

# Mesoporöse Nanoschichtaggregate vom Zeolithtyp FAU\*\*

Alexandra Inayat, Isabel Knoke, Erdmann Spiecker und Wilhelm Schwieger\*

Hierarchisch aufgebaute poröse Materialien sind von großem wissenschaftlichem, aber auch technischem Interesse, da eine mehrskalig strukturierte Porosität die Transportcharakteristik von Molekülen innerhalb eines Materials beeinflussen kann. Das gezielte Design der Hierarchie in solchen Materialien kann daher zur verbesserten Performance bei transportbeeinflussten Anwendungen wie Adsorption, Katalyse oder Trennungen führen.<sup>[1,2]</sup>

Enthalten derartig aufgebauten Materialien Zeolithe, so werden üblicherweise in dem Material die Charakteristika von zwei sehr verschiedenen Poresystemen kombiniert, wobei eines mikroporös ist.<sup>[3,4]</sup> So konnte bereits gezeigt werden, dass die Diffusionslimitierung für Moleküle in zeolithischen Katalysatoren mit hierarchischem Poresystem gegenüber solchen mit einem durchweg mikroporösen Kanalsystemen reduziert ist.<sup>[5–10]</sup> Während in den vergangenen Jahren für hochsilicatische Zeolithe wie ZSM-5 verschiedene Methoden zur Erzeugung von zusätzlicher Transportporosität entwickelt wurden,<sup>[3,4,11]</sup> existiert für die aluminiumreichen Zeolithe eine derartige Vielfalt nicht. Hier berichten wir über die Synthese eines Zeolithen vom FAU-Typ X ( $\text{Si}/\text{Al} < 1.5$ ), der in Form eines kartenhausartigen Nanoschichtaggregats mit intrakristalliner Mesoporosität erhalten wurde. Es wird gezeigt, dass im resultierenden Poresystem alle drei Porengrößenbereiche (mikro-meso-makro) miteinander verbunden vorliegen.

Die Verringerung von Diffusionshemmungen in mikroporösen Zeolithen kann entweder durch die Erzeugung von intrakristallinen Transportporen (Meso- oder Makroporenbereich) erreicht werden oder durch die Reduktion der Zeolithkristallgröße.<sup>[11]</sup> Zeolithkristalle mit zusätzlichen Meso- (oder in wenigen Fällen Makro-) Poren sind bereits beschrieben.<sup>[13]</sup> Sie können entweder durch eine Nachbehandlung, z. B. durch eine Desilicierung<sup>[14,15]</sup> oder durch eine direkte Synthese unter Verwendung von festen<sup>[16,17]</sup> und/oder molekularen<sup>[9,18–20]</sup> Templatoren erhalten werden.

Allerdings sind die verfügbaren Methoden meist nur auf eine bestimmte Gruppe von Zeolithen oder sogar nur auf einen bestimmten Zeolithtyp anwendbar. Beispielsweise ist die Desilicierung für Zeolithe mit einem  $\text{Si}/\text{Al}$ -Molverhältnis

unterhalb von etwa 15 nicht mehr geeignet, um Transportporen in Zeolithen zu erzeugen.<sup>[8]</sup> Damit wird die Schwierigkeit verdeutlicht, Transportporen in aluminiumreiche Zeolithe einzubringen.

Bisher konnten nur die aluminiumreichen Zeolithtypen LTA und SOD mit intrakristalliner Mesoporosität mithilfe des Templatmoleküls 3-(Trimethoxysilyl)propylhexadecyltrimethylammoniumchlorid (TPHAC) erzeugt werden.<sup>[19,20]</sup> Weiterhin existieren einige wenige Berichte über die Synthese von mesoporösem Zeolith Y, der mithilfe eines Kohlenstoffaerogel-Templats,<sup>[17]</sup> durch Dampfnachbehandlung<sup>[21]</sup> oder durch eine kombinierte Säure-Base-Nachbehandlung<sup>[22]</sup> erhalten werden konnte. Mit letzterer Methode gelang es, ein trimodales Poresystem zu erzeugen, das zeolithische Mikroporen mit einem bimodalen Mesoporesystem kombiniert. Das resultierende  $\text{Si}/\text{Al}$ -Molverhältnis lag jedoch bei 20. Aufgrund des zugrundeliegenden Extraktionsmechanismus ist diese kombiniert sauer-basische Nachbehandlungsmethode zur Erzeugung von Mesoporen in aluminiumreichen Zeolithen mit  $\text{Si}/\text{Al}$ -Molverhältnissen nahe 1 jedoch auch nicht geeignet.

Weiterhin besitzen alle bisher bekannten Beispiele für hierarchische Zeolithe eine Kombination aus entweder Mikro- und Mesoporen<sup>[12,16,17,19–22]</sup> oder aus Mikro- und Makroporen.<sup>[12]</sup> Soweit es uns bekannt ist, existiert jedoch kein Bericht über zeolithische Materialien, in denen alle drei (mikro-meso-makro) Porengrößenbereiche hierarchisch in einem Partikel miteinander verbunden vorliegen.

Speziell für Zeolithe vom Faujasit-Typ X, einem stark hydrophilen großporigen Zeolith mit einem Poreneingangs-durchmesser von 0.74 nm und einem sehr kleinen  $\text{Si}/\text{Al}$ -Molverhältnis von 1.0–1.5 war bisher noch keine Methode zur Erzeugung zusätzlicher Transportporosität erfolgreich. Dies ist speziell vor dem Hintergrund der angestrebten Nutzung nachwachsender Rohstoffe für die Herstellung von neuen Basischemikalien nachteilig. Bei derartigen Prozessen müssen oft große Moleküle, wie z. B. Fettsäuren oder Zucker, umgesetzt werden. In diesem Bereich, beispielsweise für Umesterungsreaktionen,<sup>[24,25]</sup> werden basische Katalysatoren wie Zeolith X<sup>[23]</sup> eingesetzt. Dies macht deutlich, dass es eine wichtige Forderung an die Materialentwicklung ist, die texturellen Eigenschaften solcher Katalysatoren an die zukünftigen Bedürfnisse anzupassen. Folglich war es unser Anliegen, einen geeigneten Syntheseweg für die Implementierung zusätzlicher Transportporosität in Zeolithen vom Faujasit-Typ X zu finden.

Für die Synthese der mesoporösen Zeolith-X-Nanoschichtaggregate wurde das Organosilantemplate TPHAC genutzt. Das erhaltene Syntheseprodukt wurde (unkalziniert) als NaX-T und nach Templatentfernung (kalziniert) als NaX-T-cal bezeichnet. Zu Vergleichszwecken wurde unter identischen Bedingungen, aber ohne die Nutzung von TPHAC, ein

[\*] A. Inayat, Prof. W. Schwieger

Lehrstuhl für Chemische Reaktionstechnik, Department für Bio- und Chemieingenieurwesen, Universität Erlangen-Nürnberg  
Egerlandstraße 3, 91052 Erlangen (Deutschland)  
E-Mail: wilhelm.schwieger@cri.cbi.uni-erlangen.de

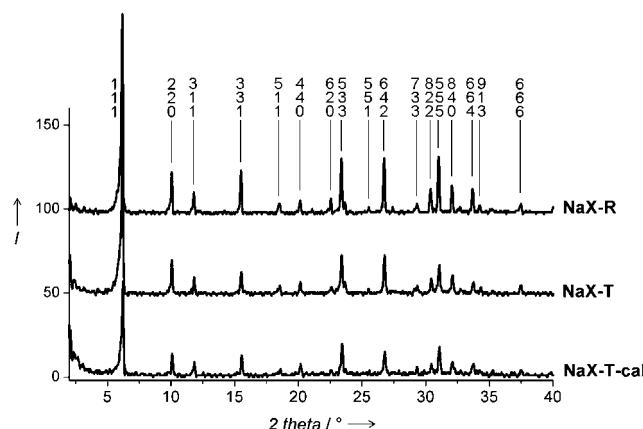
Dr. I. Knoke, Prof. E. Spiecker

Zentrum für Nanoanalyse und Elektronenmikroskopie (CENEM),  
Department für Materialwissenschaften, Universität Erlangen-Nürnberg, Cauerstraße 6, 91058 Erlangen (Deutschland)

[\*\*] Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie (FCI) und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) (Exzellenzcluster „Engineering of Advanced Materials“) für finanzielle Unterstützung.

konventioneller mikroporöser Zeolith X hergestellt (NaX-R, NaX-R-cal).

Alle Linien der Röntgendiffraktogramme der Kristallisationsprodukte (Abbildung 1) konnten der zeolithischen FAU-Struktur zugeordnet und entsprechend<sup>[26]</sup> indiziert werden.



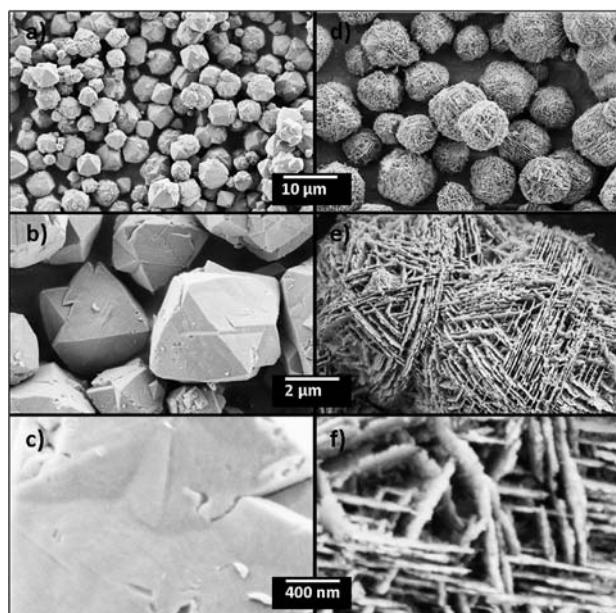
**Abbildung 1.** Röntgendiffraktogramme der Zeolith-X-Referenzprobe (NaX-R) und der Nanoschicht-Probe, unkalziniert (NaX-T) und kalziniert (NaX-T-cal).

Konkurrierende Kristallphasen wie LTA oder Zeolith P (GIS-Struktur) wurden bei den hier angewendeten Zusammensetzungen und Bedingungen nicht beobachtet. Weiterhin deuten das Fehlen eines Halos zwischen  $2\theta = 25\text{--}30^\circ$  in den Diffraktogrammen sowie die Abwesenheit von unstrukturierten Beiprodukten in den rasterelektronenmikroskopischen (REM) Aufnahmen in Abbildung 2 auf die Abwesenheit von amorphem Material hin.

Die Elementaranalyse ergab sowohl für NaX-R-cal als auch für NaX-T-cal ein Si/Al-Molverhältnis von 1.2, das in einem für den Zeolith X typischen Bereich zwischen 1.0 und 1.5 liegt.

Die REM-Aufnahmen in Abbildung 2 zeigen einen morphologischen Vergleich zwischen konventionellem Zeolith X (NaX-R-cal) und der Zeolith-X-Probe, die in Anwesenheit von TPHAC synthetisiert wurde (NaX-T-cal). NaX-R-cal-Kristalle besitzen eine kompakte oktaedrische Morphologie, die typisch für Zeolith X<sup>[27]</sup> ist. Demgegenüber besteht NaX-T-cal aus kugelförmigen, kartenhausartig aufgebauten Nanoschichtaggregaten. Diese Aggregate haben mit ca. 9  $\mu\text{m}$  einen größeren Durchmesser als die konventionellen bipyramidalen Zeolith-X-Kristalle mit ca. 4  $\mu\text{m}$ . Deren dreieckige Kristalloberflächen sind noch als Ausprägungen in den zeolithischen Nanoschichtaggregaten angedeutet (Abbildung 2b,e).

Es muss erwähnt werden, dass die hier in Anwesenheit von TPHAC induzierte Bildung von Nanoschichten bisher bei keinem anderen Zeolityp beobachtet wurde. Bei anderen Zeolitypen (SOD, MFI, LTA) führte die Anwesenheit von TPHAC zur Bildung relativ kompakter Zeolithkristalle mit intrakristalliner Mesoporosität.<sup>[18–20]</sup> Nanoschichtaggregate, die denen des hier beschriebenen Zeolith X ähneln, allerdings



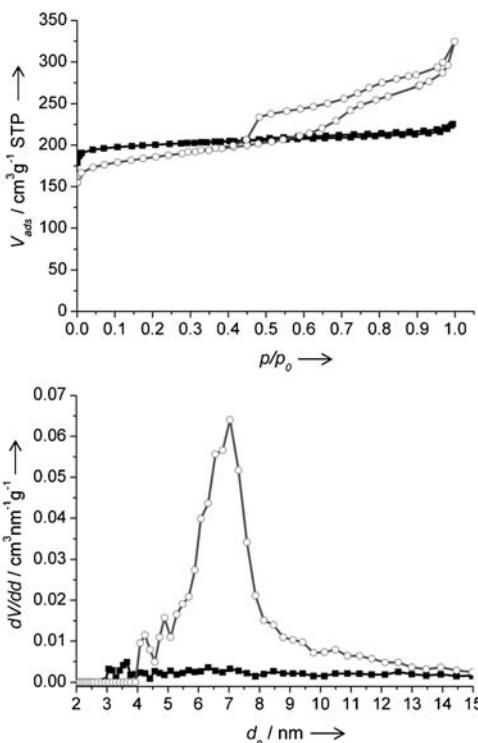
**Abbildung 2.** REM-Aufnahmen verschiedener Vergrößerungen von a–c) kalziniertem konventionellem Zeolith X (NaX-R-cal) und d–f) hierarchischem Zeolith X (NaX-T-cal).

keine intrakristalline Mesoporosität aufweisen, wurden nur bei MFI-Zeolithsynthesen in Anwesenheit des diquartären Ammoniumtemplates  $\text{C}_{22}\text{H}_{45}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_{13}$  erhalten.<sup>[9]</sup>

Die Ursache für dieses unterschiedliche Verhalten im Fall der Zeolith-X-Synthese könnte ein Zusammenspiel der Oberflächenaktivität der TPHA<sup>+</sup>-Moleküle und der ladungsausgleichenden Wirkung der anorganischen Kationen bei der gegebenen Synthesezusammensetzung sein, wodurch sich einerseits Micellen bilden und andererseits ein Zwillingswachstum während der Zeolithkristallbildung initiiert werden kann. Eine Zwillingsbildung ist für verschiedene Kristalltypen beschrieben, z.B. Gismondin (Zeolith P).<sup>[28]</sup>

Stickstoffphysisorptionsisothermen und Porengrößenverteilungskurven der kalzinierten Nanoschichtaggregate (NaX-T-cal) und der kalzinierten Zeolith-X-Referenzprobe (NaX-R-cal) sind in Abbildung 3 gezeigt.

Erwartungsgemäß zeigt sich für die Zeolith-X-Referenzprobe (NaX-R-cal) eine Typ-I-Isotherme, die nach IUPAC-Klassifikation typisch für rein mikroporöse Materialien ist. Dagegen zeigt die Isotherme der kalzinierten Nanoschichtaggregate von Zeolith X (NaX-T-cal) einen deutlichen Anstieg des Adsorptionszweiges zwischen 0.4 und 0.8  $p/p_0$  sowie eine ausgeprägte Hystereseschleife. Diese Typ-IV-Isotherme ist typisch für mesoporöse Materialien. Entsprechend sind auch in der Porengrößenverteilungskurve der Nanoschichtaggregate deutliche Mesoporenvolumina mit einem Maximum bei ca. 7 nm zu sehen. Die Texturdaten beider Proben sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Es ist zu erkennen, dass das Mikroporenvolumen der mesoporösen Nanoschichten von Zeolith X (NaX-T-cal) geringer ist als das der kompakten Referenzkristalle (NaX-R-cal), während die externe Oberfläche  $S_{\text{ext}}$ , das Meso- sowie das Gesamtporenvolumen wesentlich größer sind. Dies deckt sich mit den Beobachtungen



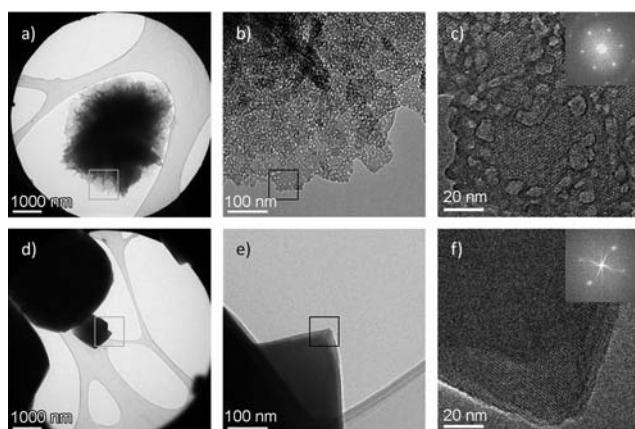
**Abbildung 3.** N<sub>2</sub>-Sorptionsisothermen (oben) und entsprechende Porengrößenverteilungskurven (unten) von konventionellem Zeolith X (NaX-R-cal, ■) und Nanoschichtaggregaten (NaX-T-cal, ○).

**Tabelle 1:** Texturdaten (Porenvolumen V, spezifische Oberfläche S, häufigster Poredurchmesser d<sub>p</sub>) aus der N<sub>2</sub>-Physisorption.

Probe	V <sub>mikro</sub> / [cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ]	V <sub>meso</sub> / [cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ]	V <sub>gesamt</sub> / [cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ]	S <sub>BET</sub> /S <sub>DR</sub>	S <sub>ext</sub> / [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]	d <sub>p</sub> / [nm]
NaX-R-cal	0.32	0.04	0.36	812/853	11	–
NaX-T-cal	0.26	0.20	0.50	724/763	130	7.0

anderer Autoren nach Erzeugung von zusätzlicher Mesoporosität in mikroporösen Zeolithen.<sup>[8,29]</sup>

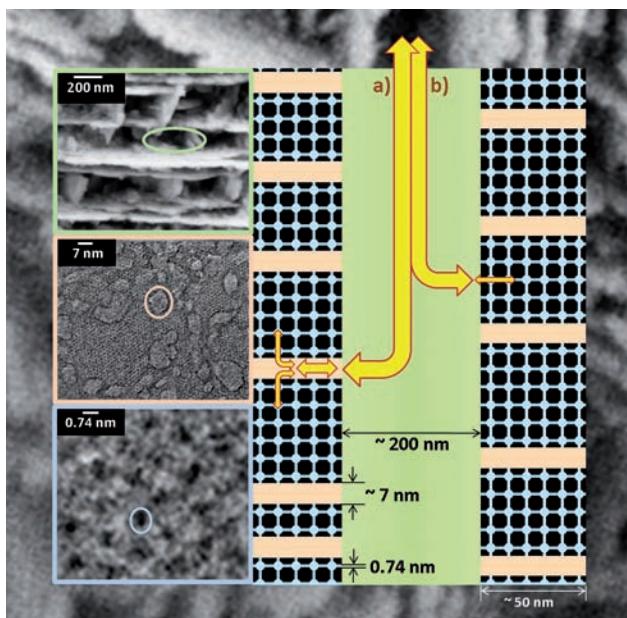
Um festzustellen, wo sich die Mesoporen innerhalb der kalzinierten Nanoschichtaggregate (NaX-T-cal) befinden, wurde diese Probe mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) untersucht. In Abbildung 4 sind die Aufnahmen der Proben NaX-T-cal (Abbildung 4a–c) und NaX-R-cal (Abbildung 4d–f) gegenübergestellt. Bei den TEM-Untersuchungen wurde besonders darauf geachtet, die Elektronendosis gering zu halten, um eine Amorphisierung der Proben zu vermeiden. Die Übersichtsbilder der Abbildungen 4a und 4d bestätigen die Partikelmorphologien, die sich auch schon in den SEM-Bildern (Abbildung 2) gezeigt hatten. Die Probe NaX-T-cal zeigt Mesoporen innerhalb der Nanoschichten (Abbildung 4b). Diese Abbildung wurde mit Objektivblende und einem leichten Unterfokus aufgenommen, um den hellen Kontrast der Mesoporen zu erhöhen. Die Mesoporen haben eine relativ enge Porengrößenverteilung um ca. 8 nm, was gut mit dem aus der Stickstoffphysisorption erhaltenen Poredurchmesser von ca. 7 nm (Abbildung 3, unten) übereinstimmt.



**Abbildung 4.** TEM-Aufnahmen der mesopösen Zeolith-X-Nanoschichten (NaX-T-cal, obere Reihe a–c) und der konventionellen Zeolith-X-Kristalle (NaX-R-cal, untere Reihe d–f): a) Übersichtsbild, b) Ausschnittsvergrößerung einer mesopösen Nanoschicht, c) Hochauflösungsbild mit eingefügtem Fourier-Transformations(FFT)-Bild ([111]-Zonenachse), d) Übersichtsbild, e) Ausschnittsvergrößerung, f) Hochauflösungsbild mit FFT ([110]-Zonenachse).

Die Anordnung der Mesoporen innerhalb der Nanoschichten ist in der hochaufgelösten Abbildung 4c sichtbar, die auf der [111]-Zonenachse aufgenommen wurde. Diese Abbildung zeigt außerdem die zeolithischen Mikroporen. Deshalb kann gefolgert werden, dass die Zeolith-X-Nanoschichten intrakristalline Mesoporen enthalten. Um abzuschließen, dass die beobachtete Mesoporosität innerhalb der Nanoschichten nicht während der TEM-Untersuchung durch den Elektronenstrahl erzeugt wurde, wurden auch TEM-Aufnahmen von der konventionellen Zeolithprobe NaX-R-cal (Abbildung 4e,f) gemacht. Ein Vergleich des hochaufgelösten Bildes 4f, das in [110]-Zonenachse aufgenommen wurde, mit dem der Nanoschichtprobe NaX-T-cal (Abbildung 4c) bestätigt, dass zwar beide Proben die gleiche Kristallstruktur haben, aber dass der konventionelle Zeolith X (NaX-R-cal) im Unterschied zu den Nanoschichten keine zusätzlichen Mesoporen aufweist.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass es möglich ist, hierarchisch aufgebaute Zeolithkristalle vom Faujasit-Typ X mit einem einzigartigen, trimodal ausgeprägten Poresystem herzustellen. Dieses Poresystem besteht aus zeolithischen Nanoschichten in einem kartenhausartigen Aggregat mit großen, makroporösen Zwischenräumen. Innerhalb jeder Nanoschicht befinden sich intrakristalline Mesoporen mit einem Durchmesser von etwa 7 nm. Diese sind direkt mit den zeolithischen Mikroporen (0.74 nm Porenöffnung) verbunden (Abbildung 5). Diese hierarchische Porenanordnung in den Aggregaten verbindet die Mikroporen sowohl über Mesoporen, also auch über makroporöse Kanäle (Bereiche zwischen den Nanoschichten) mit dem umgebenden Medium. Die Zugänglichkeit der Mikroporen und der zeolithischen Oberfläche (siehe gelbe Pfeile (a) und (b) in Abbildung 5) könnte durch diesen syntheteseitig initiierten Aufbau signifikant verbessert sein. Deshalb besitzt dieses neuartige zeolithische Material ein großes Potential für die Nutzung als Adsorbens oder Katalysator in Prozessen, die



**Abbildung 5.** Schematische Darstellung der drei verschiedenen Hierarchie-Ebenen in der Porenstruktur der mesoporösen Zeolith-X-Nanoschichtaggregate (NaX-T-cal). 200 nm: Makroporen, 7 nm: Mesoporen, 0.74 nm: Mikroporen; die gelben Pfeile symbolisieren die möglichen Flusswege innerhalb des hierarchischen Poresystems: Weg a) makro-meso-mikro, Weg b) makro-makro.

größere Moleküle einbinden und diffusionslimitierte Schritte beinhalten.

## Experimentelles

Für die Synthese der Zeolith-X-Nanoschichtaggregate wurden Natriumsilicatlösung (Masse %: 26.5 SiO<sub>2</sub>, 8.3 Na<sub>2</sub>O, 65.2 H<sub>2</sub>O; Merck), NaOH (97%; Merck) und destilliertes Wasser bei Raumtemperatur vermischt. Anschließend wurde unter starkem Rühren Natriumaluminatlösung (Masse %: 19.1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 19.8 Na<sub>2</sub>O, 61.1 H<sub>2</sub>O; Süd-Chemie AG) zugegeben und die Mischung 1 h lang mit einem Kreuzrührer aus Edelstahl bei 1300 U min<sup>-1</sup> gerührt. Anschließend wurde TPHAC (50 Gew.-% methanolische Lösung, hergestellt nach Lit. [30]) zugegeben. Das erhaltene Synthesegel mit der molaren Zusammensetzung 1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 3.5 Na<sub>2</sub>O : 3 SiO<sub>2</sub> : 180 H<sub>2</sub>O : 0.06 TPHAC wurde 1 Tag bei Raumtemperatur gealtert und anschließend in Polypropylen-Flaschen 4 Tage bei 75°C in einem Konvektionsofen statisch kristallisiert. Danach wurde der Feststoff durch Vakuumfiltration von der Mutterlauge abgetrennt, mit destilliertem Wasser bis pH 8 gewaschen und schließlich bei 75°C im Ofen getrocknet (Probenbezeichnung: NaX-T). Das organische Templat wurde durch 8 h Kalzinierung im Muffelofen bei 650°C entfernt (Heizrate 2 K min<sup>-1</sup>, 80 mL min<sup>-1</sup> Luft), wodurch ein weißes Pulver erhalten wurde (NaX-T-cal). In analoger Weise wurde eine Referenzprobe (NaX-R, NaX-R-cal) hergestellt, aber ohne die Verwendung von TPHAC in der Synthesemischung.

Röntgenpulverdiffraktogramme wurden mit einem Diffraktometer Philips X'pert Pro bei 40 kV und 40 mA mit CuK<sub>α</sub>-Strahlung in Schritten von 0.02° und einer Messzeit von 1 s pro Schritt aufgenommen.

Rasterelektronenmikroskopie (REM) wurde mit dem Elektronenmikroskop ULTRA55 der Carl Zeiss MST AG durchgeführt. Transmissionselektronenmikroskopische (TEM) Bilder wurden mit einem Transmissionselektronenmikroskop Philips CM300-UT bei

einer Beschleunigungsspannung von 300 kV aufgenommen. Zuvor wurden die Proben in Isopropylalkohol suspendiert, auf ein Kupfernetzchen mit lösrigem Kohlenstofffilm aufgebracht und über Nacht bei 110°C getrocknet.

Für die Stickstoffphysisorption bei 77 K wurde ein Quadrasorb SI-Gerät von Quantachrome genutzt. Zuvor wurden die Proben 12 h lang bei 300°C im Vakuum ausgeheizt. Die Porengrößenverteilungskurven wurden aus dem Adsorptionszweig der Isotherme mit dem Quantachrome DFT-Kernel für Stickstoff bei 77 K in zylindrischen Silicaporen berechnet. Das Mikroporenvolumen wurde als kumulatives DFT-Porenvolumen für Poren mit Durchmesser < 2 nm bestimmt. Das Mesoporenvolumen entspricht dem kumulativen DFT-Porenvolumen für Poredurchmesser zwischen 2 und 50 nm. Das Gesamtporenvolumen wurde aus dem Adsorptionspunkt bei 0.99 p/p<sub>0</sub> bestimmt. Die spezifische Oberfläche wurde aus der BET-Gleichung im linearen Bereich zwischen 0.01 und 0.20 p/p<sub>0</sub> und mittels Dubinin-Radushkevich(DR)-Methode erhalten. Die externe Oberfläche wurde als Differenz zwischen der spezifischen Oberfläche (S<sub>BET</sub>) und der Mikroporenoberfläche, welche aus der t-Plot-Methode (im linearen Bereich der Adsorbschichtdicke zwischen 0.5 und 0.7 nm) erhalten wurde, berechnet.

Für die Elementaranalyse wurde optische Emissionsspektroskopie (ICP-OES, Gerät Plasma 400 von PerkinElmer, USA) benutzt.

Eingegangen am 13. August 2011,  
veränderte Fassung am 29. November 2011  
Online veröffentlicht am 16. Januar 2012

**Stichwörter:** Hierarchie · Mesoporöse Materialien · Molekulare Template · Nanoschichten · Zeolithe

- [1] G. Wang, E. Johannessen, C. R. Kleijn, S. W. de Leeuw, M.-O. Coppens, *Chem. Eng. Sci.* **2007**, *62*, 5110.
- [2] D. Zhao, P. Yang, B. F. Schmelka, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 1174, zit. Lit.
- [3] S. Lopez-Orozco, A. Inayat, A. Schwab, T. Selvam, W. Schiewer, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 2602.
- [4] Z. L. Hua, J. Zhou, J. L. Shi, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 10536.
- [5] R. Valiullin, J. Kärger, K. Cho, M. Choi, R. Ryoo, *Microporous Mesoporous Mater.* **2011**, *142*, 236.
- [6] R. Valiullin, J. Kärger, *Chem. Ing. Tech.* **2011**, *83*, 166.
- [7] C. H. Christensen, K. Johannsen, E. Törnqvist, I. Schmidt, H. Topsøe, C. H. Christensen, *Catal. Today* **2007**, *128*, 117.
- [8] J. Pérez-Ramírez, C. H. Christensen, K. Egeblad, C. H. Christensen, J. C. Groen, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 2530.
- [9] M. Choi, K. Na, J. Kim, Y. Sakamoto, O. Terasaki, R. Ryoo, *Nature* **2009**, *461*, 246.
- [10] J. C. Groen, W. Zhu, S. Brouwer, S. J. Huynink, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, J. Perez-Ramirez, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 355.
- [11] J. van den Bergh, J. Gascon, F. Kapteijn in *Zeolites and Catalysis. Synthesis Reactions and Applications, Vol. 1* (Hrsg: J. Cejka, A. Corma, S. Zones), Wiley-VCH, Weinheim, **2010**, Kap. 13.
- [12] J. C. Groen, L. A. A. Peffer, J. A. Moulijn, J. Perez-Ramirez, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 4983.
- [13] K. Egeblad, C. H. Christensen, M. Kustova, C. H. Christensen, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 946.
- [14] D. Verboekend, J. Perez-Ramirez, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 1137.
- [15] J. C. Groen, J. A. Moulijn, J. Perez-Ramirez, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 2121.
- [16] C. J. H. Jacobsen, C. Madsen, J. Houzvicka, I. Schmidt, A. Carlsson, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7116.
- [17] Y. Tao, H. Kanoh, K. Kaneko, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 10974.
- [18] M. Choi, H. S. Cho, R. Srivastava, C. Venkatesan, D.-H. Choi, R. Ryoo, *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 718.
- [19] K. Cho, H. S. Cho, L.-C. de Menorval, R. Ryoo, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 5664.

- [20] V. G. Shanbhag, M. Choi, J. Kim, R. Ryoo, *J. Catal.* **2009**, *264*, 88.  
[21] W. Lutz, D. Enke, W.-D. Einicke, D. Täschner, R. Kurzhals, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 2532–2534.  
[22] K. P. de Jong, J. Zecevic, H. Friedrich, P. E. de Jongh, M. Bulut, S. van Donk, R. Kenmogne, A. Finiels, V. Hulea, F. Fajula, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 10272; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 10074.  
[23] R. J. Davis, *J. Catal.* **2003**, *216*, 396.  
[24] O. Meyer, P. Adryan, J. Riedel, F. Roessner, R. A. Rakoczy, R. W. Fischer, *Chem. Ing. Tech.* **2010**, *8*, 82.  
[25] S. Luz Martínez, R. Romero, J. C. López, A. Romero, V. Sánchez Mendieta, R. Natividad, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2011**, *50*, 2665.  
[26] M. M. J. Treacy, J. B. Higgins, *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites*, 5. Aufl., Elsevier, Amsterdam, **2007**, S. 170.  
[27] N. S. John, S. M. Stevens, O. Terasaki, M. W. Anderson, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 2220.  
[28] C. Baerlocher, W. M. Meier, *Z. Kristallogr.* **1972**, *135*, 339.  
[29] Z. Yang, Y. Xia, R. Mokaya, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 727.  
[30] K. J. Huettinger, M. F. Jung, *Chem. Ing. Tech.* **1989**, *61*, 258; siehe auch: *Chem. Ing. Tech.* MS 1742/89.
-