

**Untersuchungen zur Zeolithsynthese unter Einsatz von
Filtrerrückständen der Silanproduktion**

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Gottfried Wilhelm Leibniz
Universität Hannover

Zur Erlangung des Grades
Doktor der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat)

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Geow. Valeriy Petrov

2017

Referent: Prof. Dr. rer. nat. J. Ch. Buhl
Korreferent: Prof. Dr. rer. nat. C. H. Rüscher
Tag der Promotion: 22.06.2017

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen:

RT – Rührtisch

RT° – Raumtemperatur, normaler Druck

TS – Trockenschrank

Av. – Autoklav

OS – offenes System (Becherglas)

GS – geschlossenes System (Autoklav)

Z.S. – Zitronensäuremonohydrat

FR2 – Filtrerrückstand 2

LTA – Linde Typ A (Treacy, Higgins, 2001)

CHA – Chabazit (Treacy, Higgins, 2001)

PHI – Phillipsit (Treacy, Higgins, 2001)

GIS – Gismondin (Treacy, Higgins, 2001)

ANA – Analcim (Treacy, Higgins, 2001)

FAU – Faujasit (Treacy, Higgins, 2001)

HSOD – Hydro/Hydroxysodalith (Treacy, Higgins, 2001)

SOD – Sodalith (Treacy, Higgins, 2001)

CAN – Cancrinit (Treacy, Higgins, 2001)

LTN – Z21 (Treacy, Higgins, 2001)

EMT – EMC2 (FAU-Familie (Treacy, Higgins, 2001))

ZSM3 – FAU/EMT-Familie (Treacy, Higgins, 2001)

LSX – Low silica FAU (Treacy, Higgins, 2001)

Zeolith X – FAU (Treacy, Higgins, 2001)

SDA – structure directing agent

OSDA – organic SDA

SBU – structure building units

OKK – organisches Komplex Kation

II

AKK – anorganisches Komplex Kation

AKH – anorganisches Kationhydrat

TMA – Tetra-Methyl-Ammonium

PDF – powder diffraction file

IZA – international zeolite assoziation (<http://www.iza-structure.org/databases>)

Globule (lat.) – frühzeitig agglomerierte, erste, noch nicht stabile Gel-Partikel

Quadrant – ein Viertel des Sichtfelds der REM-Aufnahme (Foto), wobei der erste Quadrant oben rechts liegt, der zweite – oben links, der dritte – unten links und der vierte – unten rechts

Zusammenfassung:

Die vorliegende Arbeit beschreibt die Untersuchungsergebnisse zur Zeolithsynthese unter Einsatz eines mineralischen silikatreichen Reststoffs industrieller Herkunft bei unterschiedlichen Reaktionsparametern unter hochalkalischen Niedertemperaturbedingungen.

Der dabei verwendete Reststoff ist ein Filtrerrückstand als Si-Quelle. Der Filtrerrückstand (FR2) stammt aus der Silanproduktion und weist besondere chemisch-physikalische Eigenschaften auf. Seine Partikelgröße und Morphologie sowie sein Löslichkeitsverhalten führte zur Entwicklung neuartiger Synthesemöglichkeiten technisch wichtiger Zeolithe aus FR2 mittels Aufschlussreaktionen in den Systemen ($\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$) und ($\text{K}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$). Im Laufe der experimentellen Arbeiten ergaben sich weitere wichtige Fragestellungen zum Reaktionsverhalten. Daher war es auch notwendig, den Filtrerrückstand zusätzlich zu untersuchen und zu charakterisieren. So wurde das Löslichkeits- und Agglomerationsverhalten der FR2 Partikeln in unterschiedlichen Medien (H_2O , NaOH , H_2O_2 , $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) untersucht und auch der Wasch- und Trocknungsprozess in die Experimente einbezogen.

Das Ziel dieser Arbeit war die Herstellung von FAU- und LTN-Zeolithen, ohne Verwendung von Templaten. Des Weiteren wurden Synthesen für die Produktionstechnologie optimiert. So erfolgte methodisch eine Synthesemodifizierung durch eine Optimierung der Lösungs-, Gel- und Kristallisationskinetik aus früher gewonnenen experimentellen Ergebnissen aus dem Literaturbefund von Synthesen unter Einsatz üblicher Na-Silikatlösungen (im Sinne von Zhdanov et al., 1981).

Die hydrothermalen Synthesen wurden sowohl in einem offenen als auch geschlossenen System durchgeführt. Bei den experimentellen Versuchen wurde auch der Einfluss einer Vorbehandlung der Edukte untersucht. Daher wurden Zeolithsynthesen bei Bedarf mehrstufig realisiert. Das heißt, die Edukte wurden aufgelöst/voraktiviert, danach verdünnt und homogenisiert, und anschließend zur Synthese eingesetzt.

Die Untersuchung dieser Synthesemöglichkeiten erfolgte anhand der Reihen „FR2+KOH“, „FR2-X“ sowie „FR2-Z21“.

Des Weiteren erfolgte die Charakterisierung der Syntheseprodukte anhand von röntgenographischen-, infrarotspektroskopischen- und elektronenmikroskopischen Methoden (REM/EDX).

Die analytischen Untersuchungen (XRD-Analyse) erfolgten stets unmittelbar nach einer Experimentdurchführung. Das ermöglichte nicht nur eine Optimierung der nachfolgenden Versuche in Abhängigkeit vom konkreten experimentellen Ergebnis, sondern auch eine Modifizierung des theoretischen Modells.

Neben grundlegenden Erkenntnissen zum Aufschlussverhalten des Filtrerrückstandes unter spezifischen Bedingungen führten die Untersuchungen erfolgreich zu FAU- und LTN-

Zeolithen. Ein direkter einstufiger Umsatz war aufgrund der spezifischen physikalisch-chemischen Eigenschaften des Filtrerrückstands häufig nicht erreichbar.

Neben den FAU- und LTN-Zeolithen bildeten sich auch andere Zeolitharten. So wurden PHI, SOD, ANA, CHA und LTA als Syntheseprodukte beobachtet.

Der FAU-Zeolith wurde in unterschiedlichen Typen synthetisiert. Die Produktanalyse ergab X-, LSX-, EMT/ZSM-3 sowie einen neuen Zeolithen, bzw. eine Zeolithmodifikation. Es handelt sich dabei um eine Zeolithart, die EMT/ZSM-3-Zeolithstruktur besitzt, aber ein Verhältnis $\text{Si/Al} = 1$ aufweist.

Als weiteres wichtiges Ergebnis wurde in dieser Arbeit die FAU-Synthese unter Einsatz von FR2 bei nur 25°C , ohne Rühren der Lösung realisiert.

Zusätzlich wird auch eine Möglichkeit zur Herstellung von Zeolithen in Form einer mechanisch stabilen Schicht gezeigt, was für die Membranproduktion interessant ist. Die Schichten wurden sowohl aus mehreren als auch aus einer einzelnen Zeolithabfolge(n) gebildet und weisen auf eine zeitliche und räumliche Entwicklung der Zeolithkristallisation hin.

Abschließend werden die erarbeiteten Untersuchungsergebnisse modellbezogen analysiert und auf der Basis der Literaturbefunde diskutiert. Somit konnte das von Breck vorgeschlagene Modell weiter entwickelt werden. Dabei wird die Bedeutung von spezifischen Solvationsprozessen bei der Ausbildung der Ionenhydratation der Kationen („Komplekation“) angesprochen und deren Rolle für die Zeolithkristallisation beschrieben. Darüber hinaus wird die Bedeutung des $(\text{OH}^-)/(\text{Na}^+ + \text{OH}^-)$ -Verhältnisses für die Zeolithsynthese diskutiert.

Für weitere Untersuchungen zu Mechanismen der Zeolithbildung aus Reststoffen wie FR2 besteht jedoch weiterhin Forschungsbedarf. Interessant wäre die Herstellung von FR2-analogenem Material aus konventionell verwendeten Chemikalien und die Prüfung der Übertragung der Forschungsergebnisse auf chemisch reines Material.

Stichworte: Zeolithsynthese, industrielle Reststoffe, Röntgenpulverdiffraktometrie.

Abstract:

The present research work describes the results on zeolite synthesis from industrial mineral waste materials rich in silica under different reaction parameters at highly alkaline low temperature conditions.

A filtration residue (FR2) from production water purification of silane synthesis was inserted as Si-source.

The filtration residue exhibits specific chemical and physical properties. The particle size and morphology as well as the solubility behavior led to the development of new synthesis options of technically important zeolites from FR2 by means of digestion reactions in the systems $(\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O})$ und $(\text{K}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O})$. Over the course of the experimental works important questions arose about the reaction behavior. Therefore it was necessary to characterize and examine the filtration residue in addition concerning solubility and agglomeration behavior in different media (H_2O , NaOH , H_2O_2 , $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\cdot\text{H}_2\text{O}$). The washing and drying behavior of FR2 was included into these additional experiments.

The objective of this work was the production of FAU- and LTN-zeolites without the use of templates. Furthermore syntheses were optimized for the production technology. Thus a synthesis modification occurred methodically through an optimization of the solution kinetics, gel precipitation kinetics and crystallization kinetics under consideration of earlier experimental results from the literature findings on syntheses with usual Na-silicate solutions (in terms of Zhdanov et al., 1981).

The hydrothermal syntheses were carried out in an open as well as a closed system. The influence of a pretreatment of the educts was also examined. Therefore a multistage synthesis process was developed in which the educts were dissolved/preactivated afterwards diluted and homogenized and afterwards used for synthesis.

The examination of these synthesis possibilities was carried out according to the experimental rows „FR2+KOH“, „FR2-X“ as well as „FR2-Z21“.

All synthesis products were characterized by X-ray diffraction, infrared spectroscopy and electron microscopy (SEM/EDX).

The analytic investigations (XRD analysis) were always performed immediately after the completion of the experiments. This allowed not only an optimization of the following experiments as a function of the present experimental result, but also a modification of the theoretical model.

Beside basic knowledge about the digestion behavior of the filtration residue under specific conditions the examinations led successfully to FAU- and LTN-zeolite. A direct one step conversion was often not achievable due to the specific physical and chemical characteristics of FR2.

Except FAU- and LTN-zeolites other members of the zeolite family like PHI, SOD, ANA, CHA and LTA were observed as synthesis products.

Different types of FAU-zeolites could be also synthesized. Beside zeolite X-, LSX-, EMT/ZSM-3 a new modification was observed. This zeolite crystallized with the EMT/ZSM-3 structure but exhibits the $\text{Si/Al} = 1$.

Another important result of the present study was the development of the successful synthesis method for FAU under insertion of FR2 at only 25°C without stirring the solution.

Furthermore the investigations yield to methods of synthesis of mechanically stable layers of zeolites. This finding could be of further interest for the preparation of self-supporting zeolite membranes. Beside one layer type slices even crystallisates of up to three different layers were observed. This is a hint on the temporal and spatial development of zeolite crystallization under insertion of FR2.

All experimental data were discussed under consideration of the literature and an enhanced model of zeolite formation on the basis of Breck's model was proposed. This consideration includes the specific solvation process during formation of hydrated cations in solution under insertion of FR2. The significance of the $(\text{OH}^-)/(\text{Na}^+ + \text{OH}^-)$ -ratio for zeolite formation is included in this model consideration.

Future investigations on the mechanism of zeolite formation from industrial residues like FR2 are necessary, especially the insertion of a synthetic FR2 analogous material, observed from pure synthesis chemicals to estimate the process under use of material of very high purity.

Keywords: Zeolitesynthesis, industrial residues, X-ray powder diffraction.

Inhaltverzeichnis:	Seite:
1. Einleitung und theoretische Grundlagen	1
1.1. Hydrothermale Zeolithsynthese	1
1.2. Allgemeine Bemerkungen zu Zeolithen, ihre Eigenschaften und Anwendungsbereiche	2
1.3. Brecksches Modell zur Zeolithbildung	4
1.4. Ergänzende Forschungen von Zhdanov zum Breckschen Modell der Zeolithbildung und zur gezielten Zeolithsynthese	7
1.5. Die Rolle des Wassers und der anorganischen Komplex-Kationen bei Zeolithsynthesen	9
1.6. Chemische und strukturelle Eigenschaften des Si-Gels	11
1.7. Grundlegende Prinzipien zur Solvatationstheorie der Ionen	13
1.8. Charakteristik der gezielt synthetisierten Zeolithe	15
2. Analytik	18
3. Vorarbeiten „FR2-X“	20
4. Experimentelles	30
4.1. Versuchsreihe „FR2+KOH“	33
4.2. Versuchsreihe „FR2-X“	35
4.3. Versuchsreihe „FR2-Z21“	37
5. Ergebnisse	40
5.1. Ergebnisse der Versuchsreihe „FR2+KOH“	40
5.2. Ergebnisse der Versuchsreihe „FR2-X“	47
5.2.1. Ergebnisse aus dem Vergleich der einstufigen Vorexperimente (FR2-X-1 bis 9) und der mehrstufigen Versuche (Reihe FR2-X-18 bis 51)	57
5.3. Ergebnisse der Versuchsreihe „FR2-Z21“	60
6. Zusätzliche Untersuchungen der Eigenschaften von FR2	83
6.1. Untersuchungen von Filtrerrückständen im Hinblick auf Anwendungen	

zur Zeolithsynthese	83
6.2. Zeolithsynthese unter Anwendung von chemisch modifiziertem FR2	88
7. Diskussion	98
7.1. Filtrerrückstand 2	99
7.2. Zur Entstehung der Zeolith-Schichten	100
7.3. Zum Modell der Zeolithbildung nach Breck und Zhdanov	102
8. Schlussfolgerungen	108
9. Anhang	109
9.1. Literaturverzeichnis	109
9.2. Röntgenpulverdiffraktogramme der Kurzzeitmessungen	114
Lebenslauf	126
Wissenschaftliche Publikationen	129
Danksagung	131
Abbildungsverzeichnis	
Abbildung 1: Struktur von FAU entlang [111] und dessen Baueinheiten.	15
Abbildung 2: Struktur von EMT, Projektion entlang [001].	16
Abbildung 3: Struktur von LTN und dessen Baueinheiten.	17
Abbildung 4: Röntgendiffraktogramm der Proben FR2-X-1 bis FR2-X-5.	28
Abbildung 5: Röntgendiffraktogramm der Proben FR2-X-6 bis FR2-X-9.	29
Abbildung 6: Pulverdiffraktogramme der Reaktionsprodukte FR2 und Additive: Probe „FR2+KOH-6, 10, 15, 16 und 20“ (Langzeitmessungen).	40
Abbildung 7: REM-Aufnahme und EDX-Spektrum der Probe FR2+KOH-6.	41
Abbildung 8: REM-Aufnahme und EDX-Spektrum der Probe FR2+KOH-10.	41
Abbildung 9: REM-Aufnahme und EDX-Spektrum von PHI der großen Generation in der Probe FR2+KOH-15.	42
Abbildung 10: REM-Aufnahme und EDX-Spektrum von PHI der kleinen Generation in der Probe FR2+KOH-15.	42
Abbildung 11: REM-Aufnahme und EDX-Spektrum der Gelanteile in der Probe	

FR2+KOH-15.	43
Abbildung 12: REM-Aufnahme und EDX-Spektrum von PHI in der Probe FR2+KOH-16.	44
Abbildung 13: REM-Aufnahme und EDX-Spektrum von ANA in der Probe FR2+KOH-16.	44
Abbildung 14: REM-Aufnahme und EDX-Spektrum der Probe FR2+KOH-20.	45
Abbildung 15: Pulverdiffraktogramme der Reaktionsprodukte FR2 und Additive: Proben „FR2-28, 30, 31, 33, 37, 49 (Langzeitmessungen).	47
Abbildung 16: REM-Aufnahme und EDX-Spektrum der Probe FR2-28.	48
Abbildung 17: REM-Aufnahme und EDX-Spektrum von HSOD und PHI in der Probe FR2-30.	49
Abbildung 18: REM-Aufnahme und EDX-Spektrum von HSOD, ANA und PHI in der Probe FR2-31.	49
Abbildung 19: REM-Aufnahme und EDX-Spektrum von PHI. ANA (gerundete Einzelkristall, 4 μ groß). Probe FR2-31.	50
Abbildung 20: REM-Aufnahme und EDX-Spektrum von FAU. CHA – kugeliges Agglomerat. Probe FR2-33.	50
Abbildung 21: REM-Aufnahme und EDX-Spektrum von PHI der Probe FR2-37.	51
Abbildung 22: REM-Aufnahme und EDX-Spektrum von FAU der Probe FR2-49.	52
Abbildung 23: Pulverdiffraktogramme der Reaktionsprodukte FR2 und Additive: Proben aus Vorarbeiten (Langzeitmessungen).	53
Abbildung 24: REM-Aufnahme und EDX-Spektrum von LTA der Probe FR2-X-2.	54
Abbildung 25: REM-Aufnahme und EDX-Spektrum von PHI und FAU der Probe FR2-X-3TS	54
Abbildung 26: REM-Aufnahme und EDX-Spektrum von PHI und FAU der Probe FR2-X-4TS80°.	55
Abbildung 27: REM-Aufnahme von HSOD auf LTA der Probe FR2-X-4TS80°. EDX-Spektrum von FAU.	55

Abbildung 28: REM-Aufnahme von EMT-FAU (ZSM 3) auf LTA der Probe FR2-X-6Av.70°. EDX-Spektrum von EMT-FAU (Feldanalyse).	56
Abbildung 29: REM-Aufnahme und EDX-Spektrum (Feldanalyse) von EMT-FAU (ZSM 3) auf PHI der Probe FR2-X-88RT70°.	57
Abbildung 30: Pulverdiffraktogramme ausgewählter Reaktionsprodukte: Proben „FR2-Z21-3, 6, 7, 24W, 24G, 28W, 28Wg, 28Gw, 30, 34, 35 und 38 (Langzeitmessungen, LTN-Produkte).	61
Abbildung 31: REM-Aufnahme und EDX-Spektrum der Probe FR2-Z21-3.	62
Abbildung 32: REM-Aufnahme von LTN und HSOD und EDX-Spektrum von LTN der Probe FR2-Z21-6.	62
Abbildung 33: REM-Aufnahme von LTN und HSOD und EDX-Spektrum von LTN der Probe FR2-Z21-7.	63
Abbildung 34: REM-Aufnahme von LTN, LTA und HSOD und EDX-Spektrum von LTN der Probe FR2-Z21-24W. Untere Seite von weißer Schicht.	64
Abbildung 35: REM-Aufnahme von LTN-Schicht und EDX-Spektrum der Probe FR2-Z21-24W.	64
Abbildung 36: REM-Aufnahme von LTN und HSOD und EDX-Spektrum der Probe FR2-Z21-24G.	65
Abbildung 37: REM-Aufnahme von LTN und HSOD und EDX-Spektrum von LTN der Probe FR2-Z21-28W/Wg.	66
Abbildung 38: REM-Aufnahme von LTN und HSOD der Probe FR2-Z21-28W (obere Abfolge).	67
Abbildung 39: REM-Aufnahme von LTN und HSOD und EDX-Spektrum von HSOD der Probe FR2-Z21-28Gw.	67
Abbildung 40: REM-Aufnahmen von LTN und HSOD und EDX-Spektren von LTN der Proben FR2-Z21-30 und 38.	68
Abbildung 41: REM-Aufnahmen von LTN und HSOD und EDX-Spektren von LTN und HSOD der Proben FR2-Z21-34.	69

Abbildung 42: REM-Aufnahmen von LTN und HSOD und EDX-Spektren von LTN der Proben FR2-Z21-35.	70
Abbildung 43: Pulverdiffraktogramme ausgewählter Reaktionsprodukte: Proben „FR2-Z21-29Gw, 29W, 31Gw, 31W, 32gW, 32W, 33Gw und 33W (Langzeitmessungen, FAU-Produkte).	72
Abbildung 44: REM-Aufnahme und EDX-Spektrum (Feldanalyse) von HSOD und LTA der Probe FR2-Z21-29Gw. Untere Kristallisationsabfolge.	73
Abbildung 45: REM-Aufnahme und EDX-Spektrum (Feldanalyse) von LTA, FAU und LTN der Probe FR2-Z21-29WO (Wst). Obere Kristallisationsabfolge.	74
Abbildung 46: REM-Aufnahme und EDX-Spektrum (Feldanalyse) von FAU, LTA und LTN der Probe FR2-Z21-29WU. Untere Kristallisationsabfolge der Zeolith-Kruste.	75
Abbildung 47: REM-Aufnahme und EDX-Spektrum (Feldanalyse) von FAU und LTA der Probe FR2-Z21-31Gw.	76
Abbildung 48: REM-Aufnahme und EDX-Spektrum von FAU bzw. LSX der Probe FR2-Z21-31W.	76
Abbildung 49: REM-Aufnahme und EDX-Spektrum von LTA der Probe FR2-Z21-31W.	77
Abbildung 50: REM-Aufnahme und EDX-Spektrum (Feldanalyse) von FAU der Probe FR2-Z21-32gW.	78
Abbildung 51: REM-Aufnahme und EDX-Spektrum (Feldanalyse) von FAU der Probe FR2-Z21-32W.	78
Abbildung 52: REM-Aufnahme und EDX-Spektrum (Feldanalyse) von FAU der Probe FR2-Z21-33Gw.	80
Abbildung 53: REM-Aufnahme und EDX-Spektrum (Feldanalyse) von FAU der Probe FR2-Z21-33W.	80
Abbildung 54: REM-Aufnahmen von FR2 und seinen Waschprodukten.	85
Abbildung 55: Vergleich der IR-Spektren von FR2 und den behandelten Proben.	86

Abbildung 56: FTIR-Spektren der modifizierten FR2-Proben.	89
Abbildung 57: Röntgenpulverdiffraktogramme der synthetisierten Zeolithe.	91
Abbildung 58: FTIR-Spektren der modifizierten FR2-Proben (Zusatzversuche).	92
Abbildung 59: XRD-Diffraktogramme der synthetisierten Zeolithe (Zusatzversuche mit erhöhter Zitronensäure-Konzentration).	93
Abbildung 60: REM-Aufnahmen der Proben FR2-5-0,5M-Z und FR2-5-1,0-Z.	94
Abbildung 61: REM-Aufnahme des PHI in unterschiedlichen Kristallisationssystemen.	103
Abbildung 62: Das Brecksche Modell der Zeolithbildung.	104
Abbildung 63: Schematische Darstellung der Endotemplat- und Exotemplat-Synthese.	105
Abbildung 64: Röntgenpulverdiffraktogramme der FR2 und Proben FR2+KOH-1 bis FR2+KOH-9.	114
Abbildung 65: Röntgenpulverdiffraktogramme der Proben FR2+KOH-10 bis FR2+KOH-20.	115
Abbildung 66: Röntgenpulverdiffraktogramme der FR2 und Proben FR2-18 bis FR2-26.	116
Abbildung 67: Röntgenpulverdiffraktogramme der Proben FR2-27 bis FR2-36.	117
Abbildung 68: Röntgenpulverdiffraktogramme der Proben FR2-37 bis FR2-46.	118
Abbildung 69: Röntgenpulverdiffraktogramme der Proben FR2-47 bis FR2-51.	119
Abbildung 70: Röntgenpulverdiffraktogramme der FR2 und Proben FR2-Z21-1 bis FR2-Z21-9.	120
Abbildung 71: Röntgenpulverdiffraktogramme der Proben FR2-Z21-10 bis FR2-Z21-19.	121
Abbildung 72: Röntgenpulverdiffraktogramme der Proben FR2-Z21-20 bis FR2-Z21-27W.	122
Abbildung 73: Röntgenpulverdiffraktogramme der Proben FR2-Z21-27Wg bis FR2-Z21-31Gw.	123
Abbildung 74: Röntgenpulverdiffraktogramme der Proben FR2-Z21-31W bis FR2-Z21-37.	124
Abbildung 75: Röntgenpulverdiffraktogramme der Proben FR2-Z21-38	

bis FR2-Z21-41.	125
Tabellenverzeichnis	
Tabelle 1: Liste der verwendeten Additiven und Chemikalien.	30
Tabelle 2: Chemische Zusammensetzung des Filtrerrückstandes FR2.	31
Tabelle 3: Syntheseparameter der Versuchsreihe „FR2+KOH“. Herstellung von Zeolith X (LSX).	33
Tabelle 4: Syntheseparameter der Versuchsreihe „FR2-X“. Herstellung von Zeolith X.	35
Tabelle 5: Syntheseparameter der Versuchsreihe „FR2-Z21“. Herstellung von Zeolith Z21 (LTN).	37
Tabelle 6: Chemische Zusammensetzung von FR2 und der behandelten Proben.	85
Tabelle 7: Chemische Behandlung von FR2.	88
Tabelle 8: Einwaage und Bezeichnung der Zeolith-Proben.	90

1. Einleitung und theoretische Grundlagen:

Untersuchungen zum Recycling industrieller Reststoffe sind sowohl aus Gründen des Umweltschutzes als auch der Rückgewinnung der wertvollen Inhaltsstoffe bedeutsam. Im Vordergrund der vorliegenden Arbeit steht ein Si-reicher Filtrerrückstand der Abwasseraufbereitung der Silanproduktion. Dieser, nachfolgend mit FR2 bezeichnete Reststoff, wurde nach Trocknung in einer Prall-Mahl-Siebanlage aufgemahlen (Rübner, 2014). Die hydrothermale Umwandlung dieses Rückstands unter alkalischen Bedingungen in technisch nutzbare Vertreter der Zeolithgruppe unter Einsatz von NaAlO_2 als Additiv ist aufgrund der FR2-Zusammensetzung sinnvoll. Eine hydrothermale Prozessführung mit Natriumaluminat war bereits Gegenstand experimenteller Untersuchungen zum Recycling von Porenbeton zu Zeolith A (Hartmann, Buhl, 2008; Hartmann et al., 2011).

Das Ziel des experimentellen Teils der vorliegenden Arbeit war die Synthese von Zeolithen der Strukturtypen FAU und LTN unter optimalen Bedingungen.

Die Versuche dieser Arbeit wurden in einem hydrothermalen geschlossenen und/oder offenen System durchgeführt. Der Einsatz von Templaten ((O)SDA) wurde ausgeschlossen. Das Edukt FR2 wurde ohne vorhergehende Calcinierung in den Experimenten eingesetzt. Wie eigene, sowie frühere Synthesen zeigten, ist eine Zugabe von Säure zur Optimierung der Gelbildung sinnvoll (Nemati, 2013; Buschuev, 2011), dafür wurde hier Zitronensäure verwendet.

Neben den Zeolithphasen FAU und LTN umfassen die experimentellen Arbeiten auch zum Teil Phasenbildungen und Phasengemenge von Zeolithen der Strukturtypen PHI, (H)SOD, LTA, ANA und CHA.

1.1. Hydrothermale Zeolithsynthese:

Die hydrothermale Synthese der Zeolithe ist ein kinetisch kontrollierter Prozess, der sehr empfindlich von den experimentellen Faktoren abhängt. Besonders der Gewinn von reinphasigen Produkten für einige Strukturtypen wie z. B. LTN ist oft sehr problematisch. Die zahlreichen Versuche, die Zeolithstrukturen mit typischen Ausgangsparametern der Synthesen zu verbinden, ist bis jetzt nicht in allen Fällen gelungen.

Die physikalisch-chemischen Eigenschaften der wässrigen Lösungen und moderate Synthesetemperaturen (langsame Reaktionsgeschwindigkeiten) begünstigen die Entwicklung metastabiler Zustände in einem Reaktionssystem. Die Kristallisation der Zeolithe wird durch eine große Zahl von Parametern gesteuert, von denen vor allem folgende zu nennen sind (Oleksiak, Rimer, 2014):

- Mol-Verhältnis Si/Al;

- Wassergehalt;
- Temperatur und Aufheizungsregime;
- Alterung;
- Auswahl der Kationenart;
- Mol-Verhältnis $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$;
- Auswahl der Si- und Al-Quellen u .a.

Die Zeolithe sind somit metastabile Kristallisate verglichen mit anderen Tektosilikaten, wie z. B. Quarz (Navrotsky et al., 2009). Ihre Bildungsenthalpie liegt in einem engen Bereich (Si-Zeolithe bei etwa 6,8 – 14,4 kJ/mol), was auf die wesentliche Bedeutung der kinetischen Faktoren für die Zeolithkristallisation hinweist. Die Kristallisationsfelder liegen in der Praxis oft weit außerhalb des thermodynamischen Phasengleichgewichts. So resultiert die Metastabilität der Reaktionsprodukte (Breck, 1976; Zhdanov, 1981; Barrer, 1982).

Die zur Kristallisation der Zeolithe führenden physikalisch-chemischen Faktoren sind noch nicht in allen Einzelheiten hinreichend geklärt. Auch die Fragestellung über die Mechanismen der Ausbildung der vielen komplexen Typen der Strukturgerüste der Zeolithe bleibt offen. Es wurden drei mögliche Mechanismen des Zeolith Kristallwachstums vorgeschlagen: Wachstum durch einfache Oligomer-Baueinheiten wie Tetraeder, Diorto-Gruppen, oder kleine 4-, 5-, oder 6-Ringe (Cundy, Cox, 2005); Wachstum aus polyedrischen Struktureinheiten; oder Wachstum aus kleinen Strukturblöcken (Größe im Nanometer Bereich) (Breck, 1976; Golubeva, 2016).

Dabei ist stets zu berücksichtigen, dass die Kriterien für die Bildung der Zeolithe nicht von thermodynamischer, sondern kinetischer Natur sind (Breck, 1976; Zhdanov et al., 1981).

1.2. Allgemeine Bemerkungen zu Zeolithen, ihre Eigenschaften und Anwendungsbereiche:

Für Zeolithe gibt es mehrere Begriffsbestimmungen, die sich aber nicht wesentlich unterscheiden. Nach der Definition von Breck (1976) bezeichnet man als Zeolithe „...kristalline, hydratisierte Alumosilikate, synthetisiert oder natürlich vorkommend, mit Gerüststruktur, die Alkali- bzw. Erdalkalikationen enthalten“.

Nach der Entdeckung der katalytischen Eigenschaften der Zeolithe in den 1950-1960-er Jahren begann eine neue Periode der intensiven Untersuchungen von Zeolithstrukturen, ihren Eigenschaften und Synthesemöglichkeiten. Dies führte dazu, dass die Zeolithe heute sehr breite und vielfältige Anwendungen in Industrie, Technik und im Alltag fanden. Die Verwendungsmöglichkeiten der Zeolithe sind enorm. Dazu gehört in der Petrochemie z. B. die technische Katalyse. Das katalytische Cracken (auch FCC – Fluid Catalytic Cracking genannt) hat in den 1960-er Jahren die Erdölaufbereitung revolutioniert (Puppe, 1986). Siliciumreiche Zeolithkatalysatoren werden heute großtechnisch eingesetzt bei (Tißler et al., 1988):

- Mobil-Badger-Verfahren zur Ethylbenzol-Erzeugung;
- Xylol-Isomerisierung;
- M-Forming und Selectoforming von Reformatbenzin;
- MTG-Prozess (Methanol to Gasoline) usw.

In der letzten Zeit finden neuartige synthetische Zeolithe häufiger Einsatz, als die natürlichen, was die hohe Bedeutung von Forschungen zum Zeoliththema zeigt.

Aber nicht nur praktische Anwendungen von Zeolithen, sondern auch wissenschaftliche Aspekte der Zeolithforschungen sind weiter von großem Interesse. Die Zeolithe sind poröse Festkörper mit einer geordneten Struktur und regulärem Kanal-, und/oder Käfigsystem. Eine der wichtigsten Besonderheiten der Zeolithe ist die Möglichkeit, die chemischen und geometrischen Parameter ihrer Strukturgerüste sowohl während der Synthese als auch in bereits gebildeten Zeolithkristallen zu variieren.

Die chemische Modifizierung der Zeolithe erfolgt durch viele Möglichkeiten für die kontrollierte Synthese von Kristallen „nach Maß“, mit bestimmter Struktur und physikalisch-chemischen Eigenschaften. Das macht die Zeolithe zu einem sehr interessanten Forschungsobjekt in verschiedenen wissenschaftlichen Bereichen physikalisch-chemischer Forschung (z. B. auf den Gebieten der Adsorptionsprozesse, Mechanismus und Kinetik der Phasenbildung, katalytischen Reaktionen, molekulare Siebe, Diffusion in Mikroporen usw.).

Die Anwendungsmöglichkeiten und Eigenschaften der Zeolithe sind von ihrem strukturellen Aufbau abhängig. Strukturbestimmungen liegen für eine Vielzahl von Verbindungen vor. Die Zuordnung der Zeolithphasen an eine Strukturfamilie ist durch einzelne Typ-Kennzeichnungen (FAU, LTN usw.) geregelt (Baerlocher et al., 2001).

Zeolithe sind wasserhaltige Alumosilicate (Klasse der Gerüstsilikate) mit der allgemeinen Formel:

$\text{Me}_{2/n}\text{O} \times \text{Al}_2\text{O}_3 \times a\text{SiO}_2 \times b\text{H}_2\text{O}$, mit:

- Metallkation, vorzugsweise Alkali (Valenz = 1), oder des Erdalkalimetalls (Valenz = 2);
- n – Wertigkeit des Metallkations;
- a – Faktor der den Si-Gehalt charakterisiert und als ein Merkmal für die Zuordnung zu einem Zeolithtyp dient (statt „a“ wird oft das Si/Al-Verhältnis angewendet);
- b – Wassermenge.

Die elementare Struktureinheit der Zeolithe ist der Tetraeder (TO_4). Das Zentralatom „T“ wird durch ein Al- oder Si-Kation belegt, um das vier Sauerstoffatome angeordnet sind. Durch Verknüpfen von SiO_4^- und AlO_4^- -Tetraedern bilden sich die sogenannten sekundären Baueinheiten (SBU – Secondary Buildings Units, Meier et al., 1996). Die SBUs bilden das dreidimensionale Silikat-Netzwerk und bestimmen die Struktur bzw. den Zeolithtyp.

In den Zeolithen kommen verschiedene Kationen (bzw. Komplexkationen) vor. Durch eine Substitution von SiO_4^- durch AlO_4^- Tetraedern wird die Elektroneutralität des Gitters

aufgehoben und die dabei entstandenen negativen Ladungen durch die positiven Ladungen der Kationen kompensiert.

Je nach Baueinheiten und Verknüpfungsmöglichkeiten resultieren aluminosilikatische Gerüste mit Hohlräumen wie Käfigen oder Kanälen. Deren Öffnungen liegen im Größenbereich mikroporöser Körper (laut IUPAC, bis zu 2 nm). In den Hohlräumen befinden sich die ladungsausgleichenden Kationen und/oder Wassermoleküle. Werden solche Verbindungen erhitzt, geben sie das Wasser ab, woraus sich die Bezeichnung Zeolithe ableitet (griech.: zeos - kochen, lithos - Stein, Cronstedt, 1756). Die im Gitter von dehydratisierten Zeolithen vorhandenen Hohlräume können auch mit anderen Molekülen als Wasser wieder gefüllt werden.

Trotz intensiver Untersuchungen zur Grundlagenforschung auf dem Gebiet der Zeolithchemie, sind die Stabilitätsfelder bis heute nicht umfassend abgegrenzt. Das Interesse der aktuellen Forschung liegt neben anwendungsbezogenen Schwerpunkten vor allem auf der Klärung von Bildungsmechanismen und strukturellen Aspekten. Die Untersuchungen an Zeolithen tragen zur Aufdeckung grundsätzlicher Prinzipien von Bildungs- und Reaktionsmechanismen bei und führen so zu einem besseren Verständnis der Kristallchemie der Zeolithe (Barrer, 1982; Breck, 1976; Zhdanov et al., 1981).

1.3. Brecksches Modell zur Zeolithbildung:

Der in der Natur beobachtete Mechanismus der Zeolithbildung durch Einwirkung heißer alkalischer Salzlösungen auf Sedimentgesteine zeolithähnlicher Zusammensetzung diente als Anfangspunkt für systematische Untersuchungen zu Herstellung und Eigenschaften von Zeolithen in den 1940-er Jahren durch Barrer und dessen Schule (Knoll, Höse, 1986). Zur Herstellung von Zeolithen werden wässrig-alkalische Lösungen reaktionsfähiger Silicium- und Aluminiumverbindungen verwendet. Voraussetzung für die hydrothermale Synthese eines Zeolithes ist bei allen möglichen Syntheseverfahren die Entstehung des reaktionsfähigen Gels. Die folgenden, verschiedenen Faktoren sind für die Bildung von bestimmten Zeolitharten aus den Reaktionsmischungen wichtig:

- Zusammensetzung der Reaktionsmischung;
- „Reaktivität“ der Si- und/oder Al-Quelle - im Sinne von Breck (1976);
- Art des Kations;
- Möglicher Templat-Effekt;
- Keimlösung (Puppe, 1986).

Die entstehenden Zeolithe sind – wie bereits erwähnt - im Allgemeinen metastabile Phasen. Ihre Bildung und ihr möglicher Zerfall und Übergang zu thermodynamisch stabileren Phasen werden bei der Synthese kinetisch kontrolliert. Bis heute lässt sich kein umfassender Reaktionsmechanismus formulieren, auf dessen Grundlage Zeolithsynthesen geplant werden können. Ziel der Zeolithsynthesen muss es daher sein, durch die Wahl der

Synthesebedingungen Produkte mit voraussagbaren und reproduzierbaren Eigenschaften zu erhalten. Beim Entwerfen und Planen von Syntheseabläufen stehen darüber hinaus die Reinheit des Produkts, die Wirtschaftlichkeit sowie die Umweltverträglichkeit des Herstellungsverfahrens im Vordergrund (Tißler et al., 1988). Bei Zeolithsynthesen ist die exakte Einhaltung der wichtigsten Syntheseparameter erforderlich, wie Si/Al-Verhältnis, Alkalinität, Feststoff/Flüssigkeitsverhältnis, Alkalikationengehalt, Temperatur, Reaktionsführung sowie die Art der Si-Quelle.

Breck (1976, Kapitel 4) beschreibt detailliert die Methoden der Zeolithsynthese und die Prozesse der Zeolithbildung, wobei wesentliche Erkenntnisse seiner Arbeit in Bezug auf allgemeine Aspekte der Zeolithforschung auch heute aktuell bleiben. Nach Breck werden die Zeolithsynthesen unter folgenden Voraussetzungen durchgeführt:

- Hochreaktive Ausgangsmischungen, bzw. ihre Verbindungen, wie frisch vorbereitete Gele, oder amorphe Festkörper;
- Relativ hohe pH-Werte (bzw. hochalkalisches Milieu);
- Verhältnismäßig mildere hydrothermale Bedingungen (T° und p in einem Autoklavsystem);
- Hoher Grad der Übersättigung an Gelkomponenten im Reaktionssystem, was zur Entwicklung zahlreicher Kristallkeime führt.

Das röntgenamorphe Gel lässt sich als Metall-Alumosilikat-Hydrat definieren und kann auf verschiedene Weise vorbereitet werden:

- In Wasserlösungen von reaktionsfähigen Festkörpern oder kolloidalen Solen;
- Durch Tempern von Kaolin zu Metakaolin oder Herstellung von Gläsern (Breck, 1976).

Bundenberg und Kruyt (1949) beschreiben ein Silicagel wie folgt: „Ein kolloidales System festen Typs, in dem kolloidale Anteile eine Art kohärente Struktur bilden, wobei diese Struktur Einheiten enthält, die kleiner als kolloidale Baueinheiten sind (idR. Flüssigkeit)“, - Bungenberg, Kruyt, 1949, auch in Zhdanov, 1981.

Die Ausbildung des Gels und folgende Kristallisation in einem $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ -System kann vereinfacht folgendermaßen dargestellt werden:

- 1.) $\text{NaOH}(\text{aq}) + \text{NaAl}(\text{OH})_4(\text{aq}) + \text{Na}_2\text{SiO}_3(\text{aq})$; bei T°_1 .
- 2.) $(\text{Na}_a(\text{AlO}_2)_b(\text{SiO}_2)_c \cdot x\text{NaOH} \cdot x\text{H}_2\text{O})(\text{Gel})$; bei T°_2 .
- 3.) $\text{Na}_x((\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_y) \cdot m\text{H}_2\text{O}$ - Zeolithkristalle + Mutterlösung (Breck, 1976).

Im Kapitel 4 des Buches von Breck, 1976, wurde das Thema „Kinetik und Mechanismen der Zeolithkristallisation“ erörtert. Hier nur ein kurzer Exkurs zu dieser Problemstellung:

Kinetik der Kristallisation von Zeolithen wird graphisch durch eine Sigma-förmige Kurve dargestellt (Breck, 1976). Der untere Bereich der kinetischen Kurve wurde als Induktionsperiode bezeichnet. In diesem Zeitabschnitt erreichen Kristallkeime die kritische

Größe. Die Induktionsperiode ist von der Temperatur abhängig, im weiteren Kurvenverlauf weist das Kristallwachstum einen linearen Charakter auf, nach dem oberen Wendepunkt der Kurve kommt es rasch zum Abschluss des Kristallwachstums.

Kerr (1966) hat die Kristallisationsgeschwindigkeit des Zeolith A untersucht. In seiner Arbeit wurde die Geschwindigkeit der Zeolithausbildung mittels einer Gleichung erster Ordnung beschrieben.

Ciric (1968) hat die Geschwindigkeit der Kristallisation von alumosilikatischen Gelen in Abhängigkeit vom NaOH- (bzw. OH⁻) Gehalt experimentell untersucht. Es zeigte sich eine lineare Relation für das Zeolithwachstum.

Zhdanov (1968) hat die chemischen Zusammensetzungen der festen und flüssigen Phasen der alumosilikatischen Gele aus alkalischen Lösungen untersucht. Die Ergebnisse seiner Arbeit weisen eine relativ konstante Zusammensetzung für die entstehenden Gele auf (Si/Al-Verhältnis und Na/Al-Verhältnis, siehe Abbildung 4.22 in Breck, 1976). Ähnliche Resultate wurden in der Arbeit Fahlke et al. (1966) beschrieben.

Nach frühen Arbeiten von Morey, Ingerson (1937) entsteht zuerst ein fester amorpher „Precursor“, dem folgt die Kristallisation in der Lösung. Dieser Mechanismus wurde von Zhdanov nachgeprüft (Zhdanov, 1971). Ausgehend von einem Quasigleichgewicht zwischen fester und flüssiger Phasen im Gel kam der Autor zur Schlussfolgerung, dass die Kristallisationszentren in der flüssigen Phase entstehen. Der Kristallisationsmechanismus von Zhdanov beschreibt das Kristallwachstum in Lösung analog dem von Kerr (1966).

Diese Arbeiten zeigen, dass die Gelbildungsprozesse die Entstehung von Kristallisationszentren und damit das nachfolgende Kristallwachstum regulieren, das nach einer Induktionsperiode röntgenographisch nachweisbar ist (Breck, Flanigen, 1968).

Des Weiteren wurde vom Breck die Rolle der hydratisierten Kationen, als Kristallisationszentren in der Lösung, erörtert. Abbildung 62 (Breck, 1976) zeigt schematisch die Zeolithkristallisation aus einem amorphen alumosilikatischen Gel. In diesem Schema stellen die hydratisierten Kationen die Kristallisationszentren dar, die im Sinne von Templaten (SDA) von den Gerüstionen (Si- und Al-Ionen) umgeben sind. Diese Verhältnisse führen schließlich zur räumlichen Verknüpfung der TO₄-Baueinheiten (T – Si, Al).

Ein weiteres Modell der Zeolithkristallisation (Breck, 1976) stellt eine andere Möglichkeit der Entwicklung der Zeolithe aus fester Phase (bzw. aus Gel-Hydrat, mit 20% H₂O) dar. Die Zeolithe bilden sich dabei durch Umkristallisation des Gels.

Es gibt auch Hinweise auf die Kristallisation an der Grenze zwischen Gelkörper (fester Phase) und flüssiger Phase. Dies sollte durch Oberflächendiffusion erfolgen (Kerr et al., 1970).

1.4. Ergänzende Forschungen von Zhdanov zum Breckschem Modell der Zeolithbildung und zur gezielten Zeolithsynthese:

Die Forschungsarbeiten von Zhdanov beschäftigen sich ebenfalls wie bei Breck mit Zeolithsystemen und Zeolithbildungsprozessen, aber die Schwerpunkte der fundamentalen Untersuchungen von Zhdanov sind eher interdisziplinär und mit den Wissenschaftsgebieten der Kolloid-Chemie und der Kinetik von Massentransport- und Stoff Umsatz-Prozessen verbunden. Für die Untersuchungen der vorliegenden Arbeit bilden die Erkenntnisse Zhdanov's eine wichtige Grundlage. Daher wird hier auf wichtige Arbeiten dieses Autors kurz eingegangen, insbesondere auch auf die Darstellungen auf den Seiten 17 – 61 des Buches von Zhdanov et al., 1981.

Sowohl Si-Gele als auch Al-Gele sind leicht löslich in Laugen, dagegen sind Si-Al-Gele stabil sogar bei hohen Laugenkonzentrationen. Das bedeutet, dass die Si-Al-Gele besondere physikalisch-chemische Eigenschaften besitzen und ihr Koagulationsverhalten nicht direkt mit der Koagulation von reinen Si- und reinen Al-Gelen gleichgesetzt werden kann (Abbildung 1.4 bei Zhdanov et al., 1981).

Im ersten Absatz des Kapitels „Mechanismus der Zeolithkristallisation aus Si-Al-Gelen“ teilen Zhdanov et al. alle früheren Untersuchungsergebnisse in zwei Kategorien ein. Zu einer gehören die Forschungen der Wissenschaftler, die einen direkten Übergang „amorpher fester Körper in kristalline Festkörper“ für möglich halten (Mirskii et al., 1964; Mirskii et al., 1965). Eine andere Gruppe von Zeolithforschern beschreibt die Entstehung und Entwicklung der Zeolithkristalle ausschließlich aus flüssiger Phase und ihren Komponenten (Zhdanov, 1968; Loewenstein, 1954; Ciric, 1968).

In den Arbeiten Zhdanov, 1971; Zhdanov, 1979 definiert der Autor die Si-Al-Hydrogele als komplexes, heterogenes, kolloidales System, in welchem sich feste und flüssige Phasen in einem Quasigleichgewichtszustand befinden, was experimentell nachgewiesen wurde. Der Massentransport durch Entstehung von lokalen Konzentrationsgradienten (Ostwald-Reifung) bei der Gelevolution und sein Einfluss auf das Reaktionssystem „Zeolithe“ wurde von Zhdanov beschrieben (Zhdanov, 1973). Die Untersuchungen zur Keimbildung bei Raumtemperatur aus/an bereits ausgefallenen alkalischen Si-Al-Gelen Zhdanov's stehen in Widerspruch zu den Schlussfolgerungen von Mirskii et al. (1979): „die Keime der kristallinen Zeolithphase sind Al-Si-Bausteine (Oligomere/Polymere), die durch Koagulation des Hydrogels entstehen“ (Mirskii et al., 1979). Nach Zhdanov erfolgt dagegen die Keimbildung in/aus Si-Al-Gelen durch Auflösen der festen Gelphase und nachfolgenden Massentransport in flüssiger Phase. Es bilden sich Zeolithkeime somit unter Beteiligung aller Komponenten in der Lösung.

Die Entstehung der Si-Al-Bausteine/Polymere mit geordneter Struktur in flüssiger Phase erfolgt durch Polymerisation/Kondensation der Si- und Al-Hydroxylionen, die durch Abspaltung vom Gelkörper vorliegen. Solche Reaktionen laufen sogar bei Raumtemperatur sehr schnell ab (als Folge der hohen Geschwindigkeit der Gelbildung). Damit hängt auch die

Geschwindigkeit der Keimbildung vom Auflösen des Gels ab und wird bei Erhöhung der Laugenkonzentration beschleunigt. In der Arbeit Zhdanov, Samulevich, (1978) wurde gezeigt, dass der Anstieg der Laugenkonzentration die Geschwindigkeit der Gelbildung erhöht, dabei werden die Kristalle, auf Grund hoher Keimbildungsraten kleiner.

Vom Schema von Breck/Zhdanov ausgehend (Breck, 1976; Zhdanov et al., 1981):

Amorpher Körper (Si-Al-Gel) → Lösung → Kristalliner Körper (Zeolith), ist die Überschneidung der Prozesse zu berücksichtigen:

Im Laufe der Kristallisation findet die fortsetzende Gelauflösung statt, die ein kontinuierliches Kristallwachstum aus den Komponenten der flüssigen Phase gestattet. Da die Zusammensetzung des Gels annähernd gleich der der Kristalle ist (Zhdanov, 1971), bleiben die Konzentrationen der Komponenten in flüssiger Phase lange Zeit etwa konstant, was ein kontinuierliches Kristallwachstum ermöglicht (siehe mittlerer linearer Teil der kinetischen Kurve (Zhdanov et al., 1981)). Eine Abnahme der Geschwindigkeit des Kristallwachstums beginnt nun beim Defizit der amorphen Phase, wenn die Gelauflösung weitgehend erfolgt ist und die flüssige Phase an den entsprechenden Komponenten verarmt ist. Das weitere Kristallwachstum kommt schließlich zum Stillstand.

Die Fragestellung nach der Struktur der Komponenten in der flüssigen Phase des Reaktionssystems bleibt nach wie vor offen. Die große Anzahl unterschiedlicher Strukturtypen der Zeolithe ist ein Hinweis darauf, dass die Zeolithkristalle aus Si-Al-Polymeren/Molekülen unterschiedlicher Struktur und Zusammensetzung entstehen.

Die Zusammensetzung, Struktur und Polymerisationsgrade der Si- und Al-Ionen in alkalischen Lösungen sind vom pH-Wert, der Temperatur und der Si-Al- und Alkali-Konzentration abhängig (Zhdanov et al., 1981).

Die Abhängigkeit der Zusammensetzungen der Zeolithe von der Zusammensetzung der flüssigen Phase aus der Gelauflösung wurde in Arbeiten Zhdanov, Egorova (1968), Zhdanov, (1968), Zhdanov, Samulevich (1978) u. a. dargestellt. Während der Kristallisation in der Lösung erfolgt eine Zonierung der Zeolithkristalle durch Änderung der Zusammensetzung der Mutterlösung bei Abnahme der Gelmasse. Es wurde gezeigt (Zhdanov, Egorova, 1968), dass das Si/Al-Verhältnis des Gels etwas höher ist, als das der Zeolithe. Durch Ablauf der Gelauflösung bei parallelem Kristallwachstum wird die Si-Konzentration in der Lösung mit der Zeit höher. Da das Si/Al-Verhältnis in Zeolithen zusammen mit dem der flüssigen Phase wächst (Zhdanov et al., 1971), werden Zeolithkristalle zur Peripherie hin Si-reicher (Weeks, Passoja, 1977).

Auch Zhdanov et al. (1981) weisen darauf hin, dass nicht alle Si-Ionen der flüssigen Phase an der Reaktion der Polymerisation der Si- und Al-Ionen in Lösung einbezogen sind. Demgemäß ist die gesamte SiO₂-Konzentration auf der Lösungsseite höher, als im wachsenden Kristall.

Die Untersuchungen von Zhdanov zeigen die Richtigkeit des Kristallisationsmechanismus:

Amorpher Körper (Si-Al-Gel) → Lösung → Kristalliner Körper (Zeolith),

der als Basis zum Verständnis der kinetischen und physikochemischen Prozesse der Zeolithkristallisation dient.

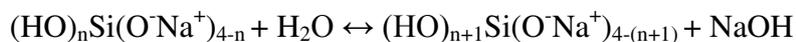
Eine gezielte Synthese der Zeolithe mit vorgegebener Struktur und Zusammensetzung (Synthese nach Maß) durch Anpassung der Synthesebedingungen (Temperatur, Reaktionszeit, Eigenschaften und Zusammensetzung der Si- (und) Al-Quelle und Chemismus des Kations) wäre bei einem vollständigen Verständnis der Reaktionsprozesse möglich (Kapitel 4, Zhdanov et al., 1981).

Zhdanov et al. (1981) weisen auch auf die wichtige Rolle der Eigenschaften des (Alkali)Kations hin: „Diese Kationen, zusammen mit ihren Hydrat-Hüllen, bestimmen wohl die Geometrie der Käfige, die Architektur des Gerüsts und sogar die Struktur der Bausteine (SBU), aus denen das Gerüst aufgebaut ist. Deswegen sind Zeolithe eines strukturellen Typs selten in unterschiedlichen Si-Al-Systemen reproduzierbar und eine Änderung der Natur der alkalischen Komponente führt zur Veränderung der Gerüststruktur.“ (Zhdanov et al., 1981).

Die Eigenschaften der Zeolithe eines gleichen strukturellen Typs (besonders Adsorptions- und katalytische Eigenschaften) sind von der Zusammensetzung des Si-Al-Gerüsts abhängig, weil das Verhältnis Si/Al des Zeolithgerüsts die Zahl und in bestimmten Maße die kristallografischen Lagen der austauschbaren Kationen bestimmt.

Durch seine Versuche, bei Einsatz von Gelen mit gleichem Si/Al-Verhältnis, hat Zhdanov gezeigt, dass das Si/Al-Verhältnis in FAU-Kristallen reziprok zur Konzentration von Na₂O ist (Zhdanov et al., 1981). Bei konstanter Konzentration von Na₂O wächst der Si-Anteil bei höheren Si-Konzentrationen in Gelen. Die gleichen Abhängigkeiten wurden in der Arbeit (Senderov, 1965) aufgezeigt: Das Si/Al Verhältnis in ANA-Kristallen war größer, wenn die NaOH-Konzentration in den Edukten geringer war. Es wurde auch gezeigt, dass diese Tendenz für alle synthetische Zeolithe gültig zu bleiben scheint (Senderov, 1965).

Zhdanov und Egorova (1968) zeigten auch, dass das Si/Al-Verhältnis in Kristallen mit Erhöhung der Wassermenge im Gel ansteigt. Das bedeutet, dass der Si-Einbau in Kristalle durch den Hydroxylierungsgrad in der flüssigen Phase kontrolliert wird. Die Reaktion der Hydratation:



zeigt, dass die Hydroxylierungsrate von Si-Ionen bei Verringerung der Na-Konzentration, oder, dementsprechend, bei Wasserzugabe größer wird (Zhdanov et al., 1981).

1.5. Die Rolle des Wassers und der anorganischen Komplex-Kationen bei Zeolithsynthesen:

Auf die wichtige Rolle der Kationen im wässrigen Reaktionssystem weisen z. B. Zhdanov und Egorova (1968) hin.

Zeolithe werden bei Zugabe von organischen und/oder anorganischen Kationen und Mineralisatoren größtenteils hydrothermal synthetisiert. Mineralisatoren sind chemische Verbindungen, die Si- oder Si-Al-Gele auflösen. Katalytische Mineralisatoren in einer Synthese werden bei der alumosilikatischen Gelauflosung wirksam und während des Kristallisationsprozesses wieder freigesetzt. Die Solvatation der eingesetzten Edukte erfolgt durch Wasser, darüber hinaus ist Wasser auch ein Mineralisator. Als Nukleophile (H_2O und OH^-) greift Wasser die Si-O-Bindung an.

Es gibt aber auch zahlreiche Untersuchungen und Literaturangaben zum Einsatz von organischen Stoffen bei Zeolithsynthesen (Schepelev, 1990; Golubeva, 2016; Gorbunova, 2014 u. a.). Die organischen Additive werden dabei als Template, SDA (structure directing agent) bezeichnet und als Kristallisationszentren der Zeolithe (und porösen Materialien) angesehen. In der vorliegenden Arbeit werden sie als organische Komplex-Kationen (OKK) gekennzeichnet. Im Gegensatz dazu werden die anorganischen Hydrat-Kationen hier als anorganische Komplex Kationen benannt (AKK).

Die Synthesen beim Einsatz von OKK wurden schon in den 1960-er Jahren von Barrer und Kerr realisiert (Cundy, Cox, 2005; Barrer et al., 1967). In dieser Zeit wurde postuliert, dass die Kationen bei Ausbildung der einfacheren Struktureinheiten eine Art Vorläufer der Kristallkeime sind. Das Ion wurde als Templat oder SDA im Sinne der Wirkung als molekulare Schablone angenommen und seine Zugabe zu einem Reaktionssystem sollte zur Ausbildung von bestimmten Struktureinheiten führen.

Unter Einsatz von TMA (Tetra-Methyl-Ammonium) wurde z. B. auch SOD synthetisiert. Kristallographisch gesehen, befinden sich diese Kationen in β -Käfigen. Es zeigt sich somit, dass das Al-Si-Gerüst um die Kationen herum gebildet wird und diese zur Stabilisierung des ganzen Gerüsts führen (Golubeva, 2016).

Bei Verwendung von TMA wurden außerdem die Zeolithe der Topologien von FAU, LTA, ANA, PHI, GIS u.a. synthetisiert.

Die zahlreichen Strukturmodelle der Zeolithe zeigen, dass ein struktureller Typ der Zeolithe (Topologie) durch die Kationgröße bestimmt wird. Das Si-(Al)-Gerüstanion ist sehr flexibel und biegsam, was eine gute Anpassung an unterschiedlichste Kationen gewährleistet (Schepelev, 1990).

Zahlreiche Untersuchungen zeigen eine gewisse Rolle von Alkali- und Erdalkali-Kationen bei der Zeolithkristallisation, aber eine direkte Verbindung zwischen dem Kationentyp (bei der Synthese) und der resultierenden Kristallstruktur, konnte nicht, oder nur begrenzt nachgewiesen werden (Oleksiak, Rimer, 2014; Barrer, 1982; Wright, 2008).

Die Untersuchungen von Schepelev (1990) mittels OKK-Zugabe bei Zeolithsynthesen, ermöglichen ein anderes Reaktionsmodell. In solchen Verbindungen (OKK + Anion) wird die Bindung zwischen OKK und Gerüstanionen geschwächt. Die Bindung wird durch Wechselwirkungskräfte zwischen Wassermolekülen an Sauerstoffatomen des Gerüsts hergestellt. In solchen Verbindungen wird das Gerüstanion als Haupteinheit der Struktur

betrachtet. Die Strukturuntersuchungen zeigen, dass die OKK um die Gerüstanion herum liegen, was zur Abtrennung der Wassermoleküle von den gerüstbildenden Anionen führt.

Die Arbeit von Schepelev (1990) weist darauf hin, dass bei Zugabe von OKK die Si-(Al)-Radikale an diese gebunden sind. Die Reaktionen bei Einsatz von anorganischen Kationen führen dagegen zu Polymerisation und Hydrolyse, was zur Bildung von Polymeren von unterschiedlicher Länge/Größe führt. Die kleineren Alkali-Kationen (AKK) werden von Hydrathüllen umgeben. Die Anionen vernetzen sich um diese herum.

1.6. Chemische und strukturelle Eigenschaften des Si-Gels:

Sowohl reine Si-, als auch reine Al-Gele sind in Laugen leicht lösbar, während die Si-Al-Gele, die durch Vermischung von basischen Si- und Al-Lösungen entstehen, in Laugen ziemlich stabil bleiben und sich im Reaktionsverhalten deutlich von den reinen Gelen unterscheiden (Zhdanov et al., 1981; Zhdanov et al., 1971; Zhdanov, 1968; vergleiche mit Agafonov et al., 1965).

Der in der vorliegenden Arbeit als Si-Quelle verwendete FR2 wies besondere Eigenschaften auf, die bei dessen Einsatz für Zeolithsynthesen zu berücksichtigen sind. Daher werden in diesem Kapitel einige, aus der Literatur bekannte Informationen zum Reaktionsverhalten der Si-Gele aufgeführt.

Das fundamentale Werk von R. K. Iler „The chemistry of silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica“ („Chimija kremnezema“, 1982) enthält zahlreiche Angaben zur Natur der Kieselerde und beschreibt die Prozesse und Modelle der Gel-Auflösung und -Bildung.

Auf Basis der Arbeit von R. K. Iler (1982) wurden mehrere weitere Untersuchungen durchgeführt. So sind wichtige Ergebnisse von Chukin (2008) im Buch „Struktur der dispersen Kieselerde und Chemie ihrer Oberfläche“ („Chimija poverchnosti i stroenie dispersnogo kremnezema“, 2008) zusammengefasst worden. So werden dabei mikro- und makroskopische Eigenschaften der Kieselerde mit kristallchemischen Analysemethoden (IR, XPS, XRD u.a.) untersucht.

Die Eigenschaften und Strukturen der sowohl im basischen, als auch im sauren Milieu synthetisierten Si-Gele wurden mittels Infrarotspektroskopie (IR) charakterisiert und beschrieben.

Die Oberflächen der Si-Gele wurden analytisch (IR) untersucht und es wurden chemisch aktive Zentren von unterschiedlicher Natur (schwach basisch und schwach sauer) nachgewiesen. Gefunden wurden OH-Gruppen mit intensiver scharfer Bande bei 3750 cm^{-1} . Diese Gruppen sind Donatoren der Elektronen und besitzen basische Eigenschaften. OH-Gruppen mit Banden bei ~ 3630 und 890 cm^{-1} zeigen saure Natur und reagieren mit Pyridin.

Das Proton dieser Hydroxyl-Gruppen kann gegen ein Me-Kation (z. B. Na) ausgetauscht werden (Chukin, 2008).

Die Strukturuntersuchungen von Globulen des Si-Gels lassen vermuten, dass das Gel aus zwei SiO-Strukturtypen bestehen kann (Chukin, 2008):

- aus dreidimensional vernetzten Baueinheiten, - ähnlich dem Cristobalit;
- aus ketten- und band-förmig vernetzten SiO₄-Tetraedern.

Die IR-Banden wurden dabei folgendermaßen charakterisiert (Chukin, 2008):

- 3750 cm⁻¹ – OH- Ion der Gerüststruktur;
- ~3630 cm⁻¹ – saure OH-Gruppe der Ketten/Band-Strukturen;
- 3720 und 3520 cm⁻¹ – Schwingungen der OH und saurer Si-O-H Gruppen;
- ~1200 cm⁻¹ – Strukturen von kolloidaler Größe, die auf der Oberfläche der Globule liegen und die einen Si-O-Si-Bindungswinkel von etwa 180° aufweisen (die Bindung zwischen zwei Si-O-Ketten, von Wollastonit Typ). Dieses Band wurde sowohl in Si-Gelen, als auch in amorphen Alumosilikaten registriert (Chukin, 2008).

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie hat gezeigt, dass die Globulen eine Zonierung ihrer Zusammensetzung entlang dem Profil von der Oberfläche zum Zentrum aufweisen. In der Arbeit von Iler (1982) wurde nachgewiesen, dass die Globulen eine sphärische Form besitzen und aus einem äußeren Bereich, der aus Ketten und Bandstrukturen und einem inneren Kern mit dreidimensionaler Vernetzung vom Cristobalit Typ bestehen.

Chukin (2008) zeigte auch die Unterschiede im Aufbau der Globulen, die bei verschiedenen pH-Werten synthetisiert wurden (Kapitel 8.1 und 8.2 in Chukin, 2008).

In ihrer weiteren Entwicklung werden die Globulen zum Gelkörper, - so entsteht die Makrostruktur des Gels. Abhängig von den bei Synthesen eingestellten pH-Werten bilden sich Gele unterschiedlicher Natur.

Basische Globulen tragen auf ihren Oberflächen brückenbildende Dimere, die hauptsächlich senkrecht zur Oberfläche verlaufen und Na-reich sind. Im Laufe des Waschens (mit H₂O) werden Na-Kationen entfernt und an ihren Stellen entstehen schwach saure Si-O-H⁺-Gruppen (3660 – 3620 cm⁻¹) (Iler, 1982; Chukin, 2008).

Diese Experimente weisen darauf hin, dass ein Säure-Base-Paar für die Gel-Polymerisation bei pH über 7 erforderlich ist. Die OH⁻-Ionen aus der Lösung verursachen die Gel-Polymerisation: je mehr OH⁻, desto schneller läuft die Gelbildung ab. Protonen spielen die Rolle der Austausch-kationen und überführen Na-Silikat in Kieselsäure (Iler, 1982; Chukin, 2008).

Das Modell der Globule des sauren Gels geht von ein-/zweischichtigen brückenbildenden Oligomeren der Kieselsäure aus, die hauptsächlich parallel zur Oberfläche der Globule verlaufen (Chukin, 2008).

Wie im basischen Milieu ist hier wiederum ein sauer-basisches Ionenpaar notwendig, um die Polymerisation zu gewährleisten und die OH⁻-Anionen bedingen diesen Prozess. Sehr kleine Konzentrationen der OH⁻ im sauren Milieu verursachen eine erhöhte Zeitdauer, die für die Ausbildung des Gels nötig ist. Die kleine Zahl der Si-O-Si-Bindungen und die große Zahl der H-Bindungen zwischen Globulen im sauren Gel bewirken eine s.g. Elastizität der Makrostruktur des Gels. Ein solches Gel verfestigt sich bei Austrocknen (150 – 180°C) (Chukin, 2008).

Die im sauren Milieu synthetisierten Si-Gele bestehen aus kleinen Globulen, weisen ein kleines Porenvolumen und eine große aktive Oberfläche auf. Die basischen Gele sind aus großen Globulen aufgebaut, besitzen ein entwickeltes Porensystem und eine kleine aktive Oberfläche (Chukin, 2008).

Der Mechanismus des Auflöserns von Kieselerde in Wasser wurde noch nicht genügend geklärt (Iler, 1982). Nach neueren Vorstellungen sollte beim Auflösen ein Katalysator für diesen Prozess nötig sein. Ein Katalysator im Reaktionssystem Kieselerde-Wasser ist eine chemische Komponente, die durch Chemisorption auf der Oberfläche der Kieselerde gebunden wird. Auf diese Weise wird die Koordinationszahl des auf der Oberfläche liegenden Si erhöht, was zu einer Schwächung der darunterliegenden Sauerstoffbrückenbindungen führt. In basischem Milieu wirken als Katalysatoren die OH⁻-Anionen (Iler, 1982).

Untersuchungen zeigten, dass die Geschwindigkeit der Auflösung nicht konstant mit der Zeit bleibt. Die amorphe Kieselerde lässt sich anfangs schnell auflösen, die Lösungsrate wird aber mit zunehmender Zeit langsamer und bleibt schließlich konstant. Das schnelle Auflösen im Anfangsstadium wird durch die locker gebaute äußere Schicht der Globule bestimmt (Chukin, 2008). Die Erhöhung der Zeitdauer der Auflösung wird durch den dicht gepackten Kern der Globule bestimmt (Chukin, 2008).

1.7. Grundlegende Prinzipien zur Solvatationstheorie der Ionen (aus Krestov, Kobenin, 1977)*:

Die Autoren schreiben: „Die Solvatationstheorie umfasst alle Arten der Wechselwirkung in Lösung: Ion – Lösungsmittel, Lösungsmittel – Lösungsmittel und Ion – Ion. Die Solvatation ist durch die Gesamtheit aller erwähnten Wechselbeziehungen gekennzeichnet“ (Krestov, Kobenin, 1977).

„Ein wesentliches Element der Ionensolvatation stellt die Koordination der Moleküle des Lösungsmittels um das Ion unter Bildung chemischer Bindungen ionischen oder ionisch-kovalenten Typs dar“ (Krestov, Kobenin, 1977).

* Das in 1.7. dargestellte Kapitel ist hier vollständig aus der Arbeit von Krestov und Kobenin (1977) zitiert. Dieser Text führt zu einem besseren Verständnis der komplexen Rolle der hydratisierten Ionen im Verlauf der Solvatation.

„Die Gesamtheit der mit den Wechselwirkungen verbundenen Veränderungen bei der Solvation der Ionen wird üblicherweise in zwei Bestandteile eingeteilt, in einen primären oder Nahwirkungs- („erste Solvathülle“) und einen sekundären oder weitreichenden Beitrag („zweite Solvathülle“)“ (Krestov, Kobenin, 1977; Samoilov, 1957).

„Zur Beschreibung der Solvation gibt es zwei allgemeine Betrachtungsweisen, die thermodynamische Solvation und die kinetische Solvation. Die thermodynamische Solvation beruht auf der bevorzugten Berücksichtigung der Wechselbeziehungen Ion-Lösungsmittel und setzt voraus, dass die Ionen bei der Solvation eine bestimmte Zahl der Lösungsmittelmoleküle permanent binden“ (Krestov, Kobenin, 1977). „Diese Zahl bezeichnet man als Solvationszahl (Hydratationszahl). Zur quantitativen Charakterisierung sind die Solvationszahlen unbequem, da sie in Abhängigkeit von der Bestimmungsmethode stark schwanken. Einen bestimmten Charakter besitzt die Zahl der die unmittelbare Umgebung des Ions bildenden Lösungsmittelmoleküle, die als Koordinationszahl bezeichnet wird. Die Koordinationszahl ist eine der wichtigsten Kenngrößen des Solvationsprozesses. Diese Vorstellung führt zum Begriff der thermodynamischen Stabilität des Assoziats Ion-Lösungsmittel, als deren Maß die Gesamtenergie der Wechselwirkungen zwischen ihnen gilt“ (Krestov, Kobenin, 1977).

„Die kinetische Solvation berücksichtigt bevorzugt die Wechselbeziehungen Lösungsmittel-Lösungsmittel und hängt mit der Vorstellung der kinetischen Stabilität des Assoziats Ion-Lösungsmittelmoleküle zusammen. Die kinetische Stabilität wird durch die Schwellenenergie, d. h. die Überschussenergie der Lösungsmittelmoleküle in der Nähe des Ions bestimmt“ (Krestov, Kobenin, 1977; Samoilov, 1957).

Krestov und Kobenin (1977) diskutieren auch die wichtige Arbeit von Samoilov (1957): „O. J. Samoilov erarbeitete eine Methode zur Abschätzung der Größen ΔE_i (ΔE_i – Änderung der Größe der Potentialbarriere) für einzelne Ionen auf der Basis experimenteller Daten über die Temperaturabhängigkeit der Ionenbeweglichkeit in den Lösungen und der Selbstdiffusionskoeffizienten von Wasser, die den spontanen und kontinuierlichen Platzwechsel der Moleküle als Ergebnis der thermischen Bewegung charakterisieren. Es zeigte sich, dass man zwei Fälle unterscheiden kann“.

„Im ersten Falle tritt der Austausch der den Ionen des gelösten Stoffes nächsten Wassermoleküle seltener als gewöhnlich auf, d. h. es kommt zu einer gewissen effektiven Verbindung der nächsten Wassermoleküle mit den Ionen. Man bezeichnet dies als positive Hydratation“ (Krestov, Kobenin, 1977; Samoilov, 1957).

„Im zweitem Falle geht der Austausch der den Ionen nächsten Wassermoleküle häufiger als gewöhnlich vor sich, d. h. die den Ionen unmittelbar benachbarten Wassermoleküle sind beweglicher als im reinen Wasser. Dies wird als negative Hydratation bezeichnet“ (Krestov, Kobenin, 1977; Samoilov, 1957).

„Die Zahlenwerte von ΔE_i hängen im Wesentlichen von den grundlegenden Eigenschaften des Ions ab, von seinem Radius, seiner Ladung und vom Aufbau seiner Elektronenhülle. Sie

verringern sich mit Vergrößerung des Radius und mit Verkleinerung der Ionenladungen“ (Krestov, Kobenin, 1977).

„Sowohl bei der kinetischen als auch bei der thermodynamischen Betrachtung der Hydratation wird die Koordinationszahl verwendet, jedoch in einer etwas unterschiedlichen Bedeutung. Unter Koordinationszahl des Ions in einer verdünnten wässrigen Lösung versteht man hier die durchschnittliche Zahl der Wassermoleküle die die unmittelbare Umgebung des Ions bilden. Sie kann auch nicht ganzzahlige Werte annehmen, stellt eine statistische Größe dar und hängt von der thermischen und vor allem von den Translationsbewegungen der Teilchen ab. Die betrachteten Auffassungen von der Solvatation schließen einander nicht aus, sondern ergänzen sich“ (Krestov, Kobenin, 1977).

1.8. Charakteristik der gezielt synthetisierten Zeolithe:

Zeolithe vom Strukturtyp Faujasit (FAU) (Baerlocher et al., 2001) sind aus Sodalitheinheiten (β -Käfige) aufgebaut. Diese sind über 6-6 Ringe verbunden (Abbildung 1). Dadurch entsteht ein Superkäfig, der über ein 12-Ring-Fenster ($\sim 0,7$ nm) zugänglich ist. Faujasit kristallisiert in der Raumgruppe $Fd\bar{3}m$. Faujasitkristalle besitzen normalerweise oktaedrischen Habitus. Isotype Strukturen sind Zeolith LSX ($Si/Al = 1,0$), Zeolith X ($1,1 < Si/Al < 1,5$) und Zeolith Y ($Si/Al \geq 1,5$). Hochsilicatische Formen sind ohne Einsatz eines Templates synthetisch bisher noch nicht zugänglich, sondern nur durch postsynthetische Dealuminierung. Zeolith Y war der erste zeolithische Katalysator für das katalytische Cracken im Riser-Reaktor (FCC-Verfahren), das den Zeolithen zu ihren ersten Anwendungen in der großtechnischen Katalyse verhalf (Blauwhoff et al., 1999). Zeolith X wird bei adsorptiven Stofftrennungen verwendet.

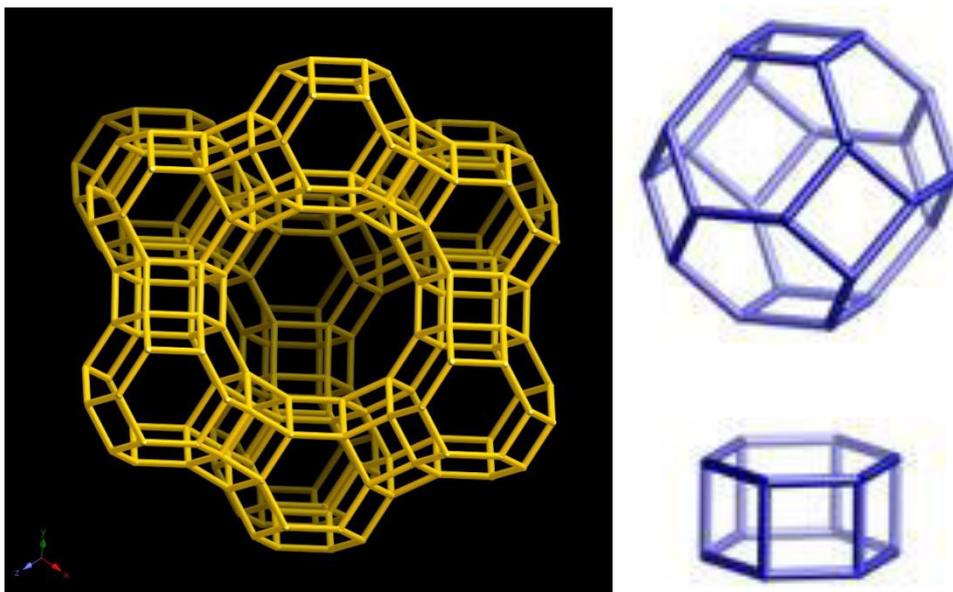


Abbildung 1: Struktur von FAU entlang [111] (links) und dessen Baueinheiten. Oben rechts – β -Käfig (SOD) und unten rechts – Doppelsechsecker (D6R). Abbildung aus IZA (Baerlocher et al., 2001; Treacy, Higgins, 2001).

Auch eine hexagonale Verknüpfung von Sodalitheinheiten ist möglich (Abbildung 2). Dabei handelt es sich um die Struktur des Zeoliths EMT (EMC-2) (Kokotailo, Ciric, 1971).

Zeolithe FAU und EMT können auch intermediäre Strukturen (ZSM-3) bilden (siehe Treacy, Higgins 2001).

Strukturelle Daten von FAU am Beispiel von Zeolith Na-X (hydratisiert) (Baerlocher et al., 2001; Treacy, Higgins, 2001):

- Chemische Formel: $(\text{Na}_{88}(\text{H}_2\text{O})_{220}) [\text{Si}_{104}\text{Al}_{88}\text{O}_{384}]$;
- Gitterparameter: kubisch; $a = b = c = 25,028 \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$;
- Zellvolumen: $15677,56 \text{ \AA}^3$;
- Raumgruppe: $Fd\bar{3}m$;
- Kanalsystem: Dreidimensional, 12-Ring-Fenster, $7,4 \times 7,4 \text{ \AA}$.

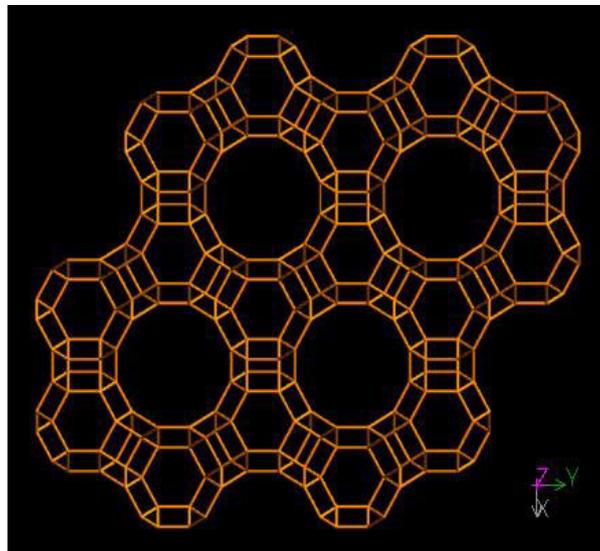


Abbildung 2: Struktur von EMT, Projektion entlang [001]. Abbildung aus IZA (Baerlocher et al., 2001; Treacy, Higgins, 2001).

Strukturelle Daten von EMT (Calcined) (Baerlocher et al., 2001; Treacy, Higgins, 2001):

- Chemische Formel: $(\text{Na}_{8,3}(\text{H}_2\text{O})_6) [\text{Si}_{176}\text{Al}_{20}\text{O}_{192}]$;
- Gitterparameter: hexagonal; $a = b = 17,386 \text{ \AA}$, $c = 28,346 \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$;
- Zellvolumen: $7616,20 \text{ \AA}^3$;
- Raumgruppe: $P6_3/mmc$;
- Kanalsystem: Dreidimensional, 12-Ring-Fenster, $7,4 \times 7,4 \text{ \AA}$.

Eine besonders kompliziert aufgebaute Gerüststruktur hat Zeolith LTN (Z-21). Der LTN wurde unter Einsatz von OSDA zuerst von Acara (1968) synthetisiert. Im Jahre 1971 wurde LTN ohne Zusatz von OSDA von Duecker et al. synthetisiert. Die Struktur des LTN wurde von Falth und Andersson gelöst (1982).

Zurzeit existieren drei topologische Modelle der LTN-Struktur: von Königsveld (2007), von Baur und Fischer (2007), und von Blatov und Ilyushin (2012). Diese Modelle werden in neueren Arbeiten weiter geprüft und nachkorrigiert (Blatov, Ilyushin, 2012). In der Arbeit

Baur, Fischer (2007) wurde die LTN-Struktur als eine Mischstruktur aus SOD-Substruktur und LTA-Substruktur präsentiert. Van Königsveld (2007) benutzte die Bauelemente CAN und D6R für die Computer-Simulation der LTN-Struktur. Blatov und Ilyushin (2012) benutzten neuartige Baueinheiten, die s. g. „natural tile“ oder „natural building units“.

Abbildung 3 zeigt die LTN-Struktur und deren Bauelemente (IZA). SOD-Käfige werden durch CAN-Käfige und D6R Bauelemente so verknüpft, dass leicht verzerrte LTA-Suprakäfige entstehen.

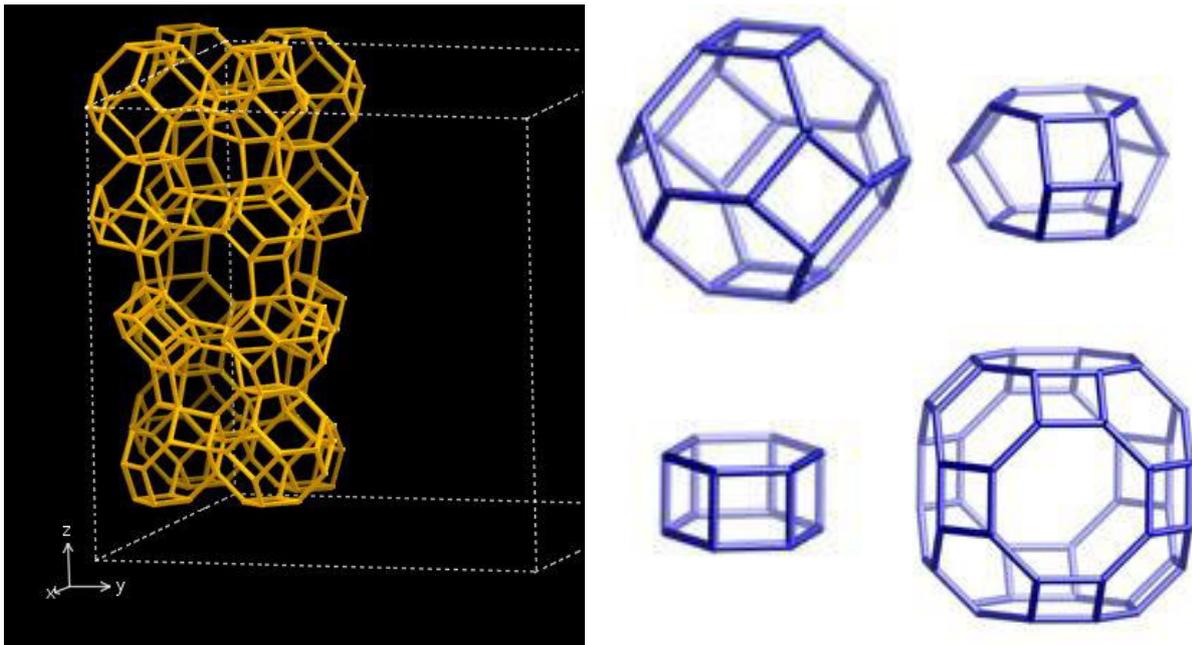


Abbildung 3: Struktur von LTN (links) und dessen Baueinheiten (rechts). Oben links – β -Käfig (SOD), oben rechts – ϵ -Käfig (CAN), unten links – Doppeltsecherring (D6R) und unten rechts – LTA-Suprakäfig (α). Abbildung aus IZA (Baerlocher et al., 2001; Treacy, Higgins, 2001).

LTN kristallisiert im kubischen Kristallsystem. Die Kristalle besitzen einen würfeligen Habitus. Das Verhältnis Si/Al beträgt 1. Das Porensystem ist geschlossen, daher findet diese Zeolithart selten eine Anwendung.

Es gibt lediglich eine kurze Information der Fa. „Grace“ über die kommerzielle Produktion von Z-21 für katalytische Anwendungen (<https://grace.com/catalysts-and-fuels/...>).

Strukturelle Daten von LTN (Baerlocher et al., 2001; Treacy, Higgins, 2001):

- Chemische Formel: $(\text{Na}_{384}(\text{H}_2\text{O})_{394}) [\text{Si}_{384}\text{Al}_{384}\text{O}_{1536}]$;
- Gitterparameter: kubisch; $a = b = c = 36,95 \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$;
- Zellvolumen: $50447,93 \text{ \AA}^3$;
- Raumgruppe: Fd3-;
- Kanalsystem: keines.

2. Analytik:

Die in dieser gesamten Arbeit verwendeten Untersuchungsmethoden umfassen XRD (Pulverdiffraktometrie), infrarotspektroskopische Messungen (FTIR), Rasterelektronenmikroskopie (REM), energiedispersive Röntgenanalyse (EDX), Thermogravimetrie und Differential-Thermo- Analysen (TG/DTA).

Die in den einzelnen Teilen der Arbeit angewendeten Untersuchungsmethoden werden mit den spezifischen Messparametern kurz zu Beginn der jeweiligen Kapitel „Ergebnisse“ dargestellt.

Die Edukte, Zwischenprodukte und Syntheseprodukte wurden mit den Pulverdiffraktometern D4 Endeavor (Fa. Bruker), D8 Advance (Fa. Bruker) und PW 1800 (Fa. Philips) (alle Bragg Brentano Aufbau) untersucht. Es wurde mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung gearbeitet. Die Geräte verfügen über einen sekundären Graphit-Monochromator. Anschließend wurden die Messergebnisse in die Programme XpertHS (Fa. Philips) und WinXPow (Fa. Stoe) geladen, bearbeitet und die Diffraktogramme unter Vergleich mit Daten des Powder Diffraction Files ausgewertet. Für die XRD-Analysen wurden folgende Messparameter gewählt:

- Standardmessung: Hochspannung - 40 kV, Röhrenstrom - 40 mA, Schrittgröße – $0,03^\circ$ 2 Theta, Startwinkel – 5° 2 Theta, Endwinkel – 85° 2 Theta, Zahl der Schritte – 2667, Messzeit pro Schritt – 1,0 Sekunde und gesamte Messzeit – 45 Minuten;
- Langzeitmessungen: Hochspannung - 40 kV, Röhrenstrom - 40 mA, Schrittgröße – $0,02^\circ$ 2 Theta, Startwinkel – 3° 2 Theta, Endwinkel – 65° 2 Theta, Zahl der Schritte – 3100, Messzeit pro Schritt – 3,0 Sekunde und gesamte Messzeit – 2,6 Stunden.

Die Langzeitmessungen wurden für repräsentative Proben und in einigen Fällen zur Verbesserung der Diffraktogramme in Bezug auf Intensität und Reflexsaufspaltung angewendet.

Zusätzlich zur XRD-Analyse wurde die Infrarot-Spektroskopie herangezogen. Für die Präparation der Proben wurde die Kaliumbromid (KBr) Presstechnik genutzt. Für die Charakterisierung der Gerüststruktur und zum Diagnostizieren von möglichen Verunreinigungen (OH^- , CO_3^{2-}) sowie für die qualitative Analyse der Phasenbestände der Pulverprodukte ist die infrarotspektroskopische Untersuchung sehr hilfreich. Dabei werden Molekülschwingungen durch Absorption von Strahlung im mittleren infraroten (MIR) Bereich des elektromagnetischen Spektrums angeregt (Wellenzahlbereich von 370 bis 4000 cm^{-1}). Zur Aufnahme der Infrarotspektren diente das FTIR-Spektrometer „Vertex 80v“ der Firma Bruker. Anschließend erfolgte die Spektrenaufnahme und Auswertung mit dem Programm OPUS der Firma Bruker.

Die infrarotspektroskopische Analyse war besonders wichtig für Untersuchungen der Natur und Eigenschaften des FR2, und dort als bevorzugte Messmethode gewählt. Das wird ausführlicher im Kapitel „Zusätzliche Untersuchungen der Eigenschaften von FR2“

angesprochen. Hingegen wurde im Arbeitsteil zu den Zeolithsynthesen aus FR2 auf FTIR Messungen verzichtet, weil XRD-, REM- und EDX-Analysen hier zielführend waren.

Darüber hinaus wurden zur Bestimmung der Morphologie, Homogenität und Korngrößenverteilung der Syntheseprodukte REM-Aufnahmen erstellt (HT – 30 kV, WD – 20 mm). Mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskops (Jeol JSM-6390A) wurden die Proben charakterisiert und über Videoprints abgebildet.

Für die Präparation wird nur eine sehr geringe Menge der untersuchten Probe benötigt. Auf den Probenträger wird eine Graphit-Folie geklebt. Darauf wurde die Probe gestreut und im Vakuum mit der Sputterapparatur „Scancoat“ der Firma Edwards 1 min lang mit Gold besputtert.

Darüber hinaus bestand die Möglichkeit, die chemische Zusammensetzung der Probe mittels EDX-Analyse halb-quantitativ zu bestimmen, weil die beim Rastern mit dem Elektronenstrahl entstehende charakteristische Röntgenstrahlung elementspezifisch ist. Dazu ist das Rasterelektronenmikroskop zusätzlich mit einem „Xflash Detektor 410-M“ der Firma Bruker ausgestattet, der die freigesetzte Röntgenstrahlung erfasst. Das Messprogramm „Esprit“ (Fa. Bruker) diente zur Auswertung der Daten. Die Ergebnisse der quantitativen Analyse wurden in Oxidanteile umgerechnet und in Gewichtsprozent dargestellt.

Für die Bestimmung von Wassergehalten wurden auch TG/DTA-Analysen herangezogen. Die TG/DTA-Analysen wurden mit dem Thermoanalysator SETARAM Setsys Evolution 1750 ausgeführt.

3. Vorarbeiten „FR2-X“:

Die orientierenden Experimente dieser Vorarbeiten haben zum Ziel, das prinzipielle Reaktionsverhalten des Filtrerrückstands FR2 zu untersuchen und Reaktionsparameter für den Einsatz des FR2 in der Zeolithsynthese zu erarbeiten. Alle Versuche wurden einstufig realisiert. Die verwendeten Chemikalien sind in Tabelle 1, Kapitel 4 aufgelistet. Die Produkte dieser Serie wurden zusammen mit der Mutterlösung gewaschen (ohne zu zentrifugieren und abzudekantieren). Die Analyse der Produkte erfolgte ausschließlich durch kurzzeitige (45 min) XRD-Messungen. Alle Röntgendiffraktogramme sind von 5 bis 50° 2 Theta in den Abbildungen 4 und 5 dargestellt. Die Ergebnisse dienten der Festlegung der Reaktionsbedingungen in den Versuchsreihen zur Zeolithsynthesen (Kapitel 5).

Versuche „FR2-X-1 – FR2-X-9“:

Die Reihe der 9 Vorversuche diente der Abschätzung der Einflüsse der Synthesetemperatur sowie des Trocknungsprozesses nach erfolgter Synthese mit FR2.

Es wurde oftmals ein Teil der nassen Probe zur Analyse entnommen. Der andere Teil der Probe wurde im Trockenschrank getrocknet. Die Zeitdauer und die Temperaturen der Trocknung sind nachfolgend für die jeweiligen Versuche angegeben.

Versuch „FR2-X-1“:

Experimentverlauf:

- Die Edukte wurden zusammen vermischt: 4,0g FR2+40ml H₂O+5,0g NaOH+4,8g NaAlO₂;
- Die Synthesedauer betrug 4 Stunden bei 60°C auf dem Rühr Tisch (RT);
- Die Probe wurde mit 300 ml deionisiertem Wasser gewaschen.

XRD-Analyse:

„FR2-X-1“-XRD-Messung:

Es wurde ein Teil der Probe in frischem Zustand (gleich nach dem Experiment) entnommen und als Schwemmpräparat vorbereitet und gemessen.

„FR2-X-11“-XRD-Messung:

Diese Messung wurde in einem Kunststoffprobenträger, aber mit frischer (wasserhaltiger) Probe durchgeführt, mit einem deutlichen Ergebnis – LTA-Zeolith (PDF – 39,222). Die Messgeometrie wurde durch Schrumpfen der Probe während der Messung beeinträchtigt (zu erwartete Verschiebung ~ 0,1° 2 Theta).

„FR2-X-111“-XRD-Messung:

Die Messung wurde nach 1,5-tägiger Trocknung der Probe im TS (80°C) mit konventionellem Probenträger (KP) realisiert.

Das Ergebnis – LTA (PDF – 39,222) von leicht besserer Kristallinität, im Vergleich zur „FR2-X-11“-XRD-Messung.

Versuch „FR2-X-2“:

Experimentverlauf:

- Die Edukte wurden zusammen vermischt: 4,0g FR2+40ml H₂O+5,2g NaOH+2,4g NaAlO₂;
- Die Synthesedauer betrug 4 Stunden bei 70°C auf dem Rühr Tisch (RT);
- Die Probe wurde mit 300 ml deionisiertem Wasser gewaschen.

XRD-Analyse:

„FR2-X-2“-XRD-Messung:

Kunststoffprobenträger. Die frisch gewaschene Probe wurde mit großem Wasseranteil gemessen, während der XRD-Analyse trat eine Schrumpfung ein.

„FR2-X-22“-XRD-Messung:

Die Probe wurde im Trockenschrank getrocknet (TS 110°C; über Nacht); und im konventionellen Probenträger (KP) geröntgt.

Das Ergebnis: „FR2-X-2“-XRD vs. „FR2-X-22“-XRD zeigt keinen Unterschied. Es kristallisierte wieder LTA (PDF – 39,222).

Versuch „FR2-X-3“:

Experimentverlauf:

- Die Edukte wurden zusammen vermischt: 4,0g FR2+40ml H₂O+6,0g NaOH+1,2g NaAlO₂;
- Die Synthesedauer betrug 4 Stunden bei 80°C auf dem Rühr Tisch (RT);
- Die Probe wurde mit 300 ml deionisiertem Wasser gewaschen.

XRD-Analyse:

„FR2-X-3TS“-XRD-Messung:

Die XRD-Analyse erfolgte nach der Trocknung der Probe über Nacht bei 110°C im Trockenschrank (TS 110°C) und mit konventionellem Probenträger (KP).

„FR2-X-33RT°SP“-XRD-Messung:

Die Probe trocknete bei Raumtemperatur (RT°). Es wurde ein Schwemmpräparat (SP) angefertigt.

Das Ergebnis: „FR2-X-3TS“-XRD vs. „FR2-X-33RT°SP“-XRD – Die Diffraktogramme sind sehr ähnlich. Die schwach kristallin ausgebildeten Phasen sind: PHI (PDF – 39,219), FAU (PDF – 38,237) bei jeweils hohem amorphen Anteil.

Versuch „FR2-X-4“:

Experimentverlauf:

- Die Edukte wurden zusammen vermischt: 4,0g FR2+40ml H₂O+6,0g NaOH+1,2g NaAlO₂;
- RT/RT°, 1h (auf dem Magnetrühr Tisch (RT) für 1 Stunde bei Raumtemperatur (RT°) gerührt);
- Alterung über Nacht;
- Die Synthesedauer betrug 10 Stunden bei 90°C im Autoklavofen (Av.) (Es wurden 50 ml Stahlautoklaven mit Teflon-Hülse benutzt);
- Die Probe wurde mit 300 ml deionisiertem Wasser gewaschen.

XRD-Analyse:

„FR2-X-4TS80°“-XRD-Messung:

Die XRD-Analyse erfolgte nach der Behandlung der Probe 4 - 6 Stunden bei 80°C im Trockenschrank und mit konventionellem Probenträger (KP).

Das Ergebnis: Die Probe zeigt eine gute Kristallinität und besteht aus: PHI (PDF – 39,219), LTA (PDF – 39,222), FAU (PDF – 38,237) und geringer Menge von HSOD (PDF – 42,215).

Versuch „FR2-X-5“:

Experimentverlauf:

- Die Edukte wurden zusammen vermischt: 2,0g FR2+20ml H₂O+3,0g NaOH+0,6g NaAlO₂;
- RT/RT°, 1h;
- Die Synthesedauer betrug 10 Stunden bei 110°C im Autoklavofen (Av.);
- Die Probe wurde mit 150 ml deionisiertem Wasser gewaschen und im Trockenschrank bei 80°C für 4 – 6 Stunden getrocknet.

XRD-Analyse:

„FR2-X-5“-XRD-Messung:

Die XRD-Analyse erfolgte mit konventionellem Probenträger (KP), mit dem XRD-Gerät „PW 1800“.

„FR2-X-5D4“-XRD-Messung:

Die XRD-Analyse erfolgte mit konventionellem Probenträger (KP), mit dem XRD-Gerät „D4“.

Das Ergebnis: Aufgrund der beiden unterschiedlichen Diffraktometer (D4 bzw. PW 1800) unterscheiden sich die Intensitäten der Diffraktogramme. Die Phasen wurden aber eindeutig identifiziert. Die entstandenen Zeolithe wurden als PHI (PDF – 39,219) und HSOD (PDF – 42,215) zugeordnet.

Versuch „FR2-X-6“:

Experimentverlauf:

- Die Edukte wurden zusammen vermischt: 2,0g FR2+40ml H₂O+7,0g NaOH+1,2g NaAlO₂;
- RT/RT°, 10 min;
- Die Synthesedauer betrug 4 Stunden bei 70°C im Autoklavofen (Av.);
- Die Probe wurde mit 150 ml deionisiertem Wasser gewaschen und im Trockenschrank getrocknet (70°C, über Nacht).

Das Produkt bestand aus polykristallinem Material, das sich auf dem Boden des Autoklaveneinsatzes (Teflon-Hülse) absetzte sowie einer Schicht, die im oberen Teil der Hülse ausgebildet war. Die beiden Zeolithabfolgen wurden getrennt gerönt.

XRD-Analyse:

„FR2-X-6Av.70°“-XRD-Messung:

Die XRD-Analyse vom Bodensatz erfolgte mit konventionellem Probenträger (KP).

„FR2-X-6AvS70°“-XRD-Messung:

Die XRD-Analyse der oben in der Teflon-Hülse entstandenen Schicht wurde mit dem Schwemm-Probenträger (SP) ausgeführt. Das „S“ im Probennamen steht für „Schicht“.

Das Ergebnis: Die Messung „S“ (obere Schicht) weist einen kleineren amorphen Anteil auf. Das Produkt besteht sowohl für den Bodensatz, als auch für die Schicht aus: LTA (PDF – 39,222) und FAU (PDF – 38,237).

Versuch „FR2-X-7RT70°“:

Experimentverlauf:

- Die Edukte wurden zusammen vermischt: 2,0g FR2+40ml H₂O+7,0g NaOH+1,2g NaAlO₂;
- RT/RT°, 10 min;
- Die Synthesedauer betrug 4 Stunden bei 70°C auf dem Rühr Tisch (RT);
- Die Probe wurde mit 150 ml deionisiertem Wasser gewaschen und im Trockenschrank (über Nacht, 70°C) getrocknet.

XRD-Analyse:

Konventioneller Probenträger (KP).

Das Ergebnis: LTA (PDF – 39,222).

Versuch „FR2-X-7RT90“:

Experimentverlauf:

- Die Edukte wurden zusammen vermischt: 2,0g FR2+40ml H₂O+7,0g NaOH+1,2g NaAlO₂;
- RT/RT°, 10 min;
- Die Synthesedauer betrug 4 Stunden bei 90°C auf dem Rühr Tisch (RT);
- Die Probe wurde mit 150 ml deionisiertem Wasser gewaschen und im Trockenschrank (über Nacht, 70°C) getrocknet.

XRD-Analyse:

Konventioneller Probenträger (KP).

Das Ergebnis: HSOD (PDF – 42,215) und PHI (PDF – 39,219).

Versuch „FR2-X-8RT70“:

Experimentverlauf:

- Die Edukte wurden zusammen vermischt: 2,0g FR2+40ml H₂O+5,0g NaOH+0,6g NaAlO₂;
- RT/RT°, 10 min;
- Die Synthesedauer betrug 4 Stunden bei 70°C auf dem Rühr Tisch (RT);
- Die Probe wurde mit 150 ml deionisiertem Wasser gewaschen und im Trockenschrank (über Nacht, 70°C) getrocknet.

XRD-Analyse:

Konventioneller Probenträger (KP).

Das Ergebnis: Amorph.

Versuch „FR2-X-88RT70“:

Experimentverlauf:

- Die Edukte wurden zusammen vermischt: 2,0g FR2+40ml H₂O+4,0g NaOH+0,3g NaAlO₂;
- RT/RT°, 10 min;
- Die Synthesedauer betrug 4 Stunden bei 70°C auf dem Rühr Tisch (RT);
- Die Probe wurde mit 150 ml deionisiertem Wasser gewaschen und im Trockenschrank (über Nacht, 70°C) getrocknet.

XRD-Analyse:

Konventioneller Probenträger (KP).

Das Ergebnis: PHI (PDF – 39,219), FAU (PDF – 38,237) und amorpher Anteil.

Versuch „FR2-X-8TS70“:

Experimentverlauf:

- Die Edukte wurden zusammen vermischt: 2,0g FR2+40ml H₂O+5,0g NaOH+0,6g NaAlO₂;
- RT/RT°, - Edukte wurden bei Raumtemperatur mit hoher Drehzahl (ca. 700 bis 900 Umdrehungen pro Minute) voraktiviert;
- Die Synthesedauer betrug 4 Stunden bei 70°C im Trockenschrank (TS, ohne Verrühren);
- Die Probe wurde mit 150 ml deionisiertem Wasser gewaschen und im Trockenschrank (über Nacht, 70°C) getrocknet.

XRD-Analyse:

Konventioneller Probenträger (KP).

Das Ergebnis: Amorph.

Versuch „FR2-X-88Av70“:

Experimentverlauf:

- Die Edukte wurden zusammen vermischt: 2,0g FR2+40ml H₂O+4,0g NaOH+0,3g NaAlO₂;

- RT/RT°, - Edukte wurden bei Raumtemperatur mit hoher Drehzahl (ca. 700 bis 900 Umdrehungen pro Minute) voraktiviert;
- Die Synthesedauer betrug 4 Stunden bei 70°C im Autoklavofen (Av.);
- Die Probe wurde mit 150 ml deionisiertem Wasser gewaschen und im Trockenschrank (über Nacht, 70°C) getrocknet.

XRD-Analyse:

Konventioneller Probenträger (KP).

Das Ergebnis: Amorph.

Versuch „FR2-X-9“:

Experimentverlauf:

- Die Edukte wurden zusammen vermischt: 2,0g FR2+40ml H₂O+4,0g NaOH+0,3g NaAlO₂;
- RT/RT°, 10 min;
- Die Synthesedauer betrug 4 Stunden bei 70°C auf dem Rühr Tisch (RT). Dieses wurde wegen der besseren Temperaturkonstanz in einem Labortrockenschrank installiert;
- Die Probe wurde mit 150 ml deionisiertem Wasser gewaschen und im Trockenschrank (über Nacht, 70°C) getrocknet.

XRD-Analyse:

Konventioneller Probenträger (KP). Die XRD-Messung zeigt etwa doppelt so hohe Intensitäten, als die der Probe „FR2-X-88RT70“.

Das Ergebnis: PHI (PDF – 39,219), FAU (PDF – 38,237) und amorpher Anteil.

Kurze Schlussfolgerungen:

Die Vorversuche mit FR2 bestanden aus einem umfangreichen Screening unter Variation der Syntheseparameter:

- Synthesetemperatur;
- Synthesezeit;
- Feststoff/Flüssigkeitsverhältnis;
- Si/Al-Verhältnis;
- NaOH-Konzentration;
- Gel-Alterung;
- Waschwassermenge;
- Trockendauer im TS.

Die Versuche dieser Vorarbeiten führten je nach Reaktionsbedingungen insgesamt zu vier Zeolith-Phasen. Diese sind LTA (PDF – 39,222), PHI (PDF – 39,219), FAU (PDF – 38,237) und HSOD (PDF – 42,215).

Der FAU-Zeolith der Gegenstand der weiteren Experimente ist und zeigt im Bereich 5 bis 7° 2 Theta in Röntgendiffraktogrammen eine Reflexverbreiterung. Unter variierenden Bedingungen kristallisiert FAU entweder zusammen mit PHI, oder mit LTA, oder mit beiden Nebenphasen (FAU+PHI+LTA). Von XRD-Messungen ausgehend kann die Qualität der FAU-Kristalle der Vorversuche insgesamt für die ganze Reihe als schlecht bis mittelmäßig abgeschätzt werden.

Die gesamte Syntheserieihe weist orientierend auf die folgenden, für die FAU-Ausbildung günstigen Experimentbedingungen hin:

- Temperaturbereich – ca. 70 bis 90°C;
- Zeit – 4 Stunden, oder größer;
- Si/Al-Verhältnis – ca. 2;
- NaOH-Konzentration – zwischen 2 und 4 M/l.

Diese Bedingungen entsprechen denen, die üblicherweise für den Einsatz von Na_2SiO_3 anstelle von FR2 zu phasenreinem FAU führen. Die hier für FR2 festgestellte Kokristallisation von PHI ist eine Besonderheit.

Nach Breck (1976) ist die durchgehende Kristallisation von PHI bei relativ milden Synthesebedingungen ein Anzeichen für eine hohe Reaktivität des Gels und für eine sehr schnelle Si-Anreicherung auf der Sol-Seite.

Impulse

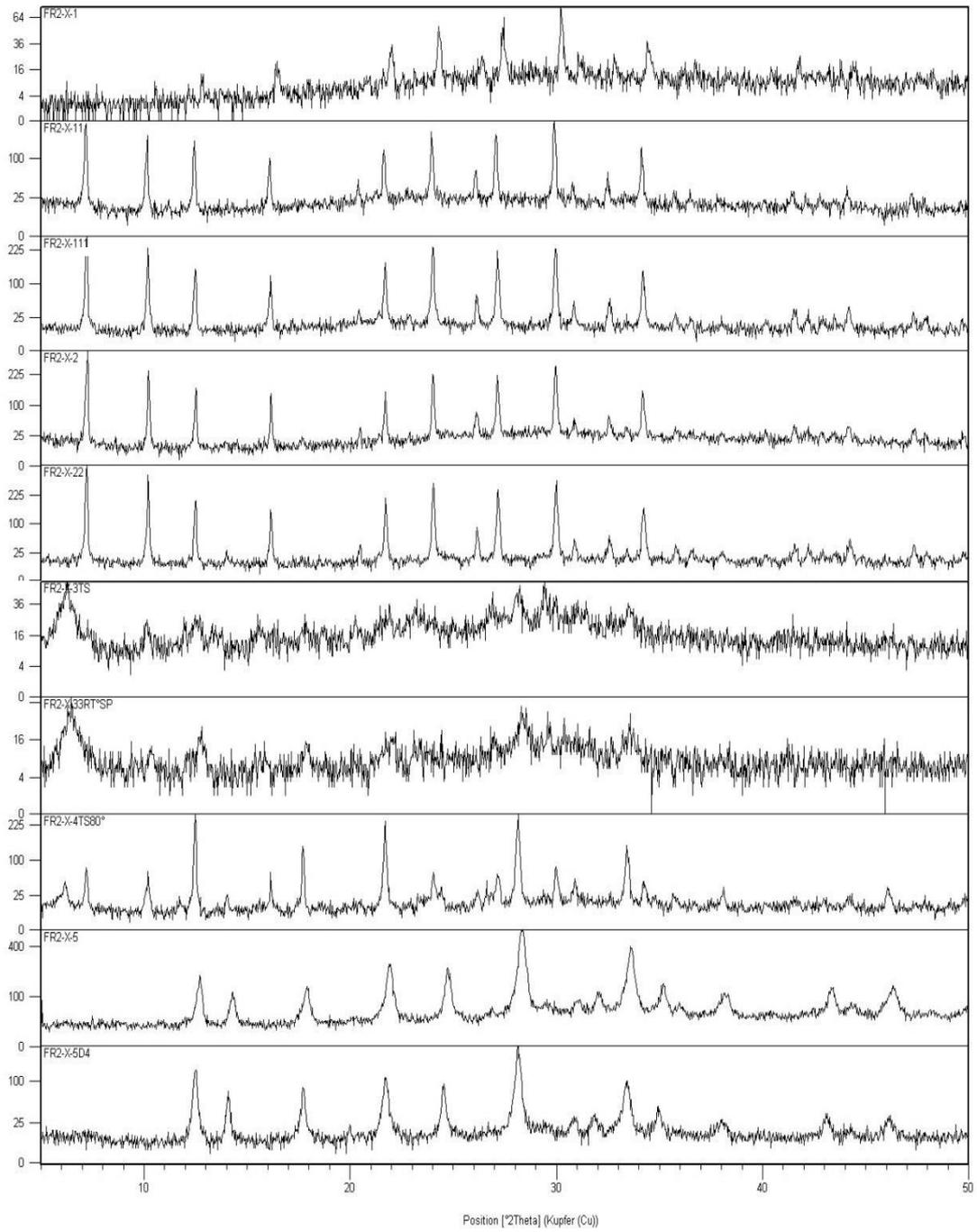


Abbildung 4: : Röntgendiffraktogramm der Proben FR2-X-1 bis FR2-X-5.

Impulse

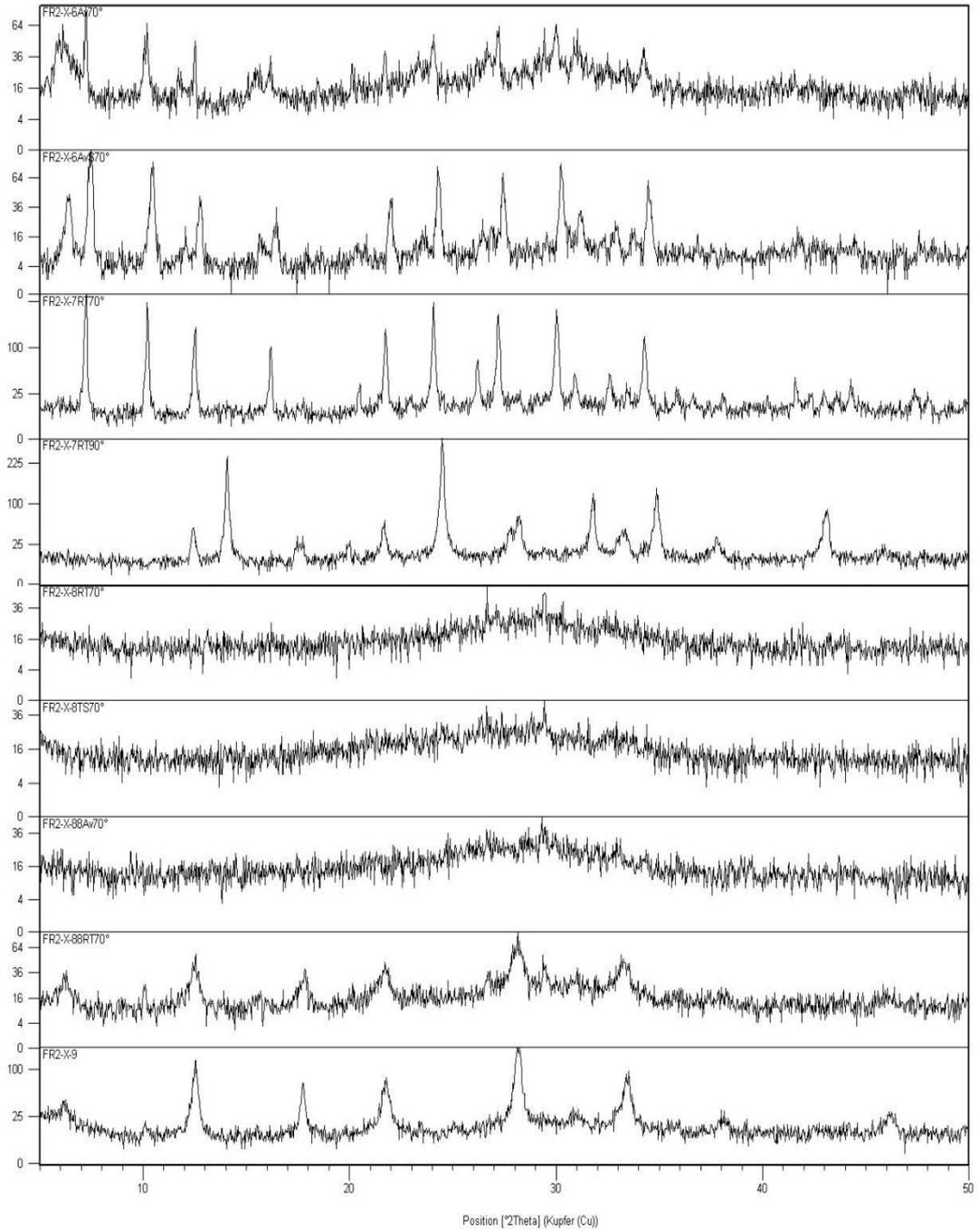


Abbildung 5: Röntgendiffraktogramm der Proben FR2-X-6 bis FR2-X-9.

4. Experimentelles:

Die Synthesebedingungen für die nachfolgend beschriebenen drei Synthesereihen dieser Arbeit wurden aus den Vorversuchen mit FR2 und dem Literaturbefund (Zhdanov et al., 1981; Breck, 1976; Barrer, 1982) entnommen, verglichen und anschließend für die gestellten Syntheseziele modifiziert, wobei auch die Zugabe von weiteren Komponenten/Chemikalien, wie Zitronensäure, Hydrargillit und Zeolith X (Fa. Fluka), notwendig erschien. Alle verwendeten Additive sind in der Tabelle 1 aufgelistet. Die chemische Zusammensetzung des Filterrückstands FR2 wird weiter unten besprochen (Tabelle 2).

Tabelle 1: Liste der verwendeten Additiven und Chemikalien.

Bezeichnung	Hersteller	Kennzeichnung
Natriumaluminat	Riedel-deHaën	13404
Natriumhydroxid	Merck	K26889367 005
Natriummethasilikat	Aldrich	229-912-9
Citronensäure-Monohydrat	Fulka Chemika	349644/1895
Zeolith X	Fluka	69856
Aluminiumhydroxid/Hydrargillit	Merck	F114839 306

Es wurden insgesamt drei Experimentreihen für die Synthese der Zeolithe FAU und LTN (Tabellen 3, 4 und 5 und dazu gehörende Abkürzungsliste) durchgeführt, wobei die Herstellung von Zeolithen des Strukturtyps FAU das Ziel der ersten und zweiten Probenreihe (Tabellen 3 und 4) war.

Die erste Probenreihe (Tabelle 3) erfolgte unter Zugabe von Kalium (in KOH-Form), um die Umwandlung von Edukten zu Zeolith X bzw. LSX zu ermöglichen und den Einfluss der Zugabe von K^+ -Kation in System $Na_2O-SiO_2-Al_2O_3-H_2O$ auf die Zeolithkristallisation bei Einsatz von FR2 als Si-Quelle zu untersuchen.

Die zweite Probenreihe (Tabelle 4) diente der Herstellung von Zeolith X/(Y). Die Zeolithkristallisation dieser Reihe erfolgte in System $Na_2O-SiO_2-Al_2O_3-H_2O$ mit FR2 als Si-Quelle.

Bei der dritten Experimentreihe (Tabelle 5) handelt es sich um Versuche zur Herstellung von Zeolith LTN (Z21) im System $Na_2O-SiO_2-Al_2O_3-H_2O$ unter Einsatz von FR2 als Si-Quelle. Die Versuchsbedingungen hierfür wurden zunächst aus dem Literaturbefund entnommen und dann modifiziert (Duecker et al., 1971).

Filterrückstand (FR2) stammt aus der Wasseraufbereitung der Silanproduktion. Die chemische Analyse FR2 wurde in Kooperation mit BAM (Berlin) mithilfe der Optischen Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) bei Anwendung des Analysengeräts iCAP 6000 (Thermo Scientific) durchgeführt. Die Analyseergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Die XRD-Untersuchungen belegen, dass es sich bei FR2 hauptsächlich um röntgenamorphes Material handelt. Es wurde auch gezeigt, dass der FR2 einen untergeordneten Anteil an Calcit

enthält. Die REM-Aufnahmen von FR2 zeigen ein feinkörniges Material aus Nano- bis Mikropartikeln, die seltenen Agglomerate mit der Größe von max. 1 µm formieren. Die weitergehende Beschreibung der Natur und Eigenschaften von FR2 sind im Kapitel 6 „Zusätzliche Untersuchungen der Eigenschaften von FR2“ dargestellt.

Tabelle 2: Chemische Zusammensetzung des Filtrerrückstandes FR2.

Chemische Zusammensetzung (Gew. %)*										
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	Cl ⁻	Glühverlust
92,30	3,83	0,49	0,05	2,05	0,19	0,01	0,05	0,23	0,80	3,23

*normiert auf 100%, ohne Glühverlust.

Im Laufe der experimentellen Arbeit erwies es sich als notwendig, die gewonnenen Produkte gleich nach der Synthese (gewaschen, getrocknet) zu analysieren, um die Experimentbedingungen gezielt weiter anzupassen. Dafür wurden XRD-Messungen zur Kontrolle durchgeführt. Von deren Ergebnissen ausgehend, wurden die Versuchsbedingungen weiter modifiziert, um die gewünschte Phase zu erhalten (Messbedingungen siehe Kapitel „Analytik“ und Kapitel „Ergebnisse“).

Zur Übersicht wurden die experimentellen Bedingungen in Tabellen zusammengestellt. Die Daten in den Tabellen sind folgendermaßen zu interpretieren: Beispiel „FR2-19“ (Tabelle 4):

In erstem Schritt wurden 1g Filtrerrückstand und 2,1g Zitronensäure ca. 20 Minuten in einem Becherglas in 20 ml deionisiertem Wasser unter Rühren (Magnetrührplatte - RT) bei Raumtemperatur (RT°) aufgelöst. In dieser Zeit wurde zweite Lösung, die 0,3 g Natriumaluminat und 2,0g Natriumhydroxid enthält, in 5 Minuten in einem Becherglas in 10 ml deionisiertem Wasser bei Raumtemperatur (RT°) auf dem Rühr Tisch vorbereitet.

Erst dann wurden beide Lösungen zusammengeführt, kurz vermischt und anschließend in einem Stahlautoklav (Av.3, Fa. Berghof, Autoklav Nummer: 3) mit 50 ml Teflon-Einsatz überführt. Die Synthesezeit betrug 19 Stunden bei 90°C.

Das entstandene Produkt wurde mit 100 - 150 ml deionisiertem Wasser im Papierfilter gewaschen und anschließend ca. 6 Stunden bei 80°C in einem Trockenschrank (TS) getrocknet und gewogen.

Bei den Autoklav-Synthesen handelt es um Versuche im geschlossenen System (GS). Die Synthesen im offenen System (OS) wurden in einem Becherglas entweder im Trockenschrank, z.B. „FR2-34“ (Tabelle 4) – 4 Stunden, TS, bei 80°C; oder weiter auf der Magnetrührplatte (RT) unter Rühren bei entsprechender Temperatur durchgeführt (z.B. „FR2-Z21-1“ (Tabelle 5) – Die Synthesezeit betrug 1 Stunde auf dem RT, bei 85°C).

Der Einsatz von Zitronensäure erfolgte aus folgenden Gründen:

- Zum Auflösen des Filtrerrückstandes in ersten Versuchsschritt;
- Die zusätzliche Protonenanreicherung des Sols/Gels in basischem Milieu verringert den Polymerisationsprozess (Iler, 1982; Chukin, 2008) und vermeidet ein zu schnelles Ausflocken des Gels;

- Zitronensäure entfernt effektiv viele Verunreinigungen aus dem Filtrückstand, dabei bleiben die neugebildeten Zitate in löslicher Form und können mit dem Waschwasser entfernt werden;
- Zitronensäure wurde aufgrund ihrer Dissoziationseigenschaften häufig als Puffer verwendet, um die Kinetik des Reaktionsverlaufs zu steuern (Nemati, 2013);
- Unsere früheren Untersuchungen haben dabei den positiven Einfluss der Säure auf Zeolithsynthesen gezeigt (Nemati, 2013), wobei keine Spuren von Chelat-Komplexen in den Zeolithen identifiziert wurden;
- Unter unseren Experimentbedingungen besitzt Zitronensäure eine ausreichende Stabilität;
- Der Zitronensäurekomplex wirkte nicht als Templat.

4.1. Versuchsreihe „FR2+KOH“:

Tabelle 3: Syntheseparameter der Versuchsreihe „FR2+KOH“. Herstellung von Zeolith X (LSX).

Probenname	Experiment
FR2+KOH-1	(2,0g FR2+25ml H ₂ O+3,0g NaOH+1,0g KOH+1,5g NaAlO ₂); ~7min RT/RT°; Av.3 70°C/8h; gewaschen; TS80°C, ~4h; Produkt - 3,16g.
FR2+KOH-2	(2,0g FR2+25ml H ₂ O+4,5g NaOH+1,5g KOH+1,5g NaAlO ₂); ~7min RT/RT°; Av.2 70°C/8h; gewaschen; TS80°C, ~4h; Produkt - 2,72g.
FR2+KOH-3	(2,0g FR2+25ml H ₂ O+7,0g KOH+1,5g NaAlO ₂); ~7min RT/RT°; Av.3 70°C/8h; gewaschen; TS80°C, ~4h; Produkt - 3,20g.
FR2+KOH-4	(2,0g FR2+20ml H ₂ O+3,0g NaOH+1,5g KOH), ~10min RT/RT°; (10ml H ₂ O+1,0g NaAlO ₂), ~5min RT/RT°; Dann beide Lösungen zusammengekippt - Av.3 70°C/12h; gewaschen; TS80°C, ~4h; Produkt - 2,27g.
FR2+KOH-5	(2,0g FR2+20ml H ₂ O+3,0g NaOH+1,0g KOH), ~10min RT/RT°; (10ml H ₂ O+1,0g NaAlO ₂), ~5min RT/RT°; Dann beide Lösungen zusammengekippt - Av.3 70°C/16h; gewaschen; TS80°C, ~4h; Produkt - 3,03g.
FR2+KOH-6	(2,0g FR2+20ml H ₂ O+3,0g NaOH+1,0g KOH+1,8g NaAlO ₂); ~7min RT/RT°; Av.2 70°C/8h; gewaschen; TS80°C, ~4h; Produkt - 2,96g.
FR2+KOH-7	(2,0g FR2+20ml H ₂ O+2,0g NaOH+0,6g KOH+1,3g NaAlO ₂); ~7min RT/RT°; Av.3 80°C/8h; gewaschen; TS80°C, ~4h; Produkt - 2,96g.
FR2+KOH-8	(2,0g FR2+20ml H ₂ O+2,0g NaOH+0,6g KOH), ~1h RT/RT°; (10ml H ₂ O+1,3g NaAlO ₂), ~5min RT/RT°; Dann beide Lösungen zusammengekippt - Av.3 80°C/8h; gewaschen; TS80°C, ~4h; Produkt - 2,74g.
FR2+KOH-9	(2,0g FR2+20ml H ₂ O+2,0g NaOH+0,4g KOH+1,5g NaAlO ₂); ~7min RT/RT°; Av.3 80°C/8h; gewaschen; TS80°C, ~4h; Produkt - 3,30g.
FR2+KOH-10	(2,0g FR2+20ml H ₂ O+2,0g NaOH+0,4g KOH+1,5g NaAlO ₂); ~1h RT/RT°; Alterung - 3T; Av.3 80°C/8h; gewaschen; TS80°C, ~4h; Produkt - 3,00g.
FR2+KOH-11	(2,0g FR2+20ml H ₂ O+1,2g NaOH+0,4g KOH+1,5g NaAlO ₂); ~1h RT/RT°; Alterung - 3T; Av.3 80°C/8h; gewaschen; TS80°C, ~4h; Produkt - 3,06g.
FR2+KOH-12	(1,0g FR2+10ml H ₂ O+0,7g NaOH+0,2g KOH+0,7g NaAlO ₂); ~1h RT/RT°; TS80°C/12h; gewaschen; TS80°C, ~4h; Produkt - 1,42g.
FR2+KOH-13	(1,0g FR2+10ml H ₂ O+0,6g NaOH+0,2g KOH+0,7g NaAlO ₂); ~1,5h RT/RT°; RT/TS75°C/6h; TS/75°C/12h; gewaschen; TS80°C, ~4h; Produkt - 1,42g.
FR2+KOH-14	(1,0g FR2+10ml H ₂ O+0,6g NaOH+0,2g KOH+0,7g NaAlO ₂); ~0,5h RT/RT°, dann wurde 0,03g Zeolith X (Fluka) zugegeben; Alterung - 12h; Av.3 80°C/8h; gewaschen; TS80°C, ~4h; Produkt - 1,45g.
FR2+KOH-15	(1,0g FR2+20ml H ₂ O+1,5g NaOH+0,2g KOH), ~0,2h RT/RT°; (15ml H ₂ O+0,3g NaAlO ₂), ~0,2h RT/RT°; Dann beide Lösungen zusammengekippt - Av.2 110°C/16h; gewaschen; TS80°C, ~4h; Produkt - 0,80g.
FR2+KOH-16	(1,0g FR2+20ml H ₂ O+1,5g NaOH+0,2g KOH), ~0,2h RT/RT°; (15ml H ₂ O+0,3g NaAlO ₂), ~0,2h RT/RT°; Dann beide Lösungen zusammengekippt - Av.2 130°C/16h; gewaschen; TS80°C, ~4h; Produkt - 0,93g.
FR2+KOH-17	(1,0g FR2+10ml H ₂ O+1,0g NaOH+0,2g KOH+0,5g Al(OH) ₃ H ₂ O (Hydrargillit)); ~7min RT/RT°; Av.3 80°C/8h; gewaschen; TS80°C, ~4h; Produkt - 0,60g.

FR2+KOH-18	(1,0g FR2+10ml H ₂ O+2,0g NaOH+1,0g KOH), ~0,3h RT/60°C; +(15ml H ₂ O), ~0,1h RT/RT°; (10ml H ₂ O+1,2g NaAlO ₂), ~7min RT/RT°; Dann beide Lösungen zusammengekippt – OS/TS/90°C/6h; gewaschen; TS80°C, ~4h; Produkt – 1,60g.
FR2+KOH-19	(1,0g FR2+10ml H ₂ O+2,0g NaOH+1,0g KOH), ~0,3h RT/60°C; +(15ml H ₂ O), ~0,1h RT/RT°; (10ml H ₂ O+1,2g NaAlO ₂), ~7min RT/RT°; Dann beide Lösungen zusammengekippt - Av.17 90°C/6h; gewaschen; TS80°C, ~4h; Produkt – 2,50g.
FR2+KOH-20	(2,6g FR2+20ml H ₂ O+1,0g Z.S.), ~0,3h RT/50°C; +(4g NaOH-Granulat), ~0,3h RT/65°C; (20ml H ₂ O+1,0g NaOH+1,5g KOH+3,0g NaAlO ₂), ~5min RT/RT°; Dann beide Lösungen abgekühlt, zusammengekippt; 1Tag, OS/TS/60°C; gewaschen; TS80°C, ~4h; Produkt – 5,20g.

4.2. Versuchsreihe „FR2-X“:

Tabelle 4: Syntheseparameter der Versuchsreihe „FR2-X“. Herstellung von Zeolith X.

Probenname	Experiment
FR2-18	(1g FR2+20ml H ₂ O+1,5g NaOH+0,3g NaAlO ₂), ~10min RT/RT°; 17h RT/TS/50°C; gewaschen; TS80°C, ~8h; Produkt – 0,80g.
FR2-19	(1g FR2+20ml H ₂ O+2,1g Z.S.), ~0,3h RT/RT°; (10ml H ₂ O+2,0g NaOH+0,3g NaAlO ₂), 5min RT/RT°; Dann beide Lösungen zusammengekippt – Av.3 90°C/19h; gewaschen; TS80°C, ~6h; Produkt – 1,40g.
FR2-20	(1g FR2+15ml H ₂ O+1,0g Z.S.), ~0,3h RT/RT°; (10ml H ₂ O+2,0g NaOH+0,3g NaAlO ₂), 5min RT/RT°; Dann beide Lösungen zusammengekippt – Av.3 90°C/12h; gewaschen; TS80°C, ~6h; Produkt – 0,75g.
FR2-21	(1g FR2+15ml H ₂ O+1,0g Z.S.), ~0,3h RT/RT°; (10ml H ₂ O+2,5g NaOH+0,4g NaAlO ₂), 5min RT/RT°; Dann beide Lösungen zusammengekippt – Av.3 90°C/12h; gewaschen; TS80°C, ~4h; Produkt – 0,81g.
FR2-22*	(2,3g Na ₂ SiO ₃ +15ml H ₂ O+1,0g Z.S.), ~0,3h RT/RT°; (10ml H ₂ O+1,2g NaOH+0,4g NaAlO ₂), 5min RT/RT°; Dann beide Lösungen zusammengekippt – Av.15 90°C/12h; gewaschen; TS80°C, ~4h; Produkt – 0,70g.
FR2-23	(1g FR2+15ml H ₂ O+1,0g Z.S.), ~0,3h RT/RT°; (10ml H ₂ O+2,6g NaOH+0,3g NaAlO ₂), 5min RT/RT°; Dann beide Lösungen zusammengekippt – Av.3 120°C/16h; gewaschen; TS80°C, ~4h; Produkt – 0,81g.
FR2-24	(2g FR2+20ml H ₂ O+1,0g Z.S.), ~0,3h RT/RT°; (20ml H ₂ O+5,3g NaOH+1,2g NaAlO ₂), 5min RT/RT°; Dann beide Lösungen zusammengekippt – Av.17 110°C/16h; gewaschen; TS80°C, ~4h; Produkt – 2,40g.
FR2-25	(2g FR2+40ml H ₂ O+4,8g NaOH+1,2g NaAlO ₂), ~0,3h RT/RT°; Av.18 110°C/16h; gewaschen; TS80°C, ~4h; Produkt – 2,30g.
FR2W**	(10g FR2+200ml H ₂ O), Zentrifugieren: 3,5 t/min, x1 Mal, Abdekantieren; Zwischenprodukt in feuchtem Zustand – 28g; Geteilt auf 2 Teile, je 14g; Einmal, feucht, für Versuche „FR2-26 u. 27“ und einmal, 14g, für Versuche „FR2-27 u. 28“ wurde über Nacht im TS/110°C gebracht. Ausgetrocknetes Produkt – 4,4g.
FR2-26	(7g FR2W(feucht)+15ml H ₂ O+1g Z.S.), ~0,3h RT/RT°; (20ml H ₂ O+5,3g NaOH+1,2g NaAlO ₂), ~10min RT/RT°; Dann beide Lösungen zusammengekippt; Av.16 110°C/16h; gewaschen; TS80°C, ~4h; Produkt – 2,70g.
FR2-27	(7g FR2W(feucht)+35ml H ₂ O+4,8g NaOH+1,2g NaAlO ₂), ~10min RT/RT°; Av.17 110°C/16h; gewaschen; TS80°C, ~4h; Produkt – 2,60g.
FR2-28	(2,18g FR2W(trocken)+20ml H ₂ O+1g Z.S.), ~0,3h RT/RT°; (20ml H ₂ O+5,3g NaOH+1,2g NaAlO ₂), ~10min RT/RT°; Dann beide Lösungen zusammengekippt; Av.16 110°C/16h; gewaschen; TS80°C, ~4h; Produkt – 2,40g.
FR2-29	(2,18g FR2W(trocken))+40ml H ₂ O+4,8g NaOH+1,2g NaAlO ₂), ~10min RT/RT°; Av.17 110°C/16h; gewaschen; TS80°C, ~4h; Produkt – 2,30g.
FR2-30	(2g FR2+40ml H ₂ O+4,8g NaOH+1g Na ₂ SiO ₃ +1,7g NaAlO ₂), ~0,3h RT/RT°; Av.18 110°C/16h; gewaschen; TS80°C, ~4h; Produkt – 3,40g.
FR2-31	(2g FR2+20ml H ₂ O+1,2g NaAlO ₂), 3h RT/RT°; (20ml H ₂ O+4,8g NaOH), ~10min RT/RT°; Dann Alles zusammengekippt; Av.18 110°C/16h; gewaschen; TS80°C, ~4h; Produkt – 2,30g.
FR2-32	(2g FR2+20ml H ₂ O+6,4g NaOH), ~20min RT/75°C; +30ml H ₂ O/RT°, ~10min RT/75°C; (20ml H ₂ O+1,2g NaAlO ₂), 10min RT/75°C; Dann beide Lösungen zusammengekippt – 16h, TS/90°C (ohne Rühren); gewaschen; TS80°C, ~4h; Produkt – 1,20g.

FR2-33	(2g FR2+20ml H ₂ O+6,4g NaOH), ~20min RT/75°C; +30ml H ₂ O/RT°, ~10min RT/75°C; (20ml H ₂ O+1,2g NaAlO ₂), 10min RT/75°C; Dann beide Lösungen zusammengekippt; Av.16 90°C/16h; gewaschen; TS80°C, ~4h; Produkt – 1,30g.
FR2-34	(2g FR2+20ml H ₂ O+6,4g NaOH), ~10min RT/70°C; +30ml H ₂ O/RT°, ~5min RT/70°C; (20ml H ₂ O+0,5g NaAlO ₂), 5min RT/70°C; Dann beide Lösungen zusammengekippt – 4h, TS/80°C (ohne Rühren); gewaschen; TS80°C, ~6h; Produkt – 0,50g.
FR2-35	(2g FR2+20ml H ₂ O+6,4g NaOH), ~10min RT/70°C; +30ml H ₂ O/RT°, ~5min RT/70°C; (20ml H ₂ O+0,5g NaAlO ₂), 5min RT/70°C; Dann beide Lösungen zusammengekippt; Av.16 80°C/4h; gewaschen; TS80°C, ~6h; Produkt – 0,50g.
FR2-36	(2g FR2+10ml H ₂ O+6,4g NaOH), ~10min RT/80°C; +40ml H ₂ O/RT°, ~5min RT/80°C; (20ml H ₂ O+0,2g NaAlO ₂), 5min RT/70°C; Dann beide Lösungen zusammengekippt – 13h, TS/90°C (ohne Rühren); gewaschen; TS80°C, ~6h; Produkt – 0,30g.
FR2-37	(2g FR2+10ml H ₂ O+6,4g NaOH), ~10min RT/80°C; +40ml H ₂ O/RT°, ~5min RT/80°C; (20ml H ₂ O+0,2g NaAlO ₂), 5min RT/70°C; Dann beide Lösungen zusammengekippt; Av.2 110°C/10h; gewaschen; TS80°C, ~6h; Produkt – 0,30g.
FR2-38	(2g FR2+20ml H ₂ O+6,4g NaOH), ~10min RT/80°C; +30ml H ₂ O/RT°, ~5min RT/80°C; (20ml H ₂ O+0,5g NaAlO ₂)/RT°; Dann beide Lösungen zusammengekippt – 6h, TS/85°C (ohne Rühren); gewaschen; TS80°C, ~6h; Produkt – 0,45g.
FR2-39	(2g FR2+20ml H ₂ O+6,4g NaOH), ~10min RT/80°C; +30ml H ₂ O/RT°, ~5min RT/80°C; (20ml H ₂ O+0,5g NaAlO ₂)/RT°; Dann beide Lösungen zusammengekippt; Av.2 85°C/6h; gewaschen; TS80°C, ~6h; Produkt – 0,60g.
FR2-40	(2g FR2+20ml H ₂ O+6,4g NaOH), ~30min RT/60°C; +30ml H ₂ O/RT°, ~5min RT/60°C; (20ml H ₂ O+1,2g NaAlO ₂)/RT°; Dann beide Lösungen zusammengekippt – 6h, TS/90°C (ohne Rühren); gewaschen; TS80°C, ~6h; Produkt – 1,00g.
FR2-41	(2g FR2+20ml H ₂ O+6,4g NaOH), ~30min RT/60°C; +30ml H ₂ O/RT°, ~5min RT/60°C; (20ml H ₂ O+1,2g NaAlO ₂)/RT°; Dann beide Lösungen zusammengekippt; Av.14 90°C/6h; gewaschen; TS80°C, ~6h; Produkt – 1,40g.
FR2-42	(2g FR2+20ml H ₂ O+6,4g NaOH), ~30min RT/60°C; +30ml H ₂ O/RT°, ~5min RT/60°C; (20ml H ₂ O+0,5g NaAlO ₂)/RT°; Dann beide Lösungen zusammengekippt – 6h, TS/90°C (ohne Rühren); gewaschen; TS80°C, ~6h; Produkt – 0,40g.
FR2-43	(2g FR2+20ml H ₂ O+6,4g NaOH), ~30min RT/60°C; +30ml H ₂ O/RT°, ~5min RT/60°C; (20ml H ₂ O+0,5g NaAlO ₂)/RT°; Dann beide Lösungen zusammengekippt; Av.17 90°C/6h; gewaschen; TS80°C, ~6h; Produkt – 0,60g.
FR2-44	(2g FR2+70ml H ₂ O+6,4g NaOH+0,5g NaAlO ₂), ~15min RT/RT°; 5T, TS/80°C (ohne Rühren); gewaschen; TS80°C, ~6h; Produkt – 0,50g.
FR2-45	(2g FR2+70ml H ₂ O+6,4g NaOH+0,5g NaAlO ₂), ~15min RT/RT°; Av.17 80°C/3T; gewaschen; TS80°C, ~6h; Produkt – 0,70g.
FR2-46	(2g FR2+70ml H ₂ O+4,8g NaOH+0,5g NaAlO ₂), ~15min RT/RT°; 5T, TS/80°C (ohne Rühren); gewaschen; TS80°C, ~6h; Produkt – 0,50g.
FR2-47	(2g FR2+70ml H ₂ O+4,8g NaOH+0,5g NaAlO ₂), ~15min RT/RT°; Av.14 80°C/3T; gewaschen; TS80°C, ~6h; Produkt – 0,70g.
FR2-48	(2g FR2+20ml H ₂ O+6,4g NaOH), ~10min RT/60°C; +30ml H ₂ O/RT°, ~5min RT/60°C; (20ml H ₂ O+1,2g NaAlO ₂)/RT°; Dann beide Lösungen zusammengekippt – 6h, TS/90°C (ohne Rühren); gewaschen; TS80°C, ~6h; Produkt – 1,10g.
FR2-49	(2g FR2+20ml H ₂ O+6,4g NaOH), ~10min RT/60°C; +30ml H ₂ O/RT°, ~5min RT/60°C; (20ml H ₂ O+1,2g NaAlO ₂)/RT°; Dann beide Lösungen zusammengekippt; Av.17 90°C/6h; gewaschen; TS80°C, ~6h; Produkt – 1,30g.
FR2-50	(2g FR2+20ml H ₂ O+6,4g NaOH), ~10min RT/60°C; +30ml H ₂ O/RT°, ~5min RT/60°C; (20ml H ₂ O+0,5g NaAlO ₂)/RT°; Dann beide Lösungen zusammengekippt – 6h, TS/90°C (ohne Rühren); gewaschen; TS80°C, ~6h; Produkt – 0,40g.
FR2-51	(2g FR2+20ml H ₂ O+6,4g NaOH), ~10min RT/60°C; +30ml H ₂ O/RT°, ~5min RT/60°C; (20ml H ₂ O+0,5g NaAlO ₂)/RT°; Dann beide Lösungen zusammengekippt; Av.14 90°C/6h; gewaschen; TS80°C, ~6h; Produkt – 0,60g.

*Experiment mit reinen Chemikalien (ohne FR2);

**Filtrerrückstand wurde für spätere Versuche („FR2-26 – FR2-29“) mit deionisiertem Wasser gewaschen.

4.3. Versuchsreihe „FR2-Z21“:

Tabelle 5: Syntheseparameter der Versuchsreihe „FR2-Z21“. Herstellung von Zeolith Z21 (LTN).

Probenname	Experiment
FR2-Z21-1	(2,0g FR2+50ml H ₂ O+15,6g NaOH); ~0,5h RT/80°C; (50ml H ₂ O+12,6g NaOH+2,4g NaAlO ₂); ~10min RT/80°C; Dann beide Lösungen zusammengekippt – 1h RT/85°C; über Nacht abgekühlt; gewaschen; TS80°C, ~4h; Produkt - 3,60g.
FR2-Z21-2	(1,0g FR2+30ml H ₂ O+10,0g NaOH); ~0,5h RT/95°C; (15ml H ₂ O+2,0g NaOH+1,1g NaAlO ₂); ~0,5h RT/95°C; Dann beide Lösungen zusammengekippt – Av.16 90°C/1h; gewaschen; TS80°C, ~4h; Produkt – 1,70g.
FR2-Z21-3	(2,0g FR2+70ml H ₂ O+20,0g NaOH); ~0,5h RT/90°C; (35ml H ₂ O+3,0g NaOH+2,3g NaAlO ₂); ~10min RT/90°C; Dann beide Lösungen zusammengekippt – 1h RT/90°C; gewaschen; TS80°C, ~4h; Produkt - 3,60g.
FR2-Z21-4	(2,0g FR2+50ml H ₂ O+15,6g NaOH); ~0,5h RT/90°C; (50ml H ₂ O+12,6g NaOH+2,4g NaAlO ₂); ~10min RT/90°C; Dann beide Lösungen zusammengekippt – 1h RT/90°C; über Nacht abgekühlt; gewaschen; TS80°C, ~4h; Produkt - 3,60g.
FR2-Z21-5	(2,0g FR2+20ml H ₂ O+2,1g Z.S.), ~15min RT/50°C; +(40ml H ₂ O+16,6g NaOH), ~15min RT/95°C; (55ml H ₂ O+12,6g NaOH+2,3g NaAlO ₂), 15min RT/95°C; Dann Alles zusammengekippt – 45min RT/100°C; gewaschen; TS80°C, ~4h; Produkt - 3,65g.
FR2-Z21-6	(2,0g FR2+25ml H ₂ O+2,1g Z.S.), ~0,5h RT/70°C; +(30ml H ₂ O+15,0g NaOH), ~0,5h RT/95°C; (50ml H ₂ O+12,6g NaOH+2,4g NaAlO ₂), 20min RT/95°C; Dann Alles zusammengekippt – 45min RT/100°C; gewaschen; TS80°C, ~4h; Produkt - 3,60g.
FR2-Z21-7	(2,0g FR2+25ml H ₂ O+2,1g Z.S.), ~0,5h RT/70°C; +(30ml H ₂ O+15,0g NaOH), ~0,5h RT/95°C; (50ml H ₂ O+12,6g NaOH+2,4g NaAlO ₂), 20min RT/95°C; Dann Alles zusammengekippt – 45min ohne Rühren/100°C; gewaschen; TS80°C, ~4h; Produkt - 3,70g.
FR2-Z21-8	(2,0g FR2+25ml H ₂ O+2,1g Z.S.), 45min RT/70°C; +(30ml H ₂ O+15,0g NaOH), ~0,5h RT/95°C; (50ml H ₂ O+10,0g NaOH+2,8g NaAlO ₂), 20min RT/95°C; Dann Alles zusammengekippt – 45min RT/100°C; gewaschen; TS80°C, ~4h; Produkt – 4,20g.
FR2-Z21-9	(2,0g FR2+25ml H ₂ O+2,1g Z.S.), über Nacht RT/RT°, dann 15min RT/70°C; +(30ml H ₂ O+13,0g NaOH), ~0,3h RT/90°C; (50ml H ₂ O+12,6g NaOH+2,3g NaAlO ₂), 15min RT/90°C; Dann Alles zusammengekippt – 40min RT/95°C; gewaschen; TS80°C, ~4h; Produkt – 3,80g.
FR2-Z21-10	(2,0g FR2+25ml H ₂ O+2,1g Z.S.), 1h RT/70°C; +(30ml H ₂ O+12,0g NaOH), ~0,5h RT/95°C; (50ml H ₂ O+12,6g NaOH+2,3g NaAlO ₂), 20min RT/95°C; Dann Alles zusammengekippt – 45min RT/95°C; gewaschen; TS80°C, ~4h; Produkt – 3,70g.
FR2-Z21-11	(2,0g FR2+25ml H ₂ O+4,2g Z.S.), 0,5h RT/50°C; +(30ml H ₂ O+15,0g NaOH), ~0,5h RT/50°C; (50ml H ₂ O+12,6g NaOH+2,3g NaAlO ₂), 15min RT/95°C; Dann Alles zusammengekippt – 45min RT/95°C; gewaschen; TS80°C, ~4h; Produkt – 3,60g.
FR2-Z21-12	(2g FR2+30ml H ₂ O+15,6g NaOH), ~15min RT/95°C; +(20ml H ₂ O+2,1g Z.S.), ~5min RT/95°C; (50ml H ₂ O+12,6g NaOH+2,3g NaAlO ₂), 15min RT/95°C; Dann Alles zusammengekippt – 45min RT/100°C; gewaschen; TS80°C, ~4h; Produkt – 3,50g.
FR2-Z21-13	(2,0g FR2+25ml H ₂ O+4,2g Z.S.), ~15min RT/65°C; +(30ml H ₂ O+18,0g NaOH), ~15min RT/60°C; (50ml H ₂ O+12,6g NaOH+2,3g NaAlO ₂), 15min RT/95°C; Dann Alles zusammengekippt – 45min RT/100°C; gewaschen; TS80°C, ~4h; Produkt-3,40g.
FR2-Z21-14	(2g FR2+30ml H ₂ O+17,0g NaOH), ~15min RT/100°C; +(25ml H ₂ O+4,2g Z.S.), ~15min RT/100°C; (50ml H ₂ O+12,6g NaOH+2,3g NaAlO ₂), 15min RT/95°C; Dann Alles zusammengekippt – 30min RT/100°C; gewaschen; TS80°C, ~4h; Produkt – 3,30g.
FR2-Z21-15	(2g FR2+30ml H ₂ O+17,0g NaOH), ~15min RT/100°C; +(25ml H ₂ O+4,2g Z.S.), ~15min RT/100°C; (50ml H ₂ O+12,6g NaOH+2,3g NaAlO ₂), 15min RT/95°C; Dann Alles zusammengekippt – 1,5h RT/100°C; gewaschen; TS80°C, ~4h; Produkt – 3,30g.

FR2-Z21-16	(2g FR2+30ml H ₂ O+17,0g NaOH), ~15min RT/85°C; +(25ml H ₂ O+4,2g Z.S.), ~15min RT/85°C; (50ml H ₂ O+12,6g NaOH+2,3g NaAlO ₂), 15min RT/85°C; Dann Alles zusammengekippt – 45min RT/85°C; gewaschen; TS80°C, ~4h; Produkt – 3,30g.
FR2-Z21-17	(2g FR2+30ml H ₂ O+17,0g NaOH), ~15min RT/100°C; +(25ml H ₂ O+4,2g Z.S.), ~15min RT/100°C; (50ml H ₂ O+12,6g NaOH+2,3g NaAlO ₂), 15min RT/95°C; Dann Alles zusammengekippt – 45min RT/105°C; gewaschen; TS80°C, ~4h; Produkt – 3,40g.
FR2-Z21-18	(2g FR2+30ml H ₂ O+17,0g NaOH), ~15min RT/75°C; +(25ml H ₂ O+4,2g Z.S.), ~15min RT/75°C; (50ml H ₂ O+12,6g NaOH+2,3g NaAlO ₂), 15min RT/75°C; Dann Alles zusammengekippt – 45min RT/75°C; gewaschen; TS80°C, ~4h; Produkt – 3,20g.
FR2-Z21-19	(2g FR2+30ml H ₂ O+16,0g NaOH), ~15min RT/90°C; +(25ml H ₂ O+4,2g Z.S.), ~15min RT/90°C; (50ml H ₂ O+12,0g NaOH+2,3g NaAlO ₂), 15min RT/90°C; Dann Alles zusammengekippt – 45min RT/90°C; gewaschen; TS80°C, ~4h; Produkt – 3,40g.
FR2-Z21-20	(2g FR2+30ml H ₂ O+17,0g NaOH), ~15min RT/70°C; +(25ml H ₂ O+4,2g Z.S.), ~15min RT/70°C; (50ml H ₂ O+12,6g NaOH+2,3g NaAlO ₂), 15min RT/70°C; Dann Alles zusammengekippt – 3T, TS/70°C (ohne Rühren); gewaschen; TS80°C, ~4h; Produkt – 3,60g.
FR2-Z21-21	(2g FR2+30ml H ₂ O+17,0g NaOH), ~15min RT/85°C; +(25ml H ₂ O+4,2g Z.S.), ~15min RT/85°C; (50ml H ₂ O+12,6g NaOH+2,3g NaAlO ₂), 15min RT/85°C; Dann Alles zusammengekippt – 0,5h, RT/85°C; gewaschen; TS80°C, ~4h; Produkt – 3,00g.
FR2-Z21-22	(2g FR2+30ml H ₂ O+18,8g NaOH), ~15min RT/85°C; +(25ml H ₂ O+6,5g Z.S.), ~15min RT/85°C; (50ml H ₂ O+12,6g NaOH+2,3g NaAlO ₂), 15min RT/85°C; Dann Alles zusammengekippt – 45min, RT/85°C; gewaschen; TS80°C, ~4h; Produkt – 3,30g.
FR2-Z21-23	(2g FR2+30ml H ₂ O+17,0g NaOH), ~15min RT/85°C; +(25ml H ₂ O+4,2g Z.S.), ~15min RT/85°C; (50ml H ₂ O+12,6g NaOH+2,3g NaAlO ₂), 15min RT/85°C; Dann Alles zusammengekippt – 20min, RT/85°C; gewaschen; TS80°C, ~4h; Produkt – 2,90g.
FR2-Z21-24	(2g FR2+30ml H ₂ O+17,0g NaOH), ~15min RT/85°C; +(25ml H ₂ O+4,2g Z.S.), ~15min RT/85°C; (50ml H ₂ O+12,6g NaOH+2,3g NaAlO ₂), 15min RT/85°C; Dann Alles zusammengekippt – 3T, TS/85°C (ohne Rühren); gewaschen; TS80°C, ~4h; Produkt – 3,40g.
FR2-Z21-25	(2g FR2+30ml H ₂ O+17,0g NaOH), ~15min RT/85°C; +(25ml H ₂ O+4,2g Z.S.), ~15min RT/85°C; (50ml H ₂ O+12,6g NaOH+2,3g NaAlO ₂), 15min RT/85°C; Dann Alles zusammengekippt – 10min, RT/85°C; gewaschen; TS80°C, ~4h; Produkt – 0,80g.
FR2-Z21-26	(2g FR2+30ml H ₂ O+17,0g NaOH), ~15min RT/70°C; +(25ml H ₂ O+4,2g Z.S.), ~15min RT/70°C; (50ml H ₂ O+12,6g NaOH+2,3g NaAlO ₂), 15min RT/70°C; Dann Alles zusammengekippt – 1T, RT/70°C; gewaschen; TS70°C, ~4h; Produkt – 3,60g.
FR2-Z21-27	(2g FR2+30ml H ₂ O+17,0g NaOH), ~15min RT/60°C; +(20ml H ₂ O+4,2g Z.S.), ~15min RT/60°C; (50ml H ₂ O+12,6g NaOH+2,3g NaAlO ₂), 15min RT/60°C; Dann Alles zusammengekippt – 7T, TS/60°C (ohne Rühren); gewaschen; TS60°C, ~12h; Produkt – 2,90g.
FR2-Z21-28	(2g FR2+30ml H ₂ O+16,5g NaOH), ~15min RT/60°C; +(25ml H ₂ O+4,2g Z.S.), ~15min RT/60°C; (50ml H ₂ O+12,0g NaOH+2,3g NaAlO ₂), 15min RT/60°C; Dann Alles zusammengekippt – 6T, TS/60°C (ohne Rühren); gewaschen; TS60°C, ~12h; Produkt – 3,40g.
FR2-Z21-29	(2g FR2+30ml H ₂ O+17,0g NaOH), ~15min RT/45°C; +(20ml H ₂ O+4,2g Z.S.), ~15min RT/45°C; (50ml H ₂ O+12,6g NaOH+2,3g NaAlO ₂), 15min RT/45°C; Dann Alles zusammengekippt – 5T, TS/50°C (ohne Rühren); gewaschen; TS50°C, ~12h; Produkt – 2,90g.
FR2-Z21-30	(2,0g FR2W+70ml H ₂ O+28,0g NaOH); ~5min RT/95°C; (60ml H ₂ O+21,0g NaOH+2,3g NaAlO ₂); ~10min RT/95°C; Dann beide Lösungen zusammengekippt – 45min RT/97°C; 1h abgekühlt; gewaschen; TS80°C, ~4h; Produkt – 2,40g.
FR2-Z21-31	(2g FR2+30ml H ₂ O+17,0g NaOH), ~45min RT/RT°; +(20ml H ₂ O+4,2g Z.S.), ~15min RT/RT°; (50ml H ₂ O+12,6g NaOH+2,3g NaAlO ₂), 15min RT/RT°; Dann Alles zusammengekippt – 2T, TS/40°C (ohne Rühren); gewaschen; TS40°C, ~12h; Produkt – 1,30g.
FR2-Z21-32	(2g FR2+30ml H ₂ O+17,0g NaOH), ~45min RT/RT°; +(20ml H ₂ O+4,2g Z.S.), ~15min RT/RT°; (50ml H ₂ O+12,6g NaOH+2,3g NaAlO ₂), 15min RT/RT°; Dann Alles zusammengekippt – 3T, TS/30°C (ohne Rühren); gewaschen; TS30°C, ~12h; Produkt – 1,20g.

FR2-Z21-33	(2g FR2+30ml H ₂ O+17,0g NaOH), ~45min RT/RT°; +(20ml H ₂ O+4,2g Z.S.), ~15min RT/RT°; (50ml H ₂ O+12,6g NaOH+2,3g NaAlO ₂), 15min RT/RT°; Dann Alles zusammengekippt – 4T, TS/25°C (ohne Rühren); gewaschen; TS25°C, ~12h; Produkt – 1,10g.
FR2-Z21-34	(2,0g FR2+30ml H ₂ O+2,1g Z.S.), 1h RT/70°C; +(30ml H ₂ O+15,5g NaOH), ~0,2h RT/95°C; (50ml H ₂ O+12,6g NaOH+2,5g NaAlO ₂), 20min RT/95°C; Dann Alles zusammengekippt – 45min RT/100°C; gewaschen; TS80°C, ~4h; Produkt - 3,60g.
FR2-Z21-35	(2,0g FR2+30ml H ₂ O+2,1g Z.S.), 1h RT/70°C; +(30ml H ₂ O+15,5g NaOH), ~0,2h RT/95°C; (50ml H ₂ O+12,6g NaOH+2,2g NaAlO ₂), 20min RT/95°C; Dann Alles zusammengekippt – 1h RT/100°C; danach 3T, TS60°C (ohne Rühren); gewaschen; TS60°C, ~4h; Produkt - 3,60g.
FR2-Z21-36	(2,0g FR2+50ml H ₂ O+20,0g NaOH); ~5min RT/95°C; (50ml H ₂ O+13,0g NaOH+2,3g NaAlO ₂); ~10min RT/95°C; Dann beide Lösungen zusammengekippt – 45min RT/97°C; 1h abgekühlt; gewaschen; TS80°C, ~4h; Produkt - 3,10g.
FR2-Z21-37	(2,0g FR2+70ml H ₂ O+25,0g NaOH); ~5min RT/95°C; (60ml H ₂ O+18,0g NaOH+2,3g NaAlO ₂); ~10min RT/95°C; Dann beide Lösungen zusammengekippt – 45min RT/97°C; 1h abgekühlt; gewaschen; TS80°C, ~4h; Produkt – 2,60g.
FR2-Z21-38	(2,0g FR2+70ml H ₂ O+28,0g NaOH); ~5min RT/95°C; (60ml H ₂ O+21,0g NaOH+2,3g NaAlO ₂); ~10min RT/95°C; Dann beide Lösungen zusammengekippt – 45min RT/97°C; 1h abgekühlt; gewaschen; TS80°C, ~4h; Produkt – 2,30g.
FR2-Z21-39	(2,0g FR2+70ml H ₂ O+31,0g NaOH); ~5min RT/95°C; (60ml H ₂ O+23,2g NaOH+2,3g NaAlO ₂); ~10min RT/95°C; Dann beide Lösungen zusammengekippt – 45min RT/97°C; 1h abgekühlt; gewaschen; TS80°C, ~4h; Produkt – 2,00g.
FR2-Z21-40	(2,0g FR2+70ml H ₂ O+34,0g NaOH); ~5min RT/95°C; (60ml H ₂ O+25,4g NaOH+2,3g NaAlO ₂); ~10min RT/95°C; Dann beide Lösungen zusammengekippt – 45min RT/97°C; 1h abgekühlt; gewaschen; TS80°C, ~4h; Produkt – 1,70g.
FR2-Z21-41	(2,0g FR2+60ml H ₂ O+29,6g NaOH); ~5min RT/80°C; +(20ml H ₂ O+2,1g Z.S.), ~10min RT/90°C; (60ml H ₂ O+21,3g NaOH+2,4g NaAlO ₂); ~5min RT/95°C; Dann beide Lösungen zusammengekippt – 1h RT/95°C; 1h abgekühlt; gewaschen; TS80°C, ~4h; Produkt – 2,50g.

5. Ergebnisse:

5.1. Ergebnisse der Versuchsreihe „FR2+KOH“:

Die Versuchsreihe „FR2+KOH“ umfasst 20 Synthesen. Alle XRD-Messergebnisse der Übersichtsmessungen (Kurzzeitmessung 45 min.) sind im Anhang, Abbildungen 64 und 65 zusammen gestellt.

Die XRD-Langzeitmessungen sind in Abbildung 6 zusammengefasst. Die Diffraktogramme sind bis 50° 2 Theta gekürzt, um bessere Übersicht über die wesentlichen Reflexe zu gewinnen. Dabei geht es um die aussagekräftigen Proben, die ausführlicher angesprochen werden, da sie die allgemeine Tendenz der Zeolithbildung dieser Serie zeigen. Das sind die Proben „FR2+KOH-6, 10, 15, 16 und 20“. Alle anderen Ergebnisse dieser Reihe werden allgemein verglichen, interpretiert und beschrieben.

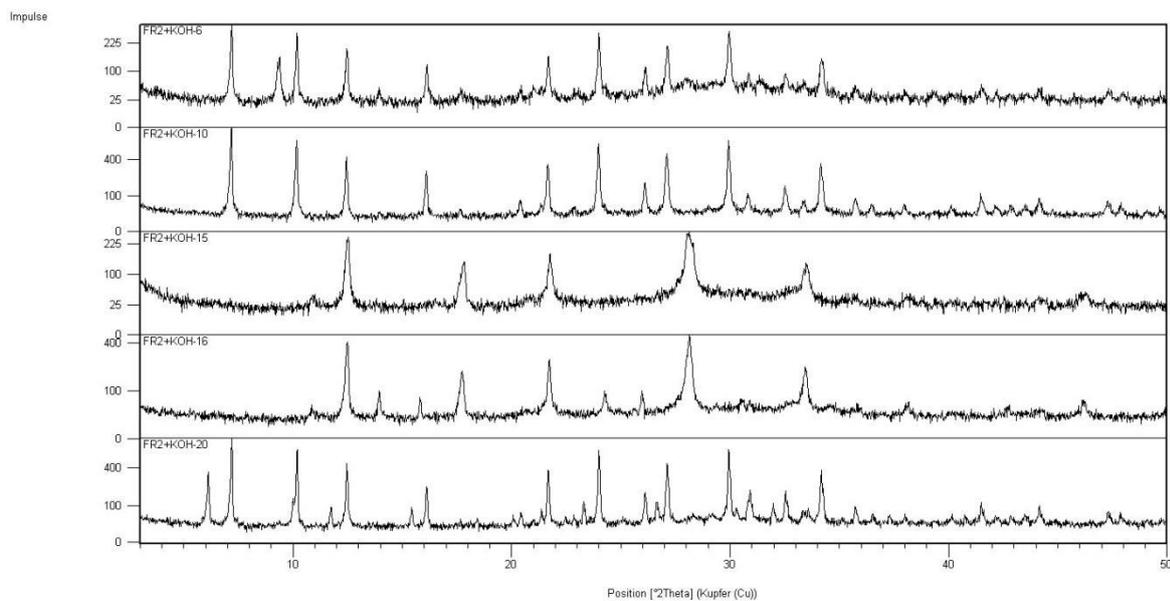


Abbildung 6: Pulverdiffraktogramme ausgewählter Reaktionsprodukte der Versuchsreihe „FR2+KOH“. Probe „FR2+KOH-6, 10, 15, 16 und 20“ Tabelle 3 (Langzeitmessungen).

Das Gleiche gilt für die Darstellung der REM/EDX-Ergebnisse. Die EDX-Analysen wurden in Form der Element-Oxide umgerechnet. Chemische Elemente wie Au, C, oder Verunreinigungen unter 0,1 Gw.% wurden herausgenommen und die Zusammensetzung der Proben auf 100% normiert. Die Einwaagen der Syntheseprodukte sind in Tabelle 3 (Kapitel „Experimentelles“) aufgelistet. Der allgemeine Trend der „FR2+KOH“-Serie zeigt die Kristallisation von Zeolithen der PHI-Gruppe (Breck, 1976) und LTA, mit Ausnahme der amorphen Proben und der Proben 17 und 20 (Anhang, Abbildungen 64 und 65).

Probe „FR2+KOH-6“:

Das Röntgenpulverdiffraktogramm zeigt die Kokristallisation von LTA (PDF – 39,222) und Chabasit (PDF – 39,191) als zweite Phase. Der Anteil von Chabasit beträgt dabei etwa 30% der gesamten Probenmenge.

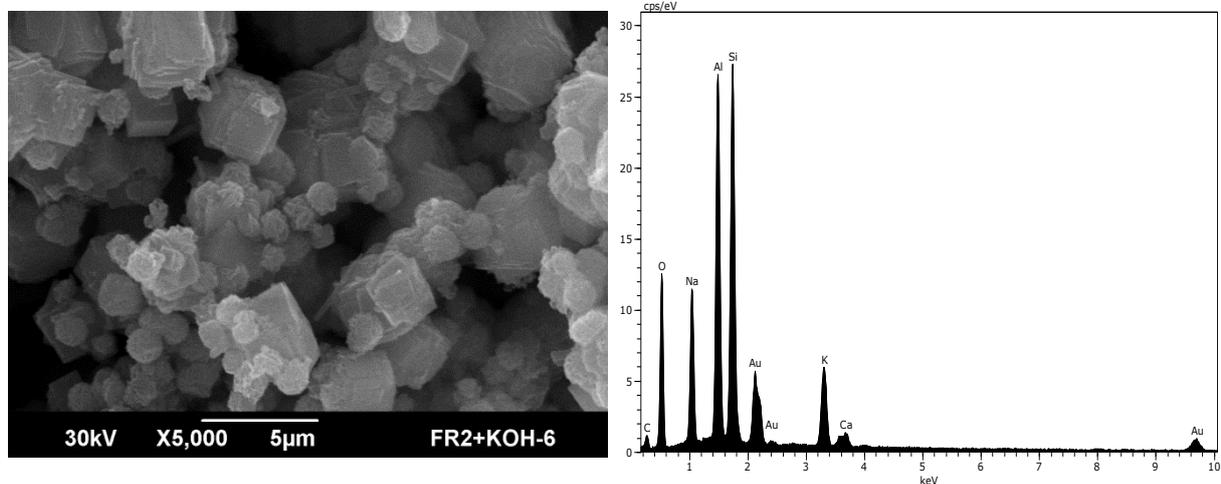


Abbildung 7: REM-Aufnahme (links) und EDX-Spektrum (rechts) der Probe FR2+KOH-6.

Die REM-Aufnahme, Abbildung 7, weist relativ gut ausgebildete, würfelförmige Kristalle von LTA und dessen Verwachsungen auf, deren Größen 2 bis 4 μ betragen. Chabasit wird durch knollige, etwa 1 μ größere Aggregate gezeichnet, die aus plättchenförmigen Kristalliten bestehen.

Die EDX-Messungen (Feldanalyse) zeigt folgende Zusammensetzung der Probe (auf Basis der Oxide berechnet, Gw.%): SiO_2 – 43,6; Al_2O_3 – 33,3; Na_2O – 17,0; K_2O – 5,1; CaO – 1,0.

Probe „FR2+KOH-10“:

Die XRD-Messung der Probe zeigt die Kristallisation von reinem LTA-Zeolith, der mit der

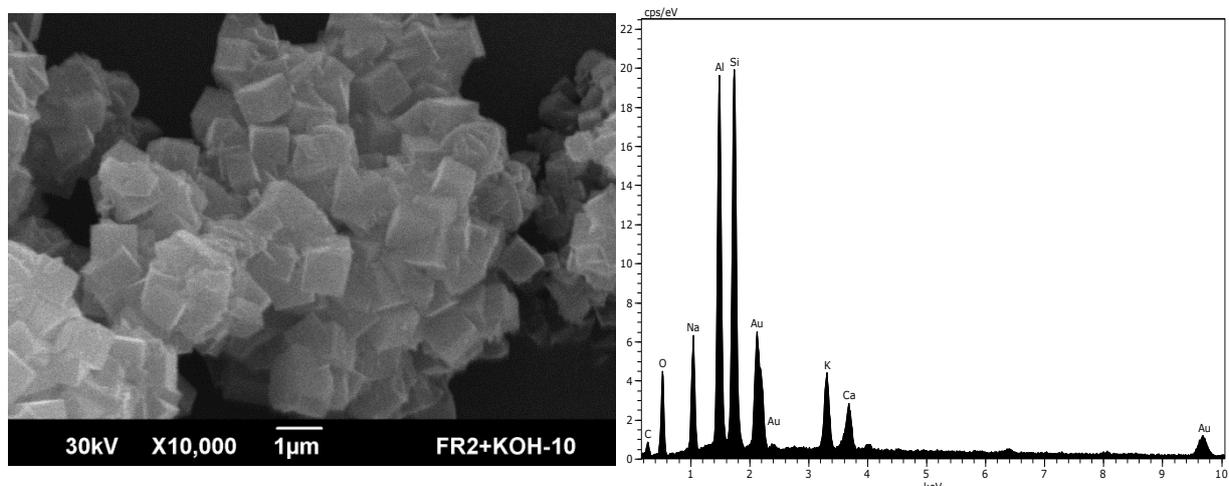


Abbildung 8: REM-Aufnahme (links) und EDX-Spektrum (rechts) der Probe FR2+KOH-10.

PDF-Karte 39,222 eindeutig identifiziert wurde.

Die REM-Fotos, Abbildung 8, präsentieren immer nur kubische Kristalle ohne amorphe Anteile. Die LTA-Kristalle bilden hauptsächlich Aggregate und Verwachsungen. Die Größe der einzelnen Kristalle beträgt stets 0,7 bis 1,0 μ .

Die EDX-Analyse der Probe ergibt (Gw.%): SiO_2 – 45,5; Al_2O_3 – 33,4; Na_2O – 12,5; K_2O – 4,8; CaO – 3,8. Die Produktmenge beträgt 3,0 g.

Probe „FR2+KOH-15“:

Das Röntgenpulverdiffraktogramm zeigt wiederum die PHI-Phase und einen erheblichen amorphen Anteil des Produktes. Die PHI-Phase entspricht der PDF-Nummer 46,1427.

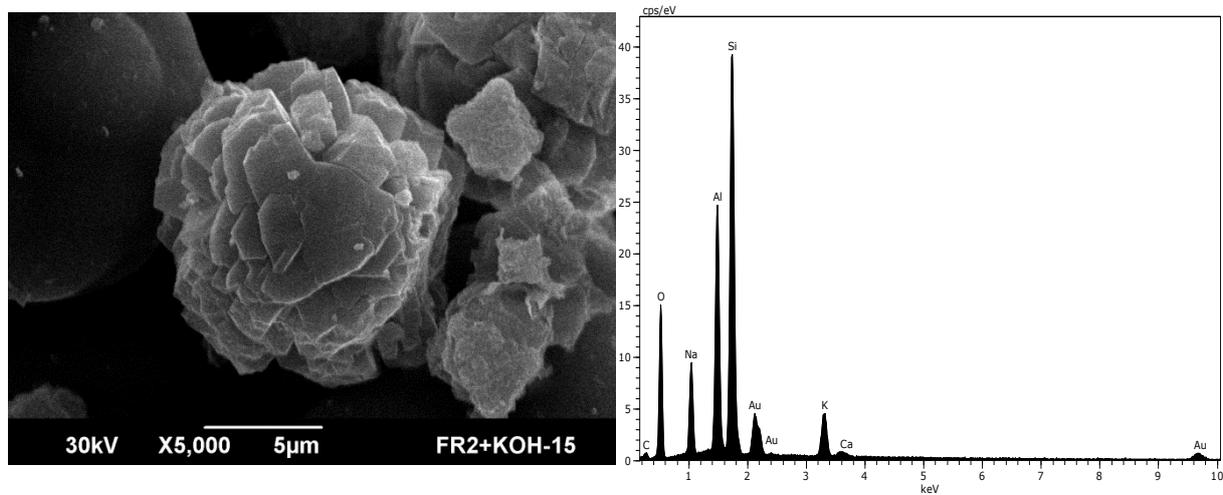


Abbildung 9: REM-Aufnahme (links) und EDX-Spektrum (rechts) von PHI der großen Generation (im Zentrum Zentrum) in der Probe FR2+KOH-15.

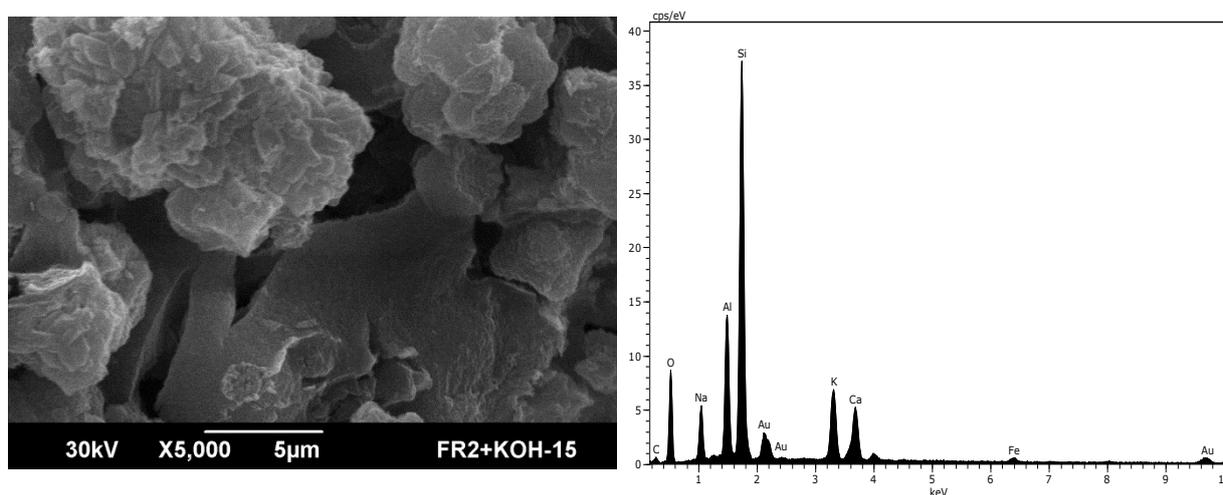


Abbildung 10: REM-Aufnahme (links) und EDX-Spektrum (rechts) von PHI der kleinen Generation (oben, links) in der Probe FR2+KOH-15.

Die REM-Abbildungen 9 und 10 zeigen säulige in eine Richtung gedehnte Kristallite, die Agglomerate und Kristallverwachsungen bilden. Hinsichtlich der Größe sind die Kristalle unterschiedlich: Die größere Kristallgeneration (Abbildung 9) besteht aus 1 – 5 μ Kristalliten,

wobei die kleine Generation (Abbildung 9, rechts im Hintergrund und Abbildung 10, oben, links) – aus 0,5 bis 1,0 μ großen Kristalliten besteht.

Die EDX-Analyse weist auch auf Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung der beiden PHI-Kristallgenerationen hin. Aus dem Spektrum (Abbildung 9) ist es erkennbar, dass Si/Al der großen Generation etwa bei 2 liegt, während die kleinere Kristallabfolge (Abbildung 10) das Verhältnis Si/Al von fast 3 zeigt. Der chemische Gehalt der großen PHI-Kristalle entspricht (Gw.%): SiO_2 – 55,5; Al_2O_3 – 27,4; Na_2O – 13,3; K_2O – 3,7; CaO – 0,1. Die kleinen PHI-Kristalle enthalten (Gw.%): SiO_2 – 57,6; Al_2O_3 – 18,5; Na_2O – 9,5; K_2O – 6,8; CaO – 6,9; FeO – 0,8.

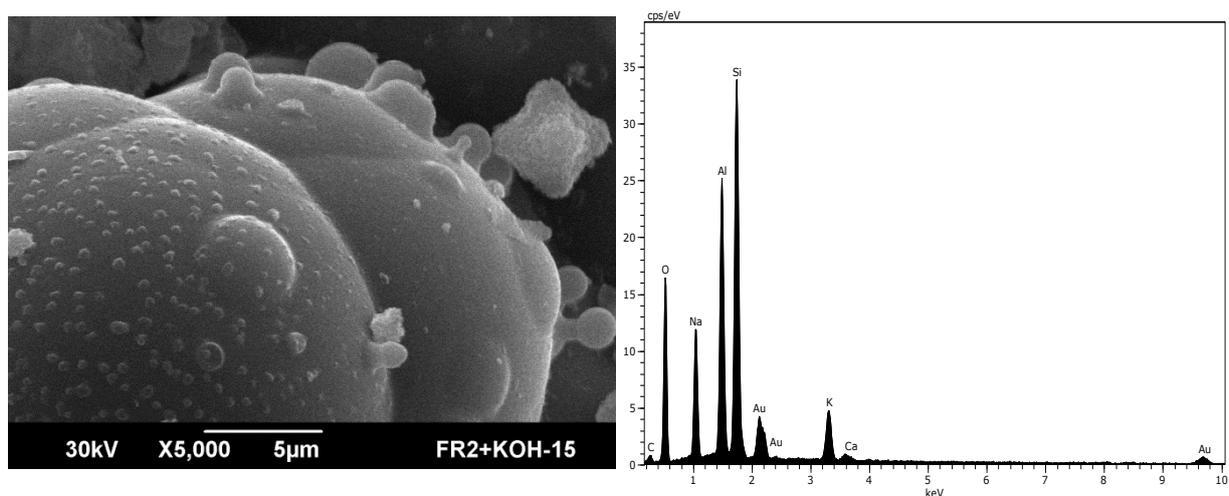


Abbildung 11: REM-Aufnahme (links) und EDX-Spektrum (rechts) der Gelanteile in der Probe FR2+KOH-15.

Beim Betrachten der REM-Aufnahmen wurde festgestellt, dass der amorphe Anteil der Probe auch in zwei Formen vorliegt.

In der Abbildung 10 liegt im Hintergrund die kavernöse, glasartige Phase, die folgende Zusammensetzung (Gw.%) aufweist: SiO_2 – 58,5; Al_2O_3 – 14,5; Na_2O – 6,5; K_2O – 6,0; CaO – 12,6; FeO – 1,6; MgO – 0,6. Das Si/Al-Verhältnis liegt über drei (das EDX-Spektrum dieser Phase wurde hier nicht gezeigt).

Die zweite Art amorpher Phase (Abbildung 11) repräsentiert ein typisches Stadium der weitgehenden Gelreifung, während die größeren, kugelförmigen Gelaggregate die kleineren an sich anbinden und dadurch wachsen (Ostwald-Reifung, Gel-Umlösung). Dieses Gel enthält (Gw.%): SiO_2 – 50,2; Al_2O_3 – 29,1; Na_2O – 16,8; K_2O – 3,8; CaO – 0,1.

Insgesamt folgt, dass das Produkt des Versuchs „FR2+KOH-15“ stark inhomogen ist. Das wird besonders deutlich beim Betrachten der Ausprägung der amorphen Anteile der Probe.

Probe „FR2+KOH-16“:

Das Röntgenpulverdiffraktogramm weist wieder PHI als Hauptphase aus (PDF – 46,1427), aber diesmal mit geringfügigem Anteil von Analcim (ANA, PDF – 19,1180). Das Produkt zeigt eine relativ gute Kristallinität.

Die Abbildung 12 zeigt die REM-Aufnahme der PHI-Phase. Die Kristallite von PHI sind homogen in ganzem Sichtfeld verteilt und weisen Kristallverwachsungen und Agglomerate auf, die aus isometrischen und eckigen Kristallen bestehen. Die Größe der Kristalle beträgt $0,3\ \mu$ und kleiner.

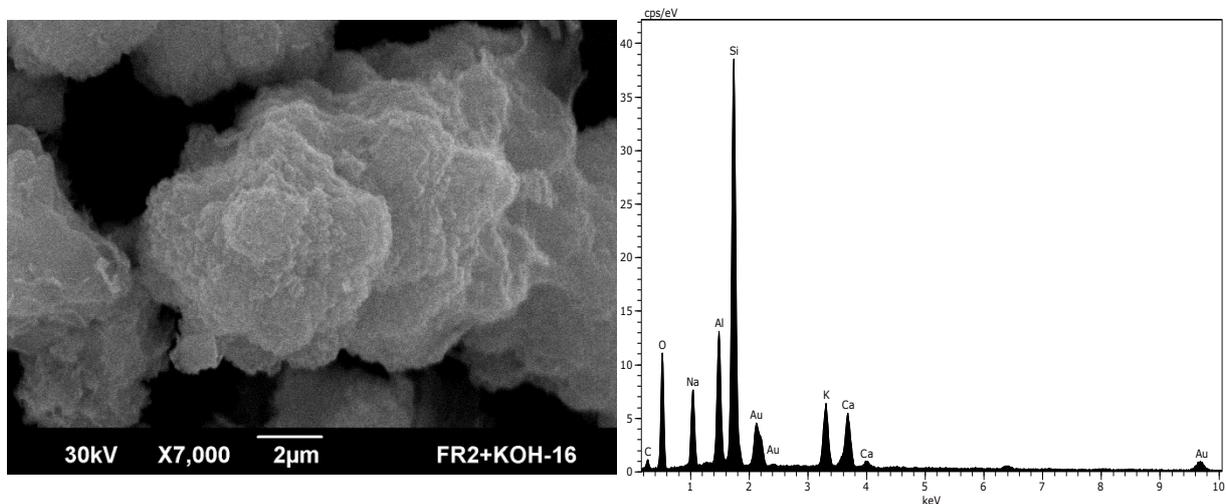


Abbildung 12: REM-Aufnahme (links) und EDX-Spektrum (rechts) von PHI in der Probe FR2+KOH-16.

Die EDX-Analyse dieser Phase ergibt (Gw.%): SiO_2 – 57,7; Al_2O_3 – 16,9; Na_2O – 13,2; K_2O – 5,6; CaO – 6,7. Das Verhältnis Si/Al ist wieder relativ hoch und liegt fast bei 3.

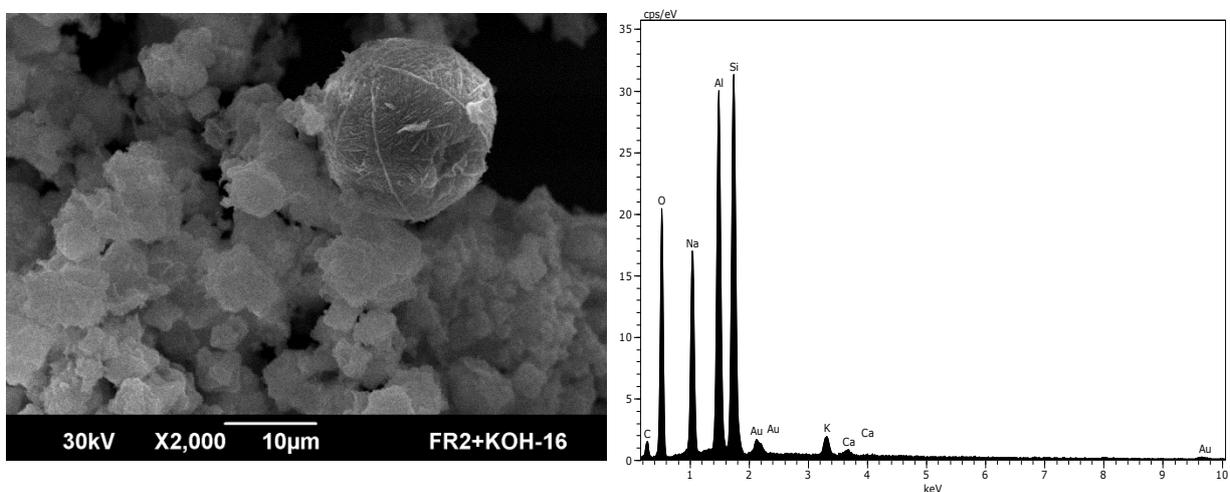


Abbildung 13: REM-Aufnahme (links) und EDX-Spektrum (rechts) von ANA in der Probe FR2+KOH-16.

Die Agglomerate von Analcim sind in der Probe nur gelegentlich zu finden (Abbildung 13). Sie sind durch kugelige Kristallverwachsungen repräsentiert, die aus nadelförmigen/faserigen Kristallen gebildet sind. Die Größe der Aggregate beträgt stets $15\ \mu$ und die Größe der Kristalle liegt bei $0,2\ \mu$ und $3\ \mu$ bis $20\ \mu$ Länge.

Die EDX-Analyse zeigt folgende Zusammensetzung (Gw.%): SiO_2 – 44,4; Al_2O_3 – 32,9; Na_2O – 21,1; K_2O – 1,2; CaO – 0,3. Das Si/Al-Verhältnis ergibt rund 1.

Probe „FR2+KOH-20“:

Die letzte Probe dieser Versuchsreihe wurde unter Zugabe von Zitronensäure synthetisiert und zeigte nun endlich die angestrebte FAU-Bildung. Die FAU-Phase kristallisiert neben LTA-Zeolith, der aus der XRD-Analyse als Hauptphase detektiert wurde. Die PDF-Karten 39,222 und 38,237 entsprechen jeweils gut den synthetisierten LTA und FAU-Zeolithen.

Die Abbildung 14 zeigt relativ gut ausgebildete würfelförmige bis fast kugelige Kristalle und deren Verwachsungen. Die Größe der Kristallite schwankt von 0,5 μ bis 3 μ . Die Unterscheidung der Phasen durch ihren Habitus ist schwierig. Die größeren (2 bis 3 μ) abgerundeten Würfel, die über Hälfte des Sichtfeldes bedecken, gehören wohl zum LTA und die kleineren Kristalle präsentieren FAU. Amorphe Anteile sind nicht zu finden.

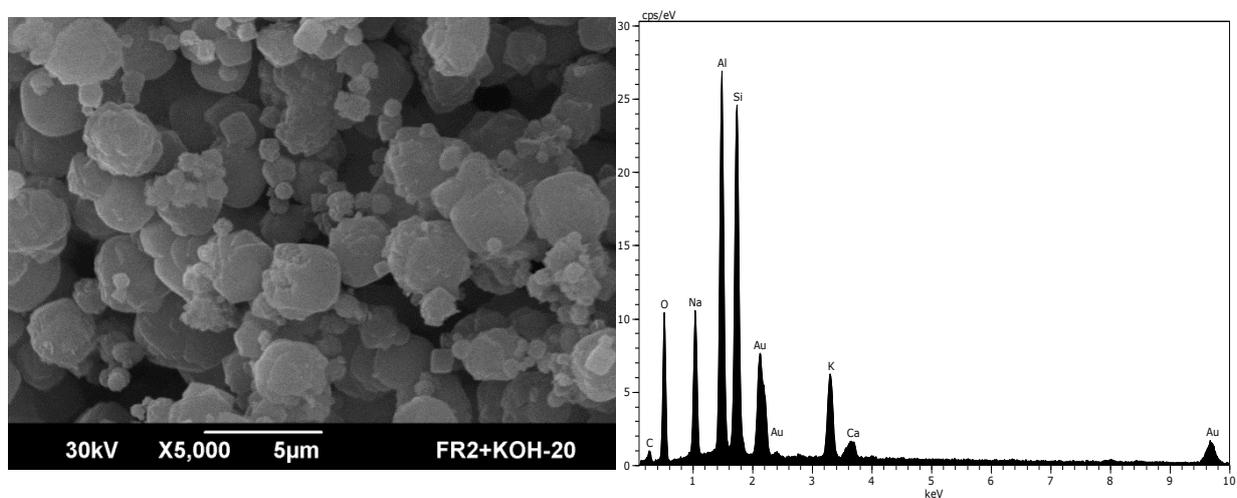


Abbildung 14: REM-Aufnahme (links) und EDX-Spektrum (rechts) der Probe FR2+KOH-20.

Die zahlreichen EDX-Messungen, sowohl Feld-, als auch Punktanalysen, weisen hohe Homogenität der Probe in Bezug auf den chemischen Bestand auf, so liegt das Verhältnis Si/Al immer zwischen 1,0 und 1,1. Die Zusammensetzung der Probe, unabhängig von der Messstelle, beträgt (Gw.%): SiO_2 – 42,4; Al_2O_3 – 34,7; Na_2O – 16,1; K_2O – 5,6; CaO – 1,3.

Vom Si/Al-Verhältnis ausgehend, kann gefolgert werden, dass anstelle des FAU-Typs Zeolith X K(Na)-LSX-Zeolith entstanden ist.

Mit der Probe „FR2+KOH-20“ wurden die Synthesen dieser Reihe beendet. Die prinzipielle Möglichkeit für eine gezielte Synthese von FAU (LSX) wurde gezeigt.

Im folgenden werden alle Ergebnisse dieser Reihe zusammenfassend verglichen (siehe Tabelle 3 und Abbildungen 64 und 65 im Anhang, und 6 – 14 im Text).

Die ausgeprägte Kristallisation von PHI und LTA bei relativ milden Bedingungen 70 – 80 $^{\circ}\text{C}$ und 1,5 bis 3 M Laugenkonzentration entspricht der Zeolithbildung aus Gelen höherer Reaktivität (Breck, 1976).

Interessant ist, dass keine HSOD-Bildung trotz der breit variierenden Experimentbedingungen stattfand. Bei Erhöhung der Laugenkonzentration kam es stattdessen zur Kokristallisation von Al-reichem CHA (Probe 1, 2 und 6) neben LTA. Der Einsatz von NaOH mit einer Konzentration über 3 M/l begünstigt bei Einsatz von FR2 als Si-Quelle die CHA-Kristallisation.

Die Probe „FR2+KOH-10“ war die einzige, die ausschließlich nur LTA enthält. Dabei betrug die Laugenkonzentration 3 M/l, Si/Al lag knapp über 1 und es wurde eine 3-tägige Alterung vor der Synthese durchgeführt.

Eine geringe Menge von ANA wurde in der Probe „FR2+KOH-16“ festgestellt, was durch die Erhöhung der Temperatur bedingt war (Breck, 1976). Beim Vergleich der Proben 15 und 16, bei denen lediglich die Temperatur variiert wurde (110 und 130 °C entsprechend), war dies deutlich.

Beim Versuch „FR2+KOH-17“ wurde Hydrargillit als Al-Quelle verwendet, was nur zu völligem Auflösen der Ausgangsstoffe führte. Die XRD-Analyse zeigt ausschließlich Gibbsite, der bei unzureichenden Laugenkonzentrationen nicht in Lösung ging. Darüber hinaus wirkte Gibbsite auf die Gelausscheidung und Zeolithkristallisation hemmend. Die Einwaage von Hydrargillit (0,5 g) entspricht annähernd dem gewonnenen Produkt in fester Form (0,6 g).

Experiment „FR2+KOH-20“ zeigte schließlich die Kristallisation von FAU, jedoch als Phase neben Zeolith LTA. Die grundsätzlichen Parameter entsprechen denen aus Patent Nr.: US 6,264,881 B1 (Plee, 2001), teilweise jedoch modifiziert. Der Versuch wurde im offenen System beim Einsatz von Zitronensäure realisiert.

Die Kokristallisation von FAU mit Säureansatz fand bei 60 °C statt, aber die gesamte Laugenkonzentration ohne Laugenanteil für die Säure-Neutralisation betrug knapp 3,5 M/l (Vergleich mit Proben 6 und 10).

Als weitere experimentelle Serie wurden nun Versuche ohne KOH-Zusatz durchgeführt (Reihe „FR2-X“).

5.2. Ergebnisse der Versuchsreihe „FR2-X“:

In der Versuchsreihe „FR2-X“ wurden insgesamt 33 Synthesen durchgeführt. Wie bei der Darstellung der Ergebnisse der Synthesereihe „FR2+KOH“ wurden die Röntgenpulverdiffraktogramme der Übersichtsmessungen (Messdauer 45 min.) im Anhang, Abbildungen 66 bis 69, dargestellt.

Die XRD-Langzeitmessungen sind in Abbildung 15 zusammengefasst. Die Diffraktogramme sind bis 50° 2 Theta dargestellt. 6 ausgewählte Proben dieser Serie und 5 Proben aus früheren Vorarbeiten der FAU-Synthese (XRD-Langzeitmessungen in Abbildung 23) werden in diesem Kapitel ausführlich beschrieben. Dadurch ergibt sich ein guter Überblick über die erreichten Resultate.

Alle anderen Produkte dieser Reihe werden dann nochmals kurz zusammenfassend beschrieben.

In gleicher Einteilung werden die REM/EDX-Ergebnisse (im Text, Abbildungen 16 bis 22 und 24 bis 29) dargestellt. Die EDX-Analyse wurde wieder in Form der Element-Oxide berechnet. Chemische Elemente wie Au, C, oder Verunreinigungen unter 0,1 Gw.% wurden vernachlässigt und die Zusammensetzung der Proben auf 100% normiert.

Die Einwaagen der synthetisierten Produkte sind der Tabelle 4 (Kapitel „Experimentelles“) zu entnehmen.

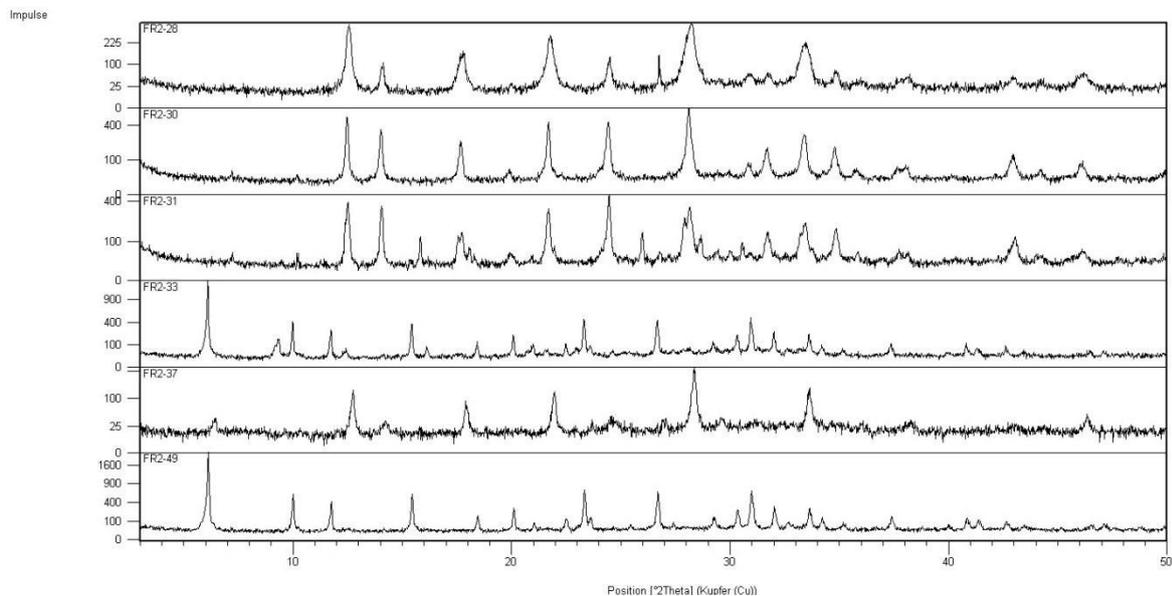


Abbildung 15: Pulverdiffraktogramme der Reaktionsprodukte FR2 und Additive: Proben „FR2-28, 30, 31, 33, 37, 49 (Langzeitmessungen).

Die allgemeine Tendenz im Reaktionsverlauf dieser Serie weist viele Ähnlichkeiten mit der Reihe „FR2+KOH“ auf: Es kristallisieren wieder Zeolithe der PHI-Gruppe (Breck, 1976) und LTA; Die Nebenphasen sind wieder ANA und CHA. Der Unterschied zwischen den

Produkten der beiden Reihen bestand in der zusätzlichen HSOD-Kristallisation bei der Reihe „FR2-X“.

Probe „FR2-28“:

Das Röntgenpulverdiffraktogramm zeigt die Kokristallisation von PHI (PDF – 40,1464 und 24,1046 – in geringfügigen Mengen) und HSOD (PDF – 42,215) als Nebenphase. Eine geringfügige Verunreinigung durch Quarz ist im Diffraktogramm durch das Signal bei ca. 27° 2θ festzustellen.

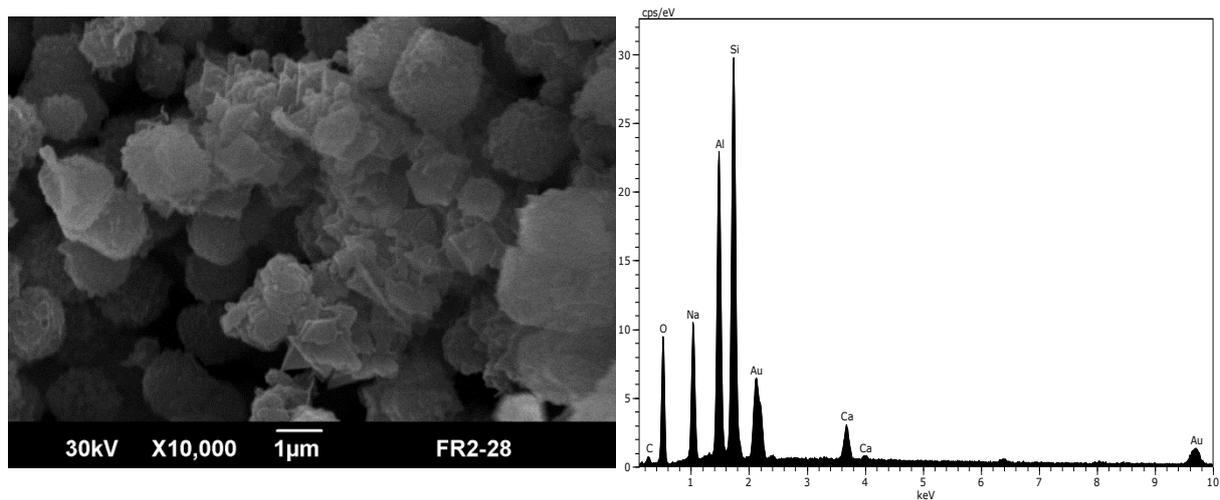


Abbildung 16: REM-Aufnahme (links) und EDX-Spektrum (rechts) der Probe FR2-28.

Die REM-Aufnahme, Abbildung 16, weist relativ gut ausgebildete, rhombische und tafelförmige Kristalle von PHI und dessen Verwachsungen auf, deren Größen (Kristalle) etwa 1 bis 2 µ betragen (im Zentrum des Fotos). Die andere PHI-Phase ist durch kugelförmige, etwa 1 bis 3 µ große Aggregate gezeichnet, die aus kleineren (ca. 0,2 µ) und eckigen Kristalliten bestehen. Die HSOD-Phase ist in Abbildung 16 nicht zu erkennen.

EDX-Analyse (Feldanalyse) der Probe ergab (Gw.%): SiO_2 – 50,4; Al_2O_3 – 30,1; Na_2O – 16,4; CaO – 3,0.

Probe „FR2-30“:

Die XRD-Messung der Probe zeigt analog zur Probe 28 die Kokristallisation von PHI und HSOD (PDF - 42,215), aber die höhere Menge von NaAlO_2 führte zu Erhöhung des HSOD-Anteils neben PHI (PDF - 40,1464). Die beiden Zeolithe HSOD und PHI sind ungefähr in gleichen Mengen vorhanden.

Die REM-Aufnahme, Abbildung 17, präsentiert den deutlichen Unterschied zwischen beiden Phasen. HSOD wird jetzt durch Agglomerate und Verwachsungen von ca. 2 µ, die aus tafelförmigen und gerundeten Kristalliten gleicher Größe gebildet sind, gut erkennbar (oben, Mitte und unten, links in Abbildung 17). Die PHI-Kristalle bilden hauptsächlich Aggregate und Verwachsungen.

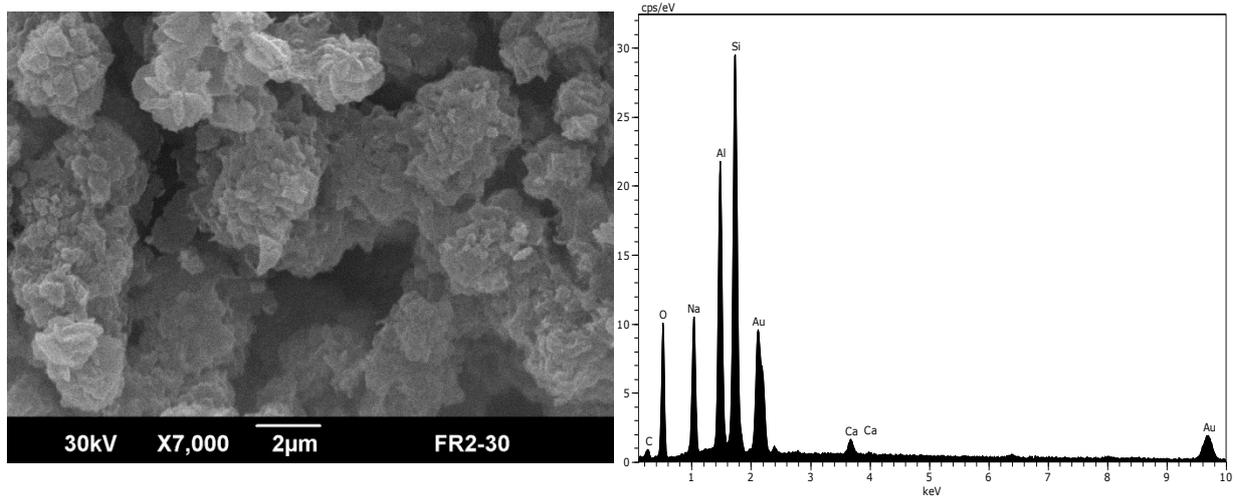


Abbildung 17: REM-Aufnahme (links) und EDX-Spektrum (rechts) von HSOD (oben in Zentrum und unten links) und PHI (im Rest des Sichtfeldes) in der Probe FR2-30.

Die Größe der einzelnen Kristalle beträgt 0,2 bis 1,0 μ und die Agglomerate sind bis 5-6 μ groß. Der amorphe Anteil der Probe ist nicht zu erkennen.

EDX-Analyse der Probe ergab (Gw.%): SiO_2 – 52,2; Al_2O_3 – 29,6; Na_2O – 17,0; CaO – 1,2. Die Produktmenge der Probe 30 war erheblich höher als die der Probe 28 (Tabelle 4).

Probe „FR2-31“:

Das Röntgenpulverdiffraktogramm der Probe zeigt wie bisher die Kokristallisation von PHI (PDF – 40,1464) und HSOD (PDF – 42,215), aber, im Unterschied zu den Versuchen 28 – 30, bildete hier zusätzlich ANA (PDF – 41,1478) als dritte Phase.

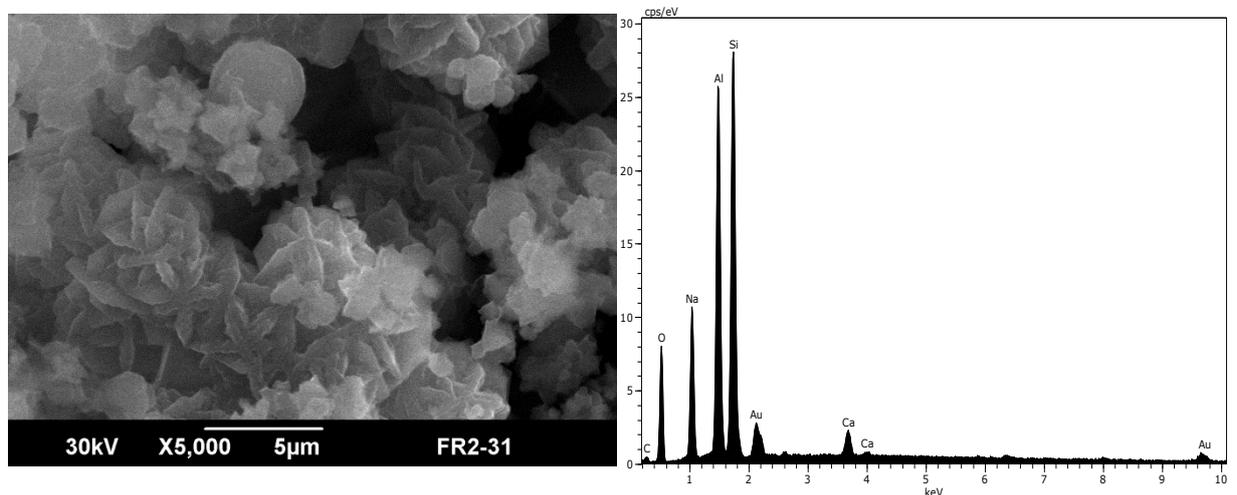


Abbildung 18: REM-Aufnahme (links) und EDX-Spektrum (rechts) von HSOD (im dritten Quadranten). ANA (gerundete Einzelkristalle, 3 μ groß; oben, Mitte) und PHI (rechts, Mitte). Probe FR2-31.

Die REM-Abbildung 18 zeigt im dritten Quadranten 2 bis 3 μ große Agglomerate, die aus HSOD-Kristallen gleicher Größe bestehen. Der 3 μ große ANA-Einzelkristall liegt oben in der Mitte in Abbildung 18. Etwa 0,3 bis 2 μ große PHI-Kristallite sind stark verwachsen und in der Mitte, rechts im Foto zu erkennen.

Abbildung 19 repräsentiert deutlicher PHI als Grundmasse und einen 4 μ großen und leicht gerundeten Einzelkristall von ANA.

Die EDX-Analyse weist auch auf Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung der beiden Hauptphasen der Probe (PHI und HSOD) hin. Aus dem EDX-Spektrum von HSOD (Abbildung 18, rechts) ist ersichtlich, dass das Si/Al-Verhältnis etwa bei 1 liegt, während es

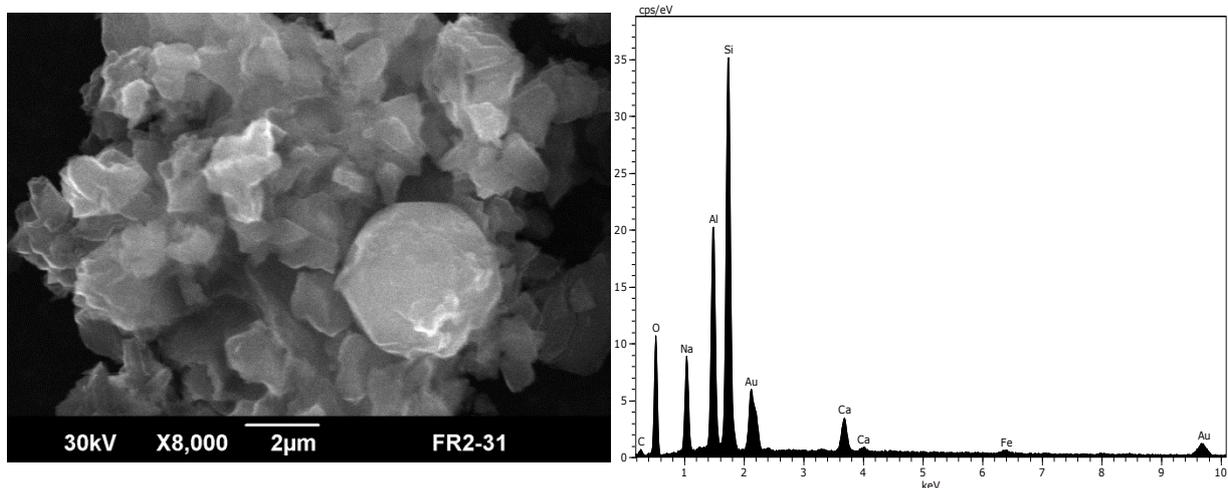


Abbildung 19: REM-Aufnahme (links) und EDX-Spektrum (rechts) von PHI. ANA - gerundeter Einzelkristall, 4 μ groß; im vierten Quadranten. Probe FR2-31.

beim PHI fast 2 beträgt (Abbildung 19, rechts).

Die chemische Zusammensetzung von PHI ist (Gw.%): SiO_2 – 56,0; Al_2O_3 – 26,0; Na_2O – 13,8; FeO – 0,6; CaO – 3,6. Die HSOD-Phase enthält (Gw.%): SiO_2 – 48,3; Al_2O_3 – 33,7; Na_2O – 16,0; CaO – 2,0.

Probe „FR2-33“:

Das Röntgenpulverdiffraktogramm weist FAU als Hauptphase (PDF – 47,3) mit

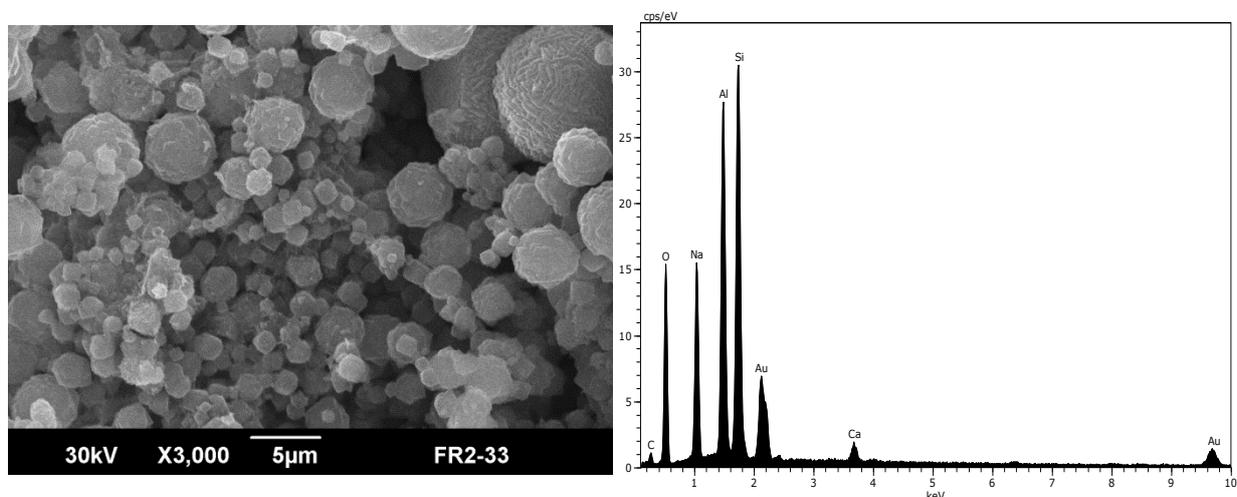


Abbildung 20: REM-Aufnahme (links) und EDX-Spektrum (rechts) von FAU. CHA – kugelige Agglomerate (im Bild - oben, rechts). Probe FR2-33.

geringfügigem Anteil von CHA (PDF – 39,191) auf. Das Produkt zeigt gute Kristallinität.

Die Abbildung 20 zeigt oktaedrische Kristalle und Verwachsungen von FAU. Die Größe der Aggregate von FAU liegt bei 3 bis 5 μ , die aus 1 bis 3 μ großen Kristallen bestehen. Die CHA-Phase wird in der Probe durch etwa 10 μ große sphärische Agglomerate präsentiert, die aus ca. 1 μ großen nadeligen bis plättchenförmigen, leicht ausgedehnten Kristallen gebildet sind.

Die EDX-Feldanalyse von FAU (Spektrum in Abbildung 20) zeigt folgende chemische Zusammensetzung (Gw.%): SiO_2 – 46,3; Al_2O_3 – 32,4; Na_2O – 20,0; CaO – 1,3. Die CHA-Phase enthält (Gw.%): SiO_2 – 49,8; Al_2O_3 – 34,1; Na_2O – 13,7; CaO – 1,1; FeO – 1,3.

Probe „FR2-37“:

Die Probe besteht aus PHI (PDF – 39,219) und unbedeutenden Anteilen von HSOD (PDF – 31,1271) und FAU (PDF – 38237).

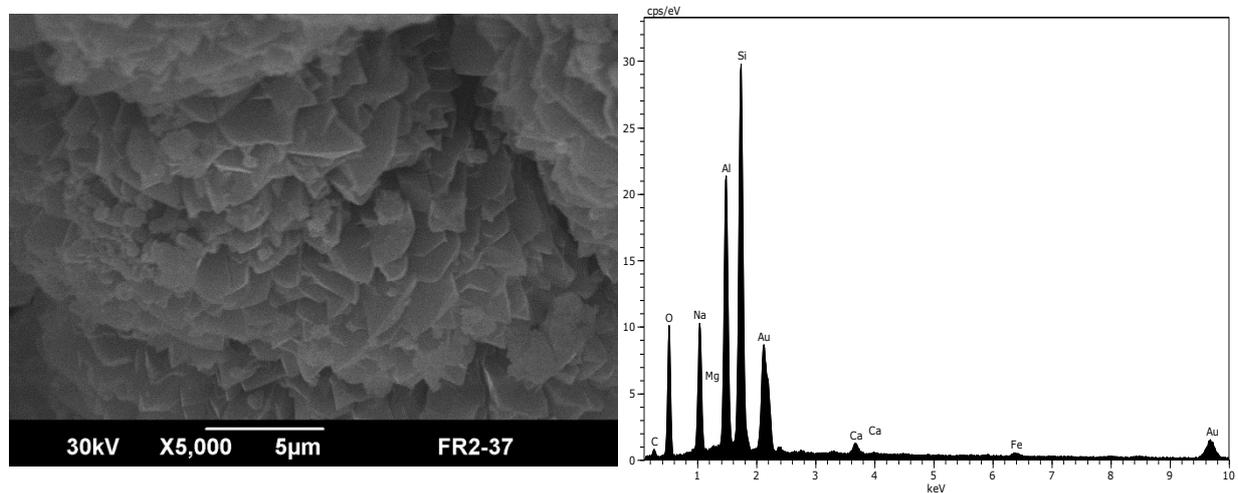


Abbildung 21: REM-Aufnahme (links) und EDX-Spektrum (rechts) von PHI der Probe FR2-37.

Das REM-Foto der Probe (Abbildung 21) zeigt generell etwa (di-)pyramidenförmige Kristalle von PHI, die das ganze Sichtfeld überdecken. Diese sind zu Agglomeraten verwachsen. Die Größe der PHI-Kristalle beträgt 2 bis 3 μ .

Die EDX-Analyse von PHI ergab (Gw.%): SiO_2 – 51,8; Al_2O_3 – 29,5; Na_2O – 16,7; CaO – 0,9; FeO – 0,5; MgO – 0,6.

Die in geringster Menge vorhandenen Nebenphasen (HSOD und FAU) konnten bei der REM/EDX-Analyse nicht deutlich erkannt werden.

Probe „FR2-49“:

Die beste Probe dieser Versuchsreihe, im Sinne der FAU-Kristallisation (Zeolith X, sensu stricto) wurde bei kurzzeitiger (bis 10 min) Voraktivierung realisiert. Als wichtigster Experimentparameter erwies sich dabei das Si/Al-Verhältnis der Ausgangsstoffe, was hier bei

0,7 lag. Der 6-stündige Versuch fand bei 90°C in einem Stahlautoklav (GS) statt. Andere Parameter sind dem Kapitel „Experimentelles“, Tabelle 4, zu entnehmen.

Das Röntgenpulverdiffraktogramm zeigt das charakteristische Reflexmuster für Zeolith X (PDF – 47,3, oder 38,238). Das Produkt ist phasenrein und frei von Verunreinigungen und von amorphen Anteilen. Das Produkt weist eine gute Kristallinität auf.

Die Abbildung 22 zeigt gut ausgeprägte Kristalle/Verwachsungen mit oktaedrischem Habitus und Agglomerate, die hauptsächlich Größen von 2 – 3 µ aufweisen. Die Probe ist homogen und enthält keine amorphen Anteile, was mit der XRD-Analyse übereinstimmt.

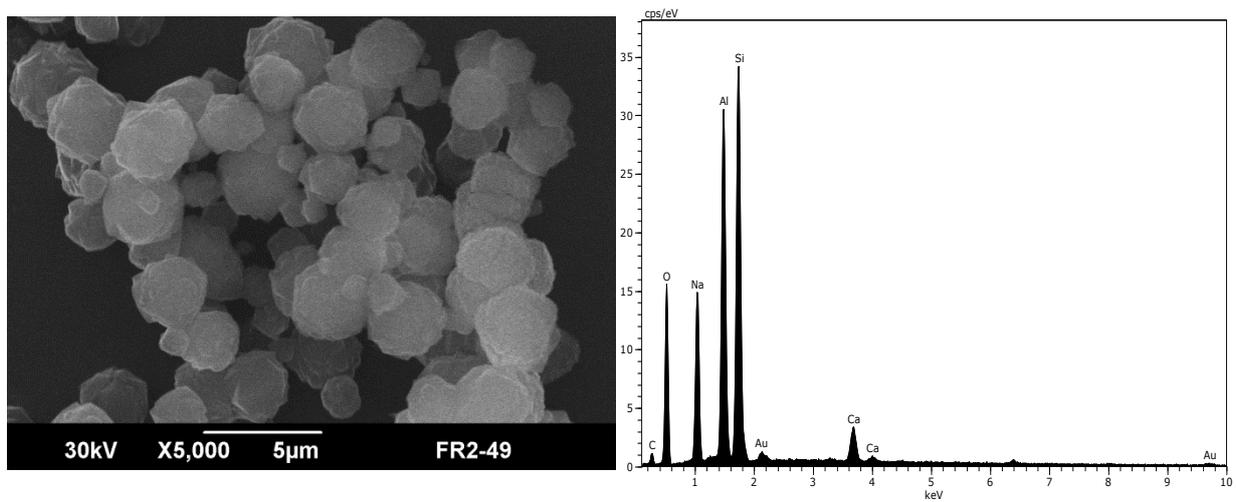


Abbildung 22: REM-Aufnahme (links) und EDX-Spektrum (rechts) von FAU der Probe FR2-49.

Die zahlreichen EDX-Messungen, sowohl Feld, als auch Punktanalysen, weisen auf eine hohe Homogenität der Probe hin. Das Verhältnis Si/Al ist mit 1,2 stets konstant. Die Zusammensetzung der Probe, unabhängig von der Messstelle, entspricht folgendem Oxid-Bestand (Gw.%): SiO₂ – 46,2; Al₂O₃ – 32,4; Na₂O – 18,5; CaO – 2,9.

Chemisch handelt es sich somit um reinen Na(Ca)-X Zeolith. Die Probemenge beträgt 1,3 g.

Es ist wichtig, hier zu betonen, dass im ersten Schritt der Vorbehandlung von FR2 mit NaOH nicht nur das Auflösen des Filtrerrückstands, sondern auch parallel dazu bereits die Polymerisation erfolgt. Im zweiten Schritt (Wasserezugabe) wird das schon gebildete Polymer/Gel vollkommen oder zum Teil wieder aufgelöst. Erst dann erfolgte die Zugabe von Al bzw. Natriumaluminat, was zur Bildung von Zeolith FAU in X-Form führte. Nur bei dieser mehrstufigen experimentellen Vorgehensweise war es möglich reinen Zeolith X zu synthetisieren.

Im Laufe der Interpretation der gewonnenen analytischen Ergebnisse der Reihe „FR2-X“ erschien es sinnvoll, die aus den früheren Vorarbeiten stammenden Proben (Einstufige Synthese, Kapitel 3 „Vorarbeiten „FR2-X“) mit den oben beschriebenen Produkten zu

vergleichen. Aus diesem Grund wurden ausgewählte Produkte der Vorarbeiten mit dem 3 h-Messprogramm genau wie die Proben der „FR2-X“-Serie, geröntgt und mittels REM/EDX-Analyse untersucht. Die Befunde werden im folgenden Abschnitt beschrieben. Es handelt sich dabei um die Proben, die zur FAU-Phase führten.

Wie früher wurden die Diffraktogramme ab 3° 2 Theta bis 50° 2 Theta in Abbildung 23 dargestellt.

Die REM-Fotos und EDX-Spektren werden zu der entsprechenden Probe gezeigt und interpretiert. Die chemische Zusammensetzung wird wieder in Oxidanteilen (Gw.%) angegeben.

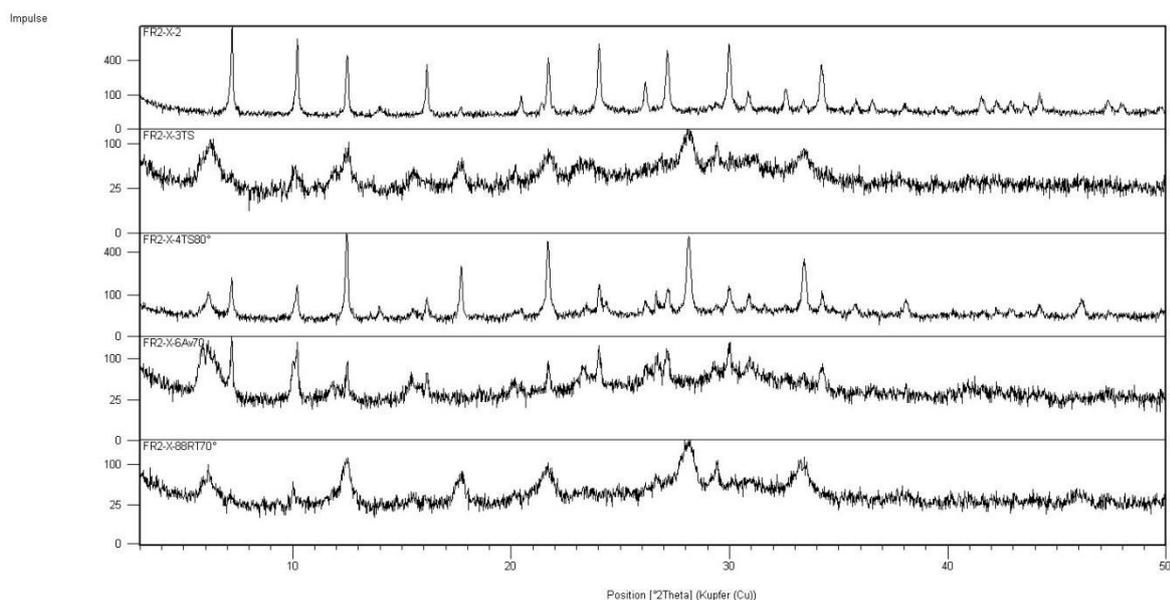


Abbildung 23: Pulverdiffraktogramme der Reaktionsprodukte FR2 und Additive: Proben aus Vorarbeiten (Langzeitmessungen).

Probe „FR2-X-2“:

Wie die frühere XRD-Analyse (Übersichtsmessung – Kurzzeitmessung) weist auch die dreistündige Röntgen-Messung das gleiche Ergebnis, LTA-Zeolith (PDF – 39,222) auf. Nebenphasen in geringster Menge, deren Signale eventuell im Untergrund der Kurzzeitmessung nicht erkannt wurden, liegen somit nicht vor.

Die REM-Aufnahme der Probe (Abbildung 24) zeigt würfelförmige Kristalle von LTA. Die Größe der Kristalle schwankt von 0,5 bis 1,5 μ . Die LTA-Kristalle bilden oft Verwachsungen und zeigen stellenweise stufenförmige Defekte. Die Oberfläche und die Kanten der Kristallite zeigen oftmals kavernöse ausgehöhlte Bereiche, die durch Auflösungsprozesse an der LTA-Phase entstanden sind.

Die chemische Zusammensetzung des LTA-Zeoliths beträgt (Gw.%): SiO_2 – 45,4; Al_2O_3 – 33,6; Na_2O – 18,8; CaO – 2,2. Das Verhältnis Si/Al ist gleich 1,1.

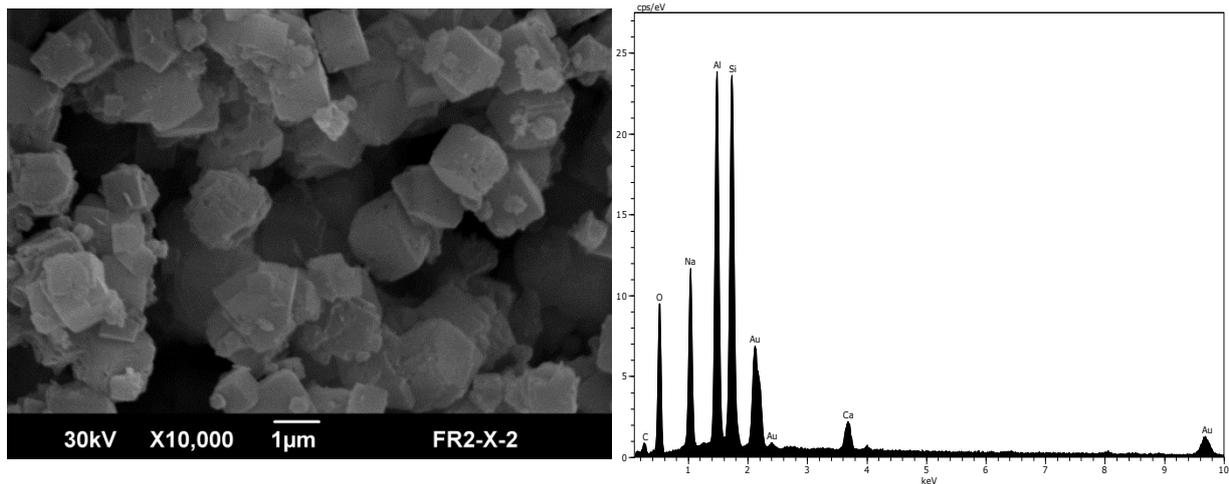


Abbildung 24: REM-Aufnahme (links) und EDX-Spektrum (rechts) von LTA der Probe FR2-X-2.

Probe „FR2-X-3TS“:

Das Röntgendiffraktogramm dieser Probe zeigt zwei Zeolith-Phasen. Beide sind ungefähr in gleicher Menge vorhanden. Die passenden PDF-Karten sind PHI (PDF – 39,219) und FAU bzw. ZSM 3 (PDF – 38,317).

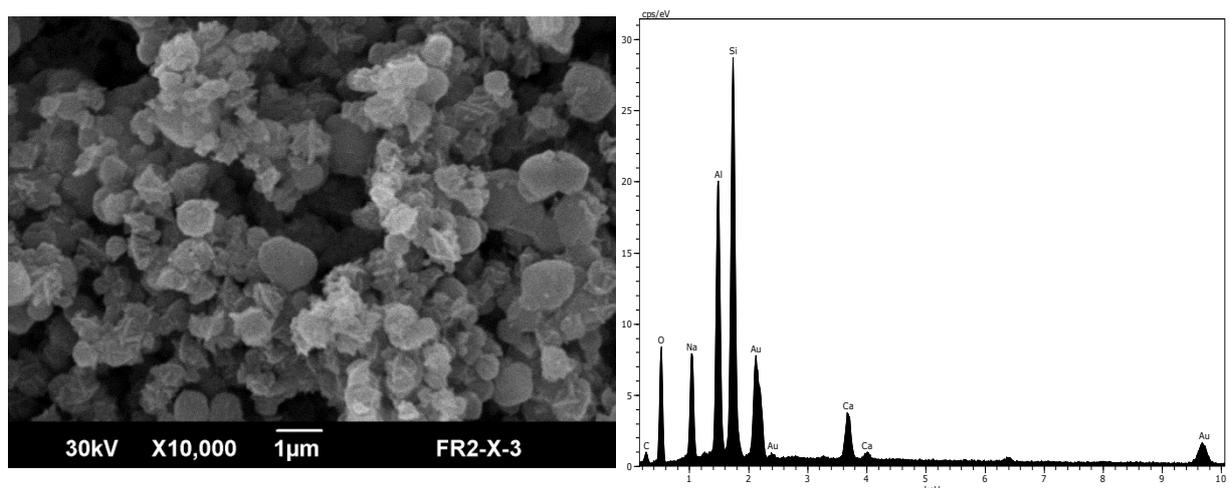


Abbildung 25: REM-Aufnahme (links) und EDX-Spektrum (rechts) von PHI und FAU der Probe FR2-X-3TS.

Die gute Übereinstimmung der Reflexe des FAU-Anteils mit der PDF-Karte 38,317, die die Lithium-Natrium-Form von FAU repräsentiert (Kokotailo, Ciric, 1971), ist ein Hinweis darauf, dass im Produkt „FR2-X-3TS“ die Na-Form von ZSM 3 als Strukturintermediat EMT-FAU vorliegt (Treacy, Higgins, 2001).

Die REM-Aufnahme, Abbildung 25, zeigt eine homogene Verteilung der beiden Phasen. Die isometrischen, abgerundeten, einzelnen Kristalle von 0,5 bis 1 μ Größe gehören zur PHI-Phase. Der EMT-FAU-Zeolith zeigt hier leisten- bis plättchenförmig Kristallverwachsungen, die ca. 1 μ groß sind. Der amorphe Anteil ist in der Abbildung 25 nicht zu erkennen.

Die EDX-Analyse wurde als Feldanalyse für eine gesamte Präparat-Oberfläche (Abbildung 25) realisiert und zeigt die Zusammensetzung (Gw.%): SiO_2 – 52,0; Al_2O_3 – 29,1; Na_2O – 14,2; CaO – 4,7. Das Si/Al-Verhältnis beträgt 1,5.

Probe „FR2-X-4TS80“:

Die XRD-Analyse zeigt ein mehrphasiges Syntheseprodukt des Versuchs aus PHI (Hautanteil, PDF – 39,219), LTA (PDF – 39,222), EMT-FAU (ZSM 3, PDF – 38,317) und einer geringfügigen Menge von HSOD (PDF – 42,215).

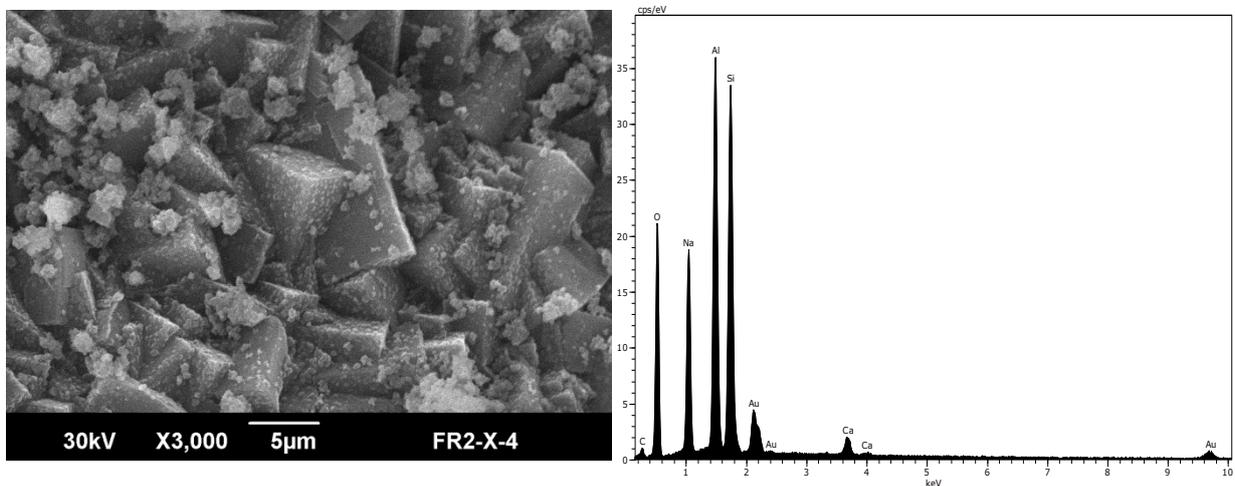


Abbildung 26: REM-Aufnahme (links) und EDX-Spektrum (rechts) von PHI und FAU der Probe FR2-X-4TS80°. FAU liegt teils auf den PHI-Kristallen in Form kleiner gerundeter weißer Kristall-Agglomerate und wurde teilweise bei der EDX (Feldanalyse) zusammen mit PHI gemessen.

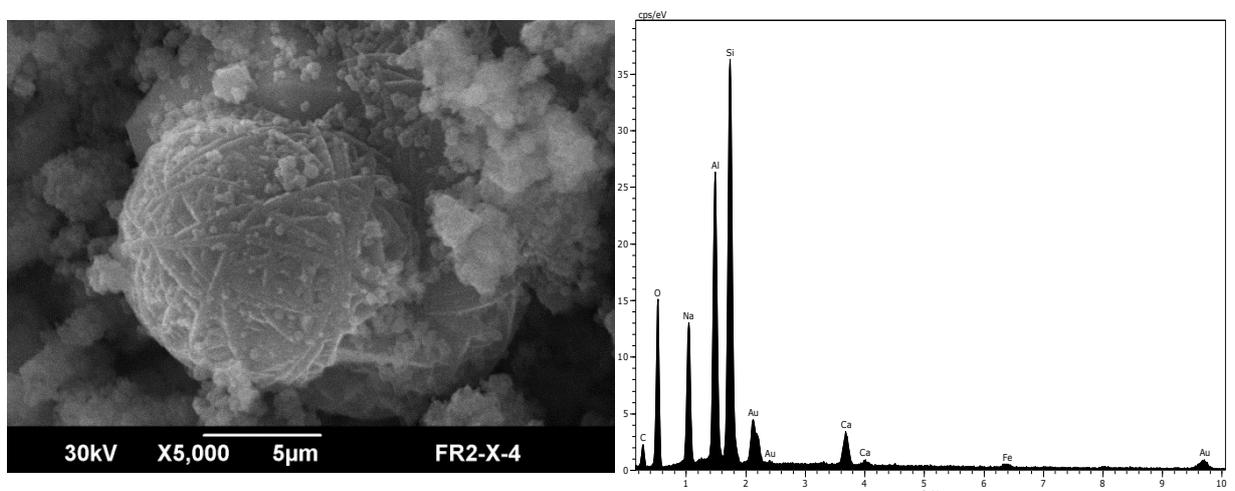


Abbildung 27: REM-Aufnahme (links) von HSOD auf LTA der Probe FR2-X-4TS80°. EMT-FAU liegt überall auf beiden Phasen in Form kleiner gerundeter weißer Kristall-Agglomerate. EDX-Spektrum (rechts) von EMT-FAU.

Die Abbildung 26 zeigt gut ausgebildete, große, prismatische PHI Kristalle. Die stark verwachsenen Kristalle besitzen eine Größe von 3 bis 15 µ und sind teils mit feinen (Kristallgröße – 0,3 bis 0,7 µ) weißen FAU Agglomeraten überdeckt.

Die EDX Feldanalysen ergaben folgende Zusammensetzung (Gw.%): SiO₂ – 42,7; Al₂O₃ – 35,3; Na₂O – 20,6; CaO – 1,4. Das Si/Al-Verhältnis beträgt 1,0.

Abbildung 27 (REM-Aufnahme) zeigt einen großen, auf einem LTA-Kristall aufgewachsenen

Spheruliten von HSOD. Die beiden Phasen sind mit $7\ \mu$ gleich groß. Feinstkristalliner EMT-FAU bedeckt beide Zeolithe.

Die EDX-Messungen für EMT-FAU stellen auf Grund des Kokristallisats hier das Mittel beider Zeolithe dar.

In Abbildung 27, rechts, wird Spektrum von kleinen EMT-FAU-Kristalliten gezeigt. Die EMT-FAU-Phase (ZSM 3) enthält (Gw.%): $\text{SiO}_2 - 50,5$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 29,0$; $\text{Na}_2\text{O} - 17,1$; $\text{CaO} - 3,0$; $\text{FeO} - 0,4$. Das Si/Al-Verhältnis ergibt 1,5.

Probe „FR2-X-6Av.70“:

Die Röntgenanalyse weist auf zwei Zeolithe im Produkt „FR2-X-6Av.70“ hin. Es sind in etwa gleichen Mengen die Phasen EMT-FAU (ZSM 3/EMT, PDF – 38,317) und LTA (PDF – 39,222).

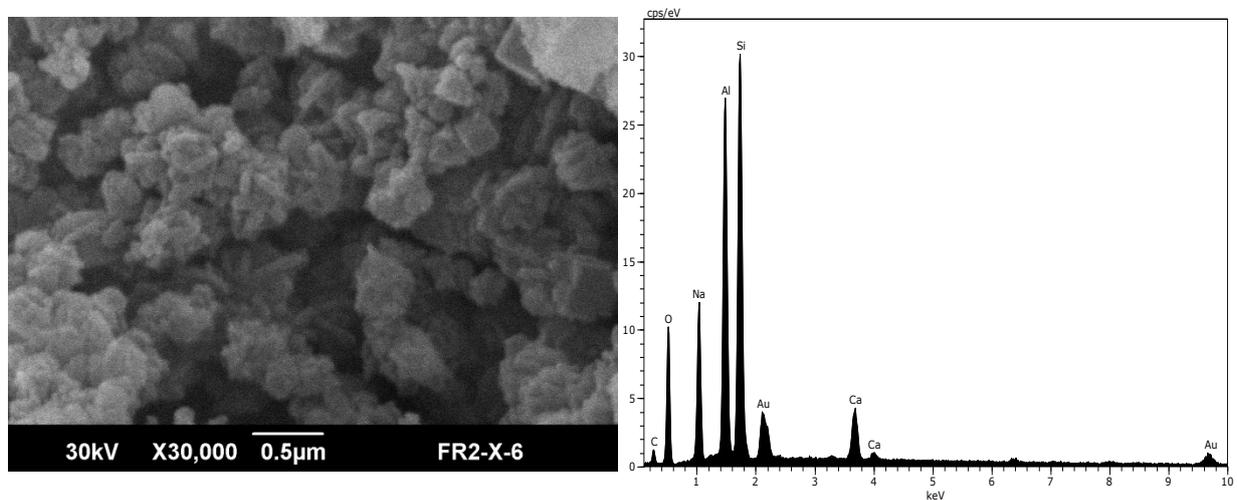


Abbildung 28: REM-Aufnahme (links) von EMT-FAU auf LTA der Probe FR2-X-6Av.70°. FAU liegt durchgängig und LTA – im ersten Quadranten vor. EDX-Spektrum von EMT-FAU (rechts, Feldanalyse).

Das REM-Foto präsentiert gut gebildete würfelförmige LTA-Kristalle (rechts oben in Abbildung 28). Die Kristalle sind sehr klein ($0,2 - 0,3\ \mu$). Der Habitus der EMT-FAU-Phase (ZSM 3) ist leistenförmig bis tafelförmig. Die Kristallgröße von ZSM 3 ist wieder sehr gering und liegt bei etwa $0,2\ \mu$. Die Kristalle sind stark verwachsen und aggregiert.

Die EDX-Feldanalyse wurde nur für EMT-FAU-Phase ausgeführt und weist folgende chemische Zusammensetzung (Gw.%) auf: $\text{SiO}_2 - 46,8$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 32,2$; $\text{Na}_2\text{O} - 16,7$; $\text{CaO} - 4,3$. Das Si/Al-Verhältnis ergibt 1,2.

Probe „FR2-X-88RT70“:

Das Röntgendiffraktogramm zeigt ein dreiphasiges Produkt, das aus PHI (PDF – 39,219), EMT-FAU (ZSM 3, PDF – 38,317) und in geringer Menge von LTA gebildet wird.

Die Abbildung 29 zeigt beide Hauptanteile der Probe, die LTA-Phase mit typisch würfeligem

Habitus ist nicht erkennbar. Die PHI-Hauptphase wird durch größere (0,3 – 1,0 μ), isometrische, gerundete Kristalle präsentiert. Die Nebenphase EMT-FAU (ZSM 3) wird hier, wie in der Probe „FR2-X-6Av.70°“, durch leistenförmige bis tafelförmige, 0,2 - 0,3 μ kleine Kristalle und deren Verwachsungen dargestellt.

Die chemische Zusammensetzung der Probe ist (Feldanalyse, Gw.%): SiO₂ – 49,0; Al₂O₃ –

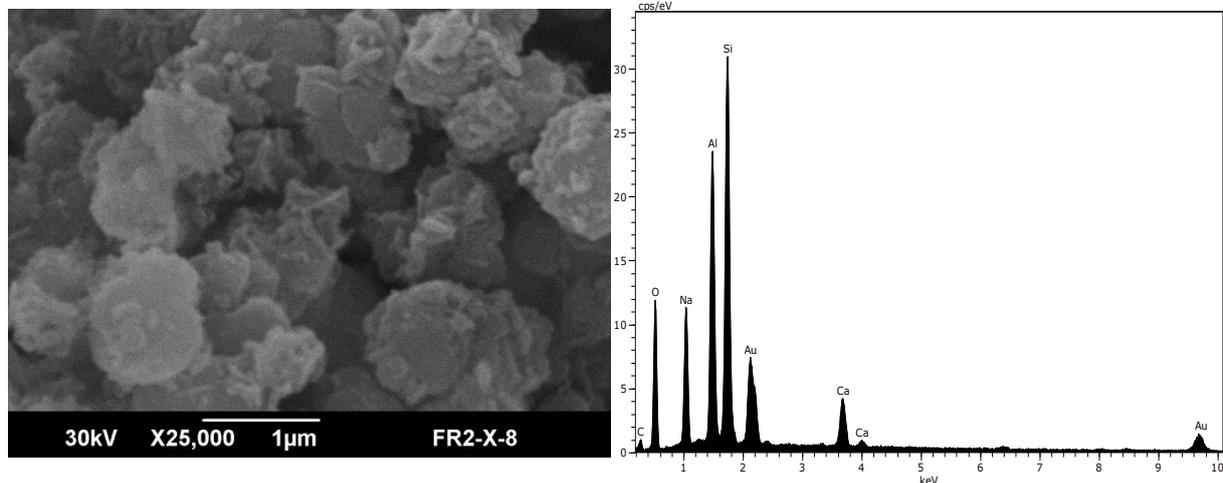


Abbildung 29: REM-Aufnahme (links) und EDX-Spektrum (rechts, Feldanalyse) von EMT-FAU (ZSM 3) auf PHI der Probe FR2-X-88RT70°.

29,7; Na₂O – 16,8; CaO – 4,5. Das Si/Al-Verhältnis beträgt 1,6.

5.2.1. Ergebnisse aus dem Vergleich der einstufigen Vorexperimente („FR2-X-1 bis 9“) und der mehrstufigen Versuche (Reihe „FR2-X-18 bis 51“):

Die Synthesen aus diesen Vorarbeiten haben gezeigt, dass die Kristallisation eines reinphasigen FAU-Produkts in einem einstufigen Experimentverlauf schwer zu verwirklichen ist. Die drei besten Produkte „FR2-X-3TS, FR2-X-6Av.70° und FR2-X-88RT70°“ enthalten FAU (ZSM 3/EMT) zusammen mit anderen Zeolithen. Deswegen wurden für die „FR2-X“-Versuchserie dieser Arbeit zwei- oder dreistufige Syntheseverläufe realisiert (Voraktivierung – NaAlO₂-Zugabe, oder Voraktivierung – Auflösen (H₂O-Zugabe) – NaAlO₂-Zugabe (anschließend Synthese)). Diese drei Versuchsschritte wurden auch im Sinne der Produktion und Technologie optimiert (Syntheszeiten, Chemikalienmengen oder Synthesetemperatur wurden soweit wie möglich reduziert).

Die zusätzlichen Untersuchungen der Produkte aus Vorarbeiten zeigten, dass die FAU-Zeolithe („FR2-X-3TS, FR2-X-6Av.70° und FR2-X-88RT70°“) nicht zu üblichem Zeolith X, sondern zu EMT-FAU Zeolith ZSM 3 zuzuordnen sind. Die kleinen Kristallite führten hier zu Reflexverbreiterungen, wodurch Reflexaufspaltungen bzw. sehr eng benachbarte Reflexe insbesondere bei den Kurzzeit XRD-Übersichtsmessungen (45 min.) nicht erkennbar waren. Die Proben enthalten also EMT bzw. ZSM 3 Zeolith, der zu FAU-Gruppe gehört.

Die Ergebnisse zur Synthese von FAU (alle oben beschriebenen Serien) zeigen insgesamt eine durchgehende Ausbildung von PHI mit einem Si/Al-Verhältnis deutlich über 1, was nach Breck (1976) ein Erkennungszeichen für eine hohe Reaktivität des Si-Gels ist (Breck, 1976).

Die zwei- bzw. dreistufige Synthesereihe führte zu Ausbildung von ANA und CHA (Proben „FR2-23, -29 und -31“ – ANA und „FR2-32 und -33“ – CHA), was in einstufigen Synthesen nicht zu beobachten war. Wie in Serie „FR2+KOH“ entsteht ANA grundsätzlich durch Temperaturerhöhung (Zhdanov et al., 1981). Beim Vergleich der Proben „FR2-23, -29 und -31“ mit den Proben „FR2-24, -25 und -37“ kann jedoch festgestellt werden, dass ANA bei ähnlichen Bedingungen (Temperatur) nicht erscheint. Die Ursache scheint an der einstufigen Synthese, sowie der Zugabe von Zitronensäure und/oder zu hoher Na-Konzentration (relativ zu SiO₂) zu liegen.

Geringe Mengen von CHA wurden in den Proben „FR2-32 und 33“ detektiert. Die Erhöhung des Na/Si-Verhältnisses bei gleichzeitiger Lösungsverdünnung mit Wasser begünstigte die CHA-Ausbildung bei einem Si/Al-Verhältnis von 2 und bei längeren Synthesenzeiten (16 Stunden). Es ist hier sinnvoll, wieder Breck (1976) zu zitieren, der die CHA- bzw. R-Zeolithkristallisation aus kolloidaler SiO₂-Quelle beschrieb. Solche Systeme wurden vom Autor als heterogen bezeichnet.

Die Syntheseparameter der Versuche „FR2-21 und -22“ waren gleich, aber als Si-Quelle wurde bei Versuch „FR2-22“ Natriummetasilikat eingesetzt. Dabei wurde geprüft, ob die Bedingungen von „FR2-21 und -22“ überhaupt eine FAU-Ausbildung ermöglichen. Die entstehenden Produkte sind unterschiedlich und weisen auf die wichtige Rolle der verwendeten Si-Quelle hin (Breck, 1976; Zhdanov et al., 1981). Die Probe „22“ zeigt die reinphasige Kristallisation von FAU in X-Form, dagegen enthält die Probe „21“ PHI und geringe Menge von LTA.

Die Versuche „FR2-26 bis 29“ wurden mit gewaschenem Filtrerrückstand realisiert („FR2W“, Kapitel „Experimentelles“). Fast alle Bedingungen waren identisch (auch die NaOH-Konzentration), nur die Synthesen „26 und 28“ wurden mit Zugabe von Zitronensäure durchgeführt, was eine zweistufige Synthese erforderte, und für Versuche „26 und 27“ wurde „FR2W“ in feuchtem Zustand eingesetzt. Die Produkte „26 bis 29“ zeigen deutliche Unterschiede. So besteht die Probe „FR2-26“ fast ausschließlich aus PHI, die Proben „27 und 28“ zeigen deutliche Reflexe von HSOD als Nebenphase und die Probe „29“ enthält mehr HSOD als PHI.

Die Proben „FR2-39 bis 43 und 48 bis 51“ führten zu FAU bzw. X-Zeolith. Alle Versuche wurden in drei Vorbereitungsschritten realisiert: Voraktivierung – Verdünnung mit Wasser – Natriumaluminat-Zugabe (anschließend Synthese). Die Zeiten für jeden Schritt wurden stark reduziert, sodass wir, im Prinzip, einfach auch von getrennter Vorbereitung sprechen können. Lediglich 10 bis 15 min waren für die dreistufige Synthesevorbereitung der Edukte notwendig. Es muss wieder betont werden, dass im Voraktivierungsschritt nicht nur der Filtrerrückstand aufgelöst wird, sondern dass es dabei gleichzeitig zu einer raschen (etwa in 5 min) Gelausbildung kommt. Mit der Wasserverdünnung (Gelaufklärung) werden die im System ablaufenden Prozesse gehemmt, feste Phase wird wieder zum Sol-Zustand überführt

und das ganze System wird homogenisiert und dann durch Zugabe von wässriger Natriumaluminat-Lösung schließlich die Zeolith-Kristallisation ermöglicht. Alle oben genannten Versuche wurden unter ähnlichen Bedingungen durchgeführt und dienen der feineren Anpassung der Syntheseparameter. Die Synthesen „FR2-40 bis 43“ und „FR2-48 bis 51“ wurden analog realisiert (lediglich die Voraktivierungszeiten wurden gekürzt). Die Röntgendiffraktogramme zeigten identische Reflex-Muster, was auf die Reproduzierbarkeit der Synthesen hinweist. Das Produkt „FR2-49“ zeigt die beste Kristallinität und höchste Produktmenge. Es wurde in 6-stündigem Versuch bei 90°C synthetisiert. Das Si/Al-Verhältnis der Edukte ist gleich 2 und die NaOH-Konzentration entspricht 2,3 M/l. Die Zugabe von Zitronensäure war dabei nicht notwendig.

Im Laufe der chemischen Laborarbeiten wurde nebenbei probiert, Filtrerrückstand einige Stunden mit deionisiertem Wasser auf dem Rühr Tisch (RT/RT°) zu waschen. Die entstandene Lösung wurde abdekantiert und zentrifugiert (3,5 tU/min, 15 min). Nach so einer Behandlung (Iler, 1982) wurde bereits eine Gelbildung am Glasboden beobachtet, dabei wurde der pH-Wert der Lösung gemessen, er lag etwa bei 10.

Das Material des Versuchs „FR2W“ stammt aus einem ähnlichen Behandlungsprozess („W“ - Waschen), wobei der Anstieg des pH-Werts zeitabhängig geprüft wurde. Die pH-Messungen haben gezeigt, dass in den ersten 20 min pH-Werte 9 bis 10 vorlagen, nach 2 Stunden – 11 bis 12 und in 4 Stunden – schon 12 bis 13. Diese Eigenschaft vom Filtrerrückstand wurde in späteren Arbeiten ausführlicher untersucht (Kapitel 6 „Zusätzliche Untersuchungen der Eigenschaften von FR2“).

In den Versuchen „FR2-32 bis 43 und 48 bis 51“ wurden Temperatur und Synthesedauer für die Schritte „Voraktivierung“ und „Auflösen“ weiter optimiert. Dabei konnte beobachtet werden, dass sich die Farbe und Beschaffenheit vom Filtrerrückstand in wässriger NaOH-Lösung in Abhängigkeit von der Behandlungszeit und Temperatur ändert. In den ersten 5 - 10 min bei 60°C zeigt ein (FR2+H₂O+NaOH)-Gemisch eine weiß-milchige Farbe und bleibt in diesem Zeitraum trübe. Dann, etwa nach 10-minütiger Behandlung, wird die Änderung der Farbe auffällig, - die Lösung wird gelb-bräunlich/grau, transparenter und freischwebende, feindispersere Teilchen sind nicht mehr zu beobachten, stattdessen bilden sich erste ca. 0,5 mm groß kugelförmige Gelklumpen und die Lösung wird merklich zähflüssiger. Die feindispersen Filtrerrückstand-Teilchen sind aufgelöst und gehen sofort in Polymer-Form mit entsprechender Vernetzung zur Gel-Entwicklung über. Die anschließende Verdünnung mit kaltem (RT°) deionisiertem Wasser dient zur Auflösung des entstehenden Gels/Si(Na)-Polymers (zweiter Schritt). Dann folgt die Zugabe von wässriger Natriumaluminat-Lösung und somit die Zeolithsynthese. Eine solche Art vorbereiteter Filtrerrückstand/(Si-Na-H₂O)-Lösung wird „kontrollierbar aktiviert“ und führte bei der Synthese zu Ausbildung von Zeolith X (sensu stricto).

5.3. Ergebnisse der Versuchsreihe „FR2-Z21“:

In der Experimentserie „FR2-Z21“ wurden insgesamt 41 Versuche ausgeführt, mit dem Ziel, reinphasigen Zeolith Z21 bzw. LTN zu synthetisieren und seinen Kristallisationsverlauf zu untersuchen. Wie frühere orientierende Arbeiten (direkte Synthese; Hartmann et al., 2014) gezeigt haben, kristallisierte Zeolith Z21 untergeordnet zusammen mit HSOD.

Die Röntgenpulverdiffraktogramme aller Produkte der „FR2-Z21“-Reihe sind im Anhang (Abbildungen 70 bis 75) dargestellt, dabei handelt es sich wiederum um Kurzzeit- (45 min) XRD-Messungen zur raschen Übersicht über die jeweiligen Produkte. Langzeit-XRD-Messungen ausgewählter Proben sind in Abbildungen 30 und 43 zusammengefasst. Die Diffraktogramme sind bis 50° 2 Theta dargestellt. Die Unterscheidung der beiden Phasen LTN sowie HSOD aus Röntgendiffraktogrammen ist erschwert, weil einige Reflexe beider Zeolithe eng benachbart sind und Koinzidenzen auftreten.

Die 12 aussagekräftigen Proben (Abbildung 30), die zu Ausbildung von LTN führten und 8 FAU enthaltende Proben (Abbildung 43), werden in diesem Kapitel getrennt detailliert beschrieben. Dies lässt einen umfassenden Überblick über das Syntheseverhalten zu. Die zusätzlichen Langzeitmessungen führten zu einer genaueren Interpretation insbesondere bei der Unterscheidung der Phasenanteile von LTN und HSOD.

Auch hier werden wieder REM/EDX-Ergebnisse (im Text, Abbildungen 31 – 42 und 44 - 55) einbezogen. Die EDX-Analyse wurde in Form der Element-Oxide umgerechnet. Chemische Elemente wie Au, C, oder Verunreinigungen unter 0,1 Gw.% wurden vernachlässigt und die Zusammensetzung der Proben auf 100% normiert.

Die Menge der synthetisierten Produkte sind der Tabelle 5 (Kapitel „Experimentelles“) zu entnehmen.

Neben den ausgewählten Produkten werden alle anderen Proben dieser Reihe am Ende dieses Kapitels vergleichend besprochen.

Im Unterschied zu den Reihen „FR2+KOH und FR2-X“ weist diese gesamte Versuchsserie keinen PHI, ANA oder CHA auf, was aus der Zusammensetzung der Edukte (höhere NaOH-Konzentration und Si/Al-Verhältnis ~ 1 , bei entsprechenden Temperaturen) zu erwarten war. Stattdessen kristallisiert hier durchlaufend HSOD. Die Versuche der Reihe, die zur FAU-Kristallisation führten, enthielten auch Zeolith LTA als Nebenphase.

Die Versuche wurden sowohl mit Zugabe von Zitronensäure, als auch ohne realisiert. Alle Versuche wurden im offenen System (OS) ausgeführt.

Die zur LTN-Ausbildung führenden Versuchsprodukte werden nachfolgend besprochen, die Diffraktogramme sind in Abbildung 30 zusammengestellt:

Impulse

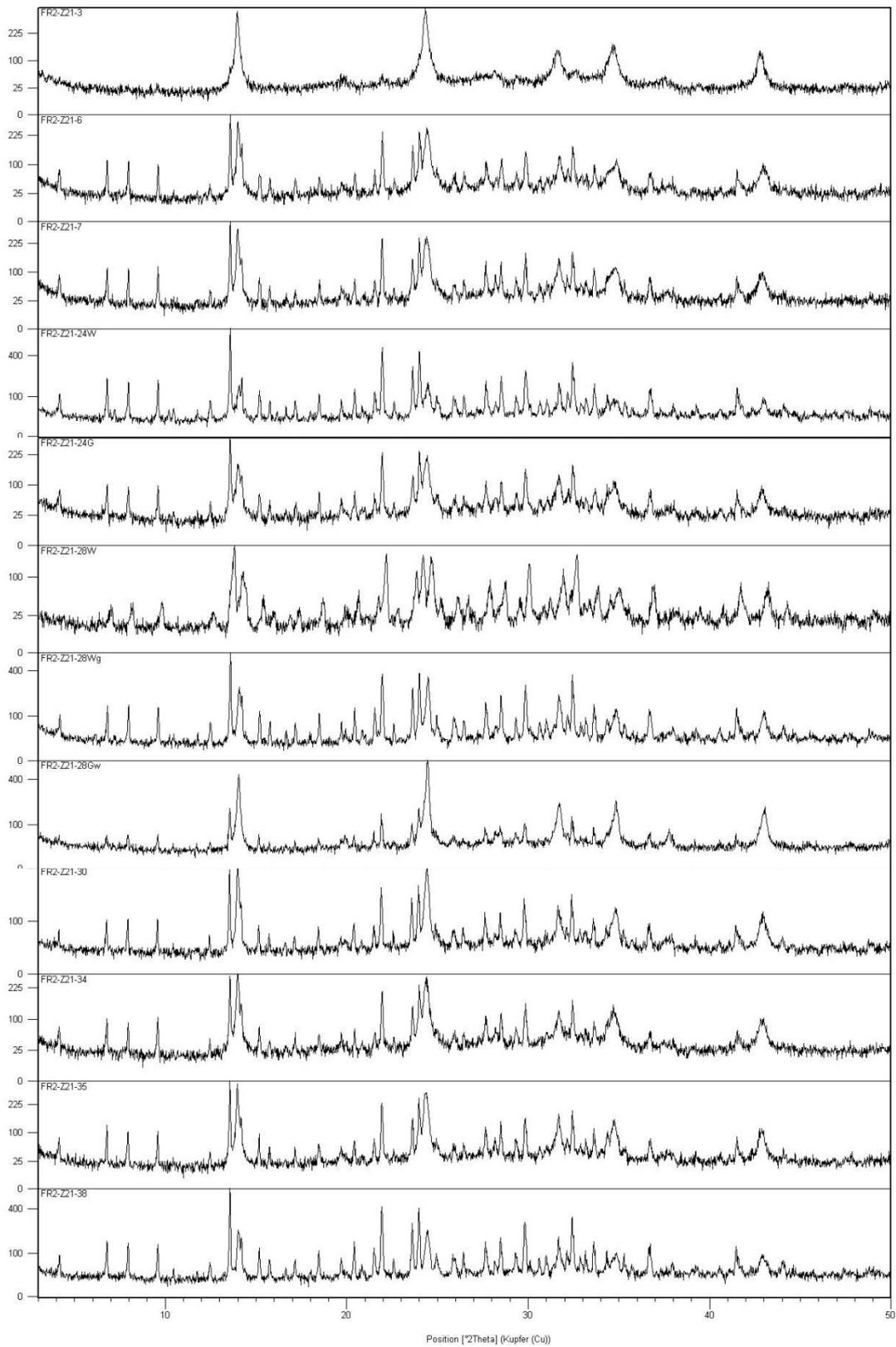


Abbildung 30: Pulverdiffraktogramme ausgewählter Reaktionsprodukte der Versuchsreihe „FR2-Z21“: Proben „FR2-Z21-3, 6, 7, 24W, 24G, 28W, 28Wg, 28Gw, 30, 34, 35 und 38 (Langzeitmessungen, LTN-Produkte).

Probe „FR2-Z21-3“:

Das Röntgenpulverdiffraktogramm mit breiten Reflexen zeigt die Kristallisation von reinem HSOD (PDF – 41,535).

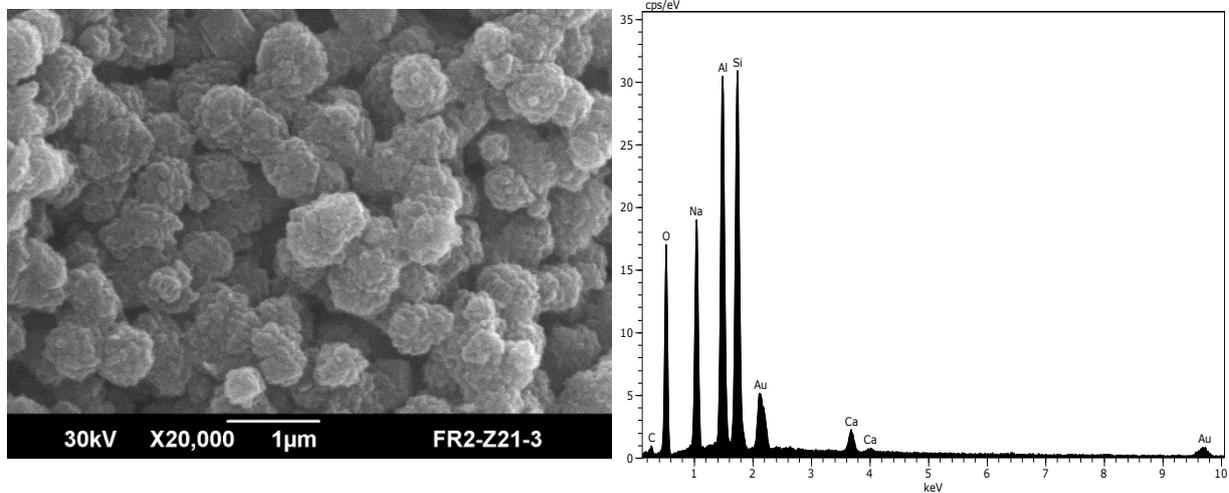


Abbildung 31: REM-Aufnahme (links) und EDX-Spektrum (rechts) der Probe FR2-Z21-3.

Die REM-Aufnahme, Abbildung 31, weist ca. 0,5 μ große kugelige Aggregate von HSOD auf, die durch Aggregation kleinster, isometrischer, etwa 0,1 μ großer Kristallite gebildet werden. Ein einzelner Kristall mit kubischem Habitus ist oben (leicht links von der Mitte) im Bild erkennbar und besitzt eine Größe von 0,4 μ. Der amorphe Anteil ist nicht zu erkennen.

Die EDX-Messungen (Feldanalyse) zeigen folgende Zusammensetzung der Probe (auf Oxiden-Basis berechnet, Gw.%): SiO₂ – 42,6; Al₂O₃ – 33,5; Na₂O – 22,3; CaO – 1,6. Das Si/Al-Verhältnis ist 1,1.

Probe „FR2-Z21-6“:

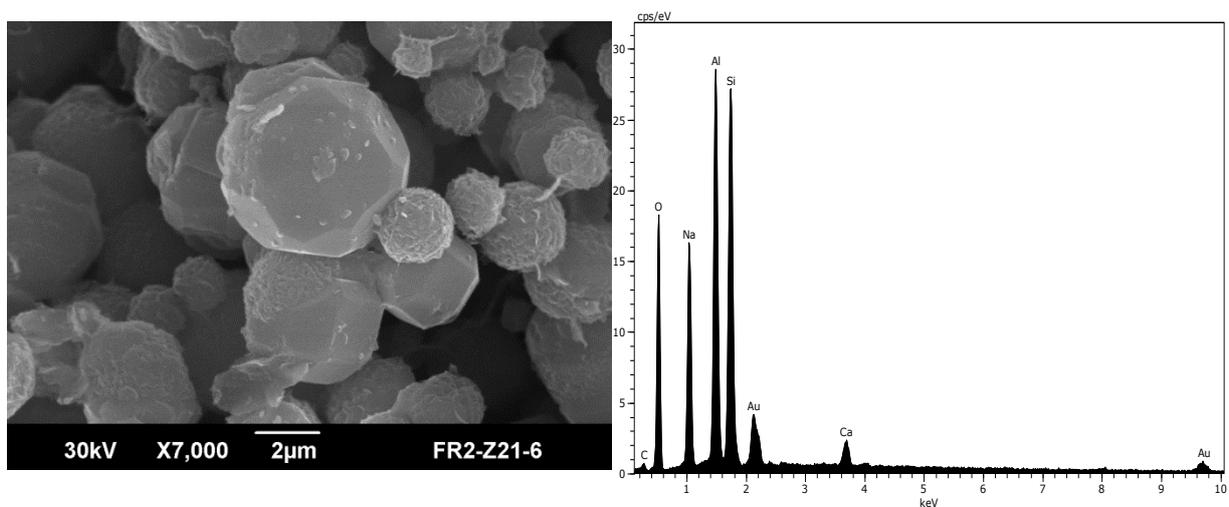


Abbildung 32: REM-Aufnahme (links) von LTN und HSOD und EDX-Spektrum (rechts) von LTN der Probe FR2-Z21-6.

Die XRD-Messung der Probe „FR2-Z21-6“ zeigt die Kokristallisation von LTN (PDF - 27,1405) und HSOD (PDF - 42,215). HSOD kristallisierte hier als Nebenphase.

Das REM-Foto, Abbildung 32, präsentiert den deutlichen Unterschied in der Morphologie beider Phasen. HSOD ist durch Agglomerate und Verwachsungen von ca. 2 bis 3 μ Größe, die aus tafelförmigen bis leistenförmigen bis 0,3 μ großen Kristalliten gebildet sind, gut erkennbar. Die LTN-Kristalle zeigen die Tracht {110} und {100} bei rhombenkuboktaedrischem Habitus und liegen hauptsächlich einzeln in Sichtfeld. Sie sind 3 bis 6 μ groß. Weitere Aufnahmen (hier nicht gezeigt) belegen oftmals Verwachsungen von LTN und HSOD im Sinne von Durchdringlingen. Der LTN-Anteil entspricht etwa 60 – 80% des gesamten Produkts. Der amorphe Anteil der Probe ist nicht zu erkennen.

Die EDX-Analyse von LTN-Zeolith ergab (Gw.%): SiO_2 – 42,7; Al_2O_3 – 34,0; Na_2O – 21,4; CaO – 1,9. Das Si/Al-Verhältnis beträgt dabei 1,1.

Probe „FR2-Z21-7“:

Das Röntgenpulverdiffraktogramm dieser Probe zeigt ebenfalls eine Kokristallisation von LTN (PDF - 27,1405) und HSOD (PDF - 42,215). Einziger Unterschied zwischen den Versuchen 6 und 7 besteht darin, dass der Ansatz „FR2-Z21-7“ nicht gerührt wurde.

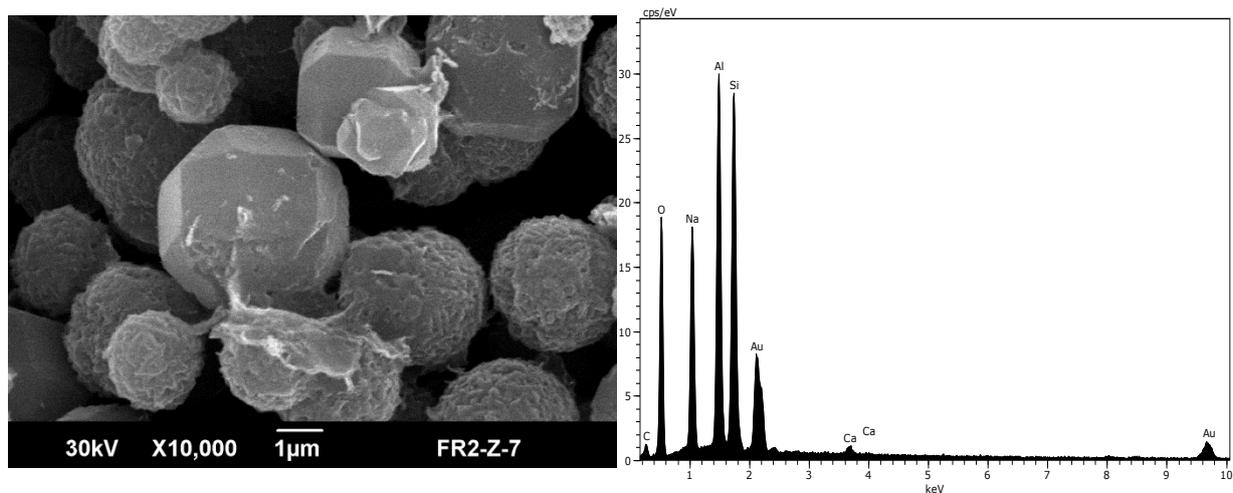


Abbildung 33: REM-Aufnahme (links) von LTN und HSOD und EDX-Spektrum (rechts) von LTN der Probe FR2-Z21-7.

Die REM-Aufnahme, Abbildung 33, zeigt ein ähnliches Bild wie Probe 6, aber der Anteil von HSOD ist höher, als in der vorherigen Probe.

Die EDX-Feldanalyse von LTN (Spektrum in Abbildung 33) zeigt folgende chemische Zusammensetzung (Gw.%): SiO_2 – 42,2; Al_2O_3 – 34,4; Na_2O – 22,9; CaO – 0,5. Das Si/Al-Verhältnis ist 1,0.

Proben „FR2-Z21-24W“ und „FR2-Z21-24G“:

Diese Proben kamen aus dem Versuch „FR2-Z21-24“. Wie bereits schon in den orientierenden Versuchen festgestellt wurde (Kapitel 3, „Vorarbeiten „FR2-X““) bilden die

Zeolith-Phasen oft eine Kruste auf der Oberfläche der Mutterlösung im Synthesgefäß aus. Dies war hier besonders in einem dreitägigen Versuch 24 der Reihe erfolgt.

Die Dicke der entstandenen Zeolith-Schicht betrug einige Millimeter (ca. 3 mm) und zeigte relativ hohe mechanische Stabilität und Festigkeit, so dass es möglich war, fast die ganze Schicht unbeschädigt aus dem Glasbecher herauszunehmen. Sie bestand aus zwei Schichten, einer oberen weißen Schicht und einer unteren grauen Schicht. Die Schichten lassen sich einfach mechanisch, mittels Spatel trennen und weisen, wie bereits gesagt, eine gute Festigkeit auf. So entstanden die Proben „FR2-Z21-24W (weiße Schicht) und G (graue Schicht)“. Des Weiteren wurden sie getrennt analysiert und werden nun beschrieben:

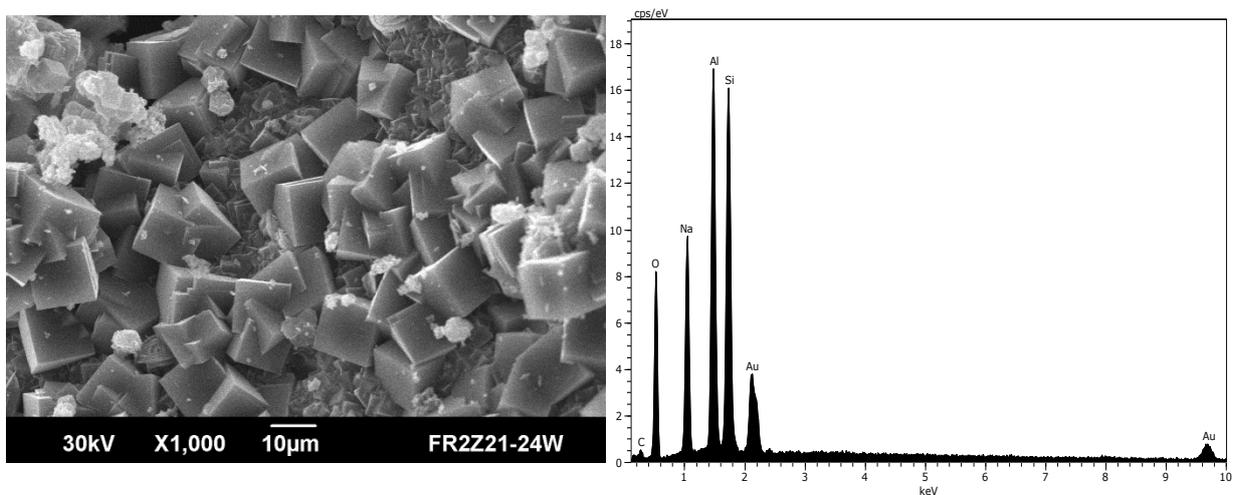


Abbildung 34: REM-Aufnahme von LTN, LTA und HSOD (links) und EDX-Spektrum von LTN (rechts) der Probe FR2-Z21-24W. Untere Seite der weißen Schicht.

Das Röntgenpulverdiffraktogramm weist in beiden Proben LTN als Hauptphase (PDF – 27,1405) mit geringfügigem Anteil von HSOD (PDF – 31,1271) auf. Zusätzlich zeigt Probe „FR2-Z21-24W“ unerhebliche Menge (wenig Prozente) von LTA (PDF – 39,222, Reflex bei

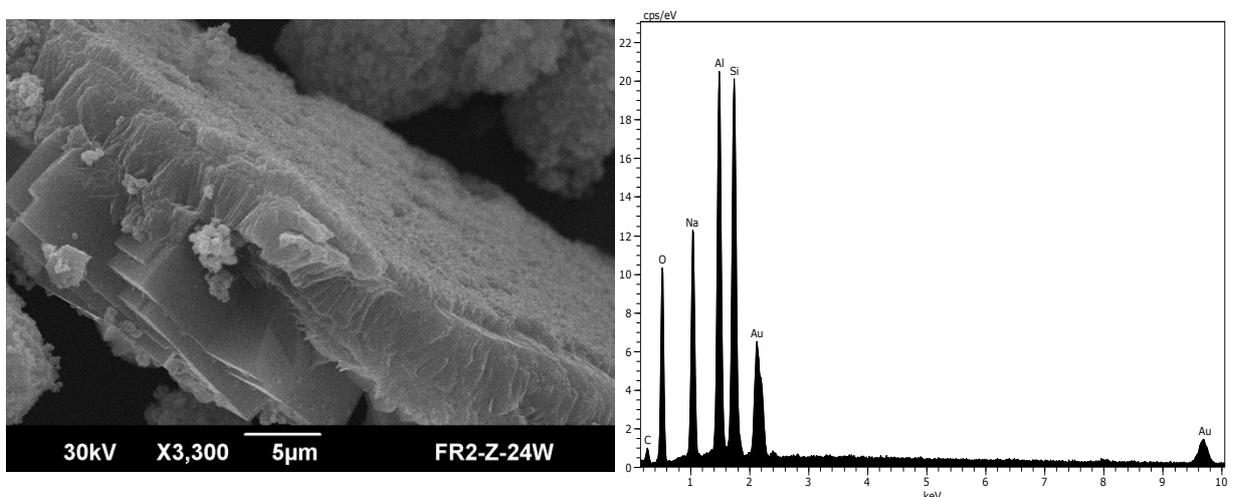


Abbildung 35: REM-Aufnahme von LTN-Schicht (links) und EDX-Spektrum (rechts) der Probe FR2-Z21-24W. Die Schicht wurde waagrecht angeordnet präpariert.

ca. $7,2^\circ$ 2 Theta). Der Unterschied zwischen den Proben besteht generell in der Kristallinität

und im HSOD-Anteil. Die Probe „W“ zeigt dabei etwas höhere Kristallinität, als Probe „G“, und ihr HSOD-Anteil ist hier gering.

Die Abbildung 34 zeigt gut ausgebildete, scharfkantige kubische Kristalle und Verwachsungen von LTN, die in zwei Größen (Fraktionen) vorkommen, einer kleineren (bis 7 μ) mehr im Hintergrund und großen Kristallen und Verwachsungen (10 μ und größer) darüber liegend.

Die EDX-Feldanalyse von LTN (Spektrum in Abbildung 34) zeigt folgende chemische Zusammensetzung (Gw.%): SiO_2 – 43,4; Al_2O_3 – 34,7; Na_2O – 21,9. Das Verhältnis Si/Al ist gleich 1,1. Der Einbau von Ca aus dem Filtrerrückstand ist nur im HSOD- und im LTA-Zeolith festzustellen und findet kaum in der LTN-Phase statt.

Die Abbildung 35 präsentiert den komplizierten Aufbau der oberen Schicht. Bei genauer Betrachtung ist festzustellen, dass die weiße Schicht im Schnitt aus drei Abfolgen aufgebaut ist. Die Grenzen der Abfolgen sind als stufenförmige Brüche gut erkennbar. Die obere Abfolge liegt rechts, oben im Foto, sie ist bis 1 μ dick und erscheint als säulige bis massive Textur. Die Zwischenabfolge ist 3 bis 5 μ dick und wirkt in ihrem Ausbau wiederum säulig bis massiv. Diese Abfolgen wurden in Abbildung 34 als kleine LTN-Kristallfraktion gezeigt. Die großen LTN-Kristalle, weiter nach links und nach unten im Foto (Abbildung 35), gehören zur dritte Abfolge und sind am besten in Abbildung 34 im Vordergrund zu sehen.

Die EDX-Feldanalyse an dieser Stelle (Abbildung 35) zeigt folgende Zusammensetzung (Gw.%): SiO_2 – 43,6; Al_2O_3 – 34,3; Na_2O – 22,2. Das Verhältnis Si/Al beträgt 1,1.

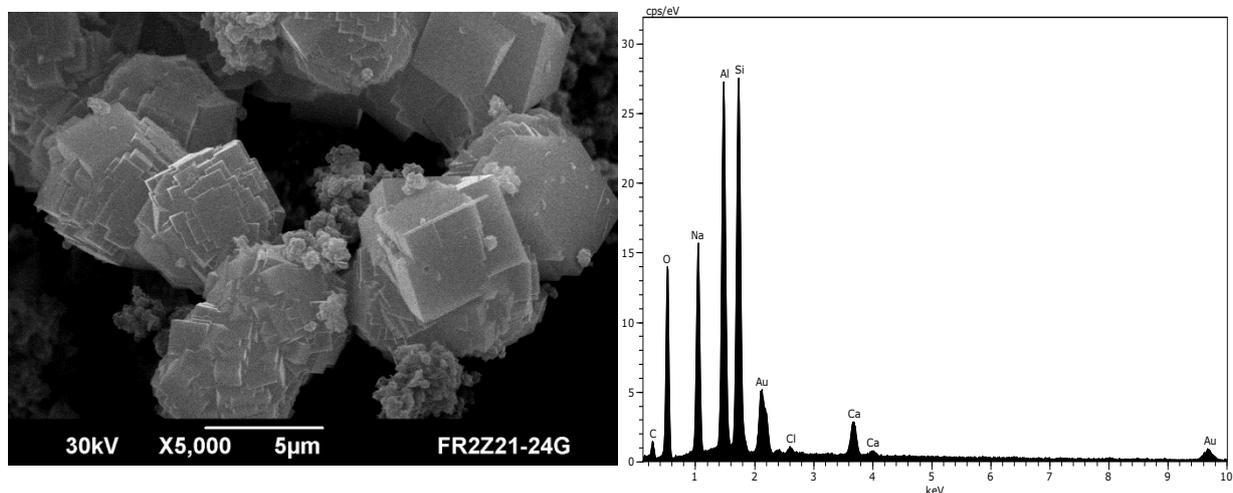


Abbildung 36: REM-Aufnahme (links) von LTN und HSOD und EDX-Spektrum (rechts) der Probe FR2-Z21-24G.

Die REM-Aufnahme, Abbildung 36, zeigt kubische LTN-Kristalle und HSOD-Phase, die in der unteren Schicht mehr verbreitet ist. Die LTN-Kristalle sind kleiner, 0,5 bis 5 μ groß, stark verwachsen und aggregiert. HSOD besitzt tafelige, in einer Richtung leicht gedehnte Kristallite und deren Agglomerate. Die Kristallitgröße liegt bei 0,5 μ und kleiner.

Die EDX-Messungen wurden für das ganze Sichtfeld durchgeführt und zeigen folgende chemische Zusammensetzung (Gw.%): SiO_2 – 42,7; Al_2O_3 – 33,1; Na_2O – 21,0; CaO – 2,9; Cl – 0,3. Das Si/Al-Verhältnis beträgt 1,1. Cl und Ca sind hier in (H)SOD eingelagert.

Proben „FR2-Z21-28W“, „FR2-Z21-28Wg“ und „FR2-Z21-28Gw“:

Der Versuch „FR2-Z21-28“ wurde ähnlich wie Experiment „24“ realisiert, das Experiment erfolgte unter milderer Bedingungen und mit längerer Reaktionszeit, um die Ausbildung von HSOD zu unterdrücken (siehe Kapitel „Experimentelles“).

Wie im Versuch „24“ entstand wieder eine vielschichtige Kruste, die aus drei Abfolgen bestand, die dünner und brüchiger waren, als die aus Synthese „24“. Dadurch war die exakte Trennung der Schichten und deren weitere Präparation erschwert. Wie früher lag eine weiße Schicht (W) oben, dann folgte eine weiß-graue Schicht (Wg) und ganz unten lag eine grau-weiße Schicht (Gw).

Das Röntgenpulverdiffraktogramm zeigt wiederum die Ausbildung von LTN (PDF – 27,1405) und HSOD (PDF – 31,1271). Die oberen zwei Schichten/Abfolgen (W und Wg) enthalten HSOD in geringer Menge, oder als Nebenphase. Die untere Schicht besteht überwiegend aus HSOD.

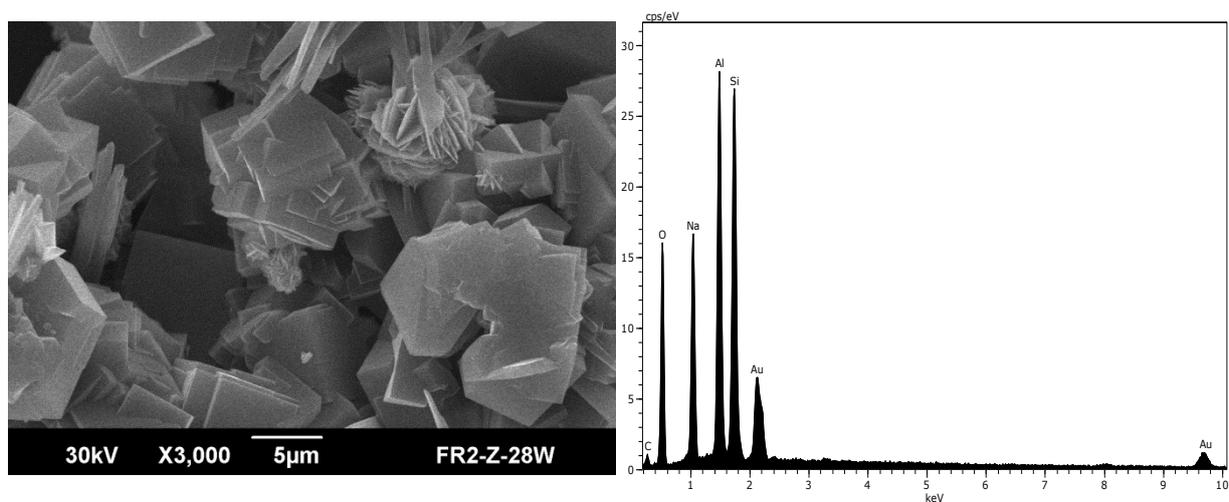


Abbildung 37: REM-Aufnahme von LTN und HSOD (links) und EDX-Spektrum (rechts) von LTN der Probe FR2-Z21-28W/Wg.

Die Abbildung 37 zeigt die REM-Aufnahme von LTN und HSOD. Die würfelförmigen Kristallite von LTN weisen Kristallverwachsungen, Aggregate und Zwillinge auf. Die Größe der LTN-Kristalle beträgt 3 bis 6 µm. HSOD-Zeolith ist der Abbildung in zwei Habitats vorhanden und zwar einmal als lange leistenförmige Kristalle, mit einer Länge etwa 10 µm und mehr, und als sphärische Verwachsungen, die aus tafelförmigen, 1 bis 7 µm großen Kristallen aufgebaut sind.

Die EDX-Analyse an dieser Stelle zeigt folgende chemische Zusammensetzung (Gw.%): SiO_2 – 43,0; Al_2O_3 – 34,5; Na_2O – 22,5. Das Si/Al-Verhältnis beträgt 1,1.

Die Abbildung 38 präsentiert den komplizierten Aufbau der weißen Schicht, die zumindest aus zwei Subabfolgen besteht. Die 1-2 μ dicke obere Subabfolge mit einem Bruchstück, ist auf dem linken Foto dargestellt. Die feinen LTN-Kristalle bilden hier eine tafelige Schicht, auf der seltene, leistenförmige HSOD-Kristalle wachsen. Das rechte Foto in Abbildung 38 zeigt die gesamte weiße Abfolge im Querschnitt.

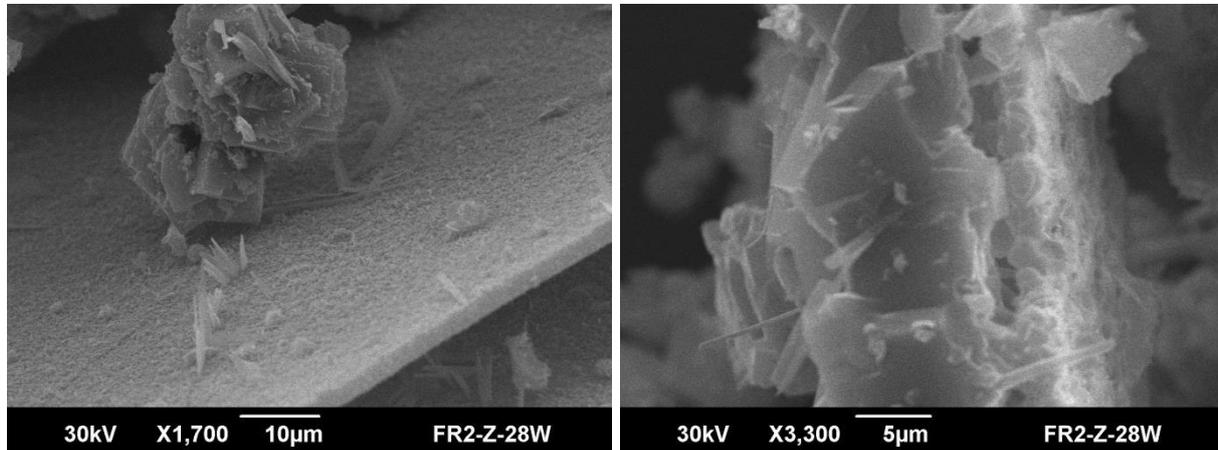


Abbildung 38: REM-Aufnahmen von LTN und HSOD der Probe FR2-Z-21-28W (obere Abfolge).

Die EDX-Feldanalysen der Abfolgen „W und Wg“ zeigen eine annähernd gleiche Zusammensetzung. Diese scheint für LTN-Zeolith generell vorzuliegen.

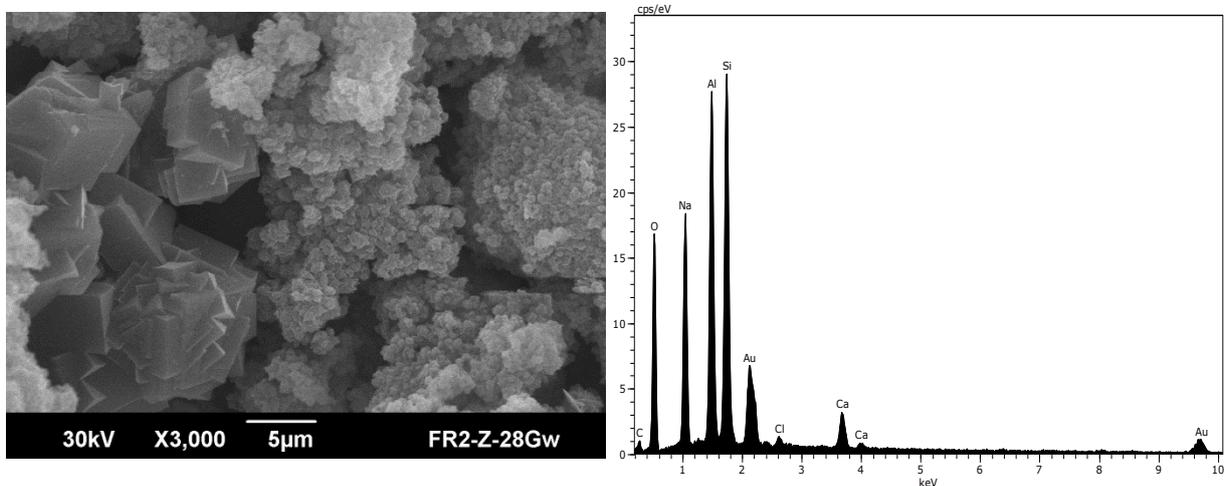


Abbildung 39: REM-Aufnahme von LTN und HSOD (links) und EDX-Spektrum von HSOD (rechts) der Probe FR2-Z-21-28Gw.

Die Abbildung 39 zeigt HSOD und LTN. Die LTN-Beimengung stammt von Bruchstücken der oberen Abfolge, bedingt durch die mechanische Trennung der Schicht. Isometrische, leicht eckige und plättchenförmige HSOD-Kristalle bilden Agglomerate aus und sind ca. 0,5 μ groß.

Die EDX-Feldanalyse der unteren graueren Schicht zeigt folgende chemische Zusammensetzung (Gw.%): SiO₂ – 42,1; Al₂O₃ – 31,7; Na₂O – 23,0; CaO – 2,8; Cl – 0,4. Das

Si/Al-Verhältnis beträgt 1,1. Cl und Ca sind hier in (H)SOD eingelagert, wie auch in der Probe „FR2-Z21-24G“.

Proben „FR2-Z21-30 und 38“:

Die Versuche „FR2-Z21-30 und 38“ wurden auf sehr ähnliche Weise realisiert (siehe Kapitel „Experimentelles“) und deren Produkte sind fast identisch. Der im Versuch „30“ eingesetzte Filterrückstand wurde aber in schwacher NaOH-Wasserlösung vorbehandelt und somit dechloriert.

Die Röntgenpulverdiffraktogramme, Abbildung 30, zeigen Differenzen sowohl in den gesamten Intensitäten, als auch in Bereichen von 14° und 24° 2 Theta, wo die Hauptreflexe von HSOD liegen. Beide Proben weisen eine gute Kristallinität auf und die dazugehörigen PDF-Nummern sind 27,1405 für LTN und 41,535 für HSOD.

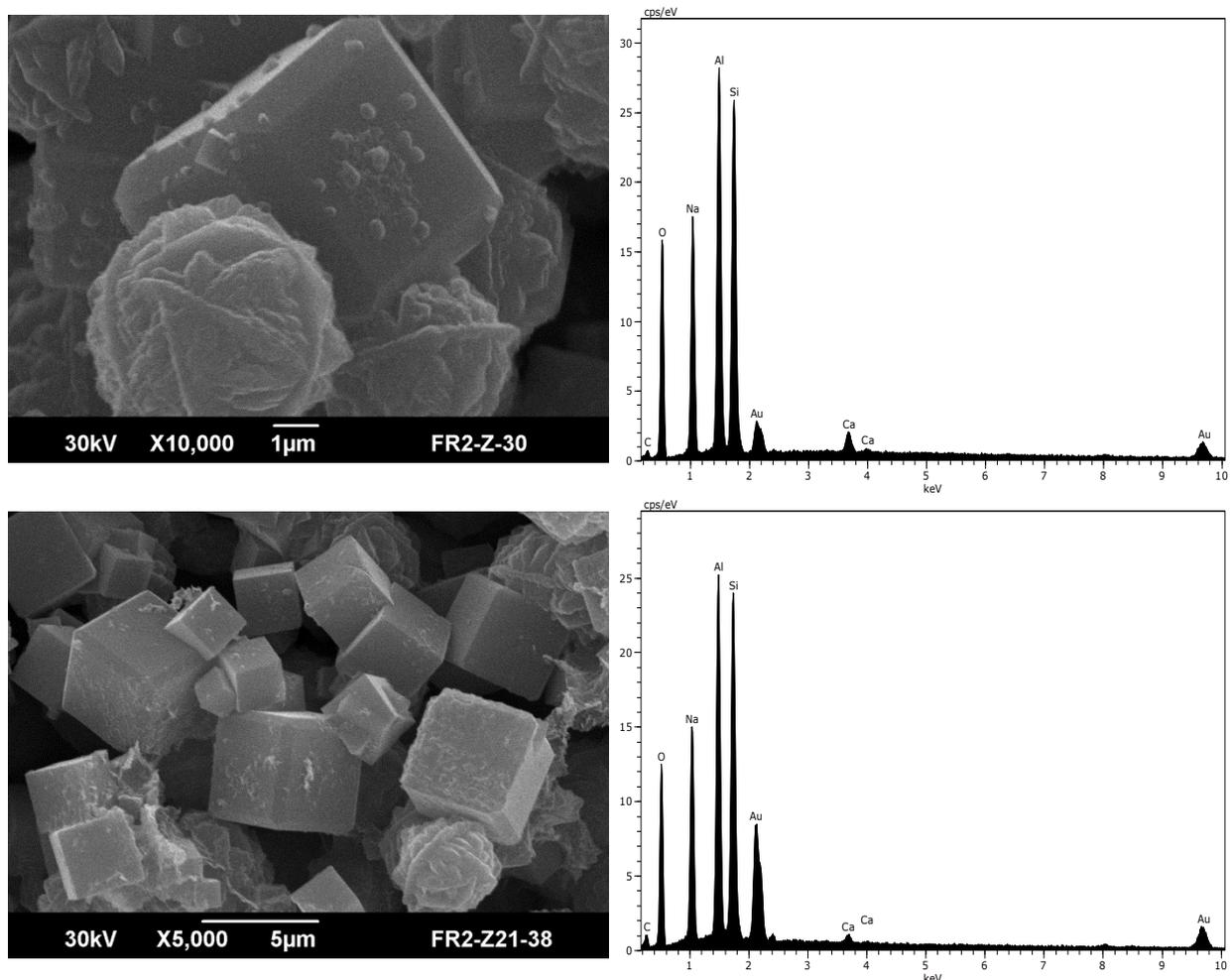


Abbildung 40: REM-Aufnahmen von LTN und HSOD (links) und EDX-Spektren von LTN (rechts) der Proben FR2-Z21-30 und 38.

Die Abbildung 40 zeigt in beiden Produkten („30 und 38“) gut ausgeprägte LTN-Kristalle und deren Verwachsungen, die eine Größe von 2 – 3 μ aufweisen. Die kleineren (1 bis 2 μ) und größeren (3 bis 5 μ) LTN Kristalle machen etwa ein Drittel des LTN-Anteils aus. HSOD ist auch in beiden Proben vorhanden und bildet hier kugelige Aggregate/Verwachsungen, die aus

2 bis 5 μ großen, plättchenförmigen HSOD-Kristalliten aufgebaut sind. Die HSOD Kristallite und Sphäroide liegen sowohl einzeln, als auch auf den LTN Flächen stark eingewachsen vor.

Die 1 bis 3 μ großen LTN-Würfel der Probe „38“ besitzen scharfe Kanten, die Kanten der größeren Kristalle (bis 5 μ) sind in beiden Produkten hingegen abgerundet.

Der Anteil von HSOD in der Probe „FR2-Z21-30“ ist größer (etwa die Hälfte), wobei die Probe „38“ nur 20% bis 30% dieser Phase enthält (das wurde ebenfalls bei zahlreichen REM-Aufnahmen systematisch beobachtet, die hier nicht dargestellt sind).

Die EDX-Feldanalyse der Probe „30“ zeigt folgende chemische Zusammensetzung für LTN-Zeolithe (Gw.%): SiO_2 – 41,2; Al_2O_3 – 34,3; Na_2O – 23,1; CaO – 1,4. Das Verhältnis Si/Al liegt bei 1,0. Unter Berücksichtigung des Messfehlers entspricht der Oxid-Bestand des LTN der Probe „38“ dem der Probe „30“, nur das Si/Al-Verhältnis ist geringfügig höher und entspricht 1,1. Die chemische Zusammensetzung von LTN der Probe „FR2-Z21-38“ ist (Gw.%): SiO_2 – 42,7; Al_2O_3 – 34,2; Na_2O – 22,6; CaO – 0,5.

Probe „FR2-Z21-34“:

Die Röntgenpulverdiffraktometrie weist wiederum auf zwei Zeolithe im Produkt „34“ hin. Wie in früheren Proben sind diese LTN (PDF – 27,1405) und HSOD (PDF – 41,535). Die in Bereichen 14° und 24° 2 Theta liegenden HSOD-Hauptreflexe sind hier etwa ähnlich intensiv, wie die von LTN. Es wird ungefähr von gleichen Mengen beider Zeolith-Phasen ausgegangen.

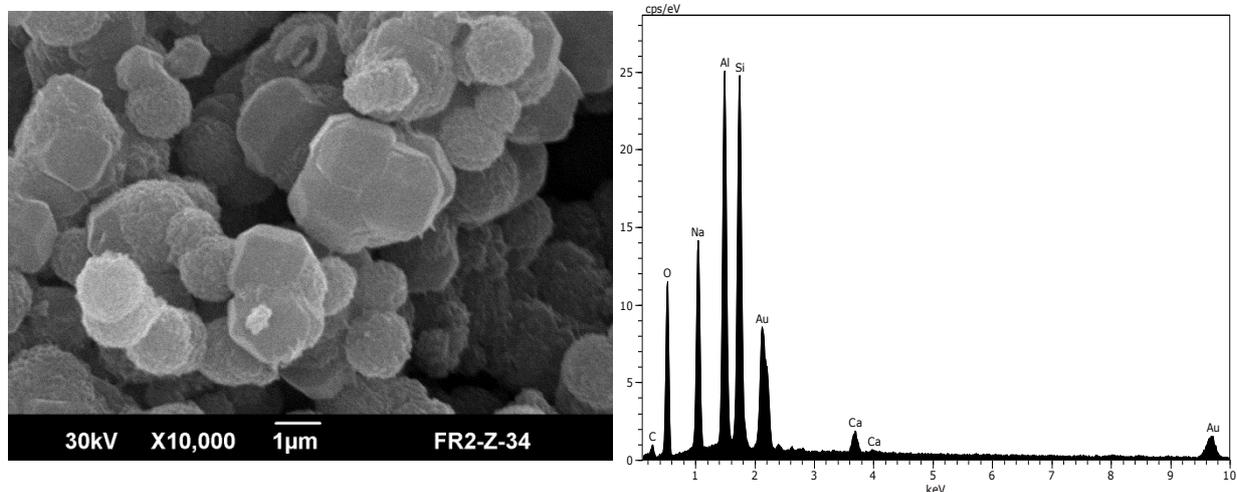


Abbildung 41: REM-Aufnahmen von LTN und HSOD (links) und EDX-Spektren von LTN und HSOD (rechts) der Probe FR2-Z21-34.

Das REM-Foto, Abbildung 41, präsentiert gut gebildete, 1 bis 2 μ große, oft verwachsene Kristalle von LTN und kugelige Aggregate von HSOD von gleicher Größe, die aus 0,1 μ großen, eckigen und plättchenförmigen Kristalliten bestehen. Sehr oft sind beide Zeolithphasen so stark verwachsen, sodass deren Unterscheidung kaum möglich ist.

Die chemische Zusammensetzung (EDX-Feldanalyse) von beiden Phasen ist entsprechend (Gw.%): SiO_2 – 43,5; Al_2O_3 – 33,9; Na_2O – 21,1; CaO – 1,5. Das Verhältnis Si/Al ist ca. 1,1.

Probe „FR2-Z21-35“:

Das Röntgendiffraktogramm der Probe „34 und 35“ sehen sehr ähnlich aus und zeigen wieder ein zweiphasiges Produkt, das aus LTN (PDF – 27,1405) und etwa einer etwa gleichen Menge von HSOD gebildet wird.

Die Abbildung 42 zeigt analog der REM-Aufnahme der Probe „FR2-Z21-34“ (Abbildung 41) zwei Zeolith-Phasen, die nach ihrer Gestalt gleich denen der Probe „34“ beschrieben werden können. Die Zeolith-Kristalle und ihre Aggregate der Probe „35“ sind aber im Vergleich mit der „34“ rund doppelt so groß. Beide Phasen sind wiederum stark verwachsen.

Die chemische Zusammensetzung von LTN (EDX-Feldanalyse, Gw.%) ist: SiO₂ – 46,3; Al₂O₃ – 34,9; Na₂O – 17,9; CaO – 0,9. Das Si/Al-Verhältnis beträgt ~ 1,1.

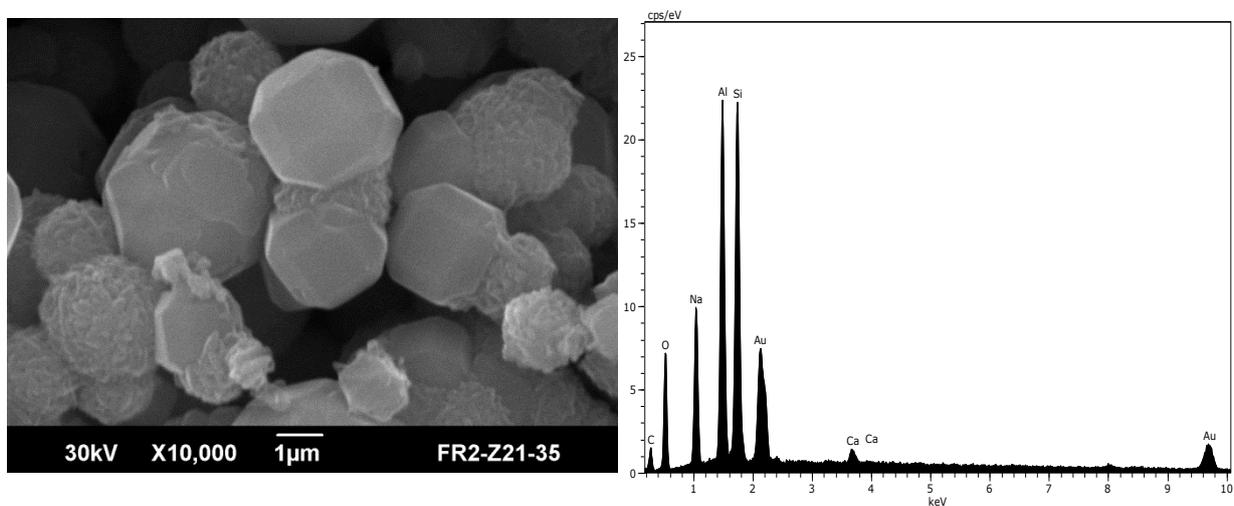


Abbildung 42: REM-Aufnahmen von LTN und HSOD (links) und EDX-Spektren von LTN (rechts) der Proben FR2-Z21-35.

Vergleichende Gegenüberstellung sämtlicher, zu LTN-führenden Versuchsergebnisse der Reihe „FR2-Z21“:

Wie schon im Kapitel „Experimentelles“ beschrieben wurde, waren die Versuchsbedingungen für die LTN Synthese zuerst orientierend aus der Literatur (Duecker et al., 1971) übernommen und modifiziert worden. Aus der Literaturübersicht kann man feststellen, dass die Syntheseparameter $T^{\circ} \sim 100^{\circ}\text{C}$ und $t \sim 1\text{h}$ häufig eingesetzt wurden, was in der vorliegenden Arbeit in bestimmten Grenzen beibehalten wurde. Das für die LTN-Ausbildung passende Verhältnis Si/Al in den Edukten betrug bei den Experimenten der vorliegenden Arbeit stets 1 und die NaOH-Konzentration lag im überwiegenden Fall bei 8 M/l.

In Bezug auf die Synthesebedingungen zeigen die durchgeführten Experimente, dass sogar moderate Abweichungen der Einwaage von NaOH und/oder NaAlO₂ bei der Eduktvorbereitung eine (Ko)Kristallisation von HSOD begünstigen (z. B. Proben „FR2-Z21-3, 8, 9, 11, 17 und 19“).

Die Menge des gesamten LTN/HSOD-Produkts war relativ konstant und betrug 3,5 g im Mittelwert unabhängig vom Verhältnis der kristallisierten Phasen, was darauf hindeutet, dass die für die Kinetik/Massentransport wichtigen Temperatur- und Zeitparameter für LTN-Synthesen passend ausgewählt wurden.

Nur die Proben „FR2-Z21-37 bis 41“ weisen systematisch auf niedrigere Mengen an Syntheseprodukt (weniger als 3 g) bei Erhöhung der Lösungsmenge hin, wobei die NaOH-Konzentration hier auch deutlich höher als 8 M/l war.

Wie in der Reihe „FR2-X“, wurde bei den LTN-Synthesevorbereitungen wiederholt eine rapide (in einigen Minuten) Gelbildung beobachtet. Der Filtrerrückstand war schnell aufgelöst und zu einer zähflüssigen Lösung geworden, die 0,5 mm große Klumpen enthielt. Sowohl aus diesem Grund als auch der Literatur Recherche folgend, wurden wiederum die LTN-Synthesen in zwei bzw. drei Stufen („Voraktivierung/Auflösung – Verdünnung – Synthese“, - siehe Kapitel „Ergebnisse“ der Serie „FR2-X“) durchgeführt.

Eine Abschätzung der Anteile von LTN und HSOD in den Syntheseprodukten erfolgte aus XRD- und REM-Analysen zusammenfassend.

Ab den Synthesebedingungen „FR-Z21-20“ war erstmals die Bildung der Zeolith-Schichten erfolgt. Das Produkt dieses Versuchs wurde zunächst analysiert, ohne eine Aufteilung der Kristallisationsabfolgen vorzunehmen. Die Abfolgen und der Aufbau der entstehenden Zeolithkruste wurde in später synthetisierten Produkten als Besonderheit erkannt und desweiterem getrennt analysiert.

Die Proben „FR2-Z21-24, 27, und 28“, die zur Ausbildung von LTN/HSOD (LTA, untergeordnet) in einer Schichtform mit kompliziertem Abfolgenaufbau führten, weisen auf die entscheidende Rolle von Massentransport-Prozessen bei der Zeolithsynthese hin. Alle diese Produkte wurden bei Langzeit Versuchen (3 bis 7 Tage) synthetisiert.

Die Mengen der Produkte „20, 24 und 28“ sind relativ konstant und entsprechen im Durchschnitt 3,5 g (Tabelle 5) (Beim Überführen des Produkts „27“ in einen Glasbecher wurde ein Teil davon kontaminiert und verloren). Die sehr ähnlichen Versuchsbedingungen „20, 24, 27 und 28“ sind dafür verantwortlich.

Die im Mittel gleichen Mengen der Reaktionsprodukte wurden auch in Kurzzeit (rund 1h) Zeolith-Synthesen beobachtet.

Die Langzeit Versuche, die zu Ausbildung der mechanisch trennbaren und ziemlich stabilen Schicht-Abfolgen von Zeolithen führten, können für die Membran Herstellung von besonderen Interesse werden.

Die Entfernung von Cl durch Waschen des Filtrerrückstands mit schwacher NaOH-Wasserlösung (ca. 0,1 M/l), siehe Vergleich der Proben „FR2-Z21-30 und 38“ in diesem Textteil, zeigte keine Verbesserungen im Sinne der Erhöhung des LTN-Anteils. Es muss aber hier betont werden, dass nur ein Versuch „30“ unter Einsatz von gewaschenem und somit dechloriertem Filtrerrückstand in dieser Serie durchgeführt wurde.

Der Einsatz von variierenden Mengen von Zitronensäure in der LTN-Syntheserieihe führte nicht immer zum gewünschten Ergebnis (Erhöhung des LTN-Anteils) und zeigte, im Verhältnis zu anderen Versuchsparametern, keine deutlichen Regelmäßigkeiten eines Einflusses auf die Zeolithkristallisation.

Die zur FAU-Ausbildung führenden Versuchsprodukte werden nachfolgend besprochen, die Diffraktogramme sind in Abbildung 43 zusammengestellt:

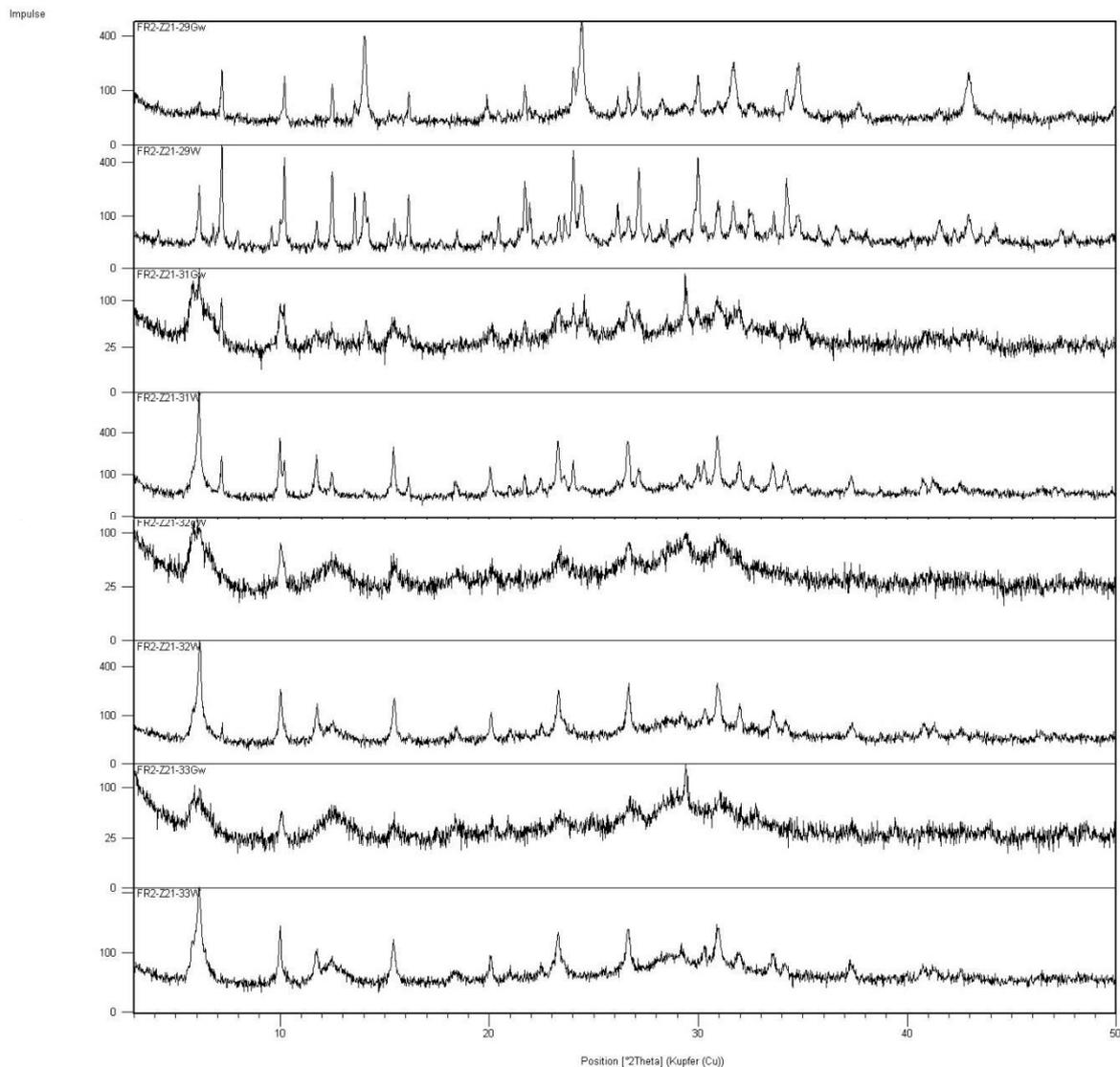


Abbildung 43: Pulverdiffraktogramme ausgewählter Reaktionsprodukte der Versuchsreihe „FR2-Z21“: Proben „FR2-Z21-29Gw, 29W, 31Gw, 31W, 32Gw, 32W, 33Gw und 33W (Langzeitmessungen, FAU-Produkte).

Proben „FR2-Z21-29Gw“, „FR2-Z21-29WO“, „FR2-Z21-29Wst“ und „FR2-Z21-29WU“, bzw. „FR2-Z21-29Gw“ und „FR2-Z21-29W“:

Die Proben stammen aus dem Versuch „FR2-Z21-29“ (siehe Kapitel „Experimentelles“). Die Zeolithe des Produkts „29“ bilden hier wieder eine Kruste in oberem Bereich der

Reaktionslösung. Außerdem wurde nach dem Ablauf der Synthese in diesem Versuch die Ausbildung einer grauen fein dispersen Fraktion auf dem Boden des Reaktionsglases beobachtet. Die synthetisierten Produkt-Abfolgen wurden getrennt gesammelt und analysiert. Auf diese Weise entstanden die Proben: „FR2-Z21-29Gw“ – untere, auf dem Glasboden entwickelte, fein disperse, graue Phase („Gw“ – grau-weiß); „FR2-Z21-29WO“ – obere Abfolge der kompliziert geschichteten Zeolith-Kruste („WO“ – weiße, obere Abfolge); „FR2-Z21-29Wst“ – die weiße Zeolith-Phase, die sich an den Wänden des Reaktionsglases bildete („Wst“ – weiße Zeolith-Phase, die seitlich („st“) entstand, vom Glas entnommen wurde); „FR2-Z21-29WU“ – untere Abfolge der kompliziert gebauten Zeolith-Kruste („WU“ – weiße, untere Abfolge). Etwa ein Drittel des gesamten Produkts „29“ gehörte zu „Gw“-Phase. Die oben entnommene Phase „WO“ und die Abfolge „Wst“ waren nur in geringen Mengen vorhanden, was die weiteren Untersuchungen erschwerte. Der Hauptanteil der Zeolith-Kruste bestand aus der „WU“-Abfolge. Die geringen Probenmengen erforderten die Herstellung von Schwemmpräparaten („WO, WU und Wst“) für die XRD-Übersichtsmessungen (45 min.). Für eine nachfolgende, Langzeit Pulverdiffraktometrie, wurden diese drei Phasen zusammengemischt („FR2-Z21-29W“, Abbildung 43)).

Die sowohl Kurzzeit- (Anhang, Abbildung 73), als auch Langzeit- (Abbildung 43) Röntgenanalyse der Probe „FR2-Z21-29Gw“ zeigen Diffraktionsmuster von HSOD (PDF – 31,1271) als Hauptphase. Die geringen Beimengen von FAU (PDF – 38,237) und LTN (PDF – 27,1405) kamen zu der Probe höchstwahrscheinlich als Bruchstücke aus der oben gebildeten Kruste. Die LTA-Nebenphase (PDF – 39,222) kristallisierte eher zusammen mit HSOD in unterem Bereich, am Boden des Glasbechers, dennoch es ist nicht ausgeschlossen, dass ebenfalls LTA-Phase hier (zumindest teilweise) als Kontamination bei der Präparation aus dem oberen Bereich stammt.

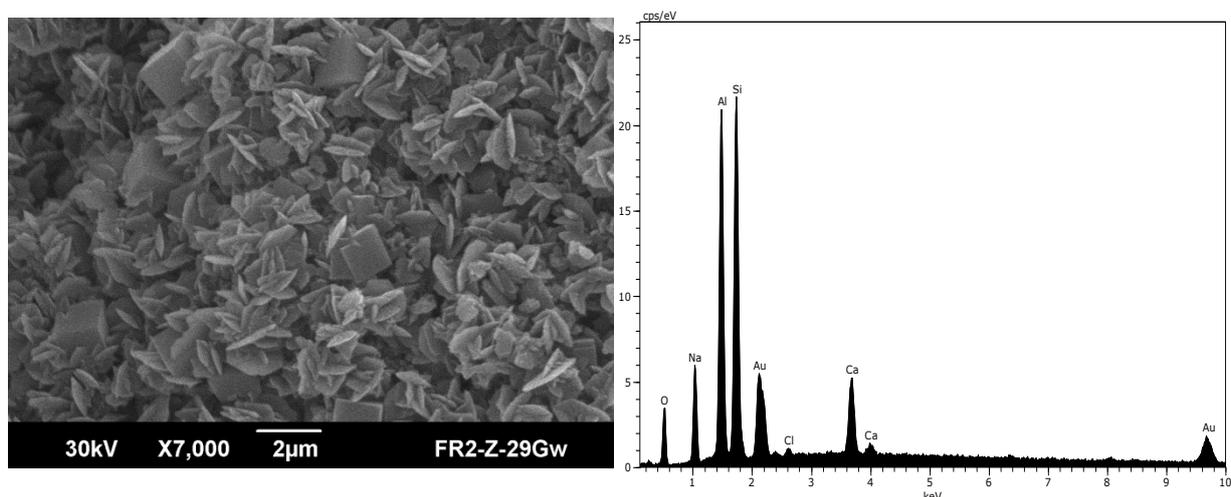


Abbildung 44: REM-Aufnahme (links) und EDX-Spektrum (rechts, Feldanalyse) von HSOD und LTA der Probe FR2-Z21-29Gw. Untere Kristallisationsabfolge.

Die Abbildung 44 zeigt HSOD und LTA der Probe „FR2-Z21-29Gw“. HSOD kristallisiert in Plättchen-Form, die im Hauptanteil 1 bis 2 µ groß und mehrfach verwachsen sind. Gut ausgebildete, scharfkantige und kubische Kristalle und (seltener) Verwachsungen von LTA, sind auch auf dem Foto zu erkennen. Die Größe der Würfel liegt bei etwa 1 µ.

Die EDX-Feldanalyse von HSOD und LTN (Spektrum in Abbildung 44) zeigt folgende chemische Zusammensetzung (Gw.%): SiO_2 – 47,2; Al_2O_3 – 34,1; Na_2O – 11,1; CaO – 7,6; Cl – spurenweise, in Mengen unterhalb des Messfehlers. Das Verhältnis Si/Al ist gleich 1,2. Der Einbau von Ca aus dem Filtrerrückstand findet in HSOD- und in LTA statt. Cl begünstigte die Kristallisation von HSOD und gehört folglich zu dieser Phase.

Die Produkte „FR2-Z21-29WO und Wst“ weisen nur unwesentliche Unterschiede auf und werden an dieser Stelle zusammen beschrieben. Die Abbildung 73 im Anhang zeigte ein vierphasiges Produkt, das aus LTA (Hauptphase, PDF - 39,222), FAU (PDF – 38,237), LTN (PDF – 27,1405) und HSOD (in ganz geringer Menge, möglicherweise aus der darunterliegenden Abfolge „WU“ stammend; PDF – 31,1271) besteht.

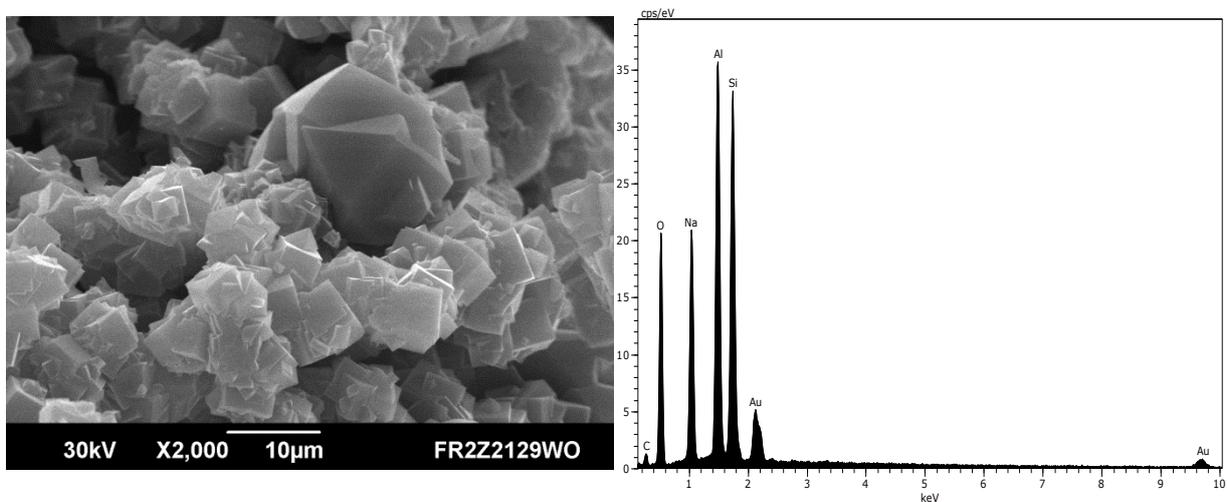


Abbildung 45: REM-Aufnahme (links) und EDX-Spektrum (rechts, Feldanalyse) von LTA, FAU und LTN (HSOD ist im Sichtfeld nicht dargestellt) der Probe FR2-Z21-29WO (Wst). Obere Kristallisationsabfolge.

Das REM-Foto, Abbildung 45, präsentiert mehrfach verwachsene, scharfkantige LTA-Würfel, die eine Größe von ca. 5μ haben. Beinahe im Zentrum des Fotos liegt ein 20μ großer, LTN-Kristall, als Durchdringungs-Vielling. Darüber hinaus beobachtet man kleine (1 bis 2μ) FAU-Oktaeder. HSOD ist hier nicht zu erkennen.

EDX-Messungen weisen auf folgende chemische Zusammensetzung der Probe hin (Gw.%): SiO_2 – 42,3; Al_2O_3 – 34,9; Na_2O – 22,8. Das Si/Al -Verhältnis ist rund 1,0.

Die XRD-Analyse der Probe „FR2-Z21-29WU“ zeigt wieder das Vorliegen von vier Zeolith-Phasen auf, deren Anteile der unteren Krustenabfolge annähernd gleich sind (Abbildung 43 und Anhang, Abbildung 73).

In Abbildung 46 sind LTN-, LTA- und FAU-Zeolithe der „WU“-Abfolge dargestellt. Die LTN-Zeolithe haben würfelförmigen bis kuboktaedrischen Habitus und die Kristalle sind bis 10μ groß. Die LTA und FAU sind stark agglomeriert und haben eine Größe von ca. 1 bis 2μ . Der FAU kristallisiert in oktaedrischer Form und LTA zeigt Würfel, die teils stark verwachsen sind.

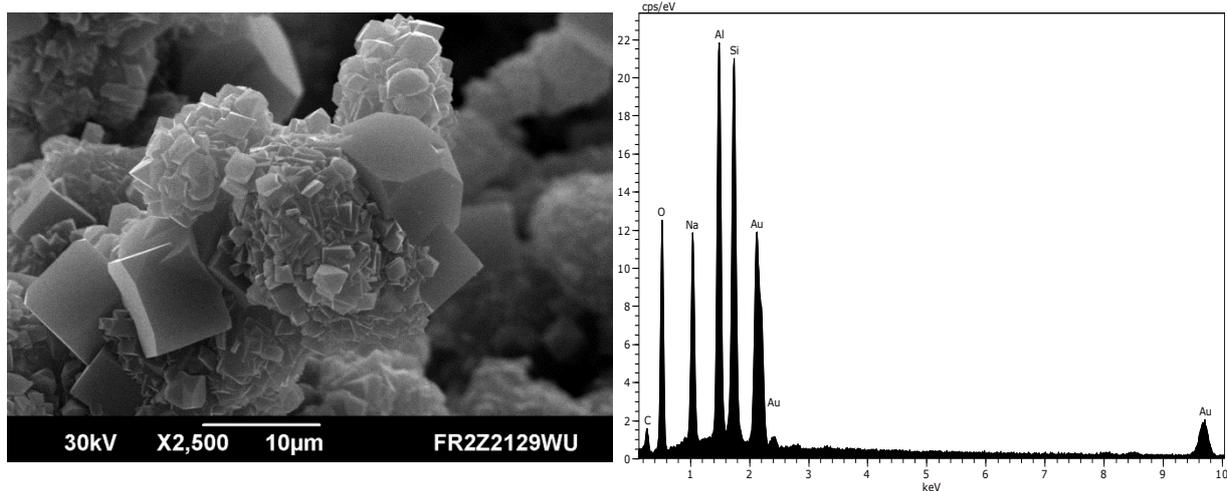


Abbildung 46: REM-Aufnahme (links) und EDX-Spektrum (rechts, Feldanalyse) von FAU, LTA und LTN der Probe FR2-Z21-29WU. Untere Kristallisationsabfolge der Zeolith-Kruste.

Die chemische Zusammensetzung (EDX-Feldanalyse) zeigte folgenden Oxid-Bestand (Gw.%): SiO_2 – 44,0; Al_2O_3 – 35,4; Na_2O – 20,6. Das Si/Al-Verhältnis liegt bei 1,1.

Die gesamte Produktmenge der Probe „29“ beträgt 2,9 g.

Die Probe „29“ zeigt einige Regelmäßigkeiten:

- Der HSOD-Anteil wird im Reaktionsraum von oben nach unten höher, bis zu Ausscheidung von fast reinem HSOD;
- Der LTA-Anteil ist in oberem Bereich der Kruste größer;
- Die höchste Menge von FAU wurde in der „WU“-Abfolge festgestellt;
- Cl und Ca reichern sich im unteren Bereich des Reaktionsgefäßes an.

Proben „FR2-Z21-31Gw und FR2-Z21-31W“:

Der Versuch „FR2-Z21-31“ wurde in der Ausführung sehr ähnlich zu „29“ realisiert. Der Unterschied lag nur in der Variation der Syntheszeit und Temperatur (Kapitel „Experimentelles“, Tabelle 5). Wie im Experiment „FR2-Z21-29“ wurde hier wieder ein krustenförmiges Reaktionsprodukt beobachtet. Wie bisher entstand ein fein disperses Material am Boden des Reaktionsglases. Die Zeolith-Kruste war jedoch nur halb so stark wie im Produkt „29“ (ihre Dicke betrug 1 bis 2 mm). Die Schicht/Abfolge-Trennung war nicht erkennbar, aber der obere Teil der Kruste war deutlich heller.

Das Röntgenpulverdiffraktogramm (Abbildung 43 und Anhang, Abbildung 73) des Produkts „FR2-Z21-31Gw“ zeigt zwei Zeolith-Phasen, nämlich eine LTA-Beimenge (PDF – 39,222; $\sim 7,2^\circ$ 2 Theta) und die FAU-Hauptphase mit einer Struktur von ZSM-3/EMT (PDF – 38,317/PDF – 46,566). Die Langzeit XRD-Messung präsentiert deutlicher, dass die Reflexe von LTA ganz schmal ausgeprägt und von FAU breiter in ihrer Ausprägung sind. Der bei ca. 6° 2 Theta liegende Reflex ist im Vergleich zu FAU aber besonders stark verbreitert. Daher wurde eine weitere hochauflösende Analyse mit angepassten Messparametern durchgeführt. So konnte festgestellt werden, dass drei Reflexe bei $5,8^\circ$, $6,2^\circ$ und $6,6^\circ$ 2 Theta nah

beieinander liegen und bei zu kurzzeitiger Messung einen breiten Reflex bildeten. Somit ließ sich die FAU-Phase der EMT (ZSM-3)-Zeolithphase zuordnen (Treacy, Higgins, 2001).

Die REM-Aufnahme, Abbildung 47, weist auf ein relativ homogenes Produkt hin. Die äußerst kleinen, bis $0,1 \mu$ großen, in eine Richtung leicht gedehnten Kristallite von FAU bzw. EMT bedecken beinahe das ganze Sichtfeld. Der auf dem Foto einzige LTA-Kristall (ca. $0,5 \mu$ groß) zeigt wiederum eine würfelige Form bezeichnet und befindet sich links, in der Mitte der Abbildung 47.

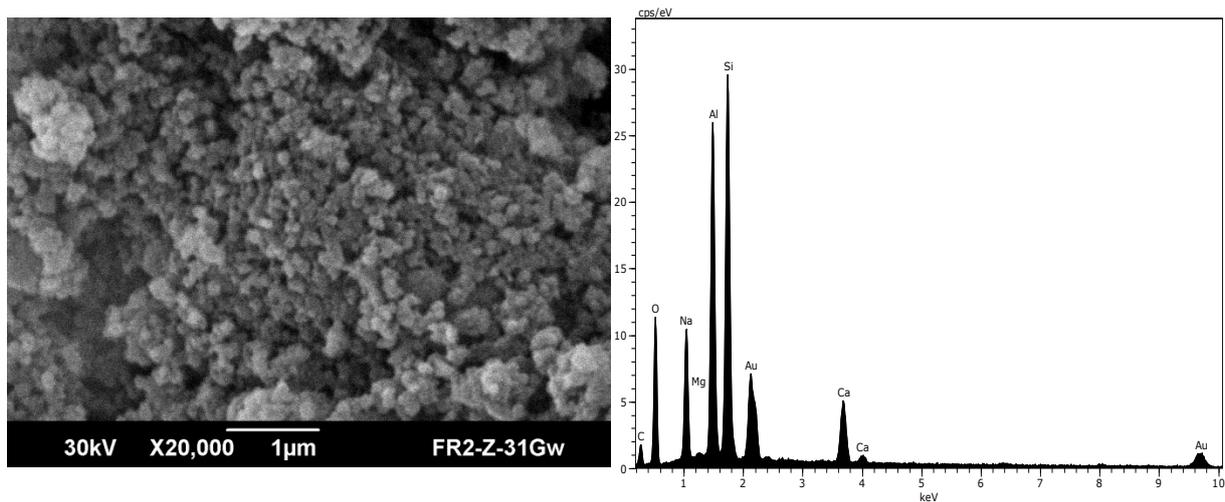


Abbildung 47: REM-Aufnahme (links) und EDX-Spektrum (rechts, Feldanalyse) von FAU und LTA der Probe FR2-Z21-31Gw.

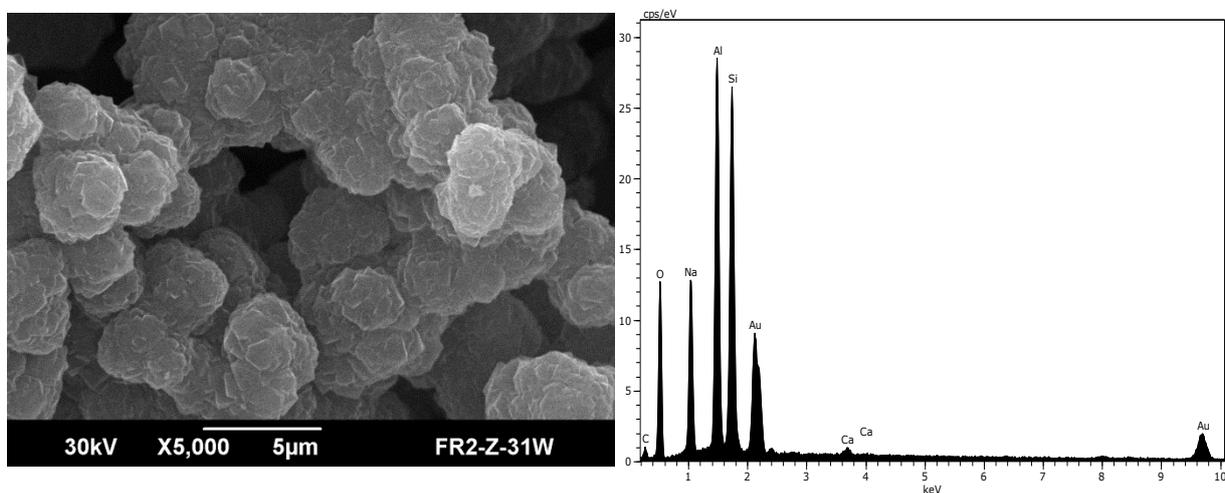


Abbildung 48: REM-Aufnahme (links) und EDX-Spektrum (rechts) von FAU bzw. LSX der Probe FR2-Z21-31W.

Die EDX-Feldanalyse ergab folgende chemische Zusammensetzung (Gw.%): SiO_2 – 46,2; Al_2O_3 – 31,8; Na_2O – 15,5; CaO – 5,6; MgO – 0,9. Das Si/Al-Verhältnis liegt bei 1,2.

Die XRD-Analyse der Probe „FR2-Z21-31W“ (Abbildung 43) präsentiert nun erstmal in dieser Reihe die Kristallisation von FAU (PDF – 38,237) als Hauptphase und LTA (PDF – 39,222), aber mit höheren Reflex-Intensitäten als in der Probe „Gw“. Der FAU-Reflex bei etwa $6,0\text{-}6,2^\circ$ 2θ ist wieder verhältnismäßig breit in seiner Basis und zeigt eine Schulter

beiderseitig an seinen Flanken, die die Lagen von $5,8$ und $6,6^\circ$ auf der 2 Theta-Scala besitzen. Aus diesem Grund und von der EDX-Analyse (siehe weiter unten) ausgehend wurde der FAU dem LSX-Zeolith zugeordnet und die Reflexe bei $5,8$ und $6,6^\circ$ 2 Theta wurden einer Beimischung aus „Gw“ zugeschrieben.

Das REM-Foto, Abbildung 48, der „W“-Abfolge zeigt Agglomerate/Aggregate von FAU-Kristallen. Die Kristallkanten weisen einen Winkel auf, der meist 120° beträgt. Stellenweise wurden auch seltenen FAU-Kristalle mit oktaedrischem Habitus beobachtet, die in Abbildung 48 in der oberen linken Ecke dargestellt sind. Die Kristallgröße schwankt im Bereich $0,5$ bis 2μ .

Die chemische Zusammensetzung beträgt (Gw.%): $\text{SiO}_2 - 44,5$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 36,3$; $\text{Na}_2\text{O} - 18,8$; $\text{CaO} - 0,4$. Das Si/Al-Verhältnis beträgt $1,0$.

Die Abbildung 49 präsentiert gut ausgebildete Verwachsungen von LTA. Die Größe der Kristalle liegt zwischen $2 - 3 \mu$.

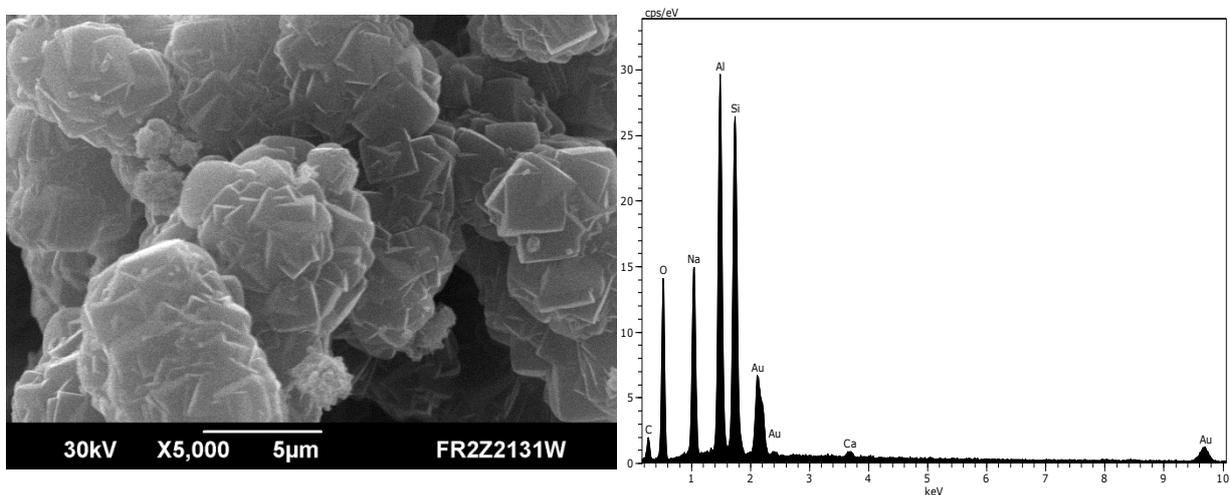


Abbildung 49: REM-Aufnahme (links) und EDX-Spektrum (rechts) von LTA der Probe FR2-Z21-31W.

Die auf Oxid-Basis berechnete Zusammensetzung des LTA ist (Gw.%): $\text{SiO}_2 - 43,2$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 35,9$; $\text{Na}_2\text{O} - 20,6$; $\text{CaO} - 0,3$. Das Si/Al-Verhältnis beträgt $1,0$.

Proben „FR2-Z21-32gW und FR2-Z21-32W“:

Diese Proben stammen aus dem Experiment „FR2-Z21-32“. Die Synthese wurde nahezu identisch zu Experiment „31“ ausgeführt (siehe Kapitel „Experimentelles“), nur lediglich die Synthesetemperatur wurde um weitere 10°C verringert und betrug jetzt nur noch 30°C .

Wiederholt scheiden sich die Zeolithabfolgen räumlich getrennt ab. Sie bilden einmal wiederum eine weiße Kruste und fein disperses Material auf dem Boden des Reaktionsglases. Beide Reaktionsphasen sahen sowohl makroskopisch als auch mikroskopisch verhältnismäßig homogen aus. Nachfolgend wird das Syntheseprodukt der Kruste mit „FR2-Z21-32W“ und das Produkt des Bodensatzes mit „FR2-Z21-32gW“ bezeichnet. Die Dicke der Kruste machte ca. 1 mm aus. Die gesamte Produktmenge der Probe „32“ betrug $1,2 \text{ g}$.

Das Röntgenpulverdiffraktogramm der Probe „FR2-Z21-32gW“ (Abbildung 43 und Anhang, Abbildung 74) zeigt die Ausbildung von FAU. Der FAU kristallisiert wiederum in der Form von EMT/ZSM-3 (PDF – 46,566/PDF – 38,317). Die ganz schwach entwickelten und sehr breiten Reflexe, die kaum vom Untergrund zu unterscheiden sind, gehören zu LTA-Zeolith. Die LTA-Kristallisation ist bei diesen Bedingungen somit sehr deutlich unterdrückt.

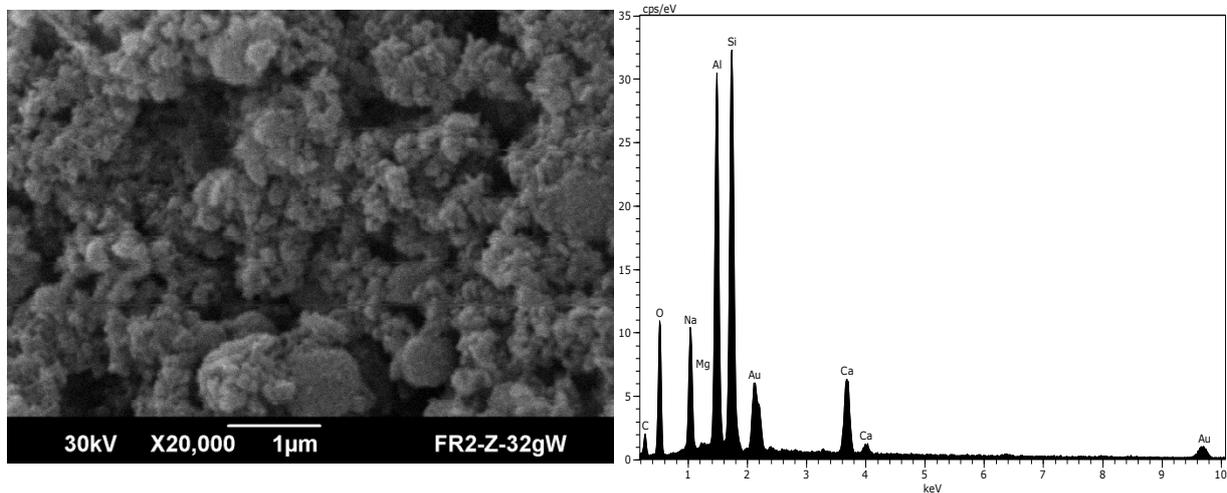


Abbildung 50: REM-Aufnahme (links) und EDX-Spektrum (rechts, Feldanalyse) von FAU der Probe FR2-Z21-32gW.

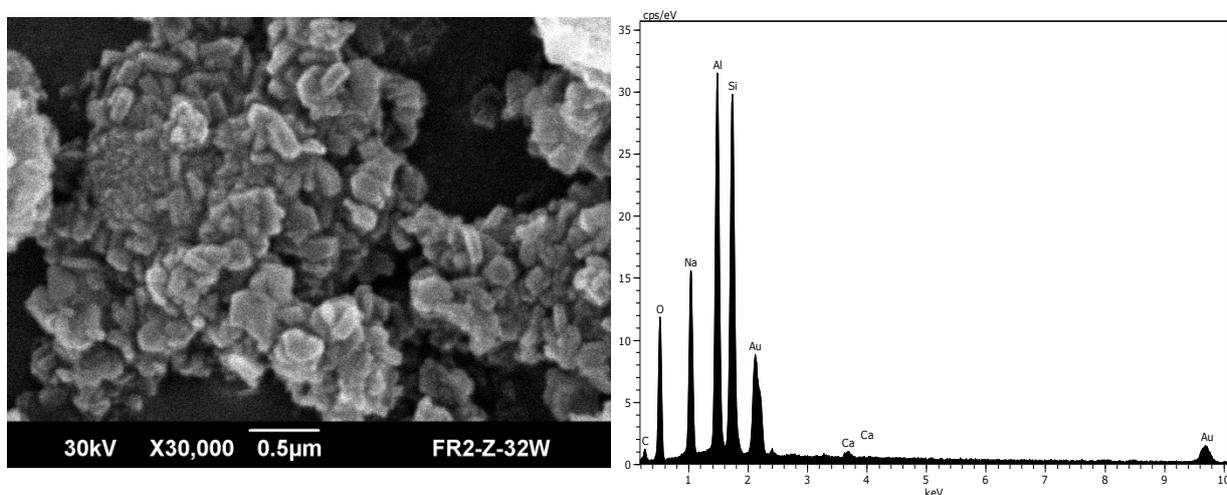


Abbildung 51: REM-Aufnahme (links) und EDX-Spektrum (rechts, Feldanalyse) von FAU der Probe FR2-Z21-32W.

Die REM-Aufnahme, Abbildung 50, weist kleine und isometrische Kristallite und ihre Agglomerate auf. Die Größe der Kristallite liegt unter $0,1 \mu$.

Die chemische Zusammensetzung ist (Gw.%): SiO_2 – 46,0; Al_2O_3 – 32,6; Na_2O – 13,8; CaO – 6,6; MgO – 1,0. Das Si/Al-Verhältnis liegt bei 1,2.

Die XRD-Analyse des Produkts „FR2-Z21-32W“ (Abbildung 43 und Anhang, Abbildung 74) weist auf FAU-Zeolith hin. Die geringe Menge (unter einigen Prozenten) von LTA-Zeolith gehört wahrscheinlich zur unteren „gW“-Abfolge. Der Hauptreflex von FAU bei ca. $6,1$ –

6,2° 2 Theta besitzt wiederum zwei Schultern bei 5,8 und 6,6° 2 Theta. Die dazu passende PDF-Karte ist 38,237.

Auf dem REM-Foto, Abbildung 51, sind plättchenförmige und isometrische Kristalle von FAU dargestellt. Die Plättchen des FAU liegen häufig senkrecht zur Sichtfläche und sehen somit in einer Richtung ausgedehnt (stängelig) aus. Die Größe der Kristalle entspricht im Durchschnitt 0,2 – 0,3 µ.

Die chemische Analyse (Gw.%) der Probe „W“ zeigt: SiO₂ – 44,5; Al₂O₃ – 35,4; Na₂O – 19,8; CaO – 0,3. Das Si/Al-Verhältnis liegt unter 1,1.

Die Analysen für diese Probe in ihrer Gesamtheit weisen eindeutig auf die Kristallisation von FAU hin, allerdings war die genaue Zuordnung zu einer FAU-Art erschwert, sehr wahrscheinlich handelt es sich wieder um LSX-EMT/ZSM-3.

Die Produktabfolgen weisen eine bessere Kristallinität im oberen Bereich des Syntheseraums auf (Zeolithkruste). Der untere Bereich („gW“) zeigt eine Si-, Ca- und Mg-Anreicherung.

Proben „FR2-Z21-33Gw und FR2-Z21-33W“:

Der Versuch „FR2-Z21-33“ wurde analog zum Experiment „32“ durchgeführt, aber die Synthesetemperatur betrug jetzt nur noch 25°C.

Wie im vorherigen Versuch bildete sich eine Zeolithkruste, die etwa 1 mm dick war, hervorgerufen sicherlich durch die längere Synthesedauer (siehe Kapitel „Experimentelles“). Unter der krustenförmigen Zeolith-Abscheidung entstand ein fein disperser Bodensatz.

Die gesamte Probenmenge betrug 1,1 g.

Die Röntgenpulverdiffraktogramme der Produkte „32 und 33“ sehen fast identisch aus, nur die Reflex-Intensitäten bei 5,8 und 6,6° 2 Theta zeigen Unterschiede (Abbildung 43 und Anhang, Abbildung 74).

Das Produkt „FR2-Z21-33Gw“ weist breite und eher diffuse Reflexe auf und der Untergrund ist hoch. Die Zeolithphase wurde als EMT/ZSM-3 (PDF – 46,566/PDF – 38,317) identifiziert.

Die REM-Aufnahme, Abbildung 52, präsentiert isometrische Kristallite und sphärische Agglomerate. Die Kristallitgröße ist kleiner als 0,1 µ.

Die EDX-Feldanalyse an dieser Stelle zeigt folgende Zusammensetzung (Gw.%): SiO₂ – 47,1; Al₂O₃ – 30,3; Na₂O – 12,8; CaO – 8,8; MgO – 1,0. Das Verhältnis Si/Al ist gleich 1,3.

Die Probe „FR2-Z21-33W“ mit ihrem XRD-Reflexmuster weist auf FAU-Zeolith hin (Abbildung 43 und Anhang, Abbildung 74). Die Reflexe bei 5,8 und 6,6° 2 Theta sind relativ gut ausgeprägt und die passenden dazu PDF-Datensätze sind 38,237 (LSX) und 38,317 (ZSM-3).

In REM-Aufnahmen ähnelt die Probe „33W“ dem Produkt „FR2-Z21-32W“. In Abbildung 53 sind plättchenförmige und isometrische Kristalle von FAU zu erkennen. Die FAU-Plättchen

liegen häufig senkrecht zur Sichtfläche und sehen somit in einer Richtung ausgedehnt (stängelig) aus. Die Größe der Kristalle entspricht im Durchschnitt $0,2 - 0,3 \mu$.

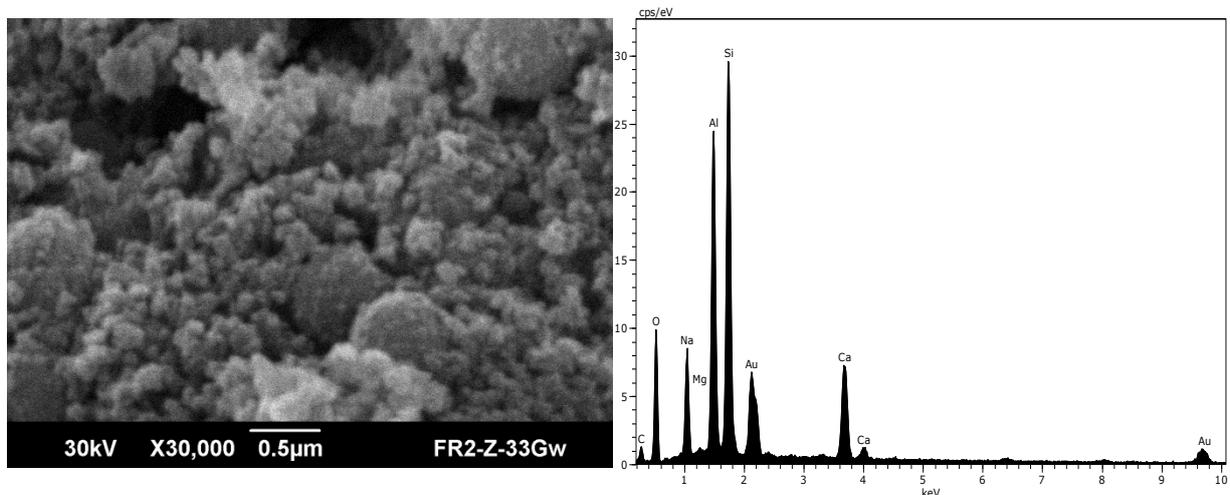


Abbildung 52: REM-Aufnahme (links) und EDX-Spektrum (rechts, Feldanalyse) von FAU der Probe FR2-Z21-33Gw.

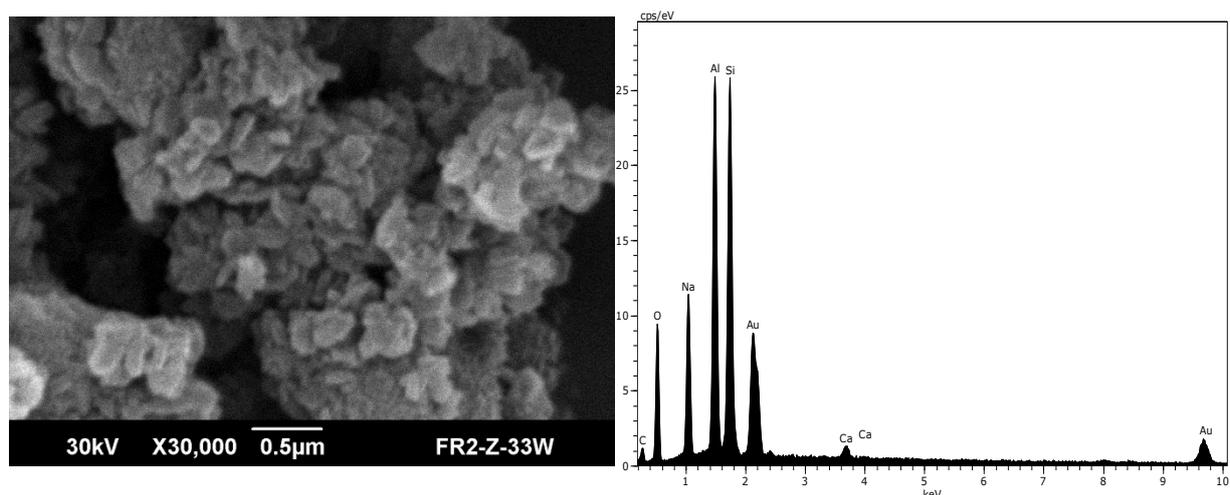


Abbildung 53: REM-Aufnahme (links) und EDX-Spektrum (rechts, Feldanalyse) von FAU der Probe FR2-Z21-33W.

Vergleichende Gegenüberstellung sämtlicher, zu FAU-führenden Versuchsergebnisse der Reihe „FR2-Z21“:

Die zu FAU-Ausbildung führenden Experimente „FR2-Z21-29 und 31 – 33“ wurden, wie auch die ganze „FR2-Z21“-Serie, in einem offenen System (OS) durchgeführt. Dies gestattete die direkte Kontrolle über die zeitliche Entwicklung des Reaktionssystems, was besonders wegweisend für die Versuche war, bei denen Zeolithe in Schicht-Form entstanden.

Die Syntheseprodukte der Reihe „FR2-Z21“ deckten einen bisher nicht beobachteten Übergang von einer LTN- zu einer FAU-Kristallisation auf. Beim Vergleich der Produkte 28, 29 und 31 (bzw. beim Vergleich alle schichtförmigen Zeolith-Produkte dieser Reihe) und der dazu gehörenden Synthesebedingungen kann festgestellt werden, dass lediglich eine

Verringerung der Synthesetemperatur (ab 60°C auf 50°C) den kontinuierlichen Übergang von LTN (HSOD)- zum FAU-Kristallisationssystem veranlasste. Die Synthesenzeiten wurden dabei so gewählt, dass die entstandenen Versuchsprodukte mengenmäßig für weitere Untersuchungen ausreichend vorhanden waren. Die für eine NaX-Zeolithsynthese notwendige Konzentration von NaOH war hier zu hoch (7 M/l gerundet, - vergleich mit Petrov et al., 2013 b und Ergebnisse im Kapitel „Vorarbeiten „FR2-X““), wobei das Si/Al-Verhältnis in der Ausgangsmischung etwa 1 entsprach. Solche Bedingungen, sowohl mit KOH-Zugabe, als auch ohne, werden oft für die LSX-Synthese gewählt (Zhdanov et al., 1981).

Die zur schichtförmigen Ausbildung von Zeolithabfolgen führenden Experimente weisen auf Besonderheiten und Gemeinsamkeiten in der Entwicklung der Abfolgen hin:

- Der Hauptanteil der HSOD-Phase entsteht im unteren Kristallisationsraum;
- Die größere FAU und/oder LTA-Phasenmenge wurden im oberen Bereich gebildet;
- In der komplex gebauten Zeolith-Schichtung der Probe „FR2-Z21-29“ besitzt die obere Schicht/Abfolge der Kruste einen größeren Anteil von LTA. FAU reichert dabei die untere Schicht der Kruste an und liegt somit zwischen den LTA- und HSOD-Reaktionsabfolgen.

Die aus der Zeolith-Abfolge(n) gebildete Kruste zeigte in allen Versuchen eine gute mechanische Festigkeit und Stabilität, was für die Membran-Herstellung von Bedeutung wäre.

Das Produkt „FR2-Z21-33“ wurde bei nur 25°C und ohne Verrühren bei viertägiger Synthesezeit hergestellt. Die Dauer des Verrührens von Edukten kann, auf Grund sehr schneller Auflösung der Ausgangsstoffe, weiter verringert werden.

Die im unteren Reaktionsbereich beobachteten Produkte der Zeolith-Kristallisation bestanden aus kleineren Kristallen/Kristalliten, die sich bei mildereren Versuchstemperaturen zu Nanokristallen entwickelten.

Das Si/Al-Verhältnis der FAU-Produkte war stets im unteren Kristallisationsbereich höher, als im oberen. Die Konzentrationen von Ca und Mg reicherten sich hingegen im unteren Bereich an. Es ist auch bemerkenswert, dass die Si-Konzentration im unteren Reaktionsraum bei fallenden Synthesetemperaturen (50°C bis 25°C, alle FAU-Versuche im Vergleich) ansteigt. Anders formuliert, die höheren Temperaturen ermöglichen den Einbau von Si im oberen Reaktionsraum, und somit wird das ganze Reaktionssystem homogener in Bezug auf Si-Verteilung.

Im Unterschied zu den LTN-Proben, die relativ konstante Produktmengen zeigten, weisen die FAU-Versuche eine deutliche Abnahme der Produkteinwaagen mit der Temperatursenkung auf.

Wie in den bereits beschriebenen Versuchsreihen wurde bei dem FAU-Synthesevorbereitungen wiederum eine schnelle (in einigen Minuten, aber jetzt bei mildereren Temperaturen) Gelbildung beobachtet. Der Filterrückstand war schnell aufgelöst und zu einer zähflüssigen Lösung geworden, die 0,5 mm große Klumpen/Gel-Flokulen enthielt.

Der Einsatz von Zitronensäure in der FAU-Syntheseriehe hatte zum Ziel, die Entwicklung des Reaktionssystems durch zusätzliches Protonieren zu verlangsamen.

Am Ende dieses Kapitels werden die Proben aus dem Abschnitt „Vorarbeiten“, die Proben aus der früheren Arbeit (Petrov et al., 2013 b) und die Proben der aktuellen FAU-Reihe verglichen. Es geht hier um die Proben, die eine Ausbildung von FAU am deutlichsten repräsentieren. Das sind die Versuche „FR2-X-3, 4, 6, 8 und 9“ aus dem Kapitel „Vorarbeiten „FR2-X““ (siehe auch Kapitel „Ergebnisse der Versuchsreihe FR2-X“), die ganze Versuchsreihe von Petrov et al. (2013 b) und die Versuche „FR2-Z21-29, 31, 32 und 33“. Diese Experimente und ihre Ergebnisse zeigen systematisch, dass eine Erhöhung der Si-Konzentration in der Mutterlösung bei gleichzeitig stattfindender FAU-Kristallisation zur Änderung des FAU-Habitus und zu Abnahme der Kristallitgröße führt. Die FAU-Synthese dieser Arbeiten lassen zusätzlich feststellen, dass die Einwirkung der Erhöhung der Si-Konzentration unter bestimmten Bedingungen (in Grenzen des FAU-Kristallisationsfelds) auch die Strukturänderung in FAU-Zeolithen hervorrufen kann. Das wurde in der Arbeit von Petrov et al. (2013 b) gezeigt: anstelle von Zeolith X kristallisiert ZSM-3/EMT-Zeolith (Probe 4, in Petrov et al., 2013 b).

6. Zusätzliche Untersuchungen der Eigenschaften von FR2*:

Die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Syntheseuntersuchungen zu Zeolithen weisen auf ganz besondere Eigenschaften des Filtrerrückstands (FR2) hin. Im Laufe der experimentellen Arbeit wurde dessen anomal schnelles Auflösungsverhalten und die rasche nachfolgende Gelbildung bemerkt, dabei löste sich FR2 schon in deionisiertem Wasser und der pH-Wert stieg dabei (siehe Kapitel „Ergebnisse“, Versuchsserie „FR2-X“, Probe „FR2W“). Daher erscheint es sinnvoll, der Filtrerrückstand zusätzlich intensiv zu untersuchen.

Dazu dienen zwei Untersuchungsabschnitte „Untersuchungen von Filtrerrückständen im Hinblick auf Anwendungen zur Zeolithsynthese“ und „Zeolithsynthese unter Anwendung von chemisch modifiziertem FR2“, die unter Anleitung des Autors der vorliegenden Dissertation von R. Thümmel in Rahmen einer Bachelor- sowie einer Projektarbeit durchgeführt wurden (R. Thümmel, 2015 und 2016). Die Untersuchungsergebnisse sind in Kapitel 6 der vorliegenden Arbeit aufgenommen worden.

6.1. Untersuchungen von Filtrerrückständen im Hinblick auf Anwendungen zur Zeolithsynthese:

Bei der Lösung von FR2 Zeolithe in deionisiertem Wasser ist ein pH-Anstieg der Lösung (bis pH~13) zu beobachten. Außerdem wurde es oft beobachtet, dass FR2 in (NaOH)-Wasserlösung minutenschnell, abhängig von den experimentellen Bedingungen, gelierte. Das Gel wurde durch Zentrifugieren von der Lösung getrennt (siehe Kapitel „Experimentelles“ und „Ergebnisse“). Es wurde auch die Ausbildung von zwei Generationen des Gels unter bestimmten Bedingungen aufgezeigt. Eine davon bildete kleine, bis 1 mm große Klumpen. Die zweite Gel-Phase bildete sich langsamer im gesamten Reaktionsraum, so dass die Lösung allmählich viskoser wurde.

Im Rahmen dieser Arbeit sollen deshalb die Eigenschaften des Filtrerrückstandes FR2 näher untersucht werden. Insbesondere soll eine Erklärung für den Anstieg des pH-Werts gefunden werden. Die Fragestellungen wurden in Rahmen einer Bachelorarbeit bearbeitet (Thümmel, 2015).

Für die spätere Analyse wird der Filtrerrückstand FR2 in zwei Probenreihen verschiedenen Behandlungen unterzogen (Thümmel, 2015):

* Die im Kapitel 6 durchgeführten Untersuchungen erfolgten unter Anleitung und Betreuung des Autors der vorliegenden Dissertation im Rahmen der Bachelorarbeit (Kapitel 6.1.) sowie einer Projektarbeit (Kapitel 6.2.) von Frau R. Thümmel (Thümmel, 2015 und 2016).

1' Reihe:

„5g FR2 + 100ml H₂O, 5h auf Rühr Tisch bei Raumtemperatur, Waschen mit 500ml deionisiertem Wasser (über Nacht).

Danach wird die Probe geteilt: Die eine Hälfte der Probe wird über Nacht bei 120°C im Trockenschrank und anschließend etwa einen Tag im Luftabzug getrocknet - Probe „FR2-H₂O- TS“.

Die zweite Hälfte wird für drei Tage nur im Luftabzug getrocknet - Probe „FR2- H₂O- LA““ (Thümmel, 2015).

2' Reihe:

„5g FR2 + 100ml H₂O + 1,0g NaOH (0,25M/l, als Granulat), 5h auf Rühr Tisch bei Raumtemperatur , Waschen mit 500ml deionisiertem Wasser (über Nacht).

Danach wird die Probe geteilt: Die eine Hälfte der Probe wird über Nacht bei 120°C im Trockenschrank und anschließend etwa einen Tag im Luftabzug getrocknet - Probe „FR2-NaOH- TS“.

Die zweite Hälfte soll für etwa drei Tage nur im Luftabzug getrocknet werden - Probe „FR2-NaOH- LA“.

Während des Rührens wurde der pH-Wert der mit deionisiertem Wasser behandelten Probe mithilfe von pH-Streifen gemessen:

pH (0 min) ~ 6,5 - 7,0; pH (20 min) ~ 9,0; pH (2h) ~ 11,0; pH(4h) ~12,5; pH(5h) ~ 12,0“ (Thümmel, 2015).

REM/EDX:

Die REM-Aufnahme von FR2 (Abbildung 54) lässt auf eine mittlere Partikelgröße unter 0,1 µ schließen (Thümmel, 2015). Es wurde schon bei den Zeolithsynthesen festgestellt, dass es sich um feinstkörniges, pulveriges Material FR2 handelt. Das feindisperse, lockere Pulver wies oft Aufladungen auf und blieb am Kunststoffspatel haften. Den Zustand nach den Behandlungen (Reihe 1 und 2, dieser Abschnitt) beschreibt Thümmel (2015) folgendermaßen:

„Nach der Behandlung haben sich größere Aggregate gebildet (> 500µm). Unabhängig von der Art der Behandlung und des Trocknungsprozesses zeigen alle Proben eine schichtförmige, massive Textur (vgl. Abbildung 54)“, Thümmel (2015).

Die Ergebnisse der EDX-Analyse sind in Tabelle 6 aufgeführt. Zum Ergebnis schreibt Thümmel (2015): „Es ist zu erkennen, dass durch das Waschen der Proben das gesamte Chlor verschwunden ist. Die Schwankungen beim Siliciumoxid sind auf Normierungsfehler zurückzuführen. Aluminiumoxid und Calciumoxid bleiben im Rahmen des Konfidenzintervalls konstant. Die großen Schwankungen bei Eisen und Magnesium ist auf die Ungenauigkeit der Messmethode zurückzuführen“ (Thümmel, 2015).

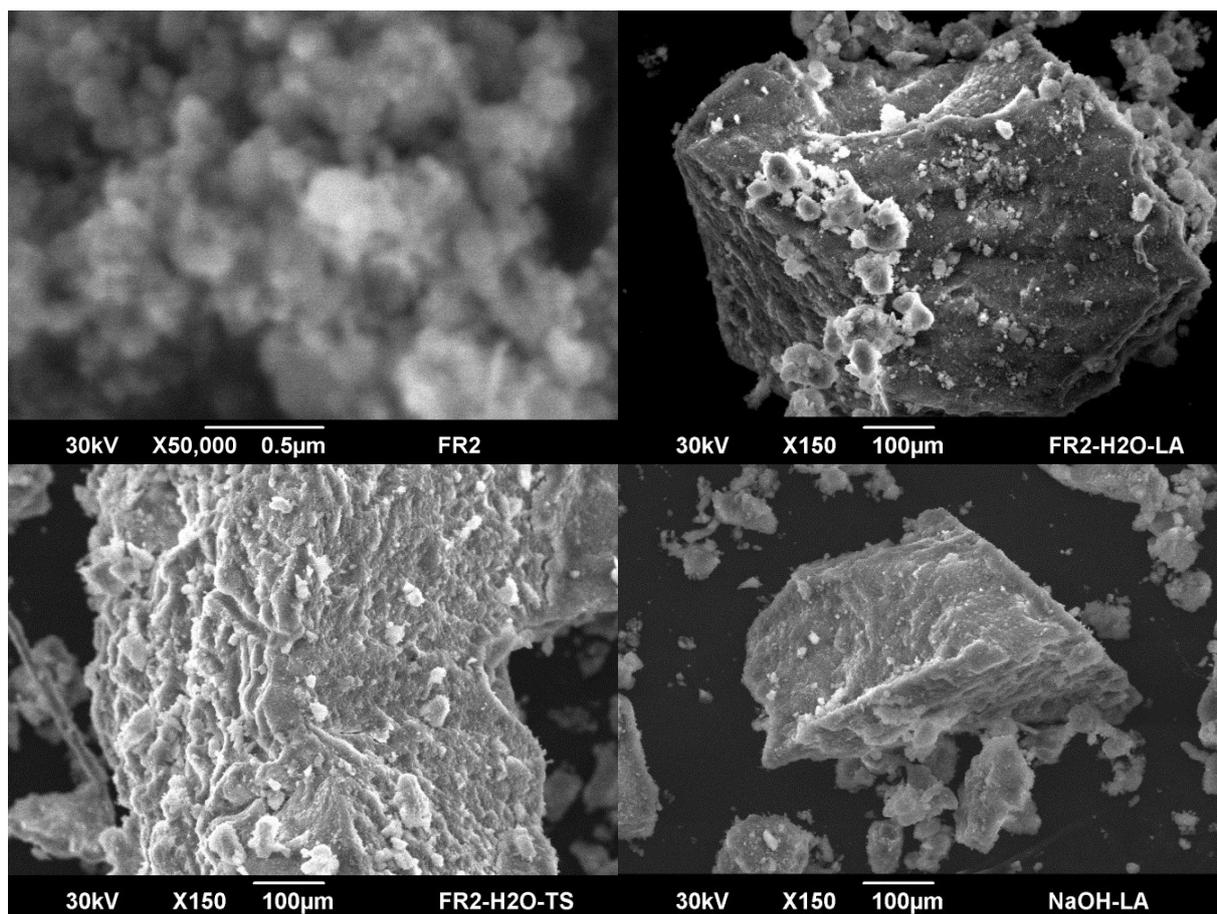


Abbildung 54: REM-Aufnahmen von FR2 und seinen Waschprodukten (aus Thümmel, 2015).

Tabelle 6: Chemische Zusammensetzung von FR2 und der behandelten Proben. Angaben in Gew.% Die Werte wurden berechnet nach Mineev, 1973 (aus Thümmel, 2015).

	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Cl
FR2	3,87±0,36	92,71±0,31	0,37±0,03	0,04±0,05	2,28±0,24	0,70±0,04
FR2-H ₂ O-LA	3,46±0,53	93,56±0,48	0,56±0,18	0,09±0,05	2,24±0,65	0,00
FR2-H ₂ O-TS	4,23±0,11	93,60±0,19	0,35±0,11	0,32±0,15	1,39±0,16	0,00
FR2-NaOH-LA	3,92±0,46	92,89±0,73	0,53±0,08	0,18±0,17	2,39±0,38	0,00
FR2-NaOH-TS	3,69±0,27	92,52±1,79	0,42±0,09	0,24±0,07	2,28±0,43	0,00

TG/DTA:

Die Thermogravimetrie des Filtrerrückstands (Mess-Nr. „TG1313“) ergab einen Gewichtsverlust von ~ 4% im Temperaturbereich von RT° bis 1000°C. Die DTA-Kurve zeigt ein endothermes Maximum um 100°C (Abgabe von Wasser) und sonst kein weiteres signifikantes Signal (Thümmel, 2015).

XRD:

Das Röntgenpulverdiffraktogramm von FR2 zeigt lediglich einen schwachen Reflex bei $29,8^\circ$ 2 Theta für einen geringen Calcitanteil sowie einen weiteren sehr schwachen Reflex vermutlich für ein Chlorsalz. Ansonsten ist FR2 röntgenamorph (Thümmel, 2015).

Die Proben beider Behandlungsreihen unterscheiden sich nicht. Der amorphe Charakter und der schwache Reflex für Calcit sind in allen Proben festzustellen, lediglich die vermutete Cl-haltige Phase wurde durch Waschprozesse herausgelöst (Thümmel, 2015). Thümmel (2015) untersuchte auch den Rückstand der thermoanalytischen Messung „TG1313“ von FR2 und stellte fest:

„Bei der Probe „TG1313“ haben sich durch die Erhitzung auf 1000°C geringe Mengen Cristobalit (PDF – 39,1425) und Tridymit (PDF – 42,1401) gebildet. Beides sind Hochtemperatur- Modifikationen von SiO_2 . Die Bildung dieser Minerale stimmt mit den Beobachtungen von Mamat und Ugheoke (2012), überein“ (Thümmel, 2015).

FTIR:

Abbildung 55 zeigt die Spektren sämtlicher Proben, es sind keine deutliche Unterschiede zu erkennen. Es sind typische Banden für asymmetrische T-O-T-Schwingungen (T = Si; breites Signal um 1100 cm^{-1}), sowie ein schwaches Signal um 800 cm^{-1} (ν_s), sowie eine Deformationsschwingung (δ) um 450 cm^{-1} vorhanden.

Darüber hinaus sind sehr schwache Moden für Carbonat (asymmetrische Streckschwingung

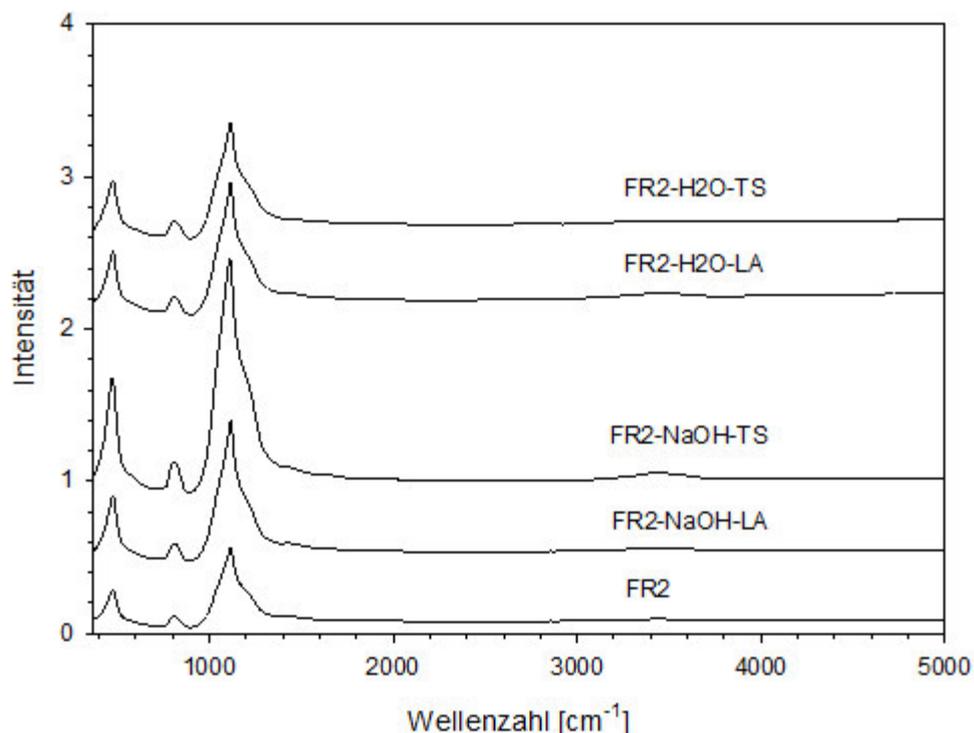


Abbildung 55: Vergleich der IR-Spektren von FR2 und den behandelten Proben (aus Thümmel, 2015).

der CO_3^{2-} -Gruppe um 1400 cm^{-1}) sowie für Wasser (Biegeschwingung um 1650 cm^{-1} und H-Brückenbanden im Bereich $3000\text{ cm}^{-1} - 3600\text{ cm}^{-1}$) vorhanden (Thümmel, 2015).

Insgesamt zeigte sich für die Proben eine Änderung der Textur nach wässriger/NaOH-Behandlung. Das feindisperse Pulver bildet sich zu massiven Aggregaten mit schichtiger Textur um. Der Ausgangsstoff sowie die behandelten Proben sind amorph mit geringem Anteil von Calcit. Die chemische Zusammensetzung ändert sich nur geringfügig. Chlor wird durch die Behandlung komplett ausgewaschen. Die Gehalte aller anderen Elemente bleiben im Rahmen des Messfehlers und der statistischen Auswertung unverändert.

Entgegen der Vermutung sind in den Spektren der FTIR-Messungen keine OH-Schwingungen zu erkennen (3750 cm^{-1}). Demnach wird der pH-Anstieg nicht durch freie OH-Gruppen (Chukin, 2008) an der Oberfläche der FR2-Partikel verursacht.

Der pH-Anstieg sollte auf die Auflösung des FR2, bzw. Abspaltung von Si(OH)_4 -Monomeren zurückzuführen (Rüscher, 2015).

Zusatzversuch zum Nachweis von Si(OH)_4 (Thümmel, 2015):

„Zum Nachweis von Si(OH)_4 - Monomeren wird eine FR2-Lösung angesetzt, welche nach dem Filtrieren auf einer Heizplatte eingedampft wird. Sollte die Theorie stimmen, so müsste sich ein Niederschlag bilden“ (Thümmel, 2015).

Folgendes experimentelles Vorgehen beschreibt Thümmel (2015):

- „I. 5g FR2 + 100ml H_2O , ü. Nacht auf RT. Dekantieren und Filtern der Lösung. Die Lösung wird geteilt: Eine Hälfte wird komplett eingedampft, die andere Hälfte wird stark reduziert und dann mit HCl (10%) versetzt, sodass ein Niederschlag ausfällt.
- II. 10g FR2+ 150ml H_2O , ü. Nacht auf RT. Zentrifugieren (10min) und Filtern der Lösung. Anschließend wird die Lösung geteilt: Eine Hälfte wird komplett eingedampft, die andere Hälfte wird stark reduziert und dann mit HCl (10%) versetzt, sodass ein Niederschlag ausfällt“ (Thümmel, 2015).

Die Ergebnisse beschreibt Thümmel (2015):

„Eine pH-Messung vor und nach dem Rühren ergab einen Anstieg des pH-Werts:

- I. pH (start)= 6-7, pH (ende)= 10-11;
- II. pH (start)= 7, pH (ende)= 11-12.

In beiden Fällen (Versuchen) bilden sich beim kompletten Eindampfen und nach der Zugabe von HCl weiße Niederschläge. Diese werden gesammelt und weiter untersucht“ (Thümmel, 2015).

„Die Niederschläge aus der Lösung I, welche über Nacht stehen gelassen wurden, bildeten eine gelartige Substanz mit hohem Wasseranteil. Aus diesem Grund wurde Lösung II angesetzt, um die Niederschläge sofort zu untersuchen. Die aus den Lösungen gebildeten Gele/Niederschläge wurden mit ATR, FTIR und XRD untersucht“ (Thümmel, 2015).

„Wie es zu erwarten war, die Gele, welche mit der ATR-Methode untersucht wurden, zeigen starke Schwingungen von Wasser. Außerdem lässt sich erkennen, dass sich in dem Gel ein Si-O-Netzwerk gebildet hat“ (Thümmel, 2015).

Der Schluss liegt nahe, dass sich dieses aus den in der Lösung von FR2 vorhandenen Monomeren gebildet hat (Rüscher, 2015).

Die Untersuchungen zeigten:

- den systematischen Anstieg des pH-Werts in der Lösung;
- die Änderung der Textur nach wässriger Behandlung und ein Aggregieren des FR2;
- keine freien Hydroxyl-Gruppen (sowohl vor, als auch nach der Behandlung von FR2) und keinen Einbau von Na umgeben von OH (3750 cm^{-1}) als Austausch-Kation im Feststoff des Produktes (Chukin, 2008);
- die hohe Reaktivität des FR2, - Auflösen und Polymerisation/Gelbildung schon bei der Wasserbehandlung an der Lösungsseite.

6.2. Zeolithsynthese unter Anwendung von chemisch modifiziertem FR2:

Im Rahmen dieser Untersuchungen soll der Einfluss des auf verschiedene Art modifizierten FR2 auf die Zeolithsynthese geprüft werden. Die Untersuchungen wurden in einer vom Autor der vorliegenden Arbeit betreuten Projektarbeit durchgeführt und protokolliert (Thümmel, 2016).

„Je 2g des Filtrerrückstandes werden auf verschiedene Weise chemisch behandelt. Das genaue Vorgehen ist in Tabelle 7 dargestellt. Anschließend werden die Proben (außer Probe 6) mit 150ml deionisiertem Wasser gewaschen und bei 80°C getrocknet“ (Thümmel, 2016).

Tabelle 7: Chemische Behandlung von FR2. Erklärung der Kürzel: RT°= Raumtemperatur, RT= Rührtrisch, TS= Trockenschrank, Av.= Autoklav-Ofen (aus Thümmel, 2016).

Probenname	Modifizierung
FR2-1	2g FR2+ 30ml H ₂ O → RT°/RT/4h → Waschen/TS
FR2-2	2g FR2+ 30ml H ₂ O → Av./110°C/12h → Waschen/TS
FR2-3	2g FR2+ 30ml H ₂ O ₂ (3%) → RT°/RT/4h → Waschen/TS
FR2-4	2g FR2+ 30ml H ₂ O+ 0,4g NaOH (0,3M/l) → RT°/RT/4h → Waschen/TS
FR2-5	2g FR2+ 30ml H ₂ O+ 2,1g C ₆ H ₈ O ₇ · H ₂ O (0,3M/l) → RT°/RT/4h → Waschen/TS
FR2-6	2g FR2 → 900°C/12h
FR2-7	2g FR2+ 30ml H ₂ O+ 0,3g Al(OH) ₃ → Av./110°C/12h → Waschen/TS

Die Proben FR2-1 bis FR2-7 wurden röntgenographisch analysiert. Die Röntgendiffraktogramme von FR2 und den chemisch modifizierten Proben zeigen stets einen amorphen Hauptanteil (hier nicht gezeigt).

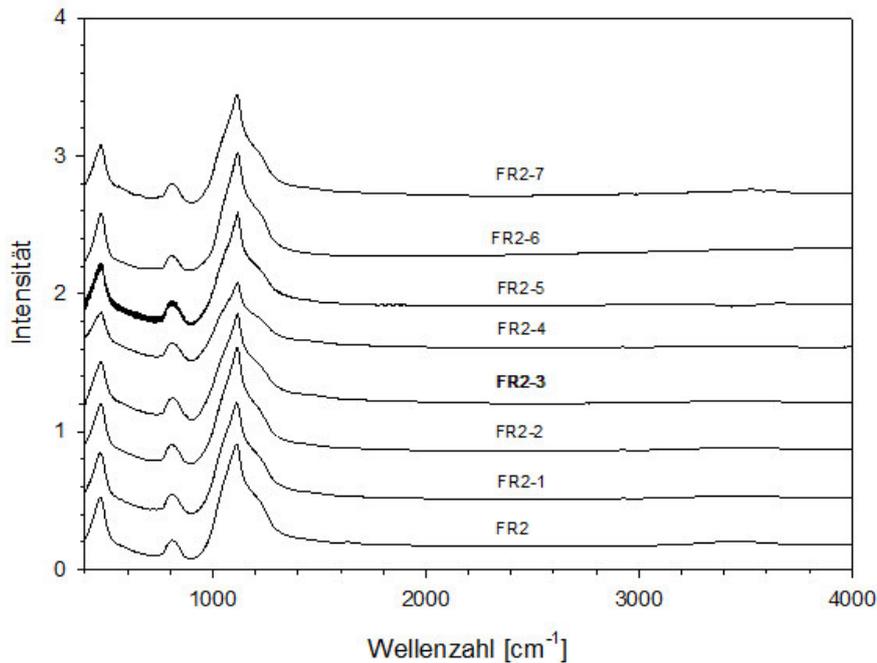


Abbildung 56: FTIR-Spektren der modifizierten FR2-Proben (aus Thümmel, 2016).

„Bei den Proben FR2, FR2-1, FR2-2, FR2-3 und FR2-4 ist bei $29,4^\circ 2\theta$ ein Reflex zu erkennen, welcher auf geringe Mengen Calcium-Carbonat (PDF – 5,586) zurückzuführen ist. Die Probe FR2-6 zeigt bei $26,6^\circ 2\theta$ einen Reflex von Quarz (PDF – 46,1045). Dies ist auf die Erhitzung auf 900°C zurückzuführen. Der starke Reflex bei der Probe FR2-7 stammt von dem bei der chemischen Behandlung verwendeten $\text{Al}(\text{OH})_3$ (PDF – 33,18). Die Probe FR2-5 ist vollständig amorph“ (Thümmel, 2016).

„Die FTIR-Spektren von FR2 sowie der chemisch modifizierten Proben sind nahezu identisch (vgl. Abbildung 56). Bei 450 cm^{-1} , 800 cm^{-1} und 1100 cm^{-1} befinden sich die Banden der SiO_2 Schwingungen. Bei der Probe FR2-7 befinden sich bei etwa 3500 cm^{-1} die Schwingungen des Oberflächenwassers des $\text{Al}(\text{OH})_3$ “ (Thümmel, 2016).

„Aus den modifizierten FR2-Proben sowie dem unbehandelten FR2 werden Zeolithe synthetisiert. Die Synthese verläuft wie folgt:

1g Edukt+ 3,2g NaOH (2M/l)+ 0,3g NaAlO_2 + 40ml H_2O .

Zusätzlich wird eine Synthese mit unbehandeltem FR2 und im Wasserstoffperoxid durchgeführt (Probe „FR2*“):

1g FR2+ 3,2g NaOH (2M/l)+ 0,3g NaAlO_2 + 40ml H_2O_2 .

Das Gemisch wird bei Raumtemperatur etwa 10 min gerührt und anschließend für 12h bei 110°C in den Autoklav-Ofen gestellt. Danach werden die Zeolithe mit 150ml dest. Wasser gewaschen und bei 80°C getrocknet. Die Einwaagen der Zeolithe sowie die weitere Bezeichnung sind in Tabelle 8 dargestellt“ (Thümmel, 2016).

Tabelle 8: Einwaage und Bezeichnung der Zeolith-Proben (aus Thümmel, 2016).

Ausgangsstoff	Probenname	Einwaage [g]
FR2	FR2-Z	0,51
FR2-1	FR2-1-Z	0,51
FR2-2	FR2-2-Z	0,51
FR2-3	FR2-3-Z	0,59
FR2-4	FR2-4-Z	0,39
FR2-5	FR2-5-Z	0,40
FR2-6	FR2-6-Z	0,44
FR2-7	FR2-7-Z	0,73
FR2*	FR2-8-Z	0,58

Die Röntgendiffraktogramme der Zeolithe sind in Abbildung 57 dargestellt. Alle Proben weisen PHI als Hauptphase (PDF – 39,219) auf. In den Proben FR2-4-Z, FR2-2-Z und FR2-7-Z findet sich ausschließlich PHI. Die Proben FR2-1-Z und FR2-3-Z zeigen deutliche Reflexe von PHI, sowie geringe Mengen von Zeolith A (PDF – 39,222). Die Proben FR2-Z und FR2-6-Z zeigen starke Reflexe von PHI, sowie geringe Mengen von Zeolith A und FAU (PDF – 38,237). In den Proben FR2-5-Z und FR2-8-Z findet sich PHI, sowie Beimengen an FAU. In der ganzen Versuchsreihe weist die Probe FR2-5-Z maximale Menge von FAU auf. Daher wurde entschieden, zusätzliche Untersuchungen bei Zugabe von Zitronensäure zu durchführen. Die Proben FR2-5-Z und FR2-6-Z weisen zusätzliche Reflexe von Herschelithe (PDF – 19,1178; ca. 9,5° 2 Theta) auf.

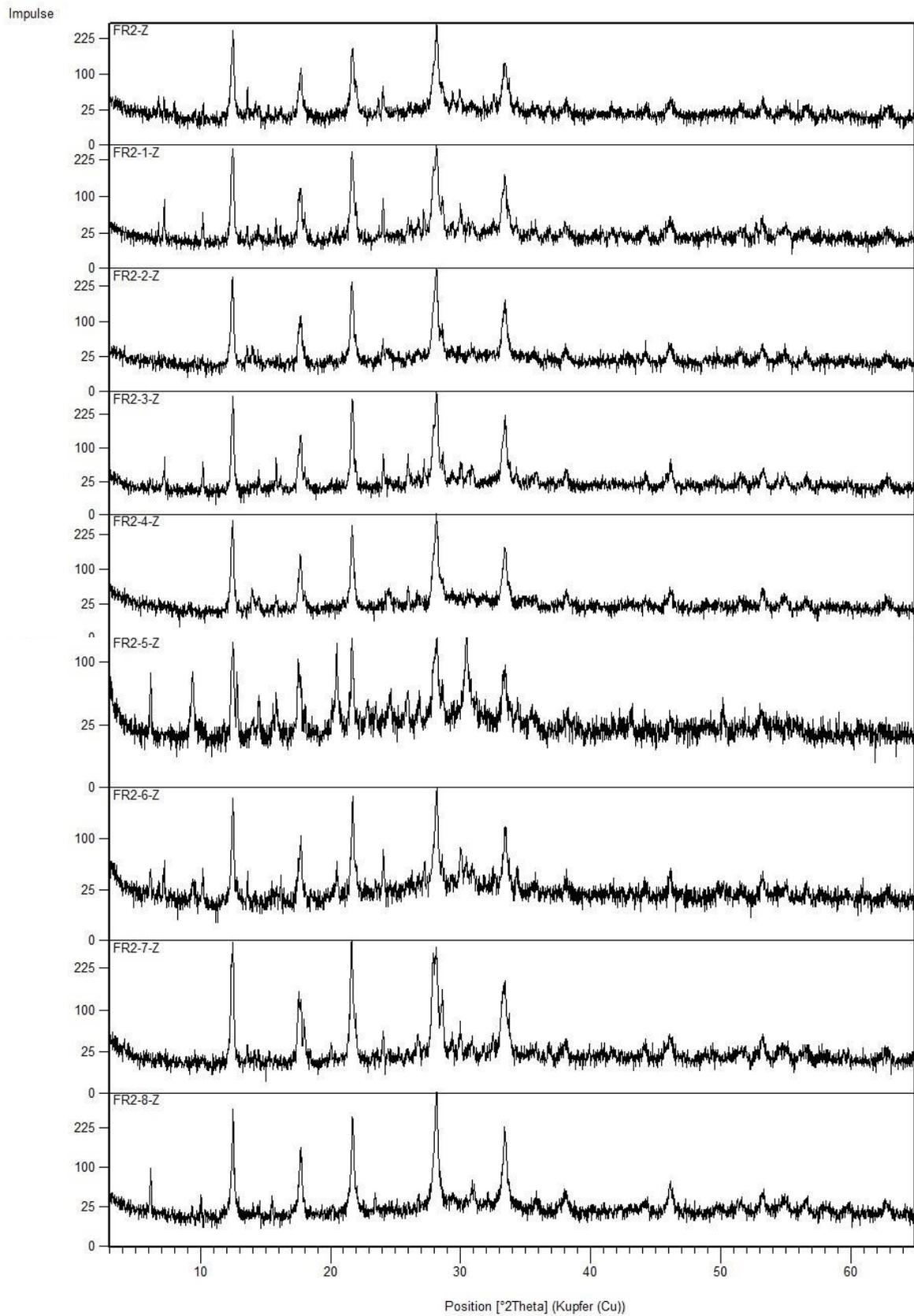


Abbildung 57: Röntgenpulverdiffraktogramme der synthetisierten Zeolithe.

Zusatzversuche (Thümmel, 2016):

„Zu Vergleichszwecken werden zwei weitere FR2-Proben hergestellt:

- “FR2-5-0,5M” - 2g FR2+ 30ml H₂O+ 3,15g C₆H₈O₇ ·H₂O (0,5M);
- “FR2-5-1,0M” - 2g FR2+ 30ml H₂O+ 6,3g C₆H₈O₇ ·H₂O (1,0M).

Beide Proben werden etwa 4h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit 150ml dest. H₂O gewaschen“ (Thümmel, 2016).

„Aus den beiden Proben werden Zeolithe synthetisiert:

- Probe “FR2-5-0,5M-Z”;
- Probe “FR2-5-1,0M-Z”.

Das Vorgehen entspricht dem früheren.

Die Spektren der mit Zitronensäure behandelten FR2-Proben sind nahezu identisch (Abbildung 58). Die Erhöhung der Säurekonzentration hat kaum Einfluss“ (Thümmel, 2016).

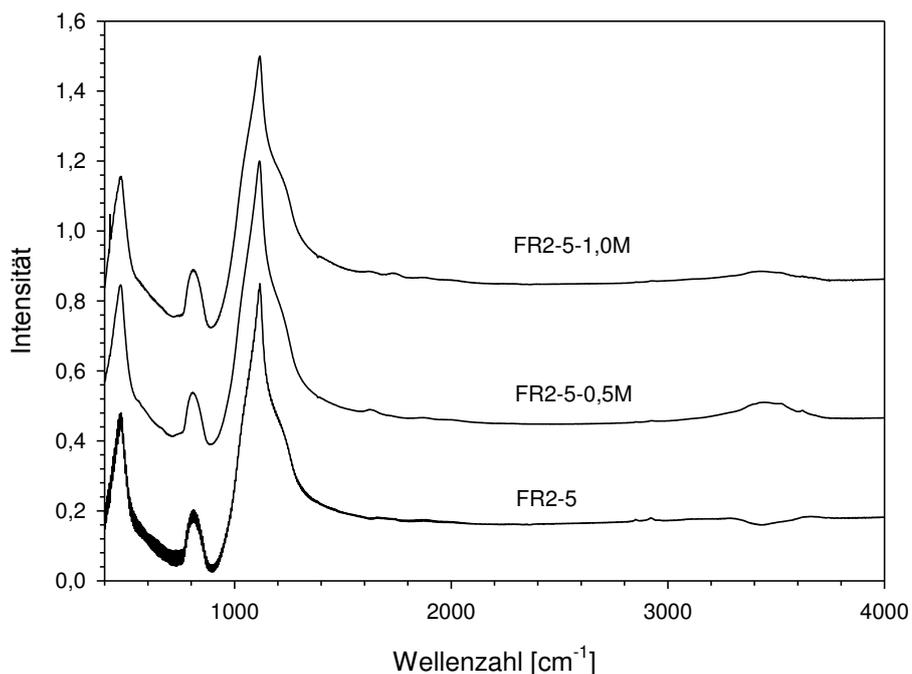


Abbildung 58: FTIR-Spektren der modifizierten FR2-Proben (Zusatzversuche; aus Thümmel, 2016).

Die XRD-Analyse des mit Zitronensäure behandelten FR2 zeigt wiederum nur die amorphe Phase (keine Abbildung).

„Die Konzentrationserhöhung der Zitronensäure auf 0,5M/l hat eine deutliche Zunahme von FAU und Zeolith A zur Folge. Bei einer weiteren Erhöhung von 0,5M/l auf 1,0M/l sind nur geringe Änderungen zu beobachten (Abbildung 59)“ (Thümmel, 2016).

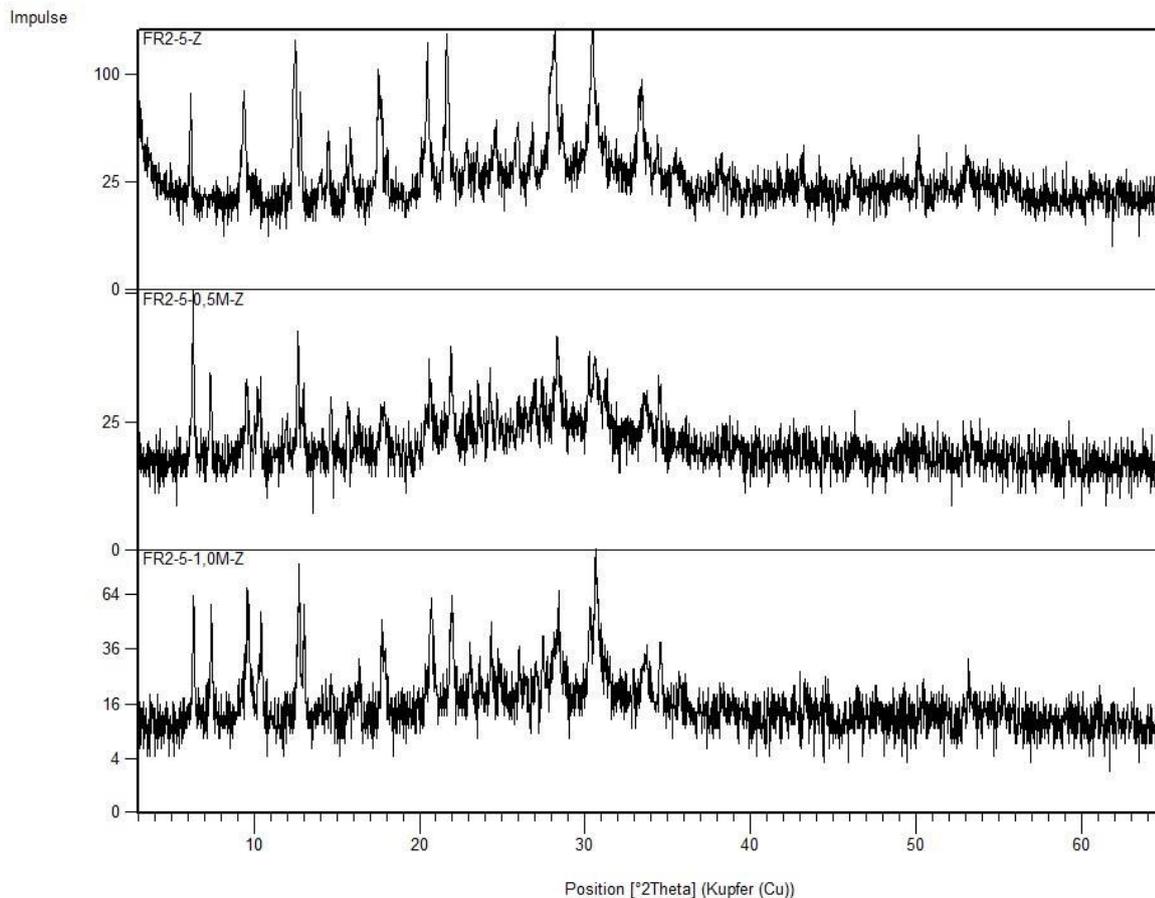


Abbildung 59: XRD-Diffraktogramme der synthetisierten Zeolithe (Zusatzversuche mit erhöhter Zitronensäure-Konzentration; aus Thümmel, 2016).

Beide Proben weisen PHI (PDF – 39,219) auf, aber sein Anteil in der Probe FR2-0,5M-Z ist deutlich geringer. Darüber hinaus enthalten alle säurebehandelten Proben zusätzliche Zeolith-Phasen, nämlich CHA, bzw. Herschelite (PDF – 19,1178).

Die REM-Aufnahmen der Proben FR2-5-0,5M-Z und FR2-5-1,0-Z sind in Abbildung 60 zusammen dargestellt. Orientierende REM-Untersuchungen wurden von Thümmel (2016) ausgeführt. Hier in der vorliegenden Arbeit wurden diese ergänzt und nun erstmals ausführlich vergleichend diskutiert.

Die REM-Aufnahme oben links präsentiert Probe FR2-5-0,5M-Z (Thümmel, 2016). Es liegen oktaedrische FAU-Kristalle von bis zu 10 μ und ihre Verwachsungen vor. Rechteckige Kristallverwachsungen füllen den Hintergrund aus. Mehrere kugelige Aggregate des Gels ab 10 μ und kleiner sind sporadisch gestreut vorhanden.

Die REM-Aufnahme oben rechts zeigt zunächst bei rascher Betrachtung nur ein formloses Gelkörper-Bruchstück mit eher muscheligen Bruch und wieder kugelige Gel-Globulen von kolloidaler Natur. Bei genauer Betrachtung ist es aber auffällig, dass dies Bruchstück allmählich (zweiter Quadrant) in rechteckige Kristalle (bis 15 μ groß) übergeht.

Auch aus Abbildung 60 (unten links), wird wieder die Entwicklung von Kristallen aus einem glasartigen massiven Körper ersichtlich.

Schließlich zeigt Abbildung 60, unten rechts, ein massives Bruchstück und kugelige Aggregate. Hier ist es interessant, das Bruchstück genauer zu betrachten. Die untere Seite erscheint als ausgetrocknete Geloberfläche: formlos, glasartig und mit Trockenrissen. Auf dieser Grundmasse wachsen rechteckige Kristalle/Verwachsungen. Es sieht so aus, als ob die Zeolithe sich in/aus dem Gelkörper entwickeln.

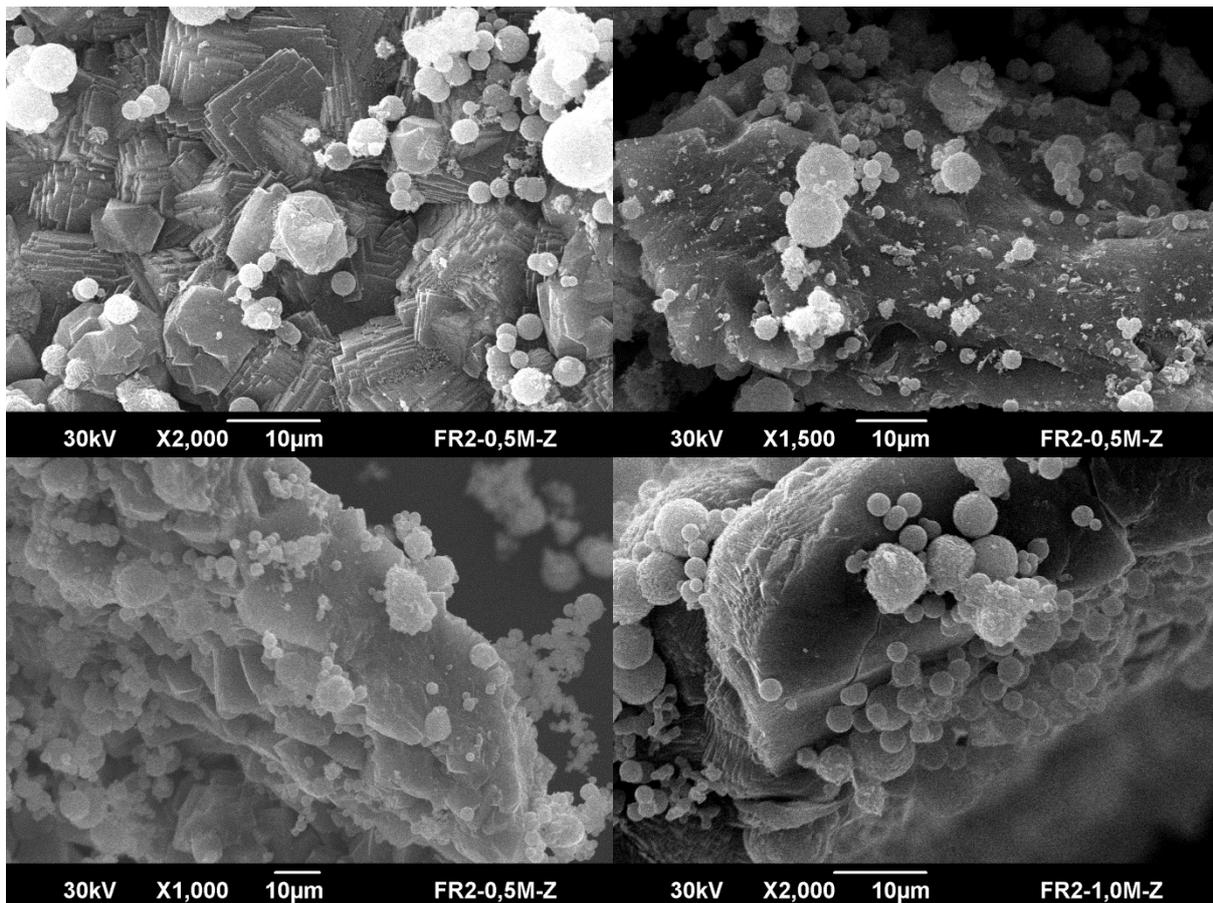


Abbildung 60: REM-Aufnahmen der Proben FR2-5-0,5M-Z und FR2-5-1,0-Z (Abbildung oben links aus Thümmel, 2016).

In den folgenden Abschnitten wird eine vergleichende Diskussion der experimentellen Ergebnisse der Projektarbeit Thümmel (2016) durchgeführt. Diese war nicht mehr Gegenstand der experimentellen Projektarbeit, sondern erfolgt hier erstmalig zur Ergänzung der Arbeiten und Experimente der vorliegenden Dissertation.

Alle durchgeführten Versuche zeigen beim Vergleich einige Regelmäßigkeiten, die durch die XRD-Analyse (Abbildungen 57 und 59) auffällig werden. Es muss hier noch einmal betont werden, dass die Zeolithsynthesen unter den Bedingungen eines höheren Si/Al-Verhältnis von 4 – für alle Versuche, und Si/Al = 2 – beim Versuch „FR2-7-Z“ (die Probe mit Hydrargillit Zugabe) durchgeführt wurden. Dabei muss die Problematik des Anstiegs des pH-Wertes beachtet werden (siehe Kapitel „Untersuchungen von Filterrückständen im Hinblick auf Anwendungen zur Zeolithsynthese“).

Die Besonderheiten können am besten nachvollzogen werden, wenn die XRD-Ergebnisse in Proben mit PHI und in Proben, die neben PHI auch FAU und/oder LTA enthalten, gruppiert werden.

Die Proben „FR2-Z, FR2-2-Z, FR2-4-Z und FR2-7-Z“ enthalten fast ausschließlich nur PHI-Phase(n). Diese Proben kann man als „hydroxyliert“ kennzeichnen, und die PHI-Phase entstand unter erhöhten OH⁻-Konzentrationen. Beim Betrachten der Bedingungen der FR2-Vorbehandlung wird dies weiter verdeutlicht:

- Probe FR2-Z: Der FR2 für diese Zeolithsynthese wurde nicht modifiziert und somit wurden die OH⁻ aus der Syntheselösung eingebracht. Dies führte zu Ausbildung von PHI, allerdings werden auch minimale Reflexe von LTA und FAU beobachtet;
- Probe FR2-2-Z: Der FR2 wurde hier für die nachfolgende Zeolithsynthese mit Wasser bei 110°C für 12 Stunden im Av. hydrothermal behandelt. Das bewirkt nicht nur die erhöhte Auflösung des FR2, sondern auch eine beschleunigte Polymerisation von gelösten Monomeren/Oligomeren, die zum Aggregieren von FR2 durch Kondensation führen. Das bedeutet, dass die chemisch aktiven Zentren, die die Wasserdissoziation erhöhen, und damit zum Aufstieg des pH-Werts führen, bei dieser Behandlung nicht entfernt wurden;
- Probe FR2-4-Z: Der FR2 wurde mit schwacher NaOH-Lösung vorbehandelt. Diese „basische“ Vorbehandlung führte wiederum zur Ausbildung von PHI;
- Probe FR2-7-Z: Der FR2 wurde in einem Autoklav bei Zugabe von Hydrargillit vorbehandelt. Die Erhöhung der OH⁻-Konzentration aus Al(OH)₃ verursachte die Ausbildung von PHI. Es ist hier auch interessant darauf hinzuweisen, dass sogar eine Erhöhung der Al-Konzentration (Si/Al = 2) keine Kristallisation von anderen Zeolitharten hervorrief.

Die zweite Gruppe der Proben ist: FR2-1-Z, FR2-3-Z, FR2-5-Z, FR2-6-Z und FR2-8-Z, - diese zeigen neben dem PHI die Reflexe von LTA und/oder FAU. Diese Proben (mit einer Einschränkung für FR2-6-Z) kann man entsprechend ihrer Vorbehandlung als „protonierte“ Proben bezeichnen:

- Probe FR2-1-Z: Der FR2 wurde lediglich mit kaltem Wasser (bei RT°) für 4 Stunden behandelt. Die Lösung mit OH⁻-Gruppen und gelösten Silanolgruppen (der Polykondensationsgrad wird hierdurch geringer, als bei Vorbehandlung mit heißem Wasser) wurde dekantiert und aufgehoben. Nach der Behandlung entsteht schon LTA neben PHI;
- Probe FR2-3-Z: Der FR2 wurde in schwacher (3%) Wasserstoffperoxid-Lösung gewaschen. In diesem Fall diente H₂O₂ als Neutralisationsmittel, gegen den sonst ansteigenden pH-Wert. Die Zeolithsynthese ergab wider LTA neben dem PHI;
- Probe FR2-5-Z: Der FR2 wurde mit schwach konzentrierter Zitronensäure vorbehandelt. Der höhere Protonierungsgrad des FR2 führte zur Ausbildung von FAU und CHA (bzw. Herschelite) neben PHI. Der amorphe Anteil in der Zeolithprobe war deutlich größer geworden im Vergleich mit allen anderen Proben, was durch eine Beeinflussung der kinetischen Parameter erklärt werden kann: die Polymerisations-

Kondensations-Prozesse verlaufen im sauren Milieu langsamer (Iler, 1982), was Auswirkungen auf Zeolithkristallisation hat;

- Probe FR2-6-Z: Diese Probe nimmt eine Sonderstellung ein. Der FR2 wurde in einem Ofen bei 900°C getempert/gesintert, dabei bildeten sich schon kristalline SiO₂-Phasen/Gerüstsilikate aus, die bei der Synthese dann zur Verlangsamung der SiO₂-Auflösung führen. Es ist hier außerdem eine strukturelle Änderung der chemisch aktiven Zentren des FR2 zu erwarten. Die Folge – Kristallisation von FAU und LTA neben PHI und ein relativ hoher amorpher Anteil;
- Probe FR2-8-Z: Das war ein zusätzlicher Versuch, der mit nicht vorbehandeltem FR2 realisiert wurde. Darüber hinaus wurde bei der Zeolithsynthese aber Wasserstoffperoxid statt Wasser verwendet. Das Ergebnis – FAU und PHI.

Wenn man die Proben FR2-Z, FR2-1-Z und FR2-2-Z vergleicht, ist festzustellen, dass eine Erhöhung der Polymerisationsgeschwindigkeit des Gels zur Kristallisation von reinem PHI führt: Probe FR2-2-Z enthält nur PHI, FR2-Z – PHI und geringe Menge von LTA und FAU, und FR2-1-Z – PHI und LTA als Nebenphase. Wie schon gezeigt wurde (Kapitel „Einleitung“), kondensiert das Gel umso schneller, je größer die Konzentration von Hydroxyl-Gruppen ist.

Die Ausbildung von CHA (Herschelite, PDF – 19,1178, ca. 9,5° 2 Theta) erfolgte bei den Proben FR2-5-Z, FR2-6-Z, FR2-5-0,5M-Z und FR2-5-1,0-Z. Dieser Zeolith kristallisiert aus kolloidalem SiO₂ (Breck, 1976) und in diesem Fall bei langsamer Gelkondensation. Hier muss man aber die Entwicklungsmechanismen des Gels unterscheiden. Bei den säurevorbehandelten Proben (FR2-5-Z, FR2-5-0,5M-Z und FR2-5-1,0-Z) liegt ein Protonieren des Gels vor, die Probe FR2-6-Z wurde hingegen vorgetempert und somit vorstrukturiert, sodass das Auflösen des FR2 verlangsamt wurde und damit die SiO₂-Monomere/Oligomere länger im Gleichgewicht mit der Lösung standen, bevor es zur genügenden Konzentration der Silanol/Siloxan-Gruppen in der Lösung kam, was eine Kondensation auslöste.

Alle FAU enthaltenden Proben, außer FR2-8-Z, zeigen einen größeren amorphen Anteil im Vergleich zu den weiteren Proben (mit PHI) der ganzen Reihe, was auf eine größere Instabilität des Reaktionssystems bei sonst passenden Reaktionsbedingungen für die FAU-Entwicklung hinweist.

Es ist außerdem auffällig, dass die mit Zitronensäure vorbehandelten Proben (Abbildung 59) nicht nur eine verschiedene Phasenverteilung der Zeolithe, sondern auch erhöhte amorphe Phasenanteile aufweisen, wobei die Probe FR2-5-0,5M-Z im Vergleich zu den Proben (FR2-5-0,5M-Z und FR2-5-1,0-Z) einen FAU-Zuschuss und gleichzeitig den größten Anteil an amorpher Phase hat.

Eine Vorbehandlung des FR2 mit kaltem Wasser (RT°) oder mit schwachkonzentriertem H₂O₂ (Proben FR2-1-Z und FR2-3-Z) weisen auf eine LTA-Kristallisation neben dem PHI hin, während die Probe FR2-8-Z eine FAU-Ausbildung (direkte Synthese in H₂O₂, statt Wasser) zeigt. Das könnte durch eine Erhöhung der Konzentration von H₂O₂ begründet sein.

Die Probe FR2-8-Z zeigt einen anderen chemischen Mechanismus des Entstehens von FAU. Die Vorbehandlung mit Zitronensäure bedingt nicht nur ein Dehydroxylieren des FR2, sondern auch die Einbindung des Kations in lösliche Komplexe und deren Auswaschen und somit das Entfernen aus dem Reaktionssystem bei nachfolgender Zeolithsynthese, während die (Vor)Behandlung mit H_2O_2 grundsätzlich zum Neutralisieren der chemisch aktiven Zentren des FR2 dient, ohne Auswaschen des Kations, das als Austausch-Kation in Silanol-Gruppen gebunden bleibt.

Diese zwei Probenreihen, mit PHI und PHI + (LTA + FAU), weisen darauf hin, dass die Hemmung der Polymerisation/Kondensation zur Ausbildung von FAU und/oder LTA führte, wobei die LTA-Phase hier als Vorläufer des PHI betrachtet werden könnte (Barrer et al., 1959).

Zusammenfassend konnte hier in Kapitel 6.2. somit gezeigt werden, dass aus Filtrerrückstand FR2 durch Modifizierung mittels unterschiedlicher Vorbehandlung verschiedene Zeolithphasen synthetisiert werden können. Dabei zeigten vor allem die Synthesen/Vorbehandlungen mit Zitronensäure und Wasserstoffperoxid eine höhere Bildungsrate von Zeolith A und/oder FAU.

7. Diskussion:

Die Welt der Zeolithe ist kompliziert und vielfältig. Sowohl frühere Untersuchungen, als auch die dieser Arbeit zeigten zahlreiche physikalisch-chemische Faktoren und Parameter, die dabei zu beachten sind. Diese stehen miteinander in einer komplexen Beziehung und können häufig nicht voneinander getrennt betrachtet werden. Somit kommt der mathematischen und physikalisch-chemischen Modellbildung zur Klärung der Zeolithkristallisation eine besondere Bedeutung zu.

Wie in anderen naturwissenschaftlichen Bereichen werden auch die Zeolithe als zu untersuchende Objekte ausgehend von drei Schwerpunkten analysiert, nämlich hinsichtlich der Genesis, der Bildungsdauer und der Struktur.

Die meisten natürlichen Zeolithe entstehen unter spätmagmatisch-hydrothermalen Bedingungen. Darüber hinaus werden sie als Indikatoren der niedergradigen Metamorphose angesehen. Strukturell weisen sie eine große Rolle der hydrothermalen Einwirkung in ihrer Evolution. Die Besonderheiten der chemischen Zusammensetzungen der zeolithbildenden wässrigen Lösungen und die verhältnismäßig milden Kristallisationstemperaturen begünstigen die Entwicklung metastabiler Zustände bei geringen Reaktionsgeschwindigkeiten.

Hinsichtlich der Bildungsdauer der Zeolithe sind kinetische Parameter von primärer Bedeutung. Diese stehen mit/gegeneinander in komplexem Bezug, entwickeln sich stadienweise, überschneiden sich zeitlich und lassen sich häufig bei Untersuchungen nicht voneinander trennen.

Was die Struktur betrifft, so belegen die zurzeit synthetisierten Zeolithtypen nur ein Teil der theoretisch möglichen Netzwerke, die aufgrund der unterschiedlichen mathematischen und physikalisch-chemischen Modelle realisierbar wären.

Nicht nur synthetische Zeolithe, sondern auch die aus der Natur, weisen bezüglich ihrer Komplexität im Vergleich zur geringen Anzahl der chemischen Elemente, aus denen sie gebildet sind, eine Gemeinsamkeit mit den organischen Verbindungen auf, was sie von anderen (Al)-Silikaten unterscheidet. Als Beispiel sei hier nur Kyanoxalith ($\text{Na}_7(\text{Al}_{5-6}\text{Si}_{6-7}\text{O}_{24})(\text{C}_2\text{O}_4)_{0,5-1,0} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; Lovozörsk, SSSR; gesteinsbildend; erwähnt (Olisich, 2010).

Die Verknüpfung der vielen Parameter dieser drei Schwerpunkte (Genesis, Zeit/Dauer und Struktur der Zeolithe) ist ein wichtiger Baustein der Forschung zu Erstellung eines mathematisch-physikalisch-chemischen Modells der Zeolithbildung.

In diesem Kapitel 7 wird der schwierige Versuch unternommen, die Ergebnisse der Experimente der vorliegenden Arbeit zusammenzuführen und mit den bereits existierten Modellen zu klären.

7.1. Filtrerrückstand 2:

Der FR2 stammte aus der Wasseraufbereitung der Silanproduktion, wodurch ganz besondere Eigenschaften ausgeprägt sind. Das rapide Auflösen und die parallel dazu verlaufende rasche Gelbildung beim Einsatz des FR2 weisen auf eine hohe Reaktivität hin (Breck, 1976). FTIR-Analysen (Kapitel 6 „Zusätzliche Untersuchungen der Eigenschaften von FR2“) zeigten weder freie Hydroxyl-Gruppen noch molekulares Wasser (Chukin, 2008). Bei den makroskopischen Beobachtungen wirkte FR2 hydrophob, bestehend aus feinkörnigen Partikeln und wies elektrische Aufladungen auf und agglomerierte auch nach langzeitiger Aufbewahrung an Luft nicht. Die zusätzlichen Untersuchungen der Eigenschaften des FR2 zeigten für behandelten FR2 (waschen in unterschiedlichen Medien) einen stetigen Übergang des Feststoffs hin zu massiven, schichtförmigen Aggregaten, die eine lamellare Textur aufweisen (Abbildung 54, „REM-Aufnahmen von FR2 und seinen Waschprodukten“).

Zusammenfassend kann FR2 als ein Gel-Bildner saurer Natur bezeichnet werden, oder einfach als „saures (Meta)Gel“.

Der Anstieg des pH-Wertes im Wasser wurde bisher (versuchsweise, nur als Arbeitshypothese) durch chemisch aktive Zentren erklärt. Es wird hier nun versucht die Zentren weiter zu identifizieren und zu charakterisieren. Zuerst wird aber das Auflöseverhalten des FR2 weitestgehend erklärt.

Sowohl in zahlreichen Zeolithsynthesen, als auch beim Untersuchen des FR2 wurde oftmals nach kurzen Synthesenzeiten makroskopisch eine Entwicklung von Gelglobulen/Sphärolithen im oberen Bereich der Lösung/Sol beobachtet. Die ganze Lösung wurde mit der Zeit viskoser. Eine solche zeitliche Entwicklung der Reaktionsmischung kann mit dem Modell der Gelbildung vom Chukin (2008) erklärt werden (siehe Kapitel „Einleitung“). Die in frühen Reaktionszeiten entstehenden Globulen werden aus der oberen, leicht löslichen Schicht des FR2 als Si-Quelle gebildet, während für das Auflösen des Kernbereichs des FR2 mehr Zeit benötigt wird. Dies bedeutet eine inhomogene Entwicklung des Reaktionssystems mit gegeneinander überschneidenden kinetischen Prozessen, die einen Einfluss auf die nachfolgende Zeolithkristallisation ausüben. Daher war es bei den Zeolithsynthesen notwendig, eine Voraktivierung mit anschließenden Verdünnungsstadien in das Syntheschema aufzunehmen, somit wurde das Reaktionssystem besser homogenisiert.

Die Erhöhung des pH-Wertes folgt zeitlich aus den Auflösungs- Gelbildungsprozessen, was eine exakte Aussage zur Natur der chemisch-aktiven Zentren erschwert. Allerdings gibt es zwei Arbeitshypothesen für die Ursachen, die zum Deprotonieren des Wassers führen können:

- Der Anstieg des pH-Wertes erfolgt bei fortlaufender Auflösung des FR2, dann sollten mögliche Brönstedt Zentren dies verursachen und zwar nach dem Mechanismus der Abspaltung des Wasserprotons an einem brückenbildenden Gerüst-Sauerstoff von Si-O-Si-Fragmenten des FR2. Nachfolgend findet das Auflösen des gesamten FR2 durch ein sich einstellendes Gleichgewicht zwischen Brönstedt Zentren und Hydroxylgruppen statt;

- Der Anstieg des pH-Wertes erfolgt bei der Gelpolymerisation, dann sollten dabei Lewis Zentren den Anstieg auslösen. Der Prozess ist mit der Entstehung der T-O-T-Bindungen verknüpft.

Es ist auch nicht auszuschließen, dass die beiden Vorgänge gleichzeitig ablaufen. Eine Markierung der Zentren durch Einsatz organischer Indikatoren wie z. B. Pyridin, wird für FR2 wegen seiner Verunreinigungen kaum informativ. Darüber hinaus sollte geprüft werden, ob Solvatationselektronen (Krestov, Kobenin, 1977; siehe Kapitel „Einleitung“) die Erhöhung des pH bei den Auflösungsprozessen des FR2 hervorrufen können.

7.2. Zur Entstehung der Zeolith-Schichten:

Die Entstehung der schichtartigen Zeolith-Kruste wurde oftmals in den Zeolithsynthesen beobachtet, und im Kapitel „Ergebnisse“, Versuchsreihe „FR2-Z21“ genau beschrieben. Die gut ausgebildete Schicht kristallisierte in diesen Versuchen, wobei der Hauptanteil der Zeolithe des gesamten Reaktionssystems in der Schicht-Form vorlag. Die Schicht entstand immer nahe dem Grenzbereich „Lösung-Atmosphäre“. Die Entwicklung der krustenförmigen Zeolithe wurde schon im rein anorganischen System, ohne Zugabe von Zitronensäure, bemerkt (Versuch „FR2-X-6“, Kapitel „Vorarbeiten“), aber dort zunächst nicht näher analysiert. Besonders deutlich zeigte sich die Ausbildung einer starken und mechanisch stabilen Zeolithschicht bei den Proben „FR2-Z21-27 bis 33“, wobei alle diese Proben unter Einsatz der Zitronensäure synthetisiert wurden (siehe Kapitel „Experimentelles“).

Wie bereits erwähnt wurde, wurde eine Ausbildung der klumpenförmigen Sphärolithe/Globule oft im frühen Stadium der Reaktion wahrgenommen. Diese sammelten sich bevorzugt auf der Lösungsoberfläche und am Meniskusrand, wo die dann entstandene Zeolithschicht am stärksten war.

Hier wird die Entstehung der Zeolithe in Schichtform mit Hilfe der Literaturbefunde (Meyer, 1977) charakterisiert.

Im Kapitel 13.4.4., „Physikalisch-chemische Kristallographie“ wurde vom K. Meyer der Prozess des Auftreibens der Teilchen durch Flotation beschrieben:

„Das Prinzip der Flotation besteht in einer irreversiblen Vereinigung (Koaleszenz) von Feststoffteilchen mit Gasblasen in einer Flüssigkeit, wobei die sich bildenden Aggregate aus heterodispersen Teilchen in der Flüssigkeit nach oben steigen und an der Oberfläche eine Schaumschicht bilden...“ (Meyer, 1977).

Die Vereinigung bestimmter Kristallite (Gel-Globulen, - im Falle der vorliegenden Arbeit) mit den Gas- (im allgemeinen Luft-) –Bläschen, wird in erster Linie durch die Grenzflächenspannungen im System Aggregate/Globulen (in der vorliegenden Arbeit) – Flüssigkeit – Luft bestimmt.

Meyer (1977) führt weiter aus:

„Der Anhaftevorgang wird im wesentlichen durch die Adsorption grenzflächenaktiver Substanzen beeinflusst...“ (Meyer, 1977).

Die Probe „FR2-X-6AvS70“ gehört wohl zu diesem Fall. Durch Protonieren des FR2, genauer formuliert, - beim Auflösen der oberen Schicht des sauren (Meta) Gels, werden die gerüstbildenden Anionen in bestimmter Form und Konzentration nach oben aufgetrieben, wo eine Kristallisation der Zeolithe erfolgt.

Die Art des Auftriebsmechanismus der Teilchen (Probe „FR2-X-6AvS70“) kann nicht genau charakterisiert werden. Es gibt aber zwei Hypothesen zur Klärung dieses Phänomens (Meyer, 1977):

- „Die unmittelbare Bindung von Gasbläschen an der Teilchenoberfläche bzw. einer sich herausbildenden elektrisch geladenen Doppelschicht“ (die saure Natur des FR2 lässt so eine Voraussetzung als möglich erscheinen);
- „Bindung über Aktivierungsbrücken“, was auch denkbar ist, unter Berücksichtigung des Ursprungs des FR2 und seiner feinsten Partikelgröße mit sehr hoher chemisch aktiver Oberfläche, was eine Voraussetzung für höhere Chemisorptionsraten schafft.

Besonders intensiv entwickelten sich Zeolithe in Krustenform in den Versuchen „FR2-Z21-27 bis 33“. Diese Synthesen wurden bei Zugabe von Zitronensäure realisiert, die als Carbonsäure nicht nur kinetische Prozesse hemmt, sondern auch zu starker Mizellenbildung führen kann und somit den Auftrieb der Teilchen bewirkt.

Anders gesagt, es erfolgt eine heterogene Keimbildung (Meyer, 1977). Dies passierte intensiver an der Grenze Lösung-Luft-Reaktionsglas, daher zeigte die Kruste die größte Dicke im lateralen Bereich des Meniskus (Gefäßwände-Luft-Lösung).

Es ist auch denkbar, dass die Zugabe der Zitronensäure eine Art Lösungstrennung bewirkt, so dass im oberen Bereich der Reaktionslösung ein Sol und im unteren, am Boden, ein Gel entstehen (das wäre ein Grenzfall, und es muss mit entsprechenden Konzentrationsgradienten gerechnet werden). Der Hinweis für diese Möglichkeit ist die ständige Ausbildung von HSOD im unteren Bereich, während FAU, der bevorzugt in einem stärker wässrigen Milieu kristallisiert, in den Schichten vorlag (Probe „FR2-Z21-33“).

Nach diesem Schema könnte der untere Reaktionsbereich als eine Stoffquelle betrachtet werden, die für ein weiteres Wachstum der Zeolithkristalle der Kruste aufgebraucht wird. Darauf deutet eine relativ konstante Produktmenge der ganzen Syntheseriehe „FR2-Z21“ hin (bei vergleichbaren Versuchsparametern, z. B. Proben „FR2-Z21-17 und 28“).

Die Wirkung der Kristallisation durch heterogene Keimbildung ist energisch deutlich begünstigt, so dass es möglich war, die FAU-Phase bei nur 25°C ohne Rühren zu synthetisieren. Dennoch braucht man dabei längere Reaktionszeiten, da die kinetischen Prozesse langsamer verlaufen (Probe „FR2-Z21-33“).

7.3. Zum Modell der Zeolithbildung nach Breck und Zhdanov:

Das Modell der Zeolithbildung vom Breck (1976) und das dazu gehörende Schema von Zhdanov et al. (1981) wurde bereits im Kapitel „Einleitung“ erwähnt. Beide Darstellungen führen zu allgemein anwendbaren Vorstellungen des Mechanismus der Zeolithbildung. Jede konkrete Zeolithsynthese weist jedoch Besonderheiten auf und weicht oft von diesen Darstellungen ab.

Der vom Zhdanov vorgeschlagene Mechanismus:

Amorpher fester Körper → Lösung → Kristallin, -

sollte in Bezug auf die vorliegende Arbeit ergänzt werden.

Bei den Versuchen wurde vom Autor der vorliegenden Dissertation oftmals die Kristallisation der Zeolithe der FAU-Familie im Sol-Reaktionssystem makroskopisch beobachtet, ohne dass sich ein Gelkörper bildete. Dieser Fakt spricht prinzipiell (es findet in beiden Fällen Polymerisation – Auflösung statt) nicht gegen das oben präsentierte Schema, aber er zeigt, dass ein „verdünntes Gel“ bzw. Kolloid/Sol bei der FAU-Kristallisation bevorzugt ist.

Ein anderes Beispiel dieser Versuche zur Klärung der Fragestellung nach dem „Ort der Zeolithkristallisation“ ist in Abbildung 61 dargestellt.

Die Abbildung zeigt unterschiedliche Wege der PHI-Ausbildung (von links nach rechts und von oben nach unten) an. Das Produkt „FR2-1,0M-Z“ weist auf die Entstehung von Zeolith im Gel (siehe Erklärung im Kapitel „Zusätzliche Untersuchungen der Eigenschaften von FR2“) hin, was unter Annahme des gut entwickelten Porensystems im Gel vorstellbar wird. Das Porensystem dient dabei als Transportweg und/oder als Kristallisationsraum für PHI.

Der nächste Fall, Probe „FR2-Z“, weist auf eine homogene Kristallisation von PHI im Reaktionsvolumen der Lösung hin.

Das Produkt „FR2-KOH-15“ präsentiert die Kristallisation des PHI auf der Gel-Globule, - scharfkantige Kristallite ragen aus der Gel-Oberfläche heraus, während die Gel-Globulen von unterschiedlicher Größe eine klassische Ostwald-Reifung anzeigen.

Die Probe „FR2-Z-1“ (Abbildung unten rechts) weist auf eine heterogene PHI-Kristallisation in Krustenform hin und zwar in der Autoklav-Synthese bei 110°C, wenn die Konvektion eine starke Wirkung auf den Massentransportprozesse hat.

Alle diese Beobachtungen demonstrieren verschiedene Möglichkeiten der räumlichen Entstehung der Zeolithe je nach konkreten Syntheseparametern (siehe Kapitel „Einleitung“, „Brecksches Modell zur Zeolithbildung“). Allerdings gibt es scheinbar auch Regelmäßigkeiten für bestimmte Zeolithtypen z. B.:

- Eine Kristallisation von Zeolithen der (H)SOD-Familie wurde öfter in ganzem Reaktionsraum festgestellt;

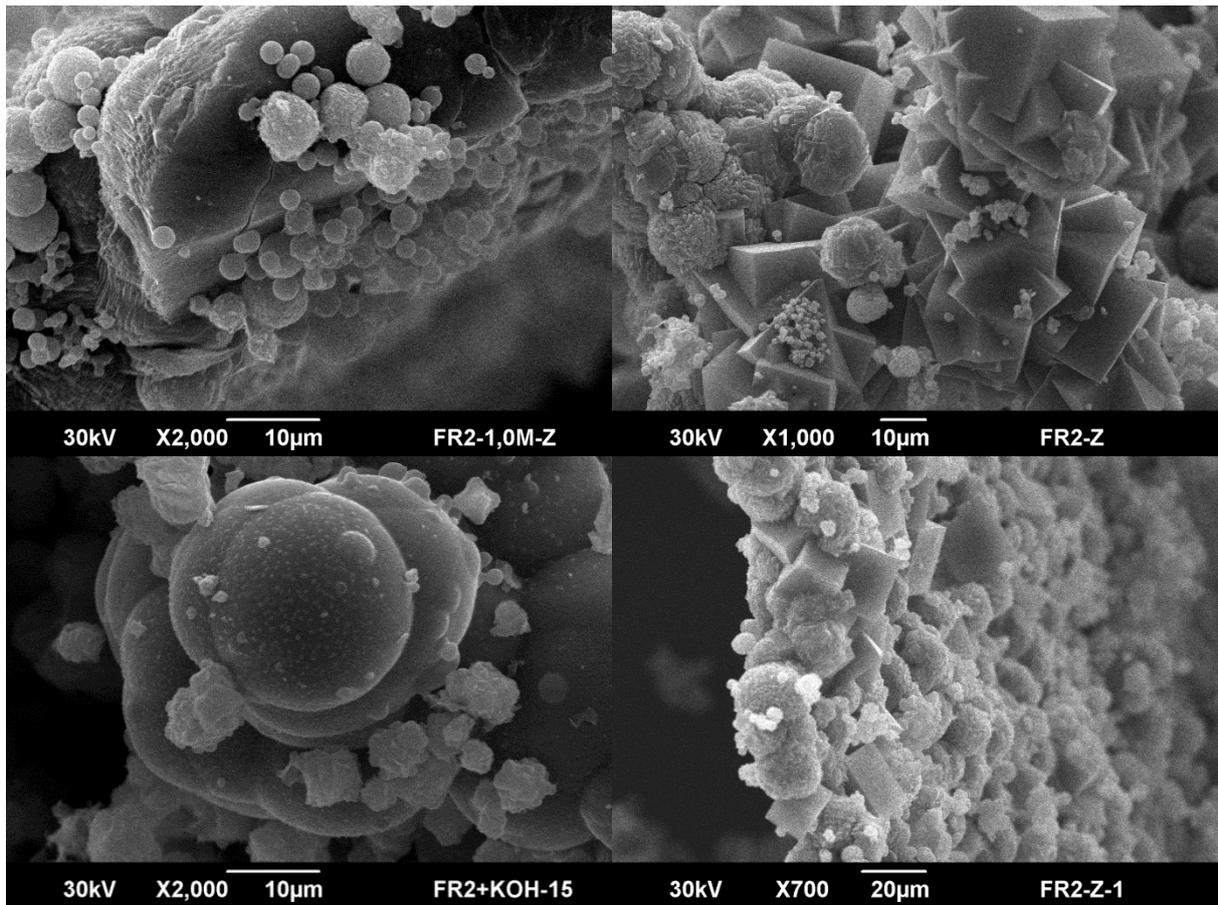


Abbildung 61: REM-Aufnahme von PHI in unterschiedlichen Kristallisationssystemen.

- Die FAU-Zeolithe bilden sich häufiger im verdünnten Kolloid/Sol-Milieu;
- Der PHI-Typ wird bevorzugt durch Keimbildung im Si-reichen System und sogar im/aus Si-Gel kristallisieren.

Nachfolgend wird in Bezug auf das Brecksche Modell (Abbildung 62 (aus Breck, 1976); siehe Kapitel „Einleitung“) diskutiert, wie typische Zeolith-Precursor entstehen. Diese Fragestellung steht im engen Zusammenhang mit den vorherigen Hypothesen über den besten Kristallisationsraum der Zeolithe. Die Darstellung vom Breck zeigt, dass hydratisierte Kationen als Kristallisationszentrum dienen. Eine andere Variante (Umkristallisation des Gels) wurde von Katami und Flanigen (Breck, 1976; siehe Kapitel „Einleitung“) vorgestellt.

Die zahlreichen Synthesemethoden von porösen Festkörpern, besonders unter Einsatz von organischen Stoffen als Template, die zurzeit häufig praktiziert werden, lassen sich nach F. Schüth (2003) in zwei Gruppen einteilen, in Endotemplat- und Exotemplat-Synthese (Abbildung 63 (nach Schüth, 2003)). Bei Exotemplat-Synthesen bildet sich poröses Material auf einem Templat „fester“ Struktur, während bei Endotemplat-Synthesen dies in/auf einem „weichen“ Templat stattfindet, - z. B. unter Einsatz von Tensiden, die eine Mizellenbildung, normalerweise im wässrigen Milieu, auslösen.

Die Literaturangaben zu Templat-Synthesen und Beobachtungen der vorliegenden Arbeit zeigen einige modellbezogene Analogien. Der Unterschied zwischen einem organischen und

anorganischen Synthesystem der Al-Si-Zeolithe liegt in erster Linie an sterischen Effekten und somit an Ladungsverteilungen der Komplex-Kationen, die eine Rolle für den Einbau der Al-Gerüstanionen (unter Ladungsausgleich zwischen Gerüstanionen und Komplex-Kationen) spielt.

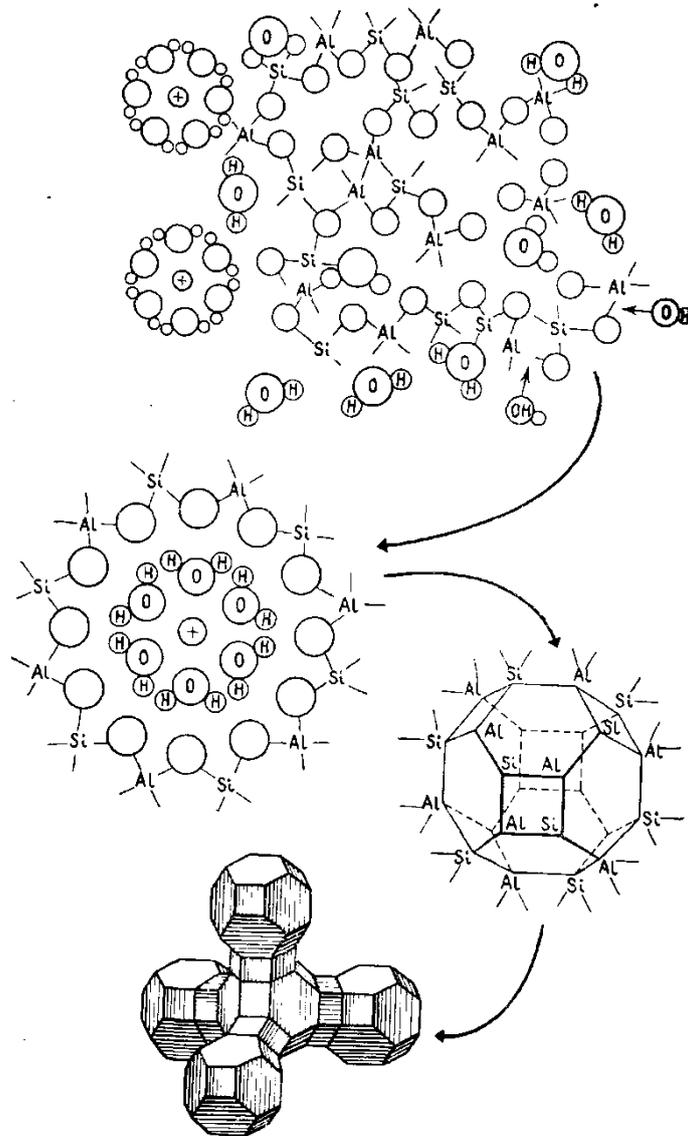


Abbildung 62: Das Breck'sche Modell der Zeolithbildung (Abbildung 4.23, aus Breck, 1976).

Nachfolgend wird aus diesen Beobachtungen verständlicher, warum FAU an der verdünnten Seite der Mutterlösung kristallisiert. Die Zeolithforschungen (Zhdanov et al., 1981; siehe Kapitel „Einleitung“) in hydrothermalen anorganischen Systemen zeigen, dass eine direkte Synthese des (Na)-FAU mit einem Si/Al-Verhältnis über ca. 1,8 nicht erfolgreich ausführbar ist, was folgende Gründe hat. Eine Erhöhung des Si-Anteils in Zeolithen fordert entsprechend die Erhöhung der Konzentration der Si-O(H)-Moleküle in der Mutterlösung, wozu höhere Konzentrationen von Lauge (NaOH) nötig sind. Damit wird mehr Na in das Reaktionssystem gebracht, was gleichzeitig einen Anstieg des Al-Gehalts in Zeolithen verursacht. Anders würde die Phasenbildung bei Erhöhung der Wassermenge anstelle der NaOH-Zugabe

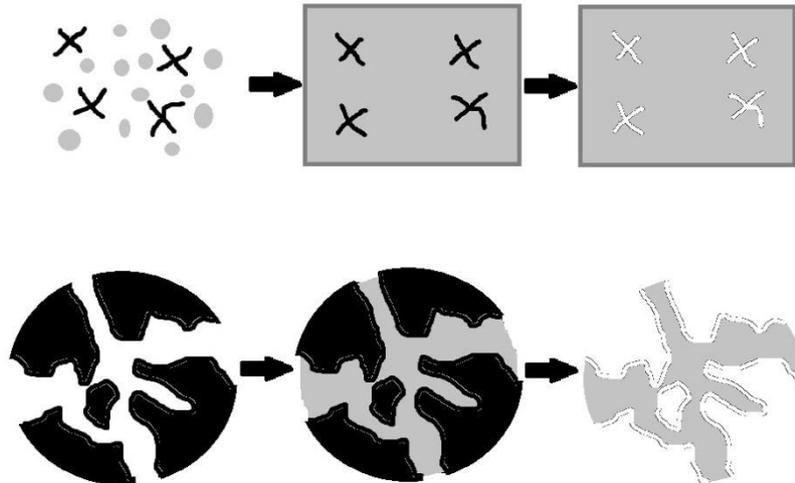


Abbildung 63: Schematische Darstellung der Endotemplat- (oben) und Exotemplat-Synthese (unten); (Abbildung 1, aus Schüth, 2003).

ablaufen (Breck, 1976). Wenn die Konzentration von Hydroxydionen bei gleichem Na-Gehalt höher wird, ist eine Änderung der Hydrathüllen des Na-Kations zu erwarten. Die Änderung der dielektrischen Eigenschaften im System ist hierfür verantwortlich.

Die Versuche der Arbeit deuten auf so einen Fall hin, wo schnell lössbarer FR2 schon im Wasser die Erhöhung des pH-Wertes bewirkte. Durch die nachfolgende oder gleichzeitige Zugabe von NaOH entstand in sehr kurzer Zeit ein Si-Gel, was eine komplexe Modifizierung der Synthesedurchführung (mehrstufige Versuchsvorgang) erforderte. Das zeigt die große Bedeutung der Hydroxylierungs/Dehydroxylierungs-Raten im Reaktionssystem und lässt zu, einen diesen Vorgang charakterisierenden Parameter $(OH^-)/(Na^+ + OH^-)$ abzuleiten. Mit diesem Wert kann man vereinfacht, halbquantitativ den Hydratisierungsgrad des Na abschätzen (Krestov, Kobenin, 1977; siehe „Einleitung“).

Unter Bezugnahme auf diese Ergebnisse und ergänzend zum Breckschem Modell kann der Mechanismus der FAU-Synthesen der Arbeit verallgemeinert werden:

- I. Das Auflösen des FR2 bei gleichzeitiger Gelbildung führt zu typischen Konzentrationsgradienten im Reaktionssystem;
- II. Die Bilanz zwischen Na^+ - und Hydroxyl-Gruppen, und damit die Bildung der Hydrathüllen des Kations, wird durch die FR2-Eigenschaften beeinflusst;
- III. Die weitere Entwicklung der Konzentrationsgradienten führt zum Auftreiben der für die FAU-Bildung notwendigen Komponenten und zur Bildung der Zeolith-Schicht;
- IV. Die Entstehung der Kristallisationszentren nach dem Breck'schen Modell: Na-Hydrat, was als SDA, bzw. als Exotemplat, im Sinne vom F. Schüth (2003), mit nicht auswaschbarer Matrix (AKK, AKH) betrachtet werden kann;
- V. Die Kondensation und Verbrückung von Gerüstionen um die hydratisierten Na-Kationen als „Kristallisationszentrum“, eventuell schon zu SBU's und Verknüpfung zu Polyedern;

- VII. Weiterer Anbau von Gerüstanionen und ihren Clustern am AKH, - feste Bindung der primären Zeolitheinheiten;
- VIII. Entstehung des Keims und sein nachfolgendes Wachstum durch Zufuhr von Nährmaterial aus dem unteren Reaktionsbereich mit höherer Stoffkonzentration.

Wie die Versuche der Arbeit zeigten, war der Schritt einer Verdünnung (Wasserzugabe), oder Zugabe der sauren Lösung, sehr wichtig. Die Entwicklung der D6R-SBU's schien dadurch begünstigt und zwar nicht nur im Sinne von Breck, - durch Hydroxylieren (Breck, 1976), sondern auch durch gleichzeitiges Protonieren, das den Erhalt von kurzkettigen Gerüstanionen über einen entsprechenden Zeitraum hinaus gestattet.

Eine andere Hypothese der Zeolithbildung im Gel (Zhdanov et al., 1981) wird nachfolgend am Beispiel der PHI-Kristallisation im Gel (siehe Abbildung 61) vorgestellt:

- I. Das Auflösen des FR2 mit gleichzeitiger Gelbildung unter Herausbildung eines Konzentrationsgradienten im Reaktionssystem. Durch mögliche Flotation erfolgt eine starke Anreicherung von reaktivem Si-OH an der Oberfläche der Lösung;
- II. Die Bilanz Na^+ und OH^- wird durch die FR2-Eigenschaften beeinflusst, was wiederum einen Einfluss auf die Bildung der Hydrathüllen des Na^+ hat. Die Kristallisation vom Zeolithtyp PHI benötigt mehr Na als „Katalysator“ (und weniger Al in diesem konkreten Fall), was zu einer Beschleunigung der kinetischen Prozesse durch die Wirkung der erhöhten Kationenanzahl führt. Der Überschuss von OH^- wird von den gerüstbildenden Ionen (in diesem Fall generell von Si-Ionen/Molekülen) aufgebraucht, damit wird FR2 sofort aufgelöst und es entsteht in kurzer Zeit ein Gel;
- III. Dies wäre ein idealisierter Grenzfall. Die Entwicklung der Konzentrationsgradienten verläuft hier schneller und nicht so räumlich und zeitlich kontinuierlich wie im FAU-Reaktionssystem. Es stellt sich ein temporäres Metagleichgewicht zwischen Mutterlösung und Gel ein, indem in der Lösung im Überschuss verbleibende Stoffe, hauptsächlich Na und Al, nicht weiter für die Zeolithkristallisation verbraucht werden;
- III.I. Die Abbildung 61 präsentiert verschiedene Wege für PHI-Ausbildung. Einer davon wäre die PHI-Entstehung an der Grenze zwischen Lösung und Gel-Festkörper. Wie schon im Kapitel „Einleitung“ (Breck, 1976) erwähnt wurde, kann das durch Diffusion erfolgen. Dies kann als Sonderfall zwischen einer Kristallisation im Gel (heterogener Fall) und einer homogenen Kristallisation in der Lösung betrachtet werden, was durch Massentransportprozesse zwischen Lösung und Gelkörper mit diesem Porensystem gesteuert wird. Das entspräche einer quasi heterogenen Kristallisation;
- IV. Die Entstehung der Kristallisationszentren Breckscher Art, - (Na-Hydrat (AKK, AKH)), findet hier nicht statt. Stattdessen erfolgt die Phasenbildung ähnlich dem Schema für die Exotemplat-Synthese nach F. Shüth (2003), indem hochpolymerisierte Gerüstanionen-(Cluster) des Gelkörpers als Matrix betrachtet werden. Der Einfluss des Gelporensystems ist für die porenfüllenden Stoffe entscheidend, denn es müssen „Anpassungsbeziehungen“ erfüllt sein;

- V. Entstehung des Keims und sein nachfolgendes Wachstum durch Zufuhr der dazu notwendigen Komponenten aus dem Gelkörper durch das Porensystem und unter Wasseraustausch zwischen Kristallit-Gel-Mutterlösung.

Das alles zeigt, dass jeder Syntheseversuch zu einem bestimmten Zeolithyp Besonderheiten aufweist, die bei gezielten Zeolithsynthesen analysiert und berücksichtigt werden müssen.

8. Schlussfolgerungen:

Die Untersuchungen zu Zeolithsynthesen in den Systemen $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ und $\text{K}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ unter Einsatz eines silikatreichen Filtrerrückstands (FR2) der Produktionswasseraufbereitung der Silanherstellung bei unterschiedlichen Reaktionsparametern unter hochalkalischen Niedertemperaturbedingungen führte zu interessanten neuen Erkenntnissen:

- Aufdeckung wichtiger Beziehungen zwischen Syntheseparametern und den Produkten Zeolith FAU und LTN aus Filtrerrückstand (FR2);
- Die Zeolithe der FAU-Familie konnten auch in Form der strukturell-intermediären Phasen (EMT – FAU) ZSM 3 hergestellt werden. Darüber hinaus gelang die Synthese eines Zeolithtyps mit EMT-Struktur und LSX-Zusammensetzung ($\text{Si}/\text{Al} = 1$);
- Die FAU-Synthese wurde produktionsbezogen so weit optimiert, dass erreicht werden konnte, FAU bei 25°C und ohne Verrühren herzustellen;
- Im Laufe der Arbeiten gelang es, eine Möglichkeit zur Herstellung von polykristallinen Zeolithe in Form einer stabilen Schicht zu synthetisieren, was für die Membranproduktion interessant ist;
- Die Eigenschaften des Filtrerrückstands wurden intensiv untersucht und Methoden der Modifizierung von FR2 durch Vorbehandeln mit Wasser, Lauge oder Säure erarbeitet. Die dabei beobachtete Kokristallisation von FAU und PHI wurde ausführlich unter Abschätzungen zum Reaktionsmechanismus diskutiert;
- So konnte die Zeolithsynthese beim Einsatz der verschiedenen Geltypen (saurer, neutrales und basisches Gel) diskutiert werden und mit entsprechenden Versuchen mit modifiziertem FR2 verglichen werden;
- Die Ergebnisse der Arbeit wurden mit den Literaturbefunden verglichen und analysiert. Das Breck/Zhdanov'sche Modell der Zeolithbildung wurde angewendet und erweitert. Dabei wurde auf die Rolle des anorganischen Kation-Hydrats bei den Solvationsprozessen im Reaktionssystem hingewiesen, und der Einfluss des $\text{OH}^- / (\text{OH}^- + \text{Na}^+)$ -Verhältnisses definiert.

9. Anhang:

9.1. Literaturverzeichnis:

- Acara, N. A. (1968): US Patent Nr. 3,414,602, Kenmore, NY
- Agafonov, A. V., Vainstein, S. M., Helms, I. E. u. a. (1965): Zeoliti, ich sintez, svoistva i primenenie; Nauka, Leningrad
- Baerlocher, C., Meier, W. M., Olson, D. H. (2001): Atlas of zeolite framework types; Elsevier
- Barrer, R. M., Baynham, J. W., Bultitude, F. M., Meier, W. M. J. (1959): Chem. Soc., p. 195
- Barrer, R. M., Denny, P. J., Flanigen, E. M. (1967): Molecular sieve adsorbents; US Patent, Nr. 3,306,922,
- Barrer, R. M. (1982): Hydrothermal synthesis of zeolites; Academic Press, NY
- Baur, W. H., Fischer, R. X. (2007): Acta Crystallogr., B 63, p. 229
- Blatov, V. A., Ilyushin, G. D. (2012): Crystallogr. Rep., V.57, Nr. 3, p. 360-368
- Blauwhoff, P. M. M., Gosselink, J. W., Kieffer, E. P., Sie, S. T., Stork, W. H. J., in: J. Weitkamp, J., Puppe, L. (Hrsg., 1999): Catalysis and Zeolites (Fundamentals and Applications); Springer Verlag, Berlin, S. 437
- Breck, D. W., Flanigen, E. M. (1968): Molecular Sieves; Soc. Chem. Ind., London, p. 47
- Breck, D. W. (1976): Zeolitovie molekularjarnie sita; Mir, Moskva
- Bundenberg de Jong, H. G., Kruyt, W. R. (1949): Colloid Science II; Elsevier, New York, p. 2
- Buschuev, Ü. G. (2011): Zeoliti. Kompjuterneoe modelirovanie zeolitnih materialov; Ivan. gos. chim.-technol. un-t, Ivanovo
- Ciric, J. J. (1968): Colloid Interface Sci., 28, p. 315

- Chukin, G. D. (2008): *Chimija poverchnosti i stroenie dispersnogo kremnezema*; Paladin, Moskva
- Cronstedt (1756): *Akad. Handl.*, Stockholm, 17, p. 120
- Cundy, C.S., Cox, P. A. (2005): The hydrothermal synthesis of zeolites: precursors, intermediated and reaction mechanism; *Microporous and Mesoporous materials*, V. 82, p. 1-78
- Duecker, H. C., Guerra, R. C., Weiss, A. (1971): US Patent Nr. 3,567,372, (1-3)
- Falth, L., Andersson, S. (1982): *Z. Kristallogr.*, 160, S. 313-316
- Fahlke, B., Wieker, W., Thilo, E. (1966): *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 347, p. 82
- Golubeva, O. J. (2016): *Poristie aljunosilikati so sloistoi i karkasnoi strukturoi: sintez, svoistva i razrabotka kompozitnih materialov na ich osnove dlja reschenija zadach medizini, ekologii i kataliza*; Dissertation, Institut chimii silikatov, Sankt-Peterburg
- Gorbunova, O. V. (2014): *Formirovanie mikro- i mezoporistih kremnezemnih materialov v uslovijah sol-gel sinteza v prisutstvii polietilenglikolja*; Dissertation, Institut problem pererabotki uglevodorodov, Sibirskoe otdelenie RAN, Omsk
- Hartmann, A, Buhl, J.-C. (2008): *Z. Krist Supplement Issue*, Nr. 28, 1C 06
- Hartmann, A, Buhl, J.-C, Lutz, W. (2011): *Book of abstracts, 23. Deutsche Zeolith-Tagung: 02. bis 04. März 2011, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg*, p. 104 – 105
- A. Hartmann, V. Petrov, J.-C. Buhl, K. Rübner, M. Lindemann, C. Prinz, A. Zimathies (2014): Zeolite synthesis under insertion of silica rich filtration residues from industrial wastewater reconditioning. *Advances in Chemical Engineering and Science* 4, 120-134.
- Iler, R. K. (1982): *Chimija kremnezema. Rastvorimost, polimerizacija, kolloidnie i poverchnostnie svoistva, biochimija*; Mir, Moskva
- Kerr, G. T., J. (1966): *Phys. Chem.*, 70, p. 1047
- Kerr, I. S., Gard, J. A., Barrer, R. M., Galabova, I. M. (1970): *Amer. Mineral.*, 55, p. 441

- Knoll H., Höse W. (1986): Synthetische Zeolithe (Molekularsiebe) – Herstellung, Struktur und Anwendung; Mitteilungsblatt der Chem. Ges. der DDR, 33 (2), S. 26 – 34
- Kokotailo, G. T., Ciric, J. J. (1971): Adv. Chem. Ser. 101, p. 109
- Königsveld, H. (2007): Compendium of Zeolite Framework Types; Elsevier, London
- Krestov, G. A., Kobenin, V. A. (1977): Ot kristalla k rastvoru; Izd. Chimija, Leningrad
- Loewenstein, W. (1954): Amer. Mineral., V. 39, Nr. 1, p. 92
- Mamat, O., Ugheoke, I. B. (2012): A critical assessment and new research directions of rice husk silica processing methods and properties; Advances in Maejo International Journal of Science and Technology, 6 (03), p. 430-448
- Meier, W.M., Olson, D.H., Baerlocher, C. (1996): Atlas of Zeolite Structure Types; 4. Auflage, Elsevier, London
- Meyer, K. (1977): Physikalisch-chemische Kristallographie; 2. Auflage, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig
- Mineev, D. A., (1973): Statisticheskie metodi pri geochimicheskikh poiskah mestorozhdenii; Institut mineralogii, geochimii i kristallochimii redkih elementov, RAN, Moskva
- Mirskii, J. V., Mitrofanov, M. G., Dorogochinskii, A. V. (1964): Novie adsorbenti – molekulyarnie sita; Izd-vo Checheno-Inguschetii., Groznii
- Mirskii, J. V., Mitrofanov, M. G., Popkov, B. M. u. a. (1965): Zeoliti, ich sintez, svoistva i primeneniye; Nauka, Leningrad, s. 192
- Mirskii, J. V., Meged, N. F., Schumovskii, A. V. u. a. (1979): Rasschirenniye tezisi dokladov V vsesojuznoi konferenzii po teoreticheskim voprosam adsorbzii; Nauka, Moskva, vipusk II, s. 91
- Morey, G. W., Ingerson, E. (1937): Econ. Geol., 38, p. 607
- Navrotsky, A., Trofymuk, O., Levchenko, A. (2009): Thermochemistry of microporous and mesoporous materials; Chem. Rev., V. 109, p. 3885-3902
- Nemati, M. M. (2013): Herstellung und Kristallisationsverhalten von Zeolith-Precursor Gelen aus Sodalith und Cancrinit; Masterarbeit, Institut für Mineralogie,

Leibniz Universität, Hannover

- Oleksiak, M. D., Rimer, J. D. (2014): Synthesis of zeolites in the absence of organic structure-directing agents: factors governing crystal selection and polymorphism; Rev. Chem. Eng., V. 30, Nr. 1, p. 1-49
- Olisich, L. V. (2010): Strukturnaja i geneticheskaja mineralogija gruppi kankrinita v intruzivnih tschelochnih kompleksah; Dissertation, kafedra mineralogii, geologicheskii fakultet MGU, Moskva
- Petrov, V. D., Törber, P., Buhl, J.-C. (2013 a): Kokristallisation und Kristallmorphologie von Zeolith (LTA) und Sodalith (SOD) bei der Hydrothermalsynthese aluminiumreicher Gele und Einfluss der Alkalinität auf den Kristallisationsablauf; 21st Annual Conference of the German Crystallographic Society, From Symmetry to Function, Freiberg 2013. Z. Krist. Suppl. Issue No. 33 PS 05-P53, p. 101-102
- Petrov, V. D., Koglin, T., Buhl, J.-C. (2013 b): Kokristallisation und Kristallmorphologie der Zeolithe LTA und X (FAU) bei der Hydrothermalsynthese silikatreicher Gele; 21st Annual Conference of the German Crystallographic Society, From Symmetry to Function, Freiberg 2013. Z. Krist. Suppl. Issue No. 33 PS 05-P49, p. 98-99
- Plee, D. (2001): US Patent Nr. 6,264,881, B1
- Puppe, L. (1986): Zeolithe – Eigenschaften und technische Anwendungen; Chemie in unserer Zeit, 20. Jahrg., Nr. 4, S. 117 – 127
- Rübner, K. (2014): Pers. Mitt., Bundesanstalt für Materialforschung BAM, Berlin
- Rüscher, C. H. (2015): Pers. Mitt., Institut für Mineralogie, Leibniz Universität Hannover, 2016
- Samoilov, O. J. (1957): Struktura vodnih rastvorov elektrolitov i gidratizacija ionov; Izd. AN SSSR, Moskva
- Senderov, E. E. (1965): Zeoliti, ih sintez, svoistva i primenenie; Nauka, Leningrad, s. 165
- Schepelev, J. F. (1990): Kristallochimija silikatov so slozhnimi kationami i strukturnie aspekti fisiko-chimicheskikh processov v zeolitah; Dissertation, Institut chimii silikatov, Leningrad
- Schüth, F. (2003): Endo- and exotemplating to create high-surface-area inorganic materials; Angewandte Chemie International Edition, V. 42, p. 3604-3622

- Thümmel, R. (2015): Untersuchungen von Filtrerrückständen im Hinblick auf Anwendungen zur Zeolithsynthese; Bachelorarbeit, Institut für Mineralogie, Leibniz Universität Hannover
- Thümmel, R. (2016): Zeolithsynthese unter Anwendung von chemisch modifiziertem FR2; Projektarbeit, Institut für Mineralogie, Leibniz Universität Hannover
- Tißler A., Müller U., Unger K. K. (1988): Synthetische Zeolithe und Aluminophosphate, nachr. Chem. Tech. Lab., 36, Nr. 6, S. 624–630
- Treacy, M. M. J., Higgins, J. B. (2001): Collection of simulated XRD Powder Patterns for zeolites; Elsevier
- Weeks, T. J., Passoja, D. E. (1977): Clays and Clay Min., V. 25, Nr. 3, p. 211
- Wright, P.A. (2008): Microporous framework solids; RSC Publishing, London
- Zhdanov, S. P. (1968): Molecular Sieves, Society of Chemical Industry, London, p. 62
- Zhdanov, S. P., Egorova, E. N. (1968): Chimija zeolitov; Nauka, Leningrad
- Zhdanov, S. P. (1971): Molecular Sieve Zeolites; Advan. Chem. Ser., 101, American Chemical Society, Washington, D. C., p. 20
- Zhdanov, S. P., Samulevich, N. N., Schubaeva, M. A. (1971): Adsorbenti, ih poluchenie, svoistva i primenenie; Nauka, Moskva, s. 10
- Zhdanov, S. P. (1973): Proc. Third Intern. Conf. on Molecular Sieves; Leuven Univ. Press, p. 25
- Zhdanov, S. P., Samulevich, N. N. (1978): Adsorbenti, ih poluchenie, svoistva i primenenie; Nauka, Leningrad, s. 10
- Zhdanov, S. P. (1979): Preprints of the Workshop “Adsorptions of Hydrocarbons in Zeolites”; Berlin, V. 1, p. 15
- Zhdanov, S. P., Hvotshev S. S., Samulevich N. N. (1981): Sinteticheskie zeoliti: kristallisazija, strukturno-chimicheskoe modifizirovanie i adsorbzionnie svoistva; Chimija, Moskva
- <https://grace.com/catalysts-and-fuels>

9.2. Röntgenpulverdiffraktogramme der Kurzzeitmessungen:

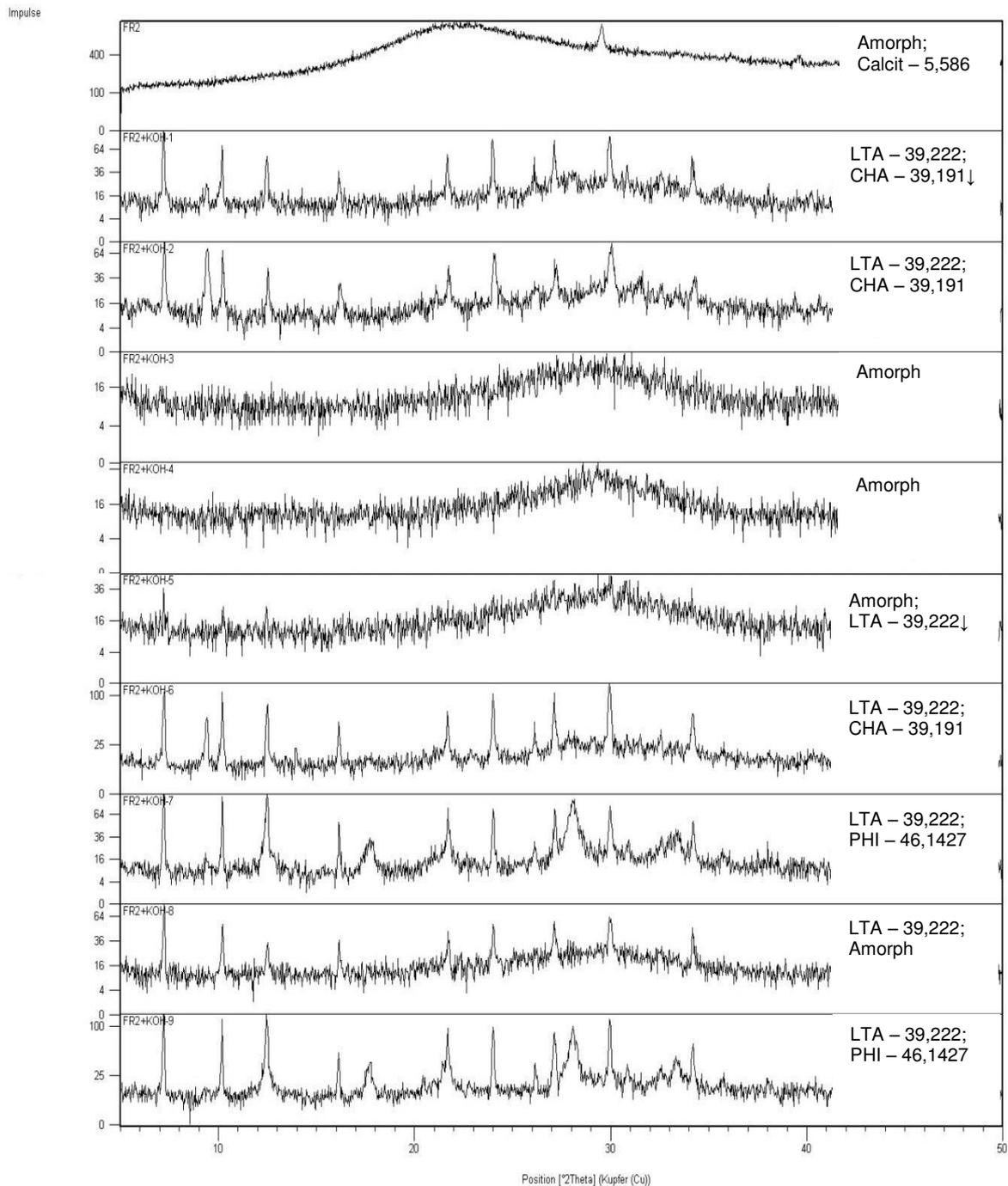


Abbildung 64: Röntgenpulverdiffraktogramme der FR2 und Proben FR2+KOH-1 bis FR2+KOH-9.

Die Abkürzungen für Zeolithe wurden aus Treacy und Higgins (2001) übernommen; nach dem Bindestrich sind die passenden PDF-Nummern angegeben. Die gebildeten Phasen sind von oben nach unten entsprechend ihren Mengen angegeben. Pfeil nach unten bedeutet geringe Menge der Phase (bis zu 10% des gesamten Produktes).

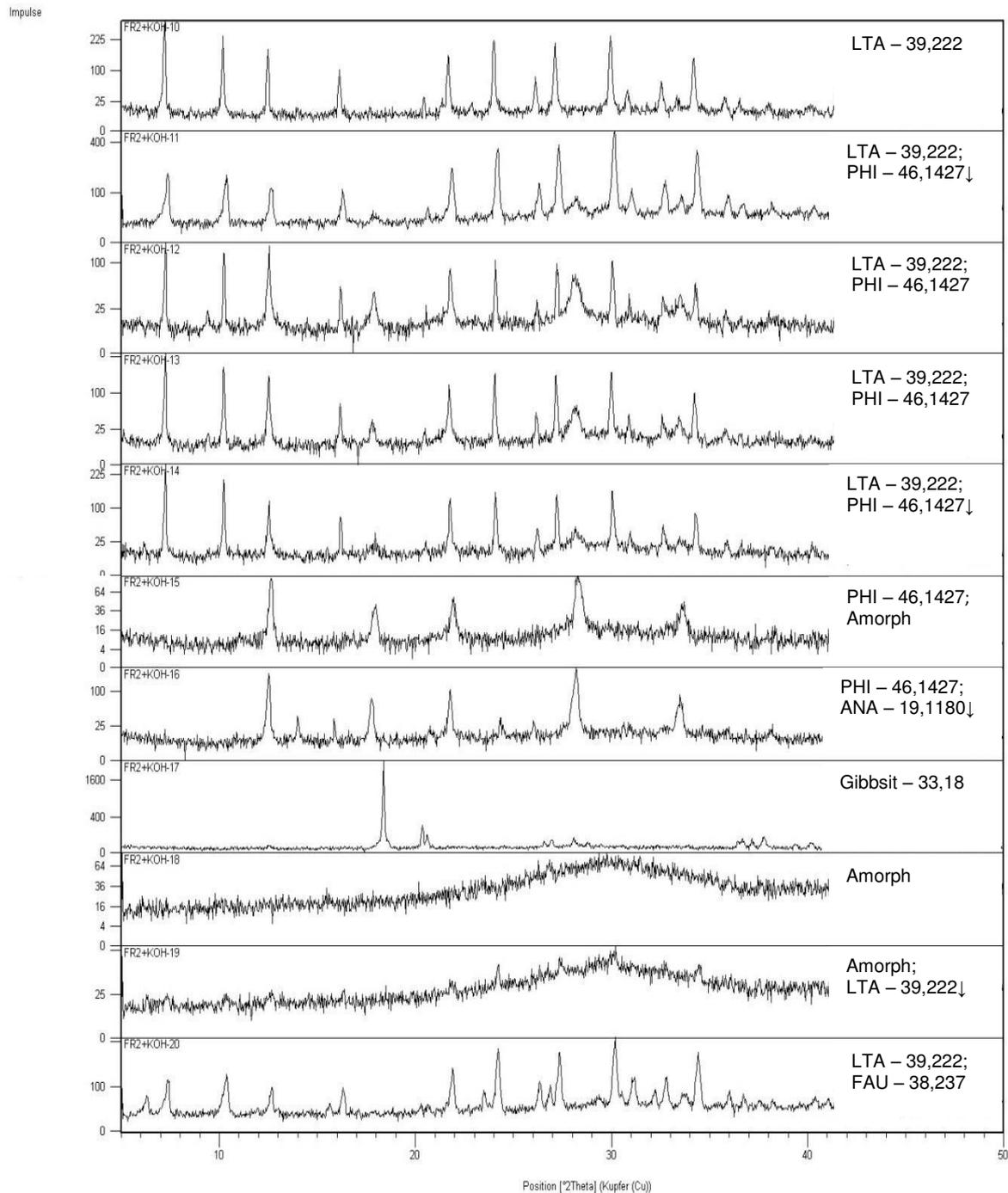


Abbildung 65: Röntgenpulverdiffraktogramme der Proben FR2+KOH-10 bis FR2+KOH-20.

Die Abkürzungen für Zeolithe wurden aus Treacy und Higgins (2001) übernommen; nach dem Bindestrich sind die passenden PDF-Nummern angegeben. Die gebildeten Phasen sind von oben nach unten entsprechend ihren Mengen angegeben. Pfeil nach unten bedeutet geringe Menge der Phase (bis zu 10% des gesamten Produktes).

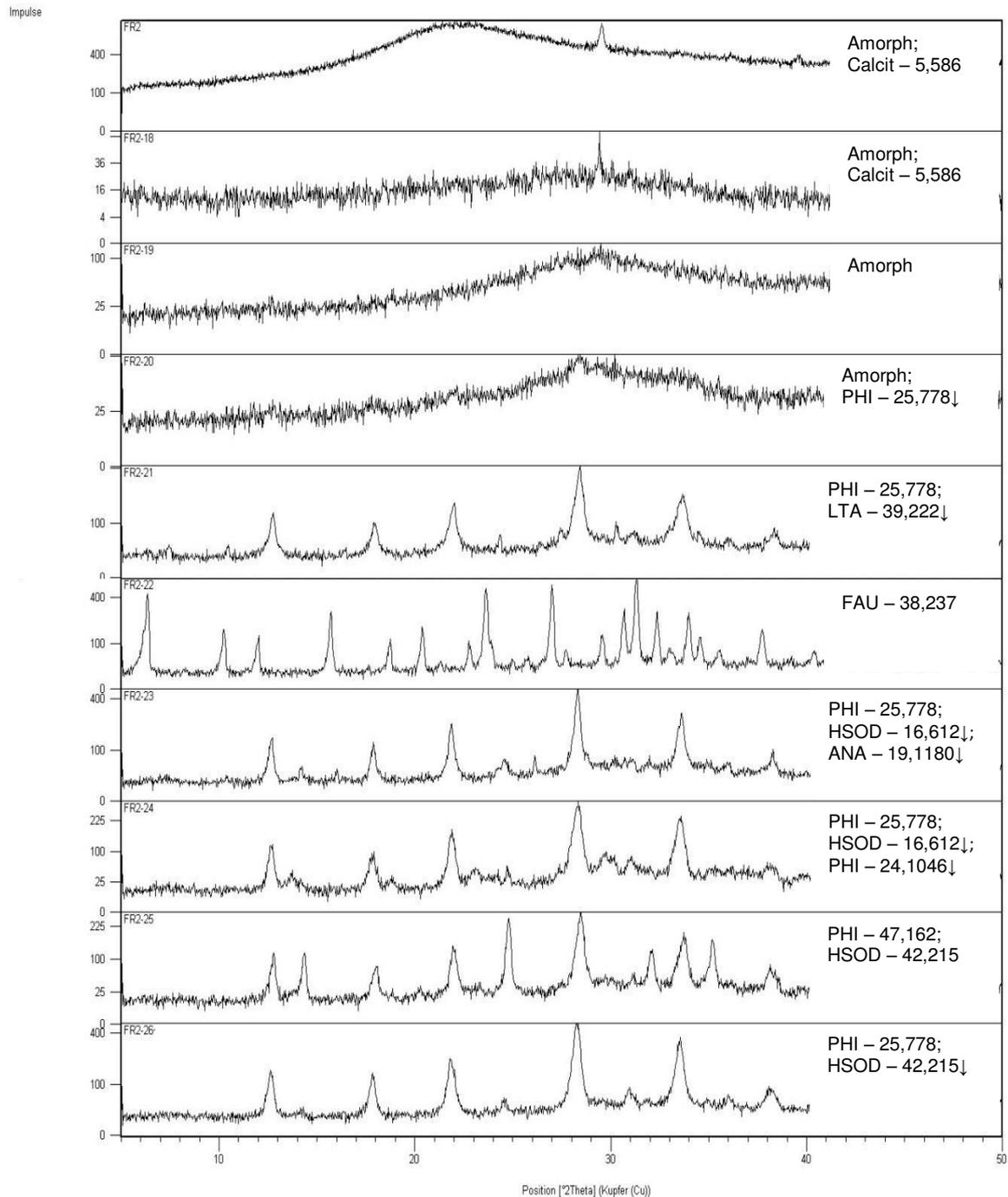


Abbildung 66: Röntgenpulverdiffraktogramme der FR2 und Proben FR2-18 bis FR2-26.

Die Abkürzungen für Zeolithe wurden aus Treacy und Higgins (2001) übernommen; nach dem Bindestrich sind die passenden PDF-Nummern angegeben. Die gebildeten Phasen sind von oben nach unten entsprechend ihren Mengen angegeben. Pfeil nach unten bedeutet geringe Menge der Phase (bis zu 10% des gesamten Produktes).

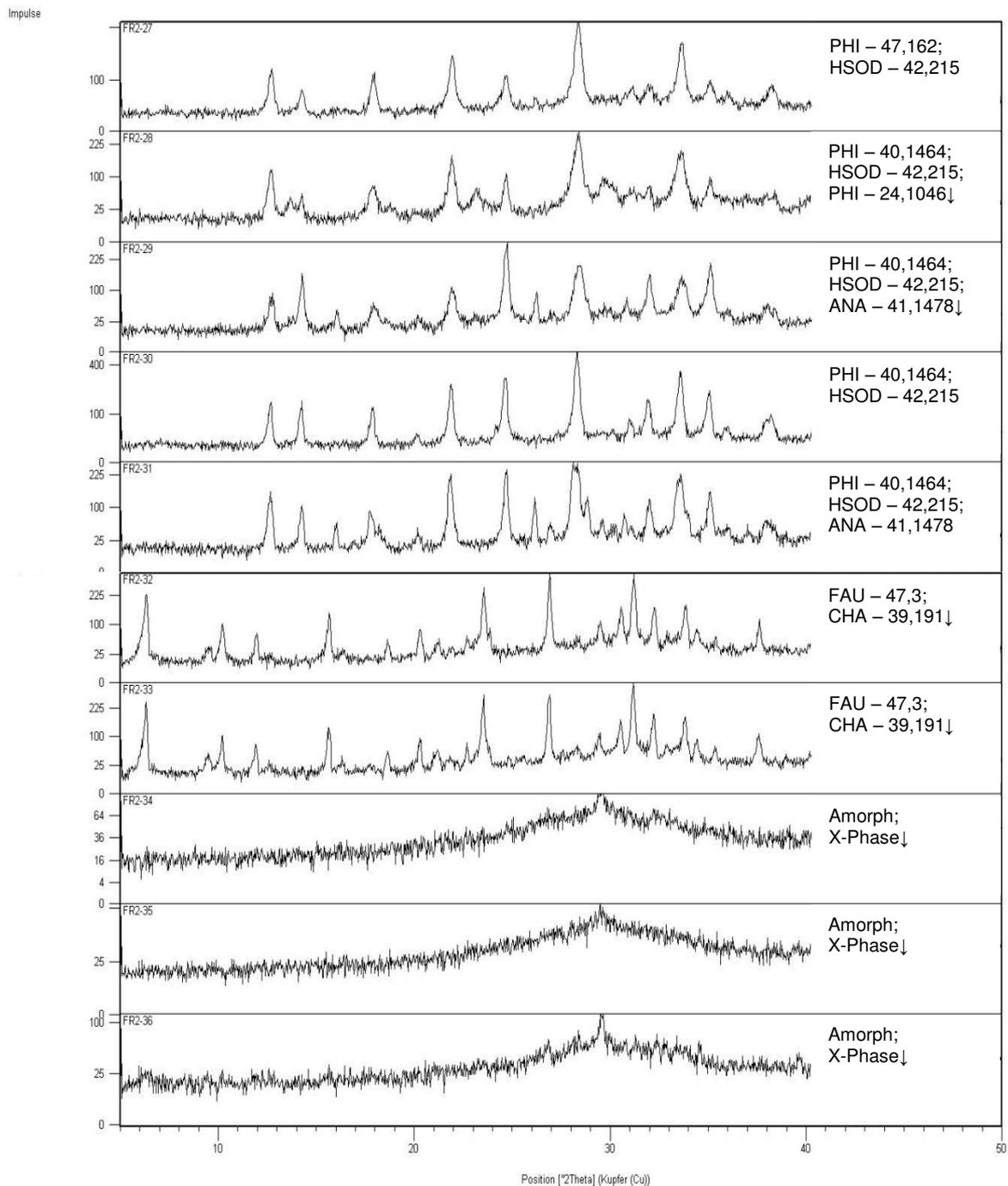


Abbildung 67: Röntgenpulverdiffraktogramm der Proben FR2-27 bis FR2-36.

Die Abkürzungen für Zeolithe wurden aus Treacy und Higgins (2001) übernommen; nach dem Bindestrich sind die passenden PDF-Nummern angegeben. Die gebildeten Phasen sind von oben nach unten entsprechend ihren Mengen angegeben. Pfeil nach unten bedeutet geringe Menge der Phase (bis zu 10% des gesamten Produktes).

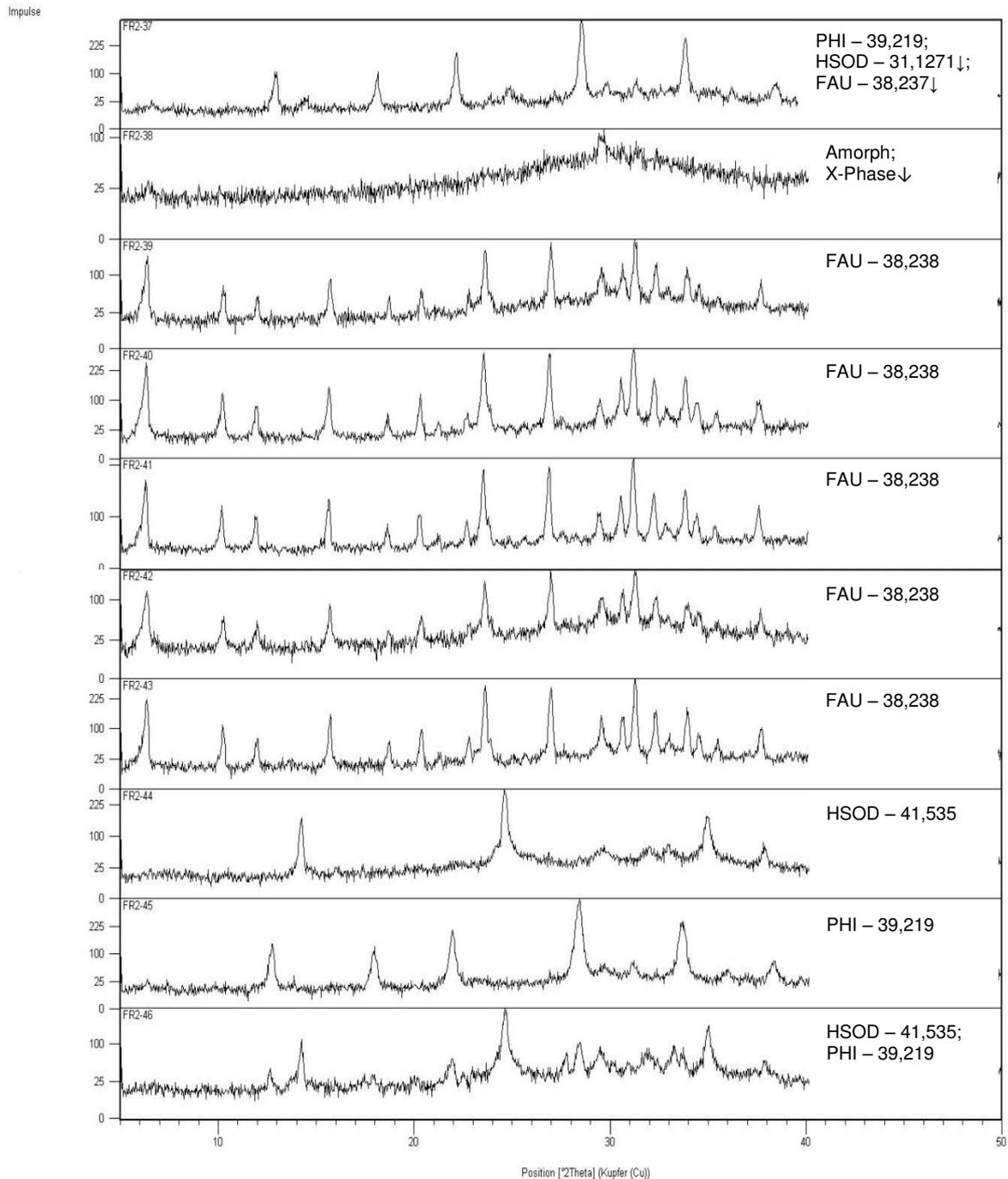


Abbildung 68: Röntgenpulverdiffraktogramme der Proben FR2-37 bis FR2-46.

Die Abkürzungen für Zeolithe wurden aus Treacy und Higgins (2001) übernommen; nach dem Bindestrich sind die passenden PDF-Nummern angegeben. Die gebildeten Phasen sind von oben nach unten entsprechend ihren Mengen angegeben. Pfeil nach unten bedeutet geringe Menge (bis zu 10% des gesamten Produktes).

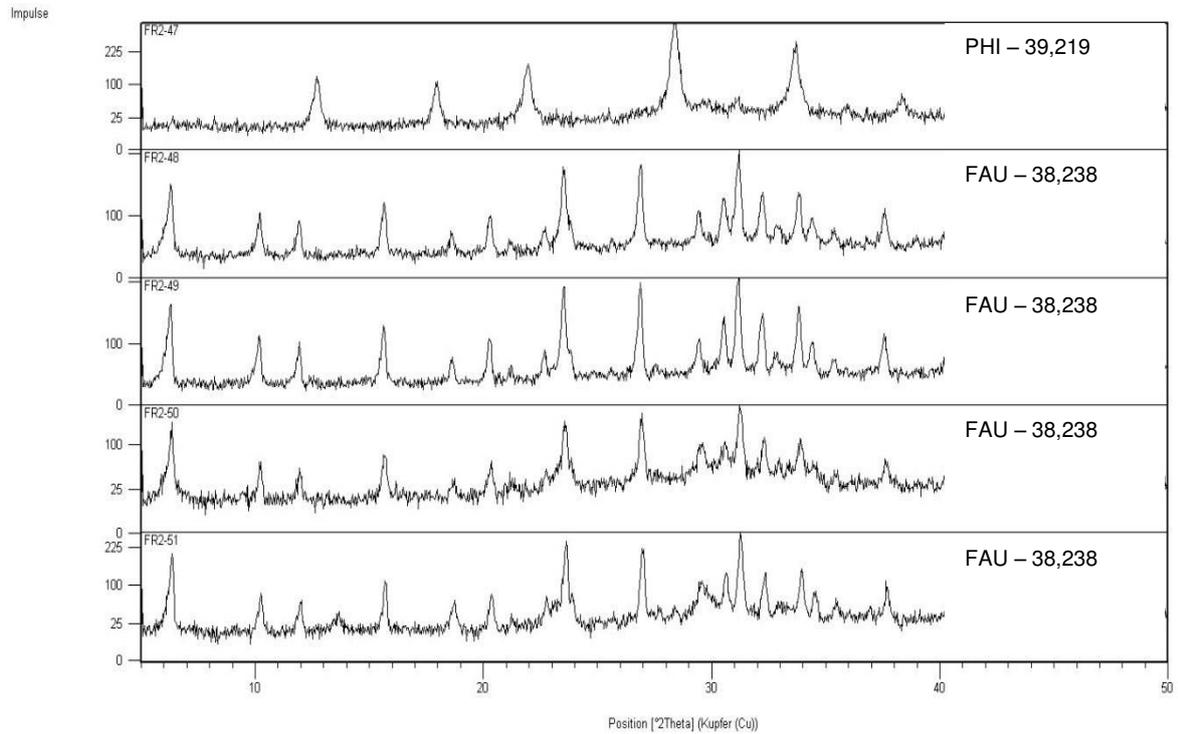


Abbildung 69: Röntgenpulverdiffraktogramm der Proben FR2-47 bis FR2-51.

Die Abkürzungen für Zeolithe wurden aus Treacy und Higgins (2001) übernommen; nach dem Bindestrich sind die passenden PDF-Nummern angegeben. Die gebildeten Phasen sind von oben nach unten entsprechend ihren Mengen angegeben. Pfeil nach unten bedeutet geringe Menge der Phase (bis zu 10% des gesamten Produktes).

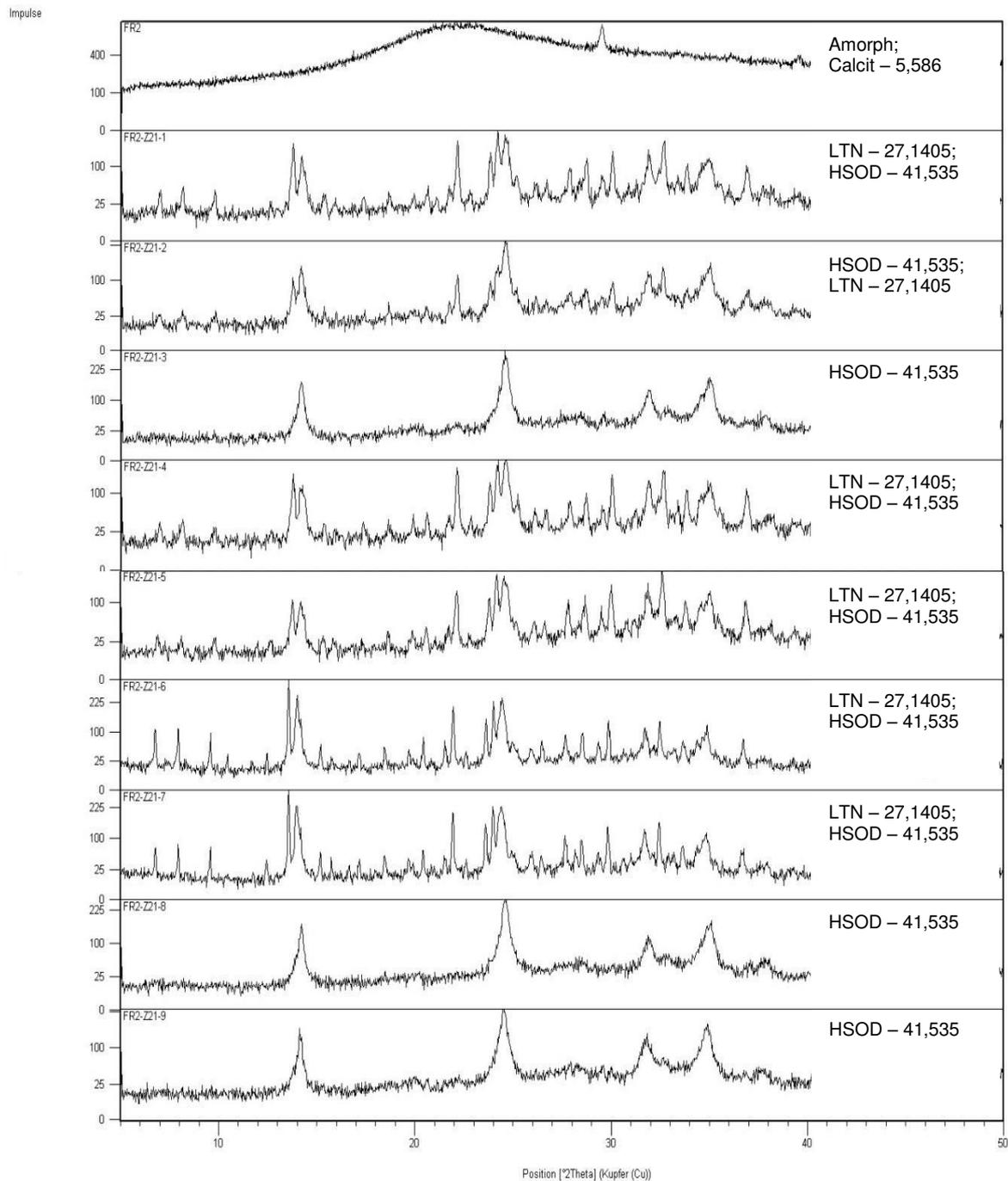


Abbildung 70: Röntgenpulverdiffraktogramme der FR2 und Proben FR2-Z21-1 bis FR2-Z21-9.

Die Abkürzungen für Zeolithe wurden aus Treacy und Higgins (2001) übernommen; nach dem Bindestrich sind die passenden PDF-Nummern angegeben. Die gebildeten Phasen sind von oben nach unten entsprechend ihren Mengen angegeben. Pfeil nach unten bedeutet geringe Menge der Phase (bis zu 10% des gesamten Produktes).

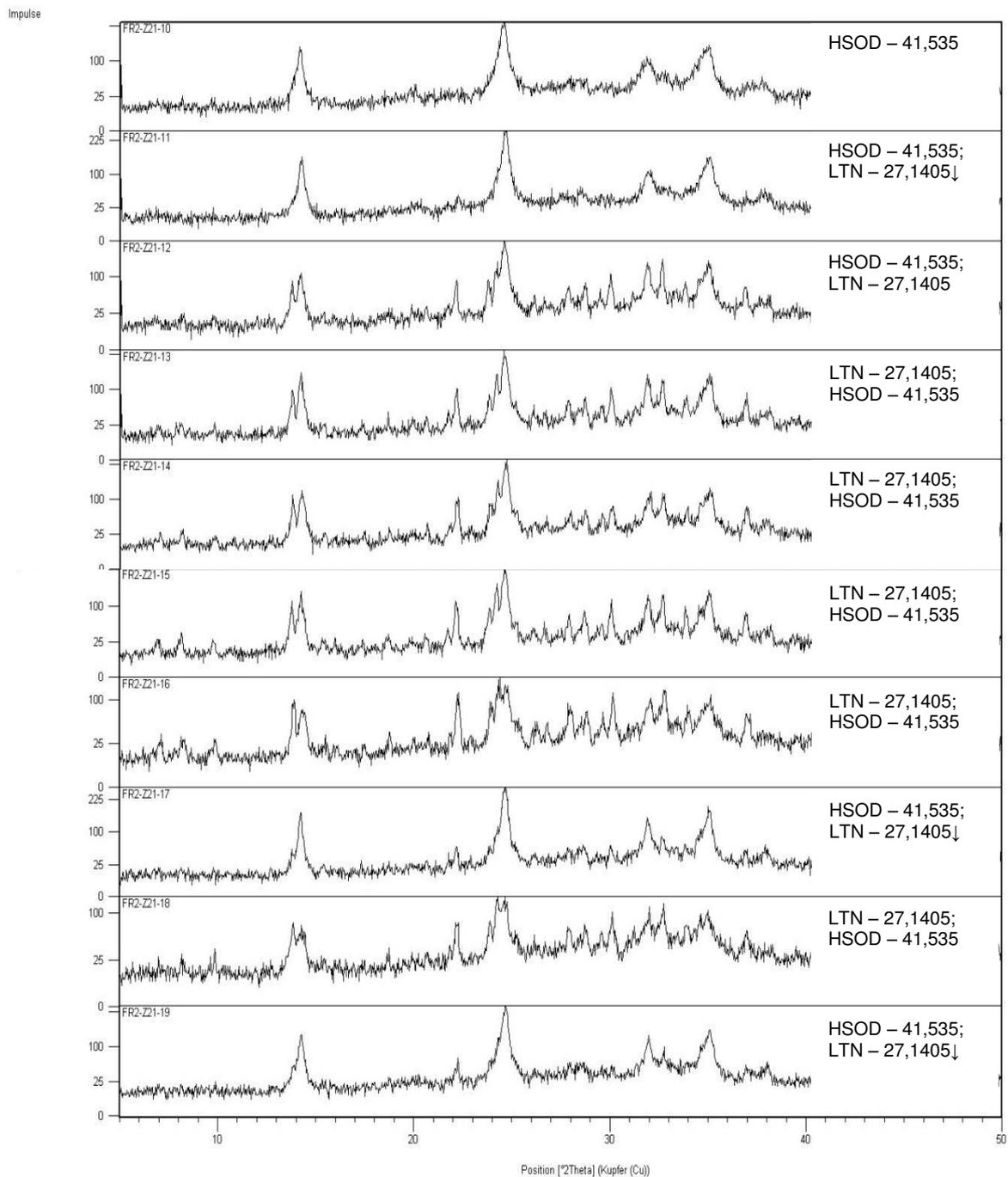


Abbildung 71: Röntgenpulverdiffraktogramm der Proben FR2-Z21-10 bis FR2-Z21-19.

Die Abkürzungen für Zeolithe wurden aus Treacy und Higgins (2001) übernommen; nach dem Bindestrich sind die passenden PDF-Nummern angegeben. Die gebildeten Phasen sind von oben nach unten entsprechend ihren Mengen angegeben. Pfeil nach unten bedeutet geringe Menge (bis zu 10% des gesamten Produktes).

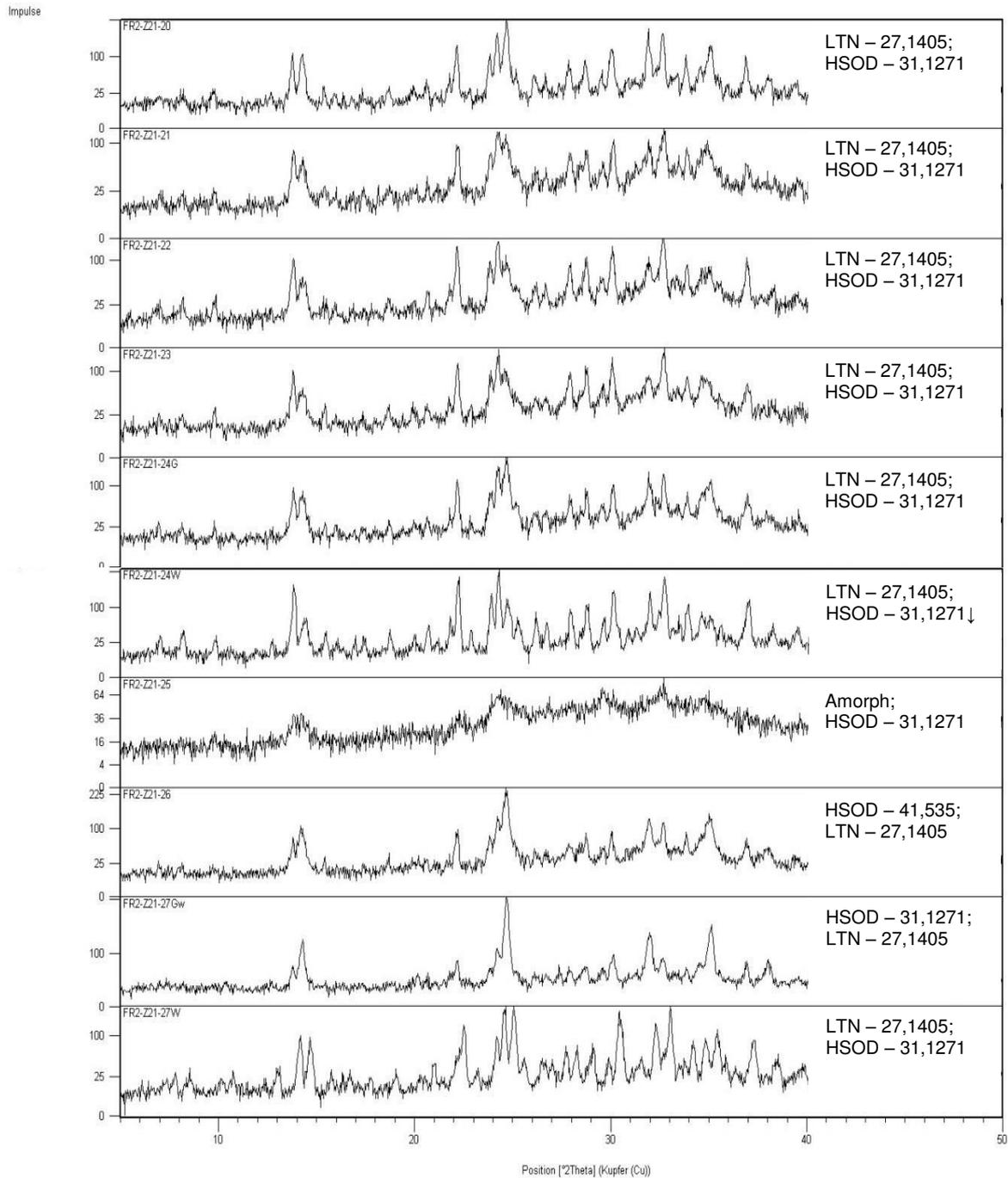


Abbildung 72: Röntgenpulverdiffraktogramme der Proben FR2-Z21-20 bis FR2-Z21-27W.

Die Abkürzungen für Zeolithe wurden aus Treacy und Higgins (2001) übernommen; nach dem Bindestrich sind die passenden PDF-Nummern angegeben. Die gebildeten Phasen sind von oben nach unten entsprechend ihren Mengen angegeben. Pfeil nach unten bedeutet geringe Menge der Phase (bis zu 10% des gesamten Produktes).

Impulse

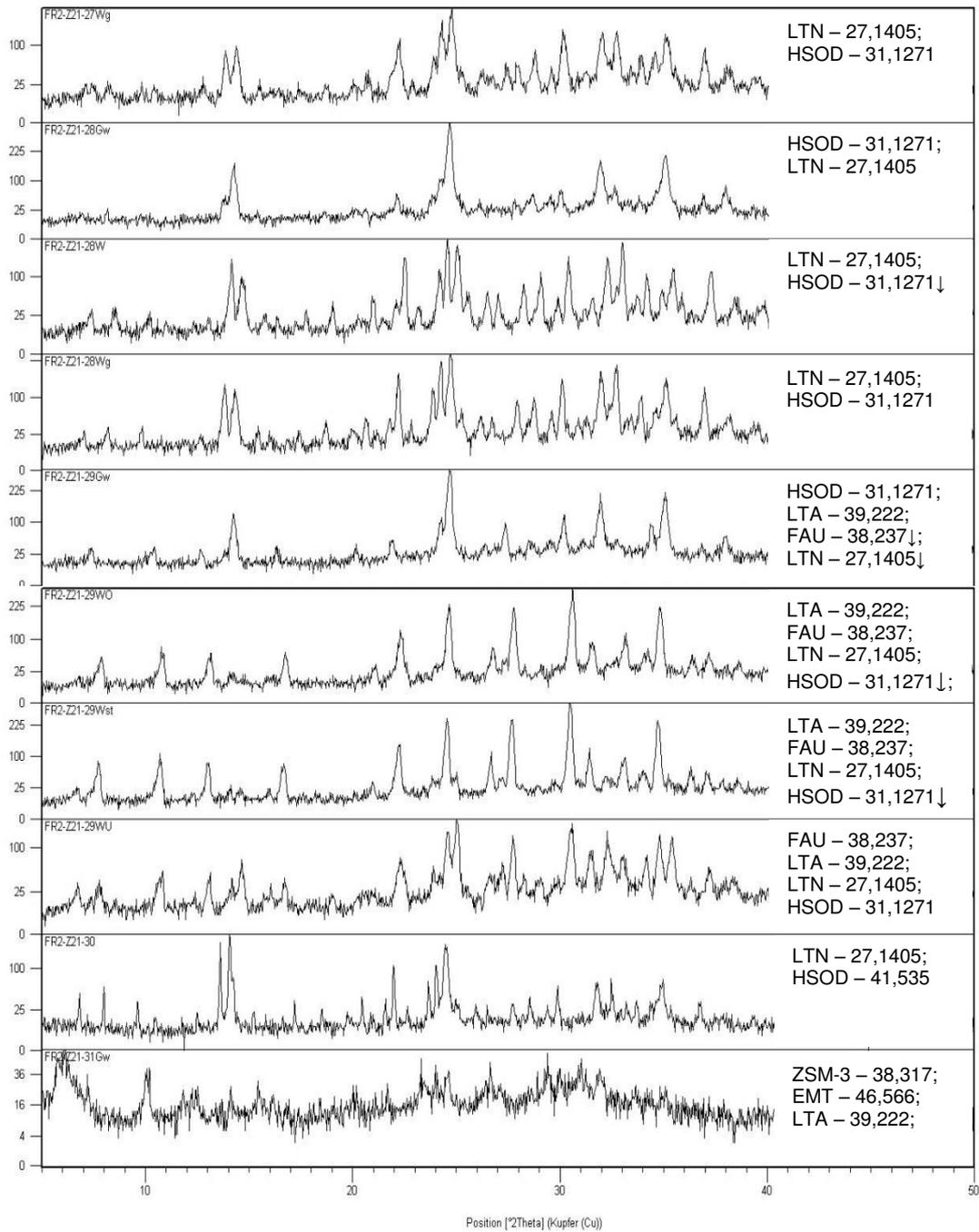


Abbildung 73: Röntgenpulverdiffraktogramme der Proben FR2-Z21-27Wg bis FR2-Z21-31Gw.

Die Abkürzungen für Zeolithe wurden aus Treacy und Higgins (2001) übernommen; nach dem Bindestrich sind die passenden PDF-Nummern angegeben. Die gebildeten Phasen sind von oben nach unten entsprechend ihren Mengen angegeben. Pfeil nach unten bedeutet geringe Menge der Phase (bis zu 10% des gesamten Produktes).

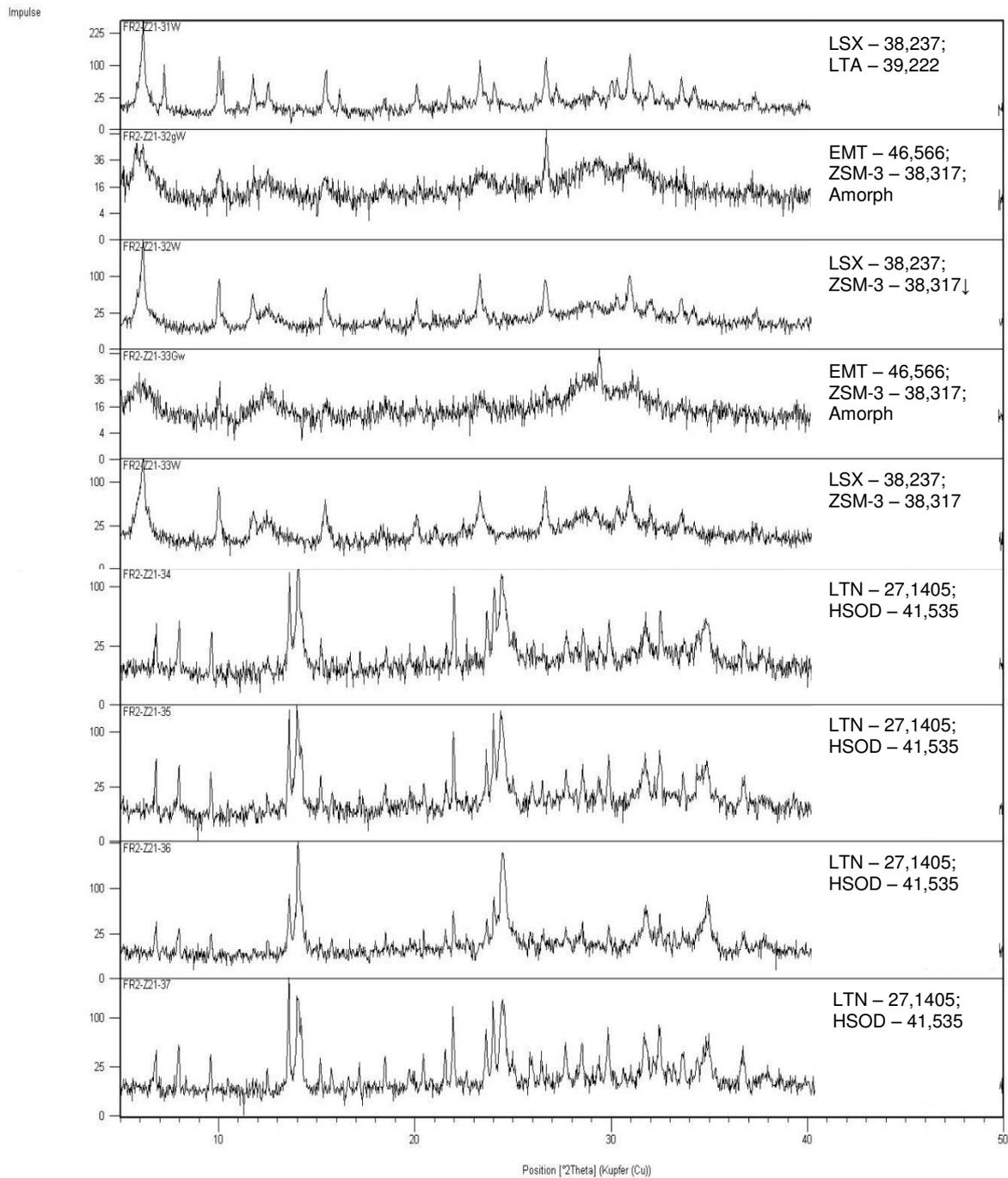


Abbildung 74: Röntgenpulverdiffraktogramme der Proben FR2-Z21-31W bis FR2-Z21-37.

Die Abkürzungen für Zeolithe wurden aus Treacy und Higgins (2001) übernommen; nach dem Bindestrich sind die passenden PDF-Nummern angegeben. Die gebildeten Phasen sind von oben nach unten entsprechend ihren Mengen angegeben. Pfeil nach unten bedeutet geringe Menge der Phase (bis zu 10% des gesamten Produktes).

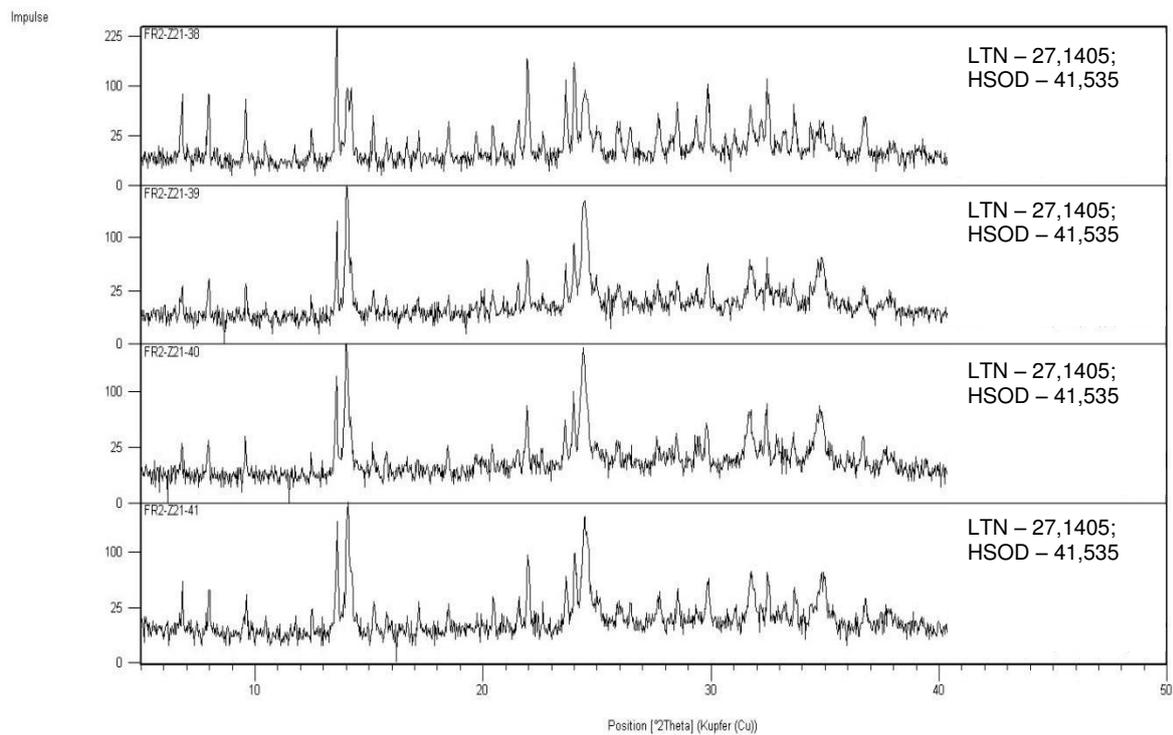


Abbildung 75: Röntgenpulverdiffraktogramm der Proben FR2-Z21-38 bis FR2-Z21-41.

Die Abkürzungen für Zeolithe wurden aus Treacy und Higgins (2001) übernommen; nach dem Bindestrich sind die passenden PDF-Nummern angegeben. Die gebildeten Phasen sind von oben nach unten entsprechend ihren Mengen angegeben. Pfeil nach unten bedeutet geringe Menge (bis zu 10% des gesamten Produktes).

Lebenslauf:

PERSÖNLICHE DATEN

Valeriy Petrov

Gorch-Fock-Str. 18 A, 30177 Hannover

vpetrov@gmx.de

* 28.06.1969, Krasnodar/Russland

BERUFLICHE PRAXIS

Seit 11.2010

Wissenschaftlicher Mitarbeiter
Institut für Mineralogie, Leibniz Universität Hannover

Bearbeitung des Forschungsprojekts „Bildungsprozesse nanokristalliner Zeolithe aus mineralischen Reststoffen bei kurzer Reaktionszeit unter hochalkalischen Niedertemperaturbedingungen“; Hydrothermale Synthesen, XRD, FTIR, REM+EDX, Raman-Spektroskopie; Betreuung von Praktischen Übungen und von Bachelor-, Projekt- und Masterarbeiten

12.2009 – 11.2010

stellensuchend
09.2010 – 11.2010: Weiterbildung BNW

Entwicklung von Selbstvermarktungsstrategien, EDV-Kurse, Bewerbungsbezogenes Kommunikationstraining

08.2009 – 11.2009

Geologe
GTC GmbH&Co. KG

05.2009 – 08.2009

GTU Ingenieurgesellschaft mbH

Bohrarbeiten und geol. Bodenansprache, Erstellen von Schichtverzeichnissen, Einmessen von Bohrpunkten (Norddeutschland, Österreich, Berlin)

09.2008 – 02.2009

Geologe
Bo-Ra-tec GmbH

Geophysikalische Untersuchungen in Deutschland und Österreich: GPR-Aufnahme, Teilnahme an Bombenentortungsprogramm, elektrische Sondierung/Schlumberger

2000 – 2002

Verkaufsberater geophysikalischer Geräte
Svetlana 3 GmbH, Charkow/Ukraine

1996 – 2000

Verkaufsberater, Geologische und Bauausrüstung

Kare GmbH, Charkow/Ukraine

1994 – 1996 Verkaufsleiter, Geodäsische Untersuchungen
Inkom GmbH; Charkow/Ukraine

1993 – 1994 Manager/Handler, Geologische Ausrüstung
Galeon AG, Charkow/Ukraine

1987 – 1989 Militärdienst; Belorussland/Ud.SSR

AUSBILDUNG

10.2003 – 06.2007 Studium Geowissenschaften
Leibniz Universität Hannover

Diplomarbeit: „Entstehung der Schichtung in der Rum
Intrusion, Schottland: Kristallisationsexperimente in einer
intern beheizten Gasdruckanlage“

Abschluss: Diplom-Geowissenschaftler

06.1986 – 06.1993 Studium Geologie
Staatliche Universität Charkow/Ukraine

Diplomarbeit: „Geochemische Suche von Goldlagern im
Bereich des Werchojanischen Kamms“ Nördliches
Jakutia (Sibirien)

Abschluss: Diplom-Geologe (mit Auszeichnung)

09.1976 – 05.1986 Schule für Physik und Mathematik
Charkow/Ukraine

Abschluss: Abitur

WEITERBILDUNG

07.2003 – 08.2003 Deutsch-Sprachkurs „Arbeit und Leben/VHS Hannover“

04.2003 – 06.2003 Deutsch-Sprachkurs, Fa. Education Center, Zertifikat
Mittelstufenprüfung

05.2002 – 03.2003 Deutsch-Sprachkurs für Akademiker bei „Arbeit und
Leben/VHS Hannover“, Zertifikat „Zentrale
Mittelstufenprüfung“ Goethe Institut

FÄHIGKEITEN UND KOMPETENZEN

Deutsch, fließend in Wort und Schrift

Russisch und Ukrainisch, Muttersprachen
Englisch ausbaufähig

MS Windows, MS Office, beruflich bezogene Programme:
WinXPow, XPertHightScore, Opus, Eva, Jeol, FindIt, Topas
etc.

Grundsätzliche Erfahrungen mit Autoreparatur (PKW) aus
Nebenjob (Ukraine)

MITGLIEDSCHAFTEN

Seit 2012

Deutsche Gesellschaft für Kristallographie

Wissenschaftliche Publikationen:

Abstracts:

2012:

- A. Hartmann, V. Petrov, J-Ch. Buhl (2012): Synthesis and properties of LTA zeolites from autoclaved aerated concrete (AAC) waste material, 24, DZT Magdeburg, Book of Abstracts, Z034, 143-144.
- G. Pawlas, A. Hartmann, V. Petrov, J-Ch. Buhl (2012): Kinetics of dissolution/recrystallization of tobermorite, calcite and quartz from autoclaved aerated concrete (AAC) in NaOH and C₆H₈O₇ solutions, Z. Krist., Suppl. Issue No. 32, 59-60.
- V. Petrov, A. Hartmann, J-Ch. Buhl (2012): Cancrinit-Katoit Kokristallisation beim Recycling von Porenbeton (PB) im System PB-NaOH-NaAlO₂-Na₂CO₃-H₂O, Z. Krist., Suppl. Issue No. 32, 59.

2013:

25. Deutsche Zeolith-Tagung, Hamburg 2013:

- V. Petrov, A. Hartmann, J.-C. Buhl, K. Rübner, C. Prinz, A. Zimathies (2013): The use of paper sludge combustion ash in ion exchange process for preparation of zeolite Ca-LTA (5Å). 25. Deutsche Zeolithtagung, Hamburg 2013, Book of Abstracts p.117-118.
- A. Hartmann, V. Petrov, J.-C. Buhl, K. Rübner, C. Prinz, A. Zimathies (2013): Zeolite synthesis under insertion of silica rich filtration residues from industrial wastewater reconditioning. 25. Deutsche Zeolithtagung, Hamburg 2013, Book of Abstracts p.106-108.
- V. Petrov, T. Koglin, J.-C. Buhl (2013): Kokristallisation und Kristallmorphologie der Zeolithe LTA und X (FAU) bei der Hydrothermalsynthese silikatreicher Gele. 21st Annual Conference of the German Crystallographic Society, From Symmetry to Function, Freiberg 2013. Z. Krist. Suppl. Issue No. 33 (2013) PS 05-P49, p 98-99.
- V. Petrov, P. Törber, J.-C. Buhl (2013): Kokristallisation und Kristallmorphologie von Zeolith (LTA) und Sodalith (SOD) bei der Hydrothermalsynthese aluminiumreicher Gele und Einfluss der Alkalinität auf den Kristallisationsablauf. 21st Annual Conference of the German Crystallographic Society, From Symmetry to Function, Freiberg 2013. Z. Krist. Suppl. Issue No. 33 (2013) PS 05-P53, p. 101-102.

- A. Hartmann, V. Petrov, J.-C. Buhl, K. Rübner (2013): Kristallisationsprozesse in stark alkalischen Aufschlüssellösungen von Aschen aus der Verbrennung von Schlämmen der Altpapieraufbereitung. 21st Annual Conference of the German Crystallographic Society, From Symmetry to Function, Freiberg 2013. Z. Krist. Suppl. Issue No. 33 (2013) PS 05-P55, p. 102-103.

2014:

- V. Petrov, A. Hartmann, J.-Ch. Buhl, K. Rübner, M. Lindemann: Zeolithkristallisation bei simultanem Einsatz SiO₂- und CaO-reicher industrieller Reststoffe und alkalischer Aktivierung. 22st Annual Conference of the German Crystallographic Society, Berlin 2014. Z. Krist. Suppl. Issue No. 34 MS05-P11, 116.
- A. Hartmann, V. Petrov, J.-Ch. Buhl, K. Rübner, M. Lindemann: Optimierung der Kristallisation von Zeolith Na-A aus Rückständen der Silanproduktion. 22st Annual Conference of the German Crystallographic Society, Berlin 2014. Z. Krist. Suppl. Issue No. 34, MS05-P10, 115.

2015:

- T. M. Busche, A. Hartmann, V. Petrov, J.-Ch. Buhl, K. Rübner, M. Lindemann: Zeolite crystallization experiments under insertion of laboratory ware waste material. 23st Annual Conference of the German Crystallographic Society, Göttingen 2015. Z. Krist. Suppl. Issue No. 35 ISC-P03, 77-78.

Full paper:

- A. Hartmann, G. Pawlas, V. Petrov, J.-C. Buhl (2014): Dissolution kinetics and phase transformations of autoclaved aerated concrete (AAC) in alkaline and acid media without further additives. The Journal of Solid Waste Technology and Management 40 (2) 97-109.
- A. Hartmann, V. Petrov, J.-C. Buhl, K. Rübner, M. Lindemann, C. Prinz, A. Zimathies (2014): Zeolite synthesis under insertion of silica rich filtration residues from industrial wastewater reconditioning. Advances in Chemical Engineering and Science 4, 120-134.

Danksagung:

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Mineralogie der Leibniz Universität Hannover in der Zeit von März 2013 bis Februar 2017 angefertigt.

Allen Angehörigen des Instituts für Mineralogie, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, gilt mein herzlicher Dank.

Besonders herzlich bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr. J.-Ch. Buhl für die Überlassung des Themas dieser Dissertation sowie für seine jederzeit gewährte Unterstützung und für seinen fachlichen Rat.

Ein besonderer Dank gilt auch Herrn Prof. Dr. C. H. Rüscher für die Hilfestellung bei Fragen zur IR-Methodik bei der Auswertung der Messergebnisse.

Ebenso danke ich Herrn Prof. Dr. J. Böttcher für die Bereitschaft, als Drittprüfer zur Verfügung zu stehen.

Frau Dr. A. Hartmann danke ich sehr für ihre Unterstützung in fachlichen und nicht fachlichen Belangen.

Ebenfalls bedanken möchte ich mich bei Herrn M. Sc. A. Wollbrink für zahlreiche konstruktive Diskussionen und Anregungen auf dem umfangreichen Gebiet der Kristall-Chemie.

Bei Frau Dr. K. Rübner und den Mitarbeitern der Bundesanstalt für Materialforschung BAM (Berlin) möchte ich mich recht herzlich für die gute Zusammenarbeit innerhalb des Projektes bedanken, besonders für die Bereitstellung des experimentellen Materials und für zusätzliche analytische Untersuchungen.

Mein besonderer Dank gilt auch den Studierenden: Frau R. Thümmel und Herrn M. M. Nemati, - die im Rahmen ihres Bachelor- und Masterstudiums an Teilprojekten zu den Zeolithuntersuchungen beteiligt waren.

Schließlich danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung dieser Arbeit.