

# Syntese og karakterisering av zeotype-materialer med AFI-type struktur

Maria Mykland



Masteroppgave  
Kjemi  
60 studiepoeng

Kjemisk Institutt  
Det matematisk-naturvitenskapelige fakultet

UNIVERSITETET I OSLO

Oktober/2017



© Maria Mykland

2017

Syntese og karakterisering av zeotype-materialer med AFI-type struktur

Maria Mykland

<http://www.duo.uio.no/>

Trykk: Reprosentralen, Universitetet i Oslo

# Forord

Denne masteroppgaven er et resultat av eksperimentelt arbeid ved Kjemisk Institutt ved Universitetet i Oslo, i perioden august 2015 til oktober 2017. Veiledere gjennom oppgaven har vært Prof. Karl Petter Lillerud og stipendiat Magnus Mortén. Jeg takker dere for å ha muliggjort dette arbeidet og deres uvurderlige innsats i dette prosjektet. Det har vært en glede å ha dere som veiledere.

Det rettes en stor takk til Dr. Evgeniy Redekop, for hans arbeid og ekspertise innen TAP-analyse.

Jeg vil også takke Sharmala Aravinthan for god hjelp med laboratoriearbeidet, samt Koen Bossers og Michael Dyballa for at dere gjorde alle timene på labben så mye morsommere. Mine medstudenter Mustafa, Karoline og Daniel; dere har vært herlige mennesker å dele kontor med.

Til sist vil jeg takke min forlovede Torstein for korrekturlesning og støtte gjennom denne oppgaven, det varmer et dyslektiker-hjerte.

I denne oppgaven er materialene som er egensyntetisert gitt navn av typen MaMXXX der «XXX» samsvarer med rekkefølgen materialene ble laget, slik det er ført i min laboratoriejournal.

Beskrivelsen og utførelsen tilknyttet TAP har vært et samarbeid mellom Dr. Evgeniy Redekop og stipendiat Magnus Mortén.

Det finnes en del ord og faguttrykk på engelsk som ikke nødvendigvis har en tilsvarende god norsk term. Siden denne oppgaven er skrevet på norsk har jeg etter beste evne prøvd å bruke norske termer der det er mulig, men det vil også forekomme enkelte engelske uttrykk i teksten der dette er mest hensiktsmessig.

ACS er valgt som referansestil fordi denne stilen inkluderer tittel på referansene, noe som gjør det lettere å se om disse er relevante uten å finne frem referansene.

# Sammendrag

Denne oppgaven har hatt flere mål. Det første var å syntetisere AIPO-5 krystaller med varierende lengde samt undersøke effekten syntese-parameterne konsentrasjon og aldring av syntese-gel kan ha på morfologi og størrelse. Dette ble videre brukt i forsøk på inkorporer kobber i strukturen til AIPO-5.

Et mål for oppgaven har vært å lage AIPO-5 krystaller med kontrollert form, slik at det er mulig å kontrollere lengden på kanalene i strukturen.

Kanalene i AIPO-5 er 1-dimensjonale. Disse er ofte parallelle med lengderetningen til krystallene. For å unngå diffusjonsbegrensinger bør derfor en AIPO-5 ha en morfologi som minimerer diffusjonsveien langs kanalene, eksempelvis plater. Det ble også gjort forsøk på å substituere  $\text{Al}^{3+}$  med  $\text{Cu}^{2+}$  for å gi materialet andre egenskaper.

Vanninnholdet i syntese-gel har vist seg å påvirke forholdet mellom nukleering og krystallvekst. Lavt vanninnhold ga korte og brede krystaller, mens høyt vanninnhold fremmet krystallvekst og gav lange og tynne krystaller. Dette kom tydelig frem ved å gjøre synteser hvor vanninnholdet gradvis ble øket. Forskjellen i krystallform var målbar, selv når forskjellen i vanninnhold var liten.

Det ble også sett på samspillet mellom vanninnholdet og aldring av syntese-gelen. Aldring av gelen er en lite undersøkt syntese-parameter. Det er her vist at aldring er en parameter som kan brukes for å oppnå forskjellige krystall-morfologier. Aldring av syntese-gelen fremmer nukleering, og effekten endres ved ulike konsentrasjoner. Ved høy konsentrasjon førte økende aldring til lengre krystaller. Når konsentrasjonen var middels lav minket krystallene i lengde ved økende aldring. Ved veldig lav konsentrasjon var aldring nødvendig for å få dannet et krystallint produkt.

Diffusjonsstudier i TAP-reaktor viste at diffusjon av tre forskjellige probemolekyler ikke ble påvirket av lengden til krystallene.

Det har i dette prosjektet ikke lyktes å inkorporere kobber i gitteret til AIPO-5. Men det funnet at tilstedeværelsen av kobberioner i syntese-gelen påvirket morfologien til krystallene.

# Forkortelser

AIPO	Aluminiumfosfat (Aluminum Phosphate)
a.u.	Tilfeldige enheter
BET	Brauner Emmet Teller
Cu-AIPO	Kobber-Aluminiumfosfat
EDS	Energy Dispersive Spectroscopy
Me-AIPO	Metall-aluminiumfosfat
Me-APSO	Metall-aluminiumsilisiumfosfat
SAPO	Silisiumaluminiumfosfat
SEM	Scanning Electron Microscopy
SDA	Structure Directing Agent
TAP	Temporal Analysis of products
TEA	Trietylamin
TGA	Termogravimetrisk analyse
XRD	Røntgendiffraksjon

## Innholdsfortegnelse

1	Innledning.....	1
2	Zeolitter og katalyse .....	3
2.1	Zeolitter og relaterte materialer .....	3
2.1.1	Struktur og egenskaper.....	4
2.1.2	Syntese.....	7
2.2	Katalyse.....	8
2.2.1	Ulike typer katalysatorer .....	9
2.2.2	MTH-prosess .....	10
3	Litteratur oppsummering AIPO-materialer og syntese .....	12
3.1	AIPO, SAPO, Me-AIPO og Me-APSO materialer.....	12
3.1.1	Me-AIPO-5 .....	14
3.1.2	Cu-AIPO-5.....	16
3.2	Hydrotermal syntese av AIPO-5 type materialer.....	16
3.2.1	Syntese av utvalgte AFI-materialer .....	17
3.3	Syntesebetingelser .....	17
3.3.1	Konsentrasjon.....	17
3.3.2	pH .....	18
3.3.3	Fosfat.....	18
3.3.4	Reaksjonsbetingelser.....	18
3.3.5	Krystallisering.....	19
3.3.6	Morfologi .....	20
3.3.7	Kalsinering .....	22
3.4	Diffusjon .....	22
3.4.1	Random walk .....	22
3.4.2	Knutsen-diffusjon .....	22
4	Metoder .....	23
4.1	Røntgendiffraksjon – XRD.....	23
4.2	Scanning Electron Microscopy – SEM.....	24
4.3	N <sub>2</sub> -adsorpsjon.....	25
4.4	Termogravimetrisk analyse – TGA .....	26
4.5	Temporal analysis of products – TAP .....	26
5	Eksperimentelt.....	28

5.1	Syntese av AIPO .....	28
5.1.1	Syntese med Bøhmitt som Al-kilde .....	28
5.1.2	Syntese med aluminium-isopropoksid som Al-kilde .....	28
5.1.3	Syntese av nålelignende krystaller.....	29
5.1.4	Alternativ syntese for roterende ovn .....	29
5.1.5	Syntese av Cu-AIPO-5.....	29
5.1.6	Ovner .....	30
5.2	XRD.....	30
5.3	SEM.....	30
5.4	N <sub>2</sub> -adsorpsdjon.....	31
6	Resultater av AIPO-5 og Cu-AIPO-5 synteser .....	32
6.1	Konsentrasjon .....	34
6.1.1	Serie 1; Varierer H <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> fra 30 til 100, Ingen aldring.....	35
6.1.2	Serie 2; Varierer H <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> fra 50 til 100, 1 døgns aldring.....	40
6.1.3	Serie 3; Varierer H <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> fra 50 til 100, 3 døgns aldring.....	43
6.1.4	Serie 4; Varierer H <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> fra 60 til 200, 7 døgns aldring.....	46
6.2	Aldring .....	49
6.2.1	Serie 5; Konstant H <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 60, 0 til 7 døgns aldring .....	50
6.2.2	Serie 6; konstant H <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 80, 0 til 7 døgns aldring.....	52
6.2.3	Serie 7; Konstant H <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 100, 0 til 7 døgns aldring .....	55
6.2.4	Serie 8; Konstant H <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 200, 0 til 7 døgns aldring .....	57
6.3	Andre parametere som er som er prøvd, men som ikke gav tilstrekkelige reproduerbare resultater til å være en del av den systematiske resultatdelen ....	58
6.3.1	Syntese i mikrobølgeovn.....	58
6.3.2	Endring av temperaturen .....	60
6.3.3	Alternativ syntese for roterende ovn med variasjon i konsentrasjon .....	62
6.4	Cu-AIPO-5 synteser.....	63
6.4.1	Serie 9 Cu-AIPO-5 200°C 3 timer .....	64
6.4.2	Serie 10 Cu-AIPO-5 160°C 16 timer .....	68
7	Diskusjon.....	73
7.1	Effekten av å variere konsentrasjon .....	73
7.2	Aldring av gelen.....	83
7.3	Forsøk på å bygge kobber inn i AFI-strukturen .....	88



8	TAP-studier .....	91
9	Konklusjon og videre arbeid .....	97
	Litteraturliste .....	99
	Appendiks.....	103
B	Liste over brukte kjemikalier .....	105

# 1 Innledning

Olje og naturgass er ressurser som ikke er fornybare og bruken av dem skaper utfordringer med hensyn på klima og miljø. På grunn av dette er etterspørselen etter mer effektive og grønne prosesser økende. Omdanning av olje og naturgass til anvendbare hydrokarboner er prosesser som har blitt effektivisert ved introduksjon av katalysatorer. Forbedring av disse katalysatorene bidrar også til å oppnå en høyere effektivitet og selektivitet.

For å omdanne olje og naturgass til plastråstoffer eller drivstoff trengs det egnede katalysatorer. Katalysatoren vil senke aktiveringsenergien for reaksjonen slik at det blir lettere å få reaksjonen til å gå. Dette gjør at energiforbruket senkes og reaksjonen blir mer kostnadseffektiv.<sup>1</sup>

Cracking av råolje er en annen av prosessene som har blitt grønnere etter at zeolitter ble tatt i bruk som katalysator, dette fjerner blant annet tungmetaller som er i oljen og fører til mindre korrosivt avfall.<sup>1-2</sup>

For å kunne teste om nye materialer har egenskaper som gjør dem egnet som katalysatorer, er det viktig å lage materialer som har kjent og kontrollerbar kvalitet. Det er derfor viktig å foreta en systematisk undersøkelse av ulike synteseparametere som kan påvirke katalysatorene. En av disse egenskapene er muligheten til å kontrollere morfologien til sluttproduktet.

Kontrollerbare synteser av avanserte, funksjonelle materialer i nano-skala begynner å bli interessant kommersielt sett. Å forstå de enkelte egenskapene og deres innflytelse på materialets funksjonalitet er derimot fortsatt en utfordring.

For mikroporøse materialer som zeolitter (aluminiumsilikater) og zeotyper (aluminiumfosfater) er kontroll over material-egenskapene et resultat av avansert prosessteknologi. Videre undersøkelser går mot å optimalisere syntesene slik at det er mulig å få materialer med ønskede egenskaper.

Dette kan resultere i metoder som gir kontroll over partikkelstørrelse og morfologi, samt inkorporering og fordeling av aktive seter.

Partikkelstørrelse er spesielt viktig ettersom små krystaller har en stor overflate i forhold til volum, noe som gjør dem mer effektive med tanke på diffusjon.

På bakgrunn av dette vil denne masteroppgaven presentere de forsøk som er gjort for å undersøke noen utvalgte synteseparametere som kontrollerer dannelsen av aluminiumfosfat-materialet, AIPO-5. Det er benyttet hydrotermale syntesemetoder. Hovedmålet for disse undersøkelsene har vært å:

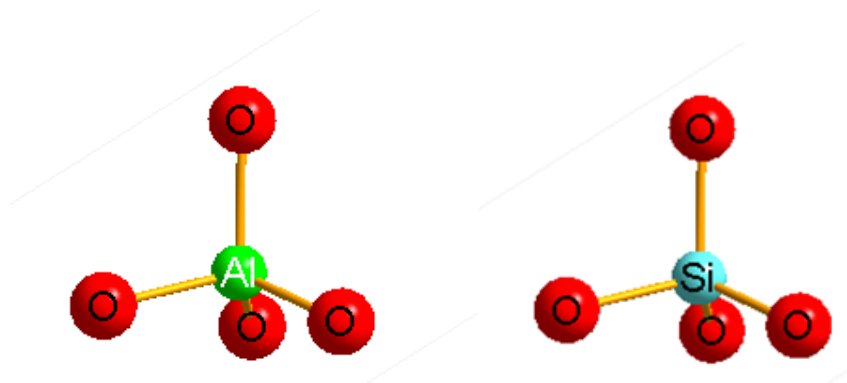
- Se hvordan gradvis endring av en synteseparameter påvirker morfologien til sluttresultatet
- Syntetisere krystaller med ulik morfologi som kan brukes til videre testing
- Syntetisere AIPO-5 hvor kobber delvis substituerer inn for aluminium

AIPO-5 er et materiale som har hatt økende interesse de siste årene for sin mulighet til å inkorporere ulike grunnstoffer i strukturen. Et mål med denne oppgaven har vært å bidra til å systematisere synteseparametere som aldrig. Aldring er en parameter det er gjort få sammenlignbare undersøkelser på i litteraturen. Det samme gjelder inkorporering av kobber i rammeverket.

## 2 Zeolitter og katalyse

### 2.1 Zeolitter og relaterte materialer

Zeolitter er en naturlig forekommende mineralgruppe som tilhører silikatene. Første beskrivelse av zeolitter forekom i 1756 av den svenske mineralogen Cronstedt.<sup>2</sup> Zeolitter er 3-dimensjonale nettverks-strukturer som består av  $\text{TO}_4$ -tetraedre (figur 1 og 2) som deler hjørner. T er opprinnelig silisium og aluminium, men den kjemiske sammensetningen har blitt utvidet til å omfatte en stor del av det periodiske system. Den viktigste egenskapen er at strukturen er åpne. For å skille mellom zeolitter og tette silikater skal tettheten være mindre enn 19-21 T-atomer per  $1000 \text{ \AA}^3$ .<sup>3</sup> Dette avhenger av hva som er minste ringstørrelse i strukturen. Zeolittene er åpne strukturer og har kanaler og hulrom som kan fylles med vann og kationer som er svakt bundet til strukturen. Disse ionene kan lett byttes ut, det er dette som gir zeolitter egenskaper som ionebyttere.<sup>4</sup>



**Figur 1.** Byggesteinene i zeolitter, tetraeder henholdsvis med silisium og aluminium.

Første forsøk på å forstå zeolitters egenskaper ble gjort av Eichhorn i 1858, da han demonstrerte at zeolitter kunne gjennomgå reversibel ionebytting. De samme zeolittene ble også beskrevet av Weigel og Steinhoff i 1925 som mineraler med egenskaper som kunne benyttes til molekylære siler.<sup>4</sup>

I 1938 begynte Barrer å sette det hele mer i system. Han var også den første til å kunne syntetisere zeolitter med samme gass-adsorpsjonsegenskaper som de naturlig forekommende zeolittene. I 1949 begynte en større interesse for molekylære siler å melde seg, da spesielt ved Union Carbide, ettersom det ble mulig å lage

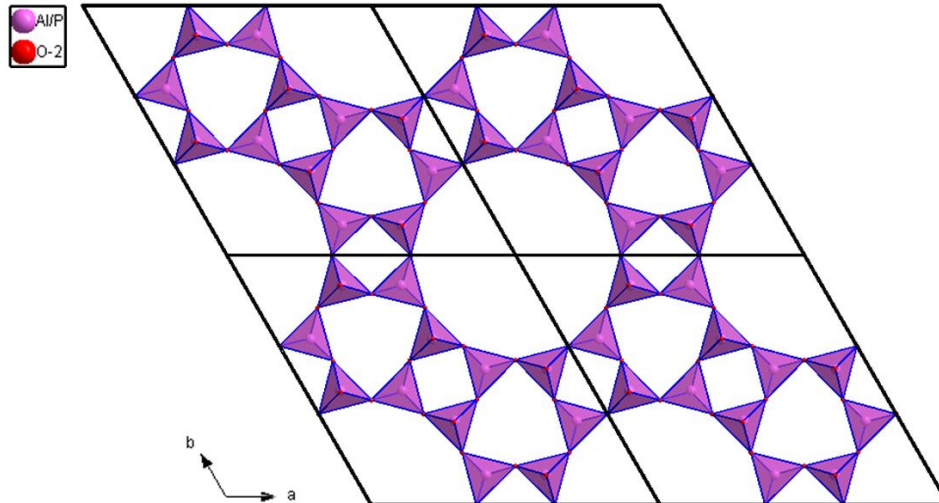
zeolitter ved lavere temperaturer enn tidligere. Dette skulle videre føre til oppdagelsen av å kunne bruke zeolitter som katalysatorer i 1969.<sup>2</sup>

Antall strukturer har økt betraktelig de siste årene, mange av de nye strukturene har ikke en naturlig forekommende motpart. Det er også blitt syntetisert zeolittlignende materialer som inneholder andre T-atomer enn silisium og aluminium. Det er rapportert minst 20 andre grunnstoffer som er bygget inn på tetraederplasser. Noen av disse materialene har strukturer som ikke forekommer for aluminiumsilikater.<sup>5</sup>

Dette store antallet av relaterte strukturer som baserer seg på flere ulike grunnstoffer har gjort det vanskelig å definere zeolitter. Noen mener at alle mineraler som består av  $TO_4$ -tetraedre og som har en struktur med kanaler og hulrom kan kalles zeolitter. Andre mener at det kun er strukturer som inneholder aluminium og silisium som er zeolitter. Sistnevnte gruppe referer da til de andre strukturene som zeotyper.<sup>4</sup>

### **2.1.1 Struktur og egenskaper**

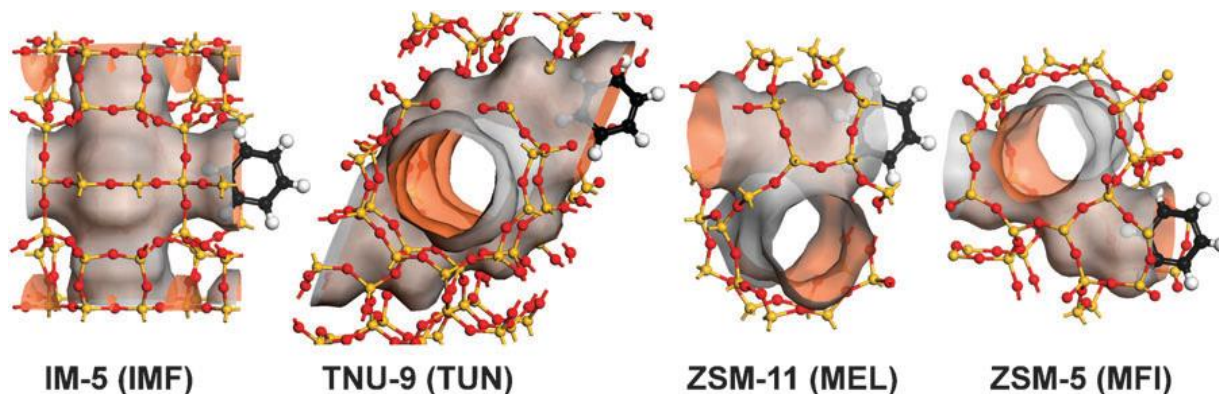
Som nevnt ovenfor består zeolitter og zeotyper av  $TO_4$  – tetraedre som deler hjørner slik at de kan danne et 3-dimensjonalt nettverk. De ulike rammeverkene oppgis sammen med zeolittens kjemiske sammensetning. Det gjøres ved å skrive en bokstavkode på tre bokstaver i parentes etter zeolittens navn. Et eksempel er AIPO-5-struktur som har koden AFI (Figur 2), AFI står for Aluminiumfosfat nummer fem (five). Andre viktige parametere som beskriver et rammeverk er størrelse og form på pore-åpningene, det 1 til 3-dimensjonale arrangementet av kanalsystemet, volumet til eventuelle hulrom og hvilke kation-seter som er tilgjengelige.<sup>6</sup>



**Figur 2.** Et lite utsnitt av hvordan tetraedrene deler hjørner i AIPO-5, dette rammeverket har IZA (International Zeolite Association) gitt koden AFI.

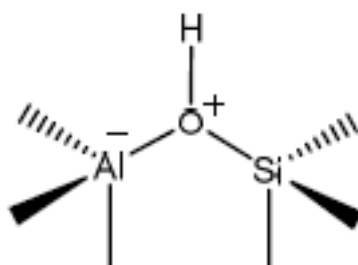
Størrelsen på poreåpningene defineres av hvor mange T-atomer det er i ringen som danner åpningen. En 8-ring betegnes som liten poreåpning, 10-ring som middels og 12-ring som stor. Eksempler på beregnet diameter på åpningene er henholdsvis 4,1, 5,5 og 7,4 Å.<sup>6</sup>

Struktur og rammeverk gir opphav til egenskaper som molekylære siler, ettersom størrelsen på poreåpningene begrenser størrelsen på innkommende molekyler, se figur 3. Andre egenskaper er avhengige av T-atomet. Et rammeverk som kun består av SiO<sub>4</sub>-tetraedre vil være nøytralt, mens forekomst av aluminium-atomer vil tilføre rammeverket en negativ ladning som må kompenseres av et kation på innsiden av rammeverket.<sup>6</sup> Disse kationene har en svak binding og kan lett byttes ut. Det er disse som gir opphav til zeolitters egenskaper som ionebyttere, for eksempel ved bløtgjøring av hardt vann. Zeolitter med natrium på kation-setene tilsettes vannet og kalsium og magnesium bytter plass med natrium. Lignende teknikker kan også benyttes ved fjerning av giftige tungmetall kationer som bly og kadmium.<sup>1, 4, 7</sup>



**Figur 3.** Kanaler i ulike strukturer, deres faktiske størrelse illustreres her ved et benzen-molekyl.<sup>8</sup>

Dersom et kation skiftes ut med et proton så blir zeolitten en Brønsted syre. Dette protonet vil være bundet til et av oksygenatomene som sitter rundt aluminium, denne gir gitteret et Brønsted surt sete (Figur 4). Antall sure seter er ideelt omvendt proporsjonal med antall aluminium som har substituert for silisium.<sup>1, 6</sup> I en nøytral AlPO-5 kan sammen egenskap oppnås om  $\text{Cu}^{2+}$  substituerer inn for  $\text{Al}^{3+}$ .

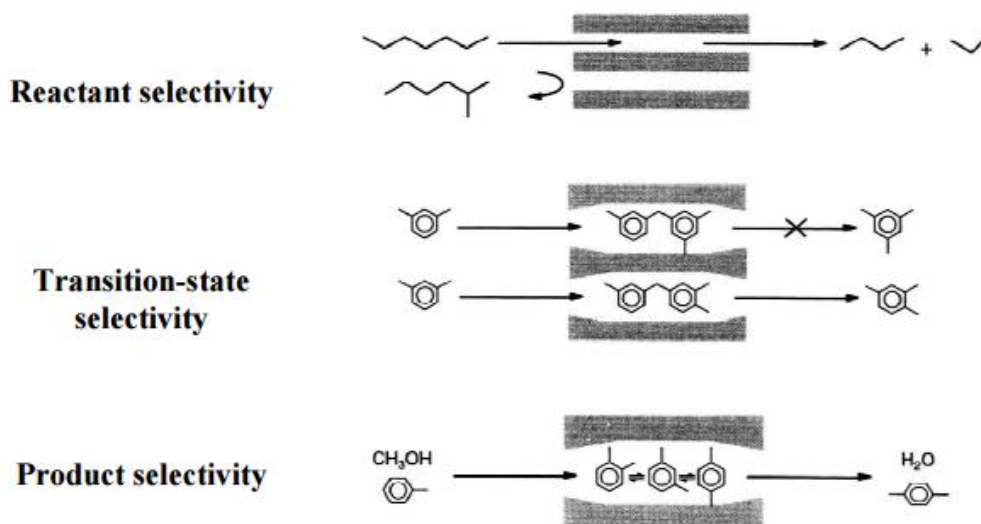


**Figur 4.** Al har substituert for Si og generert en negativ ladning. Den balanseres her ved at oksygenet mellom dem har tatt til seg et proton for å balansere ladningen.

I likhet med zeolittene har også zeotyper egenskaper som kan benyttes til ionebytting og kjemisk separasjon. AFI-materialene er interessante fordi kanalene er store nok til og ikke å begrense den katalytiske aktiviteten, noe som er tilfelle når kanalene blir for små.<sup>9</sup>

Egenskapene som molekylære siler bygger på prinsippet om selektivitet, og den beste måten å kontrollere selektiviteten på i en reaksjon er å velge materialer med riktig størrelse på porene og/eller sammensetning. Selektivitet kan baseres på kjemi (kjemo-selektivitet) eller form (form-selektivitet), hos zeolitter er sistnevnte viktig.

Dette gjør produkt selektivitet mulig (Figur 5), noe som er vesentlig i katalyserte reaksjoner med organiske forbindelser. Produkter som ikke har rett form vil ikke komme ut av kanalene og må fortsette å reagere til rett form er oppnådd. Ulike rammeverk gir ulik størrelse på poreåpningene, noe som kan brukes til å styre reaksjonens sluttprodukt.<sup>10</sup>



**Figur 5.** Illustrasjon av form-seleksjon hos zeolitter.<sup>10</sup>

## 2.1.2 Syntese

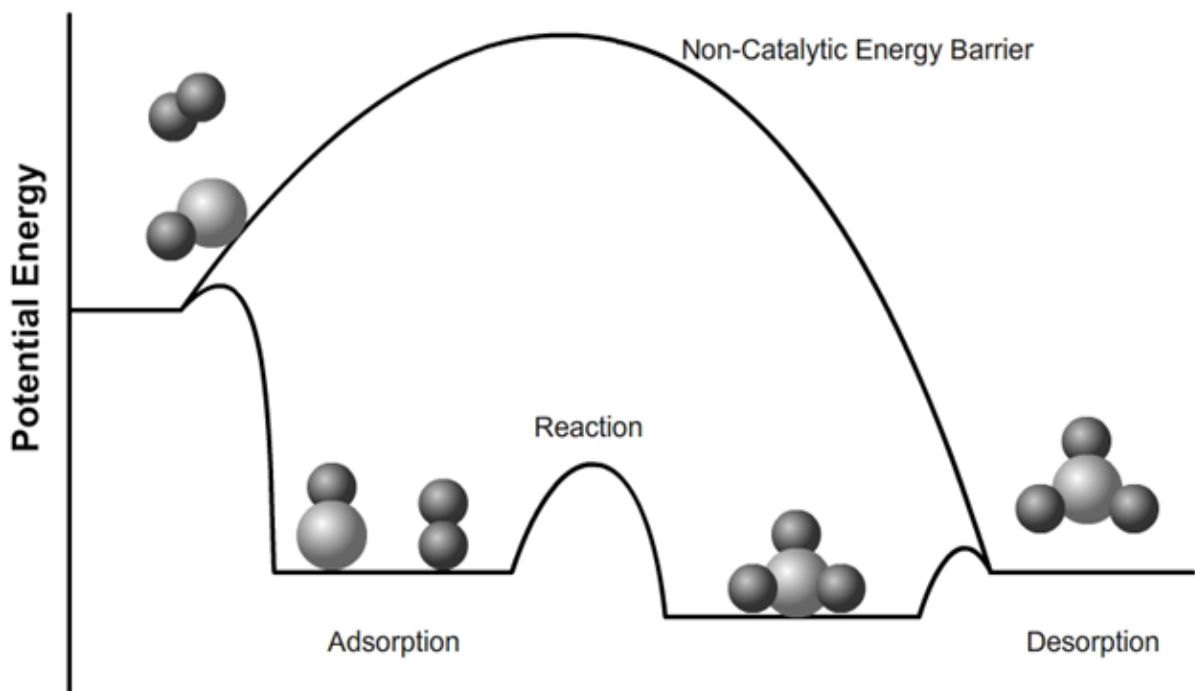
De fleste synteser av zeolitter og zeotyper baserer seg på sol-gel eller hydrotermale syntese metoder.<sup>11</sup> Zeotyper basert på aluminiumfosfat basert syntetiseres vanligvis ved at en amorf Al-kilde tilsettes i vann sammen med fosforsyre som fungerer som kilde for fosfor samt at pH reguleres. Det er også vanlig å tilsette et amin eller kvartært ammonium-hydroksidion, dette vil fungere som templat eller SDA (structure direction agent) og vil bidra slik at det dannes riktig struktur. I denne type synteser er det vanlig at pH ligger mellom 3 og 10. Krystallisering skjer vanligvis mellom 100 og 200 °C.<sup>12-13</sup>

Etttersom et stort utvalg av ulike strukturer kan syntetiseres er syntesebetingelsene viktige for å oppnå ønsket fase og morfologi. Faktorer som pH, type Al-kilde og templat, mengden av de ulike reagensene, temperatur, aldring av syntese-gel og hvorvidt gelen røres eller ikke kan alle påvirke hvordan sluttproduktet blir.<sup>13</sup>



## 2.2 Katalyse

En katalysator er et stoff som akselerer en kjemisk reaksjon ved å senke aktiveringsenergien, uten og selv bli konsumert i reaksjonen. Den totale termodynamikken til reaksjonen endres ikke. Katalysatoren fremmer vanligvis reaksjonen ved at reaktantene fester (adsorberer) seg på katalysatoren<sup>1</sup>, dette gir reaktantene mulighet til å reagere med en lavere aktiveringsenergi enn om de ikke hadde vært festet til katalysatoren. Etter at produktet er dannet vil det løsne (desorbere) fra katalysatoren, da vil nye reaktanter feste seg slik at en ny katalytisk syklus kan finne sted. Figur 6 illustreres forskjellen mellom en ukatalysert og katalysert reaksjon.



**Figur 6.** Skjematisk oversikt over hvordan en katalysator kan påvirke en kjemisk reaksjon. Legg merke til at den katalyserte reaksjonen har flere steg enn den ukatalyserte.<sup>14</sup>

Det som kan observeres i figur 6 er at den katalyserte reaksjonen har flere steg, noe som gjør den mer komplisert enn den ukatalyserte reaksjonen. Enhver reaksjon som skjer har en energibarriere som kalles aktiveringsenergi; om denne er høy (mye energi kreves for å starte reaksjonen) kan det være vanskelig å få en reaksjon til å skje. Om aktiveringsenergien derimot senkes ved hjelp av en katalysator, gir det mulighet til å gjennomføre reaksjoner som normalt ikke hadde vært lønnsomme.

Dette er bakgrunnen for at det benyttes katalysatorer i de fleste industrielle prosesser.

En katalysator vil akselerere reaksjonshastigheten like mye i begge retninger, noe som innebærer at forholdet mellom reaktanter og produkter vil forbli konstant. I prinsippet kan en katalysator komme i mange former: Atomer, molekyler eller større faste stoffer som metaller eller metalloksider.

Selv om en katalysator senker aktiveringsenergien og gjør at reaksjonen kan gå lettere, er det ikke nødvendigvis bare et produkt. Derfor er det viktig at katalysatorer ikke bare fremmer selve reaksjonen, men også gir mulighet for produkt-selektivitet. I de fleste industrielle prosesser må det foretas en produkt-seperasjon i etterkant.<sup>10</sup>

### **2.2.1 Ulike typer katalysatorer**

Generelt klassifiseres katalysatorer som enten homogene eller heterogene. I en homogen katalysert reaksjon vil reaktantene og produktene være i samme tilstand som katalysatoren, i hovedsak gass- eller væskefase. Et eksempel er tilstedeværelse av klor i ozon-laget, noe som fører til en omdannelse av  $O_3$  til  $O_2$ .<sup>1</sup> I en heterogen katalysert reaksjon, vil derimot reaktanter og produkter forekomme i en annen fase enn katalysatoren. Vanligvis vil reaktantene og produktet være i væske- eller gassform, mens katalysatoren vil være i fast form. I en ikke-porøs katalysator vil reaksjonen skje på overflaten. Et eksempel på dette er omdanning av CO til  $CO_2$  i biler på overflaten av en platinakatalysator. I en porøs katalysator vil reaksjonen også skje i porene da dette også er en del av overflaten. Katalysatorene som brukes til cracking av råolje er mikroporøse zeolitter.

Der er ikke tilfeldig hvor en reaktant vil velge å adsorbere på en katalysator, det finnes såkalte aktive seter hvor reaksjonen kan finne sted. I homogene katalysatorer vil det bare forekomme en type aktive seter, i de heterogene katalysatorene er det derimot mer komplisert.<sup>10</sup>

For best mulig å kunne oppsummere forskjellen mellom heterogene og homogene katalysatorer er disse listet opp i tabell 1.

**Tabell 1.** Oversikt over forskjeller mellom heterogene og homogene katalysatorer etter inspirasjon fra referanse.<sup>10</sup>

	<b>Heterogen katalysator</b>	<b>Homogen katalysator</b>
<b>Katalysatorens form</b>	Fast stoff, ofte metall eller metalloksid	Metall-komplekser
<b>Aktivitet</b>	Variabel	Høy
<b>Selektivitet</b>	Variabel	Høy
<b>Stabilitet</b>	Stabil ved høy temperatur	Dekomponerer ofte over 100°C
<b>Reaksjonsbetingelser</b>	Røffe (ofte høyt trykk og temperatur)	Milde
<b>Sensitivitet i forhold til forgiftning av katalysator</b>	Høy	Lav
<b>Diffusjon/massetransport begrensninger</b>	Viktig	Ikke relevant
<b>Mekanisk forståelse</b>	Kompleks	Relativt enkel
<b>Løsemiddel</b>	Vanligvis ikke nødvendig	Vanligvis nødvendig, kan være produkt eller biprodukt
<b>Katalysator separasjon og gjenbruk</b>	Ikke nødvendig	Vanskelig

En tredje kategori er biokatalysatorer eller enzym-katalysatorer. Som navnet tilsier er dette katalyserte reaksjoner som skjer i leverende organismer og er kontrollert av enzymer.

### 2.2.2 MTH-prosess

Metanol-til-hydrokarboner (MTH) var opprinnelig en prosess for å omdanne kull til oktan bensin, men i dag har konseptet blitt utvidet til å inkludere andre drivstoffer og hydrokarboner generelt. Reaksjonen krever en sur katalysator<sup>7</sup> og kan generelt skrives



hvor «CH<sub>2</sub>» er en fellesbetegnelse på ulike hydrokarboner som kan dannes. Produktaspektet fra denne typen metanol-konvertering er bredt og inkluderer både alifatiske og aromatiske forbindelser. Metanolen dannes fra syntesegass som er en blanding av H<sub>2</sub> og CO/CO<sub>2</sub>. Ved dampreforming dannes en likevekts-blanding fra syntesegassen av metanol, dimetyleter og vann. Tradisjonelt sett har denne syntesegassen blir dannet fra fossile brennstoffer som naturgass, men i prinsippet kan alt av organiske materialer benyttes, inkludert biomasser. Problemet med å bruke råolje som utgangspunkt er at det er en begrenset ressurs samtidig som utvinningen medfører store miljøkonsekvenser. Ved å bruke andre kilder til å produsere syntesegass, kan det være et ledd i utviklingen for å gjøre samfunnet mindre avhengig av fossile brennstoffer.

I petrokjemiens begynnelse ble ulike løsninger brukt som katalysator. Kravet var i hovedsak at de måtte gi et surt miljø. Problemet med disse katalysatorene var at det kunne være vanskelig å skille dem fra produktet. I tillegg var de etsende, noe som innebar ressurskrevende avfallshåndtering. De store fremskrittene innenfor mange av de petrokjemiske prosessene skjedde først da disse løsningene ble erstattet av zeolitter.<sup>10</sup>

# 3 Litteratur oppsummering AIPO-materialer og syntese

## 3.1 AIPO, SAPO, Me-AIPO og Me-APSO materialer

Mikroporøse  $\text{AIPO}_4$ -materialer ble oppdaget av Union Carbide, på 1970-tallet. Disse materialene ble først beskrevet i patenter<sup>15</sup>, som ble registret i 1980 og publisert i 1982. Samtidig med denne offentliggjøringen ble et utvalg av AIPO-materialene publisert i 1982 av Wilson et al.<sup>16</sup> I originalpublikasjonen er den kun  $\text{AIPO}_4$ -5,  $\text{AIPO}_4$ -11,  $\text{AIPO}_4$ -14,  $\text{AIPO}_4$ -16,  $\text{AIPO}_4$ -17,  $\text{AIPO}_4$ -18,  $\text{AIPO}_4$ -20,  $\text{AIPO}_4$ -31 og  $\text{AIPO}_4$ -33 som blir beskrevet. Patentet beskriver langt flere av  $\text{AIPO}_4$ -ene i denne serien, men også der er det huller i rekken. Nummereringen er basert på laboratorie-journalen til Steven Wilson, der hull i rekken skyldes synteseblandinger som ikke gav krystalline produkter.  $\text{AIPO}_4$ -5 var dermed den første mikroporøse  $\text{AIPO}_4$ -materialet som ble laget. AIPO-materialene er nært beslektet med zeolitter og betegnes som zeotype materialer.  $\text{Al}^{3+}$  og  $\text{P}^{5+}$  er tetraedrisk koordinert til oksygen, til sammen dannes et 3-dimensjonalt gitter av tetraedre som deler hjørner.

Senere ble materialer der noen av T-atomene var substituert med andre grunnstoffer enn  $\text{Al}^{3+}$  og  $\text{P}^{5+}$ , patentert og publisert. Først SAPO-materialene<sup>17</sup>, videre ble de forskjellige grunnstoff-substitusjonene som oppsummert i E. Flanigens artikkel fra 1986<sup>12</sup> som foreksempel Co-AIPO-5 og Fe-AIPO-5. Sistnevnte eksempler har fellesbetegnelse Me-AIPO. Det ble også syntetisert Me-APSO-materialer som er metall substituert SAPO. I alle disse senere materialene brukes nummereringen som ble etablert med det første patent. I de aller første artiklene brukes nomenklaturen  $\text{AIPO}_4$ , den har siden blitt forenklet til AIPO, fordi  $\text{AIPO}_4$  var et beskyttet varemerke for hundefôr i USA.

I et SAPO-materiale kan silisium substituere for fosfor,  $\text{Si}^{4+}$  isteden for  $\text{P}^{5+}$ , det vil gi gitteret en negativ ladning slik som  $\text{Al}^{3+}$  gir i zeolitter.<sup>18</sup> SAPO-materialene ligner derfor på zeolittene ved at de har ionebytte egenskaper. Om det foretas en ionebytting med  $\text{NH}_4^+$  og en påfølgende kalsinering, får SAPO-er også Brønstedsyre-

egenskaper. AIPO-materialene er fleksible med hensyn på inkorporering andre grunnstoffer enn Al og P, noe som gir mange muligheter til å substituere inn andre grunnstoffer på tetraederplasser i gitteret. AIPO-5 synes å være den mest fleksible av AIPO-strukturene og dermed også den som er lettest å syntetisere med forskjellige grunnstoffer på tetraederplass.

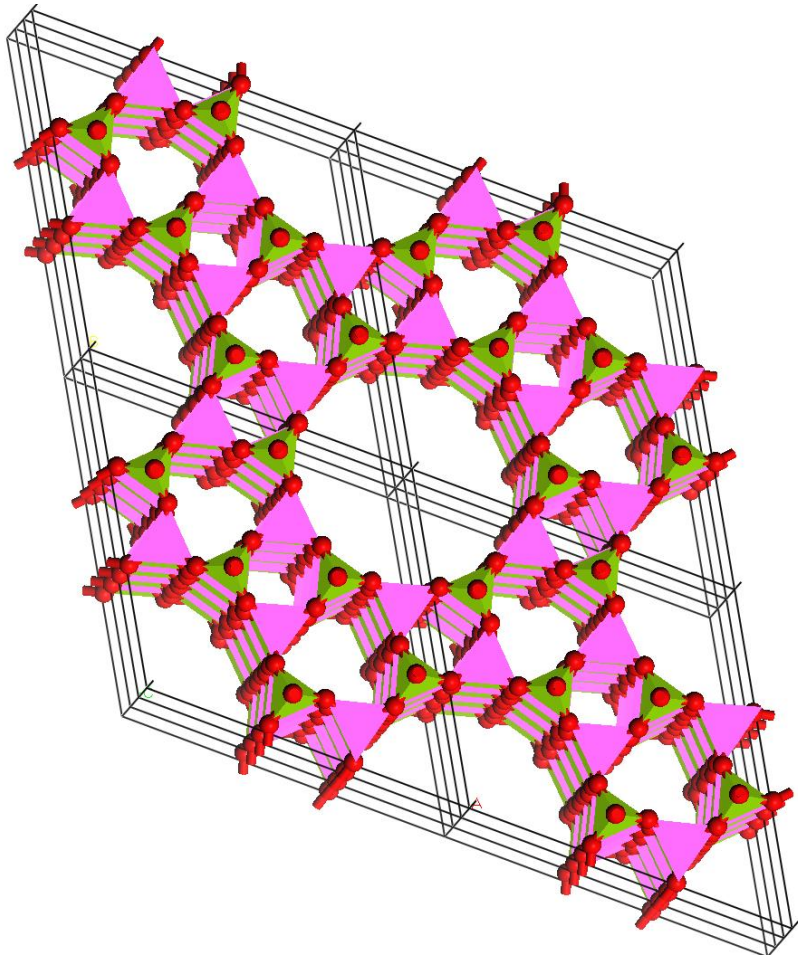
Dette arbeidet er en del av et større prosjekt der effekten av varierende surhet i Me-AIPO-5 materialer skal undersøkes ved så systematisk variasjon som mulig. Litteraturen som finnes på substituerte AIPO-5 er så omfattende at oversikten begrenses til materialer der  $M^{2+}$ -innskuddmetaller erstatter aluminium.

**Tabell 2.** Oversikt over mulige substitusjoner.

<b>Forbindelser</b>	<b>loneradius<sup>19</sup> på metall</b>	<b>Hvem</b>
<b>Mn-AIPO5</b>	0,81 Å	Flanigen <sup>12</sup>
<b>Co-AIPO-5</b>	0,72 Å	Chao et al <sup>20</sup> og Flanigen <sup>12</sup>
<b>Zn-AIPO5</b>	0,73 Å	Flanigen <sup>12</sup>
<b>Fe-AIPO-5</b>	0,77 Å	Flanigen <sup>12</sup>
<b>Cu-AIPO-5</b>	0,74 Å	Prakash et al <sup>21</sup>
<b>Ni-AIPO-5</b>	0,69 Å	Prakash et al <sup>21</sup>

Stor forskjell i radius og ladning vil øke spenningen i strukturen og dermed øke energien som kreves for å bytte ut et T-atom. I AIPO-strukturene har  $Al^{3+}$  radius på 0,53 Å.<sup>22</sup> Mens radiene til innskuddsmetallene i oksidasjonstrinn 2+ er større. (se tabell 2)

Som det fremkommer fra figur 7 er AFI en struktur med 1-dimensjonale kanaler, som omslutes av 12  $TO_4$ -tetraedre i *a,b*-planet slik at kanalen går langs krystallens *c*-retning, i tillegg forekommer det 6- og 4- $TO_4$ -ringer i strukturen. Veggene i 12-ringskanaler er dekket av helt like flate 6-ringer.



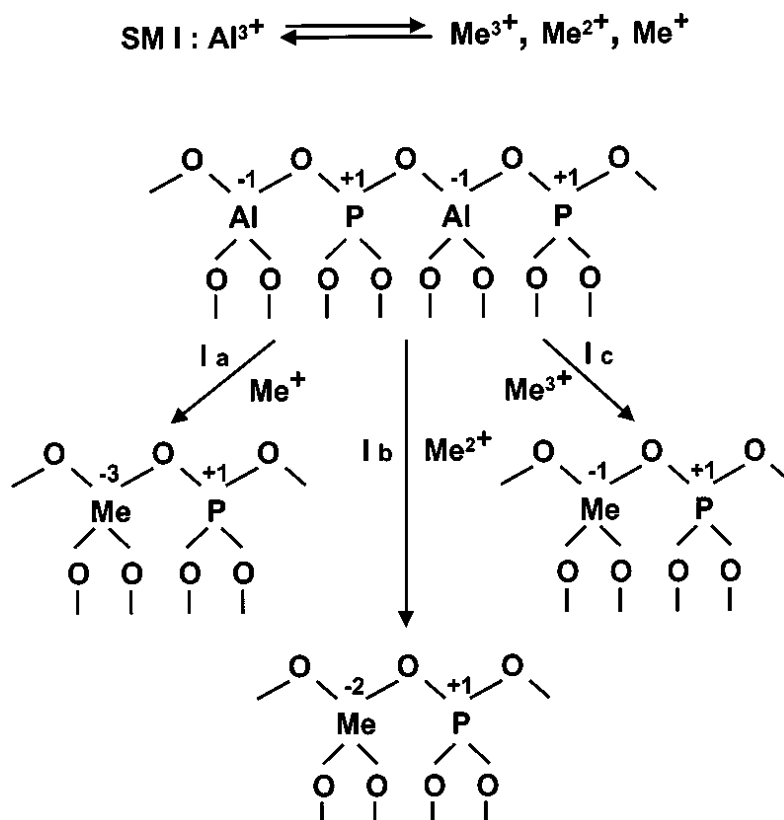
**Figur 7.** Skjematisk over AFI-struktur med tetraedre, c-aksen står vinkelrett på a og b-aksen, rosa tetraedre har Al i sentrum, mens grønne tetraedre har fosfor i sentrum.

AlPO<sub>4</sub>-materialene består av et rammeverk hvor aluminium og fosfor alternerer (figur 7 og 8), disse skiller seg som nevnt tidligere fra de originale zeolittene ved at rammeverket ikke har ladning. AlPO<sub>4</sub>-materialene kan sammenlignes med de rene silika variantene av zeolittene. Det er ikke alle zeolittstrukturer som er laget som rene SiO<sub>2</sub>-materialer, men AFI-strukturen finnes i en ren silika modifikasjon, denne har betegnelsen SSZ-24.<sup>23-24</sup> Det har også vist seg mulig å substituere inn aluminium og syntetisere H-SSZ-24.<sup>25</sup>

### 3.1.1 Me-AIPO-5

AlPO-5 kan lages med svært ulike SDA, og det er mulig å substituere både Al og P i gitteret med mange ulike atomer.<sup>26</sup> Ved substituering av annet metall for aluminium (Figur 8) kan det føre til endring i morfologi.<sup>27-28</sup> Metallioner som inkorporeres i

nettverket kan forårsake endringer i dimensjonene og morfologien til AFI-strukturen. Den generelle tendensen er at de senker størrelsesforholdet lengde/bredde.<sup>29</sup> Selv om det å syntetisere rene AlPO-5 er relativt rett frem har det vist seg utfordrende å danne metall-substituerte analogier.<sup>26</sup> Totalt har 17 grunnstoffer vist seg å kunne substituere for  $\text{Al}^{3+}$  eller  $\text{P}^{5+}$ , deriblant kobolt, jern og krom.<sup>30</sup>



**Figur 8.** Skjematisk skisse av substituering av aluminium av andre metaller med ulik ladning, et proton vil mest sannsynlig feste seg på oksygenet mellom  $\text{Me}^{2+}$  og P.<sup>30</sup>

Rene aluminiumfosfater har begrenset verdi innenfor katalyse på grunn av deres manglende syrestyrke og redoks-egenskaper<sup>31</sup> derfor er det av stor interesse å kunne syntetisere gode Me-AlPO katalysatorer. Et metall det har vært suksess å inkorporere er kobolt. Det er det mest studerte Me-AlPO systemet, for det er stor enighet om at  $\text{Co}^{2+}$  substituerer for  $\text{Al}^{3+}$  i gitteret.<sup>30</sup>



### 3.1.2 Cu-AIPO-5

Innenfor zeotype materialer har det vært vellykket å lage kobber-katalysatorer ved ionebytting i materialer som SAPO-5 og SAPO-34.<sup>32</sup> Til forskjell fra AIPO, har SAPO-rammeverk en netto negativ ladning, noe som gjør ionebytting mulig. Siden AIPO er et nøytralt rammeverk er det ikke mulig å benytte seg av denne teknikken.

Det er to utfordringer med substitusjon av  $\text{Cu}^{2+}$  inn for  $\text{Al}^{3+}$ . Den første er forskjellen i radius og ladning, ettersom størrelsen på  $\text{Al}^{3+}$  er 0,53 Å<sup>22</sup>, mens  $\text{Cu}^{2+}$  er 0,74 Å (se tabell 2). Ettersom det har vært vellykket å inkorporere  $\text{Co}^{2+}$  som har en radius på 0,72 Å, bør ikke dette være noen uoverkommelig hindring.

Den andre utfordringen er at en AIPO-5 er bygd opp av tetraedre, mens kobber som er i 4-koordinasjon helst vil ha en plankvadratisk konfigurasjon.<sup>33</sup>

I en studie av Dang et al.<sup>31</sup> ble det bekreftet at kobber-substituerte AIPO-5 kan dannes ved hydrotermal syntese, og at rammeverket er intakt etter fjerning av templat. Det ble også bekreftet dannelse av Brønsted sure seter, og CO-adsorpsjon viser forekomst av reduserbare  $\text{Cu}^{2+}$  specier.

I en annen studie av Mathisen et al.<sup>34</sup> ble Cu-AIPO-5 ble det forsøkt å redusere Cu(II) til Cu(I) ved behandling med propen for deretter å oksidere Cu(I) til Cu(II) ved behandling med  $\text{NO}_x$ . Bare deler av Cu(II)-atomene ble redusert og ved behandling med  $\text{NO}_x$  ble resultatet metallisk kobber og kobberoksid. Aktiviteten var lav for reduksjon, 16 til 18 %, for prøver med høyt ( $\text{Cu/Al} = 0,2$ ) og lavt ( $\text{Cu/Al}=0,1$ ) innhold av kobber.

## 3.2 Hydrotermal syntese av AIPO-5 type materialer

AIPO-5-strukturens nøytrale rammeverk påvirker naturligvis også syntesebetingelsene. Første artikkel som beskriver AIPO-5, nevner materialets mulighet til å danne AFI-rammeverket med 23 aminer og kvartære ammoniumforbindelser. Dette er mulig fordi rammeverket er nøytralt og ikke trenger å balansere noen ladning som kan dannes mellom rammeverk og Structure Directing Agent (SDA). Hovedfunksjon for SDA blir da å fylle hulrommene i strukturen og bruke sin fysiske størrelse til å danne kanaler.<sup>16</sup>

Disse kanalalene åpnes ved at SDA-molekylene brennes bort i en kalsinering. Når rammeverket derimot ble syntetisert med kobolt inkorporert i strukturen, var det kun 2 av 8 SDA som ga krystalline Co-AIPO-5, nemlig TEA og dietyletanolamin.<sup>26</sup>

Rene AIPO-5 har en svakt hydrofil overflate og rammeverket er elektrisk nøytralt, dette gir opphav til svakt sure katalytiske egenskaper. Når andre metaller substitueres inn i strukturen øker syrestyrken. Rammeverket ble valgt fordi det er relativt lett og syntetisere og modifisere. I tillegg er det nøytralt, noe som skiller de rene AIPO-5 fra de Cu-substituerte Cu-AIPO-5.

### **3.2.1 Syntese av utvalgte AFI-materialer**

En hydrotermal syntese er, som navnet tilsier, en syntese hvor produktet dannes i vann ved relativ høy temperatur. Fordelen med denne type synteser er at de gir muligheter for å syntetisere avanserte materialer som enkeltkrystaller eller pulver. I denne type synteser har vann to funksjoner; som løsningsmiddel og som trykktransporterende medium ettersom det benyttes lukkede beholdere. Når vann varmes opp i en lukket beholder fører det til at tettheten minker mens volumet på væskefasen øker. Dette betyr at fyllingsgraden av beholderen er viktig for syntesen. Med vann som løsningsmiddel er det vanlig at temperaturen ligger mellom 100-300 °C.<sup>11</sup>

## **3.3 Syntesebetingelser**

### **3.3.1 Konsentrasjon**

I hydrotermale synteser er forholdet mellom vann og øvrige reagenser en viktig parameter. Lavere konsentrasjon av reagensene gir ofte større krystaller, fordi krystallvekst blir fremmet framfor nukleering.<sup>35</sup> Ved økt konsentrasjon i gelen, øker derimot nukleasjonsraten, dette resulterer i uniforme små krystaller. Lavere konsentrasjon gir en bredere størrelsesfordeling, mest sannsynlig fordi gelen ikke er fullstendig homogen.<sup>36</sup>

### 3.3.2 pH

Generelt blir AIPO-5 og SAPO-5 syntetisert i svakt sure løsninger med pH mellom 3 og 6. Etter krystallasjonen har funnet sted ligger pH rundt 7,5 fordi fosforsyre blir konsumert i reaksjonen.<sup>2</sup> I synteser for å danne zeolitter benyttes derimot sterkt basiske løsninger hvor pH ligger mellom 11 og 14. Det er også vanlig å tilsette alkalimetaller i syntese-gelen.<sup>2, 37</sup>

pH i startgelen er en parameter som påvirker syntesen. pH kan reguleres av mengden tilsatt vann og/eller ved ekstra tilsetning av syrer eller baser. Struktur fremmede komponenter (SDA) som trietylamin er basiske, noe som betyr at mengden SDA vil gi utslag på pH. Om pH blir for lav (lavere enn 3) vil det i de fleste tilfeller føre til dannelse av tettere faser som tridymitt.<sup>38</sup> Ved endring i pH fra 7 til 4 økte gjennomsnittsstørrelsen på krystallene uten bruk av HF eller sekundær behandling av gel.<sup>39</sup> Videre har det forekommet i SAPO-synteser, at økt nukleering går på bekostning av krystallvekst ved økt pH, dette resulterte i mange små krystallitter.<sup>36</sup>

### 3.3.3 Fosfat

Det er ikke bare forholdet mellom reagensene og vann som er avgjørende for syntesen, forholdet mellom aluminium og fosfat må også tas med i betraktningen. I en ren AIPO-5 er forholdet P/Al lik 1, Passende forhold for  $P_2O_5/Al_2O_3$  ligger derfor mellom 1.0-1,2. Lavere forhold har vist seg å favorisere dannelse av mindre krystaller og et for stort overskudd av fosfor vil kunne gi uidentifiserbare faser. For stort underskudd har ført til kontaminering av aluminiumkilden i den endelige krystallen.<sup>36</sup>

### 3.3.4 Reaksjonsbetingelser

Synteser er alltid en kombinasjon av hvilke reagenser som benyttes og hvilken metode som benyttes for å blande dem. For eksempel vil røring under syntesen gi rom for dannelse av mindre krystaller enn ved statiske betingelser. Dette skyldes mest sannsynlig at flere punkter for nukleering dannes ved agitasjon.<sup>36</sup>

En annen parameter som det må tas hensyn til er aldring. Aldring vil si at alle reagensene er tilsatt i gelen og at den er ferdig blandet. Den vil vanligvis bli stående i

romtemperatur med eller uten røring. Aldring i romtemperatur har vist seg å øke nukleeringsraten, vekstraten vil ikke bli påvirket under disse betingelsene.<sup>38</sup> Dette blir benyttet mye i zeolitt-synteser, der aldring kan være et alternativ til å tilsette andre kjemikalier. Aldringen kan vare fra noen timer timer til dager<sup>28</sup>, ettersom en kort aldringsprosess på 30 minutter ikke er nok til å få gelen til å bli homogen.<sup>40</sup> Aldring var en suksess for dannelse av zeolitt-A for Alfaro et al.<sup>41</sup>, men denne syntesen benyttet ikke et organisk templat. Aldring av syntese-gel varierte mellom 24 og 144 timer, 144 timer viste seg å gi de beste resultatene.

Ogura et al<sup>42</sup> benyttet seg av aldring, i romtemperatur, mellom 1 time og 7 dager. Denne studien ser på syntese av zeolitt-Y. Lang aldring førte til dannelse av mer krystallinske prøver uten forekomst av uønskede faser. Disse studiene undersøker materialer med sammensetning  $\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ , men ikke  $\text{AlPO}_4$ , de viser at aldring har en effekt ved hydrotermale zeolitt-synteser. Hensikten med denne delen av oppgaven har vært å undersøke hvordan aldring kan påvirke  $\text{AlPO}_5$  materialer.

Temperatur under krystalliseringen er en annen viktig parameter. Den optimale syntesetemperaturen avhenger av sammensetning og struktur til produktet, men de fleste  $\text{AlPO}$ -materialer vil ikke krystallisere under 100  C.<sup>12</sup>  kende temperatur øker vekstraten mer enn nukleeringsraten, samt at størrelsesforholdet mellom diameter/lengde øker.<sup>35</sup> I en studie av Iwasaki et al<sup>18</sup> kunne små krystaller observeres etter 3 timer når temperaturen var 200  C, ved 160  C forekom disse krystallene først etter 16 timer.

En høy temperatur vil favorisere tettere strukturer, mens de mer åpne strukturene dannes ved temperaturer som er i overkant av 100 C. Alle mikroporøse faser er termodynamisk metastabile. Ved høye temperaturer vil systemet normalt gå lengre i retning av termodynamisk likevekt, noe som betyr tettere strukturer.<sup>2</sup>

### 3.3.5 Krystallisering

I en prøve vil krystallstørrelse være en funksjon av forholdet mellom nukleeringsraten og vekstraten. Begge øker ved overmetning av gelen, men nukleeringsraten øker raskere enn vekstraten. Som en konsekvens av dette vil mindre krystaller og raske synteser observeres ved høy metning i gelen. Uheldigvis kan ikke overmetning regnes å være en uavhengig variabel i denne type syntese. Konsentrasjonen styres

av pH, ionestyrke, fortynningsgrad og temperatur. Nukleering kan også påvirkes av andre faktorer som aldring, og tilsetning av krystallisasjonsfrø (seeding).<sup>35</sup> SDA kan påvirke endelig morfologi.<sup>27</sup>

AlPO-5 er en heksagonal struktur, se kapittel 3.1 for beskrivelse av strukturen. Krystallen synes å vokse langs den heksagonal *c*-aksen. Dette betegnes som lengden på krystallen.

I en studie av Iwasaki et al.<sup>18</sup> ble krystallisering nøye undersøkt og noen viktige konklusjoner kunne slutes. Størrelsesforholdet mellom diameter og lengde økte med syntesetiden tok, dette skyldes at vekst i *a*-retning stanset etter en viss tid, mens veksten i *c*-retning fortsatte. Synkende syntesetemperatur gjorde at størrelsesforholdet økte, dette kan forklares ved at det er mindre forskjell på vekst i *c*-retning i forhold til *a*-retning. Veksten i *a*-retning var også lavere, men forskjellene her var mye mindre. Krystaller i fortynnet løsning hadde mer nållignende form, veksten i *c*-retning holdt fortsatt på etter 24 timer, vekst i *a*-retning stoppet derimot raskt opp (tidligere enn i de mer konsentrerte prøvene).

Den vanligste måten å lage store AFI-krystaller på er å bruke fortynnet gel. ( $H_2O/Al_2O_3 > 300$ ) Fortynnede geler krever lang syntesetid for å krystallisere ved 200 °C, det øker også muligheten for at mer tette termodynamisk stabile faser som tridymitt dannes.<sup>40</sup>

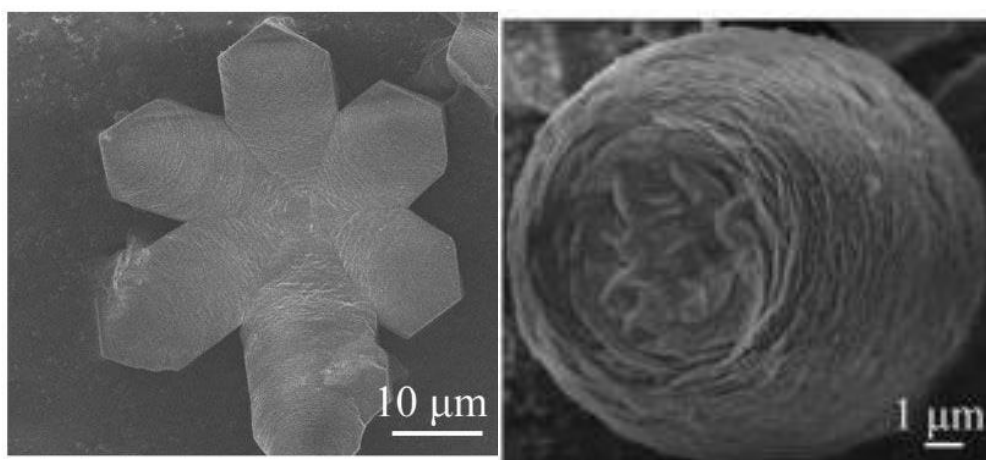
For å lage AlPO-5 benyttes vanligvis bøhmitt som aluminiumkilde, med pH normalt mellom 3 og 9. Den lave pH-en kommer fra fosforsyre som benyttes som fosforkilde. Under disse forholdene vil aluminium, både i bøhmitten og i løsning, vanligvis være i oktaedrisk koordinasjon, mens i AlPO-5 er aluminium kun i tetraedrisk koordinasjon. Ved bruk av NMR kan det påvises at aluminium går fra oktaedrisk koordinasjon til tetraedrisk koordinasjon.<sup>43</sup>

### 3.3.6 Morfologi

I form-selektive katalysatorer vil det ofte forekomme diffusjonsbegrensning av reaksjonen på grunn av partikkelstørrelse og temperatur.<sup>44</sup> Det må derfor gjøres et kompromiss mellom selektivitet og effektivitet. Store krystaller gir best form-selektivitet, mens små krystaller er mer effektive. I bifunksjonelle katalysatorer, kan

krystallstørrelsen bestemmer den gjennomsnittlige avstanden mellom sure og metalliske seter, noe som videre kan modifisere produktfordelingen. Deaktivering på grunn av koks-dannelse er ofte et problem for store krystaller. Dette skyldes at diffusjon av koks-forløpere ut av krystallen er lettere for små krystaller. Ekstraksjon av templat, kation-bytting og jevn fordeling av metallfunksjoner gjøres også bedre på små krystaller. Regenerering av brukte katalysatorer er vanskeligere for større krystaller, mens det er teknisk vanskelig å filtrere veldig små krystaller.<sup>35</sup>

Morfologien til en krystall bestemmes av vekstraten til krystallflatene, ettersom disse vil ha ulik overflate-energi gjennom krystalliseringen. Ved å addere organiske eller uorganiske forbindelser i reaksjonen kan den relative overflate-energien til de ulike krystallflatene endres. Dette vil endre morfologien til den endelige krystallen. Et eksempel på dette har vært å tilsette polyetenglykol i gelen til Me(Cr og Ti)-AlPO-5 for å forhindre vekst i c-retning. Krom danner både tønner- og blomsterformede krystaller mens titan danner kiwi-lignende krystaller (figur 9).<sup>27</sup>



**Figur 9.** Til venstre vises blomst-morfologien som forekom hos Cr-AlPO-5, mens til høyre vises kiwi-morfologien til Ti-AlPO-5.<sup>27</sup>

Ved hjelp av templat kan et nettverk av intrakrystalline mesoporor (2-50 nanometer) dannes under krystalliseringen.<sup>45</sup> AlPO-5 har store 12-rings kanaler noe som gjør at forbindelsen passer til å prosessere større organiske molekyler, fjerning av templat fører ikke til at strukturen faller sammen.<sup>26</sup>

For mikroporøse materialer er det generelt en fordel at større transportkanaler forekommer i tilknytning til mikroporene slik at det er stor tilgang til de indre delene av krystallen. Disse vil typisk kunne klassifiseres som mesoporer eller makroporer.<sup>9</sup>

### **3.3.7 Kalsinering**

Fra 1980-tallet var det klart at mikroporøse AIPO materialer er termisk stabile, ettersom de fleste av de nyoppdagede rammeverkene som var 3-dimensjonale beholdt både struktur og krystallinitet ved kalsinering på 400-600 °C. Mange av strukturene tåler temperaturer opp mot 1000°C. Strukturene ble også konkludert til å være hydrotermalt stabile, etter og ha vært utsatt for damp ved 600 grader.<sup>16</sup>

## **3.4 Diffusjon**

Diffusjon er et stort fagfelt som ikke skal gjennomgå i detalj i denne oppgaven. Det er like fullt relevant for denne oppgaven fordi det ble utført forsøk på i TAP-reaktor. Begrunnelsen for å benytte en TAP-reaktor er at det gir mulighet for å studere stegvis hvordan gassen diffunder gjennom materialet ved betingelser som ikke er steady-state.<sup>46</sup> Steady-state betyr at tilførselen av reaktanter er konstant og dermed er reaksjonsraten og konsentrasjonen uavhengig av tid.<sup>1</sup> To andre konsepter som er viktige er nevnt under.

### **3.4.1 Random walk**

Random walk er en diffusjonsprosess hvor det antas at partikler beveger seg i en sekvens av steg som er like store. Dette skjer ved en bestemt frekvens med lik sannsynlighet for å bevege seg i alle retninger. Det er også mulig å utvide denne modellen til mer komplekse systemer.<sup>47</sup>

### **3.4.2 Knutsen-diffusjon**

I små porer eller ved lavt trykk vil det forekomme tilstander der avstanden et gassmolekyl kan bevege seg, er lik eller større enn diameter til poren. Dette fører til at molekylene kolliderer mer med veggene i poren enn med hverandre. Dette kalles Knutsen-diffusjon.<sup>47</sup>

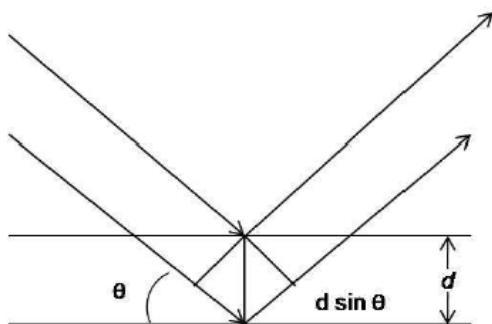
# 4 Metoder

## 4.1 Røntgendiffraksjon – XRD

Krystalline materialer består av et ordnet og repetitivt gitter, noe som gir muligheter for å kunne representere dette gitteret som parallelle plan med en konstant avstand,  $d$ , mellom seg. Røntgendiffraksjon oppstår når det forekommer en elastisk spredning (scattering) av røntgenstråle-fotoner fra atomene som gitteret er bygd opp av. De spredde fotonene er monokromatiske og i fase, som videre vil gi konstruktiv interferens. Dette forholdet er gitt ved Braggs likning (figur 10)

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

Hvor  $n$  er et heltall (1,2, 3...) og kalles refleksjonsordenen,  $\lambda$  er bølgelengden på den innkommende røntgenstrålen,  $d$  er avstanden mellom to gitterplan og  $\theta$  er vinkelen mellom den innkommende røntgenstrålen og normalen til planet. Ved målinger av  $2\theta$ -verdier, som kun oppstår under konstruktiv interferens, vil Braggs likning kunne brukes til å beregne avstanden mellom ulike plan, den såkalte  $d$ -verdien, som vil være karakteristisk for ulike krystalline materialer. Innenfor katalyse brukes XRD i hovedsak til å kunne identifisere ulike krystallografiske faser som forekommer i



**Figur 10.** Skjematisk bilde av hvordan fotoner blir reflektert av atom plan, inspirert av referanse.<sup>1</sup>

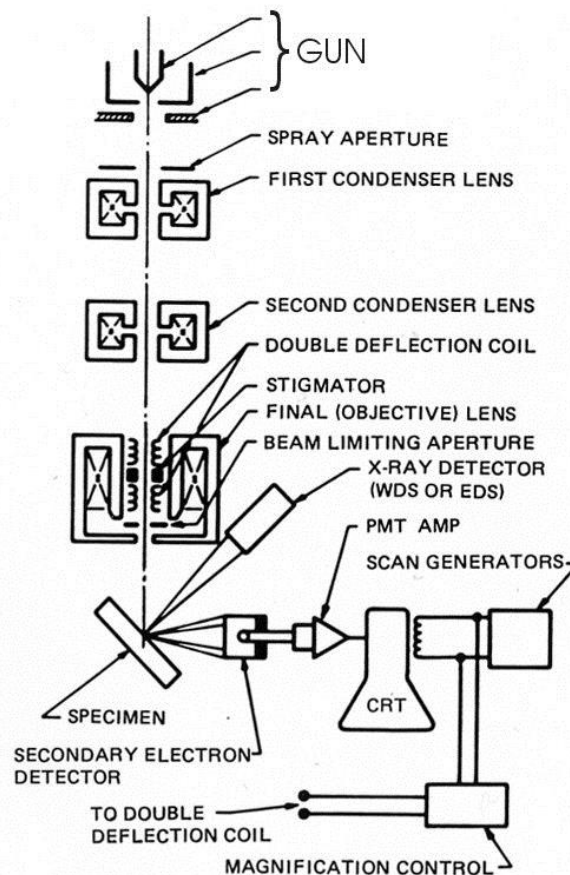
prøven som undersøkes. Tydelige utslag forekommer bare når ordningen av gitter strekker seg over en viss avstand i krystallen, noe som kan gi problemer om krystallittene blir under 100 nanometer. Ettersom zeolitter sjeldent lager store krystaller er det mest hensiktsmessig og foreta en XRD analyse av pulver, beholderen som pulveret ligger i vil da kunne roteres slik at alle diffraksjonene kan fanges opp av detektoren.<sup>1</sup>



## 4.2 Scanning Electron Microscopy – SEM

Scanning Electron Microscopy (SEM) eller skannende elektron mikroskopi, kan benyttes for å studere materialer i mikrometer-skala. Det gir mulighet for å bestemme mikrostrukturer, samt størrelse og form. SEM bruker et røntgenstråle-spektrometer til å identifisere karakteristiske røntgenstråler til de ulike grunnstoffene for å kunne lage et bilde.<sup>48</sup>

Hovedprinsippet er at en smal stråle av elektroner skanner prøven (figur 11), dette gir tilbakespredte (backscattered) og sekundær-elektroner som kan detekteres, noe som videre kan gi et bilde. Tilbakespredte elektroner er høyenergi elektroner, det er signaler fra disse som forteller om sammensetningen til prøven, da tyngre grunnstoffer vil sende flere elektroner tilbake. Dette medfører at de oppfattes lysere på bildet som dannes. Sekundær elektroner har derimot lavere energi, de kommer fra overflaten til prøven, og gir informasjon om overflaten fordi utstående områder gir flere sekundær elektroner.



Figur 11. Skjematisk overblikk av en SEM.<sup>49</sup>

Selve elektronstrålen til SEM produseres fra et filament som blir utsatt for spenning i en såkalt elektronpistol (Electron Gun), kalt akslerasjonsspenning. Strålen blir så fokusert til å dekke et lite område ved hjelp av mange linser før den når prøven, se figur 11. Vakuum betingelser er påkrevd i mikroskopet både for å gi stabilitet til elektronkilden og for å unngå spredning av elektronstrålen.

I tillegg til tilbakespredte og sekundær elektroner, vil det også forekomme emisjon av røntgenstråler. Når et elektron i et skall rundt kjernen blitt sendt ut, kan energien til atomet senkes ved en elektronoverføring til et skall med lavere energi. En slik overføring vil gi opphav til en røntgenstråle som kan detekteres, og bølgelengden til de ulike grunnstoffene vil være unik. Med en EDS (energi dispersiv røntgenspektroskopi)-detektor, som ofte forekommer på SEM-instrumenter, kan disse røntgenstrålene brukes til å gi en kvantitativ analyse av prøvens sammensetning.<sup>1, 50</sup>

### 4.3 N<sub>2</sub>-adsorpsjon

Overflatearealet til faste stoffer kan bestemmes ved adsorpsjon av små molekyler. Mest vanlig blant karakterisering av porøse materialer er N<sub>2</sub>-adsorpsjon ved -196 °C, slik at nitrogen er i væske-fase. Braumer-Emmet-Teller (BET)<sup>51</sup>-isotermen kan brukes til å beregne spesifikk overflateareal til materialer. Isotermen antar like adsorpsjonssteder for alle molekylene i det ytterste laget og at ingen interaksjon mellom adsorbenter forekommer. Videre antas det at adsorpsjonen på toppen av neste lag, har lik adsorpsjonsenergi som kondensasjonsenergien ved metningstrykket. Lineær versjonen av isotermen er gitt ved

$$\frac{P}{V_a(P_0 - P)} = \frac{1}{\chi V_0} + \frac{\chi - 1}{\chi V_0} \frac{P}{P_0}$$

Hvor  $\chi$  er forholdet mellom desorpsjon fra det andre og første adsorpsjonslaget,  $V_a$  er volumet til adsorbent gass,  $V_0$  er volumet til adsorbent gass i det første monolaget.  $P_0$  er likevekts trykket fra adsorbent gass. Fra et plot med  $\frac{P}{V_a(P_0 - P)}$  vs.  $\frac{P}{P_0}$ , kan en rett linje trekkes gjennom punktene som forekommer ved lave  $P/P_0$ -verdier, noe som

videre kan brukes til å beregne antall molekyler i det første laget. Fra dette vil overflatearealet kunne beregnes så lenge diameteren til molekylene er kjent. Selv om antakelsene til BET-approksimasjonen ikke er fullstendig nøyaktige for til zeolitt-materialer, ettersom lite multilag adsorpsjon forekommer i porene, kan BET brukes for å sammenligne relativt like materialer.

I tillegg til overflateareal, kan formen på adsorpsjonsisotermen si noe om karakteristikkene til materialet. IUPAC har publisert retningslinjer for karakterisering av porøse materialer ved fysiosorpsjon (physisorption), inkludert beskrivelser av vanlige isotermformer.<sup>52</sup>

## **4.4 Termogravimetrisk analyse – TGA**

TGA gir mulighet til å måle prøvens endrede masse mens den blir utsatt for en temperatur forandring. Instrumentet består av en sensitiv vekt, som prøven settes inn på, deretter plasseres en ovn rundt prøven. Det kan oppnås atmosfæriske betingelser på innsiden av ovnen. I dette prosjektet ble ukalsinerte prøven varmet opp i kunstig luft.

## **4.5 Temporal analysis of products – TAP**

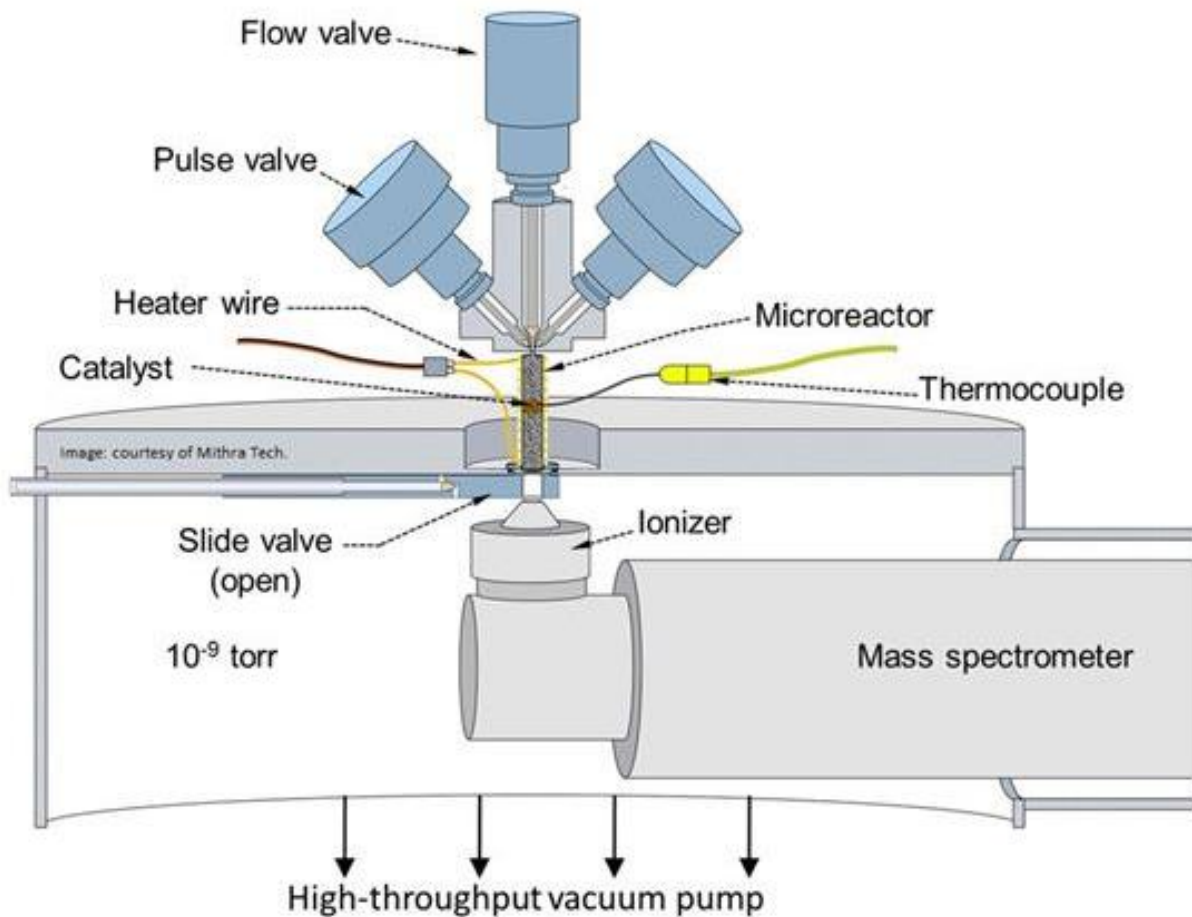
En katalytisk prøve, med typisk vekt på ~20 mg og som består av pellets som har størrelse på 200-400 mikrometer, pakkes inn i en rørformet mikroreaktor som har et termoelement og en ovn. Se figur 12.

Som en fastsatt regel, ligger katalysator-materialet mellom to lengre soner som består av inert kvarts, hvor alle kvarts-partiklene har samme størrelse. Denne konfigurasjonen med et tynt lag i midten sikrer at temperatur og sammensetning blir uniform langs reaktoraksen.

Ved starten av eksperimentet blir reaktoren evakuert slik at bakgrunnstrykket holdes lavt ( $\sim 10^{-8}$  millibar). Etterpå vil en kort (100 mikrosekunder) og veldig liten (1 nanomol) puls av en gassblanding med kjent sammensetning bli injisert i mikroreaktoren. Under disse betingelsene er den gjennomsnittlige veien for

gassmolekyler mye større enn den gjennomsnittlige interstitielle avstanden i det pakkede laget.

Gassmolekyler transporterer seg uavhengig av hverandre via random walk. Dette er prosesser som kan beskrives som reaktor-skala Knutsen-diffusjon. Molekyler som overlever sammenstøtet med katalysatoren eller nylig ble dannet på overflaten av katalysatoren vil eventuelt komme seg ut av reaktoren på motsatt side. Etter at gassen er ute av reaktoren, vil gassmolekylene gå inn i et stort vakuum-kammer som inneholder et kvadropol-massespektrometer. (QMS) Signalet fra massespektrometeret for en gitt  $m/z$ -størrelsesforhold blir registrert med ett millisekund tidsopløsning og kan kvantifiseres og relateres til utgangsflyten til de korresponderende gass-speciene <sup>46</sup>



**Figur 12.** Skjematisk overblikk av hvordan mikroreaktoren er koblet i en TAP.<sup>53</sup>

# 5 Eksperimentelt

## 5.1 Syntese av AIPO

I alle syntesene som er gjort under dette prosjektet er det benyttet autoklaver med teflon beholdere, disse har blitt vasket i konsentrert kaliumhydroksidløsning og destillert vann før bruk. AIPO-materialer lages i løsninger med pH i området 3 til 10, i motsetning til zeolitter som lages i løsninger med pH nær 14. Å finne aluminiumkilder som er løselig i dette pH-området er vanskelig. Den mest brukte aluminium-kilden er pseudo-Bøhmitt et fint, krystallint aluminiumhydroksid  $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

### 5.1.1 Syntese med Bøhmitt som Al-kilde

Prosedyren har vært følgende:

1. Bøhmitt (Pural) ble veid ut i teflonbeholder og destillert vann ble tilsatt. Dette ble så satt til røring med magnet i 25 minutter.
2. Orto-fosforsyre ble tilsatt dråpevis. Gelen ble rørt i 5 minutter mens den tyknet
3. Trietylamin ble tilsatt dråpevis og røringen fortsatte i ytterlige 30 minutter

Ved en eventuell aldringsprosess ble det satt lokk på beholderen som sto i romtemperatur med magnetrører. Ved bruk av tumbler ovn ble autoklaver i rustfritt stål benyttet, mens i mikrobølgeovn ble autoklaver i plast benyttet (PEEK og teflon). Umiddelbart etter at krystallisasjon var ferdig i ovnen, ble prøvene hurtig nedkjølt i romtemperert vann. Videre ble prøvene vasket med destillert vann og sentrifugert 3 x 15 minutter med 3000 omdreininger per minutt. Deretter ble prøvene tørket over natt i ovn på 80 °C.

### 5.1.2 Syntese med aluminium-isopropoksid som Al-kilde

Prosedyren har vært følgende:

1. Destillert vann og fosforsyre røres i teflonbeholder med magnetrører i 5 minutter før aluminium-isopropoksid ble tilsatt, røringen fortsatte i 25 minutter.
2. TEA ble tilsatt dråpevis og blandingen ble rørt i 30 minutter

Beholder ble lukket og puttet inn i autoklaver i plast beregnet for mikrobølgeovn. Med en gang prøvene ble tatt ut av ovn ble de hurtig nedkjølt i romtemperert vann. Videre ble prøvene vasket med destillert vann og sentrifugert 3x30 minutter med 3000 omdreininger per minutter. Til slutt ble de tørket i ovn i 80°C over natt.

### **5.1.3 Syntese av nålelignende krystaller**

Prosedyren har vært følgende:

1. Fosforsyre måles opp i teflonholder og fortynnes med destillert vann under røring til en hvit homogen gel dannes.
2. Bøhmitt tilsettes og gelen røres i 30 minutter.
3. TEA tilsettes og gelen røres i 2 timer.

Videre følges samme prosedyre som beskrevet i 5.1.2.

### **5.1.4 Alternativ syntese for roterende ovn**

Prosedyren har vært følgende:

1. Bøhmitt (Pural) ble veid ut i teflonbeholder og destillert vann ble tilsatt, dette ble satt til røring med magnet i 5 minutter.
2. Orto-fosforsyre ble tilsatt dråpevis, gelen rørte så i 25 minutter og tyknet
3. Trietylamin ble tilsatt dråpevis og røringen fortsatte i ytterlige 30 minutter

Samme prosedyre for roterende ovn som nevnt i 5.1.1

### **5.1.5 Syntese av Cu-AIPO-5**

Prosedyren har vært følgende:

1. Bøhmitt ble veid ut i teflon beholder, mens kobberacetat ble vei ut i et begerglass. Mengden destillert vann som skulle tilsettes ble fordelt 40:60 mellom dem. De ble så satt til røring med magnet i 3 minutter slik at Bøhmitt ble hydrolysert mens kobberacetat løste seg opp.
2. Løsningen med kobberacetat ble tilsatt i teflonbeholderen og blandingen ble satt til røring i 22 minutter.
3. Orto-fosforsyre ble tilsatt dråpevis og blandingen ble rørt i 5 minutter til.

4. TEA ble tilsatt dråpevis og røringen fortsatte i 25 minutter til

Samme prosedyre for roterende ovn som nevnt i 5.1.1

### **5.1.6 Ovner**

Det ble benyttet ulike ovner i dette prosjektet og under følger en kort beskrivelse av dem.

Roterende ovn: Syntesene ble gjort i ovn fra Termarks som roterer autoklavene i jevn hastighet.

Mikrobølgeovn: Syntesene som ble gjort i mikrobølgeovn benyttet en MicroSYNTH som hadde toppeffekt på 1000 Watt.

Kalsinering: Det ble benyttet en Nabertherm muffel-ovn til kalsinering av prøver. Ved kalsinering var rampen satt til å gå fra 25°C til 550°C over 10 timer fulgt av 10 timer til ved 550°C, dette ble utført i vanlig luft.

## **5.2 XRD**

Alle XRD-analyser gjort i denne oppgaven ble gjort av pulver, og denne metoden ble benyttet for å bestemme fase og renheten til de syntetiserte produktene. Det ble også brukt til å indikere krystallenes morfologi. Instrumentet som ble brukt var et Bruker D8 Diffraktometer med Bragg-Brentano geometri som bruker  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ )

Det ble brukt 2-propanol for prøvene som ble målt på glassplate.  $2\theta$ -intervallet var 2-50° med telletid på 2 sekunder.

På kalsinerte prøver ble det byttet full prøveholder,  $2\theta$ -intervallet var 2-50° med telletid på 10 sekunder.

## **5.3 SEM**

SEM ble benyttet til å bestemme partikkelstørrelse og morfologi til syntetiserte materialer. Dette ble utført på instrument Hitachi SU8230, samme instrument hadde

også muligheter for å gjøre EDS-målinger. Mikroskopi ble vanligvis utført med arbeidsavstand på 8 mm for SEM og 15 mm for EDS. Akslerasjonsspenning for SEM var mellom 5-10 kV, mens for EDS var den 20 kV.

## **5.4 N<sub>2</sub>-adsorpsdjon**

Isotermer ble målt på instrument BEL-Mini II hvor N<sub>2</sub> ble adsorbent og desorbent ved 77 K, og overflaten ble beregnet med BET-metoden. Prøvene ble pre-behandlet i vakuum, først varmet opp 1 time ved 80 °C deretter 3 timer ved 300 °C før målingene startet. Alle prøvene som ble målt var kalsinert.



## 6 Resultater av AIPO-5 og Cu-AIPO-5 synteser

I denne delen presenteres syntese-resultatene for AIPO-5 for Cu-AIPO-5. Konsentrasjon og aldring av syntese-gel er parametere som har vært undersøkt og variert systematisk for AIPO-5. Disse to parameterne er blant mange faktorer som kan påvirke krystallenes morfologi. (Kapittel 3) I denne oppgaven har et av målene vært og systematisk variere enkelte parametere for å undersøke innvirkning på krystallinitet, morfologi, krystallstørrelse og porøsitet. En større forståelse av dette vil gi en mulighet for å kunne kontrollere morfologi og andre egenskaper.

Konsentrasjonen definert som forholdet mellom  $\text{Al}_2\text{O}_3$  og  $\text{H}_2\text{O}$ . Antall mol  $\text{Al}_2\text{O}_3$  settes til 1, slik at 50 molekvivalenter  $\text{H}_2\text{O}$  betyr at det er 50 ganger mer mol  $\text{H}_2\text{O}$  i syntese-gelen enn  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , dette vil da noteres  $50 \text{ H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Aldring er definert som tiden fra alle reagensene er tilsatt syntese-gelen til prøvene settes i ovn. Forholdet mellom aluminium og fosfor er 1:1, som betyr at det forekommer like mange mol P som Al. I alle prøvene som presenteres i Serie 1-8 gjelder dette også for TEA.

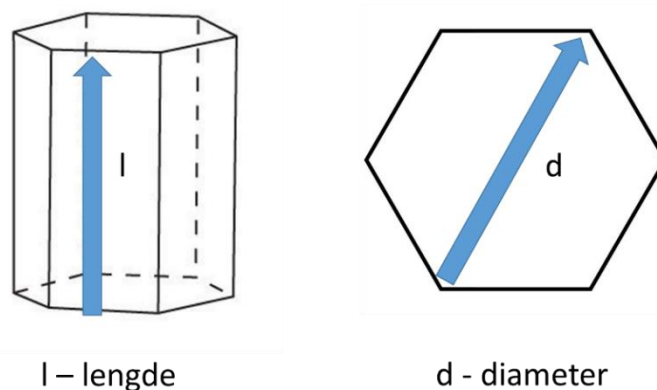
Effekten av variasjon av konsentrasjon ble undersøkt i serie 1,2,3 og 4 mens effekten av aldring ble undersøkt i serie 5,6,7 og 8, se tabell 3.

**Tabell 3.** Oversikt over serier som undersøker effekten av konsentrasjon og aldring av syntese-gel.

	<b>Konsentrasjon</b>	<b>Aldring av syntese-gel</b>
<b>Serie 1</b>	Variere $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ fra 30 til 100	Ingen aldring
<b>Serie 2</b>	Variere $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ fra 50 til 100	1 døgns aldring
<b>Serie 3</b>	Variere $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ fra 50 til 100	3 døgns aldring
<b>Serie 4</b>	Variere $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ fra 60 til 200	7 døgns aldring
<b>Serie 5</b>	Konstant $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 60$	0 til 7 døgns aldring
<b>Serie 6</b>	Konstant $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 80$	0 til 7 døgns aldring
<b>Serie 7</b>	Konstant $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$	0 til 7 døgns aldring
<b>Serie 8</b>	Konstant $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 200$	0 til 7 døgns aldring

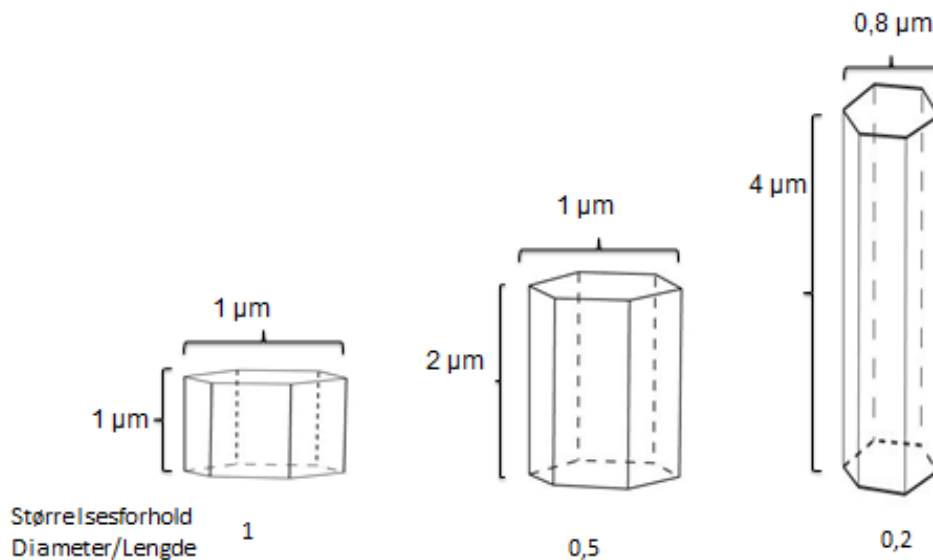
Effekten av variasjonene ble undersøkt med elementære teknikker. Først ble pulver XRD benyttet for å bestemme krystallinitet. Dette ble gjort både før og etter kalsinering. Dette er nødvendig for å stadfeste forekomst av en stabil struktur. For å karakterisere morfologi og størrelsesfordeling til det dannede krystallinske pulveret ble SEM benyttet. Overflaten, både ytre og indre, til krystallene ble bestemt ved hjelp av  $N_2$ -sorpsjon.

Størrelsesfordelingen ble bestemt ved å måle lengder og bredder (figur 13) til et utvalg krystaller i SEM bilder. Lengden ble bestemt ved 30 målinger i hver prøve, diameteren ble bestemt av 9 målinger for hver prøve. Bakgrunnen for å gjøre flere målingen på lengde enn på bredde skyldes at bredden hadde mye lavere variasjon innad i en prøve. Gjennomsnittet av disse målingene ble brukt til å kunne si noe om størrelsesforholdet mellom diameter og lengde. ( $d/l$ )



**Figur 13.** Illustrasjon av AFI-krystaller, lengden er den fysiske lengden målt langs  $c$ -aksen.

Tallet som fås ved størrelsesforholdet diameter/lengde (figur 14) sier også noe om krystallenes morfologi ettersom et lavt tall ( $<0,5$ ) indikerer lange og tynne krystaller, også kalt nåler, mens høyere tall ( $>0,9$ ) indikerer korte krystaller, hvor diameter og lengde tilnærmet har samme verdi.



**Figur 14.** Illustrasjon som viser hvordan størrelsesforholdet mellom diameter og lengde har sammenheng med krystallenes morfologi. Krystaller som har denne formen betegnes som heksagonale tønner.<sup>38</sup>

## 6.1 Konsentrasjon

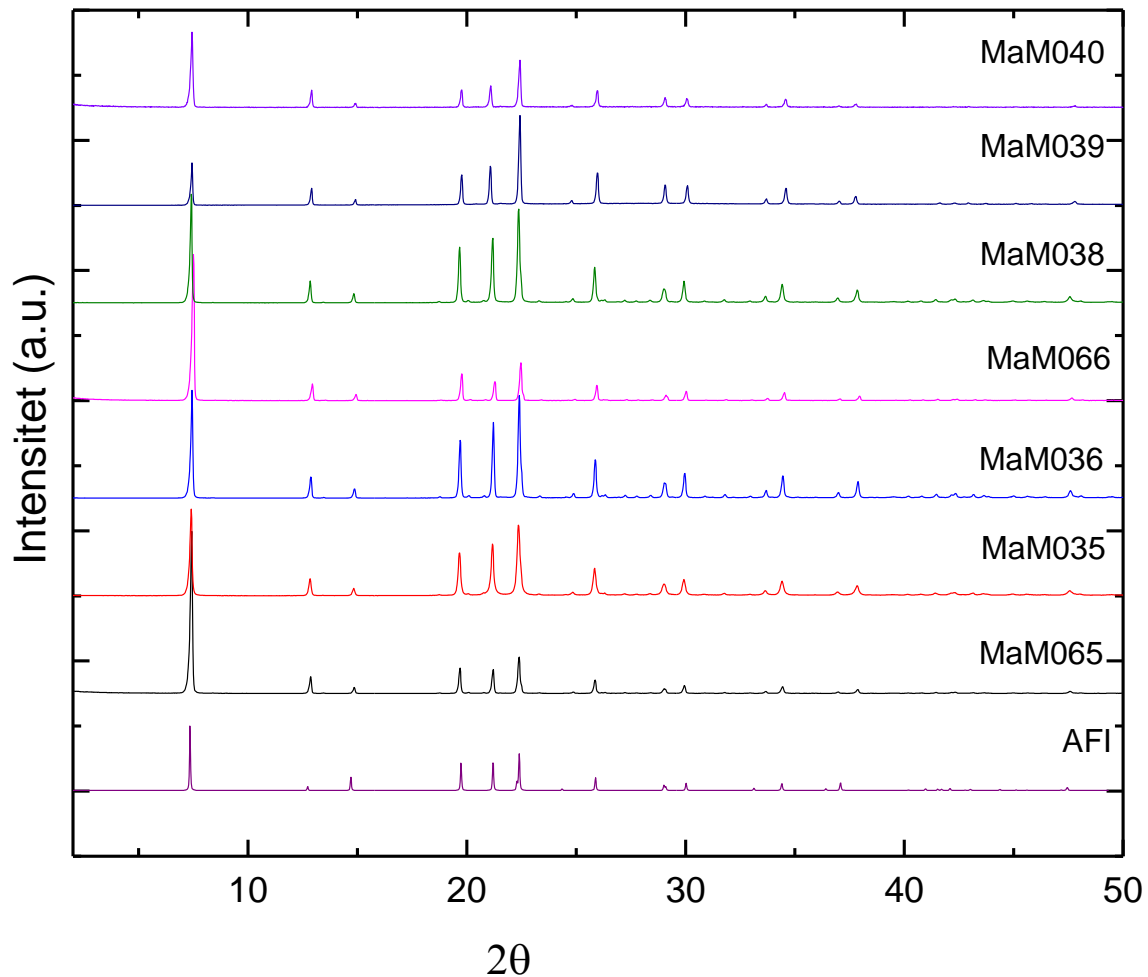
For å kunne undersøke hvordan konsentrasjonen påvirker krystallveksten er det viktig å holde de andre parameterne så konstante som mulig. Dette er forsøkt innen hver av de 8 seriene som blir presentert i denne delen av oppgaven. Syntese parametere som er holdt konstante for alle seriene i dette avsnittet (6.1) er vist i tabell 4.

**Tabell 4.** Oversikt over betingelser som har vært like for alle seriene omtalt i denne delen. (6.1)

Ovn	Temperatur	Tid	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Molekvivalenter P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Molekvivalenter Trietylamin(TEA)/Al
Roterende	200°C	3 timer	1	1	1

Krystallenes lengde og bredde (og forholdet mellom disse), deres utseende, krystallinitet og overflateareal ble bestemt for hver prøve. En velutviklet krystall har form som vises i figur 14, med velformede krystallflater.

### 6.1.1 Serie 1; Varierer $H_2O/Al_2O_3$ fra 30 til 100, Ingen aldring



**Figur 15.** Pulver XRD av at alle prøvene i Serie 1 Varierer  $H_2O/Al_2O_3$  fra 30 til 100, Ingen aldring, i tillegg til en referanse på diffraktogram for AlPO-5-struktur<sup>54</sup>, alle prøvene er kalsinerte før opptak av diffraktogrammene.

I figur 15 vises XRD-diagram av alle prøvene i serien samt en referanse for en ren AFI Struktur. Det som kan observeres er at alle prøvene har utslag ved de samme refleksene/ $2\theta$ -verdiene som referansen, det tyder på at alle prøvene har en AFI-struktur. At det ikke forekommer utslag som skiller seg fra referansen indikerer at det ikke er dannet andre faser i syntesen. XRD-diagrammene er for prøver som har blitt kalsinert, som betyr at alt av organisk templat som var inne i krystallen nå er brent bort.

De tre refleksene som danner en tripllett ved  $2\theta \approx 19\text{-}23^\circ$  er interessant fordi forholdet mellom disse tre utslagene varierer mellom de ulike prøvene. Den midterste refleksjonen er for [002] –refleksjonen, disse krystallplanene er ortogonale på lengden (c-

aksen) til krystallen. Når krystallene blir lange blir denne refleksjonen svakere<sup>27, 55</sup>, fordi krystallene blir liggende ortogonalt på røntgenstrålen, som vil få en foretrukket orientering. Disse planene kommer da i en geometri hvor de ikke bidrar til diffraksjon. Motsatt fenomen forekommer ved  $2\theta=7$ , ettersom dette er [100]-refleksjonen, ved lange og tynne prøver vil intensiteten til dette utslaget øke, men her er det ingen reflekser nært nok til å sammenligne intensiteten med.

Ut ifra disse observasjonene kan det antas at prøve MaM065, MaM066 og MaM040, har tynne nållignende krystaller, det betyr ikke nødvendigvis at de andre prøvene er korte, men at de har et høyere størrelsesforhold mellom diameter og lengde (figur 14).

I figur 16 vises SEM bilder av alle prøvene i denne serien, alle bildene har samme forstørrelse slik at det er lett å sammenligne dem. Mikroskopi-bilder gir et absolutt mål for lengde og diameter.

Prøve MaM065 har krystaller som er relativt lange og har nållignende form, noe som stemmer bra med observasjonen gjort i XRD-diagrammet. Men det er ikke samme størrelse på krystallene på bildet, de varierer i både lengde og diameter. Krystallflatene er godt utviklet (figur 14), men det forekommer sammenvokste krystaller.

Prøve MaM035 har små krystaller, som ser ut til å være tilnærmet like lange som de er brede. Det er også mindre variasjon i størrelsen blant krystallene. Krystallflatene varierer i hvilken grad de er utviklet og det forekommer sammenvokste krystaller.

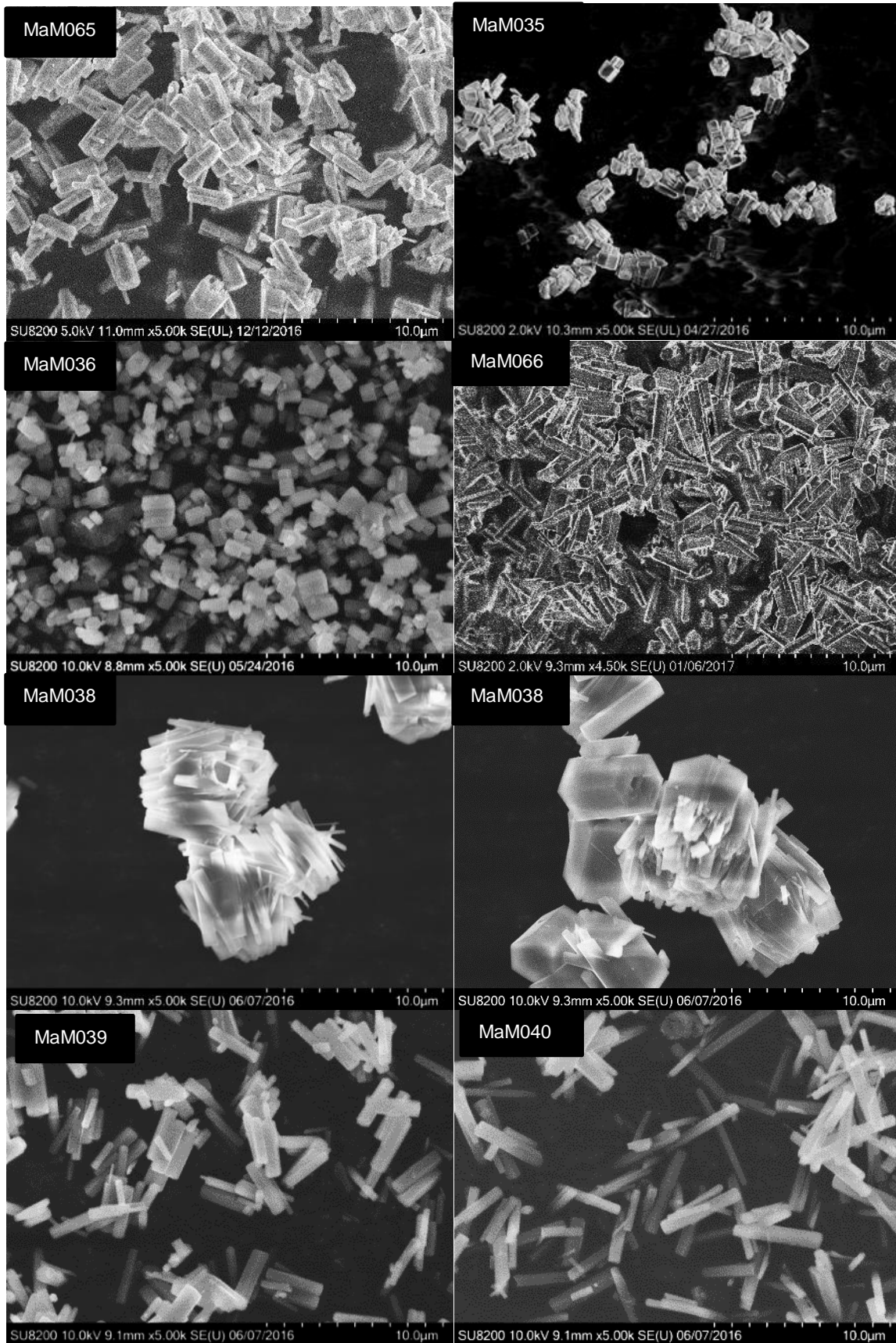
Prøve MaM036 har også små krystaller som virker å være like lange som de er brede. Men disse krystallene er mer velutviklede enn de fra prøve MaM035. Krystallflater er godt utviklet, det forekommer ikke nevneverdig sammenvoksing av krystaller.

Prøve MaM066 har lange og tynne krystaller som ble antydnet i XRD-diagrammet, krystallene har velutviklede krystallflater og heksagonal form, størrelsen på dem ser ut til å være lik som dem som forekommer i MaM065.

Krystallene i prøve MaM038 består av mange tynne krystallitter som har vokst sammen til å danne en «krystall». Dette ser ikke ut til å være tilfelle for alle krystallene i prøven. De sammenvokste krystallittene virker å være større enn krystallene som forekommer i prøven. Krystallene har heksagonal form (figur 14), det er derimot ikke tilfelle for de sammenvokste krystallittene.

Prøve MAM039 har lange og tynne krystaller med heksagonal form, slik det ble antydnet i XRD-diagrammet. Krystallflatene er godt utviklet og fleste krystallene har samme størrelse.

Prøve MaM040 virker å ha krystaller som ligner mye på dem som forekommer i prøve MaM039, disse er lengre og smalere. Krystallene virker å ha samme størrelse og velutviklede krystallflater.



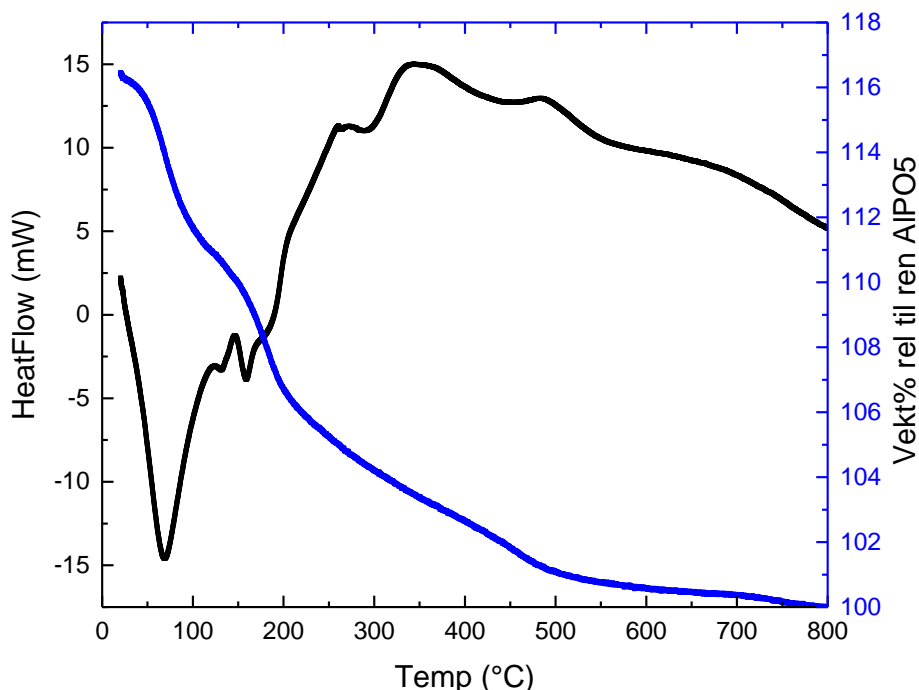
**Figur 16.** SEM-bilder av respektive prøver i Serie 1 Varierer  $H_2O/Al_2O_3$  fra 30 til 100, Ingen aldng. Alle bildene har samme forstørrelse.

**Tabell 5.** Serie 1 Varierer H<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fra 30 til 100, Ingen aldring.

Prøvenummer	Mol H <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Struktur	Lengde	Diameter	d/l	Overflate
MaM065	30	AFI	2,8 µm ± 0,4	0,8 µm ± 0,2	0,32	344 m <sup>2</sup> /g
MaM035	50	AFI	1,0 µm ± 0,3	0,9 µm ± 0,3	0,91	370 m <sup>2</sup> /g
MaM036	60	AFI	1,1 µm ± 0,3	1,1 µm ± 0,3	1,00	325 m <sup>2</sup> /g
MaM066	70	AFI	2,6 µm ± 0,4	0,8 µm ± 0,2	0,32	300 m <sup>2</sup> /g
MaM038	80	AFI	5,1 µm ± 0,8	3,1 µm ± 1,2	0,60	300 m <sup>2</sup> /g
MaM039	90	AFI	3,2 µm ± 0,6	0,7 µm ± 0,2	0,22	249 m <sup>2</sup> /g
MaM040	100	AFI	5,0 µm ± 0,9	0,7 µm ± 0,3	0,15	328 m <sup>2</sup> /g

Som det fremgår av tabell 5, øker lengden på krystallene når konsentrasjonen minker. Det ser også ut til at når lengden blir større øker også usikkerheten. Det viser en større variasjon i lengden til krystaller. Diameteren ser ikke ut variere like mye, den er lavere for prøvene syntetisert ved lavest konsentrasjon, men forskjellen er liten.

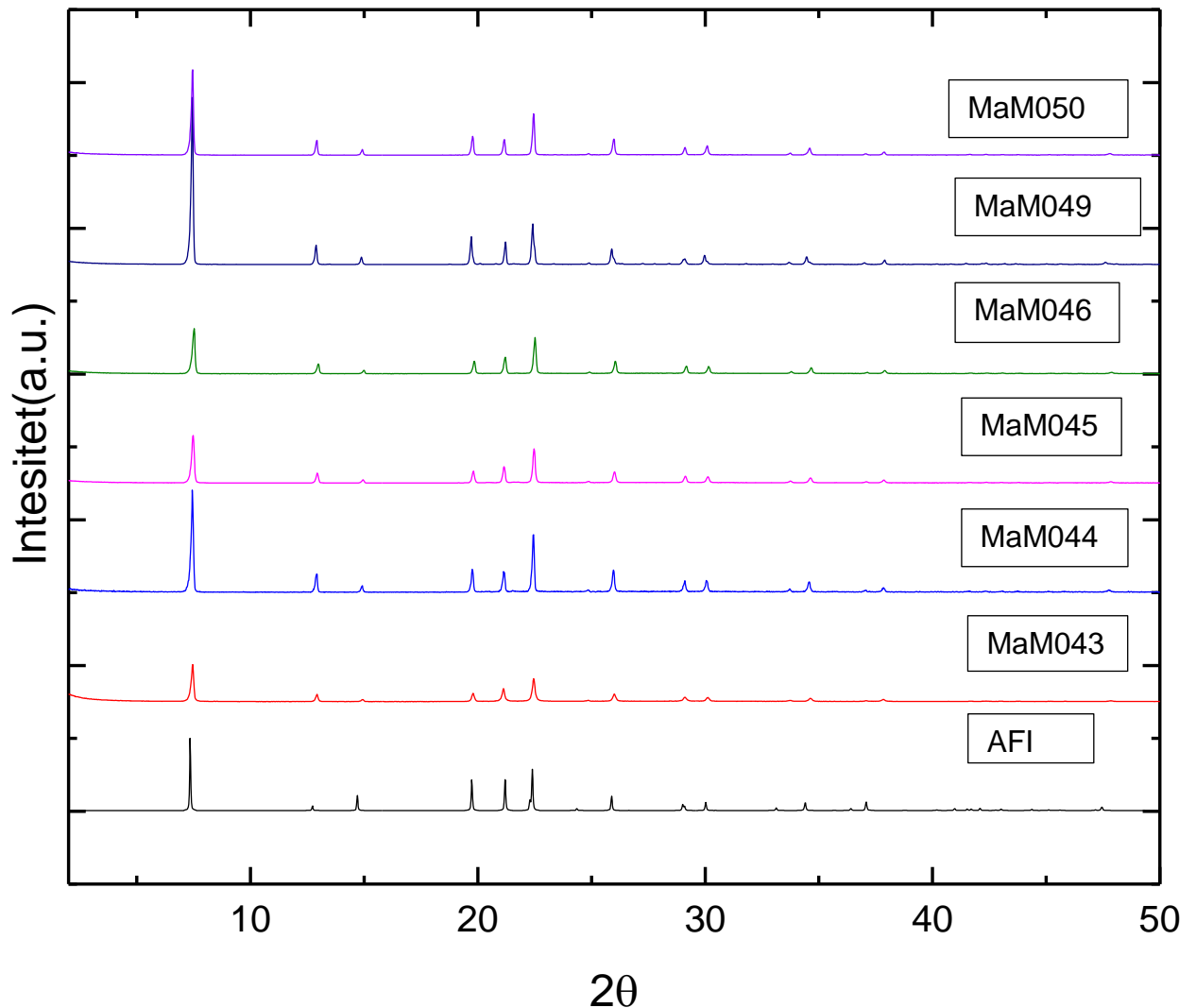
I N<sub>2</sub>-adsorpsmålingene som er gjort av prøvene fra Serie 1 (tabell 5) fremkommer det målinger mellom 249-370 m<sup>2</sup>/g som er rimelige verdier for AFI-strukturen. Prøve MaM035 har den høyeste overflaten.



**Figur 17.** TGA-måling av ukalsinert MaM036, 10°C/min fra 25°C til 800 °C. Det er lite lite templat i gjen i prøven etter temperaturen har nådd 500°C.



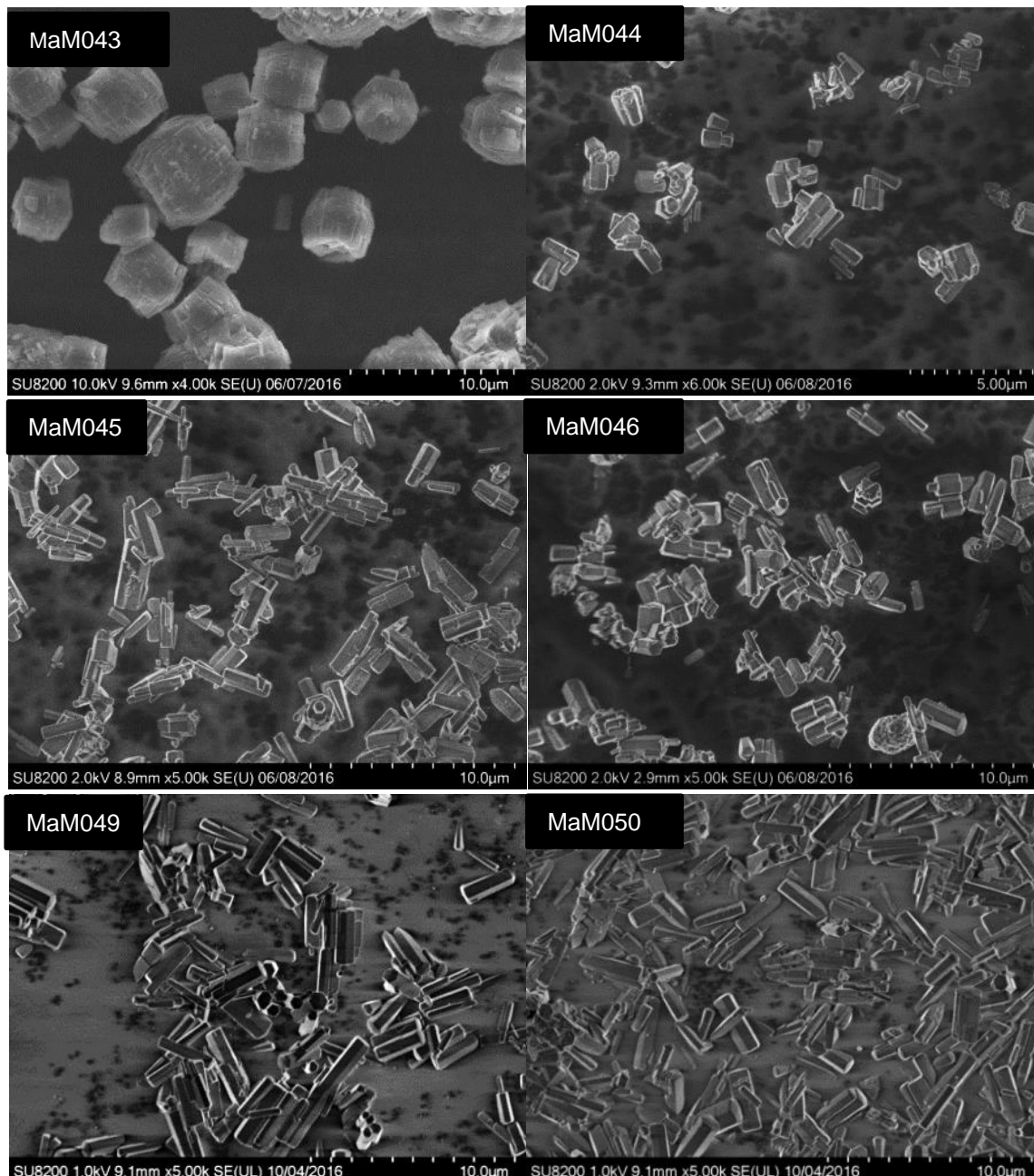
### 6.1.2 Serie 2; Varierer $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ fra 50 til 100, 1 døgnns aldring



**Figur 18.** Pulver-røntgen for Serie 2 Varierer  $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  fra 50 til 100, 1 døgnns aldring, i tillegg til en referanse på diffraktogram for AIPO-5-struktur<sup>54</sup>, alle prøvene er kalsinerte før opptak av diffraktogrammene.

I figur 18 vises diagrammer for alle prøvene i serien samt en referanse for en ren AFI-struktur. Alle prøvene har AFI-struktur. Prøve MaM044 og MaM050 har forekomst av små reflekser fra en annen fase.

Intensiteten til [002]-reflekseen ( $2\theta = 20,97^\circ$ ), er i alle prøvene, med unntak av MaM049, betydelig lavere en det som forekommer i AFI-referansen. Det kan tyde på lange krystaller.



**Figur 19.** Bilder av prøver i Serie 2; Varierer  $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  fra 50 til 100, 1 døgns aldring. Alle bildene har samme forstørrelse.

I figur 19 vises SEM bilder av alle prøvene i serien, alle bildene har samme forstørrelse.

Prøve MaM043 har krystaller som ikke har den krystallformen som forventes i en AFI-struktur skissert i figur 14. Men krystallene som observeres ser alle ut til å ha samme form og det ser ikke ut til å forekomme amorfe faser. Forskjellen i

krystallstørrelsen er stor da de største krystallene ser ut til å være 4 ganger større enn de minste.

Prøve MaM044 består av små krystaller som har den heksagonale tønneformen (figur 14), krystallene virker å være like store.

Prøve MaM045 har krystaller med heksagonal tønneform og krystallflatene er velutviklede. Størrelsen varierer lite, men det er forekomster av sammenvokste krystaller.

Prøve MaM046 har krystaller med heksagonal tønneform, de er relativt korte. Krystallflatene har utviklet seg i varierende grad, noen av dem er velutviklede. Krystallene varierer lite i størrelse, men det ser ut til at det forekommer amorfe faser.

Prøve MaM049 har krystaller med nållignende form, selv om de har heksagonal form. Krystallflatene er velutviklede og krystallene virker å ha tilnærmet samme lengde.

Prøve MaM050 har krystaller med heksagonal form, men disse krystallene er litt kortere enn dem i prøve MaM049. Krystallene er godt utviklede, men størrelsen på de forskjellige krystallene i prøven er stor, de største er omtrent dobbelt så store som de minste.

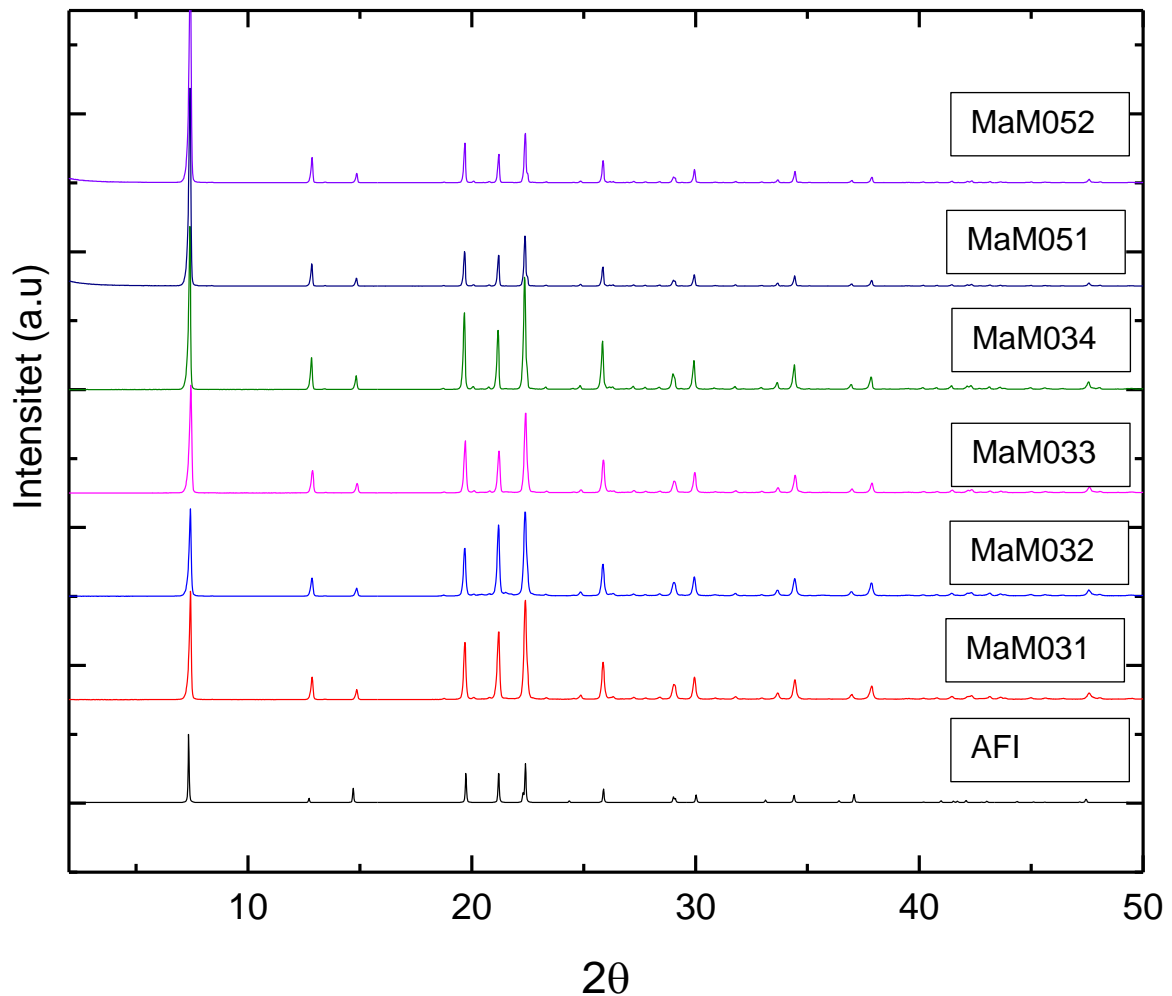
**Tabell 6.** Serie 2 Varierer  $H_2O/Al_2O_3$  fra 50 til 100, 1 døgns aldring.

Prøvenummer	Mol $H_2O/Al_2O_3$	Struktur	Lengde	Diameter	d/l	Overflate
<b>MaM043</b>	50	AFI	4,2 $\mu\text{m} \pm 1,1$	4,8 $\mu\text{m} \pm 0,8$	1,15	313 $\text{m}^2/\text{g}$
<b>MaM044</b>	60	AFI	1,3 $\mu\text{m} \pm 0,4$	0,9 $\mu\text{m} \pm 0,2$	0,68	348 $\text{m}^2/\text{g}$
<b>MaM045</b>	70	AFI	2,3 $\mu\text{m} \pm 0,3$	1,0 $\mu\text{m} \pm 0,3$	0,43	288 $\text{m}^2/\text{g}$
<b>MaM046</b>	80	AFI	1,9 $\mu\text{m} \pm 0,3$	1,2 $\mu\text{m} \pm 0,2$	0,63	291 $\text{m}^2/\text{g}$
<b>MaM049</b>	90	AFI	2,7 $\mu\text{m} \pm 0,6$	0,7 $\mu\text{m} \pm 0,2$	0,24	308 $\text{m}^2/\text{g}$
<b>MaM050</b>	100	AFI	2,4 $\mu\text{m} \pm 0,5$	0,7 $\mu\text{m} \pm 0,3$	0,31	334 $\text{m}^2/\text{g}$

Det fremgår i tabell 6 at prøve MaM043 har denne seriens lengste og bredeste krystaller, mens MaM044 har seriens korteste. Mellom prøve MaM044 (60 molekvivalenter vann) og MaM050 (100 molekvivalenter) øker lengden, men diameteren til krystallene minker. Dette betyr videre at størrelsesforholdet blir lavere hos prøven MaM050 enn det er hos prøve MaM044.  $N_2$ -adsorpsjon av prøvene i Serie 2 ligger mellom 288  $\text{m}^2/\text{g}$  og 348  $\text{m}^2/\text{g}$  (Tabell 6). Høyest verdi forekommer hos

prøve MaM044 som har de korteste krystallene. Begge målingene som er under  $300 \text{ m}^2/\text{g}$  forekommer hos MaM045 og MaM046. Disse prøvene måtte re-kalsineres, på grunn av forekomst av amorf fase.

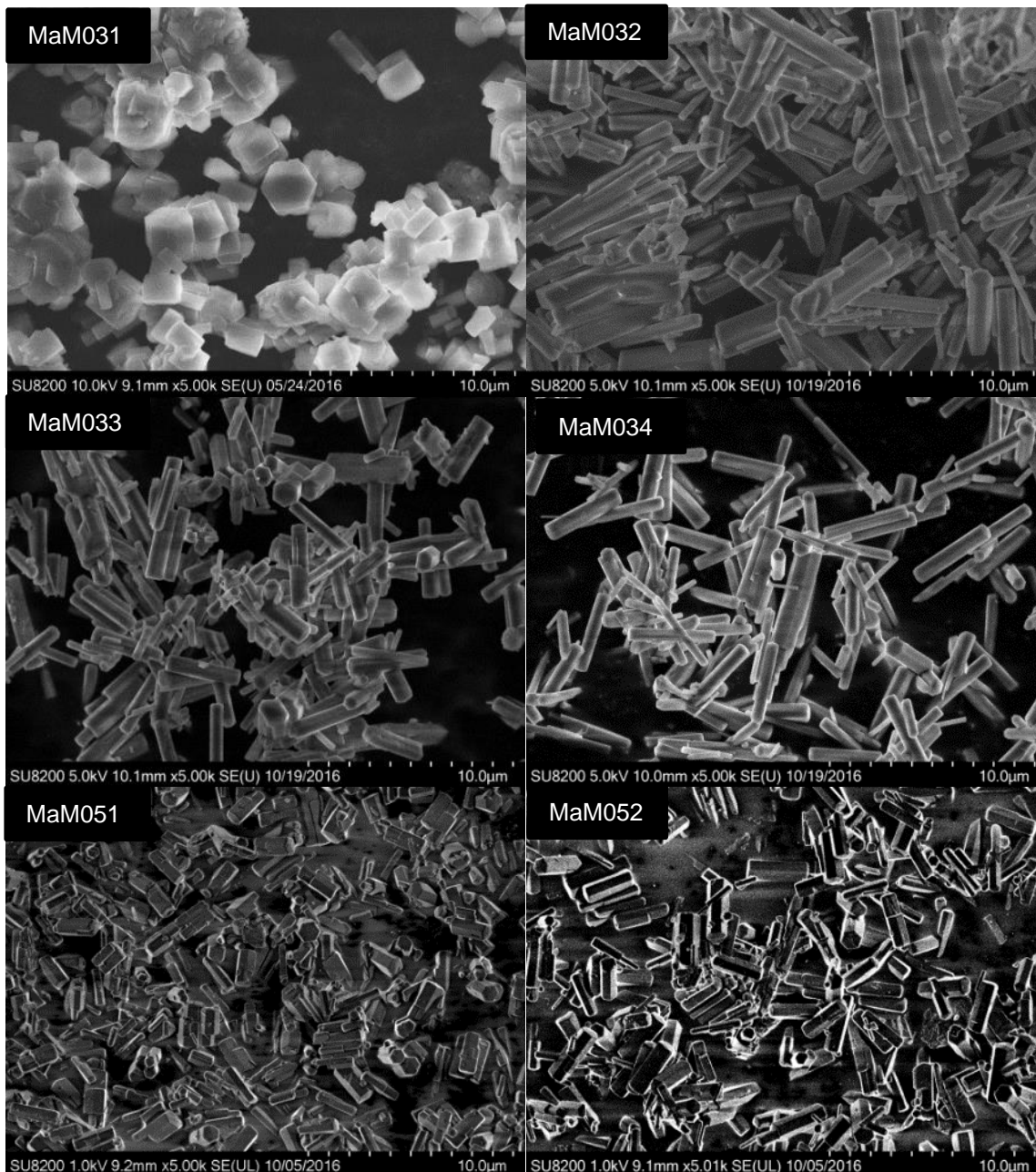
### 6.1.3 Serie 3; Varierer $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ fra 50 til 100, 3 døgns aldring



**Figur 20.** Pulver-røntgen diffraktogram for prøvene syntetisert i serie 3; Varierer  $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  fra 50 til 100, 3 døgns aldring. I tillegg til en referanse på diffraktogram for AlPO-5-struktur<sup>54</sup>, alle prøvene er kalsinerte før opptak av diffraktogrammene.

Figur 20 viser at alle prøvene i denne serien har AFI-struktur.

Intensiteten til toppene i tripletten ved  $2\theta \approx 20$  er interessant, for i denne serien er alle prøvene, utenom MaM052, en høyere intensitet på signalene enn referansen.



**Figur 21.** Bilder av representative prøver fra Serie 3; Varierer  $H_2O/Al_2O_3$  fra 50 til 100, 3 døgns aldring, alle bildene har samme forstørrelse.

Prøve MaM031 består av korte krystaller som virker å ha lik lengde og diameter. Noen krystallflater er ikke velutviklet. Mange av krystallene har den heksagonale tønnestrukturen som i figur 14. Det forekommer sammenvoksinger av krystaller, men krystallene virker å være like i størrelse.

Prøve MaM032 har krystaller som er lange og tynne, med heksagonal form. Krystallflatene er velutviklede, men det forekommer sammenvoksinger av krystaller.

Størrelsen på krystallene virker å ha lik lengde og bredde, men det forekommer noen små krystaller som kun er halvparten så store.

Prøve MaM033 har krystaller som er lange og tynne med heksagonal form. Krystallflater er godt utviklet, men det forekommer også små tendenser til sammenvoksing av krystaller. Lengden på krystallene varierer lite.

Prøve MaM034 har krystaller med heksagonal form som er lange og tynne. Krystallflatene er godt utviklet. Lengden varierer lite, mens variasjon i diameteren er stor. De smaleste krystallene har omtrentlig en fjerdedel av diameteren til de bredeste krystallene.

Prøve MaM051 har krystaller som har en heksagonal tønneform, med tendenser til sammenvoksing av krystaller. Krystallflatene er for det meste godt utviklet og variasjonene mellom størrelsen på krystallene er liten.

Prøve MaM052 har krystaller med heksagonal form med velutviklede krystallflater, med noen sammenvokste krystaller. Liten størrelsesvariasjon.

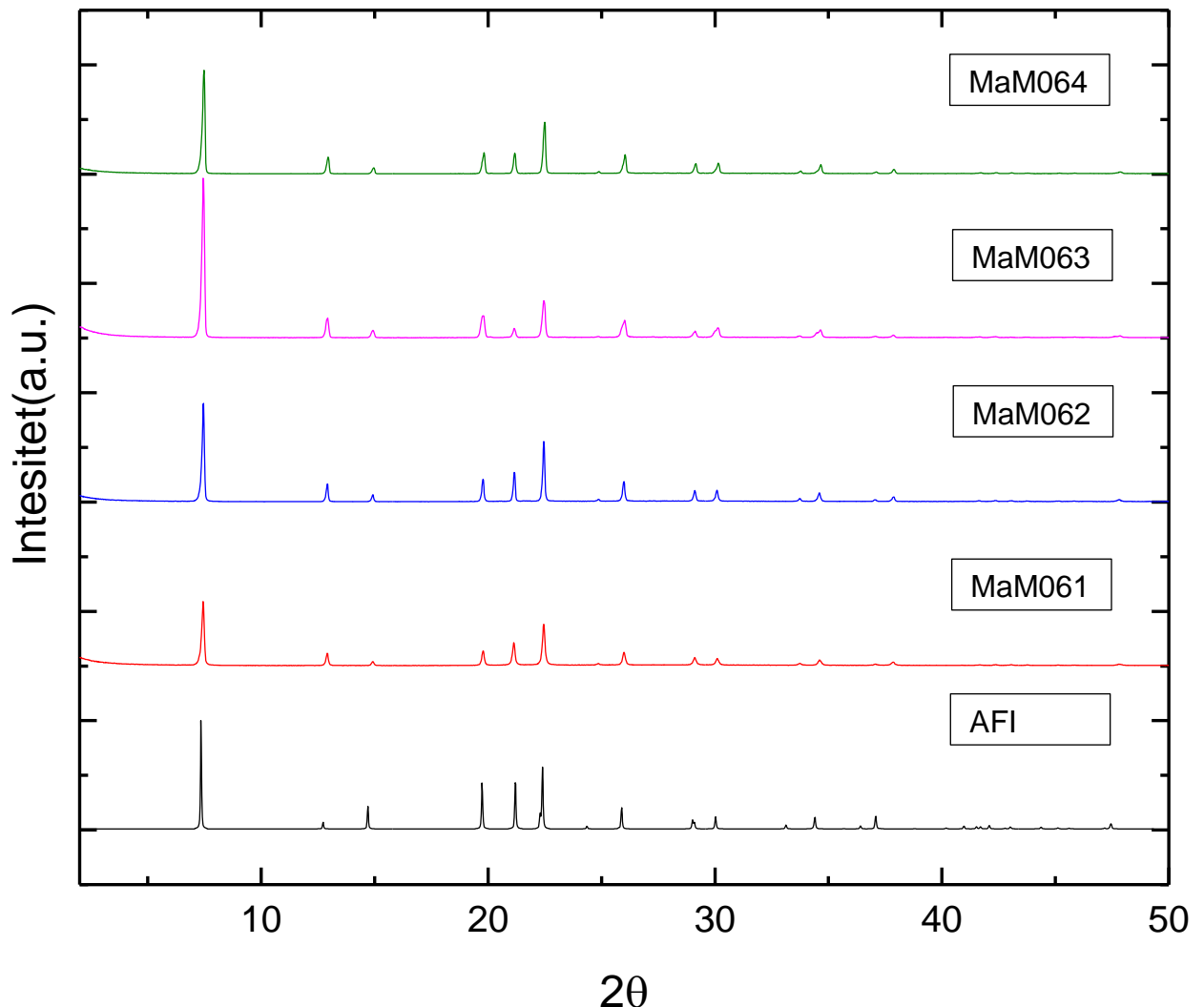
**Tabell 7.** Serie 3; Varierer H<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fra 50 til 100, 3 døgns aldring.

Prøvenummer	Mol H <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Struktur	Lengde	Diameter	d/l	Overflate
MaM031	50	AFI	1,7 µm ± 0,5	1,5 µm ± 0,7	0,86	369 m <sup>2</sup> /g
MaM032	60	AFI	5,5 µm ± 1,6	0,9 µm ± 0,4	0,17	337 m <sup>2</sup> /g
MaM033	70	AFI	3,3 µm ± 0,5	1,0 µm ± 0,2	0,31	287 m <sup>2</sup> /g
MaM034	80	AFI	3,9 µm ± 0,5	0,9 µm ± 0,14	0,23	314 m <sup>2</sup> /g
MaM051	90	AFI	1,9 µm ± 0,4	0,8 µm ± 0,3	0,41	342 m <sup>2</sup> /g
MaM052	100	AFI	2,1 µm ± 0,6	0,9 µm ± 0,2	0,40	337 m <sup>2</sup> /g

Det fremgår i tabell 7 at prøve MaM031 har seriens korteste og bredeste krystaller og prøve MaM032 har de lengste. Foruten prøve MaM031, er variasjonen i diameter liten mellom de ulike prøvene, det er derimot stor variasjon med hensyn på lengde. Det betyr at størrelsesforholdet varierer mye.

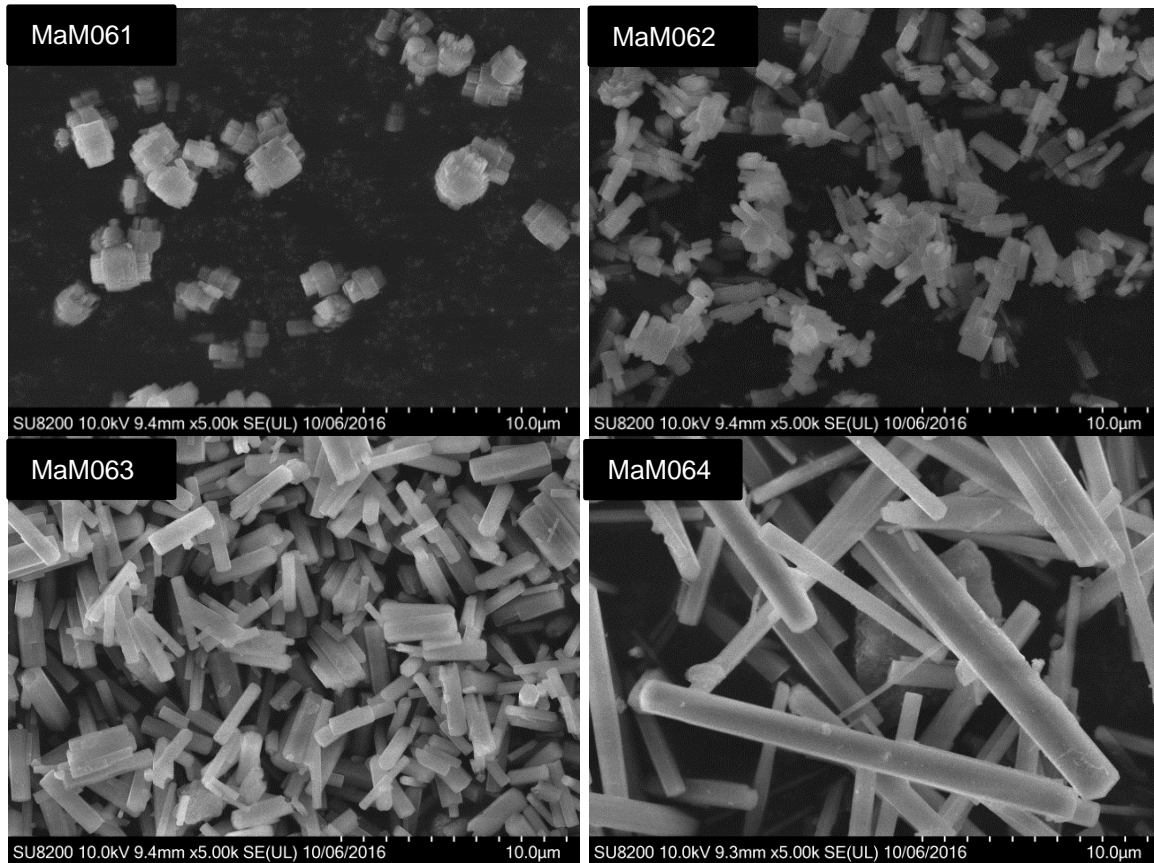
N<sub>2</sub>-adsorpsjonsmålingene for Serie 3 (Tabell 7) varierer fra 287-369 m<sup>2</sup>/g, hvor prøve MaM035 har den høyeste verdien og MaM033 har den laveste verdien som er den eneste prøven i denne serien som er under 300 m<sup>2</sup>/g. De andre prøvene har forventete verdier for AFI-type struktur.

#### 6.1.4 Serie 4; Varierer $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ fra 60 til 200, 7 døgns aldring



**Figur 22.** Pulver-røntgen for Serie 4; Varierer  $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  fra 60 til 200, 7 døgns aldring, i tillegg til en referanse på diffraktogram for APO-5-struktur<sup>54</sup>, alle prøvene er kalsinerte før optak av diffraktogrammene.

Figur 22 viser XRD-diagram av alle prøvene i serien samt en referanse for en ren AFI Struktur. Alle prøvene har AFI-struktur. Signalet for [002]-refleksjonen ( $2\theta = 20,97^\circ$ ) er lavt i alle prøvene, men spesielt tydelig i prøve MaM063, [100]-refleksjonen ( $2\theta = 7,43^\circ$ ) er veldig sterk i denne prøven. Det kan tyde på nålformede krystaller.



**Figur 23.** SEM-bilder av respektive prøver i Serie 4; Varierer  $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  fra 60 til 200, 7 døgns aldring. Forstørrelsen er den samme for alle bildene.

I figur 23 vises SEM bilder av alle prøvene i serien, alle bildene har samme forstørrelse. Prøve MaM061 består av korte krystaller, som delvis har heksagonal tønneform (figur 14) og lite utviklede krystallflater. Størrelsen varierer også mye, de minste krystallene er omtrent halvparten så store som de største.

Prøve MaM062 har også relativt korte krystaller som ikke har heksagonal struktur. Det er også tenseser til sammenvokste krystaller. Når det kommer til størrelsen på krystallene er det liten variasjon og de fleste av krystallene har samme størrelse.

Prøve MaM063 har som påpekt i XRD-diagrammet (figur 22) lange og tynne krystaller som også har heksagonal struktur. Krystallflatene er godt utviklet. Krystallene har relativt lik størrelse.

Prøve MaM064 har lange, tynne krystaller med heksagonal form. At krystallene hadde denne morfologien kom ikke tydelig frem i XRD-diagrammet (figur 22). Krystallflatene er godt utviklet. Variasjonen i krystallstørrelse er stor.

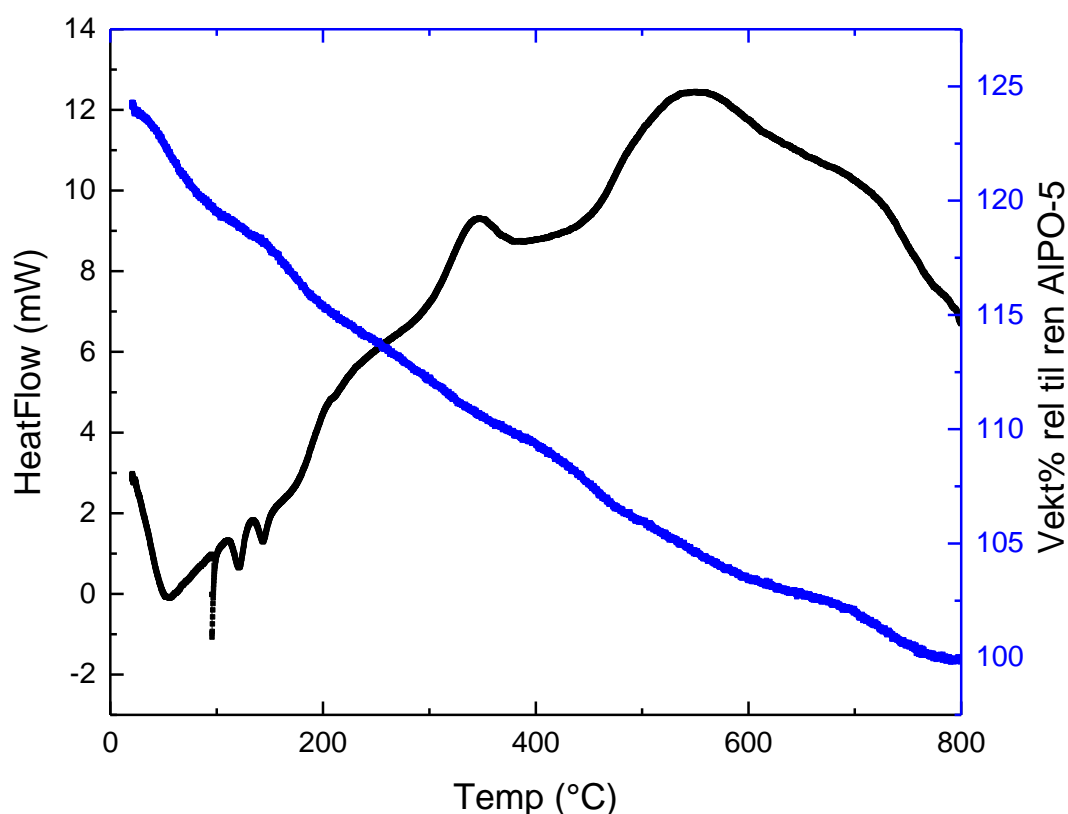


**Tabell 8.** Serie 4; Varierer H<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fra 60 til 200, 7 døgns aldring.

Prøvenummer	Mol H <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Struktur	Lengde	Diameter	d/l	Overflate
MaM061	60	AFI	1,7 µm ± 0,4	1,4 µm ± 0,4	0,78	369 m <sup>2</sup> /g
MaM062	80	AFI	2,0 µm ± 0,6	0,9 µm ± 0,4	0,47	328 m <sup>2</sup> /g
MaM063	100	AFI	3,2 µm ± 0,6	1,1 µm ± 0,2	0,30	327 m <sup>2</sup> /g
MaM064	200	AFI	16 µm ± 6	1,4 µm ± 0,3	0,09	215 m <sup>2</sup> /g

Ut ifra tabell 8 fremgår det at når konsentrasjonen blir lavere, går fra 60 til 200 molekvalenter, blir krystallene tydelig lengre og går fra en tønnelignende form til å få en nållignende form.

N<sub>2</sub>-målinger (Tabell 8) viser at prøve MaM061, MaM062 og MaM063 har gode verdier, henholdsvis 369, 328 og 329 m<sup>2</sup>/g. Prøve MaM064 har derimot kun 215 m<sup>2</sup>/g, en lav verdi for AFI-type struktur.



**Figur 24.** TGA-måling av uklasinert MaM064, 10°C/min fra 25°C til 800 °C. Den blå kurven som viser hvordan mengden templat forsvinner fra krystallene tyder på at templatet bruker tid på å forsvinne

## 6.2 Aldring

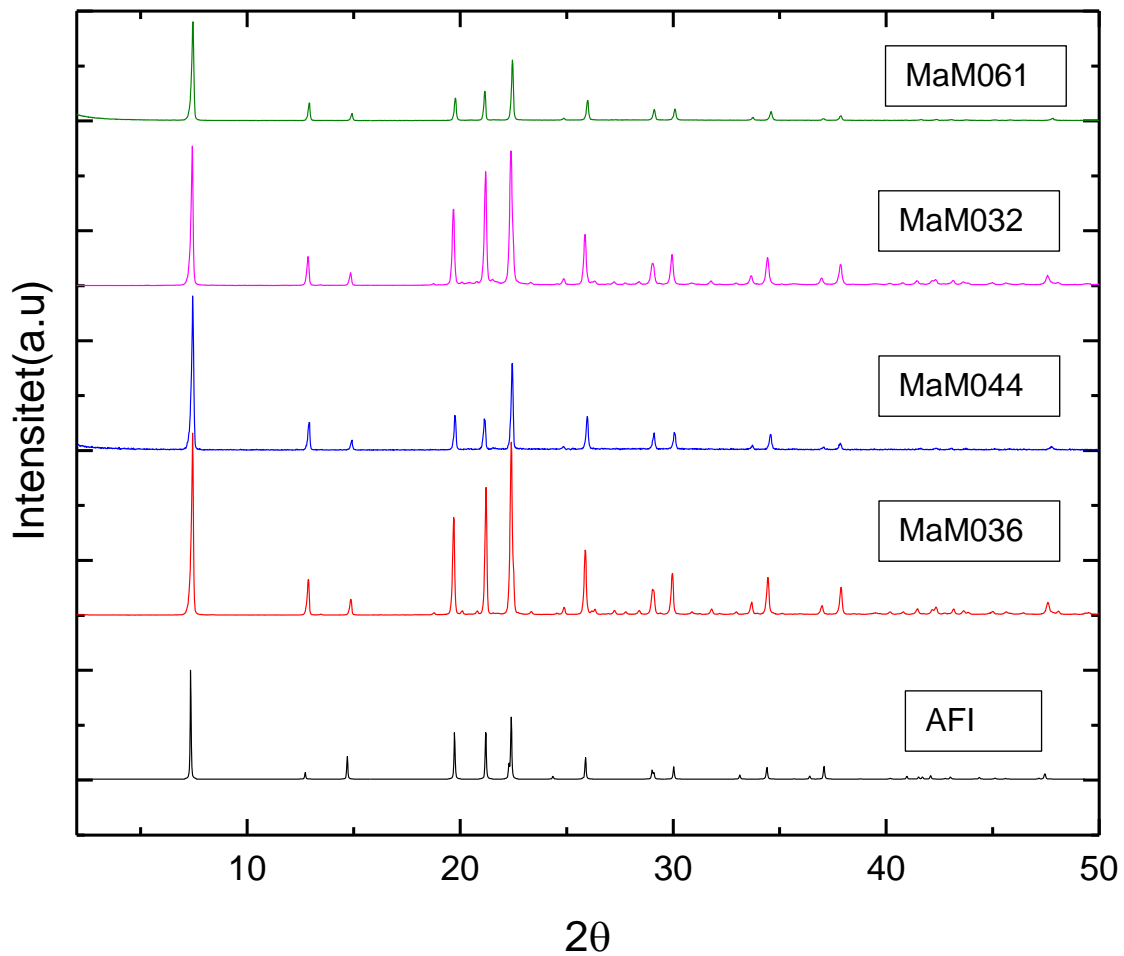
I de fire seriene som presenteres her er det kun aldring innad i seriene som varieres, konsentrasjonen holdes konstant. En oversikt over konstante parametere er gitt i tabell 9.

**Tabell 9.** Oversikt over betingelser som har vært konstant for alle seriene som er presentert i denne delen av oppgaven.

Ovn	Temperatur	Tid	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Trietylamin(TEA)/Al
Tumbler	200°C	3 timer	1	1	1

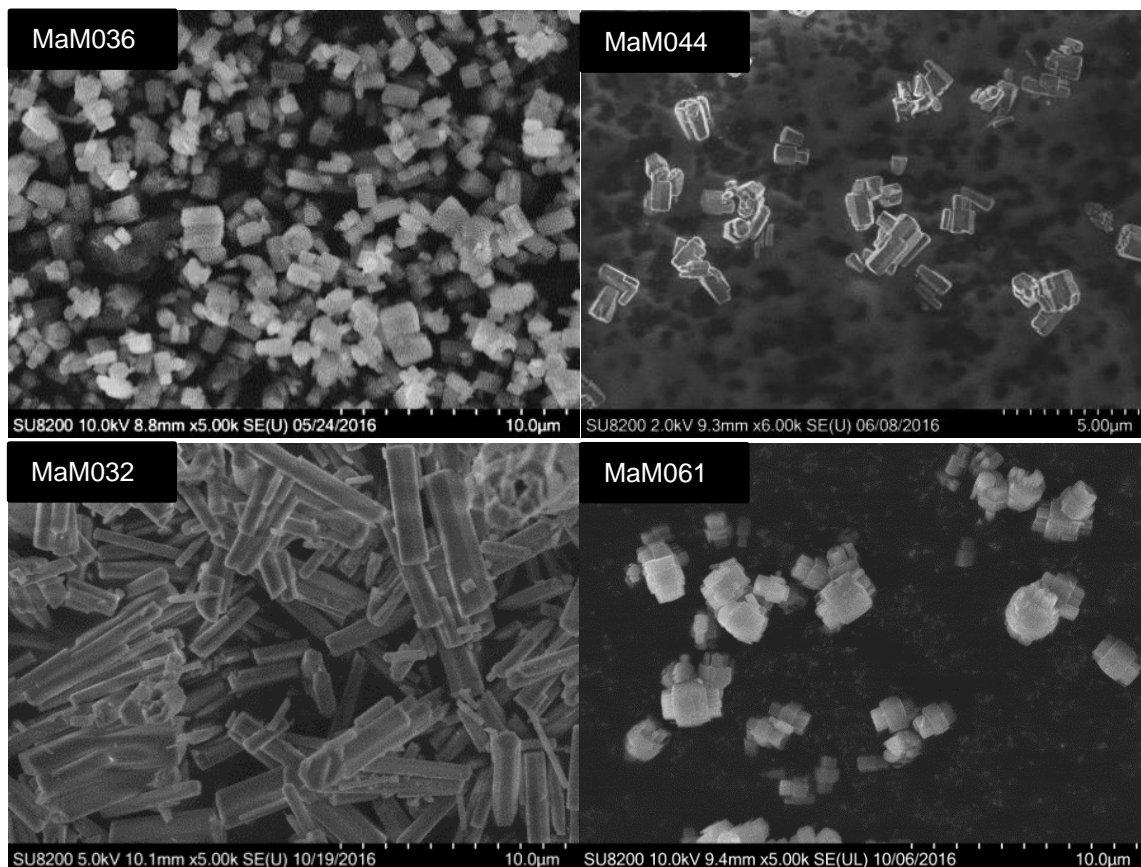
Krystallenes lengde og bredde(og forholdet mellom disse), deres utsende, krystallinitet og overflateareal ble bestemt for hver prøve. En velutviklet krystall har form som vises i figur 14, med vellformede krystallflater.

### 6.2.1 Serie 5; Konstant $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 60$ , 0 til 7 døgns aldring



**Figur 25.** Pulver-XRD diagram av alle prøvene i Serie 5; konstant  $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 60$ , 0 til 7 døgns aldring. I tillegg til et referanse-diffraktogram for AIPO-5-struktur<sup>54</sup>, alle prøvene er kalsinerte før opptak av diffraktogrammene.

I figur 25 vises XRD-diagram for alle prøvene i serien samt en referanse for en ren AFI-struktur. Det som kan observeres er at alle prøvene har AFI-struktur.



**Figur 26.** SEM-bilder av respektive prøver i serie 5 Aldring 0-7 døgn 60 H<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, alle bildene har samme forstørrelse.

Prøve MaM036 (figur 26) har små krystaller som er tilnærmet like lange som de er brede med heksagonal form (figur 14). Krystallfaseter er godt utviklet, det forekommer ikke nevneverdig sammenvoksing av krystaller. Prøve MaM044 består av små krystaller som heksagonal tønneform, krystallene virker å være like store. Prøve MaM032 har krystaller som er lange og tynne, men har heksagonal form. Krystallflatene er godt utviklet, men det forekommer sammenvoksinger av krystaller. Størrelsen på krystallene er lik i lengde og bredde, men det forekommer noen små krystaller som kun er halvparten så store som de største.

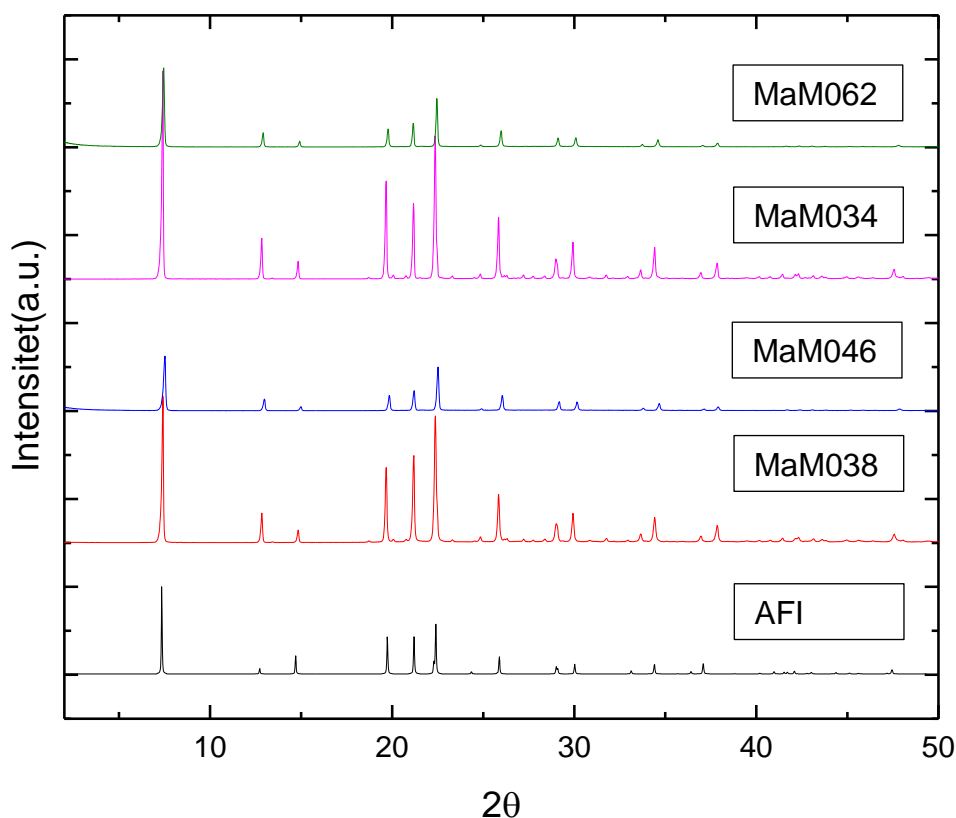
Prøve MaM061 består av korte krystaller, som delvis har heksagonal tønneform (figur 14) med delvis utviklede krystallflater. Størrelsen varierer mye, de minste krystallene er omtrent halvparten så store som de største som forekommer.

**Tabell 10.** Serie 5; konstant  $H_2O/Al_2O_3 = 60$ , 0 til 7 døgns aldring.

Prøvenummer	Aldring	Struktur	Lengde	Diameter	d/l	Overflate
MaM036	Ingen	AFI	$1,1 \mu\text{m} \pm 0,3$	$1,1 \mu\text{m} \pm 0,3$	1,00	$325 \text{ m}^2/\text{g}$
MaM044	1 døgn	AFI	$1,3 \mu\text{m} \pm 0,4$	$0,9 \mu\text{m} \pm 0,2$	0,68	$348 \text{ m}^2/\text{g}$
MaM032	3 døgn	AFI	$5,5 \mu\text{m} \pm 1,6$	$0,9 \mu\text{m} \pm 0,4$	0,17	$337 \text{ m}^2/\text{g}$
MaM061	7 døgn	AFI	$1,7 \mu\text{m} \pm 0,4$	$1,4 \mu\text{m} \pm 0,4$	0,78	$369 \text{ m}^2/\text{g}$

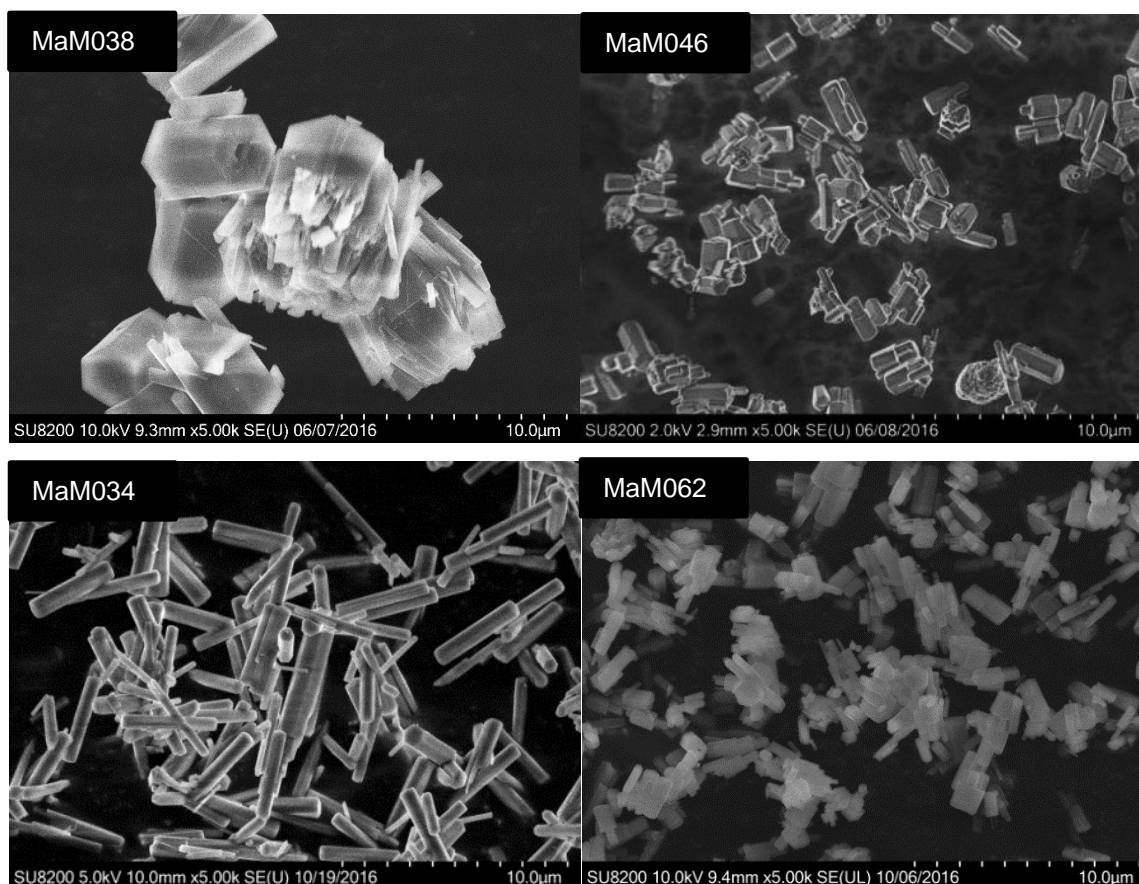
Serie 5 (Tabell 10) viser at legden på krystallene øker fra prøve MaM036 til MaM032 (fra 0 til 3 døgn aldring), men at lengden blir lavere hos prøve MaM061. Diameteren blir derimot lavere fra prøve MaM036 til MaM032 og øker til prøve MaM061. Størrelsesforholdet (d/l) starter høyt med prøve MaM036, blir merkbart lavere med MaM044, er veldig lav hos MaM032 før den stiger betraktelig med MaM061.

### 6.2.2 Serie 6; konstant $H_2O/Al_2O_3 = 80$ , 0 til 7 døgns aldring



**Figur 27.** Pulver-XRD diagram av alle prøvene i serie 6; Konstant  $H_2O/Al_2O_3 = 80$ , 0 til 7 døgns aldring. I tillegg til en referanse diffraktogram på APO-5-struktur<sup>54</sup>, alle prøvene er kalsinerte før opptak av diffraktogrammene.

I figur 27 vises XRD-diagram til alle prøvene i serien samt en referanse for en ren AFI-struktur. Det kan observeres et at alle prøvene har AFI-struktur, prøve MaM034 virker å ha forekomster av andre faser enn AFI.



**Figur 28.** SEM-bilder av respektive prøver i serie 6; konstant  $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 80$ , 0 til 7 døgns aldning. alle bildene har samme forstørrelse.

Krystallene i prøve MaM038 (figur 28) består av mange tynne krystallitter som har vokst sammen til å danne en «krystall». Dette ser ikke ut til å være tilfelle for alle krystallene i prøven. De sammenvokste krystallene virker å være større enn krystallene. Krystallene har heksagonal form (figur 14), det er ikke tilfelle for de sammenvokste krystallittene. Prøve MaM046 har krystaller som har heksagonal tønneform, som er korte. Krystallflatene har utviklet i seg i varierende grad, noen av dem er velutviklede. Krystallene varierer lite i størrelse, men det forekommer amorf faser som kan oppfattes som uformelig materiale. Prøve MaM034 har krystaller med heksagonal form som er lange og tynne. Krystallflatene er godt utviklet. Lengden varierer lite, mens variasjon i diameteren er stor. De smaleste krystallene har

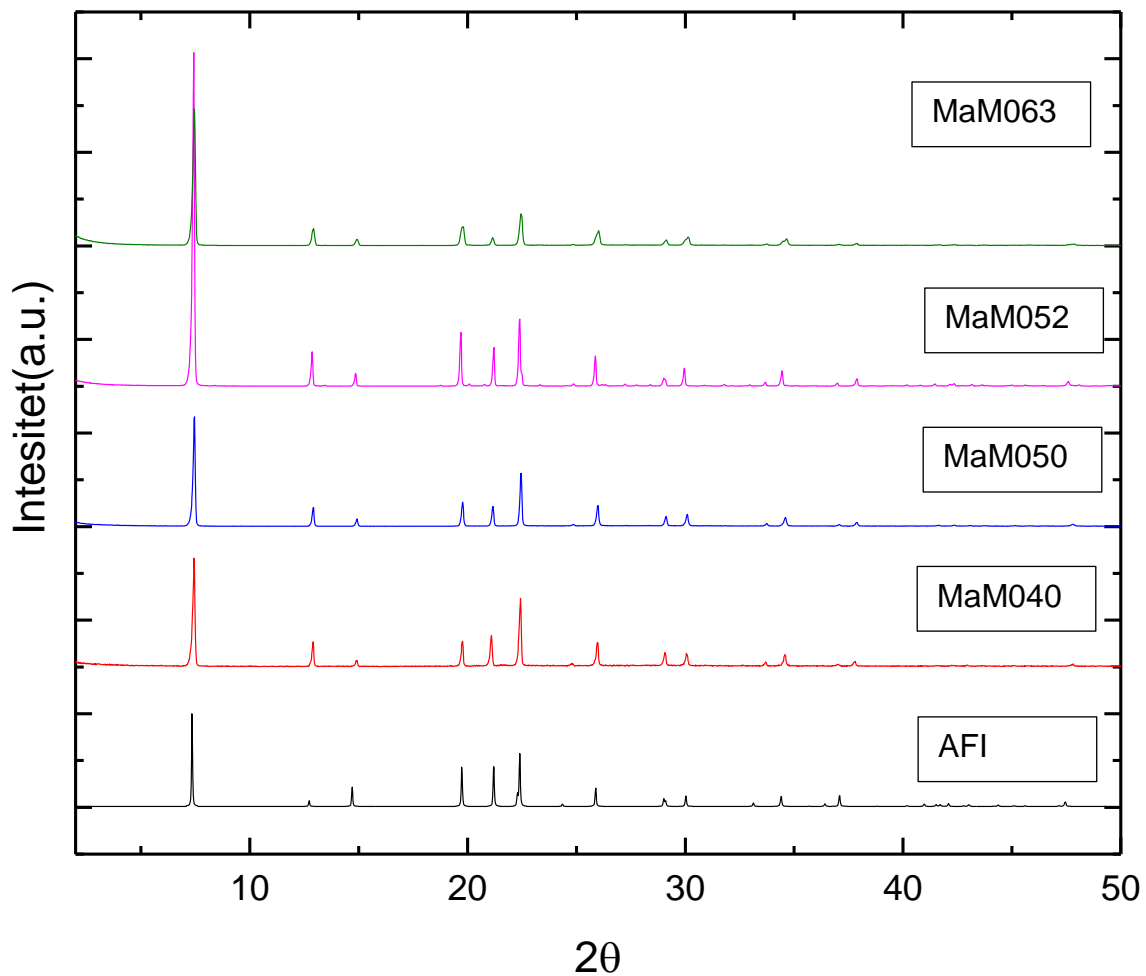
omtrentlig en fjerdedel av diameteren til de bredeste krystallene. Prøve MaM062 har også relativt korte krystaller som ikke har heksagonal struktur. Det er også tensenser til sammenvokste krystaller. Når det kommer til størrelsen på krystallene er det liten variasjon og de fleste av krystallene har samme størrelse.

**Tabell 11.** Serie 6; Konstant  $H_2O/Al_2O_3 = 80$ , 0 til 7 døgns aldring.

<b>Prøvenummer</b>	<b>Aldring</b>	<b>Struktur</b>	<b>Lengde</b>	<b>Diameter</b>	<b>d/l</b>	<b>Overflate</b>
<b>MaM038</b>	Ingen	AFI	5,1 $\mu\text{m} \pm 0,8$	3,1 $\mu\text{m} \pm 1,2$	0,55	300 $\text{m}^2/\text{g}$
<b>MaM046</b>	1 døgn	AFI	1,9 $\mu\text{m} \pm 0,3$	1,2 $\mu\text{m} \pm 0,2$	0,63	291 $\text{m}^2/\text{g}$
<b>MaM034</b>	3 døgn	AFI	3,9 $\mu\text{m} \pm 0,5$	0,9 $\mu\text{m} \pm 0,14$	0,23	314 $\text{m}^2/\text{g}$
<b>MaM062</b>	7 døgn	AFI	2,0 $\mu\text{m} \pm 0,6$	0,9 $\mu\text{m} \pm 0,4$	0,47	328 $\text{m}^2/\text{g}$

Ut ifra tabell 11 fremkommer det at lengden varierer mellom de ulike prøvene, diameteren ser derimot ut til å minke med økende aldring. Når det kommer til overflaten, er det en svak trend med at den øker med økende aldring.

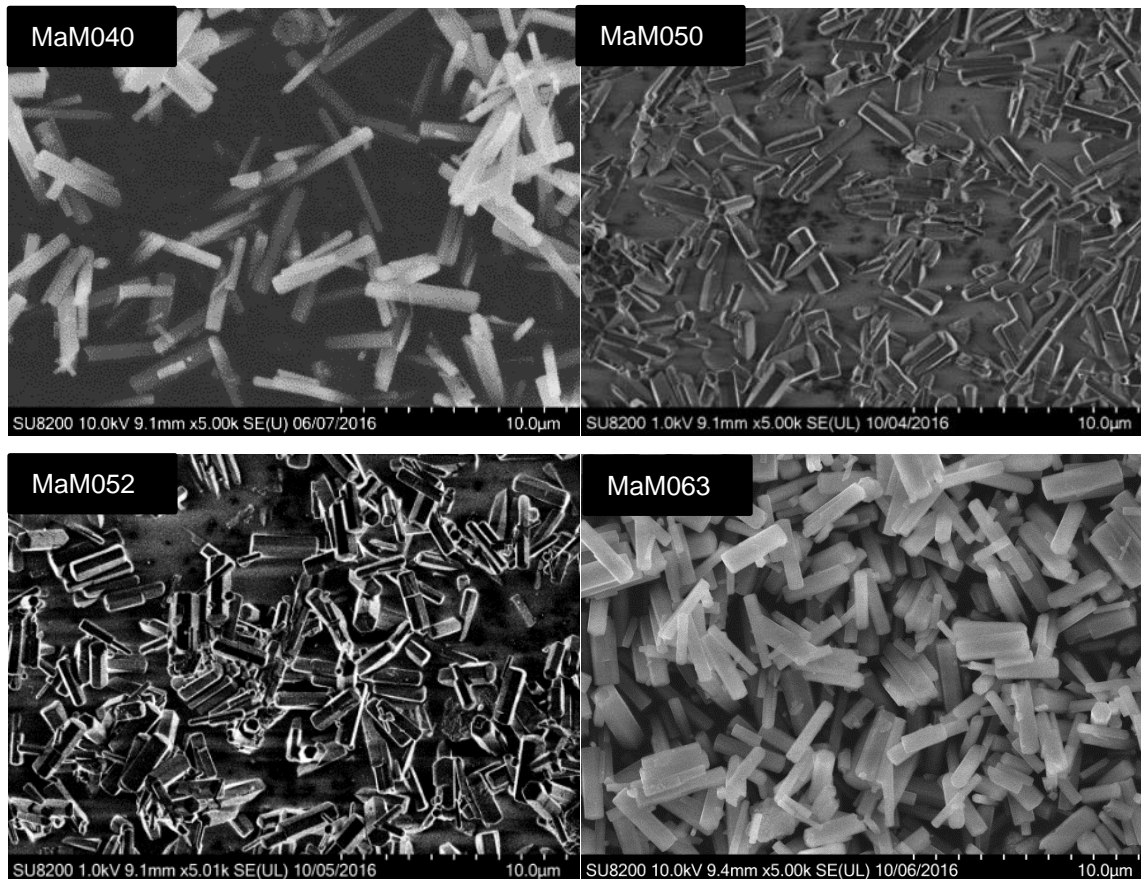
### 6.2.3 Serie 7; Konstant $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$ , 0 til 7 døgns aldring



**Figur 29.** Pulver-XRD diagram av alle prøvene i serie 7; Konstant  $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$ , 0 til 7 døgns aldring. I tillegg til en referanse diffraktogram på AIPO-5-struktur<sup>54</sup>, alle prøvene er kalsinerte før opptak av diffraktogrammene.

I figur 29 vises XRD-diagrammet av alle prøvene i serien samt en referanse av en ren AFI Struktur. Det som kan observeres er at alle prøvene har AFI-struktur. Det kan se ut til at prøve MaM052 har forekomster av andre faser enn AFI, disse refleksene ligger mellom  $2\theta = 26 - 28^\circ$  og  $30-33^\circ$ .





**Figur 30.** SEM-bilder av respektive prøver i serie 7; Konstant  $H_2O/Al_2O_3 = 100, 0$  til 7 døgns aldring. Alle bildene har samme forstørrelse.

Prøve MaM040 (figur 30) har lange og tynne krystaller med heksagonal form (figur 14) Krystallene har samme størrelse og velutviklede krystallflater.

Prøve MaM050 har krystaller med heksagonal form, men krystallene er kortere enn dem som forekommer i prøve MaM040. Krystallene har godt utviklede krystallflater, men variasjonen i størrelsen krystallene er stor, de største er omtrent dobbelt så store som de minste.

Prøve MaM052 har heksagonale krystaller med godt utviklede krystallflater, med noen sammenvokste krystaller. Liten størrelsesvariasjon.

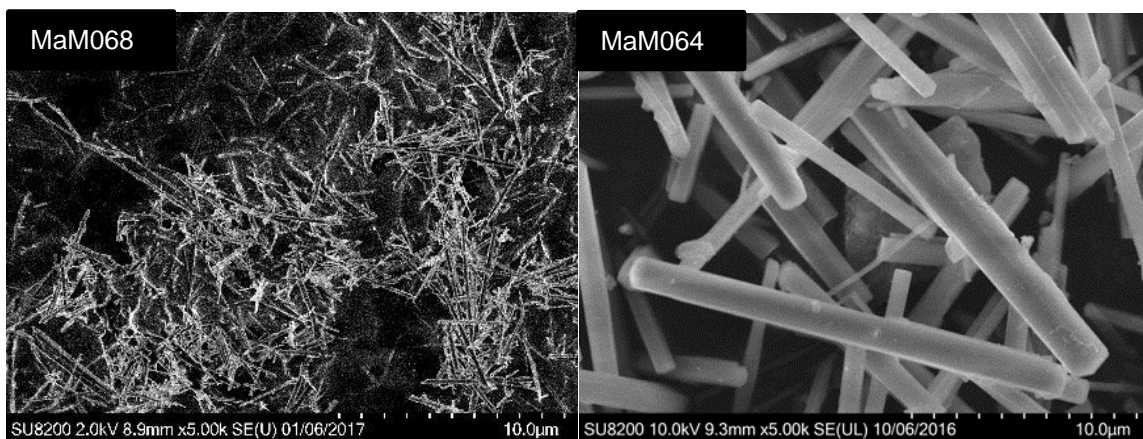
Prøve MaM063 har lange og tynne krystaller med heksagonal struktur. Krystallflatene er godt utviklet. Krystallene har lik størrelse.

**Tabell 12.** Serie 7; Konstant  $H_2O/Al_2O_3 = 100$ , 0 til 7 døgns aldring.

Prøvenummer	Aldring	Struktur	Lengde	Diameter	d/l	Overflate
MaM040	Ingen	AFI	$5,0 \mu\text{m} \pm 0,9$	$0,7 \mu\text{m} \pm 0,3$	0,26	$328 \text{ m}^2/\text{g}$
MaM050	1 døgn	AFI	$2,7 \mu\text{m} \pm 0,5$	$0,7 \mu\text{m} \pm 0,3$	0,31	$334 \text{ m}^2/\text{g}$
MaM052	3 døgn	AFI	$2,1 \mu\text{m} \pm 0,6$	$0,9 \mu\text{m} \pm 0,2$	0,40	$337 \text{ m}^2/\text{g}$
MaM063	7 døgn	AFI	$3,2 \mu\text{m} \pm 0,6$	$1,1 \mu\text{m} \pm 0,2$	0,30	$327 \text{ m}^2/\text{g}$

Ut ifra data i tabell 12 kan det observeres at lengden på krystallene synker fra prøve MaM040 til MaM052, mens den øker igjen til prøve MaM063. Diameteren øker med økende aldring, mens størrelsesfordelingen øker fra prøve MaM040 til MaM052 og deretter synker til MaM063. Det er liten variasjon i overflateareal i denne serien.

#### 6.2.4 Serie 8; Konstant $H_2O/Al_2O_3 = 200$ , 0 til 7 døgns aldring



**Figur 31.** SEM bilder av Serie 8; Konstant  $H_2O/Al_2O_3 = 200$ , 0 til 7 døgns aldring.. Bildene har lik forstørrelse

Prøve MaM068 (Figur 31) har tynne, fiberlignende krystaller som er avbøyd, lengden på disse varierer mye.

Prøve MaM064 har lange, tynne krystaller med heksagonal form. Krystallfasetene er godt utviklet. Størrelsen på krystallene varierer mye.

**Tabell 13.** Serie 8; Konstant  $H_2O/Al_2O_3 = 100$ , 0 til 7 døgns aldring.

Prøvenummer	Aldring	Krystallinitet	Lengde	Diameter	d/l
MaM068	200	Amorf	$6 \mu\text{m} \pm 3$	$0,3 \mu\text{m}$	0,05
MaM064	200	AFI	$16,2 \mu\text{m} \pm 6$	$1,4 \mu\text{m}$	0,09

Prøve MaM068 dannet ikke en krystallisk AFI fase, mens dette forekom i prøve MaM064. Med bare to prøver kan det ikke utelukkes at dette er en tilfeldig variasjon.

### 6.3 Andre parametere som er som er prøvd, men som ikke gav tilstrekkelige reproduserbare resultater til å være en del av den systematiske resultatdelen

Som diskutert i del 3.3 er det er mange syntese-parametere som kan påvirke morfologien til AlPO-5-krystaller. Noen av dem ble undersøkt, men på grunn av dårlig reproduserbarhet eller at de innledende forsøkene bare gav amorfe faser ble det avgjort å ikke fortsette med videre undersøkelser langs disse aksene.

#### 6.3.1 Syntese i mikrobølgeovn

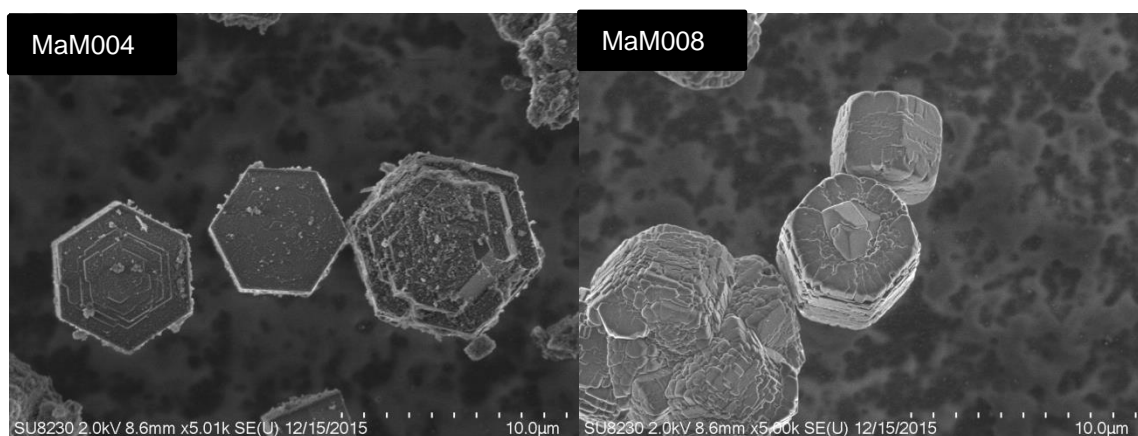
Det er mange tidligere arbeider som hevder at bruk av mikrobølgeovn gir mer krystallinske og renere faser. En annen fordel er at syntesene ofte går raskere.<sup>39, 56-57</sup> Det er også rapportert at oppvarming i mikrobølgeovn har gitt prøver som har jevnere størrelsesfordeling. Det ble gjort to ulike synteseserier i mikrobølgeovn.

**Tabell 14.** Oversikt over synteser gjort i mikrobølgeovn med varierende Al-kilder og høy konsentrasjon.

Prøve nummer	Al-kilde	P/Al	TEA/Al	$H_2O/Al_2O_3$	Temp/tid	Struktur
MaM002	Aluminium isopropoksid	1	1	70	200 °C/1t	AFI + Amorf
MaM003	Aluminium isopropoksid	1	1	50	200 °C/ 1t	AFI + Amorf
MaM004	Aluminium isopropoksid	1	1	50	200 °C/ 1t	AFI + Amorf

<b>MaM005</b>	Aluminium isopropoksid	1	1	40	200 °C/ 1t	Amorf
<b>MaM006</b>	Aluminium isopropoksid	1	1	50	200 °C/ 1t	Amorf
<b>MaM007</b>	Bøhmitt	1	1	50	200 °C/ 1t	Amorf
<b>MaM008</b>	Bøhmitt	1	1	50	200 °C/ 1t	AFI
<b>MaM009</b>	Bøhmitt	1	1	60	200 °C/ 1t	AFI + Amorf

Det fremgår i tabell 14 at de fleste syntesene i ikke gav krystaller med AFI-type struktur, men to synteser gav krystaller men en interessant morfologi. Krystallflatene i prøve MaM004 (figur 33) er interessante ved at det er tydelige forekomst av vekstterrasser på 001-flaten i enden av de heksagonale krystallene.



**Figur 32.** SEM bilder av krystaller fra syntese i mikrobølgeovn. Prøven til venstre (MaM004) er syntetisert med aluminium-isopropoksid som Al-kilde. Mens for prøven til venstre (MaM008) er det brukt bøhmitt.

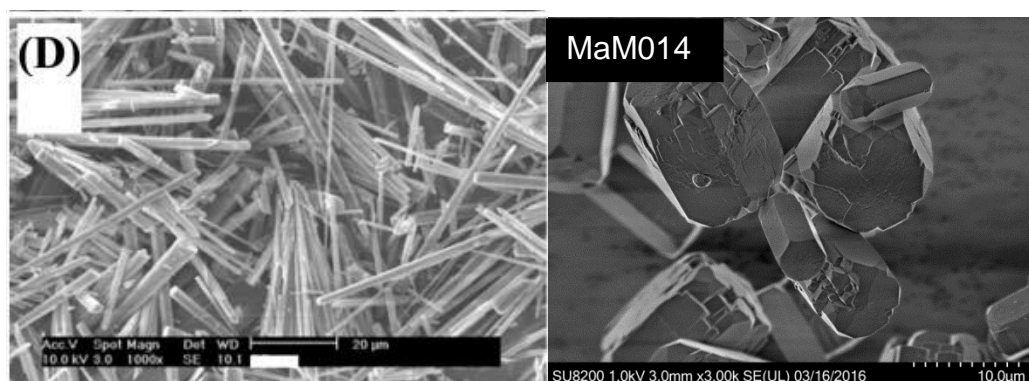
Jhung et al<sup>55</sup> rapporterer synteser hvor det hadde latt seg gjøre å syntetisere lange og veldig smale krystaller med AFI-struktur. Syntesen som ble gjort i denne oppgaven skiller seg fra den opprinnelige syntesen ved denne ikke er tilsatt HF og at syntesetiden ble endret fra 190°C/ 1time til 200 °C/ 2 timer.

**Tabell 15.** Synteser gjort med lav konsentrasjon og varierende mengde templat.

Prøvenummer	P/Al	TEA/Al	H <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Aldring	Temp/tid	Struktur
<b>MaM014</b>	1,1	3,5	250	20 timer	200°C/2 t	AFI
<b>MaM015</b>	1,1	2	250	20 timer	200°C/2 t	Amorf

<b>MAM016</b>	1,1	1	250	20 timer	200°C/2 t	AFI + Amorf
<b>MaM017</b>	1,1	1	250	Ingen	200°C/2 t	Amorf
<b>MaM018</b>	1,1	2	250	Ingen	200°C/2 t	Amorf
<b>MaM019</b>	1,1	3,5	250	Ingen	200°C/2 t	Amorf
<b>MaM020</b>	1,1	1	250	Ingen	200°C/2 t	Amorf
<b>MaM021</b>	1,1	2	250	Ingen	200°C/2 t	Amorf
<b>MaM022</b>	1,1	3,5	250	Ingen	200°C/2 t	Amorf

Det fremgår av tabell 15 at denne syntesen ikke resulterte i mange krystallinske prøver, men det er tydelig at aldringen hadde en effekt. En annen observasjon var at i de prøvene hvor AFI-struktur ble dannet, ble det ikke dannet nållignende krystaller, se figur 33.



**Figur 33.** SEM-bildet til venstre er fra studien til Jhung et al<sup>55</sup> mens bildet til høyre er av prøve MaM014.

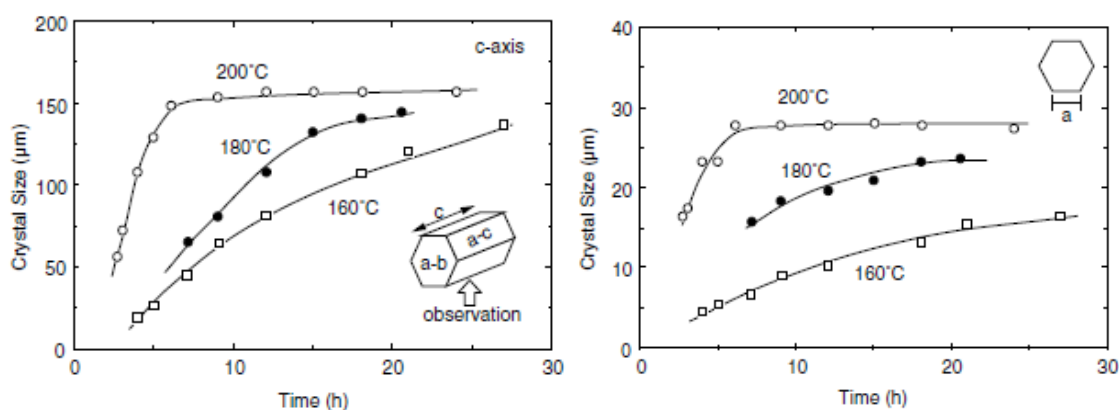
### 6.3.2 Endring av temperaturen

Syntese-temperatur er en viktig parameter og kan ha en stor innvirkning på det endelige produktet av syntesen, dette skyldes at en økende temperatur fremmer vekstraten til krystallene.<sup>35</sup> Studier gjort av Iwasaki<sup>18</sup> viser at syntese-temperatur påvirker vekst og utsende på krystallene. Tabell 16 viser hvilke synteser som ble gjort ved 160 og 180°C.

**Tabell 16.** Synteser gjort ved 180°C og 160°C.

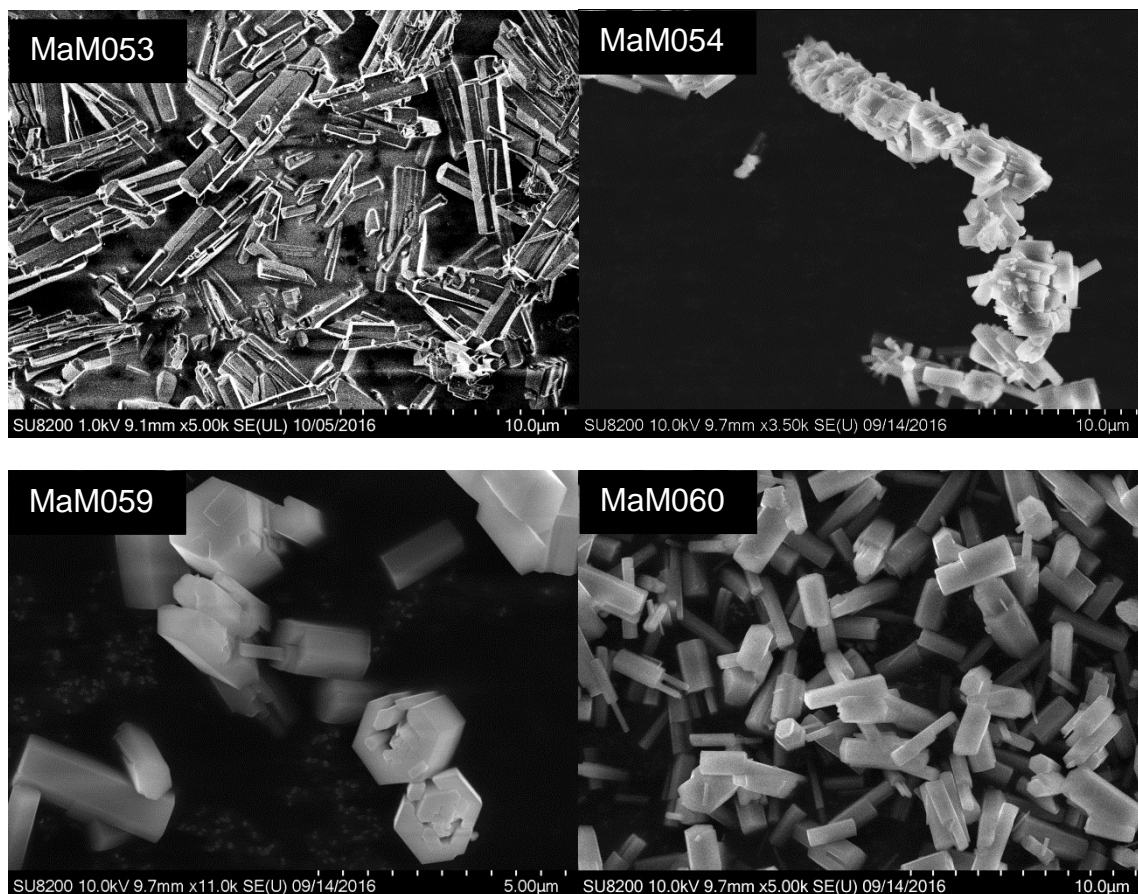
Prøvenummer	P/Al	TEA/Al	H <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Temp/tid	Struktur
MaM053	1	1	60	180°C/ 6t	AFI
MaM054	1	1	60	180°C/ 3t	AFI + Amorf
MaM055	1	1	60	180°C/ 5t	Amorf + AFI
MaM056	1	1	60	180°C/ 4t	Amorf
MaM057	1	1	50	160°C/ 16t	Amorf
MaM058	1	1	60	160°C/ 16t	Amorf
MaM059	1	1	70	160°C/ 16t	AFI
MaM060	1	1	80	160°C/ 16t	AFI

Tabell 16 viser at det bare er prøver laget ved 180 °C og med syntesetid på 6 timer som får krystaller med AFI-type struktur. Det stemmer overens med resultatene til Iwasaki, se figur 34. Figuren viser hvordan det tar tid før krystallene dannes ved 180 °C, som stemmer godt med funnene gjort i denne serien.



**Figur 34.** Plottet til venstre viser hvordan AFI-krystallene vokser i c-retning med hensyn på temperatur og tid, mens plottet til venstre viser vekst a-retning med hensyn på temperatur og og tid, fra referanse.<sup>18</sup>

Når det gjelder prøvene som er syntetisert ved 160 °C er det kun prøvene som har 70 og 80 molekvalenter vann som for krystaller med AFI-type struktur, se figur 35.



**Figur 35.** SEM-bilder av et utvalg av prøvene som presenteres i tabell 16.

### 6.3.3 Alternativ syntese for roterende ovn med variasjon i konsentrasjon

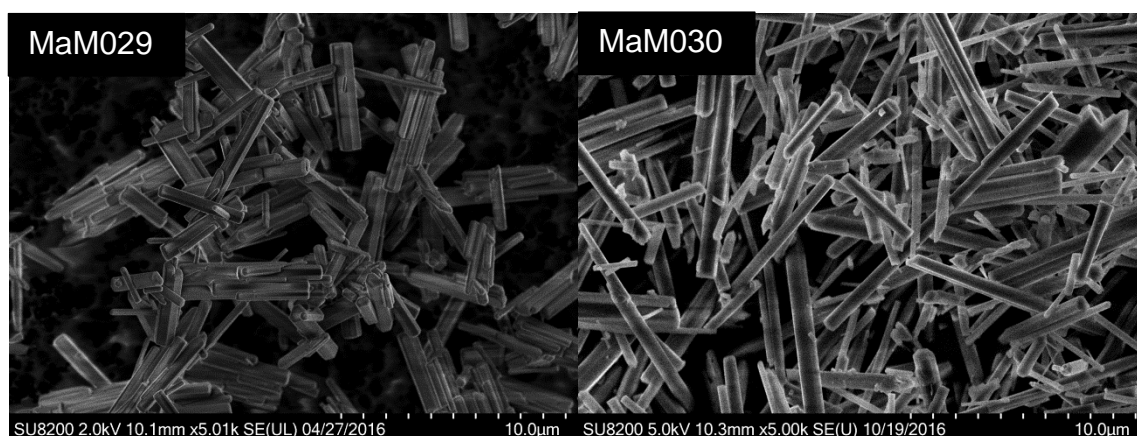
Syntese-metoden som ble brukt til å lage prøvene i avsnitt 6.1 og 6.2 har vist seg å fungere bra. Men før den syntesen ble satt i system ble det prøvd variasjoner som ikke hadde like stor suksess med hensyn på å gi produkter som inneholdt krystaller med AFI-type struktur, se tabell 17.

**Tabell 17.** Oversikt over prøver med alternativ syntese for roterende ovn.

Prøvenummer	P/Al	TEA/Al	H <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Temp/tid	Struktur
MaM023	1	1	50	200°C/ 3t	Amorf
MaM024	1	1	60	200°C/ 3t	Amorf
MaM025	1	1	70	200°C/ 3t	Amorf
MaM026	1	1	80	200°C/ 3t	Amorf

<b>MaM027</b>	1	1	50	200°C/ 5t	Amorf
<b>MaM028</b>	1	1	60	200°C/ 5t	Amorf
<b>MaM029</b>	1	1	70	200°C/ 5t	AFI
<b>MaM030</b>	1	1	80	200°C/ 5t	AFI

Fra tabell 17 kommer det frem at denne syntese-metoden kun gir produkter med AFI-type krystaller når syntesetid i ovn er 5 timer og konsentrasjonen er lav, se figur 36.



**Figur 36.** SEM-bilder av et utvalg av prøvene som presenteres i tabell 17.

## 6.4 Cu-AIPO-5 synteser

Kobber er et metall det er gjort relativt få forsøk på, med hensyn på å inkorporere det i strukturen til AIPO-5. Det er derfor lite litteratur å bygge på. Hensikten har vært å lage materialer med en varierende mengde kobber på tetraederplasser i strukturen, samtidig å kunne kontrollere morfologien til krystallene, slik det ble gjort med AIPO-5.

Parametere som har vært variert innenfor disse syntesene er konsentrasjon av vann, kobber og TEA, aldring av syntese-gel, og syntesetemperatur (og tid i ovn). I tabell 18 forklares variasjonen i de ulike parameterne. Forholdet mellom aluminium og fosfor har vært 1:1 slik det var for AIPO-5.



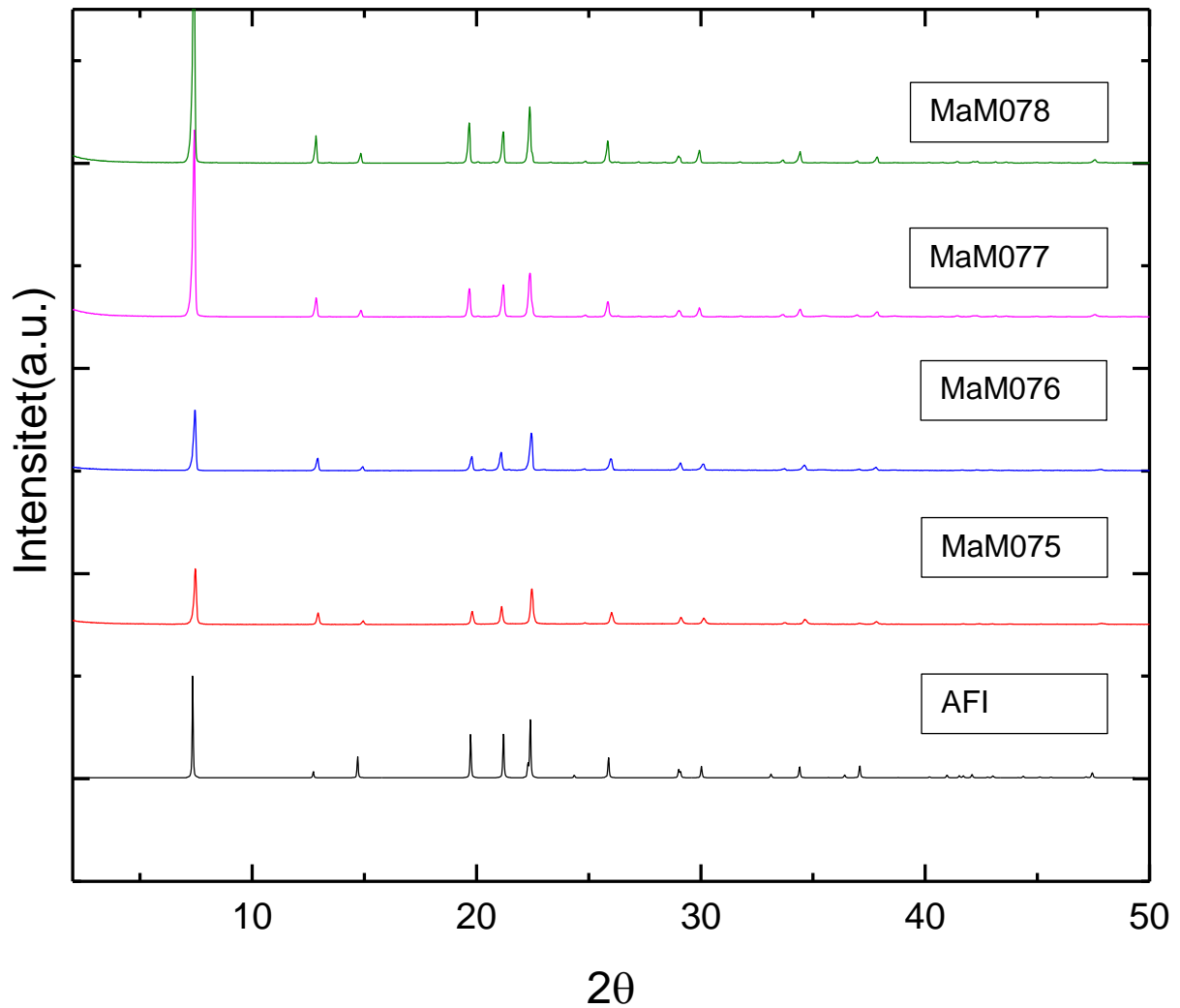
**Tabell 18.** Oversikt over varierende parametere i Cu-AIPO-5 synteser.

Konsentrasjon $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	Aldring	Temperatur/ tid i ovn	$\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{TEA}/\text{Al}_2\text{O}_3$
60 – 100	0 – 7 døgn	3h/200°C - 16h/160°C	0,05 – 0,10	1,0 – 1,5

#### 6.4.1 Serie 9 Cu-AIPO-5 200°C 3 timer

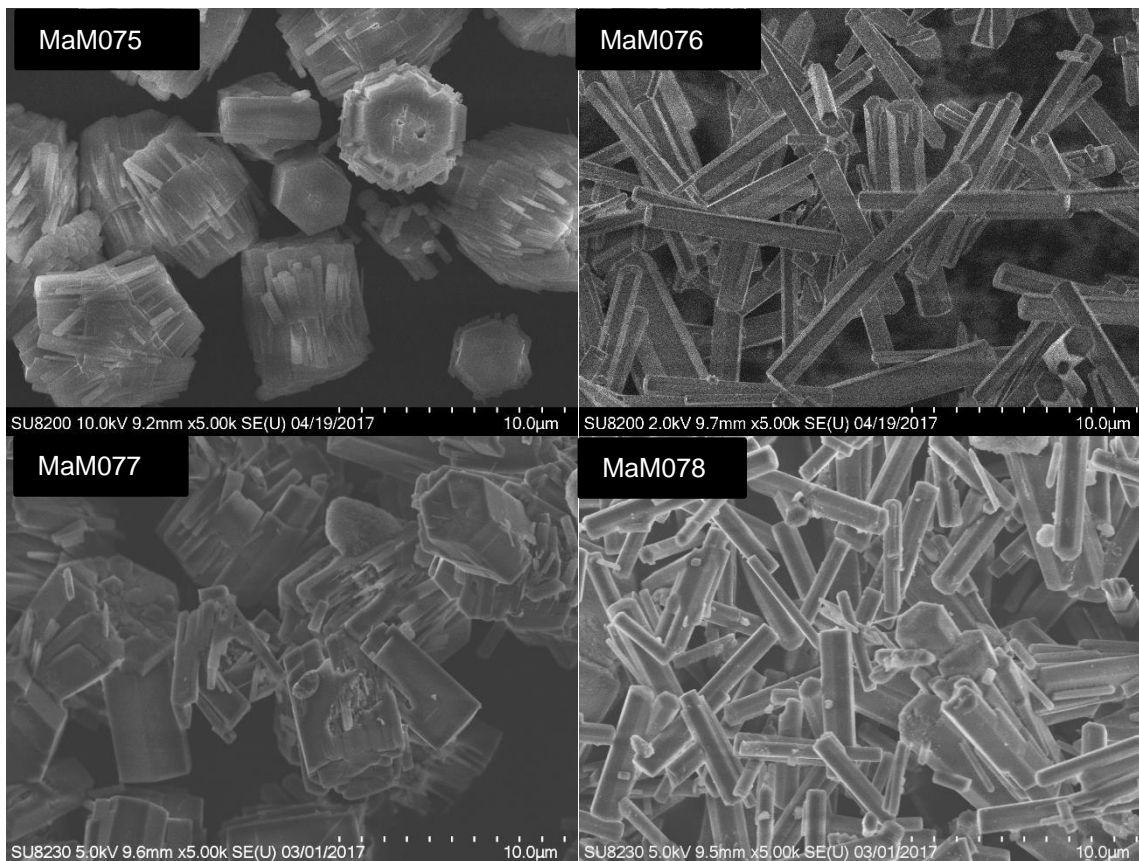
Serie 9 er syntetisert i roterende ovn ved 200 °C i 3 timer. Konsentrasjonen har variert mellom 60 til 100  $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Aldringen ble variert fra 0 til 7 døgn. Mengden kobber varierer mellom 0,05 til 0,10  $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_2$  og mengden templat varierer mellom 1,0 til 1,5  $\text{TEA}/\text{Al}$ . Hensikten var å undersøke om kombinasjonen av disse parameterne kunne resultere i krystalliske prøver med kobber i strukturen. For å måle om noen av disse kombinasjonene gav gode krystalline prøver ble det sett på krystallenes lengde og bredde (og forholdet mellom dem), deres utsene, krystallinitet og totaloverflate. En velutviklet krystall har form som vises i figur 14.

Ved forsøk på å substituere kobber inn i strukturen er det viktig å kunne vite hvor stor andel av det ferdig av produktet som er kobber i forhold hvor mye som ble tilsatt i syntesen. En annen viktig observasjon er hvordan kobberet fordeler seg i produktet, ettersom det er ønskelig at det fordeler seg jevnt utover i hele prøven.



**Figur 37.** Pulver-XRD diagram for prøvene i serie 9 Cu-AIPO-5 200°C 3 timer, i tillegg til en referanse diffraktogram for AIPO-5-struktur<sup>54</sup>, alle prøvene er kalsinerte før opptak av diffraktogrammene.

Ut ifra figur 37, kommer det frem at alle prøvene har en AFI-fase. Men i prøve MaM075 og MaM077 ser det ut å komme utslag som stammer fra andre faser i prøven.



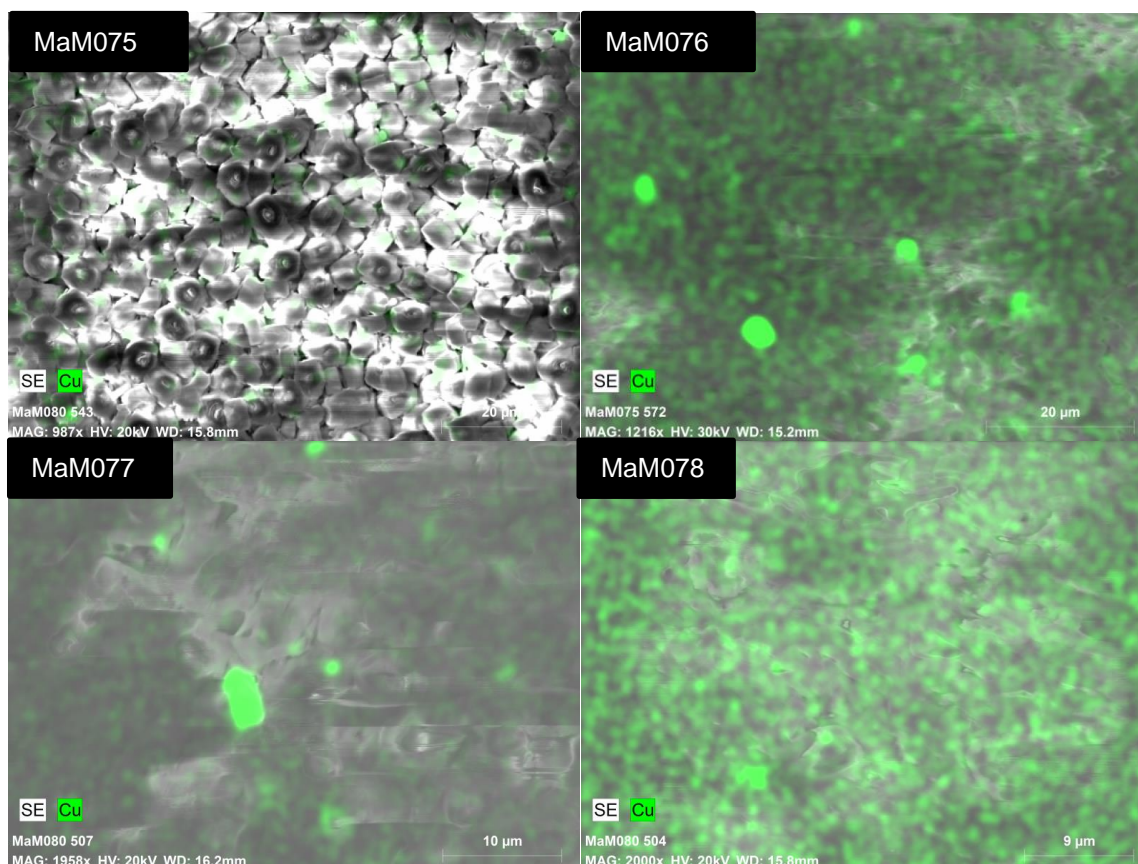
**Figur 38.** SEM bilder over Serie 9 Cu-AIPO-5 200 grader 3 timer, alle bildene har samme forstørrelse.

Prøve MaM075 (figur 38) har noen krystaller med heksagonal form som er vanlig for AFI-type krystaller (figur 14). Det forekommer sammenvokste krystallitter som ikke har denne formen. Disse sammenvokste krystallittene er større enn krystallene. Krystallene som forekommer har godt utviklede krystallflater, det gjelder ikke for de sammenvokste krystallittene.

Prøve MaM076 består av lange tynne krystaller med heksagonal form. Krystallene har godt utviklede krystallflater og lengden er lik.

Prøve MaM077 består av krystaller som delvis har heksagonal form. Det forekommer sammenvoksinger av krystaller, og deler av er amorf. Størrelsen på krystallene varierer.

Prøven MaM078 består av lange tynne krystaller med heksagonal form. Krystallflater er godt utviklet, men det forekommer sammenvoksinger av krystaller. Krystallene er like i størrelse.



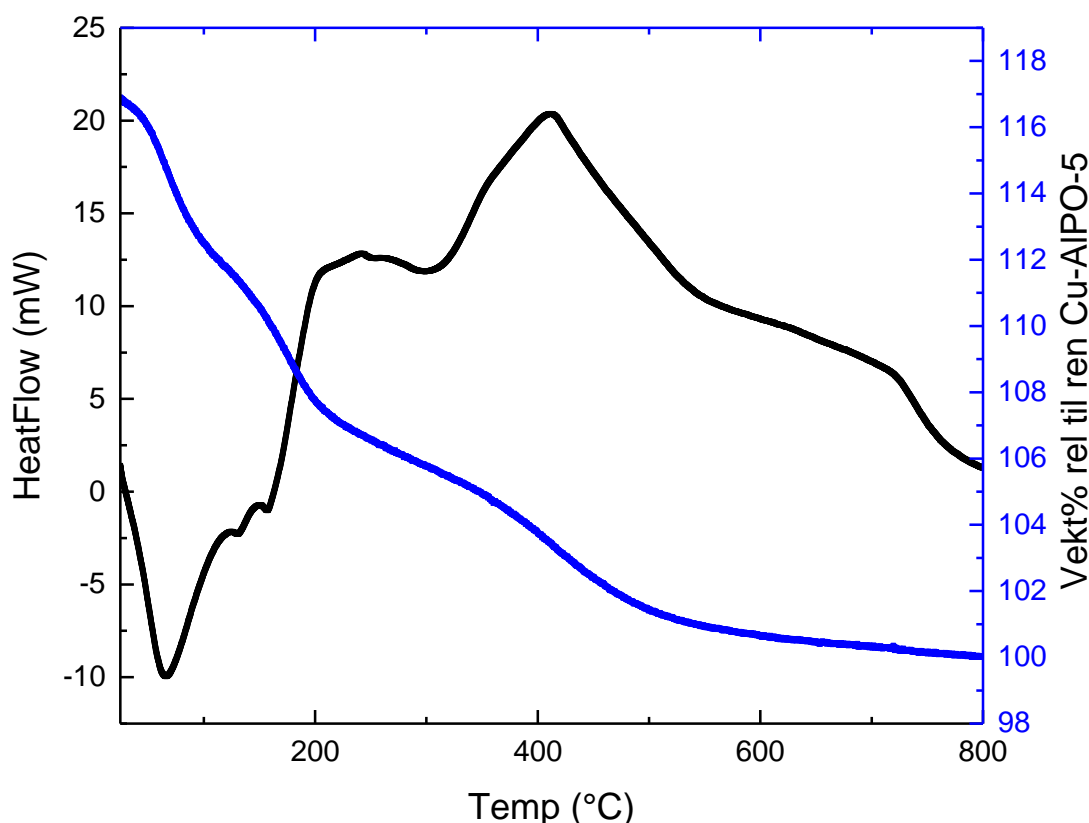
**Figur 39.** EDS analyser av kobberinnhold(grønt) og fordeling til prøvene i Serie 9 Cu-AIPO-5 200 grader 3 timer.

I figur 39 viser prøve MaM075 har kobber relativt jevnt fordelt. MaM076 har kobber jevn fordelt, men det forekommer akkumuleringer. Prøve MaM077 har store akkumulering av kobber, MaM078 har kobber relativt jevnt fordelt med små tendenser til akkumulering.

**Tabell 19.** Serie 9 Cu-AIPO-5 Syntetisert ved 200°C i 3 timer.

Prøve nummer	Aldring	H <sub>2</sub> O/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TEA/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cu/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Struktur	Lengde	D. meter	Diameter/ lengde	m <sup>2</sup> / g	Inkorporert Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
MaM079	Ingen	60	1,5	0,100	AFI	3,9 µm ± 0,1	3,27 µm	0,83	280	0,063(63%)
MaM080	Ingen	100	1,0	0,050	AFI	6,5 µm ± 1,5	1,2 µm	0,18	269	0,017(35%)
MaM081	7 døgn	60	1,0	0,100	AFI	3,4 µm ± 0,8	1,49 µm	0,44	234	0,052(52%)
MaM082	7 døgn	100	1,5	0,050	AFI	1,7 µm ± 0,2	1,37 µm	0,80	277	0,014(28%)

Ut ifra tabell 19 kommer det frem at prøve MaM075 har lange og brede krystaller med høy overflate, i tillegg inneholder denne prøven mye kobber. MaM076 har seriens lengste krystaller og et veldig lavt størrelsesforhold. Denne prøven inneholder mindre kobber og har en mye lavere overflate. Prøve MaM077 har krystaller med seriens høyeste størrelsesforhold, høy overflate. Denne prøven inneholder mest kobber i denne serien. Prøve MaM078 har lange krystaller, lavt størrelsesforhold, lav overflate og inneholder lite kobber.



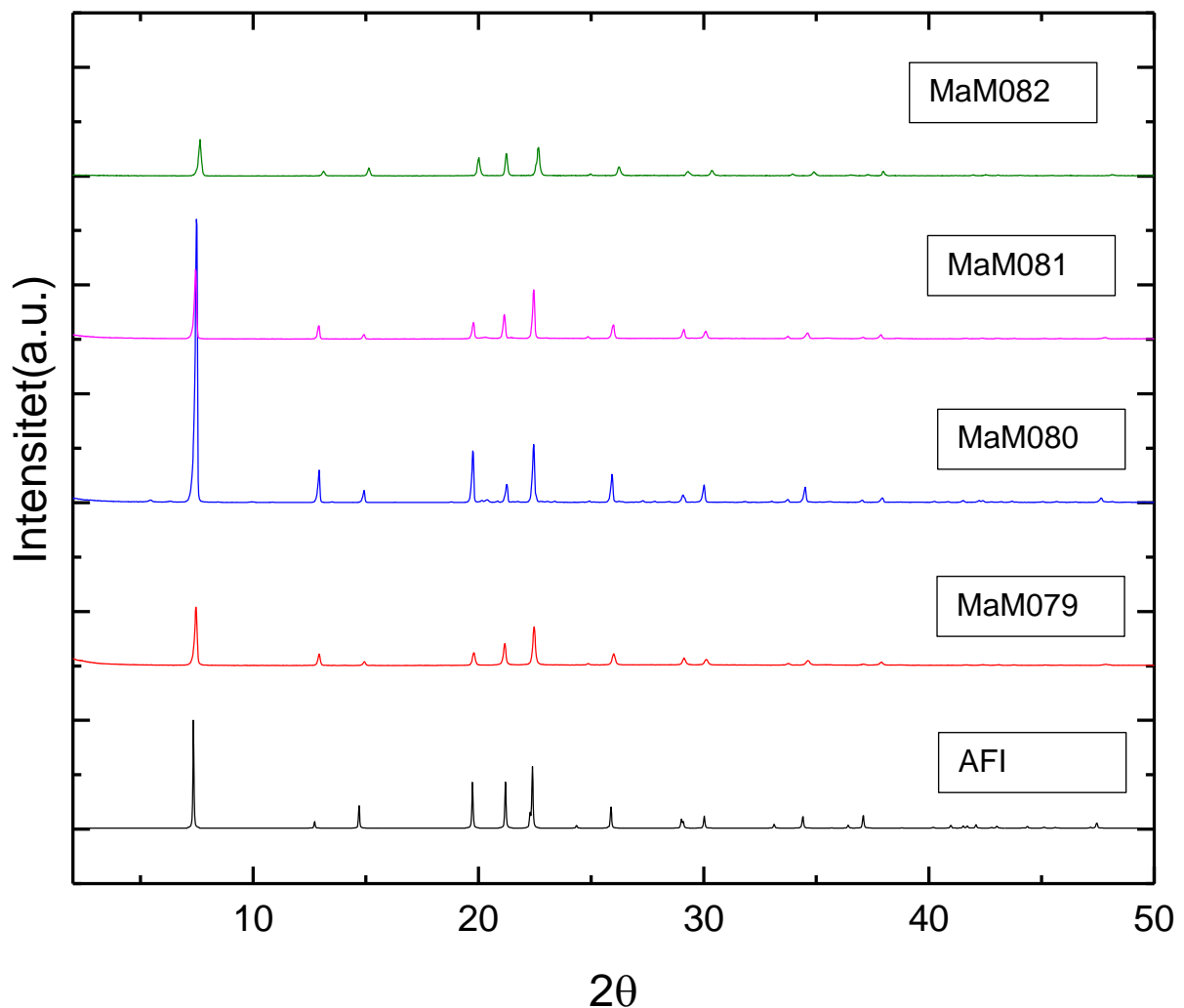
**Figur 40.** TGA-måling av uklasinert MaM075, 10°C/min fra 25°C til 800 °C. Den blå kurven som viser hvor dan meste parten av templatet er borte når temperature når 500 °C.

#### 6.4.2 Serie 10 Cu-AIPO-5 160°C 16 timer

Serie 10 er syntetisert i roterende ovn ved 160 °C i 16 timer. Konsentrasjonen har variert mellom 60 til 100 H<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Aldringen ble variert fra 0 til 7 døgn. Mengden kobber varierer mellom 0,05 til 0,10 Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub> og mengden templat varierer mellom 1,0 til 1,5 TEA/Al. Hensikten var å undersøke om kombinasjonen av disse parameterne kunne resultere i krystalliske prøver med kobber i strukturen. For å måle om noen av disse kombinasjonene gav gode krystalline prøver ble det sett på

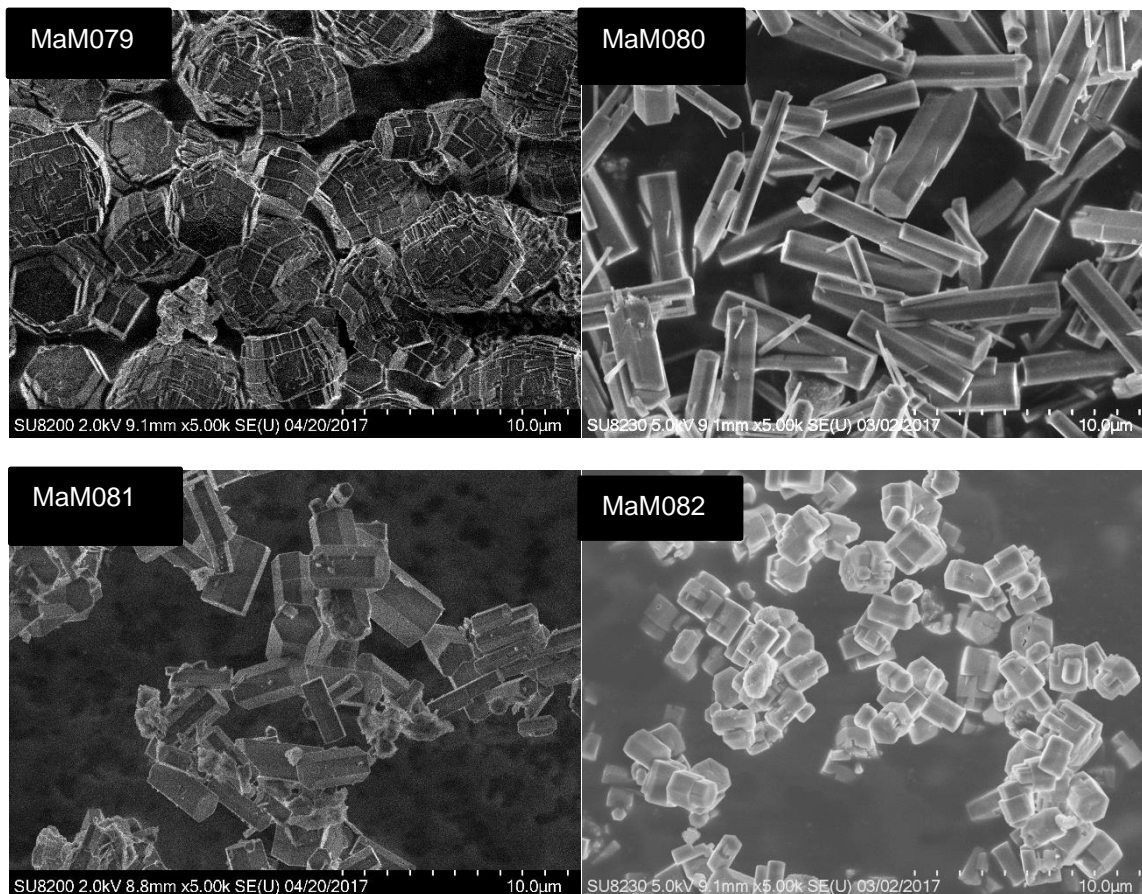
krystallenes lengde og bredde (og forholdet mellom dem), deres utsene, krystallinitet og totaloverflate. En velutviklet krystall har form som vises i figur 14.

Ved forsøk på å substituere kobber inn i strukturen er det viktig å kunne vite hvor stor andel av det ferdig av produktet som er kobber i forhold hvor mye som ble tilsatt i syntesen. En annen viktig observasjon er hvordan kobberet fordeler seg i produktet, ettersom det er ønskelig at det fordeler seg jevnt utover i hele prøven.



**Figur 41.** Pulver-XRD diagram for prøvene i serie 10 Cu-AIPO-5 160°C 16 timer. I tillegg til en referanse på diffraktogram for AIPO-5-struktur<sup>54</sup>, alle prøvene er kalsinerte før opptak av diffraktogrammene.

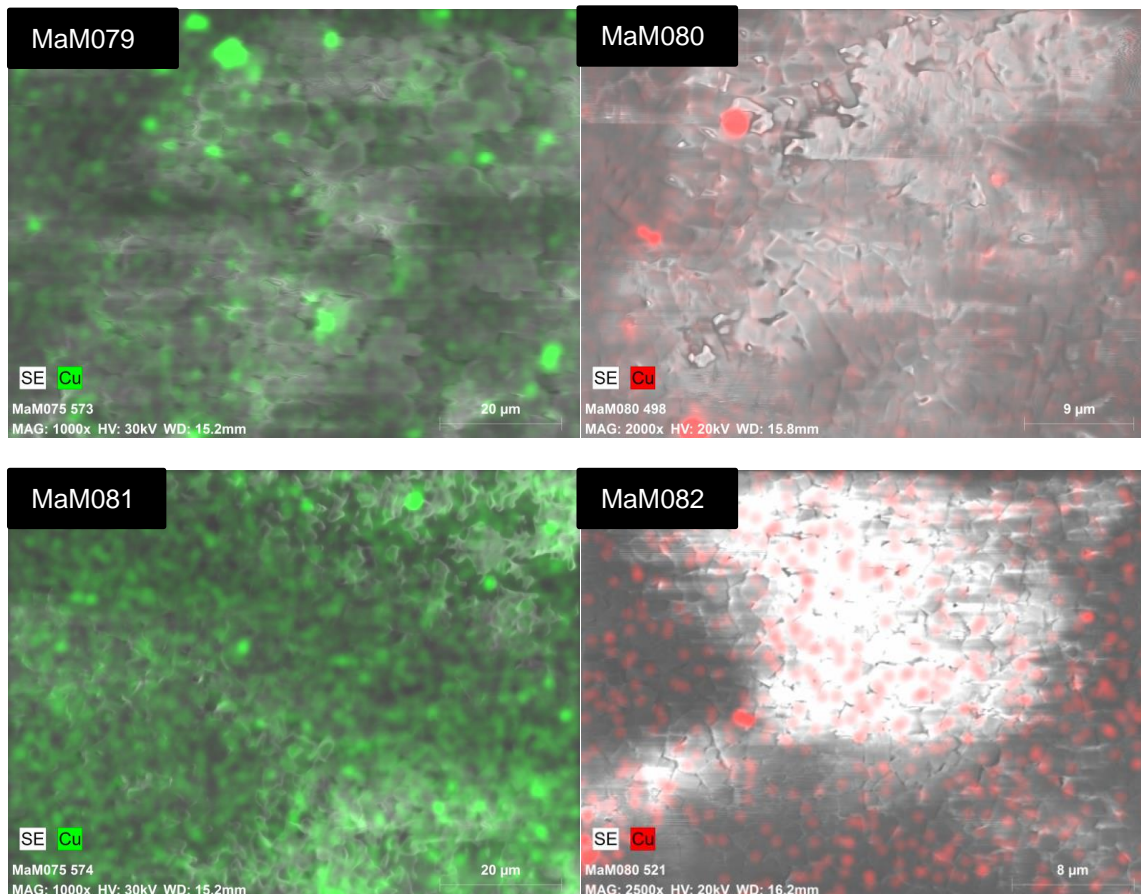
I figur 41 kommer det frem at alle prøvene har et AFI-fase. Men i prøve MaM080 og MaM081 forekommer det andre faser som ikke er AFI.



**Figur 42.** SEM bilder over Serie 10 Cu-AlPO-5 160 grader 16 timer, alle bildene har samme forstørrelse.

Prøve MaM079 består av krystaller (figur 42) som ikke har heksagonal form (figur 14), krystallflatene er utviklet i varierende grad. Størrelsen på krystallene varierer mye, de fleste er halvparten av størrelsen til største. Prøve MaM080 har krystaller med heksagonal form og godt utviklede krystallflater. Disse krystallene er lange og tynne og er like i størrelse bortsett fra forekomst av noen små krystaller. Prøve MaM081 har krystaller som er tilnærmet dobbelt så lange som de er korte. Krystallene har godt utviklede krystallflater, men størrelsen på krystallene varierer. Det forekommer også amorf materiale mellom krystallene. Prøve MaM082 består av korte krystaller med krystallflater som er utviklet i varierende grad. Størrelsen på krystallene virker å være lik.





**Figur 43.** EDS-analyse av kobberinnhold(grønt/rødt) og fordeling til prøvene i Serie 10 Cu-AIPO-5 160 grader 16 timer.

Prøve MaM079 (figur 43) viser tydelig forekomst av opphoping av kobber, det samme kan sies om prøve MaM080. Prøve MaM081 har en jevnere fordeling av kobber selv om det her også er tendenser til opphoping, det samme er tilfelle for prøve MaM082.

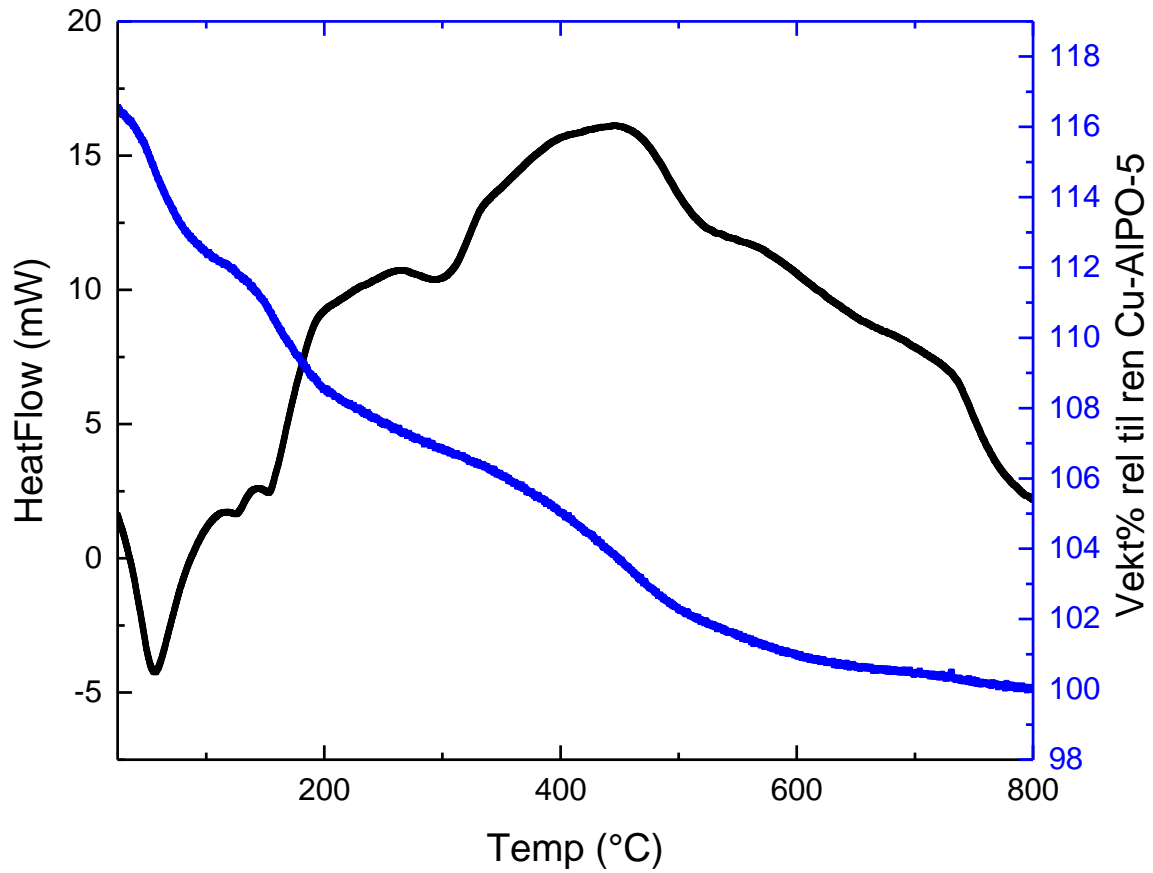
**Tabell 20.** Serie 10 Cu-AIPO-5 160 grader 16 timer.

Prøve nummer	Aldring	H <sub>2</sub> O/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TEA/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cu/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Struktur	Lengde	Diameter	Diameter / lengde	m <sup>2</sup> /g	Inkorporert Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
MaM079	Ingen	60	1,5	0,100	AFI	3,9 µm ± 0,1	3,27 µm	0,83	280	0,063(63%)
MaM080	Ingen	100	1,0	0,050	AFI	6,5 µm ± 1,5	1,20 µm	0,18	269	0,017(35%)
MaM081	7 døgn	60	1,0	0,100	AFI	3,4 µm ± 0,8	1,49 µm	0,44	234	0,052(52%)
MaM082	7 døgn	100	1,5	0,050	AFI	1,7 µm ± 0,2	1,37 µm	0,80	277	0,014(28%)

Det fremgår av tabell 20 at prøve MaM079 har krystaller som har et høyt størrelsesforhold, litt lav overflate men relativt høyt innhold av kobber. MaM080 har et veldig lavt størrelsesforhold, litt lav overflate og lavt innhold av kobber. Prøve



MaM081 har et middels lavt størrelsesforhold, veldig lav overflate og relativt høyt innhold av kobber. Prøve MaM082 har korte krystaller med et høyt størrelsesforhold overflaten er litt lav, det samme gjelder innholdet av kobber i prøven.



**Figur 44.** TGA-måling av uklassinert MaM082, 10°C/min fra 25°C til 800 °C. Den blå kurven som viser hvor dan meste parten av templatet er borte når temperature når 500 °C.

# 7 Diskusjon

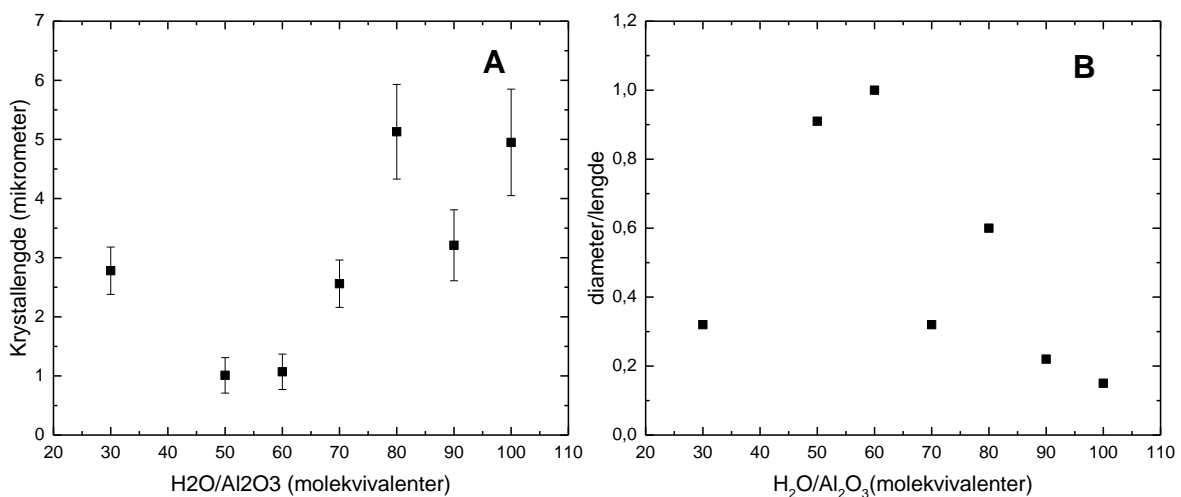
## 7.1 Effekten av å variere konsentrasjon

Det er gjort studier av hvordan konsentrasjonen i syntesen-gelen påvirker det endelige produktet, blant disse finnes studier gjort av Iwasaki<sup>18</sup> og Jhung et al.<sup>58</sup> I studien til Iwasaki ses det på forskjellen av 750 og 1500 molekvivalenter vann per mol  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , mens Jhung et al. Tar for forskjellen mellom 50 og 250 molekvivalenter vann per mol  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Begge undersøkelsene viser at konsentrasjon påvirker hvordan krystallene vokser og hvordan den endelige morfologien blir. Når konsentrasjonen senkes fremmes vekst i *c*-retning og resultatet blir lange, nålignende krystaller. I denne oppgaven har tilnærmingen vært litt annerledes, antall molekvivalenter har vært mye lavere og konsentrasjonen er endret kontinuerlig og systematisk, tidligere har de bare sammenlignet ytterpunktene.

**Tabell 21.** Serie 1 konsentrasjon av  $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  er variert mellom 30 og 100.

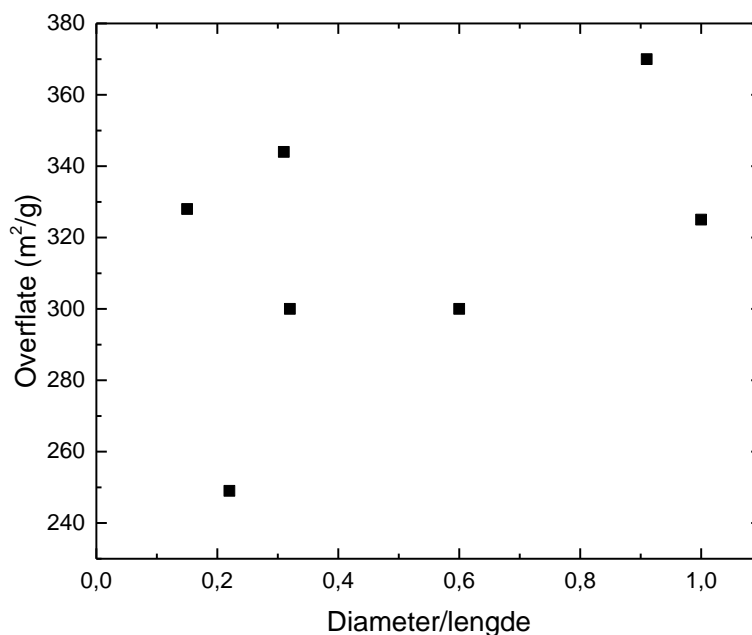
Prøvenummer	Mol $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	Struktur	Lengde	Diameter	d/l	Overflate
<b>MaM065</b>	30	AFI	2,8 $\mu\text{m} \pm 0,4$	0,8 $\mu\text{m} \pm 0,2$	0,32	344 $\text{m}^2/\text{g}$
<b>MaM035</b>	50	AFI	1,0 $\mu\text{m} \pm 0,3$	0,9 $\mu\text{m} \pm 0,3$	0,91	370 $\text{m}^2/\text{g}$
<b>MaM036</b>	60	AFI	1,1 $\mu\text{m} \pm 0,3$	1,1 $\mu\text{m} \pm 0,3$	1,00	325 $\text{m}^2/\text{g}$
<b>MaM066</b>	70	AFI	2,6 $\mu\text{m} \pm 0,4$	0,8 $\mu\text{m} \pm 0,2$	0,32	300 $\text{m}^2/\text{g}$
<b>MaM038</b>	80	AFI	5,1 $\mu\text{m} \pm 0,8$	3,1 $\mu\text{m} \pm 1,2$	0,60	300 $\text{m}^2/\text{g}$
<b>MaM039</b>	90	AFI	3,2 $\mu\text{m} \pm 0,6$	0,7 $\mu\text{m} \pm 0,2$	0,22	249 $\text{m}^2/\text{g}$
<b>MaM040</b>	100	AFI	5,0 $\mu\text{m} \pm 0,9$	0,7 $\mu\text{m} \pm 0,3$	0,15	328 $\text{m}^2/\text{g}$

Som det fremgår av tabell 21, øker lengden på krystallene når konsentrasjonen avtar. Det ser også ut til at når krystallene blir lengre så øker også størrelsesfordelingen. Størrelsesfordelingen er her oppgitt som usikkerheten i målingene, ettersom en større usikkerhet betyr at krystallene varierer mer i størrelse. Dette skyldes mest sannsynlig at når konsentrasjonen blir lav, blir det vanskeligere å få gelen fullstendig homogen.<sup>36</sup> Som følge av dette vil vekstvilkårene for krystaller variere i gelen. En lavere konsentrasjon fremmer krystallvekst fremfor nukleering.<sup>35</sup> Dette fører til slutt at det dannes krystaller som varierer veldig i størrelse. Diameteren ser ikke ut til å variere like mye, den er lavere for prøvene syntetisert med lavest konsentrasjon, men forskjellen er liten.



**Figur 45.** Plott A viser krystallenes lengde og størrelsesfordeling som funksjon av konsentrasjonen. Plott B viser hvordan forholdet mellom diameter og lengde endres med konsentrasjonen. Dataene er for serie 1, der konsentrasjonen av H<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> er variert fra 30-100.

Figur 45 viser hvordan lengden på krystallene varierer med konsentrasjon (A) og hvordan størrelsesforholdet (diameter/lengde) varierer med konsentrasjon (B). Lengden på krystallene blir lengre når vannmengden øker. En prøve som MaM065 (30 H<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) passer ikke helt inn i denne trenden. Økt mende vann ser ut til å gi et lavere d/l-forhold, altså lengre krystaller. Prøvene MaM065 og MaM038 passer heller ikke helt inn i trenden.



**Figur 46.** Overflateareal som funksjon av størrelsesforholdet mellom diameter og lengde. Serie 1 der konsentrasjon  $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  er variert mellom 30 og 100.

Tabell 21 lister overflatemålingene til prøvene i serie 1. I figur 46 er overflatearealet plottet mot størrelsesforholdet mellom diameter og lengde. Det som kommer tydelig frem er at de prøvene som har høyest overflate også er de som har høyest  $d/l$ -verdi, altså kortest. Det er store variasjoner i denne serien. En mulig årsak for at overflaten minker når størrelsesforholdet blir lavere er basert på krystallenes oppbygging. Som nevnt i del 3.1 har AFI-strukturen 1-dimensjonale kanaler som går langs  $c$ -aksen i krystallen, en lav diameter vil da bety at det er færre kanaler enn hos en prøve som har bredere diameter. Krystallene vil aldri være fullstendig fri for defekter, slike defekter kan føre til en delvis eller fullstendig blokkering av en kanal. Sannsynligheten for at dette skjer øker naturligvis når kanalene blir lange.

I denne serien ble konsentrasjon variert mellom 30 og 100 molekvivalenter vann, resultatene tyder på at høy konsentrasjon gir korte krystaller med høy overflate, mens lav konsentrasjon gir lange, tynne krystaller med lavere overflate. De lange krystallene hadde også en bredere størrelsesfordeling.

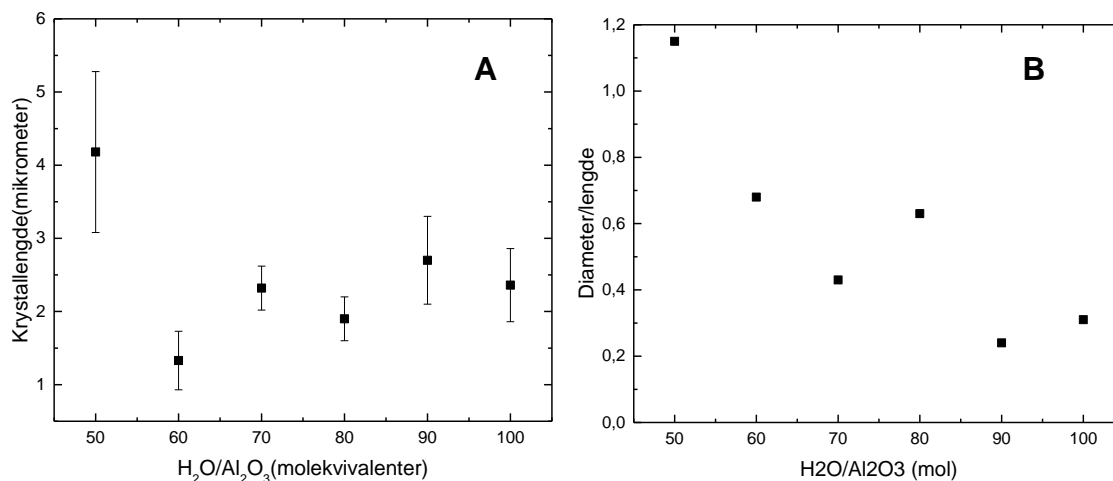
Resultatene fra serie 2 der konsentrasjon  $H_2O/Al_2O_3$  er variert mellom 50 og 100 er presanteret i tabell 22. I denne serien ble syntese gelen aldret 1 døgn.

**Tabell 22.** Serie 2 konsentrasjon av  $H_2O/Al_2O_3$  er variert mellom 50 og 100.

Prøvenummer	Mol $H_2O/Al_2O_3$	Struktur	Lengde	Diameter	d/l	Overflate
<b>MaM043</b>	50	AFI	4,2 $\mu\text{m} \pm 1,1$	4,8 $\mu\text{m} \pm 0,8$	1,15	313 $\text{m}^2/\text{g}$
<b>MaM044</b>	60	AFI	1,3 $\mu\text{m} \pm 0,4$	0,9 $\mu\text{m} \pm 0,2$	0,68	348 $\text{m}^2/\text{g}$
<b>MaM045</b>	70	AFI	2,3 $\mu\text{m} \pm 0,3$	1,0 $\mu\text{m} \pm 0,3$	0,43	288 $\text{m}^2/\text{g}$
<b>MaM046</b>	80	AFI	1,9 $\mu\text{m} \pm 0,3$	1,2 $\mu\text{m} \pm 0,2$	0,63	291 $\text{m}^2/\text{g}$
<b>MaM049</b>	90	AFI	2,7 $\mu\text{m} \pm 0,6$	0,7 $\mu\text{m} \pm 0,2$	0,24	308 $\text{m}^2/\text{g}$
<b>MaM050</b>	100	AFI	2,4 $\mu\text{m} \pm 0,5$	0,7 $\mu\text{m} \pm 0,3$	0,31	334 $\text{m}^2/\text{g}$

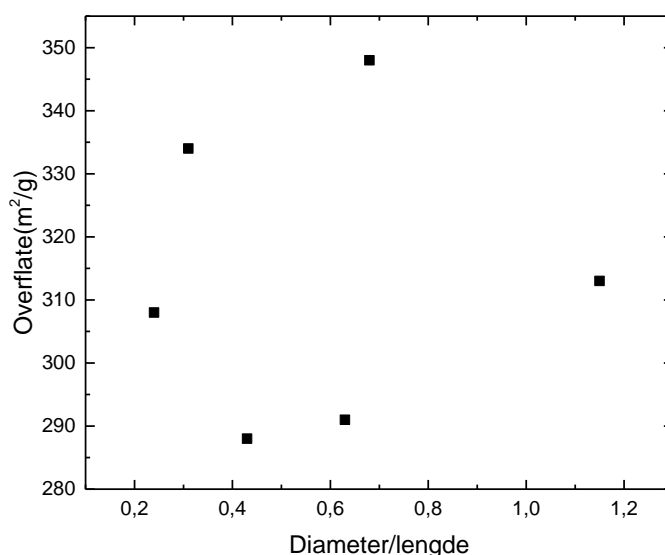
Det fremgår i tabell 22 at prøve MaM043 har denne seriens største krystaller, mens MaM044 har seriens korteste. Mellom prøve MaM044 (60 molekvivalenter vann) og MaM050 (100 molekvivalenter) øker lengden, mens diameteren til krystallene minker. Dette betyr videre at størrelsesforholdet blir lavere hos prøve MaM050 enn det er hos prøve MaM044. Disse to trendene kan observeres i figur 47.

Om prøve MaM043 utelates, ser man at forskjellen på korteste (1,3  $\mu\text{m}$ ) og lengste (2,7  $\mu\text{m}$ ) prøve er liten. Dette kan skyldes 1 døgn med aldring, ettersom det gir mulighet for å danne krystallkimer i syntese-gelen som krystallene kan vokse på når de kommer i ovnen.



**Figur 47.** Serie 2: plott A viser krystallenes lengde og størrelsesfordeling som funksjon av konsentrasjonen. Plott B viser hvordan forholdet mellom diameter og lengde endres med konsentrasjonen. Dataene er for serie 2, der konsentrasjonen av  $H_2O/Al_2O_3$  er variert fra 30-100.

Overflatearealet beregnet fra  $N_2$ -adsorpsjons isotermer for prøvene i Serie 2 ligger mellom  $288 \text{ m}^2/\text{g}$  og  $348 \text{ m}^2/\text{g}$  (Tabell 22). Høyest verdi forekommer for prøve MaM044 som har de korteste krystallene. Begge verdiene som er under  $300 \text{ m}^2/\text{g}$  forekommer hos MaM045 og MaM046. Begge disse prøvene ble rekalsinert på grunn av forekomst av urenheter. Sammenhengen mellom overflateareal og d/l vises i figur 48, det er ingen synlig trend og observere for denne serien.



**Figur 48.** Overflateareal som funksjon av størrelsesforholdet mellom diameter og lengde Serie 2 der konsentrasjon  $H_2O/Al_2O_3$  er variert mellom 50 og 100.

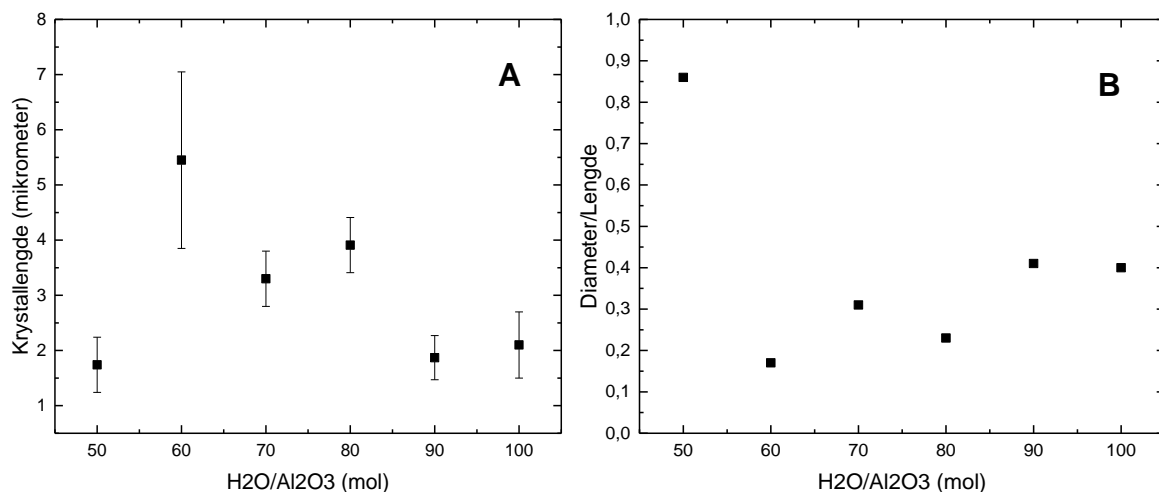
I denne serien ble konsentrasjon variert mellom 50 og 100 molekvivalenter vann, resultatene tyder på at høy konsentrasjon gav korte krystaller med høy overflate. Lav konsentrasjon gav lange, tynne krystaller med lavere overflate som varierte mer i lengde. Men om prøve MaM043 ikke tas med i betraktningen, har denne serien vesentlig mindre forskjell i lengden mellom korteste og lengste krystall.

Resultater fra serie 3 der konsentrasjon  $H_2O/Al_2O_3$  er variert mellom 50 og 100 er presentert i tabell 23. I denne serien ble syntese-gelen aldret 3 døgn.

**Tabell 23.** Serie 3 konsentrasjon av  $H_2O/Al_2O_3$  er variert mellom 50 og 100.

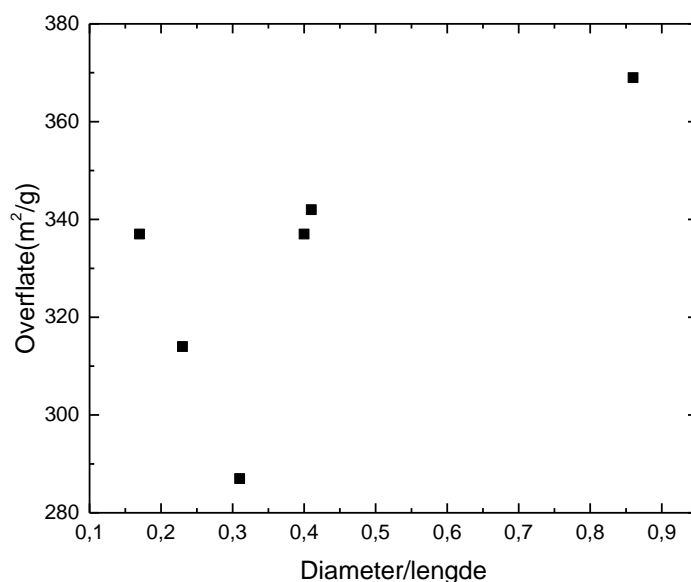
Prøvenummer	Mol $H_2O/Al_2O_3$	Struktur	Lengde	Diameter	d/l	Overflate
MaM031	50	AFI	1,7 $\mu\text{m} \pm 0,5$	1,5 $\mu\text{m} \pm 0,7$	0,86	369 $\text{m}^2/\text{g}$
MaM032	60	AFI	5,5 $\mu\text{m} \pm 1,6$	0,9 $\mu\text{m} \pm 0,4$	0,17	337 $\text{m}^2/\text{g}$
MaM033	70	AFI	3,3 $\mu\text{m} \pm 0,5$	1,0 $\mu\text{m} \pm 0,2$	0,31	287 $\text{m}^2/\text{g}$
MaM034	80	AFI	3,9 $\mu\text{m} \pm 0,5$	0,9 $\mu\text{m} \pm 0,14$	0,23	314 $\text{m}^2/\text{g}$
MaM051	90	AFI	1,9 $\mu\text{m} \pm 0,4$	0,8 $\mu\text{m} \pm 0,3$	0,41	342 $\text{m}^2/\text{g}$
MaM052	100	AFI	2,1 $\mu\text{m} \pm 0,6$	0,9 $\mu\text{m} \pm 0,2$	0,40	337 $\text{m}^2/\text{g}$

Det fremgår i tabell 23 at prøve MaM031 har seriens korteste mens prøve MaM032 har de lengste krystallene. Foruten prøve MaM031, er variasjonen i diameter liten mellom de ulike prøvene, det er derimot en stor variasjon med hensyn på krystalllengde. Det som skiller denne serien fra Serie 1 (ingen aldring) og 2 (1 døgn aldring) er at de lengste krystallene i denne serien er syntetisert med 60-80 molekvivalenter vann. Trenden for lengde i figur 49A blir da, med unntak MaM031, at lengden blir kortere når konsentrasjonen blir lavere. Det er mulig at dette skyldes økende aldring. Størrelsesforholdet varierer mye i denne serien, og siden MaM032-034 hadde de lengste krystallene fører dette til laveste d/l-verdiene. Trenden som observeres i figur 49B blir da at størrelsesforholdet blir høyere når konsentrasjon blir lavere



**Figur 49.** Plott A viser krystallenes lengde og størrelsesfordeling som funksjon av konsentrasjonen. Plott B viser hvordan forholdet mellom diameter og lengde endres med konsentrasjonen. Dataene er for serie 3, der konsentrasjonen av H<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> er variert fra 50-100.

Overflatemålinger for Serie 3 (Tabell 23) varierer i totalt overflateareal fra 287-369 m<sup>2</sup>/g, hvor prøve MaM031 har høyest verdi og MaM033 har den laveste. Dette er den eneste prøven i denne serien som er under 300 m<sup>2</sup>/g. I figur 50 vises sammenhengen mellom d/l-verdien og totalarealet, det er en tydelig trend mellom høy d/l-verdi og overflate. Men variasjonen er stor når d/l-verdien er mellom 0,2 og 0,5.



**Figur 50.** Overflateareal som funksjon av størrelsesforholdet mellom diameter og lengde for Serie 3 der konsentrasjon H<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> er variert mellom 50 og 100.



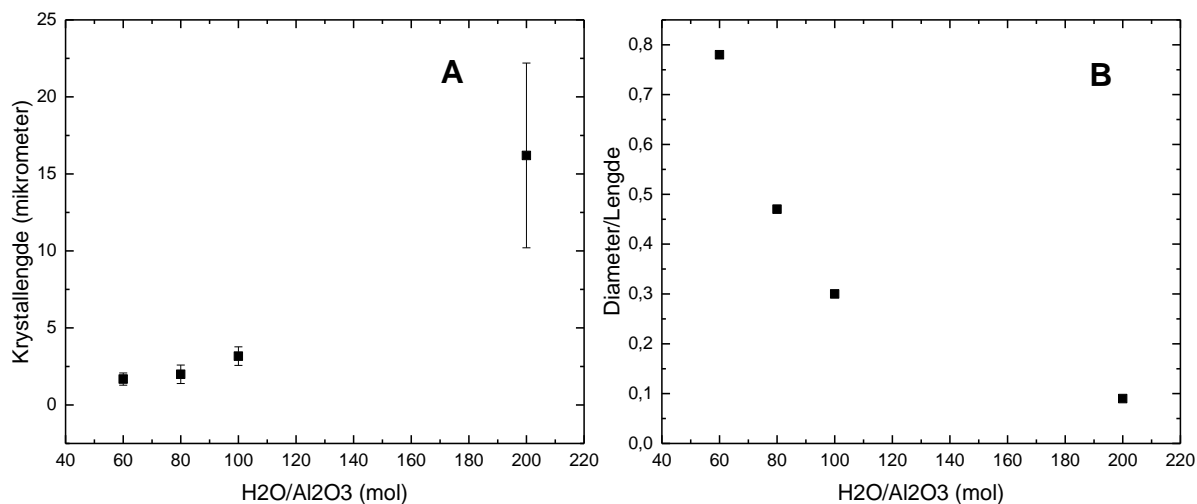
I denne serien ble konsentrasjon variert mellom 50 og 100 molekvivalenter vann, resultatene tyder på at høy konsentrasjon gir lange krystaller, med unntak av MaM031, mens lav konsentrasjon gav kortere krystaller med lavere overflate. De lange krystallene varierte også mer i lengde. Forskjellen mellom korteste og lengste krystall var større enn observert for serie 2. Overflaten ser ut til å være høy når d/l-verdien er høy.

Resultater for serie 4 der konsentrasjon  $H_2O/Al_2O_3$  er variert mellom 60 og 200 molekvivalenter vann er presentert i tabell 24. I denne serien ble syntese-gelen aldret i 7 døgn.

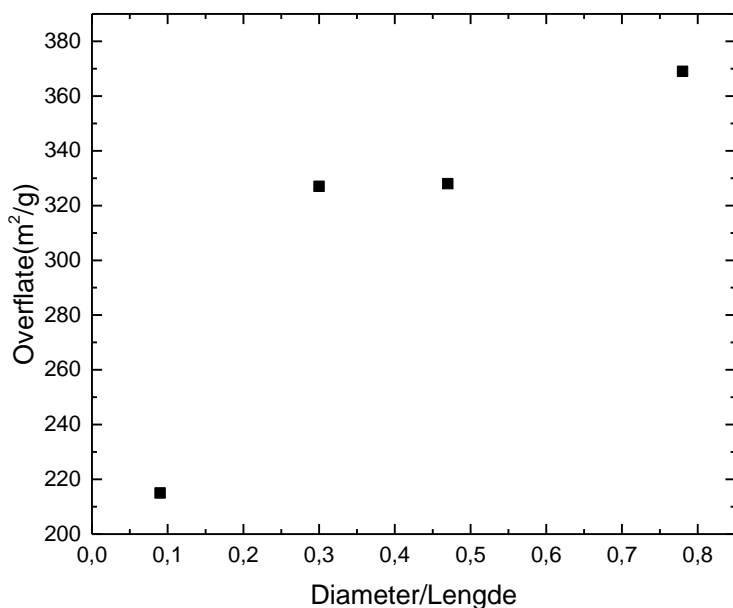
**Tabell 24.** Serie 4 Konsentrasjon av  $H_2O/Al_2O_3$  er variert mellom 60-200.

Prøvenummer	Mol $H_2O/Al_2O_3$	Struktur	Lengde	Diameter	d/l	Overflate
MaM061	60	AFI	1,7 $\mu\text{m} \pm 0,4$	1,4 $\mu\text{m} \pm 0,4$	0,78	369 $\text{m}^2/\text{g}$
MaM062	80	AFI	2,0 $\mu\text{m} \pm 0,6$	0,9 $\mu\text{m} \pm 0,4$	0,47	328 $\text{m}^2/\text{g}$
MaM063	100	AFI	3,2 $\mu\text{m} \pm 0,6$	1,1 $\mu\text{m} \pm 0,2$	0,30	327 $\text{m}^2/\text{g}$
MaM064	200	AFI	16 $\mu\text{m} \pm 6$	1,4 $\mu\text{m} \pm 0,3$	0,09	215 $\text{m}^2/\text{g}$

Fra tabell 24 fremgår det at når konsentrasjonen blir lavere, går fra 60 til 200 molekvivalenter vann, blir krystallene tydelig lengre (figur 51A) og går fra en tønnelignende form til å få en mer nållignende form. Det betyr at størrelsesforholdet blir lavere når konsentrasjonen blir lav (Figur 51B).



**Figur 51.** Plott A viser krystallenes lengde og størrelsesfordeling funksjon av konsentrasjonen. Plott B t viser hvordan forholdet mellom diameter og lengde endres med konsentrasjonen. Datene er for serie 4, der konsentrasjonen av  $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  er variert fra 60-200.

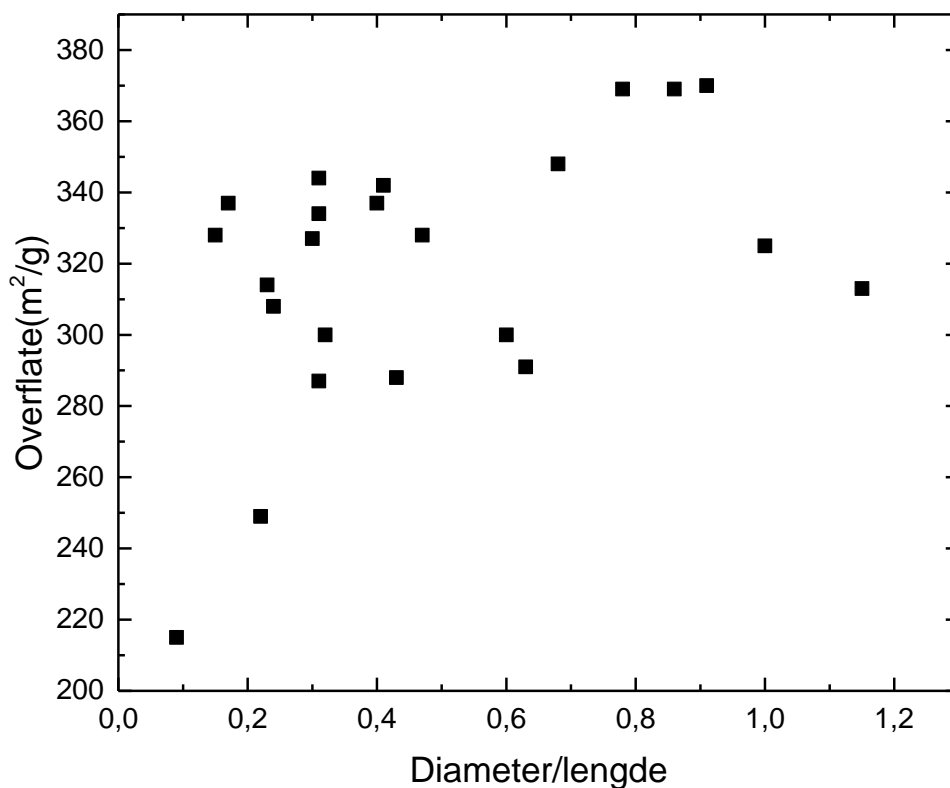


**Figur 52.** Overflateareal som funksjon av størrelsesforholdet mellom diameter og lengde for Serie 4 der konsentrasjon  $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  er variert mellom 60 og 200.

Tabell 24 lister overflatemålingene til serie 4, disse er plottet mot d/l. Prøve MaM061, MaM062 og MaM063 har rimelige verdier, henholdsvis 369, 328 og 329  $\text{m}^2/\text{g}$ . Prøve MaM064 har derimot kun 215  $\text{m}^2/\text{g}$ , en lav verdi for AFI-type struktur. I figur 52 kommer korrelasjonen mellom overflate og d/l-verdi tydelig frem.

I denne serien ble konsentrasjon variert mellom 60 og 200 molekvivalenter vann, resultatene tyder på at høy konsentrasjon gir korte krystaller med høy overflate, mens lav konsentrasjon gir lange krystaller med lav overflate. Forskjellen mellom korteste og lengste krystall var stor. Overflaten ser ut til å være høy når d/l-verdien er høy.

I Serie 1 (Ingen aldring) forekom det en tydelig trend som viste at konsentrasjonen påvirket krystallenes størrelse og morfologi. Høy konsentrasjon resulterte i korte krystaller med høy d/l-verdi. Når konsentrasjon ble lavere ble krystallene gradvis lengre og d/l-verdien sank. I Serie 2 (1 døgn aldring) ble det funnet lignende trender, men her økte ikke krystallene like mye i lengde når konsentrasjonen ble lavere. Serie 3 (3 døgn aldring) hadde derimot ikke en slik trend, vel og merke var prøve MaM031 (50 H<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) seriens korteste prøve. Men foruten den prøven, ble krystallene kortere når konsentrasjonen ble lavere. I Serie 4 (7 døgn aldring) er trenden mellom konsentrasjon og lengden lik den som ble observert i serie 1 og 2, krystallene blir lengre når konsentrasjonen blir lavere.



**Figur 53.** Plott som viser hvordan totalt overflateareal endrer seg med hensyn på størrelsesforholdet mellom diameter og lengde for Serie 1,2,3 og 4.

I figur 53 er alle overflatene plottet mot størrelsesforholdet for alle prøver i serie 1-4. Det kan tydelig observeres en trend mellom d/l-verdi og overflate, ved høye overflatemålinger har krystallene en høy d/l-verdi ( $>0,7$ ), og når d/l-verdien synker gjelder det samme for overflaten. Men det er også tydelig at når d/l-verdien er mellom 0,2 og 0,6 er variasjonen stor.

## 7.2 Aldring av gelen

Aldring av gelen er en parameter som påvirker krystallenes morfologi. Det er gjort studier som viser at aldring har en effekt på krystall morfologien, Alfaro et al.<sup>41</sup> og Ogura et al.<sup>42</sup>. Alfaro tar for seg syntese av zeolitt A ved lave konsentrasjoner, aldringen varierer fra 24 til 144 timer i deres arbeider. Lang aldring gav mer krystalliske prøver uten agglomerering av små krystaller. Ogura benytter seg av aldring ved romtemperatur mellom 1 time og 7 dager. Denne studien ser på syntese av zeolitt-Y. Økende aldring førte til dannelse av mer krystalliske prøver og det ble ikke dannet uønskede faser. Dette var tilfelle for prøvene som hadde kort aldring av syntesegelen. Disse studiene undersøker med sammensetninger  $\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$  og ikke  $\text{AlPO}_4$ , og de viser at aldring har en effekt ved hydrotermale zeolitt-synteser. Hensikten med denne delen av oppgaven har vært å undersøke hvordan aldring kan påvirke syntese av AIPO-5 materialer.

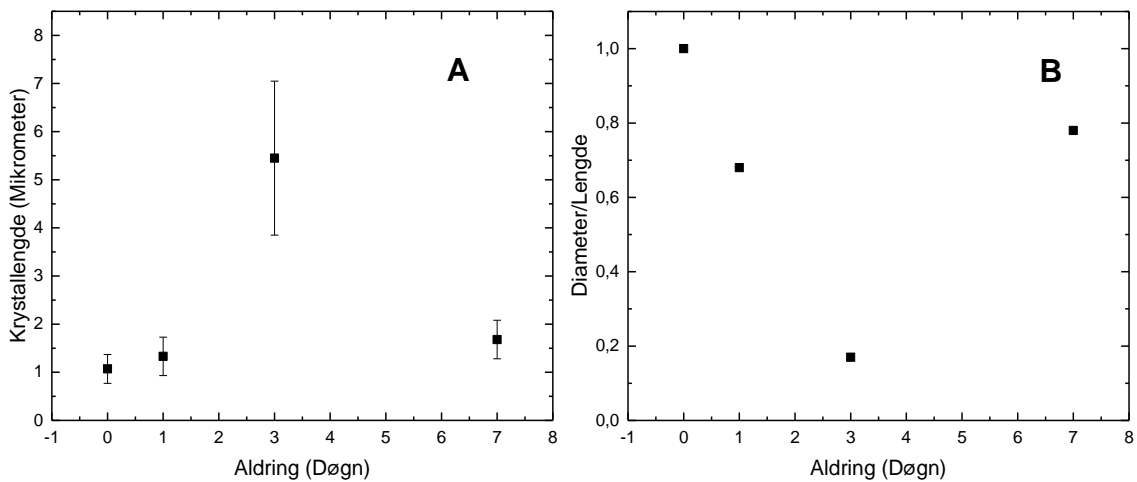
Serie 5 (Aldring i 0-7 døgn,  $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 60$ ) presenteres i tabell 25. Denne viser hvordan aldringen påvirker produktet i de ulike prøvene når konsentrasjonen er konstant lik 60 molekvivalenter vann.

**Tabell 25.** Serie 5 Aldring i 0-7 døgn,  $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 60$ .

Prøvenummer	Aldring	Struktur	Lengde	Diameter	d/l	Overflate
MaM036	Ingen	AFI	$1,1 \mu\text{m} \pm 0,3$	$1,1 \mu\text{m} \pm 0,3$	1,00	$325 \text{ m}^2/\text{g}$
MaM044	1 døgn	AFI	$1,3 \mu\text{m} \pm 0,4$	$0,9 \mu\text{m} \pm 0,2$	0,68	$348 \text{ m}^2/\text{g}$
MaM032	3 døgn	AFI	$5,5 \mu\text{m} \pm 1,6$	$0,9 \mu\text{m} \pm 0,4$	0,17	$337 \text{ m}^2/\text{g}$
MaM061	7 døgn	AFI	$1,7 \mu\text{m} \pm 0,4$	$1,4 \mu\text{m} \pm 0,4$	0,78	$369 \text{ m}^2/\text{g}$

Serie 5 (Tabell 25) viser at lengden på krystallene øker fra prøve MaM036 til MaM032 (fra 0 til 3 døgn aldring), men at lengden blir kortere for prøve MaM061, denne trenden vises i figur 54A. Diameteren til krystallene blir derimot mindre fra

prøve MaM036 til MaM032 og øker til prøve MaM061. Størrelsesforholdet (d/l) får en trend som er motsatt av den for krystall-lengden. Den starter høyt for prøve MaM036, blir så merkbart lavere med MaM044, er veldig lav for MaM032 før den stiger betraktelig med MaM061. Trenden kan også observeres i figur 54B. Det kan se ut som om det er en klar trend at krystall-lengden øker med økt aldring, men prøven med lengst aldring (7 døgn) bryter trenden.



**Figur 54.** Serie 5, plott A viser krystallengden som funksjon av aldring, mens plott B viser hvordan forholder mellom diameter og lengde endres ved aldring.

Dannelse og vekst av krystaller er en kombinasjon av nukleering og krystallvekst. Ved romtemperatur er krystallveksten så langsom at nukleering vil dominere.<sup>38</sup> Det betyr at når aldringen økes, vil det være flere krystallkimer i gelen når krystallveksten starter. Prøve MaM036 er ikke aldret, noe som betyr at krystallveksten vil starte så fort det finnes krystallkimer og vokse på. Dette skjer over kort tid, kun den tid prøven er i ovnen. Resultatet blir da korte krystaller.

Prøve MaM044 er aldret 1 døgn når prøven settes i ovnen og det er allerede mange krystallkimer som kan vokse videre. Det gir litt lengre krystaller. Når gelen står i 3 døgn, som for prøve MaM032, vil enda flere krystallkimer dannes slik at når prøven settes i ovnen starter krystallveksten umiddelbart.

I følge dette resonnementet skulle krystallene i prøve MaM061 vært enda lengre enn dem i MaM032, noe som ikke er tilfelle. Årsaken kan være tilgangen på materiale å gro krystaller i, siden løsningen er fortynnet. Det er mulig at mye av materialet har

gått med til å lage krystallkimer, slik at det er begrensede mengder igjen som kan bidra til krystallvekst.

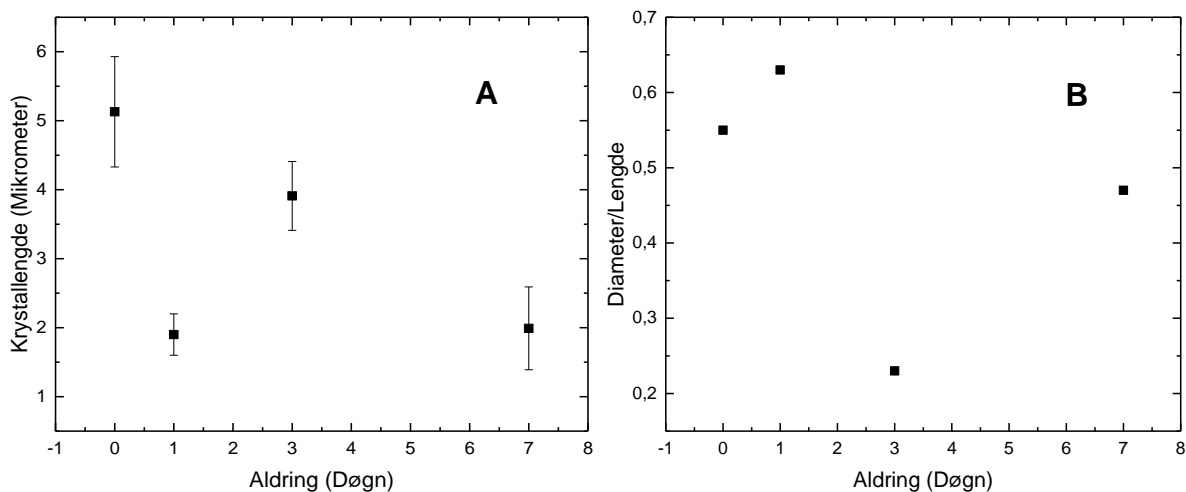
Det ser ut til at det er en korrelasjon mellom aldring indre overflate. Men forskjellen er liten alle, prøvene har høyt overflateareal.

Serie 6 (Aldring i 0-7 døgn,  $H_2O/Al_2O_3 = 80$ ) presenteres i tabell 26.

**Tabell 26.** Serie 6 Aldring i 0-7 døgn,  $H_2O/Al_2O_3 = 80$ .

Prøvenummer	Aldring	Struktur	Lengde	Diameter	d/l	Overflate
MaM038	Ingen	AFI	5,1 $\mu\text{m} \pm 0,8$	3,1 $\mu\text{m} \pm 1,2$	0,55	300 $\text{m}^2/\text{g}$
MaM046	1 døgn	AFI	1,9 $\mu\text{m} \pm 0,3$	1,2 $\mu\text{m} \pm 0,2$	0,63	291 $\text{m}^2/\text{g}$
MaM034	3 døgn	AFI	3,9 $\mu\text{m} \pm 0,5$	0,9 $\mu\text{m} \pm 0,14$	0,23	314 $\text{m}^2/\text{g}$
MaM062	7 døgn	AFI	2,0 $\mu\text{m} \pm 0,6$	0,9 $\mu\text{m} \pm 0,4$	0,47	328 $\text{m}^2/\text{g}$

Data fra tabell 26 er visualisert i figur 55. I denne serien ser det ikke ut til å være noen trend.



**Figur 55.** Serie 5, plott A krystallengden som funksjon av aldring, mens plott B viser hvordan forholdet mellom diameter og lengde endres ved økende aldring.

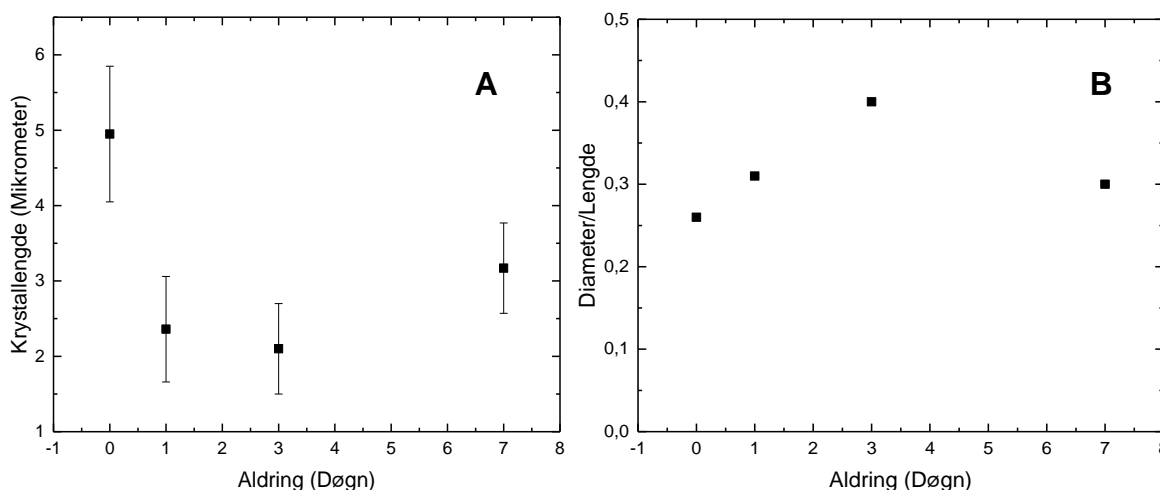
Heller ikke overflatearealet viser noen trend i denne serien

Serie 7: Aldring i 0-7 døgn,  $H_2O/Al_2O_3 = 100$  presenteres i tabell 27.

**Tabell 27.** Serie 7: Aldring i 0-7 døgn,  $H_2O/Al_2O_3 = 100$ .

Prøvenummer	Aldring	Struktur	Lengde	Diameter	d/l	Overflate
MaM040	Ingen	AFI	$5,0 \mu\text{m} \pm 0,9$	$0,7 \mu\text{m} \pm 0,3$	0,26	$328 \text{ m}^2/\text{g}$
MaM050	1 døgn	AFI	$2,7 \mu\text{m} \pm 0,5$	$0,7 \mu\text{m} \pm 0,3$	0,31	$334 \text{ m}^2/\text{g}$
MaM052	3 døgn	AFI	$2,1 \mu\text{m} \pm 0,6$	$0,9 \mu\text{m} \pm 0,2$	0,40	$337 \text{ m}^2/\text{g}$
MaM063	7 døgn	AFI	$3,2 \mu\text{m} \pm 0,6$	$1,1 \mu\text{m} \pm 0,2$	0,30	$327 \text{ m}^2/\text{g}$

Resultatene fra tabell 27 er visualisert i figur 56. Det observeres at lengden på krystallene synker fra prøve MaM040 til MAM052. Det virker som om trenden her er motsatt av den som forekom i serie 5 og 6. Økende aldring fremmer dannelse av flere krystallkimer som krystallene kan vokse på, mens minkende konsentrasjon fremmer krystallvekst. De to foregående seriene har, i motsetning til denne, hatt relativt høy konsentrasjon. Prøve MaM040 har ikke vært aldret, mens prøve MaM050 har vært aldret 1 døgn, slik at denne bør ha flere krystallkim som vil konkurrere om materiale slik at disse krystallene blir kortere. Videre har prøve MaM052 vært aldret i 3 døgn, slik at det her har blitt dannet enda flere krystallkime. Mens prøve MaM063 som har aldret i 7 døgn har enda litt lengre krystaller. Diameteren øker også med økende aldring, mens størrelsesfordelingen øker fra prøve MaM040 til MaM052 og deretter synker til MaM063, se figur 56B. Overflatearealet derimot, varierer lite.



**Figur 56.** Serie 7, plott A til viser hvordan krystalengden varierer som funksjon av aldring, mens plott B viser hvordan forholdet mellom diameter og lengde endres ved økende aldring.

Serie 8: Aldring i 0-7 døgn,  $H_2O/Al_2O_3 = 200$ . presenteres i tabell 28.

**Tabell 28.** Serie 8: Aldring 0-7 døgn 200  $H_2O/Al_2O_3$ .

Prøvenummer	Aldring	Krystallinitet	Lengde	Diameter	d/l
<b>MaM068</b>	200	Amorf	6 $\mu\text{m} \pm 3$	0,3 $\mu\text{m}$	0,05
<b>MaM064</b>	200	AFI	16,2 $\mu\text{m} \pm 6$	1,4 $\mu\text{m}$	0,09

Denne serien består bare av to prøver og viser at når konsentrasjonen er 200 molekvivalenter vann er aldring av syntese-gelen essensielt for å få dannet AFI-fase, det stemmer overens med funnene gjort av Ogura et al.<sup>42</sup>

Det virker som om effekten av aldring av syntese-gelen har på resultatet avhenger av konsentrasjonen i gelen. Det ser ut til skje en endring i regime mellom 60 (serie 6) og 100 (serie 7) molekvivalenter vann, for ved 60 molekvivalenter vann økte lengden på krystallen når aldringen økte fra 0 til 3 døgn, mens når konsentrasjonen minkes til 100 molekvivalenter vann, blir lengden kortere når aldringen går fra ingen 0 til 3 døgn.

Ved 200 (serie 8) molekvivalenter vann er aldringen avgjørende for å danne AFI-fase.

Det er tydelig at aldring i romtemperatur påvirker dannelsen av AIPO-5 krystaller med, men det er vanskelig å slå fast noe helt konkret med forsøkene som er gjort i denne oppgaven ettersom det ligger en usikkerhet i syntesenes reproduserbarhet.



## 7.3 Forsøk på å bygge kobber inn i AFI-strukturen

Et utvalg av parameterne for serie 9 og 10 presenteres i tabell 29.

**Tabell 29.** Utvalg av parametere for syntese av Cu-AIPO-5.

Prøve nummer	Struktur	d/l	Lengde	Overflate	Cu – innhold	Opphopning av Cu?
MaM075	AFI*	0,72	7 $\mu\text{m} \pm 2$	335 $\text{m}^2/\text{g}$	0,041(82%)	Nei
MaM076	AFI	0,10	9 $\mu\text{m} \pm 2$	223 $\text{m}^2/\text{g}$	0,036(36%)	Ja
MaM077	AFI + Amorf	0,82	5,7 $\mu\text{m} \pm 0,7$	304 $\text{m}^2/\text{g}$	0,045(45%)	Ja
MaM078	AFI	0,16	7,2 $\mu\text{m} \pm 1,5$	277 $\text{m}^2/\text{g}$	0,011(21%)	Nei
MaM079	AFI	0,83	3,9 $\mu\text{m} \pm 0,1$	280 $\text{m}^2/\text{g}$	0,063(63%)	Ja
MaM080	AFI	0,18	6,5 $\mu\text{m} \pm 1,5$	269 $\text{m}^2/\text{g}$	0,017(35%)	Ja
MaM081	AFI	0,44	3,4 $\mu\text{m} \pm 0,8$	234 $\text{m}^2/\text{g}$	0,052(52%)	Nei
MaM082	AFI	0,80	1,7 $\mu\text{m} \pm 0,2$	277 $\text{m}^2/\text{g}$	0,014(28%)	Ja

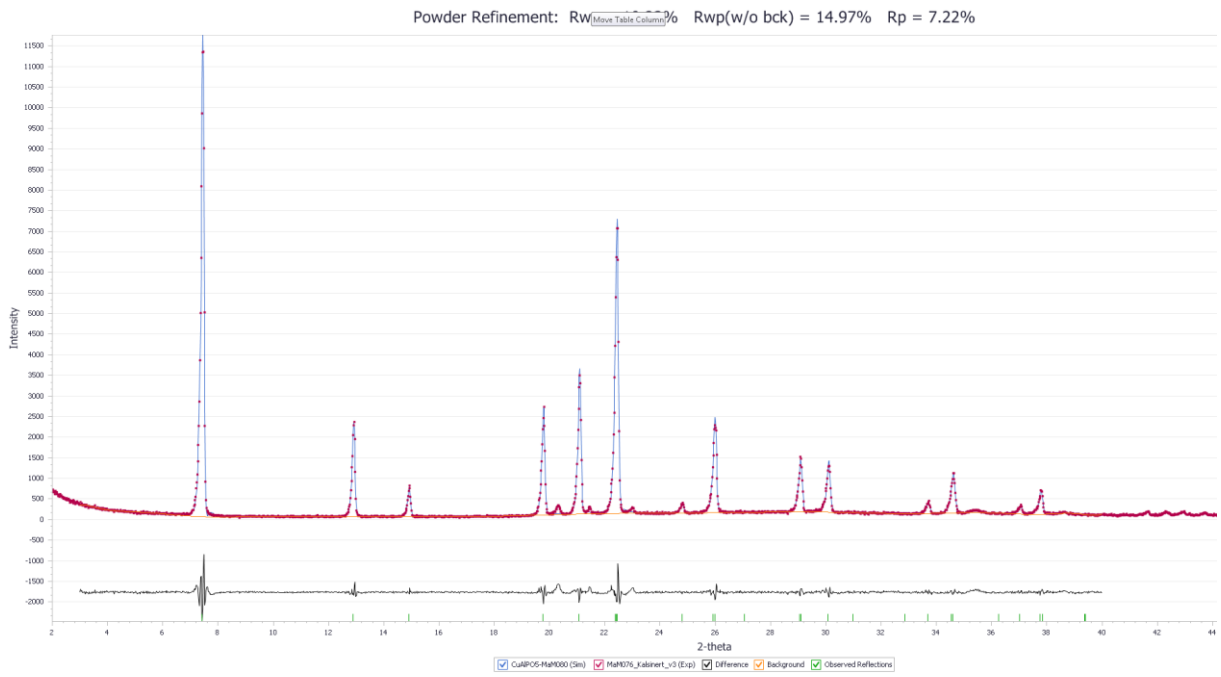
\*Krystallene har ikke heksagonal form

Ut fra tabell 29 kan det avgjøres hvorvidt noen av Cu-AIPO-5 prøvene syntetisert i dette prosjektet, gjør dem brukbare til videre testing. Det betyr at prøvene må ha AFI-fase og være krystalline, de bør ha en overflate over 250  $\text{m}^2/\text{g}$ , samt inneholde en viss mengde kobber som er jevnt fordelt.

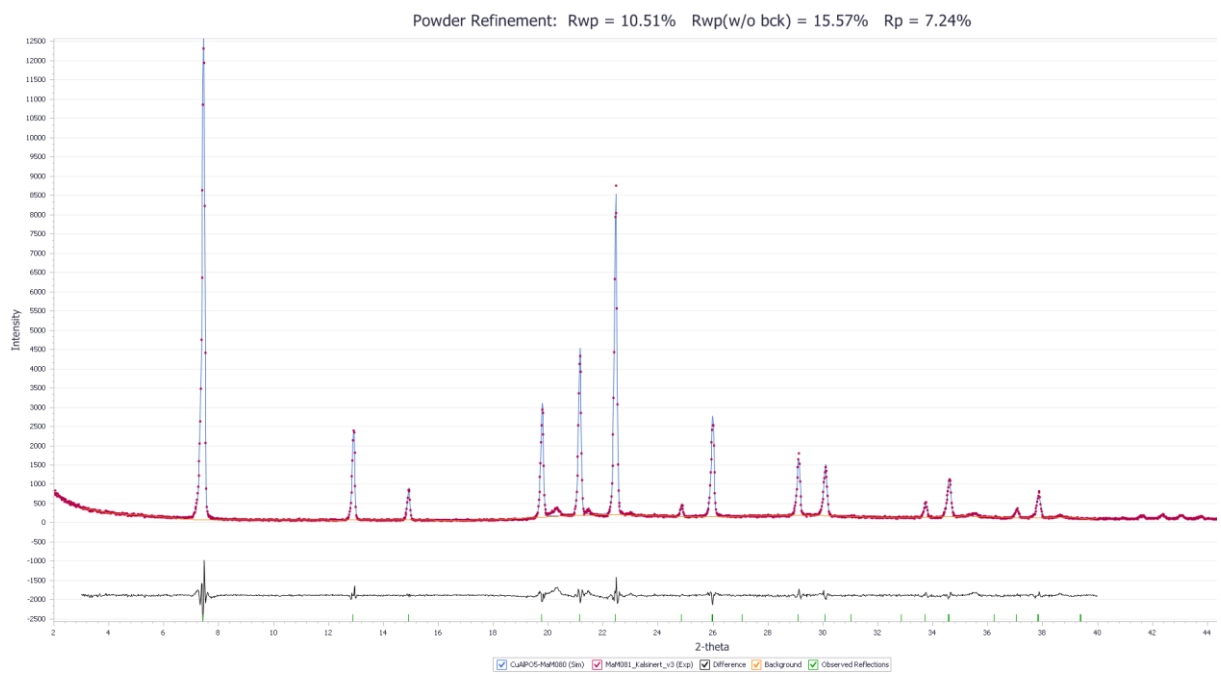
Det kommer frem av tabellen at det er flere tilfeller av prøver som har lave overflateareal og opphopning kobber, det henger sammen med at det mest sannsynlig ligger tette kobber-faser i kanalene som blokkerer for  $\text{N}_2$ -adsorpsjonen

Ut ifra disse kriteriene er det prøve MaM082 som virker mest lovende

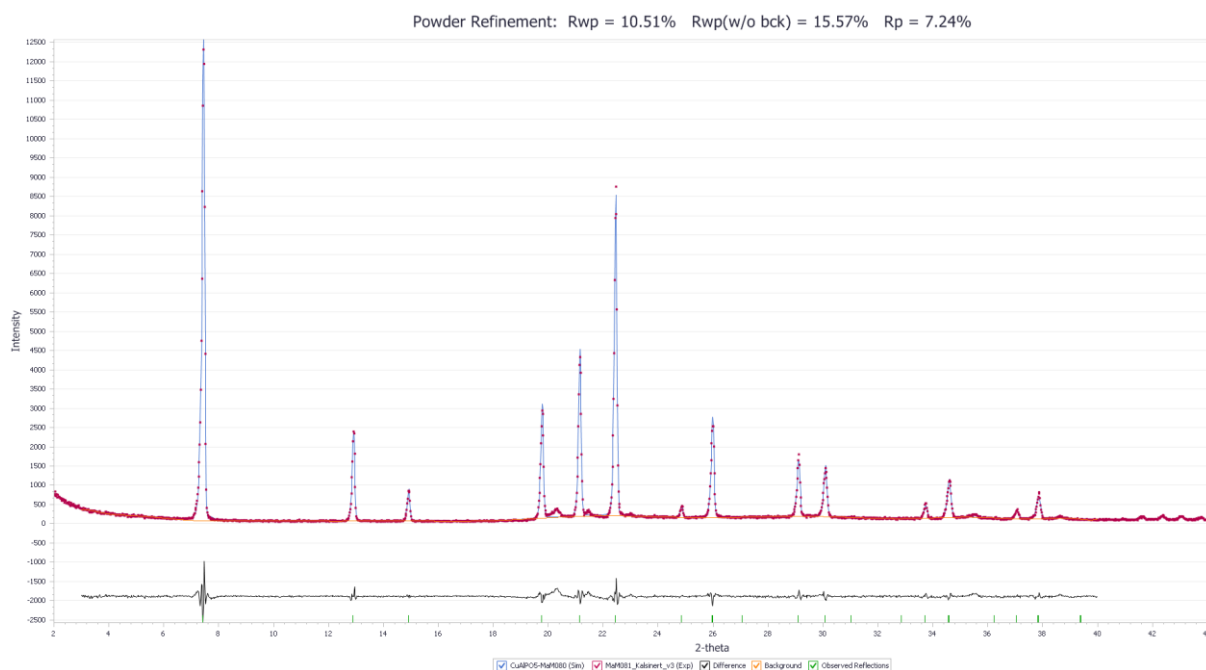
Det ble også foretatt Pauli raffinering (tilpassing målt diffraktogram til en beregnet enhetscelle) på de prøvene som hadde de beste XRD-diffraktogrammene, prøve MaM076, MaM080 og MaM081. (figur 57-59) Det viste seg at alle hadde forekomst av små mengder faser som ikke var AFI.



**Figur 57.** Pauli-raffinering av MaM076



**Figur 58.** Pauli-raffinering av MaM080



**Figur 59.** Pauli-raffinering av MaM081

**Tabell 30.** Celleparametre fra raffinerte prøver.

Prøve	a-akse (Å)	c-akse (Å)	Volum (Å <sup>3</sup> )
<b>Cu-AIPO-5 MaM080</b>	13,850 ± 0,016	8,429 ± 0,010	1400
<b>Cu-AIPO-5 MaM081</b>	13,787 ± 0,012	8,4452 ± 0,008	1390
<b>Cu-AIPO-5 MaM076</b>	13,756 ± 0,012	8,4521 ± 0,008	1385
<b>AIPO-5 MaM036</b>	13,766 ± 0,0006	8,374 ± 0,0004	1374
<b>AIPO-5 MaM036*</b>	13,555 ± 0,014	8,367 ± 0,009	1331

\* Ukalsinert prøve

I tabell kommer det frem at a-aksen varierer blant Cu-AIPO-5-ene, og at MaM076 og MaM036 har lik lengde på a-aksen. C-aksen var lengre hos alle Cu-AIPO-5 enn den var hos AIPO-5, det samme kan sies om volumet. Det kommer også frem at det forskjell i celleparametere på kalsinerte og ukalsinerte prøver. Det kan virke som denne syntesen ikke var egnet til å få kobber til å substituere inn for aluminium, ettersom det er samme problemer her som det ble rapportert av Mathisen et al.<sup>34</sup> Prøvene inneholder kobber, men kobber er ikke inkorporert i gitteret.

## 8 TAP-studier

I et pågående prosjekt i katalysegruppa undersøkes metyleringsreaksjoner av alkener over Brønsted-sure, metall-substituerte aluminiumfosfater med AFI-struktur. Målet med prosjektet er å vise hvordan variasjon i katalysatorens syrestyrke påvirker reaksjonshastigheter og aktiveringsenergier. Prosjektets overordnede mål er å utføre et systematisk én-parameter studie, der de metall-substituerte AIPO-5 materialene har viktige materialeegenskaper til felles. Eksempler på materialeegenskaper er tetthet av sure seter, morfologi og krystalittstørrelse. Dette er essensielt for å kunne tilskrive forandringer i kinetiske parametere til forskjell i syrestyrke.

I dette prosjektet brukes den eksperimentelle teknikken «Temporal analysis of products» (TAP) som analyseverktøy. En redegjørelse for den eksperimentelle prosedyren finnes i del 4.5, men vil raskt oppsummeres her. Materialet som skal benyttes i eksperimentet pakkes i en mikroreaktor (mellom to kvartslag) og evakueres til redusert trykk ( $\sim 10^{-8}$  bar). En svært kort (100  $\mu$ s) og liten puls (1 nmol) av reaktant- eller probemolekyler injiseres i mikroreaktoren. På grunn av det lave antallet gassmolekyler som injiseres, diffunderer molekylene uavhengig av hverandre gjennom reaktoren (Knudsen-diffusjon). Molekylene kan da interagere med materialet, AIPO-5 i dette tilfellet. Molekylene detekteres med et massespektrometer ved utgangen av reaktoren, og dette resulterer i en tidsoppløst responskurve. I denne oppgaven var særlig formen på responspulsen fra massespektrometeret viktig. Responskurvene over det inerte, ikke-porøse materialet (kvarts) sammenliknes med responskurver for de mikroporøse materialene. Skarpe, korte responskurver betyr i dette tilfellet kort oppholdstid i reaktoren, mens brede responskurver med hale tyder på lengre oppholdstid i reaktoren. Dette er på grunn av langsommere diffusjon eller interaksjon med det mikroporøse materialet.

Analyse av TAP-data krever nøyaktige modeller, og diffusjon er en av de sentrale parameterne som inngår i kinetiske beregninger. Et av målene med denne oppgaven var å syntetisere en serie med AIPO-5 materialer med ulik lengde (og konstant bredde). Med en slik serie materialer kan diffusjon langs AFI-strukturens kanaler studeres som en funksjon av krystalittens lengde. Dette gir grunnlag for å beregne

diffusjonsparametere og studere hvordan krystallittdimensjonene til AIPO-5 påvirker diffusjon av ulike gasser.

Tre gasser ble brukt for å undersøke diffusjon. Krypton ble brukt for å undersøke hvordan inerte gasser interagerer med AIPO-5 strukturen. Krypton ble valgt fremfor lettere gasser som argon og helium, siden krypton er tyngre og er mer polariserbar. Dette gjør gassen mer sensitiv i TAP-eksperimentene, siden den vil være mer tilbøyelig til å interagere elektrostatiske med rammeverket. Eten og propen ble brukt for å undersøke hvordan typiske reaktantmolekyler i metalyeringsreaksjoner diffunderer. Diffusjon ble undersøkt ved temperaturer mellom 50 °C og 300 °C. Ved høyere temperaturer har molekylene så høy energi at diffusjonsfenomener er vanskelig å detektere.

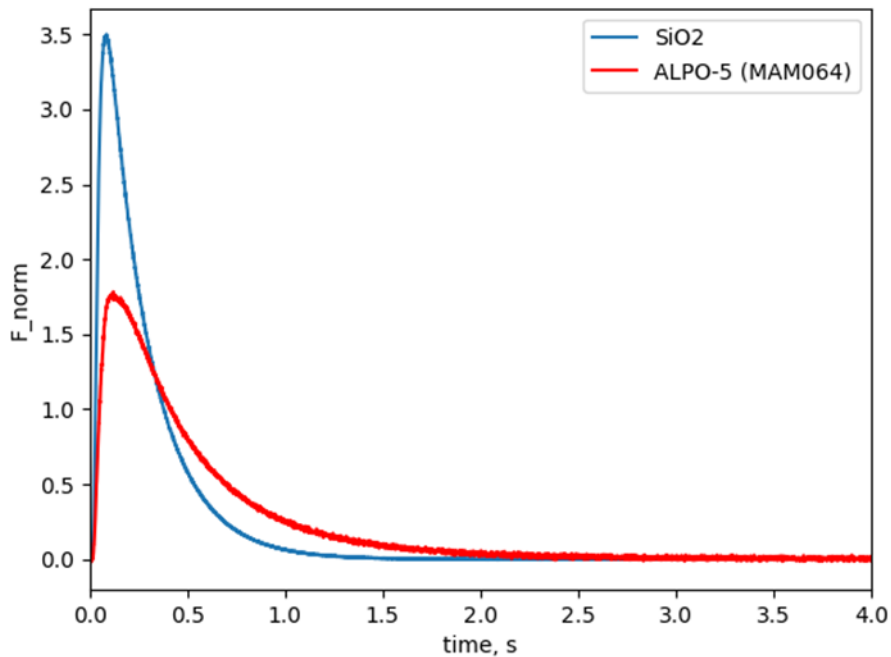
I tabell 31 er materialene brukt i TAP-studiet presentert. Det presiseres at resultatene som presenteres i denne delen er under arbeid, og at resultatene som vises er preliminære og kan anses som startpunktet for diffusjonsstudiet.

**Tabell 31.** Prøver brukt i TAP.

<b>Prøvenummer</b>	<b>Lengde</b>	<b>Diameter</b>	<b>Diameter/lengde</b>	<b>Overflate</b>
<b>MaM036</b>	1,1 µm ± 0,3	1,1 µm ± 0,3	1,00	325 m <sup>2</sup> /g
<b>MaM063</b>	3,2 µm ± 0,6	1,1 µm ± 0,2	0,30	327 m <sup>2</sup> /g
<b>MaM040</b>	5,0 µm ± 0,9	0,7 µm ± 0,3	0,15	328 m <sup>2</sup> /g
<b>MaM030</b>	9 µm ± 4	0,5 µm ± 0,2	0,06	221 m <sup>2</sup> /g
<b>MaM064</b>	16 µm ± 4	1,4 µm ± 0,3	0,09	215 m <sup>2</sup> /g

I den første serien eksperimenter ble propen pulset over inert kvarts alene (brukt til å pakke reaktoren) og inert kvarts sammen med en AIPO-5 prøve (MaM064) ved 75 °C. Eksperimentet ble utført for å undersøke om det var en målbar responsforskjell mellom det inerte materialet og det mikroporøse ALPO-5 materialet. I figur 61 er responspulsen propen fremstilt for kvarts alene og for kvarts og AIPO-5.

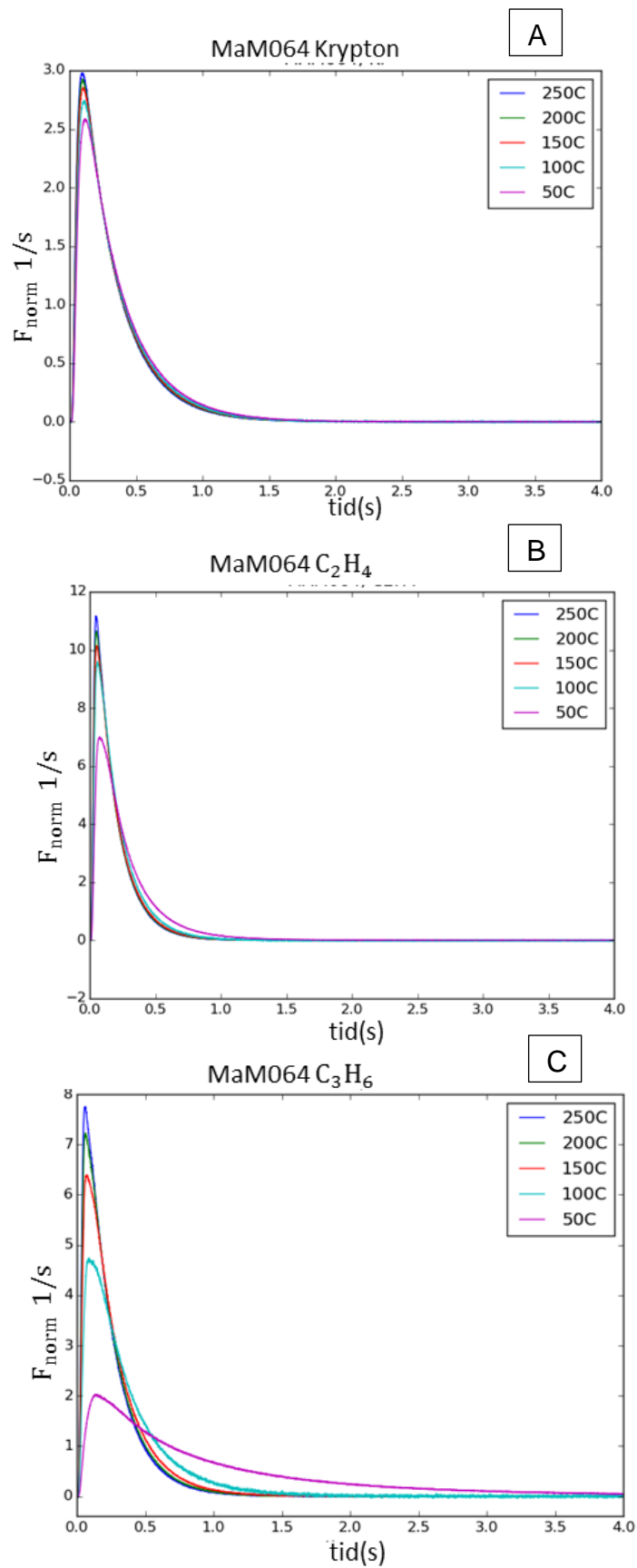
C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> respons ved 75 °C over SiO<sub>2</sub> og AlPO-5(MaM064)



**Figur 60.** Plott av respons for propen over reaktor med SiO<sub>2</sub>- kvarts (blå) vs. reaktor pakket med MAM64 (rød) ved 75°C.

Den blå linjen i figuren er responskurven til propen over inert kvarts, mens den røde linjen er responskurven over kvarts og AIPO-5. Det er tydelig at den blå kurven er skarpere og smalere enn den røde kurven. Den røde kurven er bredere og har både en skulder og lengre hale. Det at kurven blir bredere tyder på at propen har lenger oppholdstid i reaktoren når AIPO-5 er tilstede. Dette er forventet, siden AIPO-5 prøven har meso- og mikroporer som propenmolekylene kan interagerer med, noe som vil resultere i langsommere diffusjon gjennom reaktoren. Forsøket viser altså at propen interagerer mer med AIPO-5 prøven enn kvartsen.

Videre ble det undersøkt hvordan oppholdstid for krypton, eten og propen endret seg med temperatur over et eksempel materiale (MaM064). Figur 61 viser responspuls for gassene over AIPO-5 med varierende temperatur.

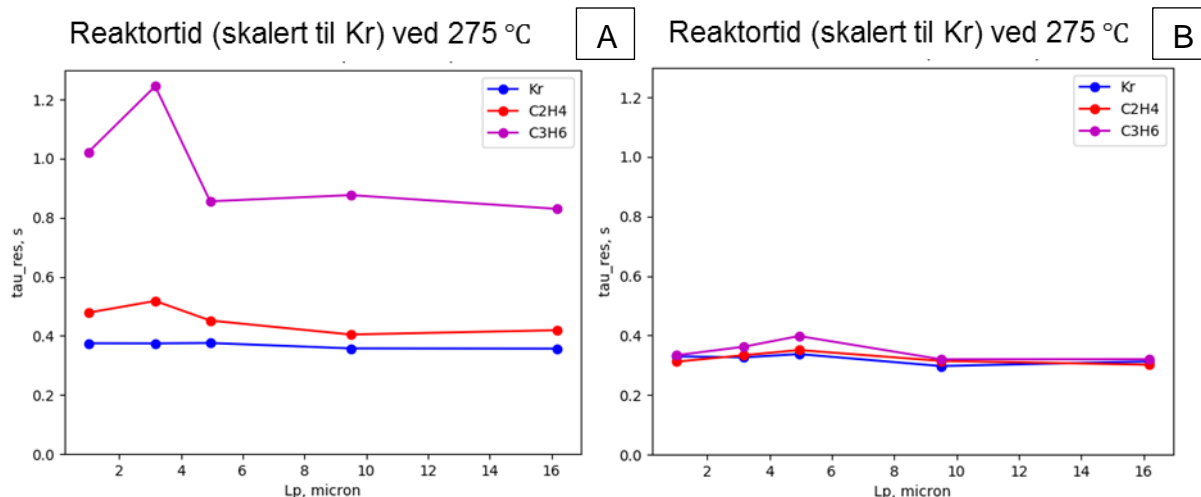


**Figur 61.** Responskurver for krypton (A), eten (B) og propen (C) over AlPO-5 (MaM064) ved ulike temperaturer.

Som det går frem av figur 61 A er det liten forandring i responskurvene til krypton når temperaturen endres. Kurvene er skarpe og har tilnærmet lik form ved alle temperaturer, med en liten variasjon i endring av toppunktet. Det er en liten tendens mot skarpere og smalere topper ved høyere temperatur. Denne variasjonen kan forklares av temperaturens innvirkning på diffusjon gjennom reaktoren, gitt ved likningen  $D \sim \sqrt{T/M}$  der T er temperaturen og M er den molekylære massen til gassen. Ved økt temperatur vil diffusjon gjennom reaktor gå raskere. Samlet viser resultatene at krypton interagerer lite med AIPO-5. Dette er ikke uventet for et inert molekyl som primært vil interagere med AIPO-5 via små forskyvninger i elektrontetthet. For eten (figur 61 B) er det tydeligere variasjon i oppholdstid ved den laveste temperaturen (50 °C) sammenliknet med høyere temperaturer. Ved 50 °C blir responskurven betydelig bredere og viser klart at eten interagerer med AIPO-5 materialet ved denne temperaturen. Den tydeligste interaksjonen mellom gass og AIPO-5 kan observeres for propen (figur 61 C). En gradvis bredere responskurve kan observeres fra den høyeste temperaturen (250 °C) til den laveste (50 °C). Ved 50 °C har responskurven en tydelig skulder og lang hale, noe som tyder på betydelig interaksjon mellom propen og AIPO-5. I sum viser eksperimentene at oppholdstiden til probemolkylene påvirkes lite ved høyere temperaturer. Propen utmerker seg ved lavere temperaturer, der interaksjonen med AIPO-5 blir tydelig sterkere og diffusjon gjennom reaktoren hindres.

En serie eksperimenter med de syntetiserte AIPO-5 materialene ble deretter utført for å studere diffusjon som funksjon av krystalittlengde. I figur 63 er gjennomsnittlig oppholdstid i reaktor ( $\tau$ ) fremstilt som en funksjon av krystalittlengde ved to temperaturer. (75 °C og 275 °C)





**Figur 62.** Gjennomsnittlig oppholdstid i reaktor ved to temperaturer (A, 75 °C og B, 275 °C) over AIPO-5 materialer med varierende lengde.

I figur 62 A er oppholdstiden til krypton, eten og propen fremstilt som en funksjon av krystallittlengde ved 75 °C. For krypton (blå linje) er det ingen målbar forskjell i oppholdstid med økende krystallittlengde. Det samme gjelder for eten (rød linje) selv om det her er noe variasjon for de korteste krystallittene. For propen (rosa) linje er det heller ingen systematisk variasjon. Målepunktet for prøven med 3 mikron lange krystallitter viser en markant lenger oppholdstid sammenliknet med de andre prøvene. Det ble ikke funnet noen grunn til å forkaste prøven basert på karakteriseringsdata (tabell 31). I figur 62 B er oppholdstid til krypton, eten og propen fremstilt som en funksjon av krystallittlengde ved 275 °C. Som det går frem av figuren er det tilnærmet ingen forskjell i oppholdstid over materialene for de tre gassene ved denne temperaturen. I sum antyder forsøkene at krystallittlengde ikke bremser ned diffusjon av probegassene, særlig ved høyere temperaturer.

## 9 Konklusjon og videre arbeid

Til tross for at effekten av synteseparametere som konsentrasjon er vel dokumentert i litteraturen, er det fremdeles mangel på systematiske studier som tar for seg gradvise endringer. Denne oppgaven har vist at morfologien endres selv når forskjellen i konsentrasjon er liten.

Når vanninnholdet ble økt fra 30 til 100 H<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uten at gelen ble aldret førte dette til at krystallene ble tydelig lengre, mens diameteren varierte mindre. Det viste seg også at desto lengre og tynnere krystallene ble, desto lavere ble overflatearealet. Dette skyldes trolig defekter som blokker kanalene: Med færre og lange kanaler blir defektene større.

Når prøvene ble aldret 1 døgn var økte lengden på krystallen med minkende konsentrasjon. Men forskjellen mellom korteste og lengste prøve var mindre, når konsentrasjonen ble endret fra 50 til 100 H<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Det var her ingen sammenheng mellom krystallenes morfologi og krystallenes overflateareal.

For prøvene som var aldret i 3 dager var forskjellen mellom korteste og lengste prøve større ved konsentrasjonsendring fra 50 til 100 H<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Men i denne serien var krystallene som var syntetisert ved høy konsentrasjon de lengste. Videre gikk lengden på krystallene ned når konsentrasjonen minket, noe som var motsatt trend enn for de to foregående seriene.

For serien som var aldret i 7 dager, var forskjellen i konsentrasjon enda større enn for de andre seriene (ble variert fra 60 til 200 H<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) og i denne serien var trenden tydeligst. Prøvene som var laget med lavt vanninnhold hadde korte krystaller som hadde en gjennomsnittslengde på 1,7 µm. Mens krystallene som var laget med høyt vanninnhold hadde en gjennomsnittslengde på 16 µm. Det er tilnærmet tidobling av lengden.

Det er enighet i litteraturen at aldri fremmer nukleering. Men det finnes lite litteratur om hvordan aldri kan benyttes for å kontrollere morfologien. Denne oppgaven har vist at aldringseffekten er avhengig av konsentrasjon.

Ved høy konsentrasjon påvirket aldri veksten, slik at krystallene ble lengre når aldringen øket. Når konsentrasjonen var middels lav førte økende aldring til at krystallene ble kortere. Når konsentrasjonen var svært lav var aldring essensielt for å danne krystaller som hadde AFI-type struktur.

Dårlig reproducerbarhet er et generelt problem i studier av metastabile materialer som zeolitter fra geler. Og for studier av parametere som ikke har en veldig klar påvirkning blir denne usikkerheten spesielt tydelig. Ideelt sett burde alle forsøkene vært gjort med tre paralleller for å skille reelle effekter fra støy, dette var ikke mulig innenfor rammene av denne masteroppgaven.

Kobber er et metall det har vist seg å være vanskelig å inkorporere i AFI-strukturen uten at det har blitt funnet en enkel forklaring. Det lyktes ikke i denne oppgaven å syntetisere Cu-AIPO-5 der  $\text{Cu}^{2+}$  var substituert for  $\text{Al}^{3+}$  i gitteret. Kobber synes derimot å danne egne ikke-porøse faser i blandingen med AIPO-5 krystallene.

Under forholdene TAP-forsøkene har blitt utført kan det konkluderes at lengden på krystalittene ikke induerte diffusjonsbegrensninger. Men dette feltet har mye potensiale for fremtidige studier for bedre å forstå hvordan gassdiffusjon gjennom mikroporøse materialer foregår på mikro-nivå.

# Litteraturliste

1. I. Chorkendorff, J. W. N., *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*. 2nd Edition ed.; WILEY-VCH 2007.
2. Dyer, A., *An Introduction to Zeolite Molecular Sieves*. 1st ed.; John Wiley & Sons: 1988.
3. C. Baerlocher, D. H. O., W. M. Meier, *Atlas of zeolite framework types*. 5th ed.; Elsevier: Amsterdam, 1987.
4. Nesse, W. D., *Introduction to Mineralogy*. 2nd Edition ed.; Oxford University Press: 2012.
5. Maesen, T., *The Zeolite Scene - an Overview*. 3rd ed.; Elsevier: 2007; Vol. 168, p 12.
6. Baerlocher, L. B. M. a. C., *Zeolite Structures*. 3rd edition ed.; Elsevier: 2007; Vol. 168.
7. RHODES, C. J., Properties and applications of zeolites. *Science Progress* **2010**, 93(3), 223–284.
8. Bleken, F.; Skistad, W.; Barbera, K.; Kustova, M.; Bordiga, S.; Beato, P.; Lillerud, K. P.; Svelle, S.; Olsbye, U., Conversion of methanol over 10-ring zeolites with differing volumes at channel intersections: comparison of TNU-9, IM-5, ZSM-11 and ZSM-5. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2011**, 13 (7), 2539-2549.
9. Schmidt, W., Solid Catalysts on the Nanoscale: Design of Complex Morphologies and Pore Structures. *ChemCatChem* **2009**, 1 (1), 53-67.
10. Jacob A. Moulijn, M. M., Annelies E. Van Diepen, *Chemical Process Technology*. 2nd Edition ed.; WILEY: 2013.
11. Ulrich Schubert, N. H., *Synthesis of Inorganic Materials*. Third ed.; WILEY-VCH: Weinheim, Germany, 2012.
12. Edith M. Flanigen, B. M. L., R. Lyle Patton, Stephen T. Wilson, Aluminophosphate molecular sieves and the periodic table. *Pure & Appl. Chem* **1986**, 58, 1351-1358.
13. *Verified Syntheses of Zeolitic Material*. 2 ed.; Elsevier: Amsterdam, 2001.
14. <http://spaceflight.esa.int/impress/text/education/Catalysis/index.html>.
15. Stephen T. Wilson, S. O., Brent M. Lok, Edith M. Flanigen CRYSTALLINE METALLOPHOSPHATE COMPOSITIONS. 4 310 440, 1982.
16. Wilson, S. T.; Lok, B. M.; Messina, C. A.; Cannan, T. R.; Flanigen, E. M., Aluminophosphate molecular sieves: a new class of microporous crystalline inorganic solids. *Journal of the American Chemical Society* **1982**, 104 (4), 1146-1147.
17. Brent M. Lok, C. A. M., Robert L. Patton, Richard T. Gajek Thomas R. Cannan, Edith M. ; Flanigen Crystalline Silicoaluminophosphates. 4,440,871, 1984.

18. Iwasaki, A.; Sano, T.; Kodaira, T.; Kiyozumi, Y., Growth behaviors of AFI type crystals. *Microporous and Mesoporous Materials* **2003**, *64* (1–3), 145-153.
19. Database of Ionic Radii. <http://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon/ptable.php>.
20. Chao, K.-J.; Sheu, S.-P.; Sheu, H.-S., Structure and chemistry of cobalt in CoAPO-5 molecular sieve. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **1992**, *88* (19), 2949-2954.
21. Prakash, A. M.; Hartmann, M.; Zhu, Z.; Kevan, L., Incorporation of Transition Metal Ions into MeAPO/MeAPSO Molecular Sieves. *The Journal of Physical Chemistry B* **2000**, *104* (7), 1610-1616.
22. Nur, H.; Hamdan, H., The ionic size of metal atoms in correlation with acidity by the conversion of cyclohexanol over MeAPO-5. *Materials Research Bulletin* **2001**, *36* (1), 315-322.
23. Zones, S. Zeolite SSZ-24. 1987.
24. Kim, T.; Lee, Y.; Jang, Y.-N.; Shin, J.; Hong, S. B., Contrasting high-pressure compression behaviors of AlPO<sub>4</sub>-5 and SSZ-24 with the same AFI framework topology. *Microporous and Mesoporous Materials* **2013**, *169* (Supplement C), 42-46.
25. Westgård Erichsen, M.; De Wispelaere, K.; Hemelsoet, K.; Moors, S. L. C.; Deconinck, T.; Waroquier, M.; Svelle, S.; Van Speybroeck, V.; Olsbye, U., How zeolitic acid strength and composition alter the reactivity of alkenes and aromatics towards methanol. *Journal of Catalysis* **2015**, *328* (Supplement C), 186-196.
26. Sanchez-Sanchez, M.; Sankar, G.; Simperler, A.; Bell, R.; Catlow, C. R.; Thomas, J., The Extremely High Specificity of N-Methyldicyclohexylamine for the Production of the Large-Pore Microporous AFI Material. *Catalysis Letters* **2003**, *88* (3-4), 163-167.
27. Tian, D.; Yan, W.; Cao, X.; Yu, J.; Xu, R., Morphology changes of transition-metal-substituted aluminophosphate molecular sieve AlPO<sub>4</sub>-5 crystals. *Chem. Mater.* **2008**, *20* (6), 2160-2164.
28. Liu, Y. X.; Xu, L.; Lv, Y. C.; Liu, X. M., Regulating acidity, porosity, and morphology of hierarchical SAPO-11 zeolite by aging treatment. *J. Colloid Interface Sci.* **2016**, *479*, 55-63.
29. Kornatowski, J.; Zadrozna, G.; Lercher, J. A., Control of AFI type crystal synthesis with additional gel components. *Studies in Surface Science and Catalysis* **2002**, *142*, 399-406.
30. Weckhuysen, B. M.; Rao, R. R.; A. Martens, J.; Schoonheydt, R. A., Transition Metal Ions in Microporous Crystalline Aluminophosphates: Isomorphous Substitution. *European Journal of Inorganic Chemistry* **1999**, *1999* (4), 565-577.
31. Dang, T. T. H.; Zubowa, H.-L.; Bentrup, U.; Richter, M.; Martin, A., Microwave-assisted synthesis and characterization of Cu-containing AlPO<sub>4</sub>-5 and SAPO-5. *Microporous and Mesoporous Materials* **2009**, *123* (1), 209-220.

32. Hartmann, M.; Kevan, L., Transition-Metal Ions in Aluminophosphate and Silicoaluminophosphate Molecular Sieves: Location, Interaction with Adsorbates and Catalytic Properties. *Chemical Reviews* **1999**, *99* (3), 635-664.
33. Geoff Rayner-Canham, T. O., *Descriptive inorganic chemistry*. 5th ed.; W. H. Freeman and Company: New York, 2010.
34. Mathisen, K.; Nicholson, D. G.; Beale, A. M.; Sanchez-Sanchez, M.; Sankar, G.; Bras, W.; Nikitenko, S., Comparing CuAPO-5 with Cu:ZSM-5 in the Selective Catalytic Reduction of NO<sub>x</sub>: An in situ Study. *The Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111* (7), 3130-3138.
35. Di Renzo, F., Zeolites as tailor-made catalysts: Control of the crystal size. *Catalysis Today* **1998**, *41* (1–3), 37-40.
36. Du, H.; Fang, M.; Xu, W.; Meng, X.; Pang, W., Preparation by microwave irradiation of nanometre-sized AlPO<sub>4</sub>-5 molecular sieve. *Journal of Materials Chemistry* **1997**, *7* (3), 551-555.
37. Na, K.; Somorjai, G. A., Hierarchically Nanoporous Zeolites and Their Heterogeneous Catalysis: Current Status and Future Perspectives. *Catalysis Letters* **2015**, *145* (1), 193-213.
38. Jhung, S. H.; Hwang, Y. K.; Chang, J.-S.; Park, S.-E., Effect of acidity and anions on synthesis of AFI molecular sieves in wide pH range of 3–10. *Microporous and Mesoporous Materials* **2004**, *67* (2–3), 151-157.
39. Kodaira, T.; Miyazawa, K.; Ikeda, T.; Kiyozumi, Y., Synthesis of AlPO<sub>4</sub>-5 powder by microwave heating: Influence of starting gel pH and reaction time. *Microporous and Mesoporous Materials* **1999**, *29* (3), 329-337.
40. Girnus, I.; Jancke, K.; Vetter, R.; Richter-Mendau, J.; Caro, J., Large AlPO<sub>4</sub>-5 crystals by microwave heating. *Zeolites* **1995**, *15* (1), 33-39.
41. Alfaro, S.; Rodríguez, C.; Valenzuela, M. A.; Bosch, P., Aging time effect on the synthesis of small crystal LTA zeolites in the absence of organic template. *Mater Lett* **2007**, *61* (23-24), 4655-4658.
42. Ogura, M.; Kawazu, Y.; Takahashi, H.; Okubo, T., Aluminosilicate Species in the Hydrogel Phase Formed during the Aging Process for the Crystallization of FAU Zeolite. *Chem. Mater.* **2003**, *15* (13), 2661-2667.
43. Jahn, E.; Müller, D.; Wieker, W.; Richter-Mendau, J., On the synthesis of the aluminophosphate molecular sieve AlPO<sub>4</sub>-5. *Zeolites* **1989**, *9* (3), 177-181.
44. Fogler, H. S., *Elements of Chemical Reaction Engineering*. Pearson: 2006.
45. Sánchez-Sánchez, M.; Manjón-Sanz, A.; Díaz, I.; Mayoral, Á.; Sastre, E., Micron-Sized Single-Crystal-like CoAPO-5/Carbon Composites Leading to Hierarchical CoAPO-5 with Both Inter- and Intracrystalline Mesoporosity. *Crystal Growth & Design* **2013**, *13* (6), 2476-2485.
46. Yablonsky, G. S.; Olea, M.; Marin, G. B., Temporal analysis of products: basic principles, applications, and theory. *Journal of Catalysis* **2003**, *216* (1), 120-134.

47. Jörg Kärger, D. M. R., *Diffusion in zeolites and other microporous solids*. Wiley: New York, 1992.
48. Reed, S. J. B., *Electron Microprobe Analysis and Scanning Electron Microscopy in Geology*. Second Edition ed.; Cambridge University Press: Cambridge, 2005.
49. Swapp, S. Scanning Electron Microscopy (SEM). [https://serc.carleton.edu/research\\_education/geochemsheets/techniques/SEM.html](https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html).
50. Niemantsverdriet, J. W., *Spectroscopy in Catalysis*. 2nd ed.; WILEY-VCH: Germany, 2000.
51. Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E., Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society* **1938**, *60* (2), 309-319.
52. K. S. W. SING (UK, C. D. H. E. U.; (Netherlands);, R. A. W. H. F. L. M.; (France);, R. A. P. U. J. R.; (Poland), T. S., REPORTING PHYSISORPTION DATA FOR GAS/SOLID SYSTEMS with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure & Appl. Chem* **1985**, *57* (4), 603-619.
53. Primo, A.; Garcia, H., Zeolites as catalysts in oil refining. *Chemical Society Reviews* **2014**, *43* (22), 7548-7561.
54. Higgins, M. M. J. T. a. J. B., *Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites*. 4 ed.; Elsevier: Amsterdam, 2001; p 379.
55. Jhung, S. H.; Chang, J.-S.; Hwang, Y. K.; Park, S.-E., Crystal morphology control of AFI type molecular sieves with microwave irradiation. *Journal of Materials Chemistry* **2004**, *14* (2), 280-285.
56. Jhung, S. H.; Jin, T.; Kim, Y. H.; Chang, J.-S., Phase-selective crystallization of cobalt-incorporated aluminophosphate molecular sieves with large pore by microwave irradiation. *Microporous and Mesoporous Materials* **2008**, *109* (1–3), 58-65.
57. Khalil, U.; Muraza, O., Microwave-assisted hydrothermal synthesis of mordenite zeolite: Optimization of synthesis parameters. *Microporous and Mesoporous Materials* **2016**, *232*, 211-217.
58. Jhung, S. H.; Chang, J.-S.; Kim, D. S.; Park, S.-E., Effects of silica on the synthesis of AFI molecular sieve in acid and base conditions under microwave irradiation. *Microporous and Mesoporous Materials* **2004**, *71* (1–3), 135-142.

# Appendiks

## A BET-data

Tabell 1 BET-data for utvalgte prøver

Prøve	$V_m$ (cm <sup>3</sup> /g)	$A_{s,BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	Total pore volume (cm <sup>3</sup> /g)	Mean pore diameter (nm)
MaM029	82,575	359,41	0,1389	1,5455
MaM030	50,688	220,62	0,090083	1,6333
MaM031	84,708	368,69	0,1658	1,7986
MaM032	77,347	336,65	0,1641	1,9497
MaM033	65,883	286,75	0,1298	1,7986
MaM034	72,236	314,41	0,1335	1,6987
MaM035	84,945	369,72	0,2076	2,2460
MaM036	74,738	325,3	0,2187	2,6892
MaM038	68,969	300,18	0,1874	2,4966
MaM039	57,118	248,60	0,1127	1,814
MaM040	75,371	328,05	0,1491	1,818
MaM043	72,006	313,41	0,1922	2,4529
MaM044	80,026	348,31	0,1700	1,9521
MaM045	66,074	287,58	0,1441	2,0038
MaM046	66,752	290,54	0,1570	2,1619
MaM049	70,831	308,29	0,1484	1,9258
MaM050	76,849	334,48	0,1567	1,8734
MaM051	78,467	341,52	0,1794	2,1009
MaM052	77,489	337,27	0,1504	1,7836
MaM053	77,607	337,78	0,1408	1,6670



MaM054	86,219	375,27	0,1685	1,7690
MaM055	82,983	361,18	0,1489	1,6493
MaM059	83,643	364,05	0,1558	1,7121
MaM060	86,435	376,21	0,1615	1,7176
MaM061	73,716	320,85	0,2065	2,5742
MaM062	75,443	328,36	0,1642	2,005
MaM063	73,846	321,41	0,1572	1,9568
MaM064	49,433	215,16	0,1705	3,1707
MaM065	78,977	343,977	0,1538	1,7894
MaM066	69,004	300,34	0,1579	2,1026
MaM075	76,857	334,52	0,1657	1,9819
MaM076	51,172	222,73	0,1116	2,0039
MaM077	69,789	303,76	0,1564	2,0600
MaM078	63,594	276,79	0,1433	2,0708
MaM079	64,508	280,77	0,1350	1,923
MaM080	67,923	295,63	0,1500	2,0296
MaM081	53,760	233,99	0,1467	2,5083
MaM082	63,576	276,71	0,1418	2,0502

## B Liste over brukte kjemikalier

Kjemikalie	Produsent	Renhet
Pural SB (Bøhmitt)	Sasol	78 %
Aluminium Isopropoksid	Sigma-Aldrich	≥ 98 %
Orto-fosforsyre	Merck	85 %
Trietylamin (TEA)	Sigma-Aldrich	> 99 %
Kobberacetat	Johnson Matthey	
2-Propanol	Sigma-Aldrich	≥ 99,5 %
N <sub>2</sub>	Praxair	
O <sub>2</sub>	AGA	
Krypton	AGA	
Neon	AGA	
Eten	AGA	
Propen	Gerling Holz + Co	