

4. Zeolithe (Technische Tectosilicate)

Vorlesung 'Vom Mineral zum Material – Angewandte Silicatchemie'

Caroline Röhr



20.07.2016

Einleitung

Kristallstrukturen

Strukturprinzipien, Nomenklatur, Kanalsysteme

Natürliche Zeolithe

Würfelzeolithe (inkl. Chabazit etc.)

Pentasilie (inkl. Mordenit)

Synthese und Modifizierung

Verwendung

I. Ionenaustauscher

II. Adsorptions/Trockenmittel

III. (Molekular-)Siebe

IV. saure Katalysatoren

V. Redox-Katalysatoren

Zusammenfassung

Literatur

Einleitung

Kristallstrukturen

Strukturprinzipien, Nomenklatur, Kanalsysteme

Natürliche Zeolithe

Würfelzeolithe (inkl. Chabazit etc.)

Pentasilie (inkl. Mordenit)

Synthese und Modifizierung

Verwendung

I. Ionenaustauscher

II. Adsorptions/Trockenmittel

III. (Molekular-)Siebe

IV. saure Katalysatoren

V. Redox-Katalysatoren

Zusammenfassung

Literatur

Gerüstalumosilicate: Struktur – Eigenschaftsbezug, Bsp. $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$

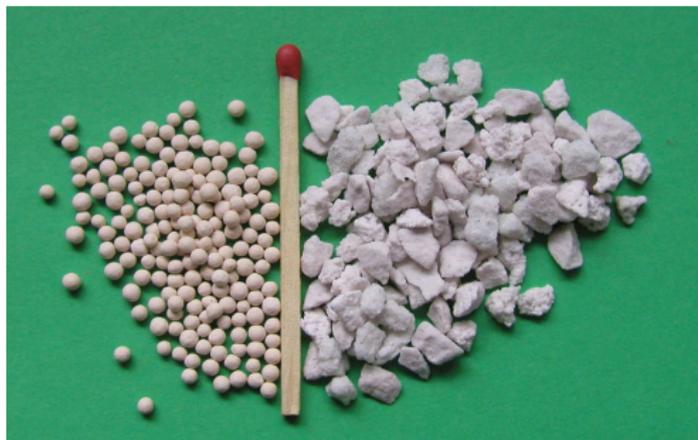


Gerüstalumosilicate: Struktur – Eigenschaftsbezug, Bsp. $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$



- ▶ Siedesteine: z.B. Ca-Feldspat (Anorthit) $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$

Gerüstalumosilicate: Struktur – Eigenschaftsbezug, Bsp. $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$



- ▶ Siedesteine: z.B. Ca-Feldspat (Anorthit) $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$
- ▶ Siedende Steine: Zeo Lithos (griech.: Zeo = ich siede, Lithos = Stein) ↑
- ▶ z.B. Gismondin $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Gerüstalumosilicate: Struktur – Eigenschaftsbezug, Bsp. $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$



- ▶ Siedesteine: z.B. Ca-Feldspat (Anorthit) $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$
- ▶ Siedende Steine: Zeo Lithos (griech.: Zeo = ich siede, Lithos = Stein) ↑
- ▶ z.B. Gismondin $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Natürliche und synthetische Zeolithe

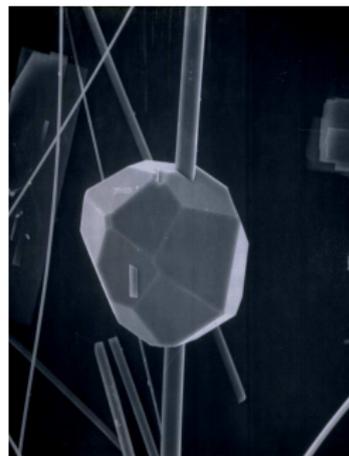
- ▶ Zeolithe: Tectosilicate mit großen Kanälen und Käfigen, die für Gäste (Kationen, Wasser, organische Moleküle) zugänglich sind
- ▶ natürlich: $3 \cdot 10^6$ t/a (2016); synthetisch: $2 \cdot 10^6$ t/a
- ▶ ca. 230 verschiedene Strukturtypen, davon 40 bei natürlichen Zeolithen



Skolezit



Chabazit



synthetischer Chabazit
(elektronenmikroskopische Aufnahme)

Einleitung

Kristallstrukturen

Strukturprinzipien, Nomenklatur, Kanalsysteme

Natürliche Zeolithe

Würfelzeolithe (inkl. Chabazit etc.)

Pentasilie (inkl. Mordenit)

Synthese und Modifizierung

Verwendung

I. Ionenaustauscher

II. Adsorptions/Trockenmittel

III. (Molekular-)Siebe

IV. saure Katalysatoren

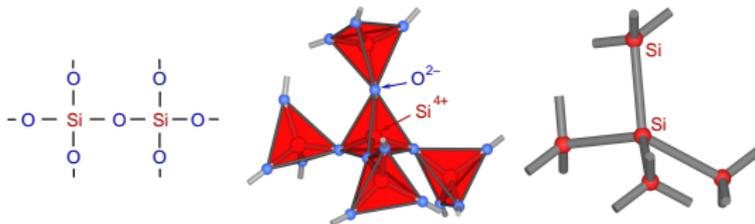
V. Redox-Katalysatoren

Zusammenfassung

Literatur

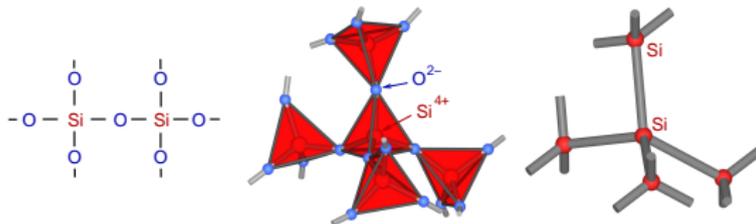
Strukturprinzipien

- ▶ $[\text{SiO}_4/2]^-$ - bzw. $[\text{AlO}_4/2]^-$ -Tetraeder (Primary Building Units)

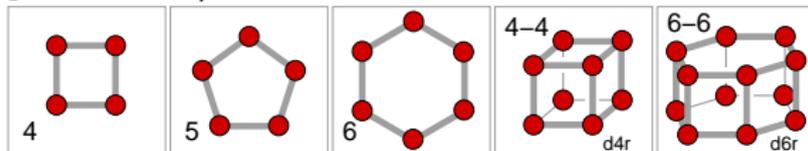


Strukturprinzipien

- ▶ $[\text{SiO}_4/2]^-$ - bzw. $[\text{AlO}_4/2]^-$ -Tetraeder (Primary Building Units)

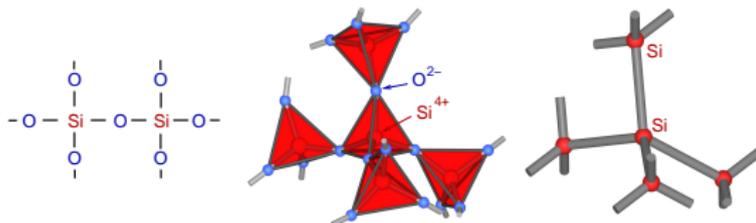


- ▶ Verknüpfung (über O-Ecken) zu kleineren Baugruppen (Secondary Building Units, SBU)

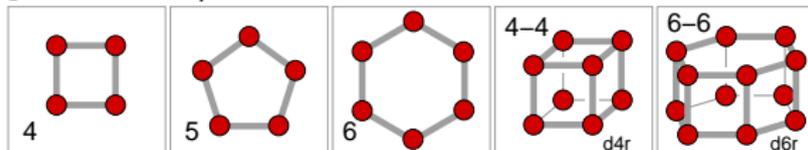


Strukturprinzipien

- ▶ $[\text{SiO}_4/2]$ - bzw. $[\text{AlO}_4/2]$ -Tetraeder (Primary Building Units)



- ▶ Verknüpfung (über O-Ecken) zu kleineren Baugruppen (Secondary Building Units, SBU)



- ▶ größere Baugruppen: CBU (Combined Building Units)
- ▶ Verknüpfung der SBUs und CBUs zum 3D-Raumnetz \mapsto Gerüst/Tecto-Silicate
- ▶ \mapsto Polyanion: $[\text{Al}_n\text{Si}_m\text{O}_{2(n+m)}]^{n-}$ (vgl. $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$)

Nomenklatur und Klassifizierung

- ▶ Nomenklatur: Dreibuchstaben-Code
 - ▶ LTA (Linde Typ A)
 - ▶ FAU (Faujasit, Zeolith X, Y)
 - ▶ MFI (Mobil Five, ZSM-5, Zeolite Socony Mobile No. 5)
 - ▶ MOR (Mordenit)

Nomenklatur und Klassifizierung

- ▶ Nomenklatur: Dreibuchstaben-Code
 - ▶ LTA (Linde Typ A)
 - ▶ FAU (Faujasit, Zeolith X, Y)
 - ▶ MFI (Mobil Five, ZSM-5, Zeolite Socony Mobile No. 5)
 - ▶ MOR (Mordenit)
- ▶ Klassifizierung: nach Morphologie (meist = Dimensionalität des Kanalsystems)
 1. eindimensionale Kanäle \mapsto Faser-Zeolithe
 2. zweidimensionale Kanalsysteme \mapsto lamellare Zeolithe (Blätter-Zeolithe)
 3. dreidimensionale Kanalsysteme \mapsto Würfelzeolithe, Pentasil



Natrolith: ein Faser-Zeolith



Heulandit: ein lamellarer Zeolith



Chabazit, ein Würfel-Z.

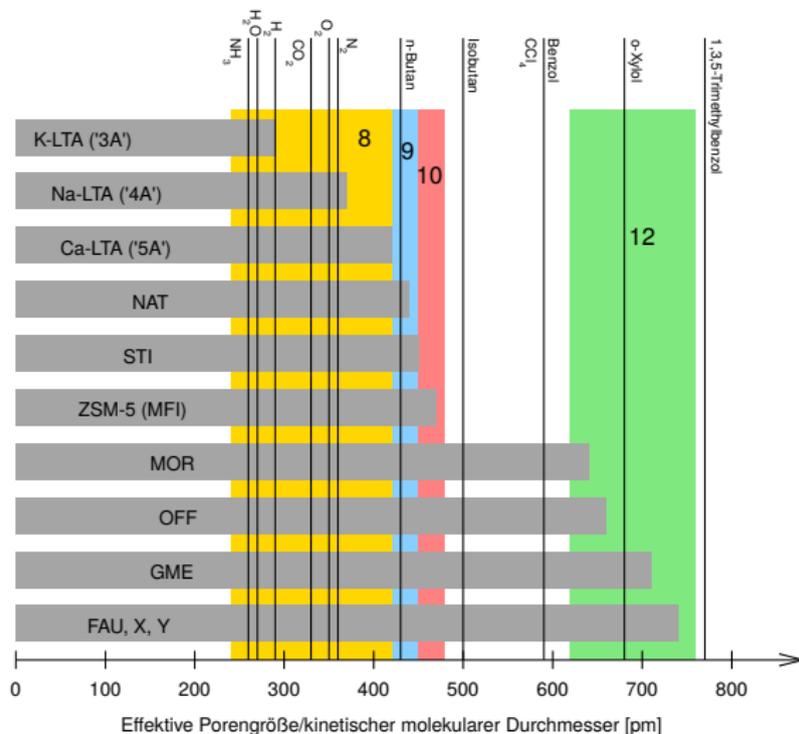
Kanalsysteme in Zeolithen

Einteilung nach
Ringgröße der Fenster
bzw. Porenabmessung

- ▶ eng-porig: T-8
- ▶ mittel-porig: T-10
- ▶ weit-porig: T-12

Einteilung nach:

$$\text{Modul} = \frac{\text{Si}}{\text{Al}}$$



Einleitung

Kristallstrukturen

Strukturprinzipien, Nomenklatur, Kanalsysteme

Natürliche Zeolithe

Würfelzeolithe (inkl. Chabazit etc.)

Pentasilie (inkl. Mordenit)

Synthese und Modifizierung

Verwendung

I. Ionenaustauscher

II. Adsorptions/Trockenmittel

III. (Molekular-)Siebe

IV. saure Katalysatoren

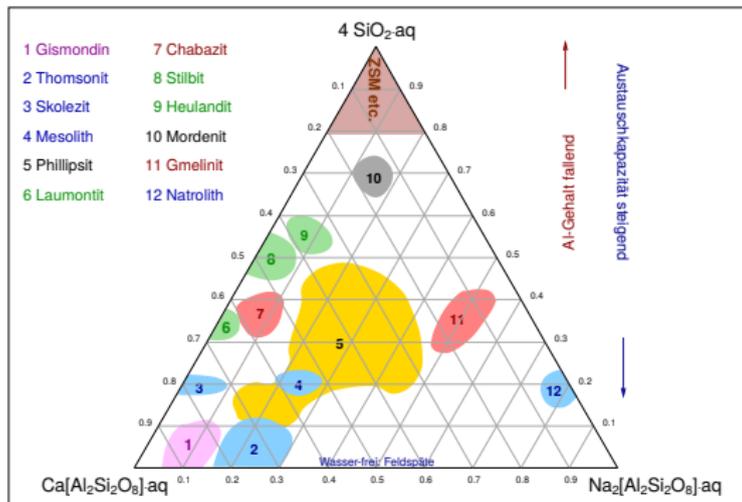
V. Redox-Katalysatoren

Zusammenfassung

Literatur

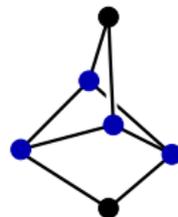
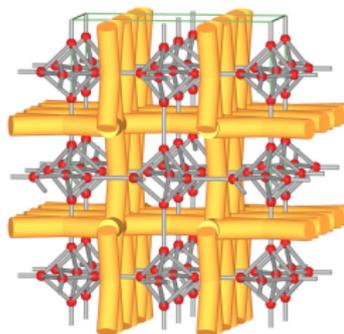
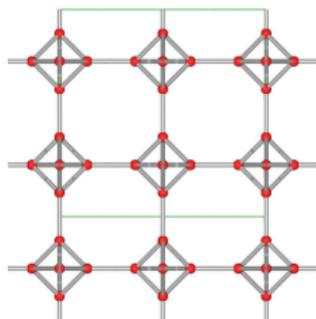
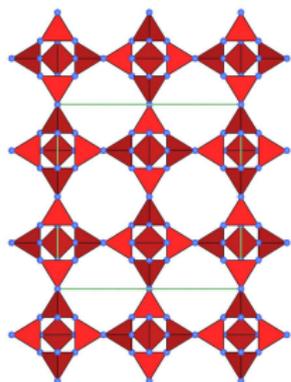
Übersicht

- ▶ eng- bis mittelporig
- ▶ relativ hoher Al-Gehalt, d.h. niedriger Modul (1-5)
- ▶ Bsp. Na/Ca-Zeolithe →



1. Faserzeolithe (1D) der **Natrolith-Gruppe**:
Natrolith (NAT, 12), Mesolith (4), Skolezit (3); Thomsonit (THO, 2)
2. **eng- bis mittelporige Ca-Zeolithe** (1/2 D):
Laumontit (LAU, 6), Stilbit (STI, 8), Heulandit (HEU, 9)
3. Zeolithe mit dreidimensionalen Kanälen: Phillipsit (PHI, 5)
4. **'Würfel'zeolithe**: Chabazit (7), Gmelinit (11) (hexagonal)

Faserzeolithe der Natrolith-Gruppe I: Natrolith, Mesolith und Skolezit

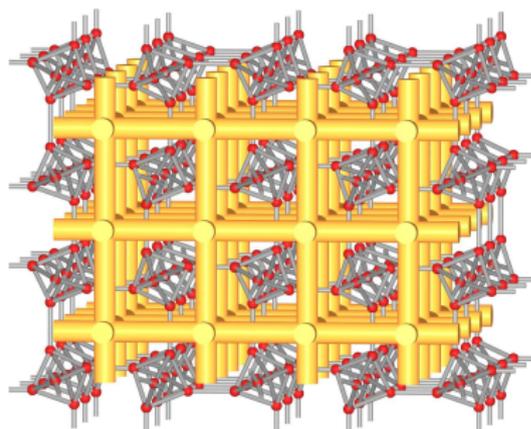
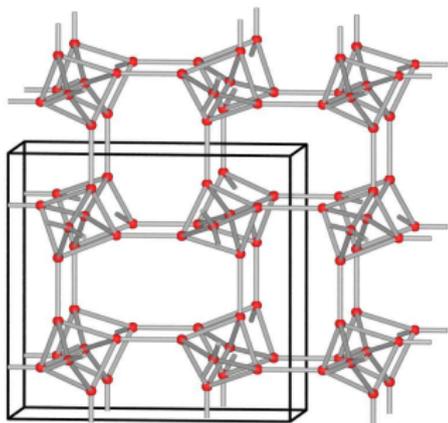


nat-CBU

► Idealstruktur

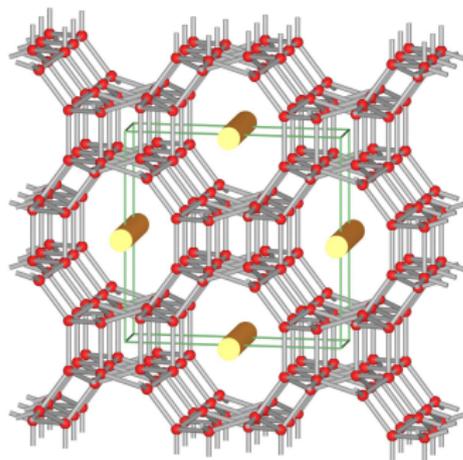
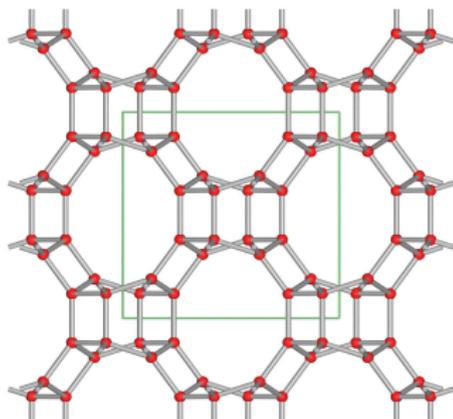
- ▶ tetragonal, $I4_1/amd$, $14 \times 14 \times 6.5 \text{ \AA}$
- ▶ Ringe: 4, 8, 9 $\parallel c$
- ▶ 3D Kanalsystem; $\varnothing_K = 452 \text{ pm}$, $\varnothing_F = 438 \text{ pm} \parallel c$, elliptischer T-9-Ring
- ▶ einzelne Minerale mit NAT-Struktur (alle mit $M=1.5$)
 - ▶ (12) Natrolith (NAT): $\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($Fdd2$)
 - ▶ (4) Mesolith: $\text{Na}_2\text{Ca}_2[\text{Al}_6\text{Si}_9\text{O}_{30}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
 - ▶ (3) Skolezit: $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (monoklin, pyroelektrisch)
- ▶ Kristalle: Nadeln entlang der pseudo-tetragonalen Kanäle, fächerförmige und kugelige Aggregate

Faserzeolithe der Natrolith-Gruppe II: Thomsonit (THO)



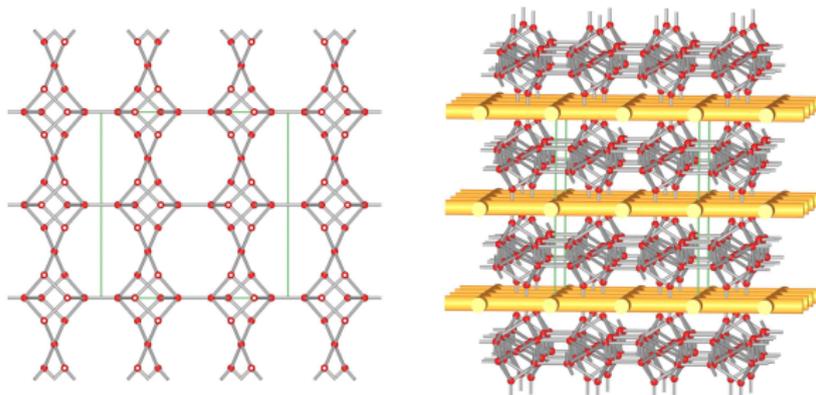
- ▶ $\text{NaCa}_2[\text{Al}_5\text{Si}_5\text{O}_{20}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $M=1$
- ▶ Idealstruktur
 - ▶ orthorhombisch, $Pmma$, $14 \times 7 \times 6.5 \text{ \AA}$ (keine NAT-Untergruppe!)
 - ▶ *nat*-Ketten gegeneinander verschoben \mapsto nur T-8-Ringe $\parallel c$
 - ▶ Ringe: 4, 8
 - ▶ 3D Kanalsystem
 - ▶ $\varnothing_K = 515 \text{ pm}$ ($>$ als bei NAT); $\varnothing_F = 369 \text{ pm} \parallel c$ ($<$ als bei NAT)

Ca-Zeolithe mit 1/2 D-Kanalsystemen I: Laumontit (LAU)



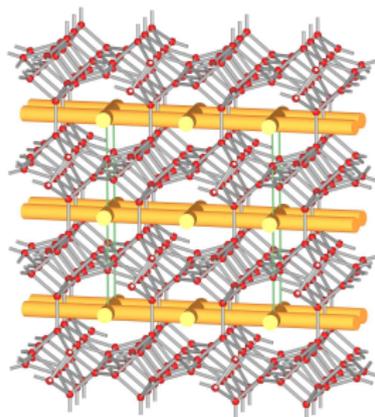
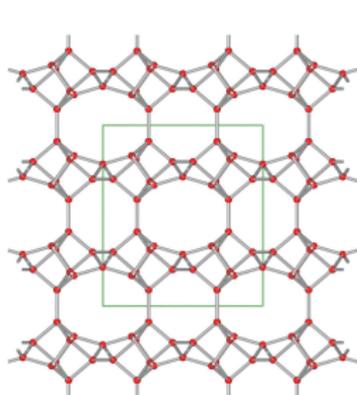
- ▶ $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $M=1.5$
- ▶ Idealstruktur
 - ▶ monoklin, $C2/m$, $14.7 \times 7.5 \times 13.1 \text{ \AA}$, $\beta=112^\circ$
 - ▶ 1D Kanalsystem; Ringe: 4, 6, 10 || [001]
 - ▶ CBU: *lau* (2 Vierringe, über vier weitere Si-verknüpft)

Ca-Zeolithe mit 1/2 D-Kanalsystemen II: Stilbit (STI)



- ▶ $\text{NaCa}_4[\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72}] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$, $M=3$ (monoklin)
- ▶ Idealstruktur
 - ▶ orthorhombisch, $Fmmm$
 - ▶ 2D Kanal-System (Blätterzeolith)
 - ▶ Ringe: 4, 5, 6, 8, 10
 - ▶ $\varnothing_K = 629 \text{ pm}$ ($>$ als bei NAT-Familie) ($V_{\text{frei}} = 13.6 \%$)
 - ▶ $\varnothing_F = 494 \text{ pm} \parallel a$ (T-10-Fenster)

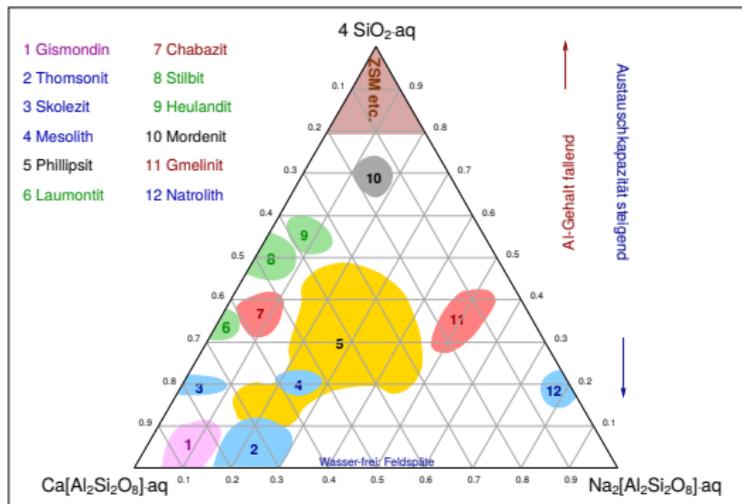
Ca-Zeolithe mit 1/2D-Kanalsystemen III: Heulandit/Klinoptilolith



- ▶ $\text{Ca}[\text{AlSi}_3\text{O}_8] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $M=3$ (mit $M>4 \mapsto$ Klinoptilolith)
- ▶ sehr häufiger und praktisch wichtiger natürlicher Zeolith
- ▶ Idealstruktur
 - ▶ monoklin, $C2/m$, $17 \times 17 \times 7 \text{ \AA}$, $\beta=116^\circ$
 - ▶ 2D Kanalsystem, Ringe: 4, 5, 8, 10
 - ▶ $\varnothing_F = 367 \text{ pm}$ (10-Ringe elliptisch und nicht gut zugänglich; NH_4^+ aber möglich, z.B. für Düngerspeicher usw. wichtig)
 - ▶ CBU: *bre* (= *t-bru*)
- ▶ Kristalle: pseudohexagonale Plättchen

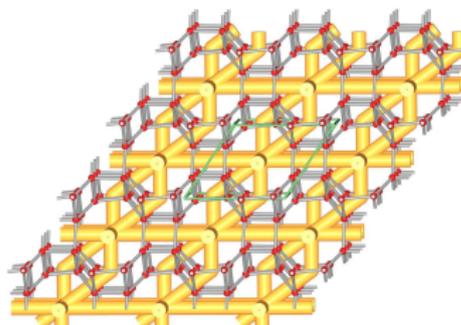
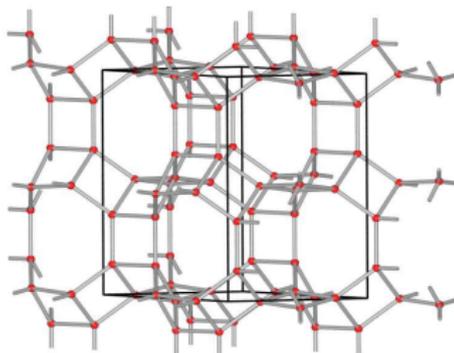
Übersicht

- ▶ eng- bis mittelporig
- ▶ relativ hoher Al-Gehalt, d.h. niedriger Modul (1-5)
- ▶ Bsp. Na/Ca-Zeolithe →



1. Faserzeolithe (1D) der **Natrolith-Gruppe**:
Natrolith (NAT, 12), Mesolith (4), Skolezit (3); Thomsonit (THO, 2)
2. **mittelporige Ca-Zeolithe** (1/2 D):
Laumontit (LAU, 6), Stilbit (STI, 8), Heulandit (HEU, 9)
3. Zeolithe mit dreidimensionalen Kanälen: Phillipsit (PHI, 5)
4. **Würfelzeolithe**: Chabazit (7), Gmelinit (11) (hexagonal)

mit 3D-Kanalsystem: Phillipsit (PHI)



- ▶ $(K, Na)_5[Al_5Si_{11}O_{32}] \cdot 10H_2O$, $M=2.2$ (monoklin, $P2_1/m$)
- ▶ Idealstruktur
 - ▶ orthorhombisch, $Cmcm$ $9.9 \times 14.1 \times 14.0 \text{ \AA}$
 - ▶ 3D Kanalsystem, T-8 in alle Richtungen, lineare und Zick-Zack-Kanäle
 - ▶ $\varnothing_F = 369/311/331$; $\varnothing_K = 540 \text{ pm}$ ($V_{frei} = 9.4 \%$)
 - ▶ CBU: Leiter-Ketten dcc
- ▶ pseudo-tetragonale Vierlinge, Säulen mit einspringenden Ecken, meist 'Büschel' (Limberg-Fotos folgen)

Einleitung

Kristallstrukturen

Strukturprinzipien, Nomenklatur, Kanalsysteme

Natürliche Zeolithe

Würfelzeolithe (inkl. Chabazit etc.)

Pentasilie (inkl. Mordenit)

Synthese und Modifizierung

Verwendung

I. Ionenaustauscher

II. Adsorptions/Trockenmittel

III. (Molekular-)Siebe

IV. saure Katalysatoren

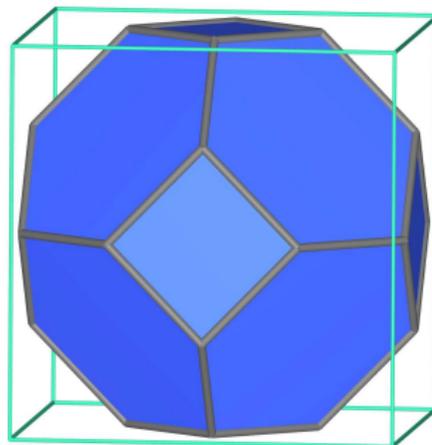
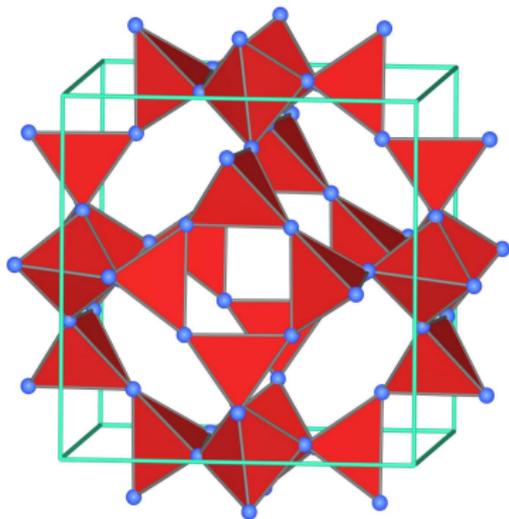
V. Redox-Katalysatoren

Zusammenfassung

Literatur

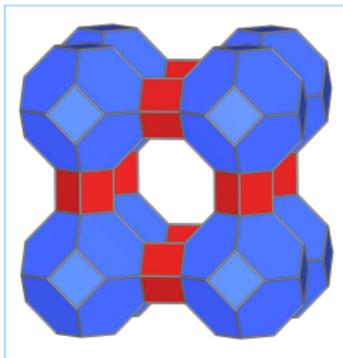
Würfelzeolithe I: *sod* als CBU

- ▶ *sod* (auch β -Käfig) als Combined Building Unit (CBU) in Würfelzeolithen



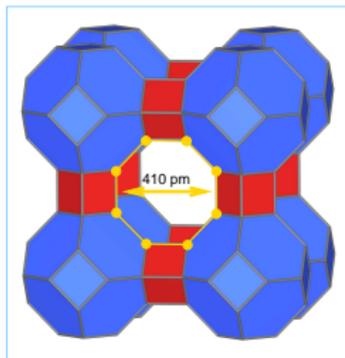
Würfelzeolith LTA (Linde Typ A)

- ▶ Verknüpfung von β -Käfigen (*sod*) über quadratische Prismen ($d4r$) •
- ▶ kubisch, $Pm\bar{3}m$



Würfelzeolith LTA (Linde Typ A)

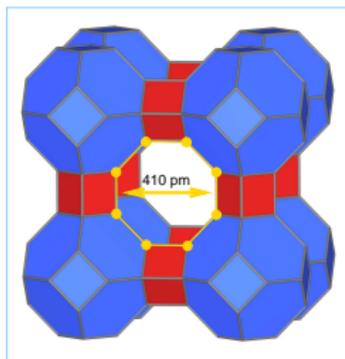
- ▶ Verknüpfung von β -Käfigen (*sod*) über quadratische Prismen ($d4r$) •
- ▶ kubisch, $Pm\bar{3}m$



- ▶ Fenster: 8-Ringe, $\varnothing_F = 421 \text{ pm} \mapsto$ engporiger Zeolith

Würfelzeolith LTA (Linde Typ A)

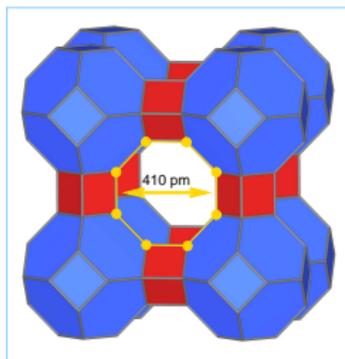
- ▶ Verknüpfung von β -Käfigen (*sod*) über quadratische Prismen (*d4r*) •
- ▶ kubisch, $Pm\bar{3}m$



- ▶ Fenster: 8-Ringe, $\varnothing_F = 421 \text{ pm} \mapsto$ engporiger Zeolith
- ▶ großer Hohlraum (*Ita-CBU*) ($V_{\text{frei}} = 21.4 \%$)

Würfelzeolith LTA (Linde Typ A)

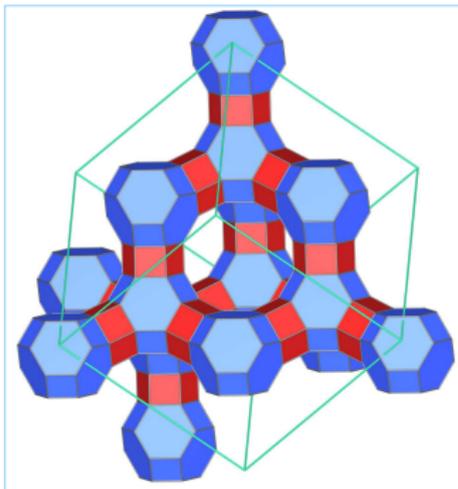
- ▶ Verknüpfung von β -Käfigen (*sod*) über quadratische Prismen ($d4r$) •
- ▶ kubisch, $Pm\bar{3}m$



- ▶ Fenster: 8-Ringe, $\varnothing_F = 421 \text{ pm} \mapsto$ engporiger Zeolith
- ▶ großer Hohlraum (*Ita-CBU*) ($V_{\text{frei}} = 21.4 \%$)
- ▶ nur synthetisch, aber wichtigster synthetischer Zeolith (ca. $2 \cdot 10^6 \text{ t/a}$)
- ▶ mit $M=2$ als Waschmittelzusatz (X und Y: Al-ärmer \mapsto Katalyse)

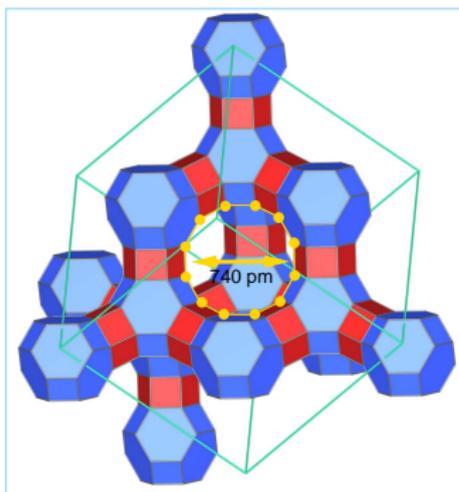
Würfelzeolith Faujasit (FAU) (Zeolith-X und -Y)

- ▶ Verknüpfung von β -Käfigen (*sod*) über hexagonale Prismen (*d6r*) •
- ▶ kubisch, $Fd\bar{3}m$ (Diamant-Anordnung der *sods*)



Würfelzeolith Faujasit (FAU) (Zeolith-X und -Y)

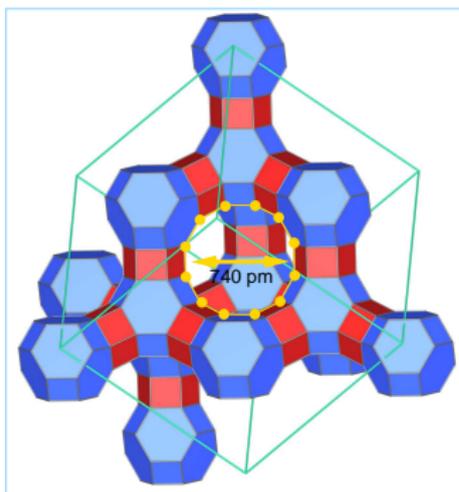
- ▶ Verknüpfung von β -Käfigen (*sod*) über hexagonale Prismen ($d6r$) •
- ▶ kubisch, $Fd\bar{3}m$ (Diamant-Anordnung der *sods*)



- ▶ Ringe: 4, 8 und 12 (weitporig), $\varnothing_F = 735 \text{ pm}$; $V_{\text{frei}} = 27.4 \%$

Würfelzeolith Faujasit (FAU) (Zeolith-X und -Y)

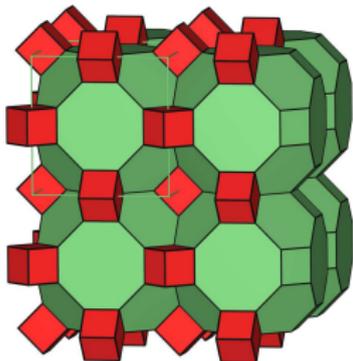
- ▶ Verknüpfung von β -Käfigen (*sod*) über hexagonale Prismen (*d6r*) •
- ▶ kubisch, $Fd\bar{3}m$ (Diamant-Anordnung der *sods*)



- ▶ Ringe: 4, 8 und 12 (weitporig), $\varnothing_F = 735 \text{ pm}$; $V_{\text{frei}} = 27.4 \%$
- ▶ natürlich: glasartige Überzüge in Poren, mit würfeligen Rissen
- ▶ synthetisch: (100 000 t/a) meist mit $M=5-6$, d.h. Al-arm, da Einsatz als Katalysator

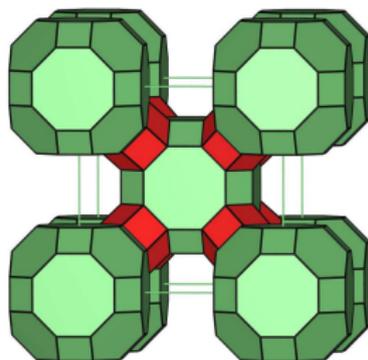
Würfelzeolithe II: *Ita* als CBU

Verknüpfung über $d4r$



= LTA ('anti')

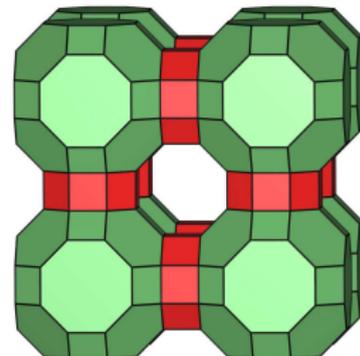
Verknüpfung über $d6r$



Zeolith ZK-5

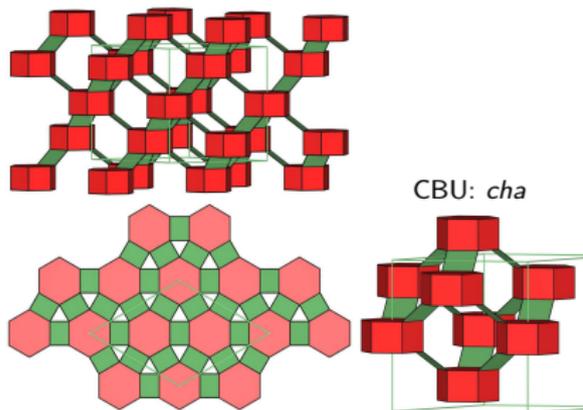
► zwei identische Teilgitter

Verknüpfung über $d8r$



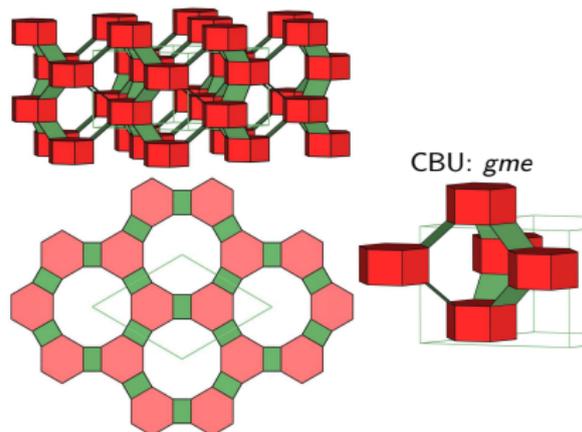
Zeolith RHO

► zwei identische Teilgitter

'Würfel'zeolithe III: $d6r$ als SBU: Chabazit und Gmelinit

▶ Chabazit (CHA)

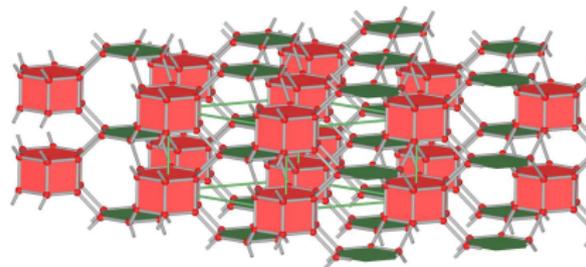
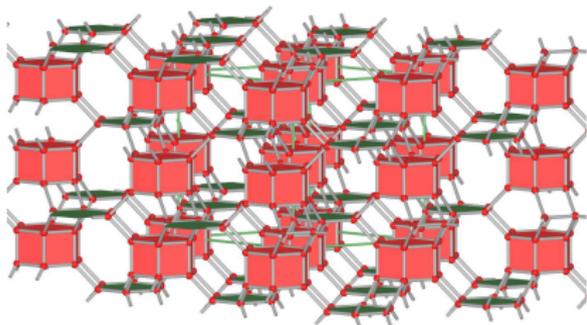
- ▶ pseudo-rhomboedrisch $R\bar{3}m$,
 $a=9.4 \text{ \AA}$, $\alpha=94^\circ$
- ▶ | :ABC: | -Stapelung von $d6r$
- ▶ Ringe: 4, 6, 8; CBU: *cha*
(Chabazit-Käfige)
- ▶ $\varnothing_K = 737 \text{ pm}$ (grosse Käfige)
- ▶ $\varnothing_F = 372 \text{ pm}$ (!! sehr kleine Kanäle)



▶ Gmelinit (GME)

- ▶ $P6_3/mmc$, $13 \times 13 \times 10 \text{ \AA}$
- ▶ | :AB: | -Stapelung von $d6r$
- ▶ Ringe: 4, 6, 8, 12; CBU: *gme*
(Gmelinit-Käfige)
- ▶ $\varnothing_K = 776 \text{ pm}$ (grosse Käfige)
- ▶ $\varnothing_F = 711 \text{ pm}$ (sehr große Kanäle)
- ▶ $V_{frei} = 17.3 \%$

'Würfel'zeolithe III: $d6r$ und $6r$ als SBU: Erionit und Offretit



▶ Erionit (ERI)

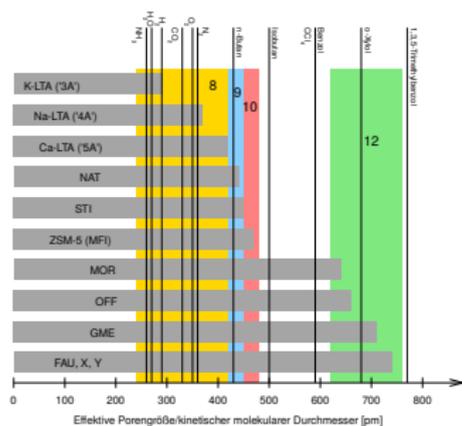
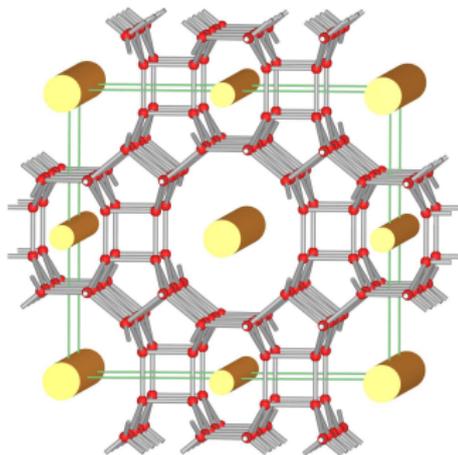
- ▶ hexagonal, $P6_3/mmc$, $13 \times 13 \times 15 \text{ \AA}$
- ▶ [AA]-Stapelung von $d6r$, dazwischen [BC] von $6r$
- ▶ Ringe 4, 6, 8
- ▶ $\varnothing_K = 704 \text{ pm}$ (grosse Käfige)
- ▶ $\varnothing_F = 342 \text{ pm}$ (sehr kleine Kanäle)

- ▶ Kristalle: beide sehr kleine hexagonale Säulchen (Limberg)

▶ Offretit (OFF)

- ▶ hexagonal, $P\bar{6}m2$, $13 \times 13 \times 7.6 \text{ \AA}$
- ▶ [B]-Stapelung der $6r$
- ▶ sehr grosse Kanäle entlang c in Position [C]
- ▶ $\varnothing_K = 700 \text{ pm}$ (analog ERI)
- ▶ $\varnothing_F = 661 \text{ pm}$ (große Kanäle)
- ▶ $V_{frei} = 15.1 \%$

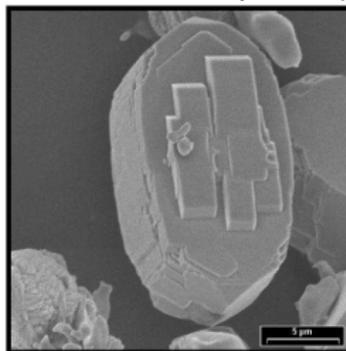
Pentasilie I: Mordenit (MOR)



- ▶ $\text{Na}_8[\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ (M=5)
- ▶ Idealstruktur
 - ▶ orthorhombisch, $Cmcm$, $18 \times 20 \times 7.5 \text{ \AA}$
 - ▶ 1D Kanalsystem; Ringe: 4, 5(!); 8 und 12, beide || [001]
 - ▶ $\varnothing_F = 645 \text{ pm}$ || c (weitporig, 12-Ringe)
 - ▶ CBU: mor
- ▶ natürlich: Ptilolith
- ▶ !! mittelporige mit ca. 500 pm effektiver Porengröße fehlen !!

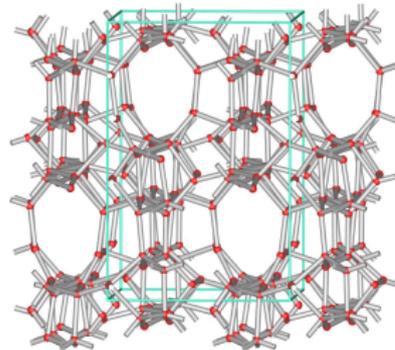
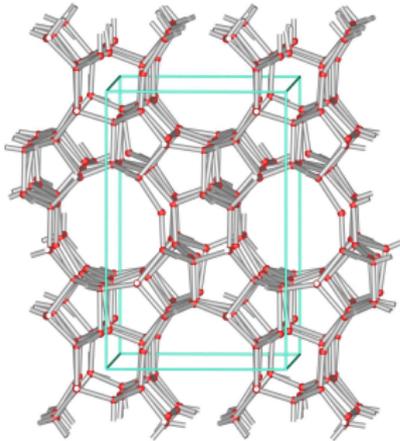
Pentasil II: ZSM-5 (MFI)

- ▶ seit 1972 (Mobil Oil, heute Teil von ExxonMobil)
- ▶ wichtiger synthetischer Zeolith-Katalysator (3000 t/a)



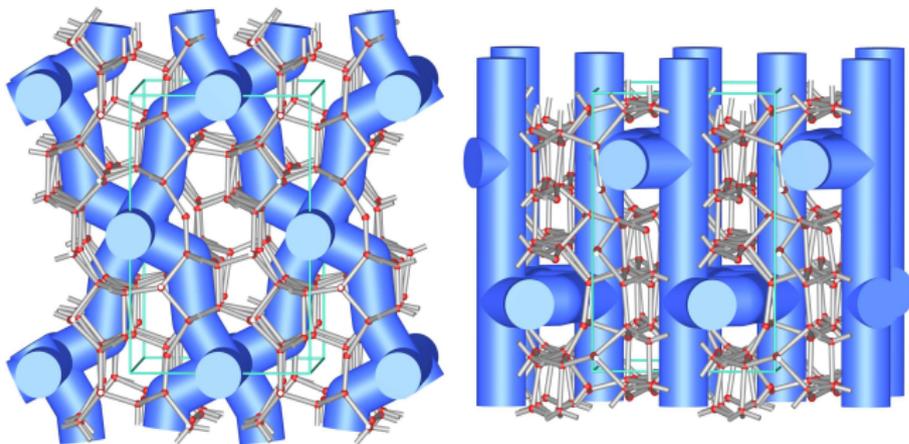
Pentasilie II: ZSM-5 (MFI)

- ▶ seit 1972 (Mobil Oil, heute Teil von ExxonMobil)
- ▶ wichtiger synthetischer Zeolith-Katalysator (3000 t/a)
- ▶ Struktur: 5-Ringe als SBUs •



Pentasilie II: ZSM-5 (MFI)

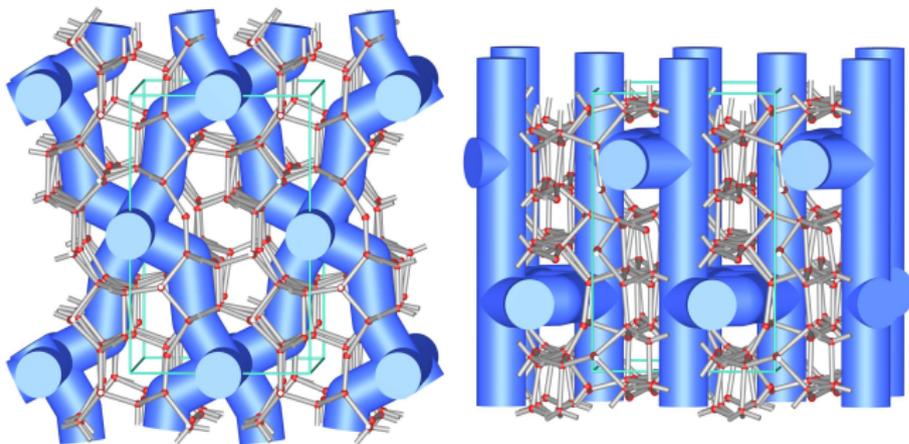
- ▶ seit 1972 (Mobil Oil, heute Teil von ExxonMobil)
- ▶ wichtiger synthetischer Zeolith-Katalysator (3000 t/a)
- ▶ Struktur: 5-Ringe als SBUs •



- ▶ lineare + Zick-Zack-Kanäle, 10-Ringe, $\varnothing_F = 446-470$ pm \mapsto mittelporig

Pentasilie II: ZSM-5 (MFI)

- ▶ seit 1972 (Mobil Oil, heute Teil von ExxonMobil)
- ▶ wichtiger synthetischer Zeolith-Katalysator (3000 t/a)
- ▶ Struktur: 5-Ringe als SBUs •



- ▶ lineare + Zick-Zack-Kanäle, 10-Ringe, $\varnothing_F = 446-470$ pm \mapsto mittelporig
- ▶ Al-frei: Silicalit (\mapsto eine weitere kristalline SiO_2 -Modifikation)

Einleitung

Kristallstrukturen

Strukturprinzipien, Nomenklatur, Kanalsysteme

Natürliche Zeolithe

Würfelzeolithe (inkl. Chabazit etc.)

Pentasilze (inkl. Mordenit)

Synthese und Modifizierung

Verwendung

I. Ionenaustauscher

II. Adsorptions/Trockenmittel

III. (Molekular-)Siebe

IV. saure Katalysatoren

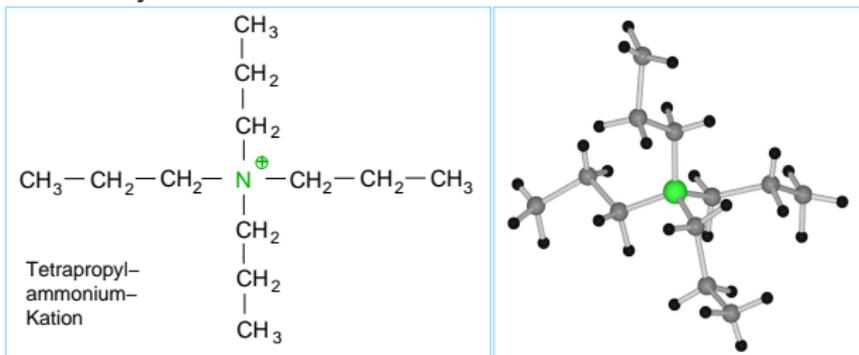
V. Redox-Katalysatoren

Zusammenfassung

Literatur

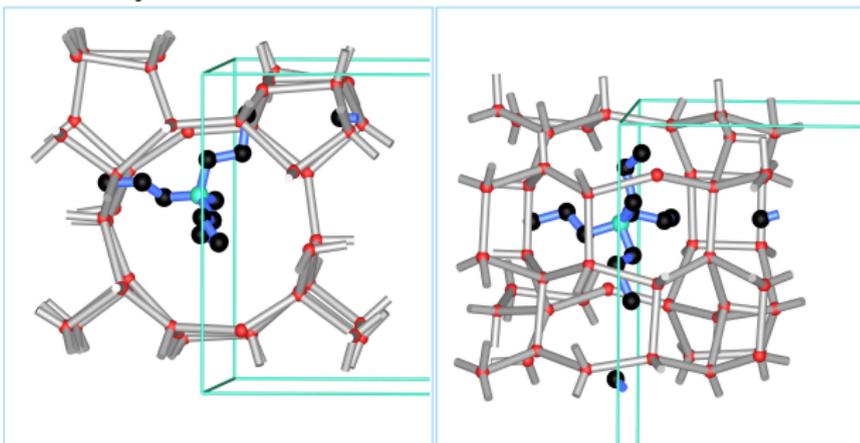
Synthese I

- ▶ Edukte: Silicate (Quarz, Silicagel) und Aluminate (Tonerde), in Natronlauge gelöst
- ▶ ggf. Template für bestimmte Kanalsysteme
- ▶ z.B. Einbau von Alkylaminen (Tetrapropylammonium-Kation) bei ZSM-5-Synthese:



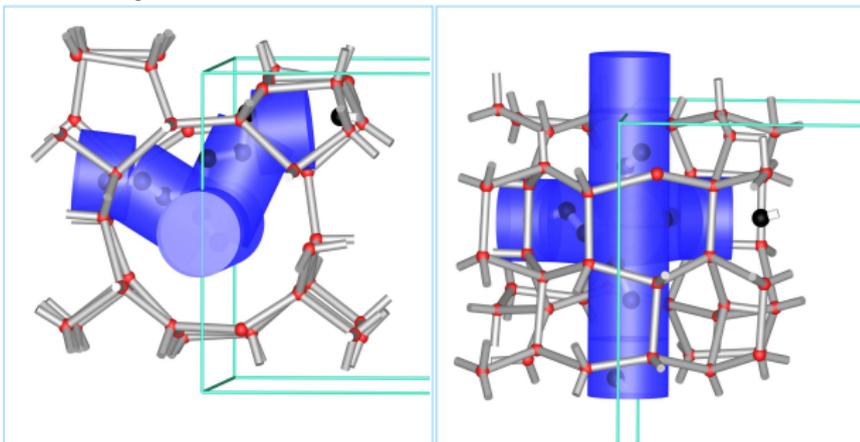
Synthese I

- ▶ Edukte: Silicate (Quarz, Silicagel) und Aluminate (Tonerde), in Natronlauge gelöst
- ▶ ggf. Template für bestimmte Kanalsysteme
- ▶ z.B. Einbau von Alkylaminen (Tetrapropylammonium-Kation) bei ZSM-5-Synthese:



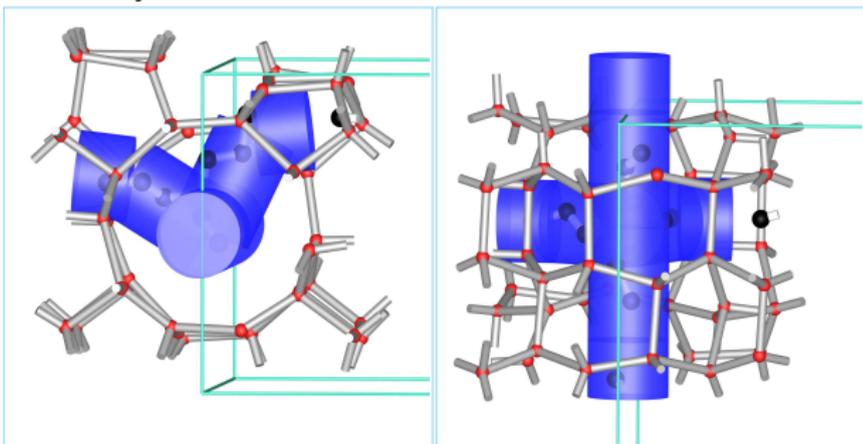
Synthese I

- ▶ Edukte: Silicate (Quarz, Silicagel) und Aluminate (Tonerde), in Natronlauge gelöst
- ▶ ggf. Template für bestimmte Kanalsysteme
- ▶ z.B. Einbau von Alkylaminen (Tetrapropylammonium-Kation) bei ZSM-5-Synthese:



Synthese I

- ▶ Edukte: Silicate (Quarz, Silicagel) und Aluminate (Tonerde), in Natronlauge gelöst
- ▶ ggf. Template für bestimmte Kanalsysteme
- ▶ z.B. Einbau von Alkylaminen (Tetrapropylammonium-Kation) bei ZSM-5-Synthese:



- ▶ ggf. Entfernen der organischen Template durch Ausbrennen \mapsto H-Form

Synthese II

- ▶ hydrothermale Synthesen: 50 - 300 °C (unter Druck, in Autoklaven)



Labor-Autoklav



technisch: Druck-Rührkessel
(Batch-Betrieb)

Modifizierung

- ▶ Austreiben von H_2O (sog. 'Aktivierung') bei 300 bis 450 °C
- ▶ Substitution der Kationen (1) \mapsto Modifizierung der Kanalabmessungen
z.B. Kanäle im LTA mit K^+ (3 Å) < Na^+ (4 Å) < Ca^{2+} (5 Å)
- ▶ Substitution der Kationen (2) \mapsto Einbringen katalytisch aktiver Metalle
z.B. Austausch mit Pt^{2+} -Salzen, dann Reduktion zu Pt^0
- ▶ Herstellung der sauren, sog. H-Form
 - ▶ durch Behandlung mit Mineralsäuren (bei Säure-stabilen Zeolithen)
 - ▶ alternativ durch NH_4^+ -Einbau und anschliessendem Ausbrennen von NH_3
 - ▶ direktes Produkt bei organischen Templaten nach Ausbrennen der Organik
- ▶ 'Dealuminierung' \mapsto 'ultra-stable' (US)-Zeolithe für die Katalyse
 - ▶ bessere thermische Stabilität
 - ▶ geänderte Acidität

Einleitung

Kristallstrukturen

Strukturprinzipien, Nomenklatur, Kanalsysteme

Natürliche Zeolithe

Würfelzeolithe (inkl. Chabazit etc.)

Pentasilie (inkl. Mordenit)

Synthese und Modifizierung

Verwendung

I. Ionenaustauscher

II. Adsorptions/Trockenmittel

III. (Molekular-)Siebe

IV. saure Katalysatoren

V. Redox-Katalysatoren

Zusammenfassung

Literatur

Verwendung I: Zeolithe als Ionenaustauscher

- ▶ Prinzip: Austausch von Na^+ -Ionen gegen andere Kationen
- ▶ Austauschkapazität steigt mit Al-Gehalt (kleiner Modul günstig)
- ▶ ggf. Regeneration durch Behandeln mit Kochsalz-Lösung

Verwendung I: Zeolithe als Ionenaustauscher

- ▶ Prinzip: Austausch von Na^+ -Ionen gegen andere Kationen
- ▶ Austauschkapazität steigt mit Al-Gehalt (kleiner Modul günstig)
- ▶ ggf. Regeneration durch Behandeln mit Kochsalz-Lösung
- ▶ Beispiele:
 - ▶ Zeolith A in Wasch- und Reinigungsmitteln (LTA, Permutite, Sasil) M=2



- ▶ Austausch von Na^+ gegen Ca^{2+} und/oder Mg^{2+} (Wasserenthärtung)
- ▶ Ersatz umweltschädlicher Phosphate

Verwendung I: Zeolithe als Ionenaustauscher

- ▶ Prinzip: Austausch von Na^+ -Ionen gegen andere Kationen
- ▶ Austauschkapazität steigt mit Al-Gehalt (kleiner Modul günstig)
- ▶ ggf. Regeneration durch Behandeln mit Kochsalz-Lösung
- ▶ Beispiele:
 - ▶ Zeolith A in Wasch- und Reinigungsmitteln (LTA, Permutite, Sasil) $M=2$



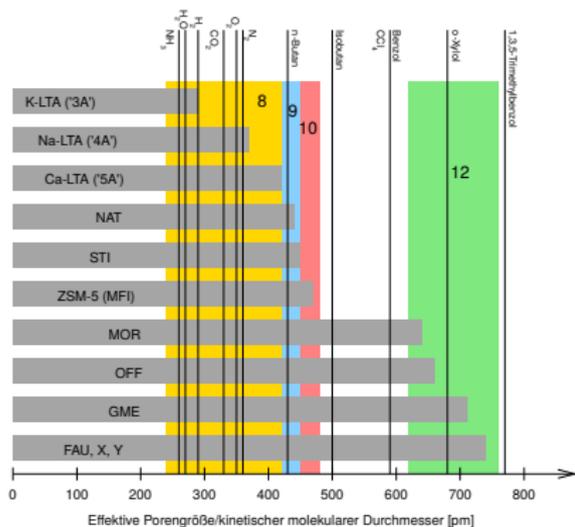
- ▶ Austausch von Na^+ gegen Ca^{2+} und/oder Mg^{2+} (Wasserenthärtung)
- ▶ Ersatz umweltschädlicher Phosphate
- ▶ Reinigung radioaktiver Abwässer
 - ▶ Immobilisierung radioaktiver Ionen z.B. $^{137}_{55}\text{Cs}^+$ oder $^{90}_{38}\text{Sr}^{2+}$

Verwendung II: Zeolithe als Adsorptionsmittel/Trockenmittel

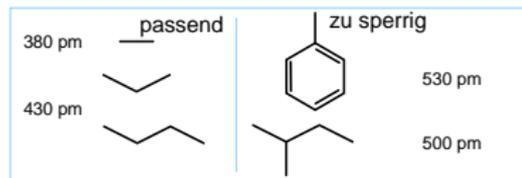
- ▶ entwässerte Zeolithe: Adsorption kleiner Moleküle (H_2O , CO_2) auch bei niedrigen Partialdrucken
- ▶ Beispiele:
 - ▶ Trocknung bzw. Entfernung von CO_2 und Schwefel-Verbindungen aus Erdgas/Synthesegas
 - ▶ Trocknung von Lösungsmitteln (LTA-Molsiebe 3 Å, 4 Å, 5 Å)
 - ▶ Trockenmittel in Doppelfenstern
 - ▶ Zusatz in Zement, Asphalt oder Porzellan (zur Steuerung des Aushärte-Verhaltens) (Natrolith, LTA)
 - ▶ Füllmittel für Papier- und Kunststoff
 - ▶ Verbesserung der Rieselfähigkeit div. Produkte
 - ▶ Abtrennung unerwünschter Gasbestandteile (Landwirtschaft, Großküchen)
 - ▶ kosmetische und pharmazeutische Formulierungen
 - ▶ Wärmespeicher
 - ▶ ...

Verwendung III: Zeolithe als (Molekular-)Siebe

- Trennung von Molekülen nach Größe/Gestalt



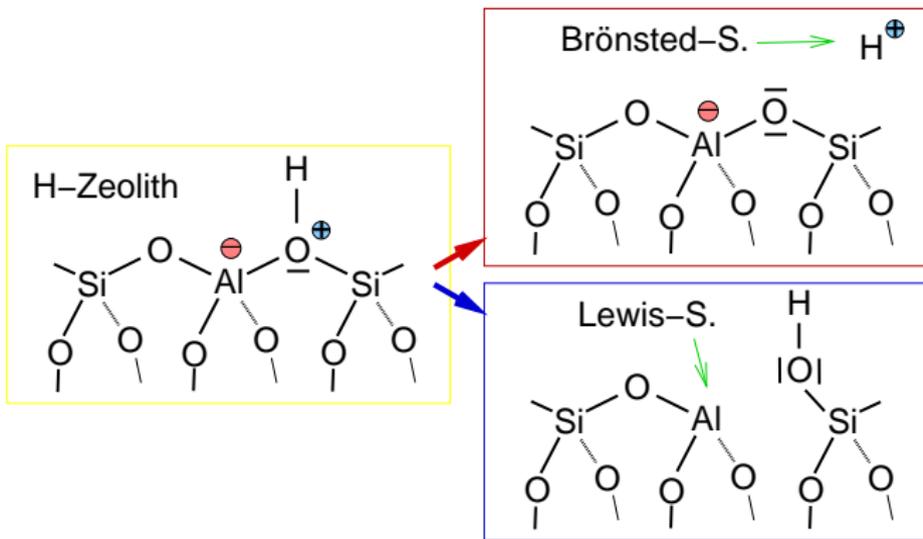
- Trennung unverzweigter von verzweigten Alkanen oder Aromaten (Ca-LTA), praktisch unabhängig von der Kettenlänge



- Sauerstoffanreicherung in Luft
- Luftzerlegung (N_2 -Adsorption an Ca-LTA) (PSA)
- Trennungen CO/H_2 , NH_3 /Luft, NH_3/CH_4 , Acetylen/Butadien, etc.

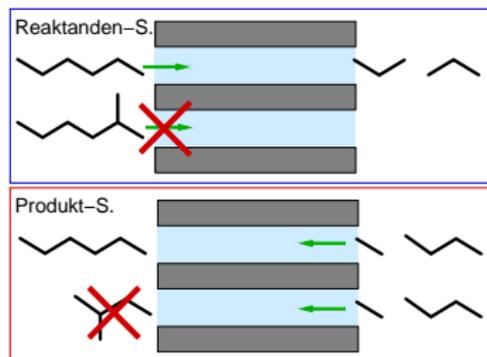
Verwendung IV: Zeolithe als saure Katalysatoren

- ▶ H-Formen als Lewis- bzw. Brönsted-Säuren:



IV: saure Katalysatoren

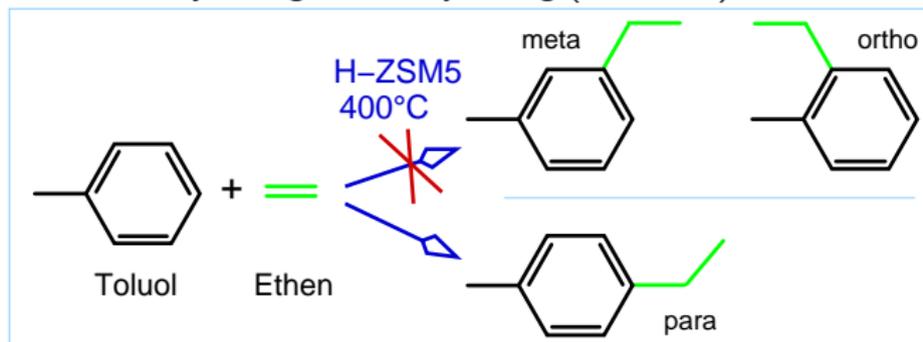
- ▶ Verwendung für
 - ▶ Isomerisierungen
 - ▶ Cracken
 - ▶ Hydrocrackung
 - ▶ Alkylierung von Aromaten
 - ▶ Dehydatisierung ...
- ▶ Vorteile gegenüber Mineralsäuren (z.B. Schwefelsäure)
 - ▶ einfache Abtrennung (heterogene Katalysatoren)
 - ▶ Regeneration möglich
 - ▶ keine Korrosionsprobleme
 - ▶ Formselektivität:



IV: saure Katalysatoren

Beispiele:

- ▶ Friedl-Crafts-Acylierung und -Alkylierung (H-ZSM-5)



- ▶ Katalytisches Cracken (FCC) (Ultra Stable Y: USY)
- ▶ Dewaxing (Entfernung/Abbau langkettiger Paraffine aus Erdölfractionen; ZSM-5)

V. Redox-Katalysatoren

Übergangsmetallkatalyse

- ▶ Eintausch von Pd/Pt²⁺-Salzen, anschliessend Reduktion
- ▶ Pd/Pt-Partikel aus 5-10 Pt-Atomen in den Käfigen
- ▶ ↦ sehr große Oberflächen ↦ extrem aktive Redox-Kats
- ▶ z.B: Isomerisierung von Alkanen (Pt-Mordenit: Pt-MOR)

Zusammenfassung

- ▶ Zeo-lithe = Siedende Steine
- ▶ Gerüst-Alumosilicate
- ▶ allgemeine Formel: $A_{x/n}^{n+}[(AlO_2)_x(SiO_2)_{1-x}] \cdot y H_2O$
- ▶ natürlich und synthetisch
- ▶ Strukturen: Gerüststrukturen mit Kanalsystemen; für Gäste zugänglich
- ▶ Synthese: gezielte Steuerung der Porenabmessungen durch Template
- ▶ Verwendung:
 - ▶ Ionenaustauscher
 - ▶ Trockenmittel, Molsiebe
 - ▶ Heterogen-Katalysatoren

Literatur

- ▶ M. Okrusch, S. Matthes, Mineralogie, Springer (2004).
- ▶ extraLapis Nr. 33: Zeolithe: Mineralien - zugleich nützlich und wunderschön, Weise-Verlag München (2007).
- ▶ F. Liebau: Structural Chemistry of Silicates, Springer (1985).
- ▶ L. Puppe, Chemie in unserer Zeit 4, 117 (1986).
- ▶ Ullmann: Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Weinheim (Online über DBIS)
- ▶ Web-Seite zur Vorlesung 'Silicatchemie':
ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/silicate_0.html
- ▶ Datenbank der Zeolith-Strukturen: www.iza-structure.org/databases/



DANKE!