt. Dieses wurde über einen Teflonschlauch mit einer speziell angefertigten 10 ml Gaswaschflasche (s. Abb. 5.1, J) mit 0,1 ml Skalierung verbunden.

Darin wurde mittels einer Aceton-Trockeneis-Mischung die für die jeweilige Reaktion benötigte Menge an Trimethylamin ausgefroren und nach Bedarf freigesetzt. Über ein Teflon-T-Stück war diese Leitung mit der Zuleitung des mit Wasser gesättigten Stickstoffstroms verbunden. Um den Gegendruck zur Siliziumtetrafluorid-Leitung vergleichbar groß halten zu können, wurde der 5.0 Stickstoff mit einem bei niedrigen Drücken von 0,1 bis 2,5 bar arbeitenden Flaschendruckminderer (s. Abb. 5.1, G) der Stickstoffflasche entnommen. Die Wasserdampfsättigung des Stickstoffstroms geschah in einer mit entionisierten Wasser gefüllten Gaswaschflasche aus Glas (s. Abb. 5.1, H2), der zur Sicherheit eine zweite Gaswaschflasche (s. Abb. 5.1, H1) vorgeschaltet war. Als Verbindungsmaterial bis zur zweiten Gaswaschflasche diente PVC-Schlauch, während am Ausgang der gefüllten Gaswaschflasche ein 1/4"/1,6 mm Teflonrohr aufgeschraubt wurde, das in das Teflon-T-Stück mündete. In die aus 1/4"/1,6 mm Teflonrohr bestehende Zuleitung vom T-Stück zum Gasreaktor für das TMA/H₂O/N₂-Gemisch wurden wiederum ein Rückschlagventil 6L-CW4S4 von NUPRO[®] (s. Abb. 5.1, K2) und ein Whitey[®] PFA Regulier- und Absperrventil (s. Abb. 5.2, L2) integriert.

5.4. Der Gasreaktor

Beide Zuleitungen wurden durch eine konische, innen hohle Schraube in den aus Tantal bestehenden Innenbehälter des Gasreaktors (s. Abb. 5.1, M) geschoben und über eine Kombination aus Teflon- und Viton[®] O-Ring durch Verschrauben abgedichtet. Das Ende der Teflonzuleitungen wurde mit einem konischen Teflonstopfen verschlossen und die Rohre bis 1 cm über dem Boden des Innenbehälters in denselbigen eingeführt. Für den Austritt der Gase wurden fünf im Durchmesser 0,5 mm messende kreisrunde Löcher in einer vertikalen Linie ins Teflonrohr gebohrt. Um eine möglichst große Reaktionsfläche und eine gute Verwirbelung zu erzielen, zeigten beide Lochreihen um 180 ° versetzt jeweils auf die gegenüberliegende Wand des Innenbehälters. Zum Schutz der Innenfläche des Innenbehälters wurde das Tantal vor jeder Reaktion frisch mit Teflonspray versiegelt. Die Außenkonstruktion des Gasreaktors besaß außer der Abdichtungs- sowohl eine Kühl- als auch eine Heizfunktion. Die letzten beiden Möglichkeiten wurden nicht eingesetzt, da die Reaktion stark exotherm war und deswegen kein Heizen notwendig war und sich die Temperatur an der Außenwand des Gasreaktors nicht wesentlich erhöhte und deshalb nicht gekühlt wurde. Die dritte Öffnung im Reaktordeckel diente der Abführung entstehender Gase wie z. B. Fluorwasserstoff und unverbrauchter Gase wie z. B. Trimethylamin. Abbildung 5.2 zeigt die technische Zeichnung des Gasreaktors, der von der TH Darmstadt zur Verfügung gestellt wurde.

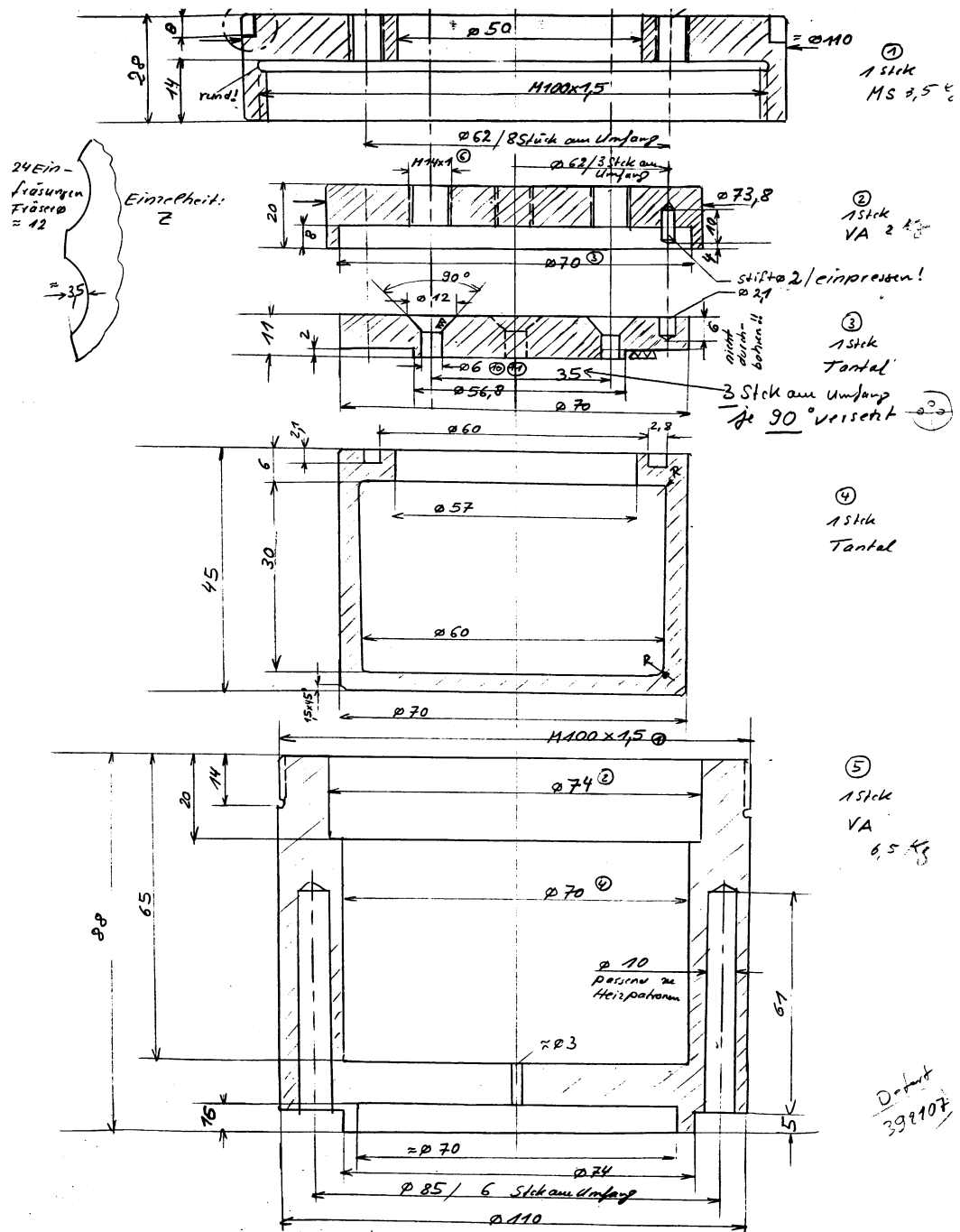


Abb. 5.2: Technische Zeichnung des Gasreaktors

5.5. Vernichtung der Abgase

Zur Vernichtung bzw. Entschärfung dieser Abgase wurden vier Gaswaschflaschen aus Teflon nachgeschaltet, bevor der Teflonschlauch ins Abluftrohr mündete. In der zweiten Gaswaschflasche (s. Abb. 5.1, N2) befand sich eine 0,5 molare Salzsäure-Lösung, die Trimethylamin als Hydrochlorid abfing, in der vierten Gaswaschflasche (s. Abb. 5.1, N4) eine gesättigte Kalziumchlorid-Lösung, mit der Fluorwasserstoff als Flußspat gefällt wurde. Diese Reihenfolge wurde gewählt, da sich Trimethylamin gut in Wasser löst, nach einer Weile aber aus der Lösung austritt und im Dampfraum ein explosives Gasgemisch bildet.

5.6. Bild

Die chemische Versuchsanlage mit Gasreaktor als Kernstück ist in Abbildung 5.3 zu sehen.



Abb. 5.3: Aufbau der chemischen Versuchsanlage mit Gasreaktor als Kernstück

6. Durchführung der Synthesen

6.1. Synthesen in Druckaufschlußbehältern

6.1.1. Vorbehandlung der Silizium- und T-Atomquellen

Mineralisator und Templat wurden eingesetzt wie von Aldrich geliefert. Für die Materialien, die als Silizium- und T-Atomquellen dienten, gab es unterschiedliche Aktivierungsstufen.

A) Einsatz ohne Aktivierung

Als Siliziumquellen standen Aerosil 130, 200 und 380 von Degussa zur Verfügung. Die Aluminiumquellen waren Pural[®] SB 1 von Condea, Aluminiumoxid (99,8%) von Aldrich und Apyral 4, Bayerit, NG 100 und Poralox S von VAW. Für den Einbau von Titan wurde Titandioxid P 25 von Degussa eingesetzt.

B) Aktivierung der Siliziumquelle

Aerosil 130, 200 bzw. 380 wurden mit entionisiertem Wasser gemischt und für 2 Stunden gerührt. Darauf wurde das erhaltene Gel in eine Porzellanschale gegossen und diese in einen Kalzinierungsöfen gestellt. Der Ofen wurde zunächst mit 5 K/Minute für 3 Stunden auf 200 °C und darauf mit 10 K/Minute für 10 Stunden auf 700 °C geheizt. Der erhaltene Precursor konnte dann mit Aluminiumoxid bzw. Titandioxid gemischt und weiterverarbeitet werden.

C) Aktivierung von Siliziumquelle und Materialien mit nicht stabilisierten T-Atomquellen

Aerosil 130, 200 bzw. 380 wurden mit entionisiertem Wasser gemischt und für 2 Stunden gerührt. Danach wurden Aluminiumchlorid-Hexahydrat von Merck bzw. Titan(IV)-isopropylat von Aldrich oder Butyltitanat von Hüls dem Gel unter Rühren zugegeben. Das Gel wurde dann für 2 weitere Stunden gerührt, anschließend in eine Porzellanschale gegossen und diese in den Kalzinierungsöfen gestellt. Der Ofen wurde zunächst mit 5 K/Minute für 3 Stunden auf 200 °C und darauf mit 10 K/Minute für 10 Stunden auf 350 - 700 °C aufgeheizt. Die Precursor mit den verschiedenen Si/Al bzw. Si/Ti Verhältnissen wurden ohne eine weitere Behandlung in der trockenen Synthese eingesetzt.

D) Aktivierung von Siliziumquelle und Materialien mit stabilisierten T-Atomquellen

Aerosil 130, 200 bzw. 380 wurden mit entionisiertem Wasser gemischt und für 2 Stunden gerührt. Titan(IV)-isopropylat bzw. Butyltitanat wurden mit Eisessig oder Acetylaceton komplexiert. Die Titanylkomplexe wurden dem Gel unter Rühren zugetropft. Das Gel wurde dann für 2 weitere Stunden gerührt, anschließend in eine Porzellanschale gegossen und diese in den Kalzinierungsöfen gestellt. Der Ofen wurde zunächst mit 5 K/Minute für 3 Stunden auf

200 °C und darauf mit 10 K/Minute für 10 Stunden auf 350 - 700 °C aufgeheizt. Die Precursor mit den verschiedenen Si/Ti Verhältnissen wurden ohne eine weitere Behandlung in der trockenen Synthese eingesetzt.

6.1.2. Synthesen

Mineralisator (Ammoniumfluorid von Aldrich, Ammoniumhydrogendifluorid von Aldrich), Templat (TPABr von Aldrich), Siliziumquelle (s. 6.1.1.) und T-Atomquelle (s. 6.1.1.) wurden eingewogen und mit einem Spatel vermischt. Danach wurde der Ansatz in einem Porzellanmörser gemörsert bzw. einer Kugelmühle gemahlen. Die zerkleinerten und durchmischten Pulver wurden in einen 50 ml Teflonbecher gegeben und dieser in dem Druckaufschlußbehälter DAB-II von Berghof verschlossen. Dieser wurde dann in einen auf 200 °C vorgeheizten Ofen bzw. Heizblock gestellt. Nach der Reaktionszeit wurden die heißen Autoklaven in kaltem Leitungswasser abgekühlt (Quench-Cooling). Danach wurde der Inhalt der Teflonbecher in entionisiertem Wasser aufgenommen. Dann wurde gewartet, bis sich die Feststoffe abgesetzt hatten und darauf die überstehende Lösung abdekantiert. Der Rest wurde in einer Glasfritte abgesaugt, mehrmals mit entionisiertem Wasser gewaschen und 24 Stunden bei 110 °C im Ofen getrocknet. Schließlich wurden die Produkte abgewogen und charakterisiert.

6.1.3. Berechnung des Wasserdampfpartialdruckes

Bei der trockenen Synthese tritt Wasser als Zwischenprodukt auf:



Anhand der eingesetzten Menge Ammoniumfluorid berechnet man die Wassermenge, die maximal entstehen kann. Mit den bekannten Größen Reaktionsvolumen V und Temperatur T wird über das ideale Gasgesetz

$$p = n \cdot R \cdot T \cdot V^{-1}$$

der maximal mögliche Wasserdampfpartialdruck in den Synthesen errechnet. Dieser berechnete ideale Wasserdampfpartialdruck ist der maximal mögliche Partialdruck, da im Falle realer Gase

durch Wechselwirkungen der Teilchen miteinander der Dampfdruck geringer ist. Für eine Reaktion mit 1,27 g Ammoniumfluorid in einem 50 ml Teflonbecher bei $T = 200\text{ °C}$ erhält man über $n_{\max}(\text{H}_2\text{O}) = 17,2\text{ mMol}$ $p_{\max} = 13,50\text{ bar}$, während der Sättigungsdampfdruck von Wasser (p_s) bei dieser Temperatur 15,54 bar beträgt. Die Reaktion findet mindestens 2,04 bar unter dem Sättigungsdampfdruck ($\Delta p = p_{\max} - p_s = -2,04\text{ bar}$) statt, da im Falle realer Gase der Dampfdruck geringer ist (s. o.).

Für die Synthesen in Druckaufschlußbehältern (Kap. 7.2.) und im Autoklaven (Kap. 7.3.) bedeutete dieses, daß sie unterhalb des Sättigungsdampfdrucks ($p < p_s$) bzw. am Sättigungsdampfdruck ($p = p_s$) von Wasser durchgeführt werden konnten. Bei Synthesen unterhalb des Sättigungsdampfdrucks war die Ausbildung einer flüssigen wäßrigen Phase ausgeschlossen¹, während die Ausbildung einer flüssigen wäßrigen Phase am Sättigungsdampfdruck möglich war. Die in nachfolgenden Kapiteln auftauchenden Versuchsreihen bestanden, wenn nicht besonders vermerkt, aus Versuchen unterhalb und am Sättigungsdampfdruck von Wasser.

6.2. Synthesen im Autoklaven

6.2.1. Vorbehandlung der Silizium- und T-Atomquellen

Eine Vorbehandlung der Silizium- und T-Atomquellen fand analog 6.1.1. statt.

6.2.2. Synthesen

Die Synthesen wurden analog 6.1.2. durchgeführt, das Innenvolumen des Teflonbechers betrug 610 ml. Desweiteren wurde der in Kapitel 4. beschriebene spezielle Autoklav mit zwei Heizmänteln auf 200 °C geheizt und Druck- und Temperaturverlauf während der Reaktion aufgenommen.

6.2.3 Berechnung des Wasserdampfpartialdruckes

Der Wasserdampfpartialdruck errechnete sich analog 6.1.3. Zusätzlich wurde der Gesamtdruck während der Reaktion über einen Druckaufnehmer verfolgt.

6.2.4. Aufarbeitung der Produkte

Die Produkte aus den Synthesen, in denen Silizium- und Aluminiumquellen, Ammoniumfluorid und TPABr verwendet wurden, wurden auf vier unterschiedliche Weisen aufgearbeitet. Diese Versuche konnten nur im Autoklaven komplett durchgeführt werden, da dort ausreichend

Rohprodukt für die verschiedenen Aufarbeitungen zur Verfügung stand. Ein Teil der Produkte wurde analog 6.1.3. aufgearbeitet und die daraus resultierenden Proben mit wäßrig aufgearbeitet (wa) bezeichnet. Die Hälfte davon wurde für 10 Stunden bei $T = 550\text{ °C}$ mit einer Aufheizrate von 1 K/Min kalziniert und mit wäßrig aufgearbeitet und kalziniert (wc) betitulierte. Ein zweiter Teil des Produkts wurde direkt kalziniert (ca). Die Hälfte der direkt kalzinierten Proben wurden analog 6.1.3. zusätzlich wäßrig aufgearbeitet und mit dem Kürzel cw bedacht.

6.3. Synthesen im Gasreaktor

6.3.1. Beschreibung der Reaktion

Im Reaktor wurde eine gasförmige Siliziumquelle (Siliziumtetrafluorid von Messer Griesheim) mit einem gasförmigen Templat (Trimethylamin von Merck) und einem mit Wasser gesättigten Stickstoffstrom verwirbelt. Die Siliziummenge wurde über das Totvolumen des Spülblocks SBE/3 + E-61 von Messer Griesheim dosiert, die benötigte Templatmenge wurde in einer skalierten Spezialwaschflasche mit einem Aceton/Trockeneis-Kältebad ausgefroren und durch kontrolliertes Verdampfen zugegeben. Die feuchte Atmosphäre wurde mittels eines Stickstoffstromes, der durch eine halb mit Wasser gefüllte Waschflasche geleitet wurde, erzeugt. Die Reaktion war nach zwei Stunden beendet.

6.3.2. Durchführung der Reaktion

Hierfür wurde die in Kapitel 5. beschriebene chemische Versuchsanlage mit Gasreaktor als Kernstück eingesetzt.

Siliziumtetrafluorid hat eine Gasdichte² von $4,69\text{ kg/m}^3$. Das Molekulargewicht beträgt $104,08\text{ g/mol}$. Die Siliziumtetrafluoridflasche stand unter einem Anfangsdruck von 20 bar und das Totvolumen des Flaschendruckminderers betrug $1,8\text{ cm}^3$. Dieses Totvolumen benutzten wir zur Siliziumtetrafluoriddosage, da ein Durchflußmesser eine weitere Schwachstelle in der Siliziumtetrafluoridzuleitung zum Gasreaktor bedeutet hätte. Hierfür wurde der Hahn zur Siliziumtetrafluoridflasche geöffnet, der Vordruck abgelesen und dann der Hahn wieder verschlossen. Mit obigen Angaben wurden die Masse bzw. die Mole Siliziumtetrafluorid im Totvolumen mit 169 mg bzw. 1,62 mMol berechnet (s. Anhang A.2.1.).

Aus dem Totvolumen wurden die 1,62 mMol Siliziumtetrafluorid mit möglichst geringem Druck (0,1 bar bei geringem Gegendruck bis 0,5 bar bei hohem Gegendruck) dem Reaktor zugeführt. Der Gegendruck wurde durch den Betriebsbereich des Manometers, den nominalen

Öffnungsdruck des Rückschlagventils, den von der TMA/H₂O-Seite herrührenden Gegendruck sowie den Verstopfungsgrad der Löcher am in den Reaktor hineinragenden Ende der Siliziumtetrafluoridzuleitung bestimmt. Die Berechnung der zudosierten Siliziumtetrafluoridmenge wurde unter der Vereinfachung durchgeführt, daß das Totvolumen des Spülblocks leer ist. In der Realität befand sich jedoch vor jedem Versuch noch die Restmenge Spülgas, die bei einem minimalen Ausgangsdruck von 0,1 bar nicht mehr entweichen konnte. Stickstoff hat eine Gasdichte² von 4,614 kg/m³. Mit einem Molekulargewicht von 28 g/mol ergibt sich somit ein Restgasgehalt von 30 µMol Stickstoff im Totvolumen des Spülblocks (s. Anhang A.2.2.). Das bedeutete, daß sich ungefähr 100 Mal mehr Mole Siliziumtetrafluorid als Stickstoff im Totvolumen des Spülblocks befanden und das vom Spülgas eingenommene Volumen vernachlässigt werden konnte. Außerdem mußte für jeden Versuch mehrere Male nachdosiert werden (s. u.), was den Fehler weiter minimierte.

Trimethylamin wurde einer Gasflasche entnommen und die benötigte Menge an Trimethylamin in einer 10 ml Gaswaschflasche mit 0,1 ml Skalierung (s. Kap. 5.) mittels einer Aceton/Trockeneis-Kältebades eingefroren. Mit einer Dichte² von 0,6709 g/cm³ bei 0 °C und einem Molekulargewicht von 59,11 g/mol berechneten sich die Masse bzw. die Mole Trimethylamin mit 67 mg bzw. 1,135 mMol pro 0,1 cm³ (s. Anhang A.2.3.).

Zur Orientierung für das SiF₄/TMA-Verhältnis in der Reaktion wurden die Verhältnisse in einer erfolgreichen Dodecasil 3C-Synthese herangezogen, da dort mit Tetramethylammoniumchlorid (TMACl) ein ähnliches Templat eingesetzt worden war³. Aus der Eduktzusammensetzung von 1 SiO₂ : 0,04 Al₂O₃ : 1 NH₄F : 0,5 TMACl ergab sich für den Gasreaktor ein SiF₄/TMA-Verhältnis von 2/1. Das bedeutete für eine Dosage Siliziumtetrafluorid, die bei 20 bar Vordruck 169 mg bzw. 1,6 mMol Siliziumtetrafluorid entsprach, wurden 0,8 mMol bzw. 0,071 cm³ Trimethylamin benötigt (s. Anhang A.2.4.).

Bei 200 g Siliziumtetrafluorid in einer Flasche und der Möglichkeit, diese bis auf 0 bar zu entleeren, kalkulierten wir mit 8 g Siliziumtetrafluorid pro Versuch, planten also 25 Reaktorversuche. Bei einem Vordruck von 20 bar müßte demnach $8\text{g}/0,169\text{g} = 47$ mal zudosiert werden und gleichzeitig $47 \cdot 0,071\text{ cm}^3 = 3,3\text{ cm}^3$ Trimethylamin verdampft werden. Die mehr periodische als kontinuierliche Verdampfung des Trimethylamin konnte auf zwei Stunden ausgedehnt werden, indem die Trimethylamin enthaltende Gaswaschflasche alle drei Minuten für 20 Sekunden in ein Wasser-Eis-Kältebad getaucht wurde. Dadurch wurde das Trimethylamin immer wieder bis knapp unterhalb des Siedpunktes von $T = 2\text{ °C}$ abgekühlt und die

Verdampfungszeit konnte von acht Minuten auf zwei Stunden ausgedehnt werden. Das erlaubte eine harmonischere Reaktionsführung.

Das für die Umsetzung von Siliziumtetrafluorid zu Siliziumdioxid benötigte Wasser wurde über eine durch eine Waschflasche geleiteten Stickstoffstrom in den Reaktor transportiert. Die zugeführte Menge an Wasser konnte nicht vorausberechnet werden, da der Ausgangsdruck je nach Gegendruck im Reaktor zwischen 0,1 und 0,5 bar variierte und im Verlaufe der Reaktion korrigiert werden mußte. Gegendruck baute sich aufgrund des zugeleiteten Siliziumtetrafluorid und teilweise verstopfter Löcher des Teflonschlauchs im Reaktor auf. Als Kriterium für eine ausreichende Wasserversorgung wurde eine durch Sichtkontakt festgestellte gemäßigte Bläschenbildung in der Gaswaschflasche gesehen. Das hörte sich vage an, war aber im Experiment nur in einem engen Rahmen einstellbar. Sah die Bläschenbildung optimal aus und man drehte 1/8 Umdrehung zu, versiegte der Bläschenstrom. Drehte man 1/8 Umdrehung auf, war der Gegendruck für das Siliziumtetrafluorid zu groß und das Siliziumtetrafluorid wurde in der Siliziumtetrafluoridzuleitung zurückgehalten. Das war gut am Vordruckmanometerzeiger zu sehen, der dann stillstand und sich nicht mehr kontinuierlich nach unten bewegte. Der Ausgangsdruck konnte bei dem Manometer an der Stickstoffflasche über vier ganze Umdrehungen von 0,1 auf 2,5 bar hochreguliert werden. Demnach bedeutete die oben beschriebene 1/8-Umdrehung eine Feinregulierung.

Das ganze System reagierte sehr sensibel auf Druckschwankungen. Deshalb war die Apparatur auch mit den einfachen zur Verfügung stehenden Mitteln gut zu kontrollieren. Der Schritt von der Reaktionsführung zur Reaktionssteuerung hätte den finanziellen und zeitlichen Rahmen des Projekts gesprengt. Um nur ein Problem aufzuzeigen, sei auf die zur kontrollierten, kontinuierlich gleichmäßigen Zufuhr von Siliziumtetrafluorid notwendigen apparativen Verbesserungen und damit auftretenden technischen und sicherheitstechnischen Komplikationen hingewiesen. Man hätte eine Pumpe für sehr geringe Gasströme kaufen müssen, die Siliziumtetrafluorid-resistent hätte sein müssen, und zur Kontrolle noch einen Gasdurchflußzähler dahinterschalten. Außer den möglichen Materialproblemen wären zwei weitere Schwachpunkte in Bezug auf Leckagen eingebaut worden. Zudem hätten taugliche automatisierte Druck- und Flußkontrollsysteme mindestens 5.000 DM gekostet (Tescom Corporation, Minnesota, USA).

Um Nukleationspunkte zu schaffen, wurden unterschiedlich präparierte Keramik-Plättchen (Monolith 40*10 mm, Typ AlSiMag, 795 SK-287790, 3M Lava Corporation, USA) mit der Zusammensetzung $2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$ vor Reaktionsbeginn im Reaktor plziert. Ein Teil der

Plättchen wurde für fünf Minuten in Wasser bzw. Tetramethylammoniumhydroxid-Lösung getränkt, dann abgetrocknet und feucht im Reaktionsraum positioniert. Teilweise wurden auf den Keramik-Plättchen Dodecasil 3C-Impfkristalle gemörsert bzw. ungemörsert mit Pritt Alleskleber von Henkel fixiert.

6.3.3. Gewährleistung von Sicherheit und Umweltschutz

Um den Aspekten Sicherheit und Umweltschutz genüge zu leisten, wurde Dr. Schieferstein von Messer Griesheim, Herr Wagner von der Dienststelle Umwelt- und Arbeitsschutz (DUA) und die Betriebsärztin Frau Hofer konsultiert. Daraus ergab sich, daß die Abgase durch eine Salzsäure-Lösung zur Entfernung von Trimethylamin und danach durch eine Kalziumchlorid-Lösung zur Vernichtung von Fluorwasserstoff geleitet werden mußten. Diese ungefährlichen Lösungen wurden dann fachgerecht entsorgt. Wesentlich mehr Vorkehrungen mußten für die sicherheitstechnische Seite getroffen werden. Das Sicherheitsdatenblatt für Siliziumtetrafluorid nach TRGS 220 zeigte folgende mögliche Gefahren auf: verflüssigtes Gas, wirkt ätzend auf Augen, Atmungssystem und Haut, giftig beim Einatmen. In Gegenwart von Spuren Wasser kann auf Metalloberflächen naszierender Wasserstoff entstehen. Um eine angemessene Lüftung sicherzustellen, wurde die Siliziumtetrafluoridflasche in einen Abzug an einem Metallgestell fixiert und der Abzug vermessen. Mit einem Durchsatz von 467 m³ Luft pro Stunde lag die Leistung des Abzugs um 67 m³ über dem geforderten Limit. Vom umluftunabhängigen Atemschutzgerät und dem geeigneten Chemieschutzanzug wurde wegen der geringen Menge an Siliziumtetrafluorid, 1 Liter, nach Absprache mit Herrn Wagner abgesehen. Als Ersatz für das Atemschutzgerät wurden von der DUA zwei Bilson[®] Vollmasken vom Typ MX/GR F 759-T für die Dauer der Versuche ausgeliehen und dazu passend zwei Filter, Filtertyp B, Kennfarbe grau, Filterklasse 2 (B: 456-04-02) der Firma Racal Health & Safety Group gekauft. Die doppelte Ausführung war notwendig, da aufgrund der Gefährlichkeit von Siliziumtetrafluorid alle Versuche zu zweit durchgeführt wurden. Zur Standardschutzausrüstung Baumwollkittel und Kunststoffschutzbrille kamen als weitere besondere Schutzmaßnahme Neopren-Handschuhe von KCL (Camapren[®] Art. 720). Neben Erste Hilfe Kasten und den üblichen in unmittelbarer Nähe befindlichen Schutzmaßnahmen wie Feuerlöscher, Ganzkörperdusche und Augendusche mußte als Gegenmittel bei Hautkontakt 2,5 %iges Calciumglukonat-Gel zur Verfügung stehen. Auf der Achema 97 wurde eine wesentlich wirksamere Stoff gegen Flußsäure ($\text{SiF}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 4 \text{HF} + \text{SiO}_2$) aufgespürt, die Anti-Flußsäure-Lösung der Firma Prevor GmbH. Die

chelatkomplexbildende Eigenschaft des aktiven Moleküls dieser Lösung ist gegenüber H^{\oplus} 100 Mal größer als die von Calciumglukonat. Zudem ist der Chelatkomplex 100 Mal stärker als der mit Kalzium. Dadurch konnte die Fluoridionenkonzentration so erniedrigt werden, daß in vitro im Gegensatz zum Calciumglukonat keine Langzeitschäden auftraten. Zusätzlich zu diesen Maßnahmen wurde Frau Hofer, die Betriebsärztin, von jedem Versuch unterrichtet und hielt sich am Versuchstag in Bereitschaft. Für Trimethylamin bestand als zusätzliche Gefahr die Hochentzündlichkeit. Deswegen sollten geeignete Löschmittel wie Pulver, Schaum oder Kohlendioxid vorhanden sein, was gegeben war.

-
1. R. Althoff, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz (1995)
 2. Handbook of Chemistry and Physics, Ed. R.C. Weast, The Chemical Rubber Co., Cleveland, (1969)
 3. U. Deforth, Diplomarbeit, Johannes Gutenberg-Universität Mainz (1995)

7. Ergebnisse und Diskussion der Synthesen

7.1. Zielsetzung und gewählte Systeme

In Kapitel 7. wird die Charakterisierung der Produkte der ausgewählten unterschiedlichen trockenen Synthesen beschrieben und die Ergebnisse diskutiert. Die Synthesen unterschieden sich hinsichtlich der gewünschten *Zielstruktur* und der benutzten *Syntheseapparatur*.

Als *Zielstrukturen* wurden MFI-Zeolithe und zeolithanaloge Materialien mit MFI-Struktur ausgewählt, da schon zu Beginn meiner Arbeiten Synthesen für die rein silikatische MFI-Struktur Silikalit 1 und B-MFI entwickelt waren (s. Kap. 1.2.). Das zeigte die Eignung der MFI-Struktur für die Darstellung mittels der trockenen Synthese. Außerdem ließen die bis dahin durchgeführten Untersuchungen Fragen offen und warfen neue auf. So waren z. B. die B-MFI Kristalle noch nicht vollständig charakterisiert, die Steuerungsparameter der trockenen Synthese im Hinblick auf die Kristallinität der Produkte nicht bekannt und es bestand weiterer Aufklärungsbedarf bezüglich des Mechanismus der trockenen Synthese. Außerdem sprach die in Hydrothermalsynthesen gezeigte Bereitwilligkeit der MFI-Struktur zur isomorphen Substitution von Silizium durch andere T-Atome dafür, das MFI System für ein umfassendes Studium der Möglichkeiten der trockenen Synthese auszuwählen. Aufgrund der leichten isomorphen Substitution von Silizium in der MFI-Struktur durch andere T-Atome in hydrothermalen Synthesen wurden zusätzlich zu den ergänzenden Charakterisierungen der trocken synthetisierten B-MFI Kristalle (s. Kap. 7.2.2.) das Al-MFI (s. Kap. 7.2.1.) und das Ti-MFI System (s. Kap. 7.2.3.) untersucht, da beide Systeme für die Katalyse interessant sind.

Die benutzten Syntheseapparaturen waren Druckaufschlußbehälter (s. Kap. 7.2.), Autoklav (s. Kap. 7.3.) und eine chemische Versuchsanlage mit Gasreaktor als Kernstück (s. Kap. 7.4.). Druckaufschlußbehälter wurden für die Synthesen von Al-MFI (s. Kap. 7.2.1.), B-MFI (s. Kap. 7.2.2.) und Ti-MFI (s. Kap. 7.2.3.) eingesetzt. Im Autoklaven wurde ein Up-Scaling der trockenen Synthese von Al-MFI durchgeführt und die Einflüsse verschiedener Syntheseparameter auf die Kristallinität (s. Kap. 7.3.1.), das Si/Al Verhältnis (s. Kap. 7.3.2.) und das spezifische Mikroporenvolumen (s. Kap. 7.3.3.) der Al-MFI Kristalle untersucht. Die Synthesen im Gasreaktor (s. Kap. 7.4.) sollten eine kürzere Synthesezeit aufweisen als die Synthesen in den Druckaufschlußbehältern bzw. den Autoklaven und den direkten Beweis für einen Gasphasentransportmechanismus in der trockenen Synthese erbringen.

In den Kapiteln 8. und 9. wurden die Ergebnisse dieser Synthesen noch einmal unter speziellen Gesichtspunkten und unter Berücksichtigung weiterer Synthesergebnisse betrachtet. Das wurde getan, um Themen wie "Einbau von Aluminium, Bor und Titan in die MFI-Struktur bei der trockenen Synthese" (Kap. 8.) oder "Steuerung der trockenen Synthese im Hinblick auf die Kristallinität der Produkte" (Kap. 9.) eine ihrer Bedeutung entsprechende Gewichtung zu verleihen.

7.2. Trockene Synthesen in Druckaufschlußbehältern

7.2.1. Al-MFI Synthesen

7.2.1.1. Einleitung und Zielsetzung

Alle Synthesen wurden gemäß der Vorschrift in Kapitel 6.1.2. durchgeführt. Al-MFI wurde als Zielprodukt ausgesucht, da dieser Zeolith für katalytische Anwendungen am interessantesten ist. Deswegen sollte hier die Synthese entwickelt werden, die für das Up-Scaling im Autoklaven (s. Kap. 7.3.) benutzt werden würde. Desweiteren wurden die in Kapitel 6.2.4. beschriebenen neuen Aufarbeitungsmethoden an ausgewählten Proben getestet und die Folgeprodukte mit XRD, RFA und Stickstoffsorption untersucht (s. Kap. 7.2.1.4.).

7.2.1.2. Abhängigkeit der Kristallinität von verschiedenen Syntheseparametern

Zunächst wurde die Abhängigkeit der Kristallinitäten bei verschiedenen Si/Al Verhältnissen, unterschiedlichen Eduktzusammensetzungen und der Einfluß von Impfkristallen auf die Kristallinität untersucht. Hierfür wurden sechs verschiedene Versuchsreihen durchgeführt (s. Tabelle 1, A.3.1.). Die erste Versuchsreihe mit einem Si/Al Verhältnis von 12,5/1 wies eine durchschnittliche Kristallinität von 64,5 % auf, bei einem Verhältnis von 6,25/1 erhielten wir eine durchschnittliche Kristallinität von 69,8 %. In der dritten Versuchsreihe, wiederum bei einem Si/Al Verhältnis von 6,25/1, wurde der molare Anteil an Ammoniumfluorid vermindert und der Anteil an TPABr erhöht, um zu mehr Produkt bei gleicher Kristallinität zu gelangen. Eine auf 52,1 % abgefallene durchschnittliche Kristallinität belehrte uns eines Besseren und wir verwendeten für die vierte Versuchsreihe mit einem Si/Al Verhältnis von 3,125/1 im Ansatz wieder die alte Rezeptur. Daraufhin wurde eine durchschnittliche Kristallinität von 72,4 % erzielt. Der Anstieg der durchschnittlichen Kristallinität von 64,5 auf 72,4 % bei einer Erhöhung des Aluminiumanteils wurde dem durch die gleichbleibende Gesamteinwaage gegenüber dem molaren T-Atomanteil erhöhten molaren Ammoniumfluoridanteil (s. Tabelle 1, A.3.1.)

zugeschrieben. Über den Einsatz von Impfkristallen ließ sich die durchschnittliche Kristallinität wie erwartet¹ auf 78,3 % bei einem Si/Al Verhältnis von 12,5/1 im Ansatz bzw. 89,2 % bei einem Verhältnis von 3,125/1 erhöhen. Der Sprung von über 10 % in der durchschnittlichen Kristallinität kam wiederum durch die gleichbleibende Eduktmenge zustande, wodurch in den Impfkristallsynthesen einerseits der molare Anteil an Ammoniumfluorid und andererseits der prozentuale Gewichtsanteil an Impfkristallen stieg (s. Tabelle 1, A.3.1.). Beides wirkte sich positiv auf die Kristallinität der Produkte aus.

7.2.1.3. Zusammenhang zwischen Reaktionswassermenge und Kristallinität

Nach Ausmusterung der dritten Versuchsreihe aufgrund der schlechten durchschnittlichen Kristallinitäten (s. o.) wurden die Ergebnisse der anderen fünf Versuchsreihen auf den Zusammenhang zwischen Reaktionswassermenge (s. Kap. 6.1.3.) und Kristallinität hin untersucht. Bei allen Versuchen war der Wasserdampfpartialdruck gleich dem Sättigungsdampfdruck von Wasser ($p = p_s$). Die durchschnittlichen Kristallinitäten mit 74,6 % bei einem Si/Al Verhältnis von 12,5/1 und keinem Einsatz von Impfkristallen bis hin zu 93,5 % bei einem Si/Al Verhältnis von 3,125/1 und Einsatz von Impfkristallen waren ausreichend für anschließende Untersuchungen. Wurden die Synthesen unterhalb des Sättigungsdampfdrucks ($p < p_s$) durchgeführt, erzielten ausschließlich mit Impfkristallen durchgeführte Synthesen bei einem Si/Al Verhältnis von 3,125/1 im Ansatz mit 80,5 % im Durchschnitt eine zufriedenstellende Kristallinität. Bei den anderen Versuchsreihen lag die durchschnittliche Kristallinität zwischen 42,2 % (Si/Al Verhältnis von 12,5/1 und keine Impfkristalle) und 56,5 % (Si/Al Verhältnis von 12,5/1 und Impfkristalle) und wäre damit zu niedrig für die Untersuchungen der Produkte aus den geplanten Autoklavenversuchen gewesen.

7.2.1.4. Test der in Kapitel 6.2.4. beschriebenen Aufarbeitungsmethoden

Desweiteren wurden die in Kapitel 6.2.4. dargestellten Aufarbeitungsmethoden an ausgewählten Proben getestet und die Folgeprodukte mit XRD, RFA und Stickstoffsorption untersucht (Tabelle 2, A.3.1.). Die Untersuchungen waren nicht vollständig, da teilweise zu wenig Probenmaterial zur Verfügung stand. Die Bestimmung der Kristallinitäten zeigte, daß die Kristallinität einer Probe unabhängig von der Aufarbeitung war. Betrug die Kristallinität einer wäßrig aufgearbeiteten Probe über 90 %, so lagen die Kristallinitäten direkt kalzinierter und nach der wäßrigen Aufarbeitung kalzinierter Proben des gleichen Versuchs mindestens genauso hoch

(s. Tabelle 2, A.3.1.). Das $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ Verhältnis wurde bei einigen ausgewählten direkt kalzinierten (ca) und wässrig aufgearbeiteten und dann kalzinierten (wc) Proben bestimmt. Die ca Proben wiesen durchweg $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ Verhältnisse kleiner 10 auf, während dieses bei den wc Proben, außer bei den Synthesen mit einem Si/Al Verhältnis von 3,125/1 im Ansatz, größer 100 war. Ein weiterer Punkt dafür, die Synthesen im Autoklaven mit einem Si/Al Verhältnis von 3,125/1 in der Eduktzusammensetzung durchzuführen. Einige Stickstoffsorptionsuntersuchungen komplettierten die Voruntersuchungen. Sie ergaben, daß das Hohlräumssystem durch den Aluminiumeinbau bzw. die -einlagerung nicht blockiert worden war. Das Mikroporenvolumen sank jedoch mit steigendem Aluminiumgehalt der Produkte, was darauf hinwies, daß nicht alles Aluminium tetraedrisch ins MFI-Gerüst eingebaut worden war. Zudem sollte die MFI-Struktur bei einem Si/Al Verhältnis im Kristallgitter kleiner 10 zumindest teilweise kollabieren², was die XRD-Messungen widerlegten. Ausführliche Untersuchungen zum Aluminiumeinbau in die MFI-Struktur sind in den Kapiteln 7.3. und 8. zu finden.

7.2.1.5. Zusammenfassung und Ausblick

Die Ergebnisse in den Kapiteln 7.2.1.2. bis 7.2.1.4. zeigten, daß die höchsten durchschnittlichen Kristallinitäten und das höchste Si/Al Verhältnis in den Produkten bei einem Si/Al Verhältnis von 3,125/1 im Ansatz erreicht wurde. Deshalb wurden die Versuche im Autoklaven (s. Kap. 7.3.) grundsätzlich mit einem Si/Al Verhältnis von 3,125/1 im Ansatz durchgeführt und durch zwei Versuche bei einem Si/Al Verhältnis von 12,5/1 ergänzt.

Außerdem konnten die in Kapitel 6.2.4. beschriebenen teilweise neuen Aufarbeitungsmethoden erfolgreich angewendet werden. Die MFI-Struktur blieb dabei erhalten (XRD) und das Mikroporenvolumen sank mit steigendem Aluminiumgehalt der Proben (Stickstoffsorption). Da hier zu wenig Probenmaterial zur Verfügung stand, wurden die vier unterschiedlichen Aufarbeitungsmethoden und ihre Auswirkungen auf die Eigenschaften der Produkte in Kapitel 7.3. ausführlich untersucht, da im Autoklav die zehnfache Menge an Rohprodukt entstand.

7.2.2. B-MFI Synthesen

7.2.2.1. Einleitung und Zielsetzung

In meiner Diplomarbeit zeigte ich, daß Bor mittels der trockenen Synthese tetraedrisch in die MFI-Struktur eingebaut werden konnte. In dieser Arbeit wurde das Verteilungsprofil von Bor in trocken synthetisierten B-MFI Kristallen mittels ESMA (s. Kap. 3.8.) untersucht. Die trocken

synthetisierten B-MFI Kristalle eigneten sich für Mikrosondenuntersuchungen, da die Größenverteilung der B-MFI Kristalle gering war. Von den Bor- und Siliziumverteilungsprofilen erhofften wir uns Rückschlüsse auf den Mechanismus der trockenen Synthese. Vergleichend dazu wurden B-MFI Kristalle aus Hydrothermalsynthesen mittels ESMA untersucht^{3, 4, 5, 6, 7}. Eine quantitative Bestimmung des Borgehalts war aufgrund des zu geringen Borgehalts der Proben nicht möglich. Deswegen wurde die Borverteilung in den Proben qualitativ untersucht, und zwar im Step-Scan-Modus (s. Kap. 3.8.) entlang der Längsachse c der Kristalle.

7.2.2.2. Synthesen der B-MFI Kristalle und Verteilungsprofile von Bor und Silizium

Für die Mikrosondenuntersuchungen wurden B-MFI Kristalle auf drei unterschiedliche Methoden hergestellt. Die Kristallinität der Produkte wurde mittels XRD und REM überprüft und die 100 % kristallinen Proben mit dem besten Kristallerscheinungsbild für die Mikrosondenuntersuchungen ausgewählt. Bei der Überprüfung des Kristallerscheinungsbildes wurde auf einen guten Kristallhabitus und eine geringe Kristallgrößenverteilung geachtet.

1. *Methode*: Die trockene fluoridische Synthese⁷. Die Kristallisation des B-MFI Materials war nach 3 Tagen bei einer Reaktionstemperatur von 200 °C abgeschlossen. Das trockene Ausgangspulver hatte folgende Zusammensetzung: 21 SiO₂ : 4 B₂O₃ : 1 TPABr : 33 NH₄F. Das Bor- und Siliziumverteilungsprofil ist in Abbildung 7.1 zu sehen.
2. *Methode*: Als zweite Synthese wurde die hydrothermale fluoridische ausgewählt¹. B-MFI Kristalle wurden in 3 Tagen bei einer Temperatur von 200 °C synthetisiert. Die Zusammensetzung des Synthesegels lautete: 21 SiO₂ : 4 B₂O₃ : 1 TPABr : 33 NH₄F : 792 H₂O. Das Bor- und Siliziumverteilungsprofil ist in Abbildung 7.2 zu sehen.
3. *Methode*: Zuletzt wurde die hydrothermale ammoniakalische Synthese³ benutzt, die 7 Tage dauerte, bei 185 °C stattfand und deren Eduktzusammensetzung 96 SiO₂ : 3 B₂O₃ : 5 TPABr : 183 NH₃ : 1810 H₂O war. Das Bor- und Siliziumverteilungsprofil ist in Abbildung 7.3 zu sehen.

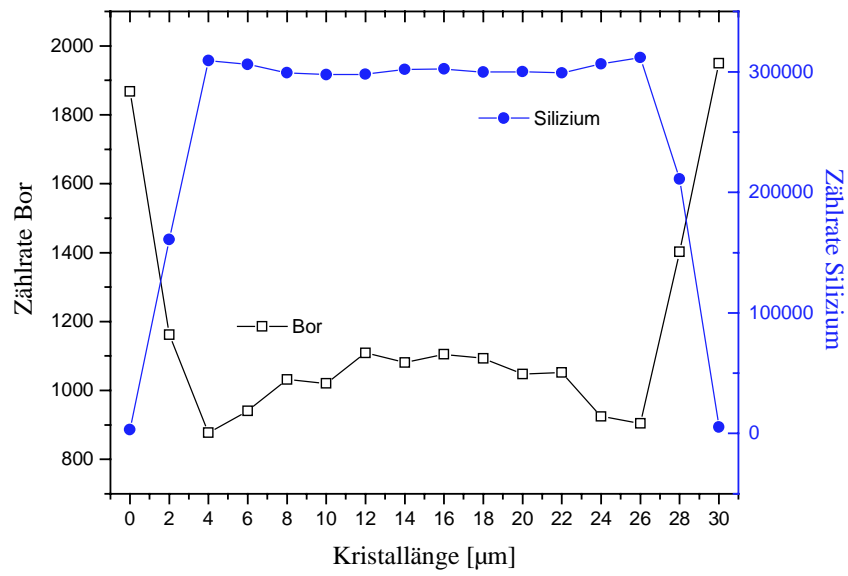


Abb. 7.1: Silizium- und Borverteilung in B-MFI, synthetisiert in trockenem fluoridischem Medium

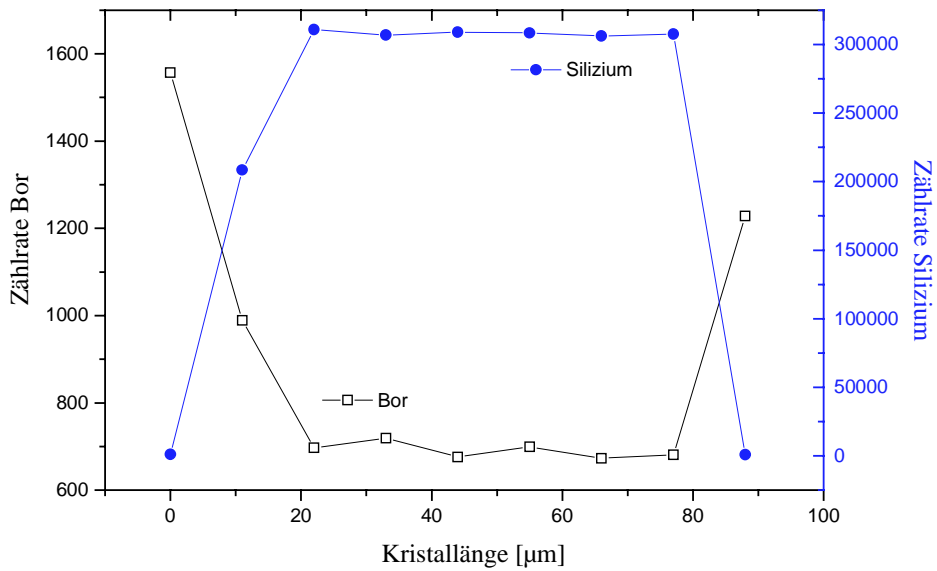


Abb. 7.2: Silizium- und Borverteilung in B-MFI, synthetisiert in hydrothermalem fluoridischem Medium

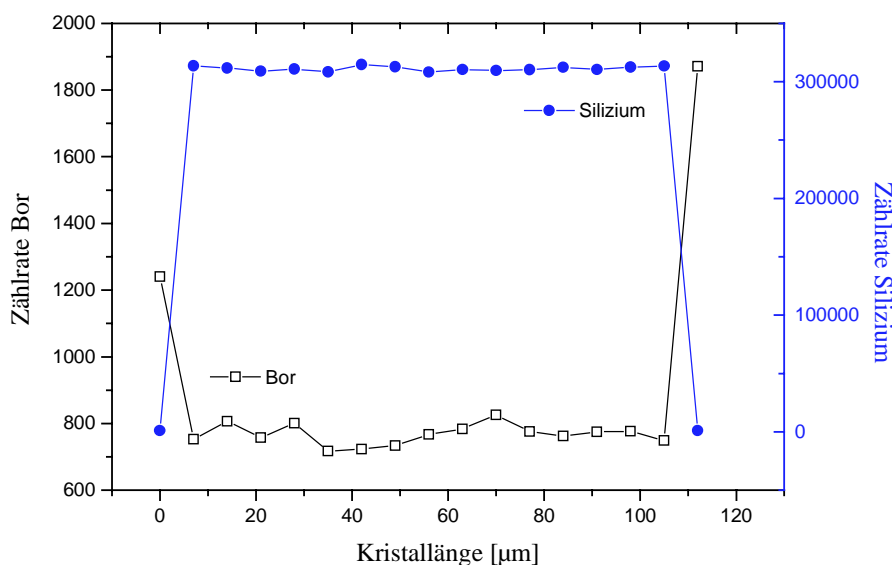
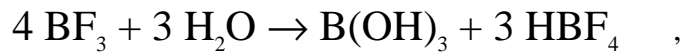


Abb. 7.3: Silizium- und Borverteilung in B-MFI, synthetisiert in hydrothermalem ammoniakalischem Medium

7.2.2.3. Ergebnisse und Diskussion

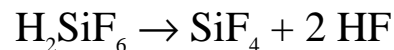
Die hydrothermal synthetisierten Kristalle zeigten eine homogene Borverteilung (Abb. 7.2 und 7.3), während die trocken synthetisierten Kristalle eine Boranreicherung in der Mitte und eine Borverarmung am Rand aufwiesen (Abb. 7.1). Parallel dazu hatte das Siliziumverteilungsprofil in Abbildung 7.1 im mittleren Bereich ein breites Minimum, während in den Kristallen aus hydrothermalen Synthesen Silizium gleichmäßig über den Kristalllängsschnitt verteilt war (s. Abb. 7.2 und 7.3). Im hydrothermalen Medium bewirkte die gleichmäßige Verteilung von Bor- und Siliziumfluoratanionen einen gleichmäßigen Einbau von Bor und Silizium. Im trockenen Medium bildeten sich Bortrifluorid, Siedepunkt $-99,9\text{ °C}^8$ und Siliziumtetrafluorid, Sublimationspunkt $-95,5\text{ °C}^9$, die sich in ihrem Siede- bzw. Sublimationspunkt und damit dem Gasphasen transportpotential kaum unterschieden. Sowohl Siliziumtetrafluorid als auch Bortrifluorid waren starke Lewis-Säuren, die sich leicht mit Elektronendonatoren unter Bildung eines Adduktes vereinigten. Siliziumtetrafluorid war mit einer Standardbildungsenthalpie von -1.616 kJ/mol^9 als stark exotherme Verbindung sehr stabil und bei Ausschluß von Feuchtigkeit recht reaktionsträge, während Bortrifluorid mit einer Standardbildungsenthalpie von 1.138 kJ/mol^8 stark endotherm war und eine reaktive Verbindung darstellte. Unter Einwirkung von Wasser zeigten beide aber eine gleichhohe Reaktivität. Mit Bortrifluorid fand folgende Umsetzung statt



mit Siliziumtetrafluorid



Die vier Komponenten Borsäure, Fluoroborsäure, Kieselsäure und Hexafluorokieselsäure bildeten die monomeren Bausteine für die B-MFI Kristalle. Im weitgehend wasserfreien Medium reagierte Hexafluorokieselsäure gemäß



teilweise wieder zum gasförmigen Siliziumtetrafluorid zurück¹⁰, was den Einbau von Silizium verzögerte. Von Fluoroborsäure war eine ähnliche Rückreaktion nicht bekannt und so standen zu Beginn der Reaktion verhältnismäßig mehr Bor- als Siliziumbausteine als zum Ende der Reaktion hin zur Verfügung, was zu einer Anreicherung von Bor im Kristallinnern führte. Der Einbau von Bor ins MFI-Gerüst in der trockenen Synthese war gegenüber dem Siliziumeinbau bevorzugt.

7.2.3. Ti-MFI Synthesen

7.2.3.1. Einleitung und Zielsetzung

Diese Versuche wurden gemäß der Vorschrift in Kapitel 6.1.2. durchgeführt. Erstens wurden der Titaneinbau in die MFI-Struktur untersucht und zweitens die Steuerungsparameter der trockenen Synthese im Hinblick auf die Kristallinität der Produkte ermittelt. Letzteres wird ausführlich in Kapitel 8. abgehandelt. Als Charakterisierungsmethoden wurden XRD, RFA, UV/VIS, REM und Stickstoffsorption eingesetzt. In diesem Kapitel wurde der Einbau von Titan mittels der trockenen Synthese in die MFI-Struktur untersucht. Dafür wurden 60 Versuchsreihen mit je 8 bis 24 Einzelversuchen durchgeführt. Die Einzelversuche unterschieden sich in der Gesamteinwaage an Edukten, alle anderen Reaktionsparameter blieben gleich. Über 1.000 Proben wurden zunächst mittels XRD charakterisiert und die 100 % kristallinen Proben mit MFI-Struktur danach unterm

REM betrachtet. Schließlich wurden die 74 besten Proben aus allen Versuchreihen ausgewählt und weiteren Charakterisierungen unterworfen (s. Tabelle 1, A.3.2. und Tabelle 2, A.3.2.).

7.2.3.2. Ergebnisse und Diskussion

1. Größe der Ti-MFI Kristalle in Abhängigkeit vom eingesetzten Titandioxid und vom Einsatz der Kugelmühle

Es wurden die am REM ermittelten mittleren und maximalen Kristallgrößen (s. Tabelle 1, A.3.1.2.) verglichen. Bei den Versuchen mit Rutil im Ansatz erhielten wir Kristalle mit einer durchschnittlichen mittleren Kristallgröße von 24 µm und einer durchschnittlichen maximalen Kristallgröße von 62 µm. Wurde ein selbsthergestellter Silizium-Titan-Precursor (s. Kap. 6.1.1.) eingesetzt, so stieg die durchschnittliche mittlere Kristallgröße auf 38,4 µm und die maximale auf 110,6 µm. Durch den Einsatz der Kugelmühle in der Probenvorbereitung wurde die durchschnittliche mittlere Kristallgröße wiederum auf 17,8 µm und die maximale auf 39,8 µm reduziert. Die Reduktion der durchschnittlichen Kristallgröße durch Kugelmühleneinsatz kam dadurch zustande, daß Mahlen mit der Kugelmühle den Probenansatz stärker zerkleinerte, durchmischte und aktivierte als das Mörsern mit dem Porzellanmörser. Die Anzahl der Kristallkeimzentren wurde durch das Mahlen erhöht und damit entstanden mehr und kleinere Kristallite. Daß der Einsatz von Rutil eine Kristallgrößenverkleinerung bewirkte, lag an der Größe der Titandioxideinheiten. Die Rutilteilchen maßen 500 nm im Durchschnitt, während das Titandioxid in den Precursoren Einheiten kleiner 10 nm bildete. Letzteres sah man an den Diffraktogrammen von Silizium-Titan-Precursoren, die lediglich einen amorphen Halo, aber keine distinkten Reflexe aufwiesen. Dadurch wurde das Titandioxid der Precursor leichter in die MFI-Struktur integriert, das Kristallwachstum weniger gestört und damit gingen aus Synthesen mit Silizium-Titan-Precursor im Ansatz größere Kristalle hervor.

2. Zusammenhang zwischen dem Verhältnis bestimmter Intensitäten in den Pulverdiffraktogrammen und der Größe der Ti-MFI Kristalle

Die Kristallgrößen spiegeln sich auch in den XRD-Daten wieder. Betrachtete man das Verhältnis der Intensitäten der als Singulett auftretenden 200/020-Reflexe zu den Intensitäten der ebenfalls als Singulett auftretenden 101/011-Reflexe (s. Tabelle 2, A.3.2.), so ergab sich bei den Versuchen mit Rutil im Ansatz ein durchschnittliches Verhältnis von 2,05/1. Der Einsatz von selbsthergestelltem Silizium-Titan-Precursor bewirkte einen Anstieg des Verhältnisses auf 6,42/1. Wurde der Porzellanmörser in der Vorbereitung durch die Kugelmühle ersetzt, sank das

durchschnittliche Verhältnis der Intensitäten auf 2,13/1. Die Verhältnisse der Intensitäten verhielten sich bezüglich der eingeteilten Produktgruppen also ähnlich wie die am REM ermittelten Kristallgrößen (s. o.), was auf einen Zusammenhang zwischen diesen beiden Größen hinwies. Die weitaus größte Elongation auf dem Weg von kleinen zu großen Kristallen erfuhr die kristallographische c-Achse, wodurch die stark verzerrte hexagonale Form der großen Kristalle gegenüber der leicht verzerrten hexagonalen Form der kleinen Kristalle zustande kam (s. Abb. 7.4 und Abb. 7.5).

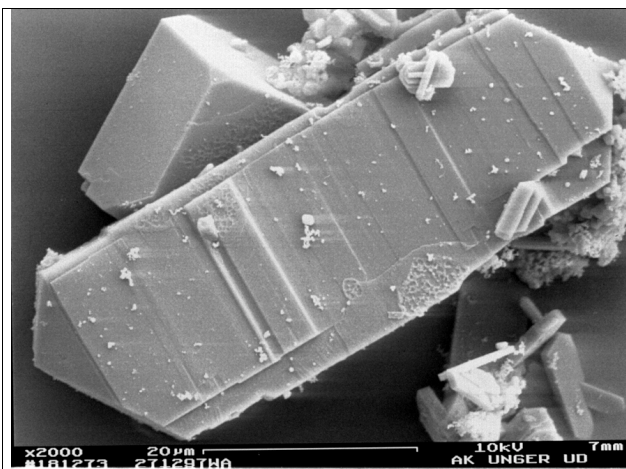


Abb. 7.4: Kristallhabitus großer Kristalle

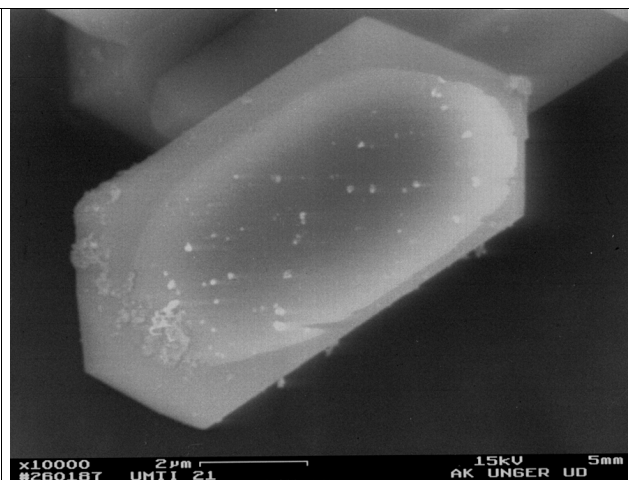


Abb. 7.5: Kristallhabitus kleiner Kristalle

Obwohl die Proben vor den XRD Untersuchungen 10 Minuten gemörsert wurden, blieb die Länge der Bruchstücke der großen Kristalle so groß, daß sie sich bei der Präparation im XRD Probensteller bevorzugt parallel zur c-Achse ausrichteten. Dadurch wurden die (0k0)-Reflexe, hier die (020)-Reflexe, verstärkt und das Verhältnis der Intensitäten des 200/020-Singulets zu den Intensitäten des 101/011-Singulets vergrößerte sich.

3. Ergebnisse der RFA Messungen

RFA Messungen ergaben für die mit Rutil hergestellten Proben bei einem Si/Ti Verhältnis von 3,85/1 im Ansatz ein Si/Ti Verhältnis von 20/1 im Produkt sowie ein Verhältnis von 27,5/1 bei einem Si/Ti Verhältnis von 7,7/1 im Ansatz (s. Tabelle 2, A.3.2.). Man stieß hier offensichtlich auf das Grenzgebiet des Einbaus bzw. der Einlagerung von Titan in die MFI-Struktur. Das belegten Literaturdaten¹¹, die bei tetraedrischem Einbau von Titan ins MFI-Gitter ein Limit von Si/Ti = 39 proklamierten, und Stickstoffsorptionsmessungen der wäßrig aufgearbeiteten und kalzinierten Proben mit einem Si/Ti Verhältnis von 7,7/1 im Ansatz. Das spezifische

Mikroporenvolumen (s. Kap. 3.2.) dieser Proben betrug $64,2 \text{ cm}^3/\text{g}$ im Durchschnitt und lag damit weit unterhalb des Wertes von $90 \text{ cm}^3/\text{g}$ für ein frei zugängliches MFI Porensystem. Das hieß, nicht alles Titan lag tetraedrisch koordiniert im Gitter vor, sondern Titandioxidpartikel waren ins Porensystem eingelagert bzw. blockierten teilweise die Poren. Diese An- bzw. Einlagerung reichte jedoch nicht aus, um alles überschüssige Titan in die MFI-Struktur zu integrieren. Deshalb wies das Verhältnis der Si/Ti Verhältnisse in den Produkten mit 1,375 auch nicht den in den Ansätzen vorgegebenen Wert von 2 auf. Je geringer der Titananteil im Ansatz, desto effektiver wurde Titan in die MFI-Struktur eingebaut bzw. eingelagert. Die Produkte aus den Precursor Synthesen mit einem Si/Ti Verhältnis von 8,7/1 bzw. 17,4/1 im Ansatz wiesen ein Si/Ti Verhältnis von 87,8/1 bzw. 151,8/1 auf (s. Tabelle 2, A.3.2.). Das Verhältnis der Si/Ti Verhältnisse in den Produkten lag hier mit 1,73 näher an dem aus den Ansätzen vorgegebenen Wert von 2 als bei den Rutil-Synthesen (s. o.). Doch auch hier war die Tendenz zu erkennen, daß bei einem geringeren Titananteil im Ansatz Titan effektiver eingebaut bzw. eingelagert wurde. Außerdem war klar zu erkennen, daß mittels der trockenen Synthese selbst bei geringerem molaren Titananteil in der Eduktzusammensetzung Silizium hinsichtlich des Einbaus in die MFI-Struktur bevorzugt wurde. Jetzt fehlte noch die Erklärung dafür, daß mit Rutil und einem Si/Ti Verhältnis von 7,7/1 im Ansatz die Produkte ein Si/Ti Verhältnis von 27,5/1, mit Silizium-Titan-Precursor und einem Si/Ti Verhältnis von 8,7/1 im Ansatz die Produkte ein Si/Ti Verhältnis von 87,8/1 aufwiesen. Warum dieser Sprung? Eine Erklärung hierfür bot die unterschiedliche Größe der Titandioxideinheiten in den Ansätzen. Das molekular verteilte Titandioxid in den Precursoren konnte wesentlich einfacher von Ammoniumfluorid angegriffen und in einbaufähige, wasserlösliche Monomereinheiten umgewandelt werden als die 500 nm messenden Rutilteilchen. Somit entstanden in den Synthesen mit Rutil im Ansatz weniger wasserlösliche Titanspezies, die in der Aufarbeitung ausgewaschen worden wären, und die größeren Titandioxideinheiten wurden teilweise einfach ins Hohlraumsystem eingelagert. Dadurch ergab sich ein höherer Titananteil in den Produkten aus den Synthesen mit Rutil im Ansatz. Einen Beleg für die Einlagerung größerer Titandioxidpartikel in die MFI-Struktur lieferten Stickstoffsorptionsmessungen einiger Proben (s. Tabelle 2, A.3.2.). Die Produkte aus den Synthesen mit Rutil im Ansatz wiesen mit einem durchschnittlichen spezifischen Mikroporenvolumen von $64,2 \text{ cm}^3/\text{g}$ eine deutliche Reduktion eines möglichen Mikroporenvolumens von $90 \text{ cm}^3/\text{g}$ auf, während der Durchschnitt in den Produkten aus den Synthesen mit Silizium-Titan-Precursor im Ansatz bei $88,4 \text{ cm}^3/\text{g}$ lag. Das zeigte nicht nur die teilweise Blockade des Porensystems durch ein- bzw. eingelagerte größere

Titaneinheiten in den Produkten aus den Synthesen mit Rutil im Ansatz, sondern auch die Beibehaltung des maximalen Porenvolumens durch eine molekulare Verteilung von Titandioxid in Edukt und Produkt wie sie in den Synthesen mit Silizium-Titan-Precursor im Ansatz auftrat.

4. Titangehalt in den Produkten in Abhängigkeit vom Mineralisator

Nun wurde untersucht, inwieweit der Titangehalt im Produkt vom Mineralisator abhing. Hierfür wurde das reduzierte Si/Ti Verhältnis benutzt, das durch die Division des Si/Ti Verhältnisses des Produkts durch das Si/Ti Verhältnis des entsprechenden Ansatzes gebildet wurde. Als Mineralisatoren standen Ammoniumfluorid und Ammoniumhydrogendifluorid zur Verfügung und wir wählten die Versuche mit Rutil bzw. Silizium-Titan-Precursor, hergestellt aus Aerosil 200, Wasser und unstabilisiertem Titan(IV)-isopropylat, aus (s. Tabelle 2, A.3.2.). Das reduzierte Si/Ti Verhältnis in den Synthesen mit Rutil im Ansatz betrug 4,9 mit Ammoniumfluorid als Mineralisator bzw. 3,1 mit Ammoniumhydrogendifluorid. In den Synthesen mit Precursor im Ansatz erhielten wir ein reduziertes Si/Ti Verhältnis von 8,6 für Ammoniumfluorid bzw. 1,2 für Ammoniumhydrogendifluorid. In beiden Fällen wurde mittels Ammoniumhydrogendifluorid mehr Titan eingebaut bzw. eingelagert, was auf eine höhere Mobilisierung von Titandioxid durch Ammoniumhydrogendifluorid schließen ließ. Gleichzeitig begünstigte Ammoniumhydrogendifluorid die Bildung der wasserlöslichen Nebenprodukte Ammoniumhexafluorosilikat bzw. -titanat und die durchschnittliche Produktausbeute lag mit 0,59 Gramm deutlich unter den 1,01 Gramm bei den Synthesen mit Ammoniumfluorid im Ansatz. Daher wurde in allen folgenden Versuchen auf Ammoniumhydrogendifluorid als Mineralisator verzichtet (s. Tabelle 2, A.3.2.).

5. Titangehalt in den Produkten in Abhängigkeit vom Wasserdampfpartialdruck während der Synthesen

Um den Titaneinbau in die MFI-Struktur unterhalb ($p < p_s$, s. Kap. 6.1.3.) und am Sättigungsdampfdruck ($p = p_s$, s. Kap. 6.1.3.) von Wasser zu vergleichen, wurde wiederum das reduzierte Si/Ti Verhältnis herangezogen. Die Proben aus den Synthesen mit Silizium-Titan-Precursor im Ansatz und $p < p_s$ zeigten ein reduziertes Si/Ti Verhältnis von 10,2 während die Proben aus Synthesen mit Silizium-Titan-Precursor im Ansatz und $p = p_s$ ein Verhältnis von 8,2 aufwiesen (s. Tabelle 2, A.3.2.). Im absolut trockenen Medium entstanden mehr wasserlösliche, nicht eingelagerte Titanspezies, die bei der Aufarbeitung ausgewaschen wurden. Oder andersherum ausgedrückt: bei $p = p_s$ bildeten sich flüssige wäßrige Mikrophasen aus, die den Einbau bzw. die Einlagerung wasserlöslicher Titanspezies begünstigten und deshalb wurde bei $p = p_s$ mehr Titan eingebaut bzw. eingelagert als bei $p < p_s$.

6. Ergebnisse der UV/VIS Messungen

Kommen wir nun zu den UV/VIS Messungen. Zunächst wurde der maximale R_{∞} -Wert der Proben betrachtet, der proportional der Konzentration des Titans in den Proben war (s. Kap. 3.7.). Bei einem Si/Ti Verhältnis von 3,85/1 und Rutil im Ansatz erhielten wir einen durchschnittlichen maximalen R_{∞} -Wert von 13,16, bei einem Verhältnis von 7,7/1 und Rutil im Ansatz betrug dieser Wert 7,23. Das Verhältnis der Si/Ti Verhältnisse lag mit 1,81 etwas unter dem in den Ansätzen vorgegebenen Wert von 2. Wurde Silizium-Titan-Precursor verwendet, so zeigten die Produkte bei einem Si/Ti Verhältnis von 8,7/1 im Ansatz einen durchschnittlichen R_{∞} -Wert von 4,77, bei einem Si/Ti Verhältnis von 17,4/1 im Ansatz einen R_{∞} -Wert von 3,76. Somit lag das Verhältnis der Si/Ti Verhältnisse mit 1,27 weitaus niedriger als der in den Ansätzen vorgegebene Wert von 2. Analog zu den konzentrationsabhängigen RFA Ergebnissen trat wiederum ein Sprung zwischen dem konzentrationsabhängigen durchschnittlichen maximalen R_{∞} -Wert der Proben aus den Rutil Synthesen mit einem Si/Ti Verhältnis von 7,7/1 und dem durchschnittlichen maximalen R_{∞} -Wert der Proben aus den Silizium-Titan-Precursor Synthesen mit einem Si/Ti Verhältnis von 8,7/1 auf. Eine Erklärung hierfür wurde oben im RFA Abschnitt in diesem Kapitel gegeben. Warum lag hier im Gegensatz zu den RFA Ergebnissen das Verhältnis der Si/Ti Verhältnisse der Rutil Proben mit 1,81 näher am Idealwert von 2 als das der Silizium-Titan-Precursor Proben mit 1,27? Der Grund hierfür lag in den unterschiedlichen Absorptionsmaxima und -koeffizienten der unterschiedlichen Titan(IV)-Spezies. In der Literatur wurden drei verschiedene tetraedrisch koordinierte Titan(IV)-Spezies mit drei unterschiedlichen Absorptionsmaxima bei 199 nm¹², 208 nm¹³ und 227 nm¹² gefunden. Die Festlegung in der Literatur auf drei Absorptionsmaxima stellte eine Vereinfachung dar, die der in der Praxis vorliegenden Vielfalt an tetraedrischen Koordinationsmöglichkeiten des Titan(IV) nicht gerecht wurde¹⁴. In unseren Versuchen traten die Absorptionsmaxima für tetraedrisch koordiniertes Titan(IV) in Ti-MFI traten zwischen 200 und 220 nm auf. Katalytische Tests bestätigten, daß ein Unterschied zwischen Ti-MFI Proben, deren maximaler R_{∞} -Wert bei 199 nm lag, und Proben, deren maximaler R_{∞} -Wert bei 208 nm lag, bestand¹⁴. Proben mit einem maximalen R_{∞} -Wert von 199 nm zeigten eine höhere Aktivität in den katalytischen Testreaktionen. Für nachfolgende Interpretationen wurden Absorptionsmaxima zwischen 199 und 210 nm tetraedrisch koordiniertem Titan(IV) und Absorptionsmaxima größer 210 nm bis 227 nm verzerrt tetraedrisch koordiniertem Titan (IV) zugeschrieben. Aufgrund der zahlreichen in den UV/VIS-Spektren beobachteten Titan(IV)-Zwischenstufen und der nicht

bekanntem dazugehörigen Absorptionskoeffizienten war eine exakte Auswertung der UV/VIS-Daten bezüglich der Titankonzentration nicht möglich. Somit war zwar die Tendenz der maximalen R_{∞} -Werte analog dem Gang der Ergebnisse aus den RFA Messungen, entsprach diesen aber nicht exakt. Aufgrund der oben angeführten Tatsachen wurden die aus den RFA Messungen bestimmten Si/Ti Verhältnisse als die der Wahrheit näher kommenden angesehen und die UV/VIS Messungen hinsichtlich der Titankonzentration in den Produkten nicht weiter interpretiert. UV/VIS Messungen waren zwar bezüglich der Bestimmung der Titankonzentrationen nur eingeschränkt brauchbar, die Lage der maximalen R_{∞} -Werte zeigte jedoch eine eindeutige und interpretierbare Verschiebung. Die durchschnittliche zum maximalen R_{∞} -Wert gehörige Wellenlänge λ lag bei einem Si/Ti Verhältnis von 3,85/1 bei 216,7 nm, bei 7,7/1 bei 214,5 nm, bei 8,7/1 bei 206,9 nm und bei 17,4/1 bei 204,3 nm. Hierfür gab es zwei mögliche Interpretationen. Zunächst hätte man sagen können, daß mit Rutil im Ansatz Titan tetraedrisch verzerrt und mit Silizium-Titan-Precursor im Ansatz tetraedrisch in die MFI-Struktur eingebaut worden war. Daher das Maximum der R_{∞} -Werte um 215 nm mit Rutil und um 205 nm mit Silizium-Titan-Precursor im Ansatz. Die zweite Interpretationsmöglichkeit war die Blauverschiebung im Reflexionsspektrum durch kleinere Titandioxideinheiten in den Produkten. Die geringste Blauverschiebung bei den Proben korrelierte mit den größten Titankonzentrationen gemäß RFA sowie die größte Blauverschiebung mit den geringsten Titankonzentrationen. Der starke Abfall der durchschnittlichen zum maximalen R_{∞} -Wert gehörigen Wellenlänge von 214,5 nm bei einem Si/Ti Verhältnis von 7,7/1 auf 206,9 nm bei einem Si/Ti Verhältnis von 8,7/1 kann einerseits wie oben geschildert erklärt werden. Eine andere Erklärung dafür war eine starke Verminderung der Größe der eingebauten bzw. eingelagerten Titandioxideinheiten in den Produkten aus den Synthesen mit Precursor im Ansatz durch die molekulare Verteilung von Titandioxid in den Silizium-Titan-Precursoren. Dieses gekoppelt mit der starken Konzentrationsabnahme an Titan in den Produkten aus Precursor Synthesen gemäß den RFA Messungen resultierte in dieser deutlichen Blauverschiebung. Die kleineren Blauverschiebungen innerhalb der Rutil- bzw. Precursorgruppe kamen dadurch zustande, daß bei einem geringeren Titananteil im Ansatz kleinere Agglomerate in die MFI-Struktur eingebaut bzw. eingelagert worden waren und der Einbau von Titan in tetraedrische Gitterpositionen bei geringeren Titankonzentrationen im Ansatz besser gelang.

7.2.3.3. Zusammenfassung

1. Mit Silizium-Titan-Precursor im Ansatz bildeten sich größere Ti-MFI Kristalle als mit Rutil im Ansatz. Wurde der Porzellanmörser in der Vorbereitung durch die Kugelmühle ersetzt, sank die durchschnittliche Kristallgröße. Die Kristallgrößenveränderungen konnten sowohl unterm REM betrachtet als auch aus den in den Pulverdiffraktogrammen vorliegenden Intensitätsverhältnissen bestimmter Reflexe abgelesen werden.
2. RFA Untersuchungen zeigten, daß Titan effektiver in die MFI-Struktur eingebaut bzw. eingelagert wurde, je geringer der molare Titananteil im Ansatz war. Grundsätzlich galt: je höher der Titananteil im Ansatz, desto mehr Titan war im entsprechenden Produkt zu finden.
3. Durch den Einsatz von Ammoniumhydrogendifluorid an Stelle von Ammoniumfluorid als Mineralisator wurde der prozentuale Titaneinbau zwar erhöht, doch sank die Produktausbeute auf gut die Hälfte. Daraufhin wurde die Verwendung von Ammoniumhydrogendifluorid als Mineralisator eingestellt.
4. In den Synthesen, die am Sättigungsdampfdruck von Wasser durchgeführt worden waren, wurde verhältnismäßig mehr Titan in die MFI-Struktur eingebaut bzw. eingelagert als in den unterhalb des Sättigungsdampfdrucks durchgeführten Synthesen. Der Titaneinbau in die MFI-Struktur wurde also durch flüssige wäßrige Mikrophasen unterstützt.
5. UV/VIS Daten bestätigten durch ihre Konzentrationsabhängigkeit die Ergebnisse aus den RFA Messungen. Durch die zusätzliche Abhängigkeit der UV/VIS Daten von Absorptionskoeffizienten, die teilweise nicht bekannt waren, wurde den RFA Messungen hinsichtlich der Titankonzentration in den Produkten mehr Bedeutung beigemessen.
6. Aus den UV/VIS Messungen ließ sich ablesen, daß ein Großteil des Titans tetraedrisch bzw. tetraedrisch verzerrt in die MFI-Struktur eingebaut worden war. Die Blauverschiebung der zum maximalen R_{∞} -Wert gehörigen Wellenlänge bei fallendem Titangehalt der Produkte wurde einerseits durch die Verminderung der Größe der eingebauten bzw. eingelagerten Titandioxid-einheiten erklärt und andererseits vom Konzentrations-Verteilungs-Effekt bestimmt. Geringere Titankonzentrationen und bessere Titanverteilungen führten zu geringeren Wechselwirkungen zwischen den Titanzentren, was zu einer Blauverschiebung der zum maximalen R_{∞} -Wert gehörigen Wellenlänge bis unterhalb 200 nm führen konnte.

7.3. Trockene Synthesen im Autoklaven

Es wurde ein spezieller Autoklav entwickelt (s. Kap. 4.), um ein Up-Scaling einer trockenen Synthese durchzuführen. Für die Up-Scaling Versuche im Autoklaven wurde die Al-MFI Struktur ausgesucht, da dieser Zeolith für katalytische Anwendungen am interessantesten war und die Versuche in den Druckaufschlußbehältern (s. Kap. 7.2.1.) gut verlaufen waren. Die Versuche in den Druckaufschlußbehältern hatten gezeigt, daß der Einbau bzw. die Einlagerung von Aluminium in das MFI-Gerüst mittels der trockenen Synthese bei den wäßrig aufgearbeiteten und dann kalzinierten Proben aus den Synthesen mit Si/Al = 12,5/1 im Syntheseansatz sehr gering war (s. Kap. 7.2.1.). Daher wurden lediglich zwei Al-MFI Synthesen im Autoklaven mit einem Si/Al Verhältnis von 12,5/1 im Syntheseansatz und alle weiteren Al-MFI Synthesen mit einem Si/Al Verhältnis von 3,125/1 durchgeführt.

Die vier in Kapitel 6.2.4. beschriebenen teilweise neuen Aufarbeitungsmethoden wurden in der Aufarbeitung der Al-MFI Rohprodukte erfolgreich eingesetzt (s. Kap. 7.2.1.). Das Problem bei den Synthesen in Druckaufschlußbehältern war, daß zu wenig Rohprodukt für die verschiedenen Aufarbeitungsmethoden entstand. Durch das 12fach größere Reaktionsraumvolumen des Autoklaven stellte die Rohproduktmenge kein Problem mehr dar. Die vier unterschiedlichen Aufarbeitungsmethoden und ihre Auswirkungen auf die Eigenschaften der Produkte konnten bezüglich der Kristallinität (s. Kap. 7.3.1.), des Si/Al Verhältnisses (s. Kap. 7.3.2.) und des Mikroporenvolumens (s. Kap. 7.3.3.) ausführlich untersucht werden.

Druck- und Temperatursensor des Autoklaven ermöglichten die Aufnahme des Druck- und Temperaturverlaufs während der trockenen Synthese. Daraus wollten wir Rückschlüsse auf den Prozeßverlauf bzw. den Mechanismus der trockenen Synthese ziehen (s. Kap. 12.).

7.3.1. Kristallinität

Die Kristallinität der Proben wurde beeinflußt vom Aluminiumgehalt der Synthesemischung (12,5/1 und 3,125/1), von Impfkristallen, von der Zerkleinerungstechnik (Mahlen mit der Kugelmühle, Mörsern mit dem Porzellanmörser), vom Wassergehalt der Aluminiumquellen (0, 22 und 34,6 %), von der Aluminiumquelle (Selbsthergestellter Si-Al-Precursor, NG 100 (VAW), Pural® SB 1 (Condea), Poralox S (VAW), Apyral 4 (VAW), Bayerit (VAW)) und von der Siliziumquelle (Aerosil 130, 200 und 380 von Degussa). Zur Bestimmung der Kristallinität wurde die Pulverdiffraktometrie eingesetzt. Die Gleichung

Σ Intensität der Peaks hkl der Probe

$$\text{Gl.7.1 Röntgen-Kristallinität}^{15} = \frac{\Sigma \text{ Intensität der Peaks hkl der Probe}}{\Sigma \text{ Intensität der Peaks hkl des Standards}} \cdot 100 \%$$

wurde zu

Gl. 7.2 Röntgen-Kristallinität = Σ Intensität der Peaks hkl der Probe

reduziert. Das war unumgänglich, da sehr unterschiedliche Aluminiumquellen eingesetzt wurden und die aufgetretenen Textureffekte in den Diffraktogrammen mit dem zur Verfügung stehenden Reflexions-Röntgendiffraktometer nicht unterdrückt werden konnten. Auch das standardmäßige zehnmütige Mörsern und die Rotation der Probenhalter verminderten diese Effekte nicht. Deswegen wurde die Kristallinität zusätzlich durch die Abschätzung des amorphen Anteils über die Größe des amorphen Halos bestimmt. Damit konnte die Kristallinität eindeutig ermittelt werden, während die Resultate aus der reduzierten Röntgen-Kristallinitäts-Gleichung 7.2 ein differenzierteres Bild der Kristallinitäten vermittelten (s. Anhang A.4.1.). Die Differenzierung ermöglichte der Umstand, daß die Intensitäten der Beugungslinien einer Substanz nicht nur von deren Konzentration und der Anzahl der jeweils in Reflexionsstellung befindlichen Netzebenen-scharen, sondern auch weitgehend vom kristallinen Ordnungszustand des Gitters abhängig ist. Überdies ist für die Entstehung eines Röntgenreflexes eine bestimmte Mindestgröße der kohärenten Gitterbereiche notwendig. Diese Mindestgröße ist abhängig von der Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung und der Struktur der betreffenden kristallinen Verbindung. Es lassen sich deshalb keine allgemeinen Regeln aufstellen. Nach Glocker zeigten bereits Teilchen mit linearen Abmessungen von weniger als 100 nm deutliche Linienverbreiterungen im Diffraktogramm unter gleichzeitiger Schwächung der Intensität¹⁶. Deswegen wurden die Proben zusätzlich unter dem REM betrachtet. Diese Untersuchungen bestätigten die durchweg hohe bis 100%ige Kristallinität der Proben, die die Abschätzung des amorphen Anteils über die Größe des amorphen Halos im Verhältnis zu den Peak-Intensitäten ergab. Die stark unterschiedlichen Summen der Peak-Intensitäten kamen also durch die Qualität und die Größe der Kristallite zustande. Ein erhöhter Prozentsatz inkohärenter Stellen im Kristall oder Kristalle mit geringem Durchmesser beeinflussten die Röntgenreflexe der Al-MFI Kristalle negativ.

7.3.1.1. Einfluß des Aluminiumgehalts auf die Kristallinität

Der Einfluß des Aluminiumgehalts der Synthese auf den Kristallinitätsgrad wurde unter Beibehaltung der Gesamteduktmenge bei $\text{Si/Al} = 3,125$ und $\text{Si/Al} = 12,5$ untersucht. Alle Untersuchungen wurden am Sättigungsdampfdruck durchgeführt und es wurde ein Si-Al-Precursor eingesetzt, der aus Aerosil 200 und $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ hergestellt wurde. Bei allen Proben war kein amorpher Halo zu erkennen, d. h. sie waren alle zu 100 % kristallin. Für differenziertere Betrachtungen wurde die Röntgen-Kristallinität nach Gleichung 7.2 berechnet. Für die Berechnung der Summe der Intensitäten der kalzinierten Proben (ca, cw, wc) wurden die fünf Peaks 011, 020, 200, 051 und -501 herangezogen, für die der unkalzinierten (wa) Proben 020, 501, 051, 151 und 303. Nach Anwendung dieser Methode wurden Unterschiede sichtbar. Die Intensitäten nahmen bei steigendem Aluminiumgehalt ab, und zwar sowohl bei den Synthesen ohne Impfkristalle als auch bei denen ohne um 38 % im Durchschnitt. Aluminium erzeugte Defektstellen in den Kristallen und verminderte damit den Ordnungsgrad in den Kristallen, was in einer Intensitätsminderung resultierte. Bei Einsatz von Impfkristallen entstanden mehr und kleinere Kristallite und die Intensität nahm bei gleichen Si/Al Verhältnissen um jeweils 36 % gegenüber den impfkristallfreien Synthesen ab (s. Anhang A.4.1.). Größere Kristallite bedeuteten höhere Intensitäten in den Diffraktogrammen, was aber nicht gleichzusetzen war mit größeren Kristallinitäten. Bekannt war, daß 100 % kristalline Materialien durch Mörsern röntgenamorphisiert werden konnten. Durch länger andauerndes Mörsern ließen sich Peaks verkleinern und verbreitern und dadurch verringerte sich die Röntgen-Kristallinität nach Gl. 7.2, nicht aber die Kristallinität an sich.

7.3.1.2. Zusammenhang zwischen Kristallitgröße und Röntgenintensitäten

Den Zusammenhang zwischen Kristallitgröße und Röntgenintensitäten verdeutlicht Abbildung 7.6. Je größer die mittlere Kristallitgröße, desto höher die Summe der XRD-Peak-Intensitäten.

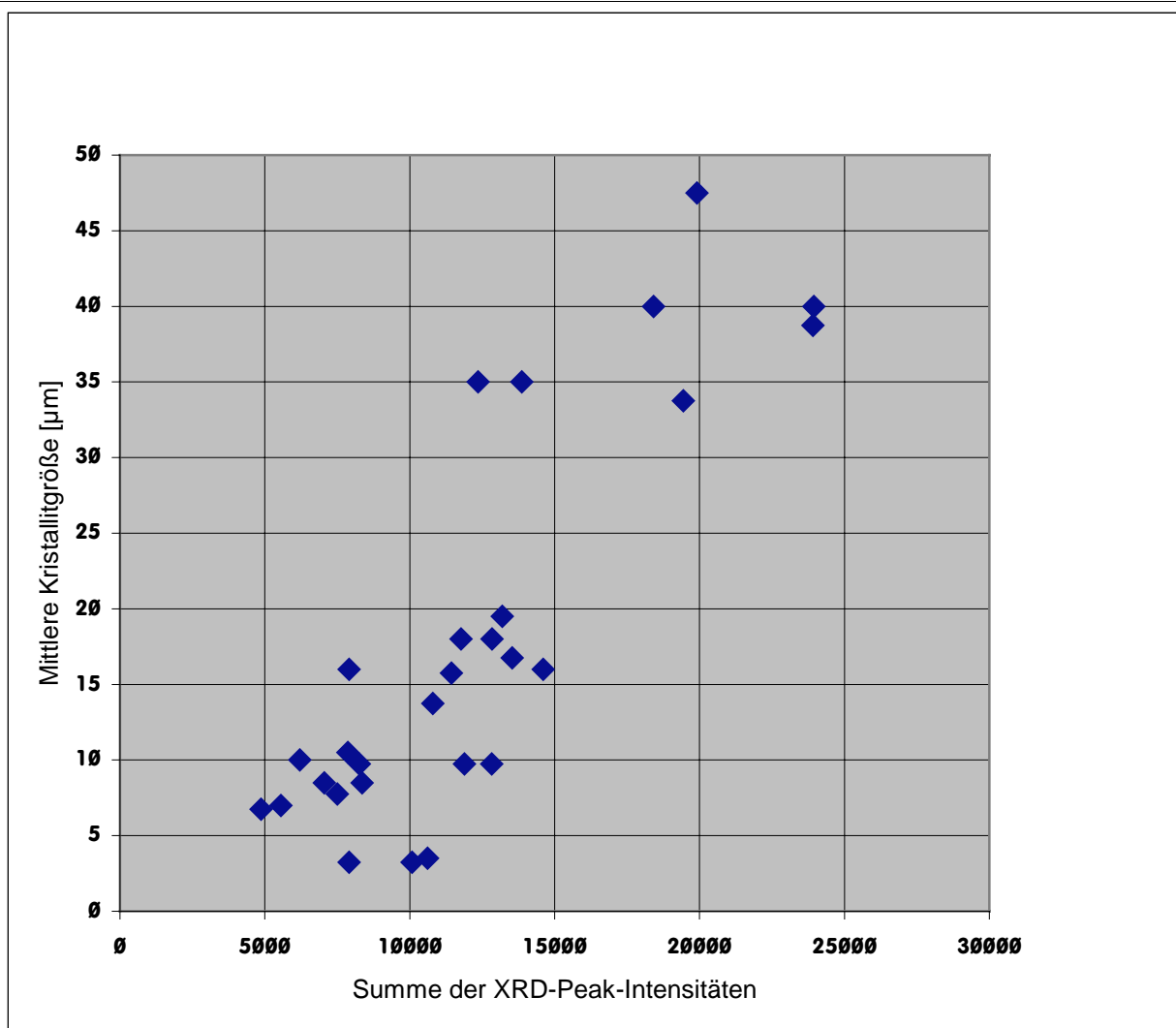


Abb. 7.6: Zusammenhang zwischen der mittleren Kristallitgröße und der Summe der XRD-Peak-Intensitäten

Für Abbildung 7.6 wurde die am REM abgeschätzte aus den vier unterschiedlich aufgearbeiteten Proben einer Synthese gemittelte mittlere Kristallitgröße gegen die Summe der Summen der XRD-Peak-Intensitäten der vier unterschiedlich aufgearbeiteten Proben einer Synthese aufgetragen. Eine größere mittlere Kristallitgröße bewirkte eine Erhöhung der Intensitäten der Reflexe in den Diffraktogrammen. Daß die Punkte in Abbildung 7.6 nicht auf einer Gerade liegen, hatte mehrere Gründe. Erstens war die Abschätzung der mittleren Kristallitgröße am REM bei der vorhandenen großen Größenverteilung der Al-MFI Proben schwierig. Zweitens wurde in der Proben-vorbereitung für die Röntgenmessungen mit der Hand gemörsert und damit wurden die Kristallite immer ein wenig anders zerkleinert. Drittens besaßen die Kristallite nicht immer die gleiche Härte und somit ging das Mörsern mal etwas leichter und mal etwas schwerer. Die mittleren Größen der gemörserten Proben wurden nicht abgeschätzt, da nach dem Mörsern zu

viele Kristallite < 500 nm groß waren und nicht mehr an dem zur Verfügung stehenden REM aufgelöst werden konnten.

7.3.1.3. Einfluß der Reaktionswassermenge und von Impfkristallen auf die Kristallinität

Die Bestimmung der Kristallinität aller ohne Kugelmühle synthetisierten Proben mit Augenmaß ergab (s. Anhang A.4.1.), daß die am Sättigungsdampfdruck synthetisierten Proben mit und ohne Impfkristalle zu 100 % kristallin waren. Die Synthesen unterhalb des Sättigungsdampfdrucks wurden alle mit Impfkristallen durchgeführt und die synthetisierten Proben besaßen im Durchschnitt eine Kristallinität von 94 %. Die nach Gleichung 7.2 erhaltenen Werte zeigten, daß die am Sättigungsdampfdruck ohne Impfkristalle synthetisierten Proben eine um 100 % höhere Intensität in den Diffraktogrammen aufwiesen als die am Sättigungsdampfdruck mit Impfkristallen synthetisierten. Die am Sättigungsdampfdruck mit Impfkristallen hergestellten Proben zeigten um 36 % höhere Intensitäten als die unterhalb des Sättigungsdampfdrucks mit Impfkristallen hergestellten. Dies spiegelte sich auch in einer anders erstellten Auftragung der mittleren Kristallitgröße gegen die Summe der XRD-Peak-Intensitäten wieder (s. Abb. 7.7). Man sieht wiederum deutlich die Korrelation zwischen den Kristallitgrößen und der Summe der XRD-Peak-Intensitäten.

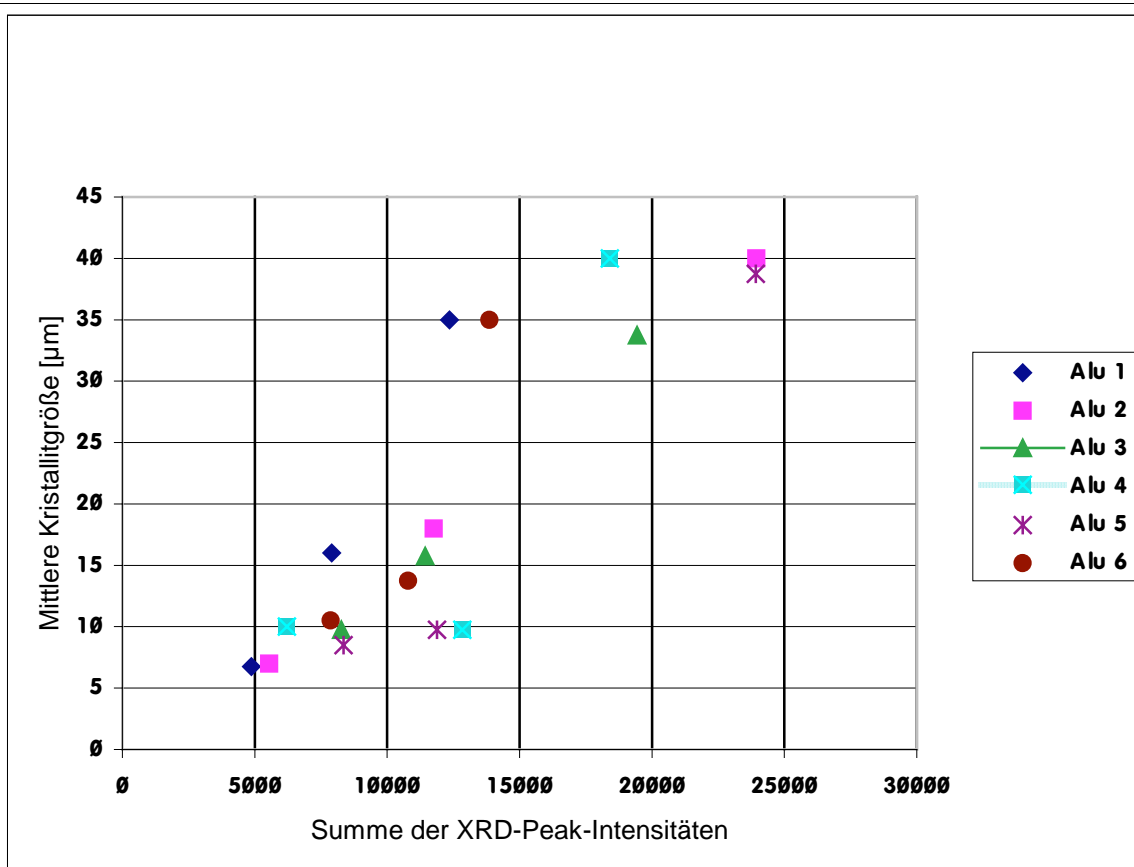


Abb. 7.7: Auftragung der mittleren Kristallgröße gegen die Summe der XRD-Peak-Intensitäten

Hierbei wurden gemäß den sechs verschiedenen Aluminiumquellen sechs Dreiergruppen aus den Synthesen ohne Einsatz der Kugelmühle gebildet. Die Dreiergruppen setzten sich zusammen aus a) Proben synthetisiert am Sättigungsdampfdruck ohne Impfkristalle, b) Proben synthetisiert am Sättigungsdampfdruck mit Impfkristallen und c) Proben synthetisiert unterhalb des Sättigungsdampfdrucks mit Impfkristallen.

7.3.1.4. Einfluß der Kugelmühle auf die Kristallinität

Auch bei Einsatz der Kugelmühle in der Probenvorbereitung blieb die Reihenfolge der nach Gleichung 7.2 berechneten Werte erhalten (s. Anhang A.4.1.): Intensitäten von am Sättigungsdampfdruck ohne Impfkristalle synthetisierten Proben > Intensitäten von am Sättigungsdampfdruck mit Impfkristallen synthetisierten Proben > Intensitäten von unterhalb des Sättigungsdampfdrucks mit Impfkristallen synthetisierten Proben.

Die Kristallinitätsbestimmung nach Augenmaß ergab 100 % Kristallinität für die am Sättigungsdampfdruck synthetisierten Proben und 99 % Kristallinität für die unterhalb des

Sättigungsdampfdrucks synthetisierten, d. h. die Kristallinität verbesserte sich durch das Mahlen mit der Kugelmühle. Bei der Berechnung der Röntgenkristallinität nach Gleichung 7.2 fiel auf, daß die Summe der Intensitäten der am Sättigungsdampfdruck ohne Impfkristalle synthetisierten Proben im Vergleich zu den ohne Kugelmühle synthetisierten um 29 % niedriger lag, bei den Synthesen am Sättigungsdampfdruck mit Impfkristallen um 17 %, bei den unterhalb des Sättigungsdampfdrucks mit Impfkristallen synthetisierten um 9 %. Auch hier wurde davon ausgegangen, daß die Verringerung der Summe der Peakintensitäten durch kleinere Kristallite hervorgerufen wurde. Mittels REM-Aufnahmen und XRD-Peak-Intensitäten ließ sich belegen, daß der Einsatz der Kugelmühle in der Probenvorbereitung (Abb. 7.8, Mit KM) eine Verkleinerung der durchschnittlichen Größe der Kristallite gegenüber den Synthesen ohne Einsatz der Kugelmühle (Abb. 7.8, Ohne KM) bewirkte (s. Abb. 7.8).

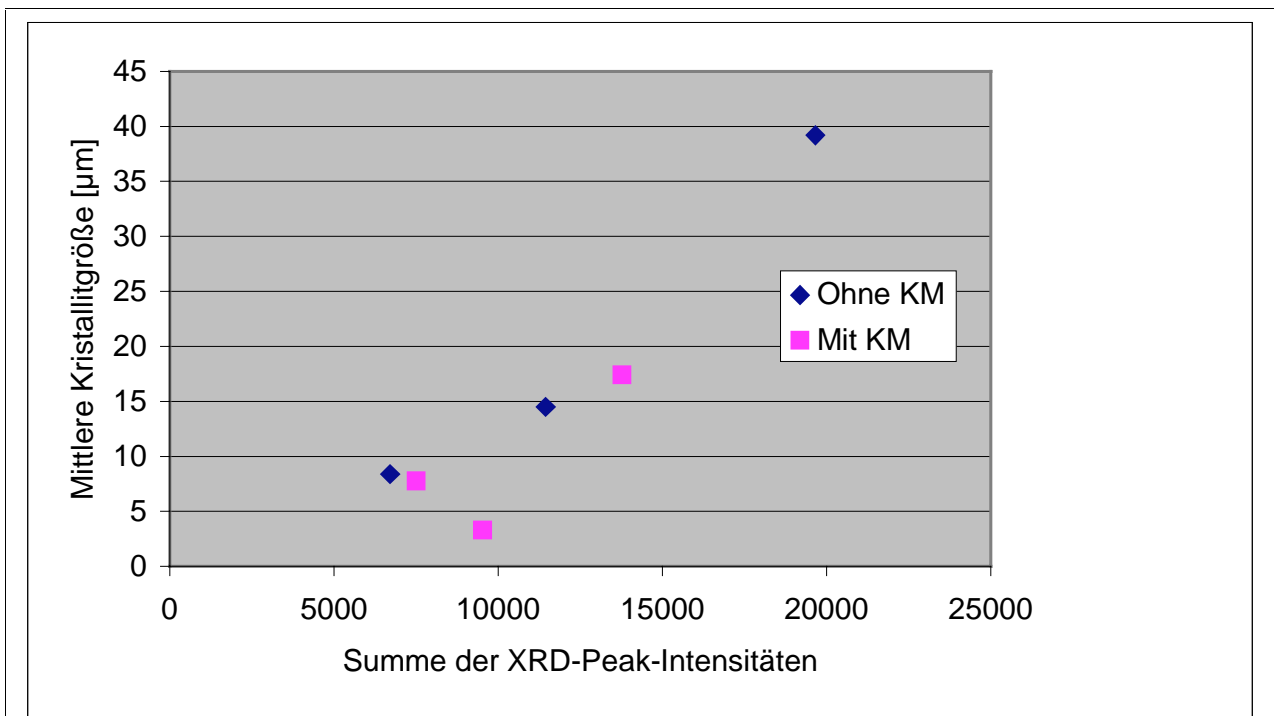


Abb.7.8: Mittlere Kristallitgröße und Summe der XRD-Peak-Intensitäten bei Einsatz der Kugelmühle in der Probenvorbereitung (Mit KM) und ohne Einsatz der Kugelmühle in der Probenvorbereitung (ohne KM)

Die je drei Punkte in Abbildung 7.8 für die Synthesen mit bzw. ohne Kugelmühle gehörten zu den drei unterschiedlichen Synthesebedingungen, Synthesen mit Impfkristallen unterhalb des Sättigungsdampfdrucks, Synthesen mit Impfkristallen am Sättigungsdampfdruck und Synthesen am Sättigungsdampfdruck ohne Impfkristalle. In dieser Reihenfolge stiegen auch die mittleren

Kristallitgrößen bzw. die Summe der XRD-Peak-Intensitäten an. Die einzige Abweichung von den Tendenzen zeigten die mit der Kugelmühle unter Impfkristalleinsatz am Sättigungsdampfdruck synthetisierten Proben, deren Summe der XRD-Peak-Intensitäten zwar wie erwartet größer als die vergleichbarer unterhalb des Sättigungsdampfdrucks synthetisierter Proben war, deren mittlere Kristallitgröße aber niedriger war. Da nur dieser eine von zwölf Werten nicht den Tendenzen folgte, wurde er als Ausreißer angesehen. Aus diesen Ergebnissen wurde geschlossen, daß das Mahlen mit der Kugelmühle den Probenansatz stärker aktivierte als das Mörsern mit dem Porzellanmörser. Eine stärkere Aktivierung bedeutete eine Erhöhung der Anzahl der Kristallkeimzentren, wodurch mehr und kleinere Kristallite entstanden. Die Kristallinität bei den am Sättigungsdampfdruck ohne Impfkristalle synthetisierten Proben verringerte sich am stärksten, da der Einsatz von Impfkristallen an sich schon eine Kristallitverkleinerung bewirkte. Dadurch ist der Einfluß des Mahlens bei Impfkristall-Synthesen auf die Summe der Peakintensitäten geringer. Daß der Unterschied bei den unterhalb des Sättigungsdampfdrucks mit Impfkristallen synthetisierten Proben geringer ausfiel als bei den am Sättigungsdampfdruck mit Impfkristallen synthetisierten, wurde folgendermaßen erklärt: durch den Einsatz der Kugelmühle wurde die durchschnittliche Kristallitgröße zwar verkleinert, was jedoch durch die höhere Kristallinität der unterhalb des Sättigungsdampfdrucks unter Einsatz der Kugelmühle synthetisierten Proben (s. Kap. 9) teilweise wieder ausgeglichen wurde.

7.3.1.5. Einfluß des Wassergehalts und der Reaktivität der Aluminiumquelle auf die Kristallinität

Der Einfluß des Wassergehalts sowie der Reaktivität der Aluminiumquelle wurde über den Einsatz sechs unterschiedlicher Aluminiumoxide bzw. -hydroxide untersucht (s. Anhang A.4.1.), die sich in ihrer Kristallstruktur, ihrem Wassergehalt, ihrer spezifischen Oberfläche, ihrer chemischen Reaktivität und dem Gehalt an Verunreinigungen unterschieden. Zwei enthielten kein Wasser, zwei je 22 % Wasser und zwei je 34,6 % Wasser. Bei den Proben aus den Synthesen am Sättigungsdampfdruck war kein amorpher Halo zu erkennen, sie waren zu 100 % kristallin. Die unterhalb des Sättigungsdampfdrucks von Wasser synthetisierten Proben waren bei Einsatz von wasserfreiem Aluminiumoxid zu 89 % kristallin, bei 22 % Wassergehalt zu 96 % und bei 34,6 % Wassergehalt zu 98 %. Durch Berechnung der Kristallinität nach Gl. 7.2 wurden deutlichere Unterschiede sichtbar. Während die höchsten Intensitäten mit Apyral 4, 34,6 % Wassergehalt, erreicht wurde, fielen die Intensitäten bei Einsatz des wasserfreien NG 100 um 7 %. Die Summe der Intensitäten der Proben, deren Syntheseansatz Aluminiumoxid mit 22 % Wassergehalt

enthielt, lag um 11 % (Pural® SB 1) bzw. 15 % (Poralox S) niedriger. Mit Bayerit, 34,6 % Wassergehalt, als Aluminiumquelle betrug der Intensitätsverlust 26 %, mit einem selbst hergestellten wasserfreien Si-Al-Precursor 43 %. Auffallend sind die hohen Intensitäten der mit wasserfreiem NG 100 synthetisierten Proben und die niedrigen Intensitäten der mit 34,6 % Wasser enthaltenden Bayerit synthetisierten. Weiterhin mußte eine Erklärung für den extremen Intensitätsabfall von 43 % bei den mit Precursor hergestellten Proben gefunden werden. Dafür wurde folgende Tabelle angefertigt, die die Summe der Intensitäten mit den Aluminiumquellen und einigen wichtigen Kenndaten korrelierte.

Tab.7.1: Kenndaten der Aluminiumquellen

Firmenname	Mineral	Formel	System	% H ₂ O	Σ Intensitäten	spez. Oberfl.
Apyral 4	Hydrargillit	$\gamma\text{-Al(OH)}_3$	monoklin	34,6	44.153	0,8 m ² /g
NG 100	Pyrogene Tonerde	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	kubisch	0*	41.259	100 m ² /g
Pural® SB 1	Böhmit	$\gamma\text{-AlO(OH)}$	orthorhombisch	22**	39.141	17 m ² /g
Poralox S	Böhmit	$\gamma\text{-AlO(OH)}$	orthorhombisch	22***	37.451	15 m ² /g
Bayerit	Bayerit	$\alpha\text{-Al(OH)}_3$	monoklin	34,6	32.530	1,1 m ² /g
Precursor	amorph	Al_2O_3	---	0	25.136	---

* 3 % Masseverlust bis 300 °C nach TG-Messung

** 24,0 % Masseverlust bis 560 °C nach TG-Messung

*** 22,2 % Masseverlust bis 560 °C nach TG-Messung

Die Reihenfolge der Summe der Intensitäten mit den dazugehörigen Formeln war folgende:

Σ Inten. (Apyral 4/ $\gamma\text{-Al(OH)}_3$) > Σ Inten. (NG 100/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) > Σ Inten. (Pural® SB 1/ $\gamma\text{-AlO(OH)}$) > Σ Inten. (Poralox S/ $\gamma\text{-AlO(OH)}$) > Σ Inten. (Bayerit/ $\alpha\text{-Al(OH)}_3$) > Σ Inten. (Precursor/ Al_2O_3).

Mit γ -Aluminiumoxiden bzw. -hydroxiden ließen sich demnach größere Kristalle herstellen als mit α -Aluminiumoxiden bzw. amorphen Aluminiumoxiden, da γ -Spezies reaktiver sind als α -Spezies und röntgenamorphe Aluminiumoxide. Während beide mit γ -Aluminiumoxid-

Monohydrat (Pural[®] SB 1 bzw. Poralox S) hergestellten Proben in der Summe der Intensitäten um 4 % differierten, sank die Summe der Intensitäten bei Einsatz von α - für γ -Aluminiumhydroxid (Bayerit bzw. Apyral 4) um 36 %. Bei Einsatz von wasserfreiem amorphem selbsthergestelltem Silizium-Aluminium-Precursor für das wasserfreie γ -Aluminiumoxid NG 100 nahm die Summe der Intensitäten um 64 % ab. Diese deutliche Differenz hatte ihre Ursache darin, daß der Silizium-Aluminium-Precursor für 10 Stunden bei 700 °C kalziniert wurde. Danach waren die Oberflächenhydroxylgruppen entfernt oder passiviert und der Precursor verhielt sich extrem inaktiv. Ebenso wirkte sich steigender Wassergehalt positiv auf die Kristallitgröße aus. Den weitaus größeren Einfluß übte aber die Reaktivität der Aluminiumquellen aus. Daß eine hohe spezifische Oberfläche das Kristallwachstum begünstigte, zeigte sich darin, daß die Summe der Intensitäten beim wasserfreien NG 100 höher als bei den 22,2 bzw. 24 % Wasser enthaltenden Pural[®] SB 1 und Poralox S war. Das ist zurückzuführen auf die extrem hohe Oberfläche von 100 m²/g und die höhere Reaktivität des NG 100 gegenüber den beiden mikrokristallinen Böhmiten (Pseudoböhmit). Mehr chemische Verunreinigungen² und der niedrigere Wassergehalt von Poralox S bewirkten eine geringe Erniedrigung der Summe der Intensitäten gegenüber Pural[®] SB 1. Reaktivere Aluminiumquellen störten das Kristallwachstum weniger als inaktivere Aluminiumquellen und damit erhielten wir größere Kristalle mit aktiveren Aluminiumquellen im Ansatz. Höhere Intensitäten bedeutete größere und weniger Kristallite bei gleicher Einwaage. Es stellte sich die Frage, wieso wir bei reaktiveren Aluminiumquellen höhere Intensitäten erhielten, obwohl wir mehr Nukleationszentren erwartet hatten. Der entscheidende Punkt hier war nicht Kristallkeimbildung, sondern das Kristallwachstum. Reaktivere Aluminiumspezies unterstützten das Kristallwachstum stärker als unreaktive und deshalb erhielten wir mit γ -Aluminiumspezies größere bzw. höher geordnete Kristallite. Ebenso forcierte steigender Wassergehalt das Kristallwachstum. Eine hohe spezifische Oberfläche wirkte sich vorteilhaft aus, während Verunreinigungen eine Verkleinerung der durchschnittlichen Kristallitgröße bewirkten.

7.3.1.6. Einfluß der Siliziumquelle auf die Kristallinität

Der Einfluß der Siliziumquelle wurde untersucht, indem Aerosil 130, 200 und 380 für die Synthese verwendet wurden (s. Anhang A.4.1.). Alle Syntheseansätze wurden mit der Kugelmühle vermahlen und die Synthesen am Sättigungsdampfdruck durchgeführt. Die Bestimmung der Kristallinität nach Augenmaß ergab keine Unterschiede, alle Proben waren zu 100% kristallin. Nach Berechnung der Kristallinität gemäß Gl. 7.2 zeigten sich leichte, jedoch

nicht konsistente Unterschiede. Die höchste Kristallinität wurde mit Aerosil 380, dem Aerosil mit der höchsten Oberfläche erzielt, während bei Einsatz von Aerosil 200 die Kristallinität um 7 % und bei Einsatz von Aerosil 130 um 4 % sank. Die Siliziumquelle besaß demnach einen untergeordneten Einfluß.

7.3.1.7. Zusammenfassung

1. Das Up-Scaling der Al-MFI Synthese verlief erfolgreich, was Diffraktogramme (Abb. 7.9 und 7.10) und REM-Bilder (Abb. 7.11 und 7.12) belegten.

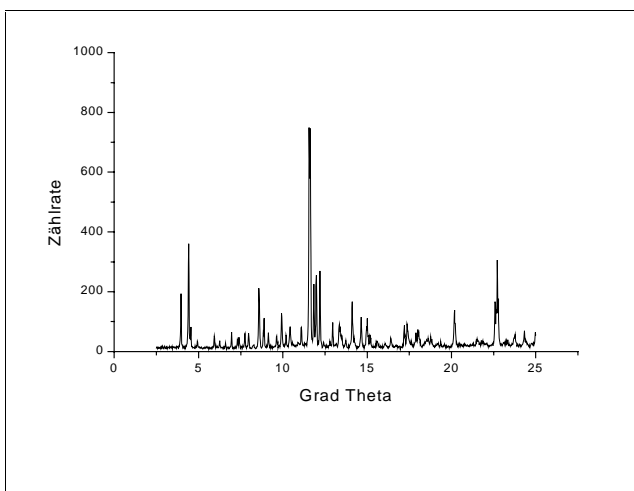


Abb. 7.9: XRD einer im Autoklaven synthetisierten Al-MFI Probe

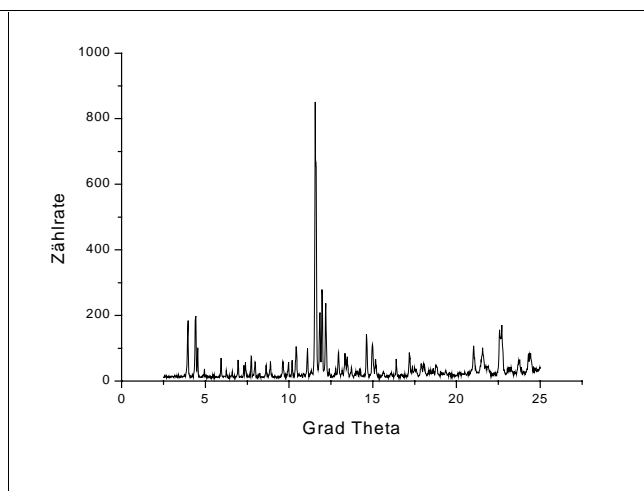


Abb. 7.10: XRD einer im Druckaufschlußbehälter synthetisierten Al-MFI Probe

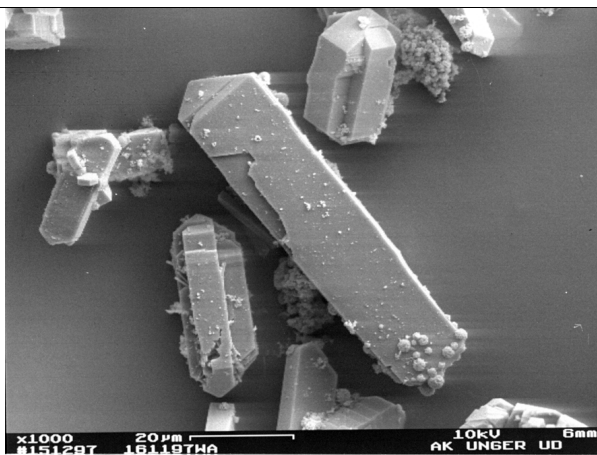


Abb. 7.11: REM-Aufnahme einer im Autoklaven synthetisierten Al-MFI Probe

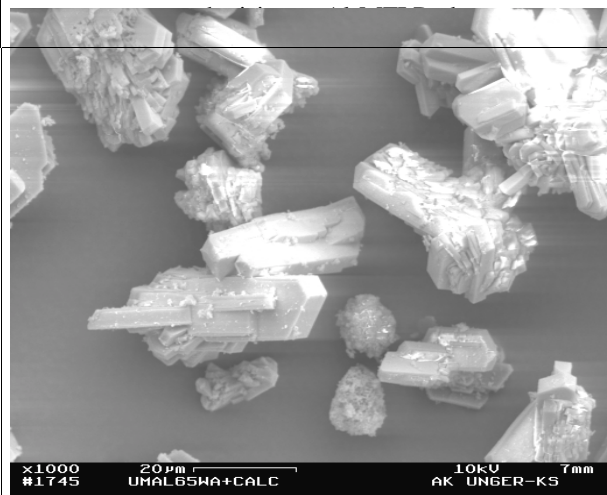


Abb. 7.12: REM-Aufnahme einer im Druckaufschlußbehälter synthetisierten Al-MFI Probe

2. Eine Erhöhung des Aluminiumgehalts im Syntheseansatz bewirkte eine Verringerung der nach Gl. 7.2 bestimmten Kristallinität. Aluminium störte das Kristallwachstum und es entstanden bei größer werdendem Aluminiumanteil im Syntheseansatz Kristalle geringerer Qualität.
3. Steigender Wassergehalt der Aluminiumquelle bedeutete eine größere Kristallinität bei den unterhalb des Sättigungsdampfdrucks synthetisierten Proben und hatte keinen Einfluß bei den am Sättigungsdampfdruck synthetisierten. Daß trotz des Wassergehalts der Aluminiumquellen unterhalb des Sättigungsdampfdrucks von Wasser synthetisiert worden war, konnte mit dem Druck- und Temperatursensor des Autoklaven zu jedem Zeitpunkt der Reaktion überprüft und damit garantiert werden.
4. Die Aktivitätsunterschiede der Aluminiumquellen wurden in der Bestimmung der Röntgen-Kristallinität nach Gleichung 7.2 sichtbar. Mit γ -Spezies hergestellte Proben wiesen höhere Intensitäten als die mit α -Spezies hergestellten auf. Ebenso wirkte sich eine hohe Oberfläche der Aluminiumquelle positiv aus. Außerdem erhöhten sich die Intensitäten bei Einsatz wasserreicherer, geringer verunreinigter Aluminiumoxid- bzw. -hydroxidkristalle. Der Impfkristalleinsatz bewirkte am Sättigungsdampfdruck eine deutliche Intensitätsverminderung, was sich durch die Verkleinerung der Kristallite erklärte.
5. Die Synthesen unterhalb des Sättigungsdampfdrucks waren ausschließlich mit Impfkristallen durchgeführt worden, da ansonsten die Qualität der Produkte zu starke Einbußen für die angestrebten Untersuchungen (XRD, Stickstoffsorption) erlitten hätte (s. Kap. 7.2.1.).
6. Die Zerkleinerungstechnik hatte auch hier einen Einfluß (vgl. Kap. 9). Bei den unterhalb des Sättigungsdampfdrucks hergestellten Proben erwies sich die Probenvorbereitung durch Mahlen mit der Kugelmühle als vorteilhaft gegenüber der Probenvorbereitung durch Mörsern mit dem Porzellanmörser. Die Intensitätsverluste in den Diffraktogrammen der Proben, deren Ansatz durch Mahlen vorbereitet worden war, konnten mit kleineren durchschnittlichen Kristallitgrößen erklärt werden.
7. Der Einfluß der verwendeten Siliziumquelle war erwartungsgemäß vernachlässigbar, da alle Quellen Aerosile von Degussa waren.

7.3.2. Si/Al Verhältnisse in Edukten und Produkten

Der Einbau bzw. die Einlagerung von Aluminium in Al-MFI wurde unter Beibehaltung der Gesamteduktmenge untersucht (s. Anhang A.4.2.). Das bedeutete, daß das Si/Al Verhältnis in den Synthesen mit wasserfreier Aluminiumquelle 12,5/1 bzw. 3,125/1, in den Synthesen mit 22 %

Wasser enthaltenden Aluminiumquellen 3,676/1 und in den Synthesen mit 34,6 % Wasser enthaltenden Aluminiumquellen 4,778/1 im Ansatz betrug. In Kapitel 7.3.1. wurden die Abweichungen vom Verhältnis 3,125/1 vernachlässigt, nicht weil sie ohne Einfluß gewesen wären, sondern weil der Einfluß des Si/Al Verhältnisses auf die Kristallinität an Hand des deutlicheren Beispiels 12,5/1 gegenüber 3,125/1 beschrieben wurde. Zudem überlagerten die Effekte durch den Einsatz von Impfkristallen oder die Steigerung des Wassergehaltes der Aluminiumquellen im Ansatz den Einfluß der geringfügigen Steigerung des Si/Al Verhältnisses auf die Kristallinität. Da wir hier die Si/Al Verhältnisse in den Produkten betrachteten, benötigten wir die exakten Si/Al Verhältnisse im Ansatz.

7.3.2.1. Einfluß der Aufarbeitungsmethode auf das Si/Al Verhältnis in den Produkten

Zunächst wurde der Einfluß der Aufarbeitungsmethode untersucht. Sowohl die direkt kalzinierten Proben (ca) als auch die danach noch gewaschenen und getrockneten Proben (cw) wiesen ein Si/Al Verhältnis von 4,8/1 auf. Das heißt, daß durch die wäßrige Aufarbeitung gleich viel Mol Silizium wie Aluminium verloren ging oder die Probe sich nicht veränderte. Das letzteres zutrifft, bewies das Auswiegen der Proben vor und nach dem Waschvorgang (s. Anhang A.4.3.). Der Probenverlust betrug im Durchschnitt 2,7 % bzw. 15 mg, die wahrscheinlich in den Glasfritten hängengeblieben oder verschüttet worden waren. Das durchschnittliche Si/Al Verhältnis im Ansatz betrug 4,4/1 und somit mußten nach der Synthese mehr flüchtige Aluminium- als Silizium-Spezies vorgelegt haben. Bei den wäßrig aufgearbeiteten (wa) bzw. wäßrig aufgearbeiteten und danach kalzinierten Proben (wc) betrug das Si/Al Verhältnis 15/1 bzw. 13,9/1. Das bedeutete, daß nach der Synthese wesentlich mehr wasserlösliche Aluminium- als Silizium-Spezies vorlagen und deutlich mehr Silizium als Aluminium in die Al-MFI-Struktur eingebaut bzw. eingelagert worden waren. Durch Kalzinierung der wäßrig aufgearbeiteten Proben erhöhte sich der Aluminiumanteil leicht, da in den Poren bzw. auf der Oberfläche der Kristalle mehr flüchtige Silizium- als Aluminium-Spezies vorhanden waren.

7.3.2.2. Einfluß des Si/Al Verhältnisses in den Edukten auf das Si/Al Verhältnis in den Produkten

Das Si/Al Verhältnis im Produkt stieg mit steigenden Si/Al Verhältnis im Edukt. Bei den kalzinierten (ca) und kalzinierten und wäßrig aufgearbeiteten Proben (cw) von 10,125/1 (12,5/1 im Ansatz) über 5,258/1 (4,778/1 im Ansatz) und 4,308/1 (3,676/1 im Ansatz) auf 3,757/1 (3,125/1 im Ansatz); bei den wäßrig aufgearbeiteten (wa) und wäßrig aufgearbeiteten und

kalzinierten Proben (wc) von 19,175/1 (12,5/1 im Ansatz) über 17,859/1 (4,778/1 im Ansatz) und 11,692/1 (3,676/1 im Ansatz) auf 10,558/1 (3,125/1 im Ansatz). Daß in Synthesen mit einem höheren Aluminiumteil im Reaktionsansatz mehr Aluminium eingebaut bzw. eingelagert worden, war ein erwartetes Ergebnis.

Die reduzierte Größe des Verhältnisses von Si/Al im Edukt zu den Si/Al Verhältnissen im Produkt erlaubte weitere Aussagen. Die Werte fielen bis auf eine Ausnahme bei größer werdendem Si/Al Verhältnis im Ansatz. Bei den kalzinierten (ca) und kalzinierten und wäßrig aufgearbeiteten Proben (cw) von 1,202 (Si/Al = 3,125/1 im Ansatz) über 1,172 (Si/Al = 3,676/1 im Ansatz) und 1,101 (Si/Al = 4,778/1 im Ansatz) auf 0,81 (Si/Al = 12,5/1 im Ansatz); bei den wäßrig aufgearbeiteten (wa) und wäßrig aufgearbeiteten und kalzinierten Proben (wc) von 3,379 (Si/Al = 3,125/1 im Ansatz) über 3,181 (Si/Al = 3,676/1 im Ansatz) auf 1,534 (Si/Al = 12,5/1 im Ansatz). Der Wert 3,738 bei einem Si/Al-Verhältnis von 4,778/1 im Ansatz bildete die Ausnahme. Das zeigte, daß sich Aluminium effektiver einbauen bzw. einlagern ließ, je niedriger der Aluminiumgehalt des Reaktionsansatzes lag. Der Gang der jeweils ersten drei Werte hätte auch mit einem besseren Einbau durch steigenden Wassergehalt der Aluminiumquellen begründet werden können. Die deutlich abgefallenen Werte bei den mit wasserfreien Silizium-Aluminium-Precursor hergestellten Proben mit einem Si/Al Verhältnis von 12,5/1 widerlegten diese Theorie. Der aufgezeigte nichtproportionale Gang des Einbaus bzw. der Einlagerung von Aluminium bezüglich des Aluminiumgehalts des Reaktionsansatzes wurde damit erklärt, daß bei Einbau von Aluminium in die MFI-Struktur die Grenze bei einem Si/Al-Verhältnis von 10 lag². Bei Werten unterhalb von 10 kollabiert die MFI-Struktur zunächst teilweise und dann völlig. Aus diesem Grund mußte der Großteil des Aluminiums ein- bzw. eingelagert sein und die limitierenden Größen für die Ein- bzw. Anlagerung bildeten die Oberfläche und das Porenvolumen. War die Oberfläche bedeckt bzw. das Porenvolumen blockiert, besaß das Aluminium in keinsten Weise eine Verankerung zum Zeolithen mehr und konnte deshalb leichter durch Lösen in Wasser oder Kalzinieren bei 550 °C entfernt werden. Eine oder beide Grenzen wurden bei der Steigerung des Si/Al Verhältnisses von 12,5/1 auf 3,125/1 überschritten und damit erklärte sich der nichtproportionale Gang des Einbaus bzw. der Ein- und Anlagerung von Aluminium im Vergleich zum Aluminiumanteil im Reaktionsansatz.

7.3.2.3. Überprüfung der Aluminiumkoordination mittels ^{27}Al MAS NMR

Die Überprüfung des Einbaus von Aluminium wurde mittels ^{27}Al MAS NMR vorgenommen. Alle Aluminiumspezies lagen oktaedrisch koordiniert vor (s. Abb. 7.13), was der 100 % Peak bei 0 ppm bewies.

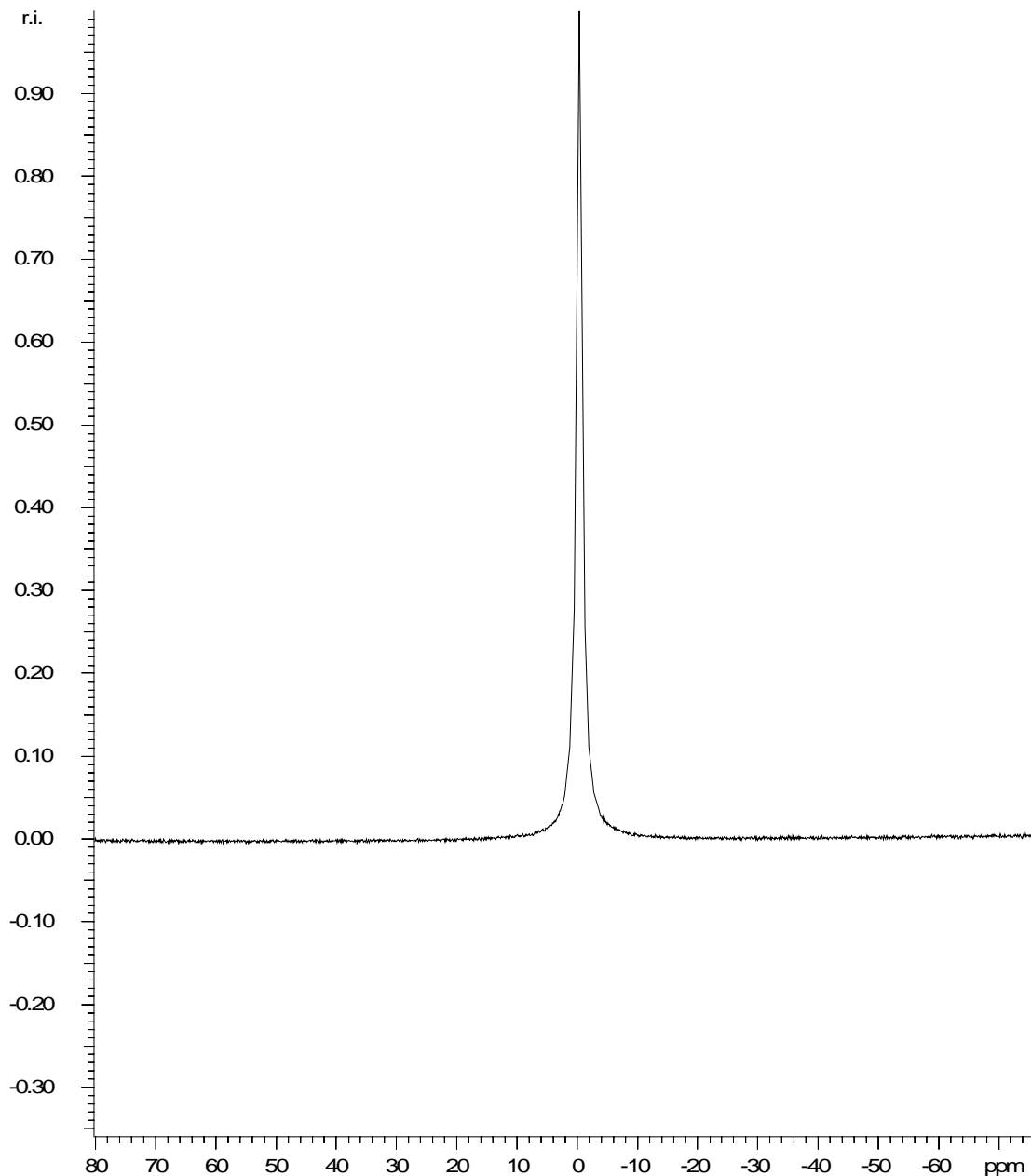


Abb. 6.13: ^{27}Al MAS NMR einer direkt kalzinierten Al-MFI Probe

Das bedeutete, daß Aluminium mittels der trockenen Synthese nicht tetraedrisch in das MFI-Gerüst eingebaut, sondern oktaedrisch ein- oder angelagert wurde.

7.3.2.4. Einfluß von Impfkristallen auf das Si/Al Verhältnis in den Produkten

Der Einsatz von Impfkristallen hatte ebenfalls einen Einfluß auf das Si/Al Verhältnis im Produkt. Bei den kalzinierten (ca) und kalzinierten und wäßrig aufgearbeiteten (cw) Proben erhielten wir mit Impfkristallen bei einem Si/Al Verhältnis von 3,125/1 im Ansatz ein durchschnittliches Si/Al Verhältnis von 4,558/1 in den Produkten gegenüber 4,225/1 in den Synthesen ohne Impfkristalle. Die entsprechenden Verhältnisse bei den Proben mit einem Si/Al Verhältnis von 12,5/1 im Ansatz lagen bei 10,4/1 mit Impfkristallen und 9,85/1 ohne Impfkristalle. Die leicht erhöhten Verhältnisse der Produkte aus Impfkristallsynthesen erklärten sich damit, daß das Si/Al Verhältnis der Impfkristalle von 63/1 wesentlich höher lag. Bei den wäßrig aufgearbeiteten (wa) und wäßrig aufgearbeiteten und kalzinierten Proben lagen die Verhältnisse bei den Impfkristallsynthesen mit 14,617/1 gegenüber 10,292/1 sowie 21,65/1 gegenüber 17,5/1 deutlich höher. Schaute man sich die Tabelle in Anhang A.4.2. an, wurde deutlich, warum das so war. Die unterhalb des Sättigungsdampfdrucks synthetisierten Proben wiesen bei den zuerst wäßrig aufgearbeiteten Proben wesentlich höhere Si/Al Verhältnisse auf. Klammerte man diese aus, lag das Verhältnis mit 11,027/1 bei den Proben aus den Impfkristallsynthesen wiederum nur geringfügig über dem Verhältnis 10,292/1 bei den Proben aus den Synthesen ohne Impfkristalle. Im Autoklaven wurden keine Impfkristallsynthesen mit einem Si/Al Verhältnis von 12,5/1 im Ansatz unterhalb des Sättigungsdampfdrucks durchgeführt. Das Si/Al Verhältnis von 21,65/1 bei den Proben aus den Impfkristallsynthesen liegt ebenfalls etwas oberhalb des Si/Al Verhältnisses von 17,5/1 bei den Proben aus den Synthesen ohne Impfkristalle.

7.3.2.5. Einfluß der Reaktionswassermenge auf das Si/Al Verhältnis in den Produkten

Daß bei den wäßrig aufgearbeiteten (wa) und wäßrig aufgearbeiteten und kalzinierten Proben (wc) der Sättigungsdampfdruck die Hauptrolle für den Aluminiumanteil in den Produkten spielte, konnte man sehr gut am Muster in der Tabelle in Anhang A.4.2. erkennen. Während die Werte der am Sättigungsdampfdruck synthetisierten Proben in der gleichen Größenordnung lagen, setzten sich die Werte der unterhalb des Sättigungsdampfdrucks deutlich ab. Bei den kalzinierten und kalzinierten und wäßrig aufgearbeiteten Proben war der Unterschied der Si/Al Verhältnisse der Synthesen mit und ohne Impfkristalle zwar nur gering aber konstant da. Die Si/Al Verhältnisse der Impfkristallsynthesen lagen bei vergleichbaren Synthesen wie oben ausnahmslos höher.

Aus dem eben Gesagten wird klar, daß auch der Sättigungsdampfdruck das Si/Al Verhältnis in den Produkten beeinflusste. Vergleich man die Si/Al Verhältnisse der kalzinierten und kalzinierten und wäßrig aufgearbeiteten Proben aus Synthesen unterhalb und am Sättigungsdampfdruck, so trat hier aufgrund des im letzten Absatz beschriebenen Tabellenmusters eine Nivellierung ein. Unterhalb des Sättigungsdampfdrucks erhielten wir ein durchschnittliches Si/Al Verhältnis von 4,571/1, am Sättigungsdampfdruck von 4,413/1. Nahmen wir die Werte der Proben aus den Impfkristallsynthesen, so errechnete sich sowohl am als auch unterhalb des Sättigungsdampfdrucks ein Si/Al Verhältnis von 4,517/1 im Durchschnitt. Es war kein Unterschied festzustellen. Bei den wäßrig aufgearbeiteten und wäßrig aufgearbeiteten und kalzinierten Produkten aus den Synthesen mit einem Si/Al Verhältnis von 3,125/1 im Ansatz haben wir am Sättigungsdampfdruck ohne Impfkristalle ein Si/Al Verhältnis von 10,292/1 in den Produkten und am Sättigungsdampfdruck mit Impfkristallen ein Si/Al Verhältnis von 11,017/1. Bei den unterhalb des Sättigungsdampfdrucks synthetisierten Proben fiel dieser Wert auf 16,05/1. Das heißt, die Produktpalette unterhalb des Sättigungsdampfdrucks enthielt mehr wasserlösliche Aluminium-Spezies als vergleichbare Rohprodukte aus Synthesen am Sättigungsdampfdruck.

7.3.2.6. Einfluß des Einsatzes der Kugelmühle auf das Si/Al Verhältnis der Produkte

Der Einsatz der Kugelmühle in der Probenvorbereitung beeinflusste das Si/Al Verhältnis nur schwach. Bei kalzinierten und kalzinierten und wäßrig aufgearbeiteten Proben aus vergleichbaren Synthesen betrug das Si/Al Verhältnis ohne Kugelmühle 4,3/1 respektive 4,314/1 mit Kugelmühle. Die wäßrig aufgearbeiteten und wäßrig aufgearbeiteten und kalzinierten Proben wiesen bei einem Kugelmühleneinsatz in der Vorbereitung mit einem Si/Al Verhältnis von 14,2/1 gegenüber 12,517/1 ohne Kugelmühleneinsatz eine Differenz auf. Die stärkere Aktivierung durch die Kugelmühle förderte die Entstehung wasserlöslicher Aluminium-Spezies in geringem Maße oder die Löslichkeit wurde durch die kleineren Kristallite der entstandenen Aluminium-Spezies in den Kugelmühlensynthesen erhöht.

7.3.2.7. Zusammenfassung

1. Die Aufarbeitungsmethode übte den weitaus größten Einfluß auf das Si/Al Verhältnis in den Produkten aus. Das spiegelte sich in einem mittleren Si/Al Verhältnis von 4,8/1 in direkt kalzinierten Produkten gegenüber 14,45/1 in zunächst wäßrig aufgearbeiteten Proben wieder.

2. Das Si/Al Verhältnis in den Produkten stieg wie zu erwarten mit steigendem Si/Al Verhältnis im Eduktgemisch. Die reduzierte Größe des Verhältnisses von Si/Al im Edukt dividiert durch das Si/Al Verhältnis im Produkt fiel bei größer werdendem Si/Al Verhältnis im Reaktionsansatz. Demnach wurde Aluminium effektiver eingebaut bzw. eingelagert, wenn der Aluminiumgehalt des Reaktionsansatzes niedriger war.
3. ²⁷Al MAS NMR Untersuchungen zeigten, daß das Aluminium in den Produkten ausnahmslos oktaedrisch koordiniert vorlag und damit nicht isomorph in die MFI-Struktur eingebaut worden war.
4. Der Einsatz von Impfkristallen bewirkte ein geringfügig erniedrigtes Si/Al Verhältnis in den Produkten, da das Si/Al Verhältnis der Impfkristallquelle mit 63/1 deutlich niedriger lag. Dieser Effekt wurde bei den wäßrig aufgearbeiteten und wäßrig aufgearbeiteten und kalzinierten Proben überlagert vom Einfluß der Menge an Ammoniumfluorid im Reaktionsansatz.
5. Bei den unterhalb des Sättigungsdampfdrucks durchgeführten Synthesen lagen die Si/Al Verhältnisse in den Produkten mit 16,05/1 gegenüber 10,654/1 in den Produkten aus am Sättigungsdampfdruck durchgeführten Synthesen deutlich höher. Offensichtlich entstanden unterhalb des Sättigungsdampfdrucks mehr wasserlösliche Aluminium-Spezies während der Synthese.
6. Der Einsatz der Kugelmühle hatte keinen Einfluß auf das Si/Al Verhältnis der kalzinierten und kalzinierten und wäßrig aufgearbeiteten Produkte, erhöhte aber das Si/Al Verhältnis der wäßrig aufgearbeiteten und wäßrig aufgearbeiteten und kalzinierten Produkten von 12,517/1 auf 14,2/1.
7. Eine größere Aktivierung förderte ebenso wie eine geringere Menge an Ammoniumfluorid im Reaktionsansatz die Entstehung wasserlöslicher Aluminium-Spezies im Prozeß der trockenen Synthese.

7.3.3. Spezifisches Mikroporenvolumen

Hier wurde analysiert, inwieweit sich die Aufarbeitungsmethode auf das frei zugängliche Mikroporenvolumen auswirkte. Als spezifisches Mikroporenvolumen wurde die adsorbierte Menge an flüssigem Stickstoff in $[\text{cm}^3/\text{g}]$ bei $p/p_0 = 0,1$ definiert. Das hatte zwei Gründe: erstens existierte keine Theorie für die Berechnung des Mikroporenvolumens von Zeolithen bzw. zeolithanalogen Materialien aus Stickstoffsorptionsdaten und zweitens wandelte sich der adsorbierte flüssig-analoge Stickstoff bei p/p_0 zwischen 0,11 und 0,15 in einen fest-analogen Stickstoff um¹⁷. 1994 verwarf Bonardet¹⁸ den fest-analogen Zustand aufgrund von ¹⁵N NMR Untersuchungen und

bezeichnete die dichtere Phase bei höheren relativen Drücken als eingeschränkt-flüssig. Die Phasenverdichtung konnte sowohl durch Temperaturerniedrigung als auch durch eine Druckerhöhung erreicht werden und bewirkte eine 10 %ige Erhöhung des adsorbierten Volumens an Stickstoff. Das wichtigste Kriterium für eine korrekte Isothermenauswertung, den Wert auf einem horizontalen Kurvenabschnitt abzulesen, war bei $p/p_0 = 0,1$ erfüllt. Die bei allen Isothermen auftauchende Hysterese zwischen $p/p_0 = 0,1$ und $0,2$ bewies die gute Kristallinität der Proben¹⁷. Isothermen polymorpher MFI-Kristalle wiesen keine Hysterese auf¹⁹.

7.3.3.1. Einfluß der Aufarbeitungsmethode auf das spezifische Mikroporenvolumen

Zunächst wurden alle spezifischen Mikroporenvolumina der kalzinierten Proben mit denen der kalzinierten und dann wäßrig aufgearbeiteten und denen der wäßrig aufgearbeiteten und danach kalzinierten verglichen. Man sah, daß die durchschnittlichen spezifischen Mikroporenvolumina der kalzinierten und kalzinierten und wäßrig aufgearbeiteten Proben mit $62,2$ bzw. $61,4 \text{ cm}^3/\text{g}$ fast identisch waren, während das durchschnittliche spezifische Mikroporenvolumen der wäßrig aufgearbeiteten und dann kalzinierten Proben mit $69,1 \text{ cm}^3/\text{g}$ höher lag (s. Anhang A.4.4.).

7.3.3.2. Einfluß der Aufarbeitungsmethode und der Reaktionswassermenge auf das spezifische Mikroporenvolumen

Eine differenziertere Betrachtung der Ergebnisse aus 7.3.3.1. ergab, daß die spezifischen Mikroporenvolumina der unterhalb des Sättigungsdampfdrucks hergestellten Proben mit $55,6$ (ca), $54,7$ (cw) und $55,4 \text{ cm}^3/\text{g}$ (wc) ähnlich hoch lagen. Während die spezifischen Mikroporenvolumina der am Sättigungsdampfdruck synthetisierten Proben und direkt kalzinierten Proben mit $64,9 \text{ cm}^3/\text{g}$ (ca) und $64,1 \text{ cm}^3/\text{g}$ (cw) in der gleichen Größenordnung lagen, setzten sich die am Sättigungsdampfdruck synthetisierten, wäßrig aufgearbeiteten und dann kalzinierten Proben mit einem spezifischen Mikroporenvolumen von $74,5 \text{ cm}^3/\text{g}$ deutlich ab. Unterhalb des Sättigungsdampfdrucks spielte die Kristallinität die entscheidende Rolle für das frei zugängliche Mikroporenvolumen; am Sättigungsdampfdruck wurde mehr Aluminium eingebaut bzw. eingelagert (s. Kap. 6.2.2.) und der Aluminiumgehalt entschied hauptsächlich über das frei zugängliche spezifische Mikroporenvolumen. Die direkt kalzinierten Proben enthielten mehr Aluminium-Spezies, die die Porenöffnungen bzw. die Kanäle teilweise blockierten. Das zeigte, daß Aluminium auch innerhalb der Poren und Kanäle existierte und nicht nur an der äußeren Oberfläche der zeolithanalogen Materialien haftete. Dies bestätigten REM-

Aufnahmen der Proben, die auch bei höheren Si/Al Verhältnissen in den Produkten keine Aluminium-Spezies auf den Kristallen zeigten (Abb. 7.14).

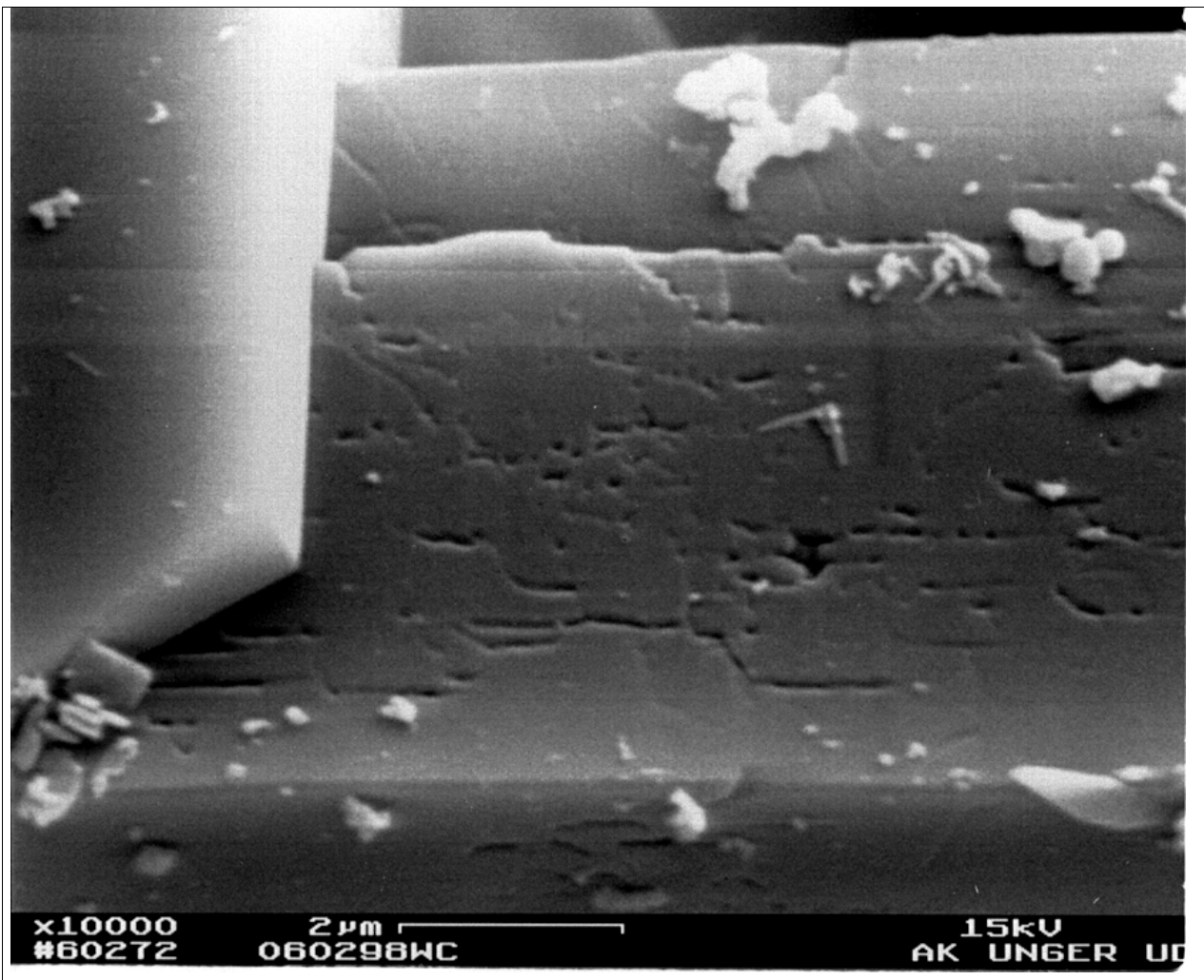


Abb. 7.14: REM-Bild einer wäßrig aufgearbeiteten und kalzinierten Al-MFI Probe

7.4. Synthesen im Gasreaktor

Im Gasreaktor der chemischen Versuchsanlage (s. Kap. 5) wurden gasförmiges Siliziumtetrafluorid, gasförmiges Trimethylamin und Wasser, das über einen Stickstoffstrom zugeleitet wurde, zur Reaktion gebracht. Die Zielstruktur war das mikroporöse zeolithanaloge Material Dodecasil 3C. Wir erhofften uns durch die Gasphasenreaktion eine Verkürzung der Synthesezeit im Vergleich zur trockenen Synthese. Außerdem wäre eine erfolgreiche Gasphasenreaktion ein direkter Beweis für den Gasphasentransportmechanismus gewesen (s. Kap. 12.).

7.4.1. Durchführung der Reaktion

Bei allen 25 Versuchen wurden jeweils 8 g bzw. $7,6 \cdot 10^{-2}$ mol Siliziumtetrafluorid, $3,37 \text{ cm}^3$ bzw. $3,8 \cdot 10^{-2}$ mol Trimethylamin und eine unbekannte Menge an Wasser im Reaktor vermischt und zur Reaktion gebracht (s. Kap. 6.3.). Gasförmige Produkte und unreaktierte Edukte entwichen über den Auslaßteflonschlauch und wurden in nachgeschalteten mit Salzsäure- bzw. Kalziumchlorid-Lösung bestückten Gaswaschflaschen aus Teflon vernichtet. Als zusätzlicher Nukleationspunkt wurden teilweise unterschiedlich präparierte Keramik-Plättchen im Reaktor plaziert. Die genauen Daten finden sich in Anhang A.5.1.

7.4.2. Ergebnisse und Diskussion

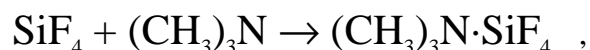
7.4.2.1. Produktausbeute

Die Produkte waren so leicht, daß sie zum Teil vom Gasstrom in die erste Gaswaschflasche transportiert wurden. Die Keramiken wurden von den Produkten im Reaktor getrennt und diese wiederum getrennt von den Produkten in der ersten Gaswaschflasche aufbewahrt. Die Produkte in der ersten Gaswaschflasche mußten in 32 % der Synthesen verworfen werden, da bei Beendigung der Reaktion manchmal ein Unterdruck entstand, der die Salzsäure in der zweiten Gaswaschflasche in die vorgeschaltete Sicherheitswaschflasche zurücksog.

Aus der Tabelle in Anhang A.5.2. ergab sich, daß dem Reaktor im Durchschnitt 1,07 g Produkt und der ersten Gaswaschflasche im Durchschnitt 0,44 g Produkt entnommen wurde.

7.4.2.2. Elementaranalyse

Die Ergebnisse der Elementaranalyse von zehn ausgewählten Produkten in Bezug auf die Stoffe C, H und N sind in Anhang A.5.3. zu finden. Die ausgewählten Proben wiesen im Durchschnitt ein molares Verhältnis von $C_{3,13}:H_{9,59}:N$ auf, was ungefähr der Zusammensetzung von Trimethylamin, C_3H_9N , entspricht. Bei der möglichen Säure-Base-Adduktbildung



sollte der im Produkt der Gewichtsanteil von C, H und N 36 % betragen. Die Verbrennungsanalyse ergab einen durchschnittlichen Anteil von 34,5 % (s. Anhang A.5.3.), was eine gute Übereinstimmung bedeutete. Gleichzeitig sollte der Fluoridgehalt bestimmt werden. Bei der

Standard-Halogenbestimmung wäre die Verbrennung so durchgeführt worden, daß Halogenwasserstoff entstanden wäre. Der Halogenwasserstoff wäre in wäßriger Lösung aufgefangen und mit Ag^{\oplus} -Ionen titriert worden, die in einem Coulometer aus elementarem Silber gebildet worden wären. Der Haken daran war, daß Silberfluorid gut löslich in Wasser war und somit die genaue coulometrische Titration ausschied. Die im Analysenlabor verfügbare Methode zur Bestimmung des Gewichtsanteils an Fluor wurde als unsicher und teuer geschildert²⁰. Auch die Bestimmung des Siliziumsanteils galt als schwierig, unsicher und teuer²⁰. Daher wurden Fluor- und Siliziumanteil der Proben nicht bestimmt.

7.4.2.3. XRD Messungen

Ergänzend zur Elementaranalyse wurden XRD Messungen durchgeführt. Die Diffraktogramme der weißen, flockigen, nach Trimethylamin riechenden Substanz wiesen folgende relative Peak-Intensitäten auf:

5,78/X 4,09/8 4,74/4 3,36/3 8,18/2 .

Nachforschungen in der JCPDS-Datei ergaben, daß die Peaks bei 5,78/X, 4,09/8 und 3,36/3 vom Doppelsalz $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 \cdot \text{NH}_4\text{F}$ stammten, für die die JCPDS-Datei 3-97 folgende Wertepaare vorgab:

5,8/X 4,08/X 3,31/4 .

Der Peak bei einem d-Wert von 4,74 wurde Ammoniumhexafluorosilikat zugeordnet, obwohl der d-Wert des 100 %-Peaks in der JCPDS-Datei 7-13 mit 4,844 angegeben war. Die Richtigkeit dieser Annahme bewies die Aufnahme eines Pulverdiffraktogramms von Ammoniumhexafluorosilikat der Firma Aldrich, bei der der experimentell bestimmte d-Wert ebenfalls 4,74 betrug. Der Peak bei $10,8^\circ 2\theta$, was einem d-Wert von 8,18 entspricht, konnte nicht zugeordnet werden.

Trotzdem wäre die Analyse der Diffraktogramme zufriedenstellend gewesen, wenn nicht die Ergebnisse der Elementaranalyse gewesen wären. So besaß weder das Doppelsalz $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 \cdot \text{NH}_4\text{F}$ noch Ammoniumhexafluorosilikat ein Kohlenstoffatom, obwohl nach der Elementaranalyse der gesuchte Kristall mindestens drei Kohlenstoffatome enthalten mußte. Wir hätten uns einen teilweisen Abbau des Trimethylamin vorstellen können, nicht aber die für die XRD-Daten notwendige totale Degradation von Trimethylamin zu Ammoniak. Das nach dem Ergebnis der Elementaranalyse wahrscheinlichste Produkt $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{SiF}_4$ konnte mittels Röntgenmessungen nicht verifiziert werden, da keine Literaturdaten vorlagen. Der penetrante

Fischgeruch war der einzige weitere Hinweis auf das Vorhandensein von Trimethylamin im Produkt.

7.4.2.4. REM Untersuchungen

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen zeigten keine Kristalle außer den zugesetzten Impfkristallen auf den Keramikplättchen, wobei das REM natürlich nur eine begrenzte Auflösung besaß (s. Kap. 3.4.2.). Weder die für $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 \cdot \text{NH}_4\text{F}$ typischen tetragonalen Prismen noch die auf dem kubischen System des Ammoniumhexafluorosilikat basierenden Ammoniumhexafluorosilikat-Nadeln wurden unter dem REM gesichtet. Die makroskopisch amorph aussehenden Strukturen verrieten keinen Kristallhabitus und konnten so nicht als weiteres Indiz für die eine oder andere Substanz verwendet werden.

7.4.3. Zusammenfassung und Ausblick

Zusammenfassend ließ sich sagen, daß die Reaktorprodukte aufgrund der Elementaranalyse $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{SiF}_4$ Addukte waren, die XRD-Analyse aber zu dem Doppelsalz $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 \cdot \text{NH}_4\text{F}$ und Ammoniumhexafluorosilikat führte. Eine eindeutige Identifizierung war nicht möglich. Ausgeschlossen war die Entstehung von Dodecasil 3C Kristallen größer 100 nm oder eine größere Anzahl kleinerer Dodecasil 3C Kristalle im Gasreaktor. Ersteres hätten wir unter dem REM gesehen, letzteres hätte Reflexe im Pulverdiffraktogramm zur Folge gehabt. Somit war die kurze Reaktionszeit mit 2 Stunden zwar zufriedenstellend, die Hauptprodukte waren jedoch nicht die gewünschten.

Verschiedene Veränderungen könnten in Zukunft zu einer erfolgreichen Synthese von mikroporösen Produkten in einem Gasreaktor führen. Man könnte die Reaktion unter Kühlung bzw. Erhitzung durchführen, die Durchmischung im Reaktor verfeinern und verlängern, die Geometrie des Reaktionsraumes verändern und die Edukte kontinuierlich zuführen. Bei Reaktionstemperaturen über 60 °C könnte auch Siliziumtetrachlorid mit einem Siedepunkt von 58 °C gasförmig zugeführt werden. Die Synthese einer mikroporösen Struktur über eine Gasphasenreaktion wird gelingen, wenn sich aufgrund der gewählten Edukte, einer optimalen Verwirbelung und einer geeigneten Reaktionstemperatur geordnete Untereinheiten in der Gasphase ausbilden werden. Würden sich diese im Verlaufe der Reaktion zusammenschließen und ein mikroporöses Material bilden, würde dieses ab einem bestimmten Gewicht aus dem Gasstrom ausfallen und könnte über Auffangbehälter kontinuierlich entzogen werden. Mit dieser

Arbeit wurde ein erster Schritt in Richtung einer kontinuierlichen Gasphasensynthese von mikroporösen Materialien getan. Die Gasphasensynthese würde eine interessante und schnelle Alternative zu den herkömmlichen hydrothermalen Synthesen darstellen und neue Möglichkeiten zur Abscheidung von mikroporösen Materialien auf verschiedenen Oberflächen bieten.

-
1. U. Deforth, Diplomarbeit, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, (1995)
 2. A. Tißler, pers. Mitteilung
 3. U. Müller and W. Steck, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 84 (1994) 203
 4. M.R. Klotz, U.S. Patent 4.269.813 (1981)
 5. J.C. Jansen, E. Biron and H. van Bekkum, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 37 (1988) 133
 6. J.L. Guth, H. Kessler, J.M. Hilge, J.M. Lamblin, J. Patarin, *ACS Symp. Ser.*, 398 (1989) 176
 7. U. Deforth, K.K. Unger and F. Schüth, *Microporous Materials*, 9 (1997) 287
 8. Holleman, Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, de Gruyter, Berlin, (1985) 847
 9. Holleman, Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, de Gruyter, Berlin, (1985) 746
 10. Holleman, Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, de Gruyter, Berlin, (1985) 747
 11. M.A. Uguina, D.P. Serran , G. Ovejero, R. van Grieken and M. Camacho, *Zeolites*, 18 (1997) 368
 12. Do Trong On, Loic Le Noc and Laurent Bonneviot, *Chem. Commun.*, (1996) 299
 13. S. Bordiga, S. Coluccia, C. Lamberti, L. Marchese and A. Zecchina, *J. Phys. Chem.*, 98 (1994) 4125
 14. M. Wark, pers. Mitteilung
 15. J.H.C. van Hooff and J.W. Roelofsen, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 58 (1994) 246
 16. H. Ginsberg, K. Wefers, *Die Metallischen Rohstoffe*, Hrsg. Ferdinand Friedensburg, 15. Band, Aluminium, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart (1962)
 17. U. Müller and K.K. Unger, *Characterization of Porous Solids*, Eds. K.K. Unger et al., Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, (1988) 101
 18. J. Bonardet, J. Fraissard, K.K. Unger, D. Kumar, M. Ferrero, J. Ragle and W.C. Conner; J. Roquerol, F. Rodríguez-Reinoso, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 87 (1989) 319
 19. E.M. Flanigen, J.M. Bennett, R.W. Grose, J.P. Cohen, R.L. Patton, R.M. Kirchner and J.V. Smith, *Nature*, 271 (1978) 512
 20. Elementaranalytiker der Organik, Johannes Gutenberg-Universität Mainz

8. Einbau von Aluminium, Bor und Titan in die MFI-Struktur

8.1. Einleitung und Zielsetzung

Hier wurden Aluminium-, Bor- und Titaneinbau noch einmal vergleichend betrachtet, da das ein wichtiger Baustein für das Verständnis des Mechanismus der trockenen Synthese darstellte (s. Kap. 12.).

8.2. Einbau von Aluminium in die MFI-Struktur

Teilweise wurde der Einbau von Aluminium in die MFI-Struktur bereits in den Kapiteln 7.2.1. und 7.3. abgehandelt. Ob Aluminium tetraedrisch koordiniert im MFI-Gitter vorlag, wurde mittels XRD und ^{27}Al MAS NMR überprüft. Die Auswertung der Pulverdiffraktogramme führte uns zu den Gitterkonstanten der jeweiligen Proben und damit zu den Elementarzellvolumina (s. A.6.1.). Das durchschnittliche Elementarzellvolumen für Al-MFI war mit $5341,7 \text{ \AA}^3$ gegenüber $5336,5 \text{ \AA}^3$ für Silikalit 1 geringfügig größer. Die Elementarzellenvergrößerung deutete auf einen teilweisen Einbau von Aluminium in die MFI-Struktur hin. Ein kompletter Einbau erschien unmöglich, da der Aluminiumanteil in den Produkten dafür zu hoch war (s. Kap. 7.3.2.). Ein einzelner Peak bei 0 ppm im ^{27}Al MAS NMR Spektrum (s. Kap. 7.3.2.) zeigte jedoch, daß alles Aluminium oktaedrisch eingebaut bzw. eingelagert worden war. Die geringe durchschnittliche Vergrößerung der Elementarzelle war demnach auf die Ein- bzw. Anlagerung oktaedrischer Aluminiumspezies und nicht auf den isomorphen Einbau von Aluminium in die MFI-Struktur zurückzuführen.

8.3. Einbau von Bor in die MFI-Struktur

In meiner Diplomarbeit wurde der Boreinbau in die MFI-Struktur über das verringerte Elementarzellvolumen der B-MFI Proben bewiesen. In dieser Untersuchung wurden ergänzende ^{11}B MAS NMR Messungen durchgeführt. Diese bestätigten den tetraedrischen Einbau von Bor durch einen einzelnen Peak bei $-3,6 \text{ ppm}^1$. Da die Kristallitgrößenverteilung einheitlich war (s. Abb. 8.1 und Abb. 8.2) und Bor tetraedrisch eingebaut worden war, wurde das Borverteilungsprofil mittels ESMA ermittelt, was in Kapitel 7.2.2. beschrieben und diskutiert worden war.

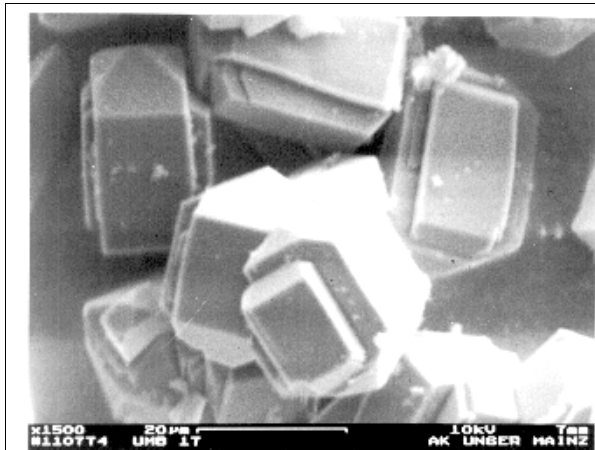


Abb. 8.1: Einheitliche Größe der B-MFI Kristalle

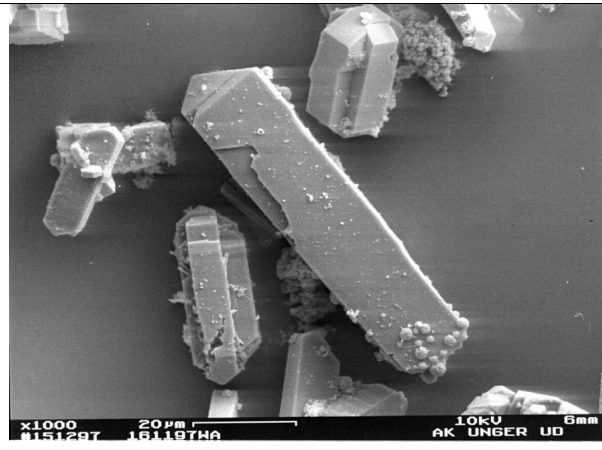


Abb. 8.2: Uneinheitliche Größe der Al-MFI Kristalle

8.4. Einbau von Titan in die MFI-Struktur

Um den Titaneinbau ins MFI-Gerüst zu überprüfen, wurden XRD und UV/VIS als Charakterisierungsmethoden eingesetzt. Die Berechnung der Gitterkonstanten aus den XRD-Daten ergab eine Vergrößerung, was sich in einer geringfügigen Vergrößerung des Elementarzellvolumens von $5341,2 \text{ \AA}^3$ gegenüber $5336,5 \text{ \AA}^3$ für Silikalit 1 (s. A.6.1.) auswirkte. UV/VIS-Daten erlaubten differenzierte Aussagen bezüglich der Titankoordination des Titans in den Ti-MFI Kristallen. Absorptionsmaxima von unterhalb 200 nm bis 220 nm bewiesen den Einbau von Titan in tetraedrische MFI-Gitterpositionen (s. Kap. 7.2.3.). Bei Produkten mit einem hohen Titananteil sah man teilweise eine Schulter im UV/VIS Spektrum bei höheren Wellenlängen, die von oktaedrisch bzw. oktaedrisch verzerrt koordiniertem Titandioxid herrührte.

8.5. Zusammenfassung

Die Ergebnisse dieser Arbeit verdeutlichten, daß die trockene Synthese in Bezug auf einen isomorphen Ersatz von Silizium durch andere T-Atome eingeschränkt ist. Der tetraedrische Einbau von Bor in die MFI-Struktur gelang, Titan wurde teilweise tetraedrisch eingebaut und Aluminium ließ sich in keine tetraedrische MFI-Gitterposition zwängen.

1. K.F.M.G.J. Scholle and W.S. Veemann, Zeolites, 5 (1985) 118

9. Steuerung der trockenen Synthese im Hinblick auf die Kristallinität der Produkte

9.1. Stand der Forschung und Zielsetzung

1995 hing die Kristallinität der Produkte von der Precursorqualität (s. Kap. 6.1.1.) ab, die experimentell nicht überprüft werden konnte. Es mußte stets eine Testreihe gefahren werden, um festzustellen, ob der Precursor zu kristallinen Produkten führte. Jedoch war auch ein ein oder mehrere Male erfolgreich eingesetzter Precursor keine Garantie dafür, daß eine trockene Synthese zu kristallinen Produkten führte. Die Steuerungsparameter der trockenen Synthese waren 1995 nicht bekannt, so daß manchmal vier Wochen lang kein kristalliner Silikalit 1 erhalten wurde¹. Wir wollten die trockene Synthese zu einer kalkulierbaren und robusten Synthese machen und mußten dafür die Steuerungsparameter der trockenen Synthese herausfinden.

9.2. Vorgehensweise

Die Synthesen wurden wie in Kapitel 6.1.2. beschrieben durchgeführt. Als Synthesesystem wurde Ti-MFI ausgewählt, da diese trockene Synthese ohne Kenntnis der Steuerungsparameter und den Einsatz von Impfkristallen gute Ergebnisse lieferte. Ein Teil der Ti-MFI Synthesen wurde schon in Kapitel 7.2.3. beschrieben und ausgewertet. Hier wurden die Versuchsreihen hinsichtlich möglicher Steuerungsparameter der trockenen Synthese im Hinblick auf die Kristallinität der Produkte analysiert. Die Eduktzusammensetzung war 1 SiO₂ : 0,059 TiO₂ : 2,4 NH₄F : 0,053 TPABr.

9.3. Ergebnisse und Diskussion

9.3.1. Einfluß der Temperatur auf die Kristallinität der Produkte

Zunächst wurde der Einfluß der Temperatur auf die Kristallinität untersucht. Hierfür standen Heizblöcke zur Verfügung, in die die Autoklaven hineingestellt wurden. Die Heizblöcke waren mit einem 818D-Temperaturregler von Eurotherm verbunden, der es ermöglichte, Anfangstemperatur und Aufheizrate zu variieren. Als erstes wurde die Anfangstemperatur variiert und die Aufheizrate mit 0,1 K/Min und die Endtemperatur mit 200 °C konstant gehalten. Die Visualisierung der Ergebnisse in Abbildung 9.1 zeigte: je niedriger die Anfangstemperatur, desto

kristalliner das Produkt. Bei einer Anfangstemperatur von 90 °C waren die Produkte im Durchschnitt zu 98 % kristallin.

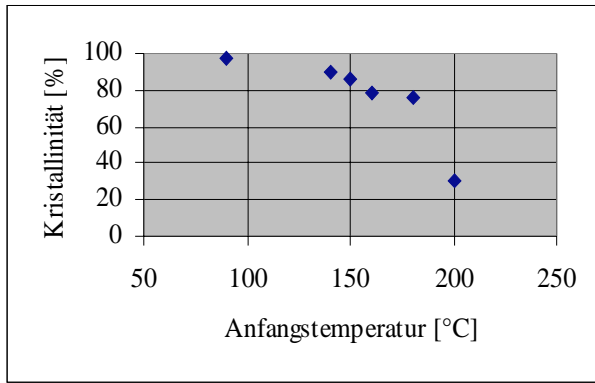


Abb. 9.1: Kristallinität von Ti-MFI Kristallen in Abhängigkeit von der Anfangstemperatur

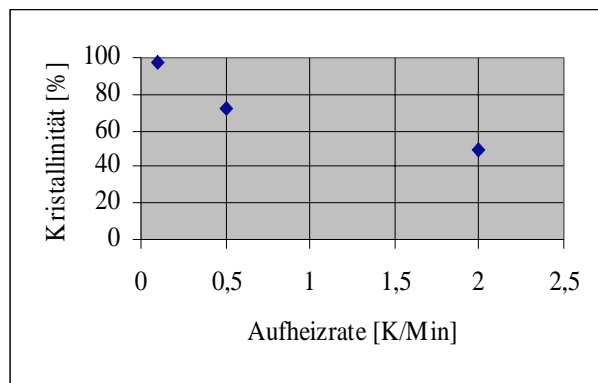


Abb.9.2: Kristallinität von T-MFI Kristallen in Abhängigkeit von der Aufheizrate

In den nächsten Versuchsreihen wurde die Aufheizrate variiert, die Anfangstemperatur mit 90 °C und die Endtemperatur mit 200 °C konstant gehalten. Durch eine Erniedrigung der Aufheizrate erhöhte sich die Kristallinität der Produkte (s. Abb. 9.2). Waren bei einer Aufheizrate von 0,5 K/Min die Produkte im Durchschnitt zu 72 % kristallin, so wiesen die mit einer Aufheizrate von 0,1 K/Min synthetisierten Proben eine durchschnittliche Kristallinität von 98 % auf.

9.3.2. Einfluß der Zerkleinerungsmethode auf die Kristallinität der Produkte

Nun wurde der Einfluß des Einsatzes einer Kugelmühle im Vergleich zur Probenvorbereitung mit Mörsern im Porzellanmörser untersucht. Hierfür stand eine Planetenkugelmühle der Firma Fritsch zur Verfügung, deren Zirkondioxidkugeln (Durchmesser 22 mm) bei voller Leistung Materialien mit der 50fachen Erdanziehungskraft in Zirkondioxid-beschichteten 250 ml Stahlbechern vermahlen. Die Edukte wurden 5 Minuten mit 40facher Erdanziehungskraft und 1 Kugel pro 3 Gramm Edukte vermahlen und vermischt. Im Vergleich dazu wurden die Edukte im Mörser 5 Minuten lang mit starker bzw. schwacher Handkraft zermörsert und vermischt. Die besten Ergebnisse wurden mit der Kugelmühle erzielt: alle Proben waren zu 100 % kristallin. Das starke Mörsern führte im Durchschnitt zu 81 % kristallinen Materialien, während nach schwachem Mörsern eine durchschnittliche Kristallinität von 68 % erzielt wurde (s. Abb. 9.3). Eine höhere Mahlstärke führte offensichtlich zu kristallineren Produkten.

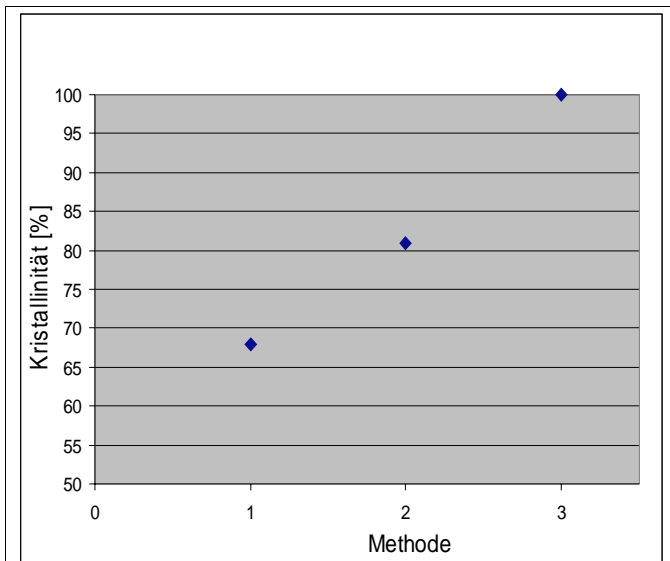


Abb. 9.3: Kristallinität in Abhängigkeit von der Zerkleinerungsmethode in der Probenvorbereitung

Hierbei bedeutete:

Methode 1: 5minütiges schwaches Mörsern der Edukte im Porzellanmörser

Methode 2: 5minütiges starkes Mörsern der Edukte im Porzellanmörser

Methode 3: 5minütiges Mahlen der Edukte mit 40facher Erdanziehungskraft in der Kugelmühle

9.3.3. Einfluß der Kugelmühlenparameter auf die Kristallinität der Produkte

Daraufhin wurde der Einfluß der Kugelmühle gründlich untersucht. Die Kugelmühle besaß drei variable Parameter: die Kugelanzahl, die Mahldauer und die Mahlstärke. Zunächst wurde die Abhängigkeit der Kristallinität von der Menge an Edukten in Gramm pro Zirkondioxidkugel untersucht. Bei einer konstanten Einwaage von 15 Gramm an Edukten wurden 1 bis 6 Zirkondioxidkugeln eingesetzt. Je mehr Kugeln zugegeben wurden, desto höher die Kristallinität der Produkte (s. Abb. 9.4). Unterhalb 4 Gramm Edukte pro Kugel waren alle Proben 100 % kristallin. Weiterhin wurden bei konstant 3 Gramm Edukte pro Kugel die Parameter Mahlkraft und Mahldauer variiert (s. Abb. 9.5).

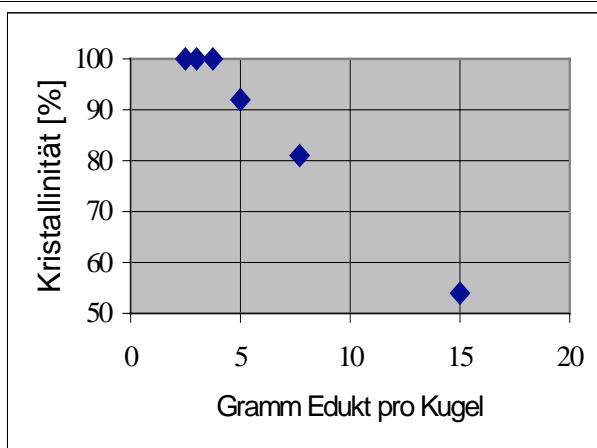


Abb. 9.4: Kristallinität der Titan-MFI Kristalle in Abhängigkeit von der Menge Edukt in Gramm pro Kugel

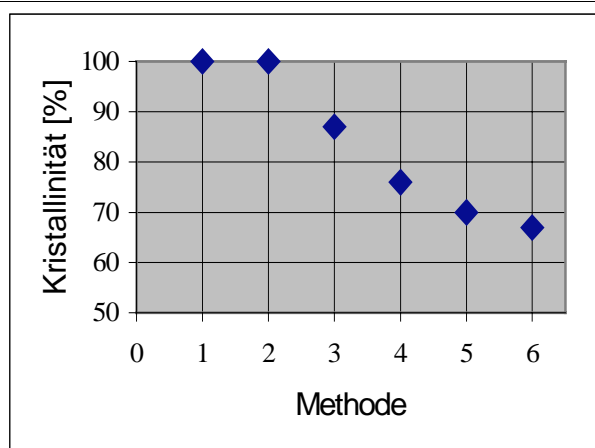


Abb. 9.5: Kristallinität der Ti-MFI Kristalle in Abhängigkeit von der Mahlmethode

In Abbildung 9.5 bedeutete:

Methode 1: 15 Minuten mahlen mit 40facher Erdanziehungskraft

Methode 2: 5 Minuten mahlen mit 40facher Erdanziehungskraft

Methode 3: 1 Minute mahlen mit 40facher Erdanziehungskraft

Methode 4: 15 Minuten mahlen mit 10facher Erdanziehungskraft

Methode 5: 5 Minuten mahlen mit 10facher Erdanziehungskraft

Methode 6: 1 Minute mahlen mit 10facher Erdanziehungskraft

Die Versuchsreihen zeigten, daß die Kristallinität von beiden Variablen abhing: je höher die Mahlkraft und je länger die Mahldauer, desto kristalliner waren die Produkte. Mit 5 Minuten Mahlen bei 40facher Erdanziehungskraft führten alle Synthesen zu 100 % kristallinen Produkten.

9.3.4. Einfluß der Durchmischung der Edukte auf die Kristallinität der Produkte

Außer Mahlkraft und Mahldauer wurde der Einfluß der Durchmischung untersucht. Hierfür wurden die Edukte 5 Minuten lang bei 40facher Erdanziehungskraft gemahlen und unterschiedlich gemischt.

Drei Versuchsreihen wurden aufgestellt. Zunächst wurden alle Edukte getrennt gemahlen, im Tefloninnenbehälter übereinandergeschichtet, und zwar Ammoniumfluorid unten, TPABr in der Mitte und oben Aerosil 200, und die Reaktion durchgeführt. Für die nächsten Versuche wurden die Edukte im Tefloninnenbehälter wie oben angegeben übereinandergeschichtet und mit dem Spatel vermischt. In der letzten Versuchsreihe wurde die Standard-Reaktionsprozedur

durchgeführt: alle Edukte wurden in den Zirkondioxid-beschichteten Stahlbecher der Kugelmühle eingefüllt, vermahlen und vermischt, das Gemahlene in Tefloninnbehälter eingefüllt und umgesetzt. Die Ergebnisse waren deutlich: die letzte Versuchreihe ergab ausschließlich 100 % kristalline Produkte, die spatelgemischten Edukte führten im Durchschnitt zu 78 % kristallinen Produkten, während sich die geschichteten Ansätze nicht zu kristallinen Produkten umsetzten. Hinsichtlich des Reaktionsmechanismus sprachen diese Resultate eindeutig für eine Festphasenreaktion und Mikrokristallisation und gegen eine Einordnung der trockenen Synthese als Gasphasenreaktion.

9.3.5. Einfluß der Siliziumquelle auf die Kristallinität der Produkte

Als Siliziumquellen wurden die Aerosile von Degussa wegen ihrer guten Reaktivität eingesetzt. Ob innerhalb der Aerosil-Reihe Unterschiede zu sehen wären, sollte ein Vergleich von trockenen Synthesen mit Aerosil 130 bzw. Aerosil 380 zeigen. Die mit Aerosil 380 synthetisierten Proben waren alle zu 100 % kristallin, während die mit Aerosil 130 synthetisierten Proben im Durchschnitt 91 % kristallin waren. Aerosil 380 besaß also nicht nur eine höhere Oberfläche, sondern auch eine höhere Reaktivität in der trockenen Synthese.

9.3.6. Einfluß des Mineralisatoralters auf die Kristallinität der Produkte

Welchen Einfluß das Mineralisatoralter hatte, wurde in zwei Versuchsreihen evaluiert. Zum einen wurde Ammoniumfluorid aus einer 100 Gramm Packung von Aldrich, die drei Wochen zuvor geöffnet worden war, eingesetzt, zum anderen Ammoniumfluorid aus einer direkt vor den Versuchen geöffneten 100 Gramm Packung. Beide Packungen waren zum gleichen Zeitpunkt bestellt worden und gehörten der gleichen Charge an. Die Produkte aus den Synthesen mit "altem" Ammonimfluorid waren alle zu 100 % kristallin, während die Produkte aus Synthesen mit "frischem" Ammoniumfluorid im Durchschnitt 91 % kristallin waren. Da Ammoniumfluorid hygroskopisch war, lag die Annahme nahe, daß die Eduktmischung mit "altem" Ammoniumfluorid mehr Wasser enthielt, was zu einer höheren Kristallinität der Produkte führte (s. Kap. 7.3.2.).

9.3.7. Einsatz der Kugelmühle in der Synthese von Silikalit 1

Um die Übertragbarkeit der positiven Kugelmühlenergebnisse zu überprüfen, wurde die Kugelmühle in der Silikalit 1 Synthese eingesetzt. Als Eduktzusammensetzung wurde 1 SiO₂ :

1,81 NH₄F : 0,075 TPABr ausgewählt, die Ammoniumfluorideinwaage zwischen 0,97 und 2,47 Gramm variiert und alle Edukte in der Kugelmühle zerkleinert und vermischt. Als zusätzliche Variante wurde die Aktivität verschiedener Siliziumquellen bezüglich der trockenen Synthese eruiert. Dafür wurden je 16 Synthesen mit aus Aerosil 200 hergestellten Precursor (s. Kap. 6.1.1.) bzw. Aerosil 200 bzw. Quarz durchgeführt. Die mit Aerosil 200 hergestellten Proben waren im Durchschnitt zu 78 % kristallin, die mit Precursor synthetisierten zu 70 % und aus dem Reaktionsansatz mit Quarz resultierten keine Silikalit 1 Kristalle. Das bewies, daß für eine erfolgreiche trockene Synthese eine aktive bzw. aktivierte Siliziumquelle notwendig war. Quarz verhielt sich wie zu erwarten unreaktiv. Überraschend war, daß der Precursor gegenüber Aerosil 200 weniger reaktiv war, was bisherigen Untersuchungen² widersprach. Da dieses Ergebnis aber eindeutig war, wurde in nachfolgenden Versuchen auf die Precursorherstellung verzichtet. Die Übertragbarkeit verbesserter Kristallinitäten durch Kugelmühleneinsatz auf die Silikalit 1 Synthese verlief erfolgreich. Führten während der Diplomarbeit weniger als 20 % der Synthesen zu kristallinen bzw. teilkristallinen Produkten, so erhielten wir hier eine durchschnittliche Kristallinität von 78 % mit Aerosil 200 als Siliziumquelle.

9.4. Zusammenfassung

1. Die trockene trockene Synthese war steuerbar, kalkulierbar und robust geworden.
2. Durch eine Erniedrigung der Anfangstemperatur bzw. der Heizrate erhöhte sich die Kristallinität der Produkte.
3. Der Einsatz einer Kugelmühle erwies sich als vorteilhaft gegenüber konventionellem Mörsern. Die Kugelmühle besaß drei Steuerungsparameter: je kleiner das Verhältnis Gramm Edukte pro Kugel, desto größer die Kristallinität; je höher die Mahlkraft und je länger die Mahldauer, desto kristalliner waren die Produkte.
4. Einen weiteren Parameter stellte die Durchmischung dar: je besser die Durchmischung, desto höher die Kristallinität. Ein Fakt, der gegen die Theorie einer Gasphasenreaktion und für eine Festphasenreaktion sprach.
5. Desweiteren stellte sich heraus, daß sich Aerosile mit höherer Oberfläche reaktiver verhielten und zu höheren Kristallinitäten führten.
6. Da Ammoniumfluorid hygroskopisch ist, wurden mit Ammoniumfluorid aus länger geöffneten Behältern bessere Resultate erzielt als mit Ammoniumfluorid aus frisch geöffneten Behältern. Zusätzliches Wasser förderte die Kristallisation, was auf eine Mikrokristallisation hindeutete.

7. Die Übertragbarkeit der positiven Ergebnisse bei Kugelmühleneinsatz konnten auf das Silikalit 1 System übertragen werden. Innerhalb dieser Versuchsreihe wurden noch die Aktivitäten von Aerosil 200, Precursor und Quarz überprüft. Quarz setzte sich erwartungsgemäß nicht um, während Aerosil 200 eine höhere Aktivität als der aus Aerosil 200 hergestellte Precursor besaß. Gelierung und anschließende Kalzinierung aktivierten das Aerosil offensichtlich nicht zusätzlich.

1. R. Althoff, pers. Mitteilung

2. R. Althoff, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz (1995)

10. Abscheidung von Silikalit 1 auf Keramiken

10.1. Einleitung und Zielsetzung

Zwei Ziele sollten realisiert werden, die Bildung einer dichten Silikalit 1 Schicht auf einer Keramikoberfläche und die Abscheidung auf Keramikformkörpern. Silikalit 1 wurde ausgewählt, da es das einfachste MFI-System verkörperte, die meisten Erfahrungen mit diesem System gesammelt worden waren und die Abscheidung einer dichten Membran auf einer Keramik mittels der trockenen Synthese die Schwierigkeiten einer Komposit-Synthese mit sich brachte.

10.2. Abscheidung von Silikalit 1 auf einem Keramikträger

Für die erste Applikation wurden Keramikträger mit den Abmessungen 2,7*11*55 mm mit einem mittleren Gewicht von 3,3 g eingesetzt. Diese wurden von der Firma Steuber zur Verfügung gestellt, die die Keramiken aus Monolithen vom Typ AlSiMag (Cordierit) ausgeschnitten hatten. Die genaue Spezifizierung wurde nicht mitgeteilt. Für die Synthese wurden die Träger in den 50 ml Tefloninnenbehälter in den gemahlene Batch der Zusammensetzung 1 SiO₂ : 1,81 NH₄F : 0,075 TPABr gestellt. Die Reaktion wurde wie in Kapitel 6.1.2. beschrieben durchgeführt, wobei immer 4,89 g Ammoniumfluorid eingesetzt wurden, was bedeutete, daß am Sättigungsdampfdruck von Wasser gearbeitet wurde (s. Kap. 6.1.3.). Die im Batch entstandenen Kristalle wurden nach der Aufarbeitung am XRD untersucht. Alle Diffraktogramme zeigten phasenreinen Silikalit 1 und so wurden die Keramikträger unter dem REM betrachtet. Die typische MFI-Morphologie war eindeutig zu erkennen. Ebenso deutlich war aber auch zu sehen, daß die Silikalit 1 Kristalle zwar fest in die Oberfläche der Keramik eingebettet waren, aber keine dichte Schicht bildeten (s. Abb. 10.1).

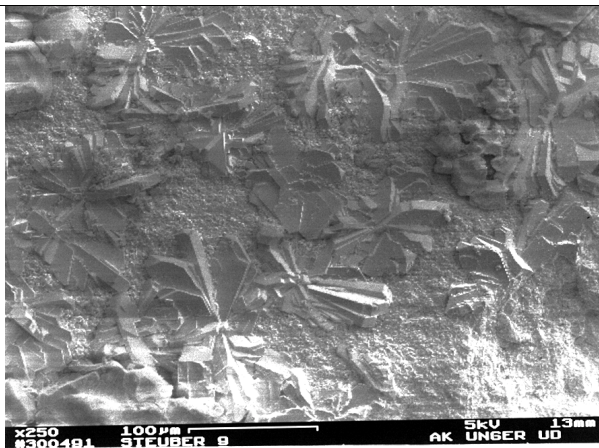


Abb. 10.1: Mit Silikalit 1 beschichtete Keramikoberfläche

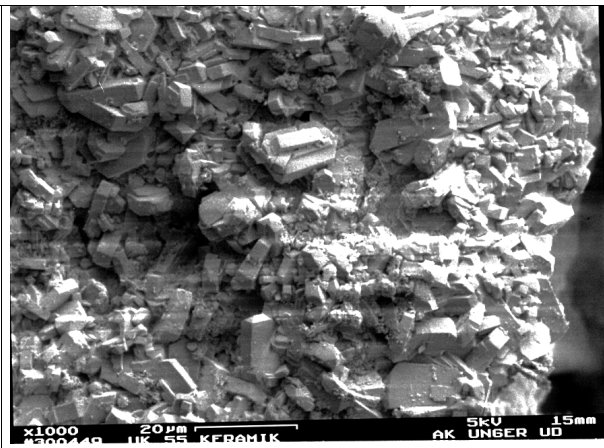


Abb. 10.2: Mit Silikalit 1 beschichtete Wabenkeramik

10.3. Abscheidung von Silikalit 1 auf einem Keramikformkörper

Für die zweite Anwendung wurden zylindrische monolithische Wabenkeramiken mit quadratischer Zellenform und der Zusammensetzung $2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$ (Cordierit) der Firma NGK eingesetzt. Die Monolithe besaßen eine Länge von 160 mm und einen Durchmesser von 75 mm und paßten somit nicht in die 50 ml Tefloninnenbehälter. Daher wurde ein Monolith mit einer diamantbesetzten Trennscheibe von unserer Glasbläserin Birgitt kleingeschnitten. Die durchschnittlichen Abmessungen der Keramikgitter betragen $3\cdot 20\cdot 20$ mm bei einem Gewicht von 0,45 g. Die Struktureigenschaften und physikalischen Eigenschaften der Wabenkeramiken sind in Anhang A.7.1. und A.7.2. zu finden. Für die Synthese wurden die Keramikgitter in den Tefloninnenbehälter in den gemahlene Batch der Zusammensetzung $1\text{ SiO}_2 : 1,81\text{ NH}_4\text{F} : 0,075\text{ TPABr}$ gelegt. Aufgrund der geringeren Masse der Keramikgitter von 0,45 g gegenüber 3,3 g der kompakten Keramiken von Steuber (s. Kap. 10.2.), was ein geringeres absolutes Wasserabsorptionsvermögen der Keramikgitter zur Folge hatte, konnten hier schon mit 1,89 g Ammoniumfluorid 100 % kristalline Proben hergestellt werden. Die Kristallinitätsbestimmungen des Batches wurden am XRD durchgeführt, das Aussehen, insbesondere die Belegung der Keramikoberflächen und Zwischenräume, wurde unterm REM betrachtet. Die Gitterzwischenräume füllten sich zwar komplett (s. Abb. 10.3), konnten aber mit Preßluft (2-3 bar) wieder geleert werden (s. Abb. 10.4). Auch hier waren die Silikalit 1 Kristalle fest auf der Oberfläche verankert, bildeten aber keine dichte Schicht (s. Abb. 10.2).

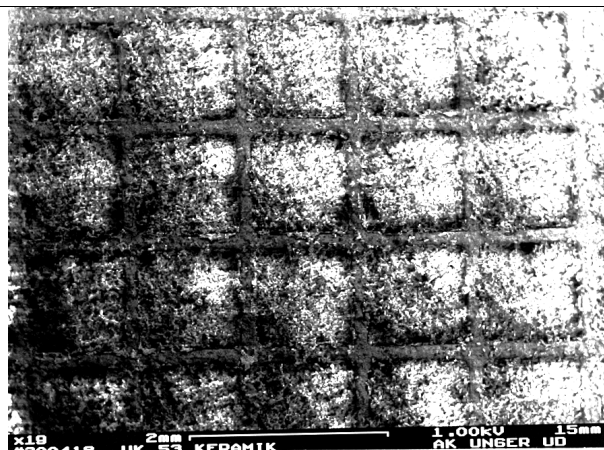


Abb. 10.3: Mit Silikalit 1 gefüllte Wabenkeramik vor der Preßluftbehandlung

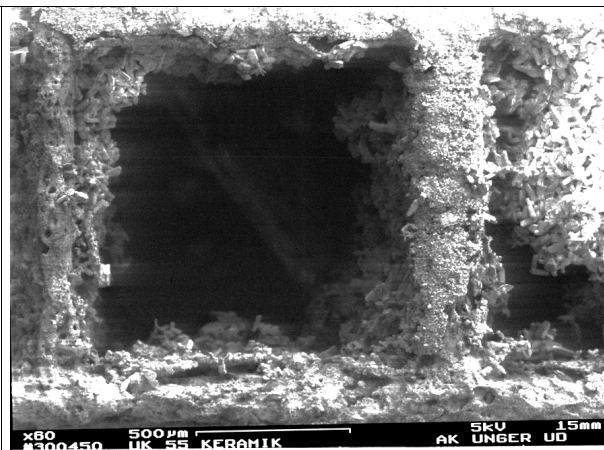


Abb. 10.4: Mit Silikalit 1 gefüllt gewesene Wabenkeramik nach einer Preßluftbehandlung

10.4. Zusammenfassung und Ausblick

Beide Vorgehensweisen (s. Kap. 10.2. und 10.3.) führten nicht zu einer dichten Belegung der Keramikoberflächen. Deshalb wurden weder Synthesen unterhalb des Sättigungsdampfdrucks durchgeführt noch eine Positionierung der Keramiken oberhalb des Batches für eine Gasphasenabscheidung von Silikalit 1 erwogen. Auch boten die rauhen Monolithoberflächen mehr Nukleationspunkte als Materialien mit glatten Oberflächen und so wurden keine gesinterten Aluminiumoxide wie z. B. Degussit AL 23a von Degussa mit einer wesentlich geringeren Oberflächenrauigkeit eingesetzt¹.

Abschließend mußte festgestellt werden, daß hydrothermale Abscheidungsmethoden ausgereifter waren und dichte Membranen auf porösen Keramikträgern bereits hydrothermal synthetisiert worden waren². Mit der Membranbildung aus wäßrigem Medium beschäftigten sich aber auch seit über zehn Jahren etliche Arbeitsgruppen auf der ganzen Welt, während die Membranbildung mittels der trockenen Synthese ausschließlich von uns seit zwei Jahren betrieben wurde. Aufgrund des Zeitfaktors wäre es erstaunlich gewesen, wenn wir mit der trockenen Synthese in der kurzen Zeit dichte Membranen hätten herstellen können. Jedoch wäre aufgrund des speziellen Reaktionsmechanismus der trockenen Synthese eine Weiterführung der Versuche interessant, da trocken synthetisierten Membranen mit Sicherheit andere eventuell verbesserte Eigenschaften gegenüber hydrothermal synthetisierten haben würden. Eine Abscheidung auf γ -Aluminiumoxid könnte aufgrund der Porosität und Aktivität der γ -Spezies zu dichten Schichten führen. Wenn die trockene Synthese dichter Silikalit 1 Schichten etabliert wäre, könnte Bor in die Struktur eingeführt werden. Dann hätte man ein überaus interessantes bifunktionelles System, das Hochtemperatur-Reaktion und -Trennung kombinieren würde.

1. K.K. Unger, M. Engler, S. Krys, O. Inacker, C. Plog and M. Seidl, J. Chem. Tech. Biotechnol., 30 (1980) 667

2. E.R. Geus, M.J. den Exter and H. van Bekkum, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 88, 20 (1992) 3101

11. Abwasserfreie Synthese zeolithanaloger Materialien

11.1. Stand der Forschung und Zielsetzung

Zeolithe und zeolithanaloge Materialien wurden üblicherweise hydrothermal synthetisiert (s. Kap. 2.2.). Für die MFI-Struktur existierten alkalische, ammoniakalische und fluoridische templatgestützte Synthesen sowie die alkalische templatfreie Synthese. Sowohl bei der ammoniakalischen als auch bei der ammoniumfluoridischen templatgestützten Synthese gelangte man durch Kalzinierung direkt zum katalytisch aktiven H-ZSM 5 (MFI-Struktur). Bei den alkalischen templatgestützten und templatfreien Synthesen mußten jeweils noch in einem weiteren hydrothermalen Aufarbeitungsschritt die Natrium-Kationen gegen Ammonium-Kationen ausgetauscht werden. Dieser NH_4 -ZSM 5 ging dann durch Kalzinierung in den katalytisch aktiven H-ZSM 5 über. In bisherigen Synthesen konnte auf Wasser nicht verzichtet werden¹. Da die Abwasserentsorgung immer teurer wird, sind einige Unternehmen an einer Reduktion des Wasserverbrauchs in der Synthese von Zeolithen bzw. zeolithanalogen Materialien stark interessiert.

Ein Ziel meiner Doktorarbeit war, eine wasserfreie Synthese für Zeolithe bzw. zeolithanaloge Materialien zu entwickeln. Das bedeutete, kein Wasser in der Vorbereitung, kein Wasser während der Synthese und kein Wasser in der Aufarbeitung einzusetzen. Von diesen drei Punkten war zu Beginn meiner Arbeit ein Punkt erfüllt. Das Wasser, das für die Synthese benötigt wurde, entstand während der Reaktion aus den Edukten (s. Kap. 6.1.3.) und wurde nicht zugesetzt. In der Vorbereitung aktivierten wir die Siliziumquelle, meist Aerosil 200, indem zunächst ein Gel mit Wasser gebildet wurde, das dann bei 700 °C kalziniert wurde². Nach der Synthese wurde das Rohprodukt mit Wasser gewaschen, das überstehende Wasser abdekantiert, der Rest in Glasfritten abgesaugt und bei 110 °C getrocknet.

11.2. Ergebnisse und Diskussion

11.2.1. Verzicht auf Wasser in der Precursorherstellung

Auf dem Weg zu einer wasserfreien Synthese wurde zunächst versucht, ohne die Precursorherstellung (6.1.1.) auszukommen. Zwei Probleme traten auf:

Erstens besaß Aerosil 200 eine geringe Schüttdichte von 0,06 kg/l, ist trocken somit federleicht und damit im Gegensatz zum kompakten aus Aerosil 200 hergestellten Precursor schwer zu verarbeiten.

Zweitens wurde angenommen, daß durch den Precursorherstellungsprozeß das Aerosil aktiviert würde³.

Das erste Problem wurde dadurch gelöst, daß die Edukte in einer Planetenkugelmühle der Firma Fritsch in einem geschlossenen Zirkondioxid-beschichteten Stahlbecher mit Zirkondioxidkugeln zerkleinert und durchmischt wurden. Somit konnte das Aerosil gut und gesundheitsverträglich (Silikastaub kann Silikose auslösen) verarbeitet werden. Das zweite Problem wurde in drei Versuchreihen mit Silikalit 1 als Zielstruktur evaluiert. Es wurden je 16 Synthesen der Zusammensetzung $1 \text{ SiO}_2 : 1,81 \text{ NH}_4\text{F} : 0,075 \text{ TPABr}$ mit einer Ammoniumfluorideinwaage zwischen 0,97 und 2,47 Gramm gemäß Kapitel 6.1.2. mit Precursor und parallel dazu mit unmodifiziertem Aerosil 200 durchgeführt. Die dritte Versuchsreihe wurde mit Quarz als Siliziumquelle gestartet. Damit sollte gezeigt werden wie sich eine unreaktive und nicht aktivierte Siliziumquelle auf die Kristallisation auswirken würde. In allen Fällen wurden die Edukte in der Kugelmühle zerkleinert und vermischt. XRD Untersuchungen ergaben bei den mit Aerosil durchgeführten Synthesen mit 78 % die im Durchschnitt höchste Kristallinität. Mit geringem Abstand folgten die durchschnittliche Kristallinität von 70 % der mit Precursor hergestellten Proben, während die Quarz-Mischung nach der dreitägigen Reaktionszeit keinerlei Anzeichen von MFI-Kristallen zeigte. Letzteres bewies, daß für eine erfolgreiche trockene Synthese eine aktive bzw. aktivierte Siliziumquelle notwendig war. Eine Aktivierung des Aerosil 200 durch Gelierung mit entionisiertem Wasser und anschließende Kalzinierung bei 700 °C führte nicht zu höheren Kristallinitäten. Da über die Kugelmühle auch eine vernünftige Handhabung des Aerosils gewährleistet war, konnte auf die Wasser beinhaltende Synthesevorstufe der Precursorherstellung verzichtet werden.

11.2.2. Verzicht auf Wasser in der Probenaufarbeitung

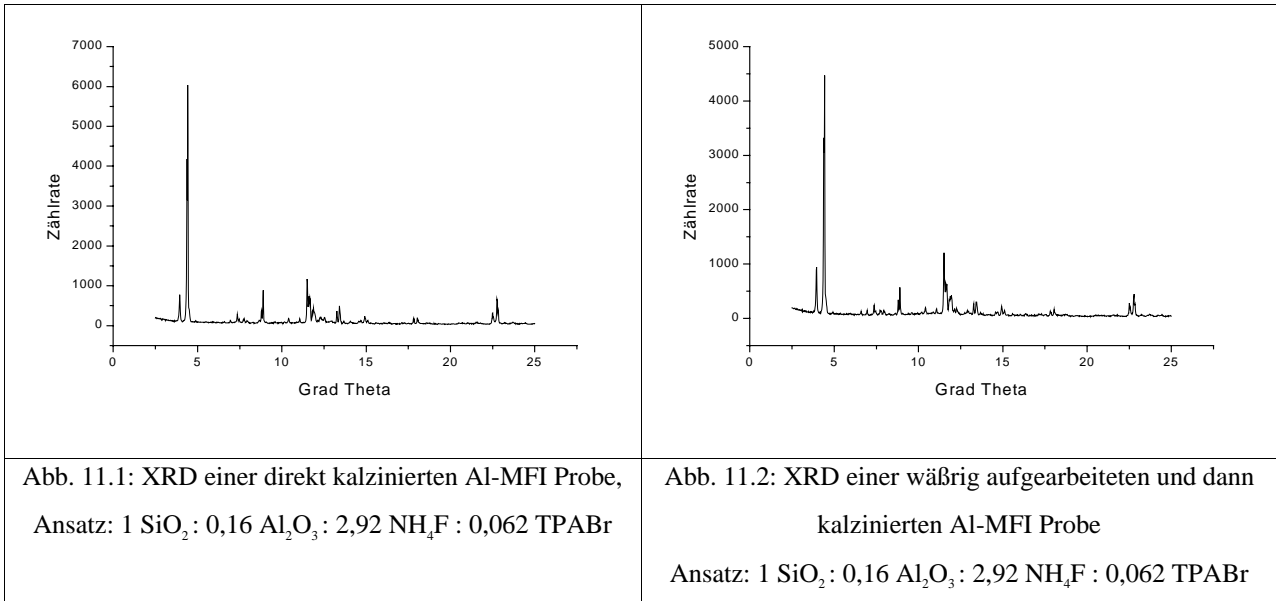
Auf Wasser bei der Aufarbeitung zu verzichten bedeutete, eine direkt Kalzinierung durchzuführen. Das brachte zwei Probleme mit sich:

Erstens hätte bei der Kalzinierung mit allen Nebenprodukten eine Umwandlung zu einer anderen eventuell sogar unporösen Phase auftreten können².

Zweitens hätten sich die Nebenprodukte zum Großteil verflüchtigen oder zersetzen müssen, damit das Hohlraumsystem frei zugänglich geblieben wäre.

Das hauptsächliche Nebenprodukt in der trockenen Synthese ist Ammoniumhexafluorosilikat, das bei 238 °C sublimiert. Bei einer Kalzinierungstemperatur von 550 °C sollte dieses also kein

Problem darstellen. Für diese Untersuchungen wurden die Al-MFI Synthesen im Autoklaven herangezogen, da dort genügend Probenmaterial zur Verfügung stand (s. Kap. 7.3.). Zunächst stellte sich die Frage nach einer möglichen Phasenumwandlung. Mit XRD Messungen (s. Abb. 11.1 und 11.2) wurde nachgewiesen, daß die direkt kalzinierten ca Proben die gleiche Struktur besaßen wie die wc Proben.



Stickstoffsorptionsmessungen zeigten, daß das Porensystem der direkt kalzinierten Proben frei zugänglich war. Die genaue Bestimmung des Mikroporenvolumens ergab, daß die ca Kristalle ein um 10 % geringeres Porenvolumen besaßen (s. Kap. 7.3.3. und Anhang A.4.4.). Eine differenzierte Erklärung für die Mikroporenvolumenreduktion ist in Kapitel 7.3.3. zu finden. Da während der direkten Kalzinierung keine Phasenumwandlung stattfand und das Porensystem nicht blockiert wurde, konnte in der Aufarbeitung der Zeolithe bzw. zeolithanalogen Materialien ebenfalls auf Wasser verzichtet werden.

11.3. Zusammenfassung und Ausblick

Die erste wasserfreie Synthese für Zeolithe bzw. zeolithanaloge Materialien war gelungen. Auf dem Weg von den Edukten zur H-Form der porösen Festkörper wurde weder Wasser noch ein anderes Lösungsmittel eingesetzt und somit entstand kein Abwasser. Bei weiter steigenden Abwasserkosten bietet diese abwasserfreie Synthese für die Zukunft eine Alternative. Offen blieben die Fragen nach der Verwertung, Umsetzung oder Entsorgung der Abgase sowie nach der

Eignung der Al-MFI Kristalle für die Katalyse. Ersteres könnte nach einer Analyse der Abgase mit MS oder GC beantwortet werden, während das katalytische Potential der Al-MFI Kristalle über verschiedene katalytische Tests eruiert werden könnte. Als Test für die katalytischen Fähigkeiten könnte die Messung der Crackgeschwindigkeit von n-Hexan bei 538 °C benutzt werden⁴.

-
1. U. Müller, A. Tissler, K.K. Unger, GIT Fachz. Lab., 32 (1988) 635
 2. R. Althoff, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz (1995)
 3. R. Althoff, K.K. Unger and F. Schüth, Microporous Materials, 2 (1994) 557
 4. W.W. Kaeding, C. Chu, L.B. Young and S.A. Butter, J. Catal., 69 (1981) 392

12. Diskussion zum Mechanismus der trockenen Synthese

12.1. Stand der Forschung und Zielsetzung

Im Jahre 1994 postulierte Althoff einen Gasphasentransportmechanismus für die trockene Synthese¹. Auf der Basis seiner Arbeiten widersprach Borgmeier² 1999 dieser These und behauptete, daß die Bildung von Kristallen in der trockenen Synthese nur in Anwesenheit einer flüssigen Phase über eine Mikrokristallisation erfolgte. Ein Ziel meiner Arbeit bestand in der Aufklärung des Mechanismus der trockenen Synthese. Die Resultate und Interpretationen der speziell im Hinblick auf den Mechanismus durchgeführten Versuche wurden unter Einbeziehung der früheren Versuche und daraus gezogenen Schlüssen diskutiert.

12.2. Direkte Beweise für einen Gasphasentransportmechanismus

Althoff führte den direkten Beweis für einen Gasphasentransportmechanismus, indem er Silikalit 1 Kristalle auf über dem Batch hängenden organisch modifizierten Goldfolien abschied. Es bestanden jedoch Zweifel, ob die für die Kristallbildung benötigten Silizium- und Templateinheiten tatsächlich über die Gasphase zur Goldoberfläche gelangt waren oder ein "Crystal Hopping" einiger Kristalle aus dem Batch auf die durch die nach 5 Minuten bei 200 °C zersetzte Organik klebrige Goldoberfläche stattfand. Zwei weitere Tatsachen sprachen für ein "Crystal Hopping".

Erstens hingen die Goldfolien nicht in einem definierten gleichbleibenden Abstand über dem Batch, sondern wurden an Drähten ungefähr 1 bis 2 cm über der Oberkante der trockenen Pulver positioniert³. Im "günstigsten" Falle hatte die Goldfolie sogar Kontakt zum Batch.

Zweitens waren die Tefloninnenbehälter aufgrund der elektrischen Eigenschaften von Teflon sehr sensitiv gegenüber statischen Aufladungen, die ein "Crystal Hopping" zweifelsfrei begünstigt hätten.

Daraufhin entwickelte Borgmeier einen exakt in die 50 ml Teflonbecher eingepaßten Teflon-einsatz, in dessen Rand ein Gang für die Passage der gasförmigen Transportspezies eingefräßt worden war. Er beobachtete in keinem Falle eine mittels XRD bzw. IR nachweisbare Abscheidung von Silikalit 1 Kristallen auf den durch den Tefloneinsatz zu 100 % vom Batch abgetrennten Goldoberflächen. Über REM-Aufnahmen wurden vorgefundene hexagonale Formen als Silikalit 1 definiert, was nicht als eindeutiger Nachweis für Silikalit 1 bewertet wurde. Von meiner Seite aus wurde für einen direkten Beweis des Gasphasentransportmechanismus eine

chemische Versuchsanlage mit einem Gasreaktor als Kernstück konstruiert (s. Kap. 5.). Aus den gasförmigen Edukten Siliziumtetrafluorid und Trimethylamin sowie einem mit Wasserdampf gesättigten Stickstoffstrom sollte die Zielspezies Dodecasil 3C entstehen (s. Kap. 6.3.). Der Versuch des direkten Beweises für den Gasphasentransportmechanismus über die Synthese eines zeolithanalogen Materials aus gasförmigen Edukten führte nicht zum Erfolg (s. Kap. 7.4.).

12.3. Indirekte Beweise für verschiedene Reaktionsmechanismen

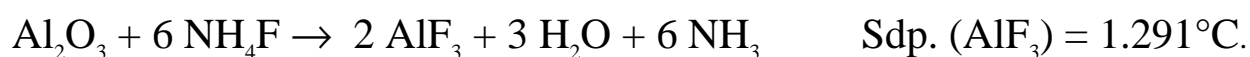
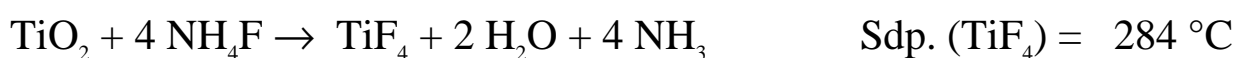
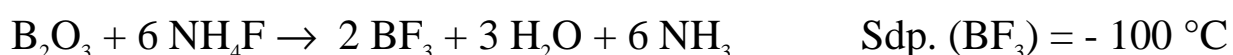
Das Nichtgelingen des direkten Beweises für den Gasphasentransportmechanismus sowie die schlechte Reproduzierbarkeit der unterhalb des Sättigungsdampfdrucks von Wasser durchgeführten Synthesen^{2, 4} ließen erste Zweifel an dem postulierten Gasphasenprozeß aufkeimen. Borgmeier² stellte daraufhin Versuchsreihen auf, deren Produkte er unaufgearbeitet mittels XRD untersuchte. Er sah, daß das Hauptprodukt bei unterhalb des Sättigungsdampfdrucks von Wasser durchgeführten Synthesen Ammoniumhexafluorosilikat war. Nur in Ausnahmefällen entstand Silikalit 1 als Hauptprodukt, wobei er davon ausging, daß in diesen Fällen aufgrund einer falschen Ammoniumfluorideinwaage, einem zufällig in die Reaktionsmischung geratenen Wassertropfen oder einem sonstigen eine Kristallisation induzierenden Zufall ein positives Ergebnis vorgetäuscht worden war. Daraufhin plädierte er für eine Mikrokristallisation. Von meiner Seite aus wurden zunächst die Steuerungsparameter der trockenen Synthese ermittelt (s. Kap. 9.). Nachdem unter bestimmten Bedingungen (s. Kap. 9.) auch unterhalb des Sättigungsdampfdrucks eine durchschnittliche Kristallinität von über 90 % in den MFI-Synthesen erreicht worden war, wurde eine "Schicht-Versuchsreihe" durchgeführt. Dafür wurden die Edukte getrennt gemahlen, in Teflonbecher übereinadergeschichtet und zur Reaktion gebracht. Bei einer Gasphasenreaktion sollten auch geschichtete Edukte zur Kristallisation gebracht werden können. Das Ergebnis war niederschmetternd: in keinem von 16 Diffraktogrammen war auch nur die Andeutung eines zur MFI-Struktur gehörigen kristallinen Reflexes zu sehen (s. Kap. 9.). Danach wurden exakt die gleichen Ansätze wiederum in der Kugelmühle durchmischt und die durchschnittliche Kristallinität betrug 98 % (s. Kap. 9.). Für erfolgreiche trockene Synthesen war offensichtlich eine intensive Durchmischung der Edukte notwendig, was für eine Festphasenreaktion bzw. eine Mikrokristallisation sprach.

12.4. Ausschluß der Ausbildung einer wäßrigen Phase während einer trockenen Synthese

Es drängte sich immer mehr die Frage auf, ob während einer trockenen Synthese die Ausbildung einer wäßrigen Phase möglich war oder nicht. Den partiellen Wasserdampfdruck während einer Synthese zu bestimmen, war nicht möglich, aber der Autoklav (s. Kap. 4.) besaß einen Drucksensor zur Aufnahme des Gesamtdrucks im Autoklaven. Der Drucksensor gestattete es, experimentell zu bestimmen, ob der Gesamtdruck während der Reaktion unterhalb oder am Sättigungsdampfdruck von Wasser lag. So wurden trockene Synthesen durchgeführt, während derer garantiert keine wäßrige Phase auftrat. Die daraus stammenden Produkte wurden in Kapitel 7.3. mit denen verglichen, die am Sättigungsdampfdruck unter der Möglichkeit der Ausbildung einer wäßrigen Phase synthetisiert wurden. Eine durchschnittliche Kristallinität von über 90 % bei Produkten aus Synthesen, die garantiert unterhalb des Sättigungsdampfdrucks von Wasser durchgeführt worden waren (s. Kap. 7.3.1.), bewies, daß MFI-Synthesen unter völligem Ausschluß der Bildung einer wäßrigen Phase gelangen. In diesen Synthesen konnte der Transport der Monomereinheiten nur über die Gasphase erfolgen oder es fand eine Festphasenreaktion statt.

12.5. Einbau von Aluminium, Bor und Titan in die MFI-Struktur

Untersuchungen des isomorphen Einbaus von Aluminium, Bor bzw. Titan in die MFI-Struktur erbrachten weitere Einsichten bzw. Rückschlüsse bezüglich des Mechanismus der trockenen Synthese. In den Kapiteln 7.2.2. und 8. wurde gezeigt, daß Bor isomorph in die MFI-Struktur eingebaut werden konnte, mit Titan gelang der Einbau teilweise und Aluminium ließ sich nicht tetraedrisch ins MFI-Gerüst einbinden. Den kompletten Einbau von Bor, teilweisen Einbau von Titan und Nichteinbau von Aluminium konnte man wiederum anhand des Gasphasentransportmechanismus erklären. Die Mobilisierung der T-Atome erfolgte gemäß den Reaktionsgleichungen:



An den Siedepunkten der fluoridischen Transportspezies war leicht zu erkennen, warum Bor sehr gut, Titan gut und Aluminium überhaupt nicht mittels der trockenen Synthese in die MFI-Struktur eingebaut worden waren. Zusätzlich zur Nichtflüchtigkeit von Aluminiumtrifluorid kam, daß es unreaktiv war und nicht weiterreagierte. Dahingegen reagierten Bortrifluorid, Titantetrafluorid sowie das oben nicht angeführte Siliziumtetrafluorid sehr leicht mit Reaktionswasser zurück zu den Oxiden unter Freisetzung von Fluorwasserstoff. Dieser Schritt war notwendig, um von den amorphen bzw. unporösen kristallinen oxidischen Materialien über die fluoridischen Transportspezies zu den porösen kristallinen oxidischen MFI-Strukturen zu gelangen.

12.6. Zusammenfassung

Abschließend mußte festgestellt werden, daß ein direkter Beweis für einen Gasphasentransportmechanismus nicht gelungen war. Über eine Aufnahme des während der Reaktion erzeugten autogenen Druckes wurde erstmals bewiesen, daß die Kristallisation von zeolithanalogem Al-MFI (s. Kap. 7.3.1.) auch unter Ausschluß der Möglichkeit einer Bildung einer wäßrigen Phase möglich war. Daß außer der Gasphasenreaktion noch eine Festphasenreaktion beteiligt sein mußte, zeigten die Versuche mit unterschiedlicher Durchmischung der Edukte. Je schlechter die Durchmischung, desto niedriger die durchschnittliche Kristallinität. Wurden die Edukte übereinandergeschichtet, fand überhaupt keine Kristallisation mehr statt (s. o. und Kap. 9.). Für eine Beteiligung einer Gasphasenreaktion sprach auch der Einbau des gasförmigen Bortrifluorid in die MFI-Struktur, der teilweise Einbau des bei der Reaktionstemperatur von 200 °C leicht flüchtigen Titantetrafluorid und der Nichteinbau des schwerflüchtigen Aluminiumtrifluorid. In den Synthesen am Sättigungsdampfdruck wurden Gas- und Festphasenreaktion durch Mikrokristallisationen in vorhandenen flüssigen Mikrophasen unterstützt. Das erklärte die erleichterte und einfachere trockene Synthese von MFI-Strukturen am Sättigungsdampfdruck von Wasser und die durch die Charakterisierungen festgestellten Unterschiede in den Produkten aus Synthesen am bzw. unterhalb des Sättigungsdampfdrucks (s. Kap. 7.2. und 7.3.).

-
1. R. Althoff, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz (1995)
 2. F. Borgmeier, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz (1999)
 3. F. Auer, pers. Mitteilung
 4. U. Deforth, Diplomarbeit, Johannes Gutenberg-Universität Mainz (1995)

13. Zusammenfassung und Ausblick

Zeolithe bzw. zeolithanalogue Materialien werden gewöhnlich in einer hydrothermalen Synthese dargestellt. Auf der Basis der hydrothermalen fluoridischen Methode¹ wurde von Althoff² eine Synthesevorschrift entwickelt, in der kein Wasser und auch kein anderes Lösungsmittel benötigt wird. Zunächst gelang die Herstellung rein silikatischer mikroporöser Materialien mit dieser Methode. In meiner Diplomarbeit³ zeigte ich, daß Silizium im rein silikatischen mikroporösen Silikalit 1 isomorph von Bor substituiert werden kann. *Diese Arbeit hatte die Aufgabe, das Potential der trockenen Synthese auszuloten. Hierfür wurden ein spezieller Autoklav und eine chemische Versuchsanlage entwickelt, konstruiert und eingesetzt. Weiterhin beabsichtigten wir, die Abscheidung eines Zeolithen bzw. zeolithanalogen Materials auf einer Keramik mittels der trockenen Synthese durchzuführen. Dann wurden verschiedene Versuchsparameter im Hinblick auf die Kristallinität der Produkte aus trockenen Synthesen evaluiert und der isomorphe Einbau von Aluminium und Titan in die MFI-Struktur über die trockene Synthese untersucht. Schließlich wurde die Entwicklung einer abwasserfreien Synthese von Zeolithen bzw. zeolithanalogen Materialien aus der ursprünglichen trockenen Synthese vorangetrieben und der Mechanismus der trockenen Synthese diskutiert.*

1. Ein Ziel der Arbeit war es, ein den speziellen Reaktionsbedingungen der trockenen Synthese angepaßten Autoklaven zu entwickeln, konstruieren und einzusetzen. Die 100%ige Eigenkonstruktion war nötig, da keiner der Autoklavenanbieter einen geeigneten Autoklaven anzubieten hatte. Das Problem stellte nicht die metallische Außenkonstruktion dar, sondern die Innenauskleidung des Autoklaven. Diese Innenauskleidung mußte bis 210 °C stabil gegenüber einem Medium aus Ammoniak, Fluorwasserstoff, Siliziumtetrafluorid, Wasser und Zersetzungsprodukten von Tetrapropylammoniumbromid sein. Das einzige Material, das diesen Bedingungen standhielt und keine Nebenreaktionen katalysierte, war Teflon. Das warf die nächsten Probleme auf, denn es gab keine teflongeschützten Temperatur- bzw. Drucksensoren. Zudem war Teflon mechanisch nicht sehr stabil. Trotz allem gelang der Einbau eines teflonummantelten Thermoelements und die Druckübertragung auf einen metallischen Sensor über eine Druckübertragungsflüssigkeit, die durch ein Teflonrohr vom Reaktionsinnenraum abgeschirmt war. Schließlich hielten wir einen stabilen und dichten Autoklaven mit einem Innvolumen von 610 ml in den Händen. Das bedeutete, die Funktionstüchtigkeit der trockenen Synthese konnte

nun in einem 12fach größeren Reaktionsraum getestet werden. Mit dem Autoklaven wurde das Up-Scaling der trockenen Synthese im Rahmen der Al-MFI Synthesen erfolgreich durchgeführt. Pulverdiffraktogramme und REM-Bilder belegten, daß nur geringe Unterschiede zwischen Produkten, die in 50 ml Reaktionsbehältern synthetisiert worden waren, und Produkten, die in 610 ml Reaktionsbehältern synthetisiert worden waren, bestanden. Das relativ einfache Up-Scaling sprach für die durch meine Arbeiten entstandene Robustheit der trockenen Synthese (s. u.). Außerdem konnte mit dem Autoklaven beobachtet werden, daß Druck und Temperatur bei allen Synthesen eine halbe Stunde lang anstiegen und dann bis zum Ende der Reaktion auf einem konstanten Niveau blieben. Rückschlüsse auf den Prozeßverlauf ließen sich damit nicht ziehen. Für die Aufklärung des Mechanismus der trockenen Synthese war der Autoklav jedoch geeignet. Der Druckaufnehmer des Autoklaven gestattete es nämlich, experimentell zu bestimmen, ob der Gesamtdruck während einer Reaktion unterhalb oder am Sättigungsdampfdruck von Wasser lag. Somit konnten trockene Synthesen durchgeführt werden, in deren Reaktionsverlauf garantiert keine wäßrige Phase auftrat. Al-MFI Synthesen gelangen unter Ausschluß der Bildung einer wäßrigen Phase während der Reaktion.

2. Ein weiteres Ziel der Arbeit war es, eine chemische Versuchsanlage mit Gasreaktor als Kernstück zu konstruieren und einzusetzen. Als Siliziumquelle wurde gasförmiges Siliziumtetrafluorid und als Templat gasförmiges Trimethylamin ausgewählt. Dieses Gasgemisch wurde mit Wasser, das über einen wasserdampfgesättigten Stickstoffstrom zugeleitet wurde, zur Reaktion gebracht. Die Wahl der Edukte und die Art der Reaktion waren bezüglich Sicherheit und Umweltschutz bedenklich. Nach Beratungen von Experten in Sachen Sicherheit und Umweltschutz wurde eine Anlage konstruiert, die eine sichere Reaktionsführung und eine umweltgerechte Entsorgung der Nebenprodukte gewährleistete. Die Reaktionszeit von gasförmigem Siliziumtetrafluorid, Trimethylamin und Wasser war zwar wie gewünscht und erwartet kurz, führte aber nicht zu den mikroporösen Dodecasil 3C Kristallen. Trotzdem wurde mit dieser Arbeit ein erster Schritt in Richtung einer kontinuierlichen Gasphasensynthese von mikroporösen Materialien getan. Die Synthese einer mikroporösen Struktur über eine Gasphasenreaktion stellt eine ähnliche Herausforderung dar wie die Entwicklung der ersten templatfreien Zeolithsynthese in den 80er Jahren. Die Gasphasensynthese wird in einem engen Synthesefenster gelingen, und zwar, wenn sich aufgrund der gewählten Edukte, einer optimalen Verwirbelung und einer geeigneten Reaktionstemperatur geordnete Untereinheiten in der

Gasphase bilden. Diese werden sich im Verlaufe der Reaktion zusammenschließen und ab einem bestimmten kritischen Gewicht aus dem Gasstrom ausfallen. Die ausgefallenen mikroporösen Materialien werden über einen Auffangbehälter kontinuierlich der Reaktion entzogen und unreaktierte gasförmige Edukte zurück in den Kreislauf geführt. Eine ausgereifte Gasphasensynthese würde eine interessante und schnelle Alternative zu den herkömmlichen hydrothermalen Synthesen darstellen und neue Möglichkeiten zur Abscheidung von mikroporösen Materialien auf verschiedenen Oberflächen bieten.

3. *Ferner beabsichtigten wir die Abscheidung eines zeolithanalogen Materials auf Keramik*, wofür Silikalit 1 als mikroporöse Struktur und Cordierit als Keramik ausgewählt wurden. Es wurde versucht, eine Schicht auf einer Oberfläche bzw. auf einem Formkörper abzuscheiden. Die feste Einbettung von Silikalit 1 in die Oberfläche einer Keramik gelang zwar, jedoch bildeten sich keine dichten Schichten. Daraufhin wurde Silikalit 1 auf Keramikgittern abgeschieden. Die Gitterzwischenräume füllten sich komplett, konnten aber mit Preßluft wieder geleert werden. Zurück blieben wieder unvollständig beschichtete Keramikoberflächen, die nicht gut genug für einen Vergleich mit Membranen aus hydrothermalen Synthesen waren. Es wäre erstaunlich gewesen, wenn wir mittels der trockenen Synthese in der kurzen Zeit dichte Membranen hätten herstellen können. Jedoch wäre aufgrund des speziellen Reaktionsmechanismus der trockenen Synthese eine Weiterführung der Versuche interessant, da trocken synthetisierte Membranen mit Sicherheit andere eventuell verbesserte Eigenschaften gegenüber hydrothermal synthetisierten haben würden.

4. *Inwieweit sich Silizium mittels der trockenen Synthese isomorph ersetzen ließ*, wurde am Beispiel der MFI-Struktur untersucht. Der isomorphe Ersatz durch *Bor* gelang und *Titan* wurde teilweise tetraedrisch in die MFI-Struktur eingebaut, während *Aluminium* oktaedrisch an- bzw. eingelagert wurde. Das hieß, daß die trockene Synthese gegenüber hydrothermalen Synthesen eine eingeschränkte Fähigkeit zum Einbau verschiedenster T-Atome besaß. Die T-Atome mußten flüchtige Fluoride bilden, was wiederum einen Beweis für den Gasphasenmechanismus darstellte.

5. Bis ins Jahr 1995 hing die Kristallinität der Produkte aus trockenen Synthesen von der Precursorqualität ab, die experimentell nicht überprüft werden konnte. Damals war die trockene Synthese schwer kalkulierbar und wenig robust. In meiner Arbeit fand ich zahlreiche

Steuerungsparameter der trockenen Synthese hinsichtlich der Kristallinität heraus und machte die trockene Synthese damit kalkulierbar und robust. Mittels Eurothermreglern, die an Heizblöcke angeschlossen waren, in die Druckaufschlußbehälter gestellt werden konnten, wurden Temperaturprogramme erstellt. Es stellte sich heraus, daß sich durch eine Erniedrigung der Anfangstemperatur bzw. der Aufheizrate die Kristallinität der Produkte erhöhte. Der Einsatz einer Kugelmühle erwies sich als vorteilhaft gegenüber konventionellem Mörsern. Die Kugelmühle besaß drei Steuerungsparameter: je kleiner das Verhältnis Gramm Edukte pro Kugel, desto größer die Kristallinität; je höher die Mahlkraft und je länger die Mahldauer, desto kristalliner waren die Produkte. Einen weiteren Parameter stellte die Durchmischung dar: je besser die Durchmischung, desto höher die Kristallinität. Ein Fakt, der gegen die Theorie einer Gasphasenreaktion und für eine Festphasenreaktion sprach. Desweiteren stellte sich heraus, daß sich Aerosile mit höherer Oberfläche reaktiver verhielten und zu höheren Kristallinitäten führten. Da Ammoniumfluorid hygroskopisch ist, wurden mit Ammoniumfluorid aus länger geöffneten Behältern bessere Resultate erzielt als mit Ammoniumfluorid aus frisch geöffneten Behältern. Zusätzliches Wasser förderte die Kristallisation, was auf eine Mikrokristallisation hindeutete. Innerhalb einer Versuchsreihe wurden die Aktivitäten von Aerosil 200, Precursor und Quarz überprüft. Quarz setzte sich erwartungsgemäß nicht um, während Aerosil 200 eine höhere Aktivität als der aus Aerosil 200 hergestellte Precursor besaß. Gelierung und anschließende Kalzinierung aktivierten das Aerosil offensichtlich nicht zusätzlich, was einen Widerspruch zu Althoffs Arbeiten darstellte.

6. Ein weiteres Ziel meiner Arbeit war, eine abwasserfreie Synthese für Zeolithe bzw. zeolithanalogue Materialien zu entwickeln. Das bedeutete, kein Wasser in der Vorbereitung, kein Wasser während der Synthese und kein Wasser in der Aufarbeitung einzusetzen. Zu Beginn meiner Arbeit war realisiert, daß kein Wasser in der Synthese zugesetzt wurde. Auf dem Weg zur wasserfreien Synthese wurde zunächst die Wasser benötigenden Precursorherstellung abgeschafft. Die Precurosherstellung diente der Aktivierung und der besseren Handhabung von Aerosil. Das Hauptproblem dabei stellte die Aktivierung des Aerosil 200 ohne Gelierung und nachfolgende Kalzinierung dar. Dieses Problem wurde durch den Einsatz einer Kugelmühle in der Vorbereitung gelöst. Auf Wasser in der Aufarbeitung wurde verzichtet, indem die Rohprodukte aus der trockenen Synthese direkt kalziniert wurden. Die mikroporöse Al-MFI Struktur blieb dabei erhalten und damit war die erste wasserfreie Synthese für zeolithanalogue Materialien

gelingen. Auf dem Weg von den Edukten zur H-Form der porösen Festkörper wurde weder Wasser noch ein anderes Lösungsmittel eingesetzt und somit entstand kein Abwasser. Bei weiter steigenden Abwasserkosten bietet die abwasserfreie trockene Synthese für die Zukunft eine Alternative. Offen bleiben die Fragen nach der Verwertung, Umsetzung oder Entsorgung der Abgase sowie nach der Eignung der Al-MFI Kristalle für die Katalyse. Ersteres könnte nach einer Analyse der Abgase mit MS oder GC beantwortet werden, während das katalytische Potential der Al-MFI Kristalle über verschiedene katalytische Tests eruiert werden könnte.

6. Abschließend wird der Mechanismus der trockenen Synthese diskutiert. Ein direkter Beweis für den Gasphasentransportmechanismus über die Synthese von mikroporösen Materialien aus gasförmigen Edukten ist auch mir nicht gelungen, jedoch konnten erstmals trockene Synthesen durchgeführt werden, in deren Reaktionsverlauf garantiert keine wäßrige Phase auftrat. Al-MFI Synthesen gelangen unter Ausschluß der Bildung einer wäßrigen Phase während der Reaktion. Das war ein indirekter, aber klarer Beweis für eine Gas- bzw. Festphasenreaktion. Die Versuche mit unterschiedlicher Durchmischung der Edukte zeigten, daß außer einer Gasphasen- noch eine Festphasenreaktion beteiligt war. Je schlechter die Durchmischung der Edukte, desto schlechter die Kristallinität der Produkte. Wurden die Edukte übereinandergeschichtet, fand überhaupt keine Kristallisation statt. Für eine Beteiligung einer Gasphasenreaktion sprach der Einbau des gasförmigen Bortrifluorid in die MFI-Struktur, der teilweise Einbau des bei der Reaktions- temperatur von 200 °C leicht flüchtigen Titanetrafluorid und der Nichteinbau des schwerflüchtigen Aluminiumtrifluorid. In den Synthesen am Sättigungsdampfdruck wurden Gas- und Festphasenreaktion durch Mikrokristallisationen in vorhandenen flüssigen Mikrophasen unterstützt. Das erklärte die erleichterte und einfachere trockene Synthese von MFI-Strukturen am Sättigungsdampfdruck von Wasser und die durch die Charakterisierungen festgestellten Unterschiede in den Produkten aus Synthesen am bzw. unterhalb des Sättigungsdampfdrucks.

-
1. J.L. Guth, H. Kessler, J.M.Hige, J.M. Lamblin, J. Patarin, ACS Symp. Ser., 398 (1989) 176
 2. R. Althoff, K. Unger and F. Schüth, Microporous Materials, 2 (1994) 557
 3. U. Deforth, Diplomarbeit, Johannes Gutenberg-Universität Mainz (1995)

Anhang A

A.1. Verwendete Substanzen

Acetylaceton, Koch

Aerosil 130, Degussa

Aerosil 200, Degussa

Aerosil 380, Degussa

Aluminiumchlorid-Hexahydrat, Aldrich

Aluminiumhydroxid Apyral 4, VAW

Aluminiumhydroxid Bayerit, VAW

Aluminiumoxid NG 100, VAW

Aluminiumoxidhydroxid Poralox S, VAW

Aluminiumoxidhydroxid Pural® SB 1, Condea

Ammoniak, 25 %, Aldrich

Ammoniumfluorid, Aldrich

Ammoniumhydrogendifluorid, Aldrich

Bortrioxid, Aldrich

Eisessig, Koch

Rutil, Degussa

Tetramethylammoniumhydroxid, 25 %, Aldrich

Tetrapropylammoniumbromid, Aldrich

Titan(IV)-butylat, Hüls

Titan(IV)-isopropylat, Aldrich

Trimethylamin, Merck

A.2. Synthesen im Gasreaktor

Berechnungen zur Synthese im Gasreaktor .

A.2.1. Masse bzw. Mole Siliziumtetrafluorid im Totvolumen

$$p_1 \cdot V_1 = p_2 \cdot V_2$$

$$V_2 = \frac{p_1}{p_2} \cdot V_1 = \frac{20\text{bar}}{1\text{bar}} \cdot 1,8\text{cm}^3 = 36\text{cm}^3$$

$$4,69\text{kg} \cong 1\text{m}^3$$

$$x\text{kg} \cong 3,6 \cdot 10^{-5} \text{m}^3 \Rightarrow x = \frac{3,6 \cdot 10^{-5} \text{m}^3}{1\text{m}^3} \cdot 4,69\text{kg} = 1,6884 \cdot 10^{-4} \text{kg} = 0,16884\text{g}$$

$$1\text{mol} \cong 104,68\text{g}$$

$$x \cong 0,16884\text{g} \Rightarrow x = \frac{0,16884\text{g}}{104,08\text{g}} \cdot 1\text{mol} = 1,6222 \cdot 10^{-3} \text{mol}$$

A.2.2. Restgasgehalt von Stickstoff im Totvolumen des Spülblocks

$$V_2 = \frac{p_1}{p_2} \cdot V_1 = \frac{0,1\text{bar}}{1\text{bar}} \cdot 1,8\text{cm}^3 = 0,18\text{cm}^3$$

$$4,614\text{kg} \cong 1\text{m}^3$$

$$x\text{kg} \cong 1,8 \cdot 10^{-7} \text{m}^3 \Rightarrow x = \frac{1,8 \cdot 10^{-7} \text{m}^3}{1\text{m}^3} \cdot 4,614\text{kg} = 8,305 \cdot 10^{-7} \text{kg} = 8,305 \cdot 10^{-4} \text{g}$$

$$1\text{mol} \cong 28\text{g}$$

$$x \cong 8,305 \cdot 10^{-4} \text{g} \Rightarrow x = \frac{8,305 \cdot 10^{-4} \text{g}}{28\text{g}} \cdot 1\text{mol} = 2,966 \cdot 10^{-5} \text{mol}$$

A.2.3. Masse bzw. Mole Trimethylamin in 0,1 cm³

$$0,6709\text{g} \cong 1\text{cm}^3$$

$$x \cong 0,1\text{cm}^3 \Rightarrow x = \frac{0,1\text{cm}^3}{1\text{cm}^3} \cdot 0,6709\text{g} = 0,06709\text{g}$$

$$1\text{mol} \cong 59,11\text{g}$$

$$x \cong 0,06709\text{g} \Rightarrow x = \frac{0,06709\text{g}}{59,11\text{g}} \cdot 1\text{mol} = 1,135 \cdot 10^{-3} \text{mol}$$

A.2.4. Berechnung der für die Umsetzung einer bestimmten Menge Siliziumtetrafluorid benötigten Masse bzw. Volumen an Trimethylamin

$$59,11g \cong 1mol$$

$$x = 0,8065 \cdot 10^{-3} mol \Rightarrow x = \frac{0,8065 \cdot 10^{-3} mol}{1mol} \cdot 59,11g = 0,047672g = 47,672mg$$

$$1cm^3 \cong 0,6709g$$

$$x \cong 0,047672g \Rightarrow x = \frac{0,047672g}{0,6709g} \cdot 1cm^3 = 0,071057cm^3$$

A.3. Daten zu den Synthesen

A.3.1. Daten zu den Al-MFI Synthesen

Tabelle 1: Allgemeine Daten

Probe	SiO ₂ :Al ₂ O ₃ :NH ₄ F: TPABr	Ike [wt%]	p _{H₂O}	Si/Al im Ansatz	Kristallinität wa [%]
1	1 : 0,04 : 2,45 : 0,052	---	p < p _s	12,5/1	38
2	1 : 0,04 : 2,45 : 0,052	---	p < p _s	12,5/1	50
3	1 : 0,04 : 2,45 : 0,052	---	p < p _s	12,5/1	38
4	1 : 0,04 : 2,45 : 0,052	---	p < p _s	12,5/1	37
5	1 : 0,04 : 2,45 : 0,052	---	p < p _s	12,5/1	48
6	1 : 0,04 : 2,45 : 0,052	---	p = p _s	12,5/1	65
7	1 : 0,04 : 2,45 : 0,052	---	p = p _s	12,5/1	64
8	1 : 0,04 : 2,45 : 0,052	---	p = p _s	12,5/1	47
9	1 : 0,04 : 2,45 : 0,052	---	p = p _s	12,5/1	72
10	1 : 0,04 : 2,45 : 0,052	---	p = p _s	12,5/1	70
11	1 : 0,04 : 2,45 : 0,052	---	p = p _s	12,5/1	73
12	1 : 0,04 : 2,45 : 0,052	---	p = p _s	12,5/1	85

13	1 : 0,04 : 2,45 : 0,052	---	$p = p_s$	12,5/1	66
14	1 : 0,04 : 2,45 : 0,052	---	$p = p_s$	12,5/1	100
15	1 : 0,04 : 2,45 : 0,052	---	$p = p_s$	12,5/1	79
16	1 : 0,04 : 2,45 : 0,052	---	$p = p_s$	12,5/1	100
17	1 : 0,08 : 2,61 : 0,055	---	$p < p_s$	6,25/1	43
18	1 : 0,08 : 2,61 : 0,055	---	$p < p_s$	6,25/1	60
19	1 : 0,08 : 2,61 : 0,055	---	$p < p_s$	6,25/1	38
20	1 : 0,08 : 2,61 : 0,055	---	$p < p_s$	6,25/1	42
21	1 : 0,08 : 2,61 : 0,055	---	$p < p_s$	6,25/1	36
22	1 : 0,08 : 2,61 : 0,055	---	$p = p_s$	6,25/1	71
23	1 : 0,08 : 2,61 : 0,055	---	$p = p_s$	6,25/1	100
24	1 : 0,08 : 2,61 : 0,055	---	$p = p_s$	6,25/1	47
25	1 : 0,08 : 2,61 : 0,055	---	$p = p_s$	6,25/1	100
26	1 : 0,08 : 2,61 : 0,055	---	$p = p_s$	6,25/1	71
27	1 : 0,08 : 2,61 : 0,055	---	$p = p_s$	6,25/1	78
28	1:0,08:2,61:0,055	---	$p = p_s$	6,25/1	91
29	1:0,08:2,61:0,055	---	$p = p_s$	6,25/1	54
30	1:0,08:2,61:0,055	---	$p = p_s$	6,25/1	86
31	1 : 0,08 : 2,61 : 0,055	---	$p = p_s$	6,25/1	100
32	1 : 0,08 : 2,61 : 0,055	---	$p = p_s$	6,25/1	100
33	1 : 0,08 : 2,06 : 0,085	---	$p < p_s$	6,25/1	15
34	1 : 0,08 : 2,06 : 0,085	---	$p < p_s$	6,25/1	41
35	1 : 0,08 : 2,06 : 0,085	---	$p < p_s$	6,25/1	13
36	1 : 0,08 : 2,06 : 0,085	---	$p < p_s$	6,25/1	22

37	1 : 0,08 : 2,06 : 0,085	---	$p < p_s$	6,25/1	18
38	1 : 0,08 : 2,06 : 0,085	---	$p = p_s$	6,25/1	47
39	1 : 0,08 : 2,06 : 0,085	---	$p = p_s$	6,25/1	57
40	1 : 0,08 : 2,06 : 0,085	---	$p = p_s$	6,25/1	38
41	1 : 0,08 : 2,06 : 0,085	---	$p = p_s$	6,25/1	100
42	1 : 0,08 : 2,06 : 0,085	---	$p = p_s$	6,25/1	44
43	1 : 0,08 : 2,06 : 0,085	---	$p = p_s$	6,25/1	53
44	1 : 0,08 : 2,06 : 0,085	---	$p = p_s$	6,25/1	63
45	1 : 0,08 : 2,06 : 0,085	---	$p = p_s$	6,25/1	45
46	1 : 0,08 : 2,06 : 0,085	---	$p = p_s$	6,25/1	87
47	1 : 0,08 : 2,06 : 0,085	---	$p = p_s$	6,25/1	91
48	1 : 0,08 : 2,06 : 0,085	---	$p = p_s$	6,25/1	100
49	1 : 0,16 : 2,92 : 0,062	---	$p < p_s$	3,125/1	33
50	1 : 0,16 : 2,92 : 0,062	---	$p < p_s$	3,125/1	49
51	1 : 0,16 : 2,92 : 0,062	---	$p < p_s$	3,125/1	47
52	1 : 0,16 : 2,92 : 0,062	---	$p < p_s$	3,125/1	51
53	1 : 0,16 : 2,92 : 0,062	---	$p < p_s$	3,125/1	56
54	1 : 0,16 : 2,92 : 0,062	---	$p = p_s$	3,125/1	76
55	1 : 0,16 : 2,92 : 0,062	---	$p = p_s$	3,125/1	90
56	1 : 0,16 : 2,92 : 0,062	---	$p = p_s$	3,125/1	69
57	1 : 0,16 : 2,92 : 0,062	---	$p = p_s$	3,125/1	100
58	1 : 0,16 : 2,92 : 0,062	---	$p = p_s$	3,125/1	73
59	1 : 0,16 : 2,92 : 0,062	---	$p = p_s$	3,125/1	88
60	1 : 0,16 : 2,92 : 0,062	---	$p = p_s$	3,125/1	94

61	1 : 0,16 : 2,92 : 0,062	---	$p = p_s$	3,125/1	88
62	1 : 0,16 : 2,92 : 0,062	---	$p = p_s$	3,125/1	89
63	1 : 0,16 : 2,92 : 0,062	---	$p = p_s$	3,125/1	100
64	1 : 0,16 : 2,92 : 0,062	---	$p = p_s$	3,125/1	94
65	1 : 0,04 : 2,45 : 0,052	10,7	$p < p_s$	12,5/1	55
66	1 : 0,04 : 2,45 : 0,052	10,7	$p < p_s$	12,5/1	62
67	1 : 0,04 : 2,45 : 0,052	10,7	$p < p_s$	12,5/1	49
68	1 : 0,04 : 2,45 : 0,052	10,7	$p < p_s$	12,5/1	60
69	1 : 0,04 : 2,45 : 0,052	10,7	$p = p_s$	12,5/1	51
70	1 : 0,04 : 2,45 : 0,052	10,7	$p = p_s$	12,5/1	81
71	1 : 0,04 : 2,45 : 0,052	10,7	$p = p_s$	12,5/1	82
72	1 : 0,04 : 2,45 : 0,052	10,7	$p = p_s$	12,5/1	100
73	1 : 0,04 : 2,45 : 0,052	10,7	$p = p_s$	12,5/1	100
74	1 : 0,04 : 2,45 : 0,052	10,7	$p = p_s$	12,5/1	100
75	1 : 0,04 : 2,45 : 0,052	10,7	$p = p_s$	12,5/1	100
76	1 : 0,04 : 2,45 : 0,052	10,7	$p = p_s$	12,5/1	100
77	1 : 0,16 : 2,92 : 0,062	12,7	$p < p_s$	3,125/1	53
78	1 : 0,16 : 2,92 : 0,062	12,7	$p < p_s$	3,125/1	91
79	1 : 0,16 : 2,92 : 0,062	12,7	$p < p_s$	3,125/1	100
80	1 : 0,16 : 2,92 : 0,062	12,7	$p < p_s$	3,125/1	78
81	1 : 0,16 : 2,92 : 0,062	12,7	$p = p_s$	3,125/1	100
82	1 : 0,16 : 2,92 : 0,062	12,7	$p = p_s$	3,125/1	94
83	1 : 0,16 : 2,92 : 0,062	12,7	$p = p_s$	3,125/1	100
84	1 : 0,16 : 2,92 : 0,062	12,7	$p = p_s$	3,125/1	83

85	1 : 0,16 : 2,92 : 0,062	12,7	$p = p_s$	3,125/1	85
86	1 : 0,16 : 2,92 : 0,062	12,7	$p = p_s$	3,125/1	100
87	1 : 0,16 : 2,92 : 0,062	12,7	$p = p_s$	3,125/1	86
88	1 : 0,16 : 2,92 : 0,062	12,7	$p = p_s$	3,125/1	100

IKe [wt%] : Gewichtsprozent Impfkristalle bezogen auf die Siliziumquelle

p_{H_2O} : Wasserdampfpartialdruck

p : berechneter Wasserdampfpartialdruck (s. Kap. 6.1.3.)

p_s : Sättigungsdampfdruck von Wasser

wa : s. Kap. 6.2.4.

Tabelle 2: Daten von ausgewählten Al-MFI Proben

Probe	SiO ₂ :Al ₂ O ₃ :NH ₄ F: TPABr	Krist.	Krist.	Krist.	SiO ₂ / Al ₂ O ₃	SiO ₂ / Al ₂ O ₃	MPV	MPV
		[%] wa	[%] ca	[%] wc	ca	wc	[cm ³ /g] ca	[cm ³ /g] wc
14	1 : 0,04 : 2,45 : 0,052	100	100	100	8,1	212,6	70,8	78,5
16	1 : 0,04 : 2,45 : 0,052	100	100	100	6,8	455,5	74,2	83,3
18	1 : 0,08 : 2,61 : 0,055	60	70	---	---	---	---	---
23	1 : 0,08 : 2,61 : 0,055	100	100	100	5,4	183,6	62,5	67,6
25	1 : 0,08 : 2,61 : 0,055	100	100	100	---	---	---	---
28	1 : 0,08 : 2,61 : 0,055	91	100	---	---	---	---	---
31	1 : 0,08 : 2,61 : 0,055	100	100	100	---	---	---	---
32	1 : 0,08 : 2,61 : 0,055	100	100	100	8,1	495,2	74,6	77,5
41	1 : 0,08 : 2,06 : 0,085	100	100	---	6,6	---	51,8	---
46	1 : 0,08 : 2,06 : 0,085	87	100	---	---	---	---	---
47	1 : 0,08 : 2,06 : 0,085	91	91	100	---	---	---	---

48	1 : 0,08 : 2,06 : 0,085	100	100	100	9,0	163,3	56,4	66,4
55	1 : 0,16 : 2,92 : 0,062	90	100	---	---	---	---	---
57	1 : 0,16 : 2,92 : 0,062	100	100	100	3,0	63,6	51,9	82,6
60	1 : 0,16 : 2,92 : 0,062	94	100	---	---	---	---	---
63	1 : 0,16 : 2,92 : 0,062	100	100	100	3,6	61,7	55,4	85,6
64	1 : 0,16 : 2,92 : 0,062	94	100	---	---	---	---	---
88	1 : 0,16 : 2,92 : 0,062	100	100	100	---	---	70,0	87,5

Krist. : Kristallinität

wa, ca, wc : s. Kap. 6.2.4.

MPV : Mikroporenvolumen (s. Kap. 3.2.)

A.3.2. Daten zu den Ti-MFI Synthesen

Tabelle 1: Allgemeine Daten

Probe	SiO ₂ :TiO ₂ :NH ₄ F: NH ₄ HF ₂ : TPABr	Si/Ti Edukt	p _{H₂O}	Si-quelle Aerosil	Ti-quelle	PH	KT [°C]	KM
1	1 : 0,13 : 1,93 : 0:0,049	7,7	p < p _s	200	Rutil	B)	700	---
2	1 : 0,26 : 2,35 : 0 : 0,075	3,85	p = p _s	200	Rutil	B)	700	---
3	1 : 0,13 : 1,93 : 0 : 0,049	7,7	p < p _s	200	Rutil	B)	700	---
4	1 : 0,26 : 2,35 : 0 : 0,049	3,85	p = p _s	200	Rutil	B)	700	---
5	1 : 0,26 : 0 : 1,90 : 0,049	3,85	p = p _s	200	Rutil	B)	700	---
6	1 : 0,058 : 2,47 : 0 : 0,053	17,4	p = p _s	200	T-iso	C)	700	---
7	1 : 0,058 : 2,47 : 0 : 0,053	17,4	p = p _s	200	T-iso	C)	700	---
8	1 : 0,058 : 2,47 : 0 : 0,053	17,4	p = p _s	200	T-iso	C)	700	---
9	1 : 0,058 : 0 : 2,47 : 0,053	17,4	p = p _s	200	T-iso	C)	700	---
10	1 : 0,114 : 2,47 : 0 : 0,053	8,7	p = p _s	200	T-iso	C)	700	---

11	1 : 0,114 : 2,47 : 0 : 0,053	8,7	$p = p_s$	200	T-iso	C)	500	---
12	1 : 0,114 : 2,47 : 0 : 0,053	8,7	$p = p_s$	200	T-iso/Ac	D)	500	---
13	1 : 0,114 : 2,47 : 0 : 0,053	8,7	$p = p_s$	200	T-iso/Ac	D)	300	---
14	1 : 0,114 : 2,47 : 0 : 0,053	8,7	$p = p_s$	200	T-iso/Ac	D)	300	---
15	1 : 0,058 : 2,47 : 0 : 0,053	17,4	$p = p_s$	200	T-iso/Ac	D)	300	---
16	1 : 0,058 : 2,47 : 0 : 0,053	17,4	$p = p_s$	200	T-iso/Ac	D)	400	---
17	1 : 0,058 : 2,47 : 0 : 0,053	17,4	$p = p_s$	200	T-iso/Ac	D)	500	---
18	1 : 0,058 : 2,47 : 0 : 0,053	17,4	$p < p_s$	200	T-iso/Ac	D)	700	---
19	1 : 0,058 : 2,47 : 0 : 0,053	17,4	$p = p_s$	200	T-iso/Ac	D)	700	---
20	1 : 0,058 : 2,47 : 0 : 0,053	17,4	$p = p_s$	200	T-iso/Ac	D)	700	---
21	1 : 0,114 : 2,47 : 0 : 0,053	8,7	$p = p_s$	200	T-iso/Ac	D)	700	---
22	1 : 0,114 : 2,47 : 0 : 0,053	8,7	$p = p_s$	200	T-iso/Ac	D)	400	---
23	1 : 0,114 : 2,47 : 0 : 0,053	8,7	$p = p_s$	200	T-bu	C)	400	---
24	1 : 0,114 : 2,47 : 0 : 0,053	8,7	$p = p_s$	200	T-bu	C)	700	---
25	1 : 0,114 : 2,47 : 0 : 0,053	8,7	$p = p_s$	200	T-bu	C)	700	---
26	1 : 0,114 : 2,47 : 0 : 0,053	8,7	$p = p_s$	200	T-bu/Ac	D)	400	---
27	1 : 0,114 : 2,47 : 0 : 0,053	8,7	$p = p_s$	200	T-bu/Ac	D)	700	---
28	1 : 0,114 : 2,47 : 0 : 0,053	8,7	$p = p_s$	200	T-bu/Ac	D)	700	---
29	1 : 0,114 : 2,47 : 0 : 0,053	8,7	$p = p_s$	200	T-iso/Ac	D)	700	---
30	1 : 0,114 : 2,47 : 0 : 0,053	8,7	$p < p_s$	200	T-iso/Ac	D)	700	---
31	1 : 0,114 : 2,47 : 0 : 0,053	8,7	$p = p_s$	200	T-iso/Ac	D)	700	---
32	1 : 0,114 : 2,47 : 0 : 0,053	8,7	$p = p_s$	200	T-iso/Ac	D)	700	---
33	1 : 0,114 : 2,47 : 0 : 0,053	8,7	$p = p_s$	200	T-bu/Ac	D)	700	---
34	1 : 0,114 : 2,47 : 0 : 0,053	8,7	$p < p_s$	380	T-iso/Ac	D)	700	---

35	1 : 0,114 : 2,47 : 0 : 0,053	8,7	$p = p_s$	380	T-iso/Ac	D)	700	---
36	1 : 0,114 : 2,47 : 0 : 0,053	8,7	$p = p_s$	200	T-iso/E	D)	700	---
37	1 : 0,114 : 2,47 : 0 : 0,053	8,7	$p = p_s$	200	T-bu/E	D)	700	---
38	1 : 0,114 : 2,47 : 0 : 0,053	8,7	$p = p_s$	380	T-iso/E	D)	700	---
39	1 : 0,114 : 2,47 : 0 : 0,053	8,7	$p = p_s$	380	T-iso/E	D)	700	---
40	1 : 0,114 : 2,47 : 0 : 0,053	8,7	$p = p_s$	380	T-bu/E	D)	700	---
41	1 : 0,114 : 2,47 : 0 : 0,053	8,7	$p = p_s$	380	T-bu/E	D)	700	---
42	1 : 0,058 : 2,47 : 0 : 0,053	17,4	$p = p_s$	380	T-iso/E	D)	700	ja
43	1 : 0,058 : 2,47 : 0 : 0,053	17,4	$p = p_s$	380	T-iso/E	D)	700	ja
44	1 : 0,114 : 2,47 : 0 : 0,053	8,7	$p = p_s$	130	T-bu/E	D)	700	ja
45	1 : 0,114 : 2,47 : 0 : 0,053	8,7	$p < p_s$	130	T-bu/E	D)	700	ja
46	1 : 0,114 : 2,47 : 0 : 0,053	8,7	$p = p_s$	130	T-bu/E	D)	700	ja
47	1 : 0,114 : 2,47 : 0 : 0,053	8,7	$p < p_s$	130	T-bu/E	D)	700	ja
48	1 : 0,114 : 2,47 : 0 : 0,053	8,7	$p = p_s$	130	T-bu/E	D)	700	ja
49	1 : 0,114 : 2,47 : 0 : 0,053	8,7	$p < p_s$	200	T-bu/E	D)	700	ja
50	1 : 0,114 : 2,47 : 0 : 0,053	8,7	$p = p_s$	200	T-iso/E	D)	700	ja
51	1 : 0,114 : 2,47 : 0 : 0,053	8,7	$p = p_s$	200	T-iso/E	D)	700	ja
52	1 : 0,114 : 2,47 : 0 : 0,053	8,7	$p < p_s$	380	T-iso/Ac	D)	700	ja
53	1 : 0,114 : 2,47 : 0 : 0,053	8,7	$p < p_s$	380	T-bu/Ac	D)	700	ja
54	1 : 0,114 : 2,47 : 0 : 0,053	8,7	$p = p_s$	380	T-iso/Ac	D)	700	ja
55	1 : 0,114 : 2,47 : 0 : 0,053	8,7	$p = p_s$	380	T-bu/Ac	D)	700	ja
56	1 : 0,114 : 2,47 : 0 : 0,053	8,7	$p = p_s$	380	T-iso/Ac	D)	700	ja
57	1 : 0,114 : 2,47 : 0 : 0,053	8,7	$p = p_s$	380	T-iso/Ac	D)	700	ja
58	1 : 0,058 : 2,47 : 0 : 0,053	17,4	$p < p_s$	130	T-iso/E	D)	700	ja

59	1 : 0,114 : 2,47 : 0 : 0,053	8,7	$p < p_s$	130	T-iso/E	D)	700	ja
60	1 : 0,058 : 2,47 : 0 : 0,053	17,4	$p = p_s$	130	T-iso/E	D)	700	ja
61	1 : 0,114 : 2,47 : 0 : 0,053	8,7	$p = p_s$	130	T-iso/E	D)	700	ja
62	1 : 0,058 : 2,47 : 0 : 0,053	17,4	$p = p_s$	130	T-iso/E	D)	700	ja
63	1 : 0,114 : 2,47 : 0 : 0,053	8,7	$p = p_s$	130	T-iso/E	D)	700	ja
64	1 : 0,114 : 2,47 : 0 : 0,053	8,7	$p < p_s$	380	T-iso/Ac	D)	700	ja
65	1 : 0,114 : 2,47 : 0 : 0,053	8,7	$p = p_s$	380	T-iso/Ac	D)	700	ja
66	1 : 0,058 : 2,47 : 0 : 0,053	17,4	$p = p_s$	130	T-iso/E	D)	700	ja
67	1 : 0,114 : 2,47 : 0 : 0,053	8,7	$p < p_s$	380	T-bu/Ac	D)	700	ja
68	1 : 0,114 : 2,47 : 0 : 0,053	8,7	$p = p_s$	130	T-iso/E	D)	700	ja
69	1 : 0,114 : 2,47 : 0 : 0,053	8,7	$p < p_s$	130	T-iso/E	D)	700	ja
70	1 : 0,058 : 2,47 : 0 : 0,053	17,4	$p = p_s$	200	T-iso/Ac	D)	700	ja
71	1 : 0,058 : 2,47 : 0 : 0,053	17,4	$p = p_s$	380	T-bu/E	D)	700	ja
72	1 : 0,058 : 2,47 : 0 : 0,053	17,4	$p = p_s$	380	T-iso/E	D)	700	ja
73	1 : 0,058 : 2,47 : 0 : 0,053	17,4	$p = p_s$	380	T-bu/E	D)	700	ja
74	1 : 0,058 : 2,47 : 0 : 0,053	17,4	$p = p_s$	380	T-iso/E	D)	700	ja

- p_{H_2O} : Wasserdampfpartialdruck
 p : berechneter Wasserdampfpartialdruck (s. Kap.6.1.3.)
 p_s : Sättigungsdampfdruck von Wasser
Rutil : Rutil von Degussa
T-iso : Titan(IV)-isopropylat
T-bu : Titan(IV)-butylat
T-iso/Ac : Titan(IV)-isopropylat mit Acetylaceton komplexiert
T-bu/Ac : Titan(IV)-butylat mit Acetylaceton komplexiert
T-iso/E : Titan(IV)-isopropylat mit Eisessig komplexiert
T-bu/E : Titan(IV)-butylat mit Eisessig komplexiert

- PH : Precursorherstellung (s. Kap. 6.1.1.)
 B) : s. Kap. 6.1.1.
 C) : s. Kap. 6.1.1.
 D) : s. Kap. 6.1.1.
 KT : Kalzinierungstemperatur des Precursors (s. Kap. 6.1.1.)
 KM : Kugelmühle

Tabelle 2: Charakteristische Daten der Ti-MFI Proben

Probe	Krist. [%]	MiK [µm]	MaK [µm]	I(200/020)/ I(101/011)	Si/Ti Ansatz	Si/Ti Produkt	MaR _∞ UV/VIS	λ(MaR _∞) [nm]	MPV [cm ³ /g]
1	100	35	80	3,3	7,7	34	8,52	215	66,9
2	100	20	50	1,5	3,85	27	13,24	217	---
3	100	20	50	0,85	7,7	21	5,94	214	61,5
4	100	20	50	0,8	3,85	21	12,71	217	---
5	100	25	80	3,8	3,85	12	13,54	216	---
6	100	40	100	12,1	17,4	145	1,85	200	---
7	100	40	100	4,6	17,4	174	3,82	208	---
8	100	45	150	2,2	17,4	79	7,09	207	---
9	100	45	120	8,2	17,4	21	4,53	210	---
10	100	45	150	8,9	8,7	74	3,62	218	---
11	100	45	150	5,3	8,7	100	5,15	205	---
12	100	45	130	4,2	8,7	51	4,24	215	---
13	100	45	130	5,6	8,7	58	4,68	214	---
14	100	45	100	6,8	8,7	20	6,18	217	---
15	100	45	140	12,3	17,4	111	4,98	216	---
16	100	45	200	7,9	17,4	95	3,38	201	83,3

17	100	45	150	6,0	17,4	132	4,37	200	93,5
18	100	20	50	4,3	17,4	68	1,69	217	---
19	100	45	120	4,5	17,4	119	3,50	205	---
20	100	45	160	5,0	17,4	109	4,30	202	---
21	100	45	120	3,8	8,7	81	5,71	208	---
22	100	45	120	7,6	8,7	69	2,20	218	---
23	100	45	150	7,9	8,7	69	5,25	200	---
24	100	45	130	8,6	8,7	210	4,58	206	---
25	100	45	140	8,9	8,7	24	8,91	212	---
26	100	45	220	6,6	8,7	59	4,22	217	---
27	100	40	90	6,5	8,7	65	5,37	215	---
28	100	40	80	5,2	8,7	39	5,28	216	---
29	100	22	70	1,6	8,7	77	6,91	201	---
30	100	25	80	4,8	8,7	56	5,78	202	---
31	100	30	70	7,6	8,7	36	5,03	220	---
32	100	30	70	5,4	8,7	40	5,05	202	---
33	100	30	80	2,0	8,7	38	7,01	201	---
34	100	18	40	1,5	8,7	66	6,25	201	---
35	100	18	40	1,9	8,7	69	3,74	210	---
36	100	40	90	11,9	8,7	16	4,38	214	---
37	100	50	180	14,4	8,7	82	4,98	200	---
38	100	30	60	3,5	8,7	37	6,25	205	---
39	100	35	70	9,4	8,7	29	5,17	218	---
40	100	25	50	2,3	8,7	128	5,20	200	---

41	100	40	80	11,9	8,7	128	4,75	204	---
42	100	30	60	2,9	17,4	311	3,43	200	---
43	100	25	60	2,0	17,4	151	3,97	200	---
44	100	15	40	0,81	8,7	144	4,54	201	---
45	100	12	20	0,72	8,7	41	4,10	200	---
46	100	12	20	0,69	8,7	146	3,27	200	---
47	100	13	30	0,86	8,7	210	3,44	200	---
48	100	13	30	1,38	8,7	246	3,09	200	---
49	100	20	50	5,0	8,7	89	2,68	214	---
50	100	15	40	1,6	8,7	124	2,54	200	---
51	100	35	80	8,5	8,7	62	1,68	215	---
52	100	10	20	0,94	8,7	38	6,73	210	---
53	100	10	20	1,37	8,7	56	3,61	209	---
54	100	10	20	0,77	8,7	93	5,04	200	---
55	100	10	20	0,74	8,7	59	4,54	201	---
56	100	10	20	0,85	8,7	39	5,92	200	---
57	100	20	40	1,16	8,7	50	7,05	214	---
58	100	20	50	9,4	17,4	185	2,65	210	---
59	100	20	45	4,1	8,7	154	2,61	200	---
60	100	18	45	1,8	17,4	215	2,93	200	---
61	100	18	45	1,35	8,7	146	3,31	208	---
62	100	20	50	2,1	17,4	123	4,99	209	---
63	100	20	50	2,5	8,7	184	3,95	200	---
64	100	13	40	1,6	8,7	78	3,77	203	---

65	100	13	40	1,08	8,7	100	7,85	200	---
66	100	18	50	1,7	17,4	230	1,92	202	---
67	100	18	35	5,5	8,7	52	3,86	215	---
68	100	18	40	1,1	8,7	191	5,00	200	---
69	100	18	40	1,43	8,7	190	4,40	200	---
70	100	40	70	2,09	17,4	168	3,03	201	---
71	100	14	25	0,68	17,4	313	2,75	201	---
72	100	25	50	1,5	17,4	254	5,02	201	---
73	100	10	20	0,57	17,4	40	6,08	201	---
74	100	25	50	1,6	17,4	145	2,59	201	---

Krist. : Kristallinität

MiK : Mittlere Kristallgröße

MaK : Maximale Kristallgröße

I(200/020)/I(101/011) : Verhältnis der Peakintensität der als Singulett auftretenden 200/020-Reflexe zur Peakintensität der als Singulett auftretenden 101/011-Reflexe

MaR_∞ : Maximaler R_∞-Wert im UV/VIS-Spektrum (s. Kap. 3.7.)

λ(MaR_∞) : Wellenlänge, bei der der R_∞-Wert maximal war (s. Kap. 3.7.)

MPV : Mikroporenvolumen (s. Kap. 3.2.)

A. 4. Daten zu den Synthesen im Autoklaven

A.4.1. Versuchsdaten und Röntgenkristallinitäten der Produkte

Tabelle 1: Allgemeine Daten

Probe	SiO ₂ :Al ₂ O ₃ :NH ₄ F: TPABr	Si-Quelle Aerosil	Al-Quelle	Si/Al Ansatz	PH	p _{H₂O}	IKe [wt%]	KM
1	1 : 0,04 : 2,45 : 0,052	200	AlCl ₃ •6H ₂ O	12,5/1	C)	p = p _s	0	---
2	1 : 0,04 : 2,45 : 0,052	200	AlCl ₃ •6H ₂ O	12,5/1	C)	p = p _s	4,6	---
3	1 : 0,16 : 2,92 : 0,062	200	AlCl ₃ •6H ₂ O	3,125/1	C)	p = p _s	0	---
4	1 : 0,16 : 2,92 : 0,062	200	AlCl ₃ •6H ₂ O	3,125/1	C)	p = p _s	4,6	---
5	1 : 0,16 : 2,92 : 0,062	200	AlCl ₃ •6H ₂ O	3,125/1	C)	p < p _s	4,6	---
6	1 : 0,16 : 2,92 : 0,062	200	NG 100	3,125/1	B)	p = p _s	0	..---
7	1 : 0,16 : 2,92 : 0,062	200	NG 100	3,125/1	B)	p = p _s	4,6	---
8	1 : 0,16 : 2,92 : 0,062	200	NG 100	3,125/1	B)	p < p _s	4,6	---
9	1 : 0,16 : 2,92 : 0,062	200	Pural [®] SB 1	3,125/1	B)	p = p _s	0	---
10	1 : 0,16 : 2,92 : 0,062	200	Pural [®] SB 1	3,125/1	B)	p = p _s	4,6	---
11	1 : 0,16 : 2,92 : 0,062	200	Pural [®] SB 1	3,125/1	B)	p < p _s	4,6	---
12	1 : 0,16 : 2,92 : 0,062	200	Puralox S	3,125/1	B)	p = p _s	0	---
13	1 : 0,16 : 2,92 : 0,062	200	Puralox S	3,125/1	B)	p = p _s	4,6	---
14	1 : 0,16 : 2,92 : 0,062	200	Puralox S	3,125/1	B)	p < p _s	4,6	---
15	1 : 0,16 : 2,92 : 0,062	200	Apyral 4	3,125/1	B)	p = p _s	0	---
16	1 : 0,16 : 2,92 : 0,062	200	Apyral 4	3,125/1	B)	p = p _s	4,6	---
17	1 : 0,16 : 2,92 : 0,062	200	Apyral 4	3,125/1	B)	p < p _s	4,6	---
18	1 : 0,16 : 2,92 : 0,062	200	Bayerit	3,125/1	B)	p = p _s	0	---
19	1 : 0,16 : 2,92 : 0,062	200	Bayerit	3,125/1	B)	p = p _s	4,6	---
20	1 : 0,16 : 2,92 : 0,062	200	Bayerit	3,125/1	B)	p < p _s	4,6	---

21	1 : 0,16 : 2,92 : 0,062	200	Pural® SB 1	3,125/1	B)	$p = p_s$	0	Ja
22	1 : 0,16 : 2,92 : 0,062	200	Pural® SB 1	3,125/1	B)	$p = p_s$	4,6	Ja
23	1 : 0,16 : 2,92 : 0,062	200	Pural® SB 1	3,125/1	B)	$p < p_s$	4,6	Ja
24	1 : 0,16 : 2,92 : 0,062	130	Pural® SB 1	3,125/1	B)	$p = p_s$	0	Ja
25	1 : 0,16 : 2,92 : 0,062	130	Pural® SB 1	3,125/1	B)	$p = p_s$	4,6	Ja
26	1 : 0,16 : 2,92 : 0,062	380	Pural® SB 1	3,125/1	B)	$p = p_s$	0	Ja
27	1 : 0,16 : 2,92 : 0,062	380	Pural® SB 1	3,125/1	B)	$p = p_s$	4,6	Ja
28	1 : 0,16 : 2,92 : 0,062	200	Al ₂ O ₃	3,125/1	B)	$p < p_s$	0	---

PH : Precursorherstellung (s. Kap. 6.1.1.)

B) : s. Kap. 6.1.1.

C) : s. Kap. 6.1.1.

p_{H_2O} : Wasserdampfpartialdruck

p : berechneter Wasserdampfpartialdruck (s. Kap. 6.1.3.)

p_s : Sättigungsdampfdruck von Wasser

IKe [wt%] : Gewichtsprozent Impfkristalle bezogen auf die Siliziumquelle

KM : Kugelmühle

Tabelle 2: Röntgenkristallinitäten

Probe	Si/Al Ansatz	Krist. ca [%]	Krist. cw [%]	Krist. wc [%]	Krist. wa [%]	Σ Inten sitäten ca	Σ Inten sitäten cw	Σ Inten sitäten wc	Σ Inten sitäten wa	$\Sigma\Sigma$ Intens itäten ca/ cw/wc/wa
1	12,5/1	100	100	100	100	5.100	9.215	3.225	2.370	19.910
2	12,5/1	100	100	100	100	3.745	4.097	2.664	2.338	12.844
3	3,125/1	100	100	100	100	4.307	2.805	3.532	1.711	12.355
4	3,125/1	100	100	100	100	1.995	2.178	2.308	1.427	7.908
5	3,125/1	90	100	75	85	883	1.895	1.117	978	4.873
6	3,125/1	100	100	100	100	7.173	7.954	6.249	2.568	23.944

7	3,125/1	100	100	100	100	2.662	3.243	3.647	2.214	11.766
8	3,125/1	90	100	85	85	1.782	1.407	1.437	923	5.549
9	3,125/1	100	100	100	100	6.372	4.915	5.940	2.214	19.441
10	3,125/1	100	100	100	100	2.389	3.687	3.532	1.828	11.436
11	3,125/1	100	100	95	95	2.274	2.295	2.122	1.573	8.264
12	3,125/1	100	100	100	100	5.931	4.100	5.661	2.716	18.408
13	3,125/1	100	100	100	100	2.932	3.161	4.481	2.259	12.833
14	3,125/1	100	100	90	90	1.098	2.184	1.776	1.152	6.210
15	3,125/1	100	100	100	100	5.138	7.894	7.554	3.330	23.916
16	3,125/1	100	100	100	100	3.139	3.708	2.819	2.220	11.886
17	3,125/1	100	100	95	90	2.272	2.257	2.160	1.662	8.351
18	3,125/1	100	100	100	100	3.321	2.898	4.464	3.185	13.868
19	3,125/1	100	100	100	100	2.009	2.994	2.876	2.917	10.796
20	3,125/1	100	100	100	95	2.055	1.614	2.555	1.642	7.866
21	3,125/1	100	100	100	100	5.387	1.378	5.579	2.261	14.605
22	3,125/1	100	100	100	100	1.479	2.991	1.950	1.486	7.906
23	3,125/1	100	95	100	100	1.983	1.195	2.304	2.020	7.502
24	3,125/1	100	100	100	100	4.782	1.953	4.433	2.025	13.192
25	3,125/1	100	100	100	100	1.443	5.040	2.086	1.514	10.083
26	3,125/1	100	100	100	100	2.730	5.169	3.335	2.299	13.553
27	3,125/1	100	100	100	100	1.536	4.983	2.511	1.579	10.609
28	3,125/1	100	95	95	90	1.857	1.741	2.089	1.365	7.052

Krist. : Kristallinität

Σ Intensitäten : Summe der Intensitäten 5 ausgewählter Reflexe im XRD (s. Kap. 7.3.1)

$\Sigma\Sigma$ Intensitäten : Summe der 4 Summen der Intensitäten (s. Kap. 7.3.1)

A.4.2. Versuchsdaten und Si/Al Verhältnisse in den Produkten

Tabelle 1: Allgemeine Daten (s. A.4.1.)

Tabelle 2: Si/Al Verhältnisse

Probe	SiO ₂ :Al ₂ O ₃ :NH ₄ F: TPABr	Si/Al Ansatz	Si/Al ca	Si/Al cw	Si/Al wc	Si/Al wa
1	1 : 0,04 : 2,45 : 0,052	12,5/1	10,5	9,2	17,5	17,5
2	1 : 0,04 : 2,45 : 0,052	12,5/1	10,5	10,3	20,3	22
3	1 : 0,16 : 2,92 : 0,062	3,125/1	3,6	3,5	8,3	10,3
4	1 : 0,16 : 2,92 : 0,062	3,125/1	3,8	3,9	8,6	9,8
5	1 : 0,16 : 2,92 : 0,062	3,125/1	4,1	3,8	10,3	12,8
6	1 : 0,16 : 2,92 : 0,062	3,125/1	3,7	3,7	9,2	10,3
7	1 : 0,16 : 2,92 : 0,062	3,125/1	3,8	3,9	8,8	9,9
8	1 : 0,16 : 2,92 : 0,062	3,125/1	3,7	3,9	10,1	11,3
9	1 : 0,16 : 2,92 : 0,062	3,125/1	4,2	4,0	6,5	7,8
10	1 : 0,16 : 2,92 : 0,062	3,125/1	4,5	4,4	9,2	10,6
11	1 : 0,16 : 2,92 : 0,062	3,125/1	4,4	4,4	18	19
12	1 : 0,16 : 2,92 : 0,062	3,125/1	4,0	4,1	8,6	9,4
13	1 : 0,16 : 2,92 : 0,062	3,125/1	4,5	4,4	8,8	10
14	1 : 0,16 : 2,92 : 0,062	3,125/1	4,3	4,4	15,1	17,3
15	1 : 0,16 : 2,92 : 0,062	3,125/1	4,6	4,5	13,3	14,5
16	1 : 0,16 : 2,92 : 0,062	3,125/1	5,0	4,9	12,7	12,8
17	1 : 0,16 : 2,92 : 0,062	3,125/1	4,8	4,8	26,4	26,6
18	1 : 0,16 : 2,92 : 0,062	3,125/1	5,4	5,4	11,7	13,6
19	1 : 0,16 : 2,92 : 0,062	3,125/1	5,7	6,4	14,7	16,3
20	1 : 0,16 : 2,92 : 0,062	3,125/1	5,9	5,7	25,3	26,4

21	1 : 0,16 : 2,92 : 0,062	3,125/1	4,2	4,6	11,5	13,1
22	1 : 0,16 : 2,92 : 0,062	3,125/1	3,8	4,3	13,4	14,3
23	1 : 0,16 : 2,92 : 0,062	3,125/1	4,4	4,2	15,3	17,6
24	1 : 0,16 : 2,92 : 0,062	3,125/1	4,4	4,2	11,8	12,5
25	1 : 0,16 : 2,92 : 0,062	3,125/1	4,5	4,5	24,2	24,3
26	1 : 0,16 : 2,92 : 0,062	3,125/1	4,2	4,4	14,6	16,2
27	1 : 0,16 : 2,92 : 0,062	3,125/1	4,4	4,3	20,6	21,7
28	1 : 0,16 : 2,92 : 0,062	3,125/1	3,4	3,8	14,2	13,4

Si/Al ca : Si/Al Verhältnis der ca-Proben (s. Kap. 6.2.4.)

Si/Al cw : Si/Al Verhältnis der cw-Proben (s. Kap. 6.2.4.)

Si/Al wc : Si/Al Verhältnis der wc-Proben (s. Kap. 6.2.4.)

Si/Al wa : Si/Al Verhältnis der wa-Proben (s. Kap. 6.2.4.)

A.4.3. Gewichtsverlust der ca Proben durch Waschen in einer Glasfritte

Probe	Einwaage an ca Probe [mg]	Auswaage an cw Probe [mg]
1	500	488
2	500	494
3	650	650
4	650	643
5	500	494
6	650	650
7	650	630
8	700	679
9	550	529

10	550	541
11	550	540
12	550	547
13	550	545
14	500	476
15	500	495
16	500	486
17	450	429
18	450	436
19	450	426
20	400	382
21	600	597
22	600	559
23	600	570
24	550	520
25	600	578
26	550	530
27	600	583
28	700	688
Ø	557	542

A.4.4. Versuchsdaten und Mikroporenvolumina

Tabelle 1: Allgemeine Daten (s. A.4.1.)

Tabelle 2: Mikroporenvolumina

Probe	SiO ₂ :Al ₂ O ₃ :NH ₄ F: TPABr	Porenvolumen ca cm ³ N ₂ / g Probe	Porenvolumen cw cm ³ N ₂ / g Probe	Porenvolumen wc cm ³ N ₂ / g Probe
1	1 : 0,04 : 2,45 : 0,052	76,7590	76,4637	65,093
2	1 : 0,04 : 2,45 : 0,052	81,2986	79,8497	80,0364
3	1 : 0,16 : 2,92 : 0,062	59,4677	62,1472	67,3857
4	1 : 0,16 : 2,92 : 0,062	63,3847	62,5321	73,1078
5	1 : 0,16 : 2,92 : 0,062	45,6122	52,4905	44,1285
6	1 : 0,16 : 2,92 : 0,062	59,9889	59,7612	64,2574
7	1 : 0,16 : 2,92 : 0,062	61,4975	60,9831	74,5868
8	1 : 0,16 : 2,92 : 0,062	46,3453	66,5712	50,5662
9	1 : 0,16 : 2,92 : 0,062	64,3770	62,8296	72,4692
10	1 : 0,16 : 2,92 : 0,062	65,8350	64,0827	77,7576
11	1 : 0,16 : 2,92 : 0,062	63,2261	61,2422	63,4812
12	1 : 0,16 : 2,92 : 0,062	64,9060	61,6705	74,3967
13	1 : 0,16 : 2,92 : 0,062	66,4298	65,1963	74,7369
14	1 : 0,16 : 2,92 : 0,062	53,1980	51,6177	50,5925
15	1 : 0,16 : 2,92 : 0,062	66,1317	65,3955	80,7722
16	1 : 0,16 : 2,92 : 0,062	70,5783	68,8937	84,2041
17	1 : 0,16 : 2,92 : 0,062	64,8094	63,9651	65,716
18	1 : 0,16 : 2,92 : 0,062	49,8897	49,8929	60,7583
19	1 : 0,16 : 2,92 : 0,062	53,3717	52,0838	42,8854

20	1 : 0,16 : 2,92 : 0,062	52,6018	51,9837	37,684
21	1 : 0,16 : 2,92 : 0,062	64,2125	66,4753	71,8867
22	1 : 0,16 : 2,92 : 0,062	68,3234	66,7431	86,8756
23	1 : 0,16 : 2,92 : 0,062	67,4144	44,2297	79,8375
24	1 : 0,16 : 2,92 : 0,062	63,4486	64,5791	76,8882
25	1 : 0,16 : 2,92 : 0,062	64,9902	63,4271	88,7809
26	1 : 0,16 : 2,92 : 0,062	65,5348	63,1596	84,0593
27	1 : 0,16 : 2,92 : 0,062	67,1257	65,8374	89,5533
28	1 : 0,16 : 2,92 : 0,062	51,6644	45,3306	51,3160

A.5. Daten zu den Synthesen im Gasreaktor

A.5.1. Experimentelle Eckdaten

Name	SiF ₄	TMA	RT	t	o. K.	m. K.	H ₂ O	TMAOH	TM135	TM135g
RR1	8 g	2,26 g	25°C	2 h		⊗				
RR2	”	”	”	”	⊗					
RR3	”	”	”	”		⊗	⊗			
RR4	”	”	”	”	⊗					
RR5	”	”	”	”		⊗			⊗	
RR6	”	”	”	”		⊗			⊗	
RR7	”	”	”	”		⊗			⊗	
RR8	”	”	”	”		⊗		⊗		
RR9	”	”	”	”		⊗		⊗		
RR10	”	”	”	”		⊗		⊗		

RR11	”	”	”	”		⊗		⊗		
RR12	”	”	”	”		⊗		⊗		
RR13	”	”	”	”		⊗		⊗		
RR14	”	”	”	”		⊗		⊗		
RR15	”	”	”	”		⊗		⊗		
RR16	”	”	”	”		⊗				⊗
RR17	”	”	”	”		⊗				⊗
RR18	”	”	”	”		⊗			⊗	
RR19	”	”	”	”		⊗			⊗	
RR20	”	”	”	”		⊗			⊗	
RR21	”	”	”	”		⊗			⊗	
RR22	”	”	”	”		⊗			⊗	
RR23	”	”	”	”		⊗			⊗	
RR24	”	”	”	”		⊗			⊗	
RR25	”	”	”	”		⊗			⊗	

o. K.: ohne Keramikplättchen

m. K.: mit Keramikplättchen

TMAOH : 25 % (w/w) in Methanol von Aldrich

TM135: Dodecasil 3C, Synthese 135

TM135g: Dodecasil 3C, Synthese 135, gemörsert

A.5.2. Ausbeuten der Synthesen und Anzahl der Keramikplättchen im Reaktor

Name	Reaktorprodukt [g]	Waschflaschenprodukt [g]	Keramikplättchen
RR1	1,17	---	3
RR2	0,18	0,11	---
RR3	1,85	0,24	3
RR4	1,94	0,14	---
RR5	0,1	0,21	3
RR6	0,85	0,2	3
RR7	1,28	0,93	3
RR8	1,37	0,06	3
RR9	1,29	0,78	3
RR10	0,84	0,41	3
RR11	1,97	---	3
RR12	2,35	---	3
RR13	0,48	0,06	3
RR14	0,56	---	3
RR15	1,38	---	3
RR16	0,67	0,76	3
RR17	1,04	0,88	3
RR18	1,46	---	3
RR19	0,84	---	3
RR20	0,9	0,51	3
RR21	0,7	---	3

RR22	1,28	1,06	3
RR23	0,36	0,3	3
RR24	0,99	0,34	3
RR25	0,99	0,51	3
Ø	1,07	0,44	---

A.5.3. Elementaranalyse der Reaktorprodukte

Name	wt% C	wt% H	wt% N	wt% (C+H+N)	C : H : N (molar)
RR1	21,77	5,89	8,32	35,98	3,05 : 9,91 : 1
RR4	19,73	5,24	7,58	32,55	3,04 : 9,68 : 1
RR7	19,28	4,74	6,22	30,24	3,62 : 10,67 : 1
RR11	21,17	5,59	8,1	34,86	3,05 : 9,66 : 1
RR12	21,23	5,42	7,98	34,63	3,1 : 9,51 : 1
RR15	21,04	5,29	7,8	34,13	3,15 : 9,49 : 1
RR19	21,55	5,42	8,08	35,05	3,11 : 9,39 : 1
RR20	21,6	5,27	8	34,87	3,15 : 9,22 : 1
RR23	22,45	5,7	8,59	36,74	3,05 : 9,29 : 1
RR24	21,91	5,58	8,36	35,85	3,06 : 9,34 : 1
Ø	21,17	5,41	7,9	34,49	3,13 : 9,59 : 1

wt% C: Gewichtsprozent Kohlenstoff

wt% H: Gewichtsprozent Wasserstoff

wt% N: Gewichtsprozent Stickstoff

wt% (C+H+N): Gewichtsprozent (Kohlenstoff + Wasserstoff + Stickstoff)

C : H : N (molar): Molares Verhältnis von Kohlenstoff : Wasserstoff : Stickstoff

A.6. Einbau von Aluminium, Bor und Titan

A.6.1. Elementarzellvolumina

Probe	Al-MFI $V_{EZ} [\text{\AA}^3]$	B-MFI $V_{EZ} [\text{\AA}^3]$	Ti-MFI $V_{EZ} [\text{\AA}^3]$	Silikalit 1 $V_{EZ} [\text{\AA}^3]$
1	5.371	5.274	5.283	5.336
2	5.296	5.260	5.297	5.338
3	5.337	5.240	5.299	5.343
4	5.355	5.232	5.301	5.315
5	5.372	5.248	5.302	5.337
6	5.303	5.254	5.309	5.332
7	5.357	5.246	5.309	5.341
8	5.352	5.225	5.309	5.347
9	5.366	5.252	5.313	5.345
10	5.290	5.268	5.313	5.334
11	5.363		5.315	5.333
12	5.349		5.319	
13	5.354		5.322	
14	5.344		5.322	
15	5.362		5.323	
16	5.347		5.324	
17	5.344		5.325	
18	5.317		5.325	
19	5.307		5.325	
20	5.284		5.326	

21	5.317		5.327	
22	5.325		5.328	
23	5.310		5.330	
24	5.344		5.333	
25	5.363		5.334	
26	5.348		5.336	
27	5.355		5.337	
28	5.338		5.339	
29	5.348		5.340	
30	5.345		5.340	
31	5.347		5.340	
32	5.306		5.340	
33	5.376		5.341	
34	5.312		5.346	
35	5.363		5.347	
36	5.370		5.349	
37	5.297		5.349	
38	5.361		5.349	
39	5.356		5.350	
40	5.353		5.350	
41	5.370		5.351	
42	5.297		5.351	
43	5.361		5.351	
44	5.334		5.351	

45	5.338		5.351	
46	5.331		5.351	
47	5.305		5.352	
48	5.347		5.353	
49	5.357		5.354	
50	5.350		5.355	
51	5.329		5.356	
52	5.331		5.356	
53	5.351		5.356	
54	5.357		5.357	
55	5.352		5.357	
56	5.346		5.357	
57	5.362		5.357	
58	5.353		5.358	
59	5.353		5.358	
60	5.361		5.359	
61	5.359		5.359	
62	5.299		5.359	
63	5.347		5.360	
64	5.356		5.360	
65	5.303		5.361	
66	5.346		5.362	
67	5.363		5.363	
68	5.373		5.363	

69	5.349		5.363	
70	5.349		5.364	
71	5.363		5.366	
72	5.357		5.366	
73	5.312		5.367	
74	5.330		5.382	
75	5.283			
76	5.314			
77	5.358			
78	5.361			
79	5.367			
80	5.358			
81	5.356			
82	5.346			
83	5.352			
84	5.337			
85	5.324			
86	5.329			
87	5.348			
88	5.347			
89	5.365			
90	5.343			
91	5.353			
92	5.311			

93	5.351			
94	5.333			
95	5.333			
96	5.354			
97	5.368			
98	5.294			
99	5.354			
100	5.350			
101	5.329			
102	5.313			
103	5.316			
104	5.347			
105	5.343			
106	5.338			
107	5.352			
108	5.349			
109	5.339			
110	5.323			
111	5.345			
112	5.338			
Ø	5341,7 ± 2,0	5259,9 ± 10,9	5341,2 ± 2,6	5336,5 ± 2,6

A.7. Verwendete Keramiken

A.7.1. Struktureigenschaften der Wabenkeramiken von NGK

Zellenform	Quadrat
Zellenzahl	400 pcs/in ²
Zellteilung	1,3 mm
Stegstärke	0,15 mm
Offene Vorderfläche	78 %
Schüttgewicht	0,4 g/cm ³

A.7.2. Physikalische Eigenschaften der Wabenkeramiken von NGK

Wahre Densität	2,5
Porosität	35 %
Durchschnittliche Porengröße	4 µm
Wasserabsorptionsvermögen Zimmertemperatur Eintauchen	15~20 wt %
Wasserabsorptionsvermögen Kochen Eintauchen	18~20 wt %
Wärmedehnzahl (40 - 800 °C)	1•10 ⁻⁶ /°C
Erweichungstemperatur	> 1360 °C
Druckwiderstand A-Achse	> 100 kg/cm ²
Druckwiderstand B-Achse	> 14 kg/cm ²
Druckwiderstand C-Achse	> 2 kg/cm ²