

Zeolithe – Siedende Steine

AGP-Versuche 1.15 (Zeolith A) und 4.53 (ZSM-5)

AGP-Begleitvorlesung, 10.2013, C. Röhr

Einleitung

Strukturen

Synthese

Verwendung

Zusammenfassung

Literatur

Einleitung

Strukturen

Synthese

Verwendung

Zusammenfassung

Literatur

Die Präparate

- ▶ Zeolith A: $\text{Na}_{12}(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12} \cdot 27 \text{H}_2\text{O}$?

Die Präparate

- ▶ Zeolith A: $\text{Na}_{12}(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12} \cdot 27 \text{H}_2\text{O}$?
- ▶ ZSM-5: $\text{Na}_7[\text{Al}_7\text{Si}_{89}\text{O}_{192}] \cdot x \text{H}_2\text{O}$?

Die Präparate

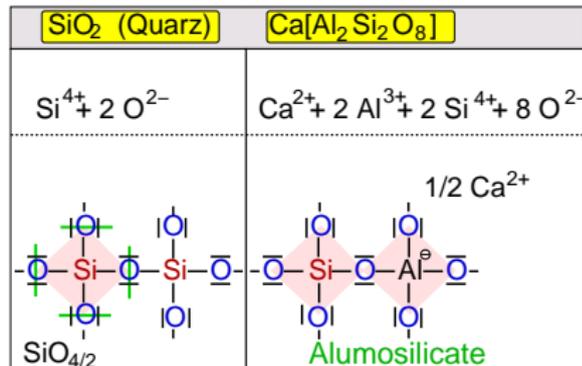
- ▶ Zeolith A: $\text{Na}_{12}(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12} \cdot 27 \text{H}_2\text{O}$?
- ▶ ZSM-5: $\text{Na}_7[\text{Al}_7\text{Si}_{89}\text{O}_{192}] \cdot x \text{H}_2\text{O}$?
- ▶ Polyanion: $[\text{Al}_n\text{Si}_m\text{O}_{2(n+m)}]^{n-}$ (n:m \mapsto 'Modul')

Die Präparate

- ▶ Zeolith A: $\text{Na}_{12}(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12} \cdot 27 \text{H}_2\text{O}$?
- ▶ ZSM-5: $\text{Na}_7[\text{Al}_7\text{Si}_{89}\text{O}_{192}] \cdot x \text{H}_2\text{O}$?
- ▶ Polyanion: $[\text{Al}_n\text{Si}_m\text{O}_{2(n+m)}]^{n-}$ (n:m \mapsto 'Modul')
- ▶ isoelektronisch zu SiO_2

Die Präparate

- ▶ Zeolith A: $\text{Na}_{12}(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12} \cdot 27 \text{H}_2\text{O}$?
- ▶ ZSM-5: $\text{Na}_7[\text{Al}_7\text{Si}_{89}\text{O}_{192}] \cdot x \text{H}_2\text{O}$?
- ▶ Polyanion: $[\text{Al}_n\text{Si}_m\text{O}_{2(n+m)}]^{n-}$ ($n:m \mapsto$ 'Modul')
- ▶ isoelektronisch zu SiO_2
- ▶ $\text{SiO}_{4/2} \mapsto \text{SiO}_4$ -Tetraeder, über alle Ecken verknüpft
 \mapsto Gerüst/Tecto-Alumosilicate



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

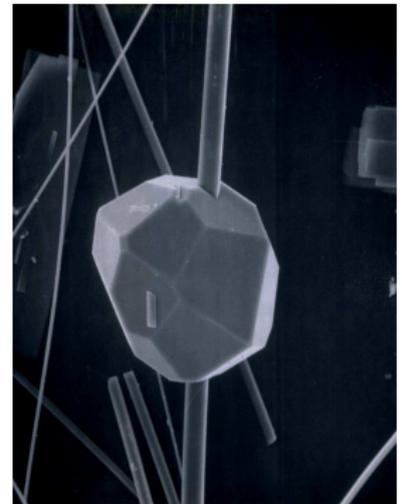
- ▶ ca. 200 verschiedene Strukturtypen, davon 40 bei natürlichen Zeolithen



Skolezit



Chabazit



synthetischer Chabazit
(elektronenmikroskopische Aufnahme)

Einleitung

Strukturen

Synthese

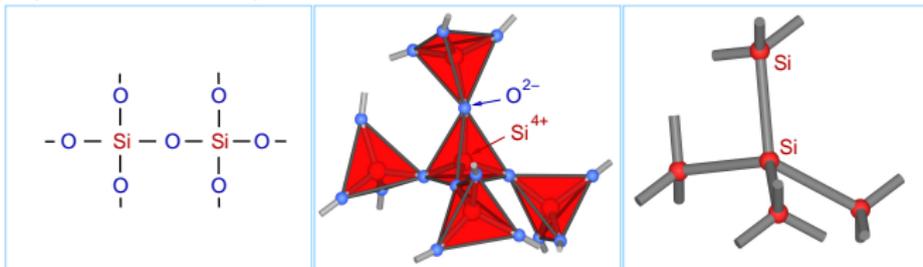
Verwendung

Zusammenfassung

Literatur

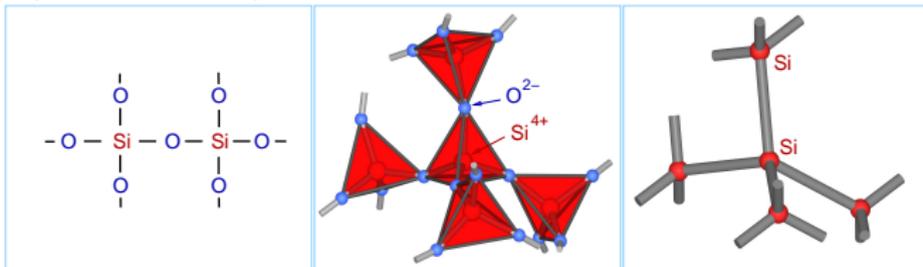
Strukturen I: Bauprinzipien

- ▶ $[\text{SiO}_4]^{2-}$ - bzw. $[\text{AlO}_4]^{5-}$ -Tetraeder (Primary Building Units)

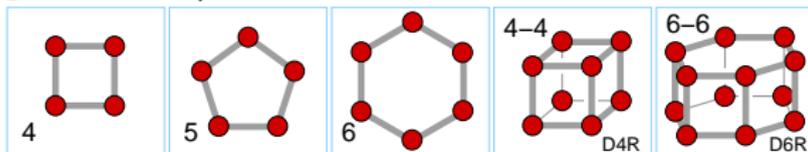


Strukturen I: Bauprinzipien

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

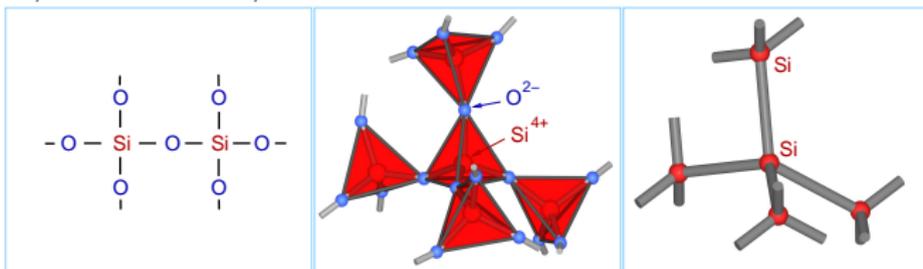


- ▶ Verknüpfung (über O-Ecken) zu kleineren Baugruppen (Secondary Building Units, SBU)

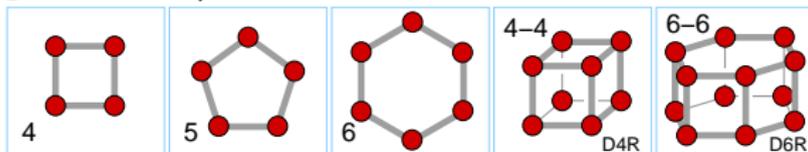


Strukturen I: Bauprinzipien

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



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



- ▶ Verknüpfung der SBUs zum 3D-Raumnetz \mapsto Gerüst/Tecto-Silicate
- ▶ \mapsto Polyanion: $[\text{Al}_n\text{Si}_m\text{O}_{2(n+m)}]^{n-}$ (vgl. $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$)
- ▶ Zeolithe: Tectosilicate mit großen Kanälen und Käfigen, die für Gäste (Kationen, Wasser, organische Moleküle) zugänglich sind

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 Dimensionalität der Kanalsysteme
 1. eindimensionale Kanäle (Faser-Zeolithe)
 2. zweidimensionale Kanalsysteme (lamellare Zeolithe)
 3. dreidimensionale Kanalsysteme (Würfelzeolithe, Pentasil)



Natrolith: ein Faser-Z.



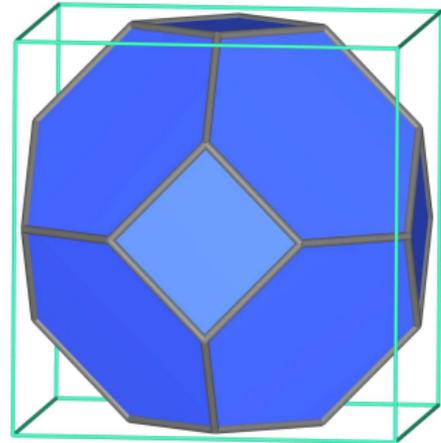
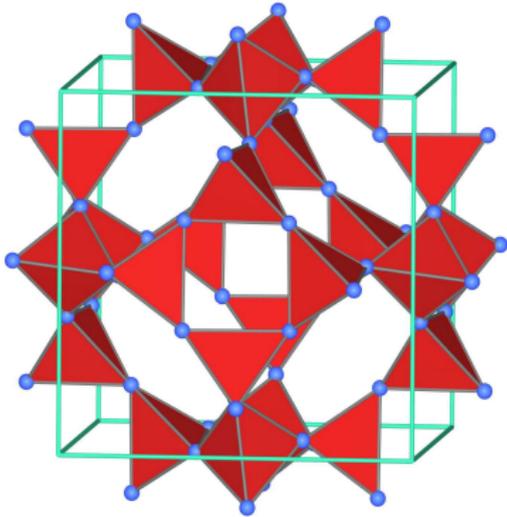
Heulandit: ein lamellarer Z.



Chabazit, ein Würfel-Z.

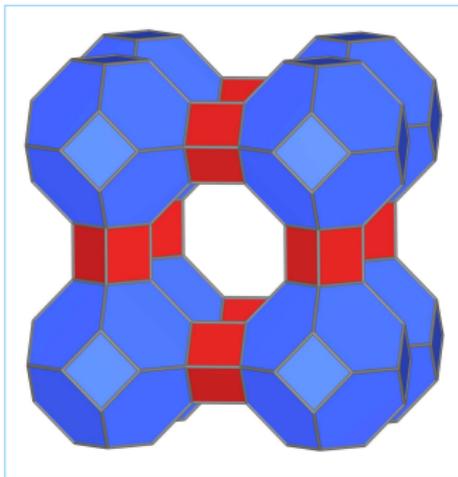
Strukturen II: Würfelzeolithe

- ▶ Verknüpfung der SBUs zu β -Käfigen in Würfelzeolithen



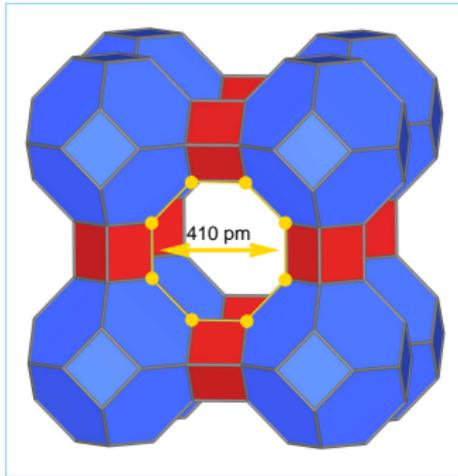
Würfelzeolith LTA (Linde Typ A)

- ▶ wichtiger synthetischer Zeolith ($2 \cdot 10^6$ t/a)
- ▶ Struktur: Verknüpfung von β -Käfigen über quadratische Prismen (4-4, D4R) ●



Würfelzeolith LTA (Linde Typ A)

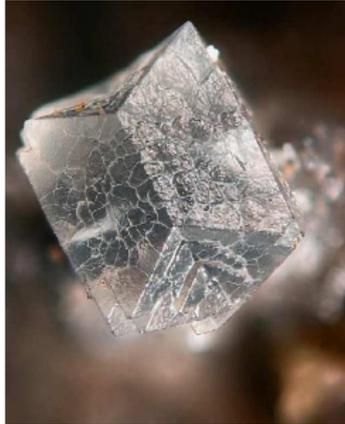
- ▶ wichtiger synthetischer Zeolith ($2 \cdot 10^6$ t/a)
- ▶ Struktur: Verknüpfung von β -Käfigen über quadratische Prismen (4-4, D4R) ●



- ▶ Fenster: 8-Ringe, Durchmesser: 410 pm \mapsto engporiger Zeolith

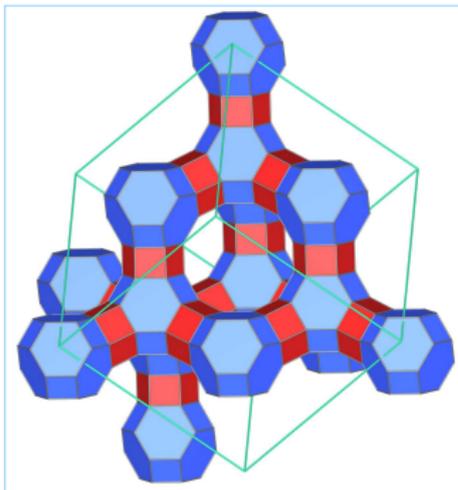
Würfelzeolith Faujasit (Zeolith-X und -Y)

- ▶ natürlich und synthetisch (100 000 t/a)



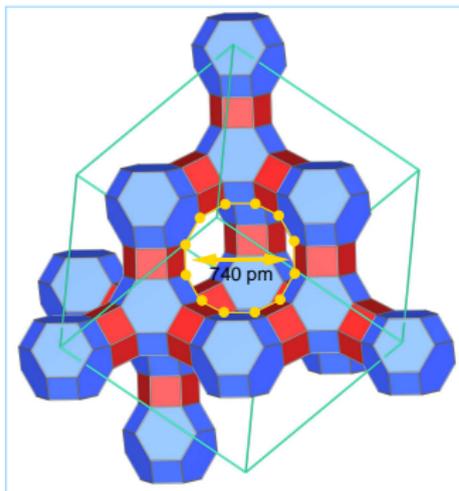
Würfelzeolith Faujasit (Zeolith-X und -Y)

- ▶ natürlich und synthetisch (100 000 t/a)
- ▶ Struktur: Verknüpfung von β -Käfigen über hexagonale Prismen (6-6, D6R)



Würfelzeolith Faujasit (Zeolith-X und -Y)

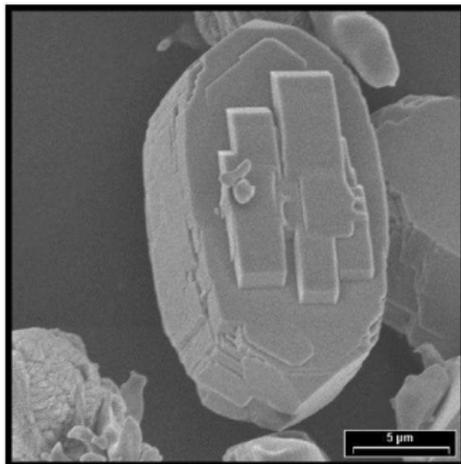
- ▶ natürlich und synthetisch (100 000 t/a)
- ▶ Struktur: Verknüpfung von β -Käfigen über hexagonale Prismen (6-6, D6R)



- ▶ Fenster: 12-Ringe, Durchmesser: 740 pm \mapsto weitporiger Zeolith

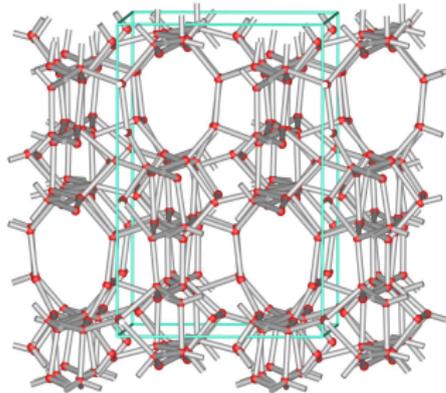
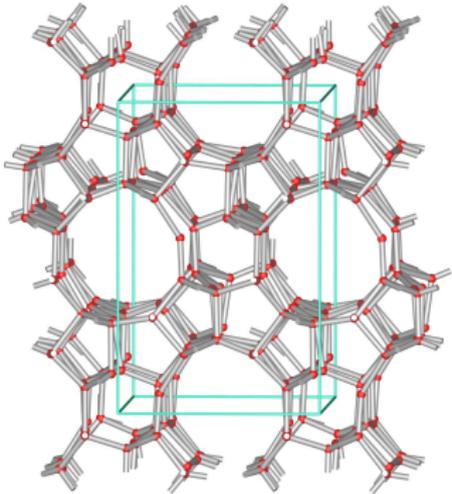
Strukturen III: Pentasile: Beispiel ZSM-5

- ▶ wichtiger synthetischer Zeolith (3000 t/a)



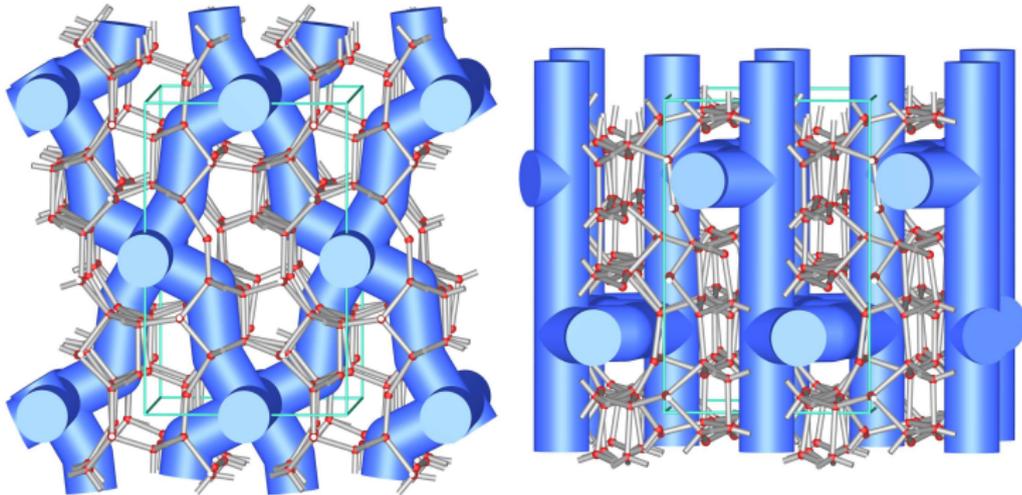
Strukturen III: Pentasil: Beispiel ZSM-5

- ▶ wichtiger synthetischer Zeolith (3000 t/a)
- ▶ Struktur: 5-Ringe als SBUs •



Strukturen III: Pentasil: Beispiel ZSM-5

- ▶ wichtiger synthetischer Zeolith (3000 t/a)
- ▶ Struktur: 5-Ringe als SBUs •



- ▶ lineare und Zick-Zack-Kanäle (10-Ringe, Durchmesser: 510 - 550 pm \mapsto mittelporiger Zeolith)

Einleitung

Strukturen

Synthese

Verwendung

Zusammenfassung

Literatur

Synthese von Zeolithen I

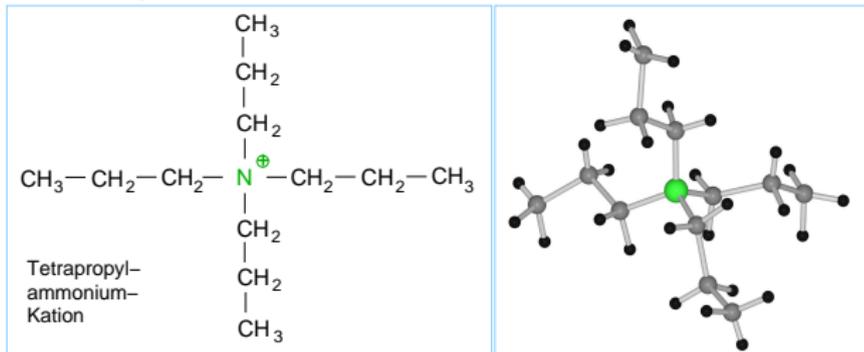
- ▶ Edukte: Silicate (Quarz, Silicagel) und Aluminate (Tonerde), in Natronlauge gelöst

Synthese von Zeolithen I

- ▶ Edukte: Silicate (Quarz, Silicagel) und Aluminate (Tonerde), in Natronlauge gelöst
- ▶ ggf. Template für bestimmte Kanalsysteme

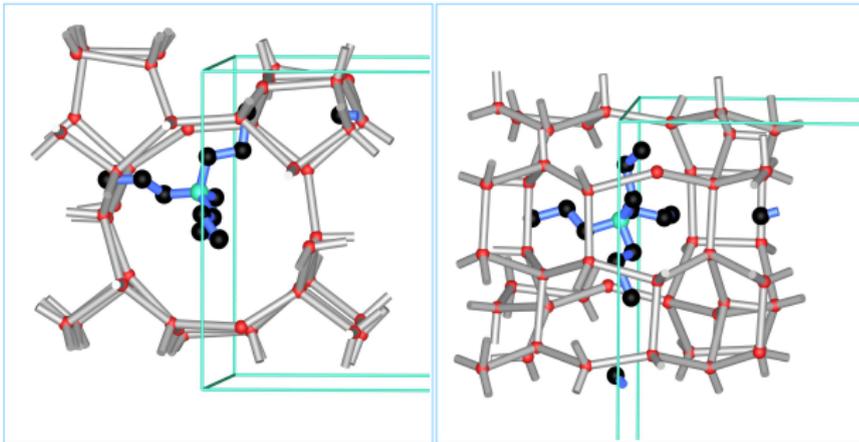
Synthese von Zeolithen I

- ▶ 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:



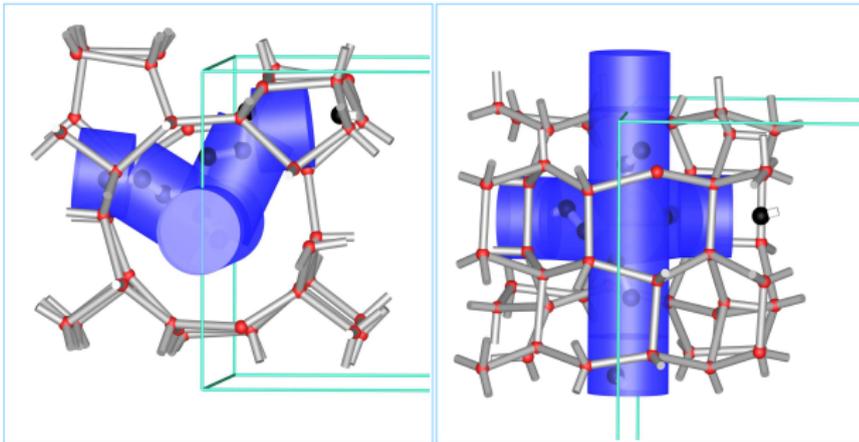
Synthese von Zeolithen I

- ▶ 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:



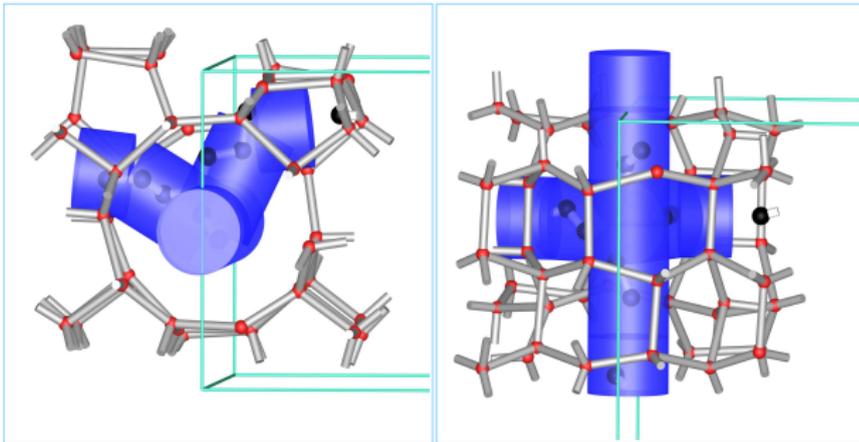
Synthese von Zeolithen I

- ▶ 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 von Zeolithen 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
- ▶ Modifizierung durch Kationen-Austausch (H^+ , Na^+ , Pt, Pd usw.)

Synthese von Zeolithen II

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



Labor-Autoklav



techn. Druck-Rührkessel
(Batch-Betrieb)

Einleitung

Strukturen

Synthese

Verwendung

Zusammenfassung

Literatur

Verwendung I: Zeolithe als Ionenaustauscher

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



- ▶ 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 (Modul)
- ▶ ggf. Regeneration durch Behandeln mit Kochsalz-Lösung
- ▶ Beispiele:
 - ▶ Zeolith A in Wasch- und Reinigungsmitteln (LTA, Permutite, Sasil)



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

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 (Molsiebe 3 Å, 4 Å, 5 Å)
 - ▶ Trockenmittel in Doppelfenstern
 - ▶ Verbesserung der Rieselfähigkeit div. Produkte

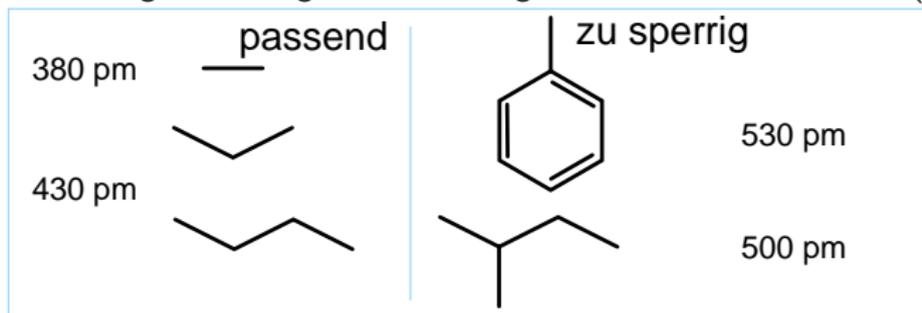
Verwendung II: Zeolithe als Adsorptionsmittel/Trockenmittel

- ▶ 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 (Molsiebe 3 Å, 4 Å, 5 Å)
 - ▶ Trockenmittel in Doppelfenstern
 - ▶ Verbesserung der Rieselfähigkeit div. Produkte
 - ▶ Abtrennung unerwünschter Gasbestandteile (Landwirtschaft, Großküchen)



Verwendung III: Zeolithe als (Molekular-)Siebe

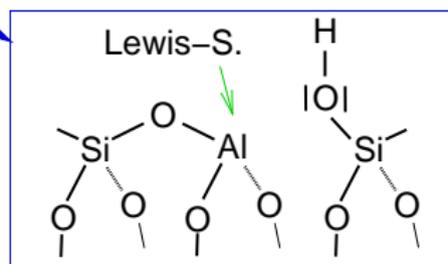
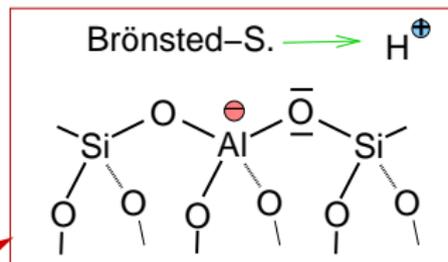
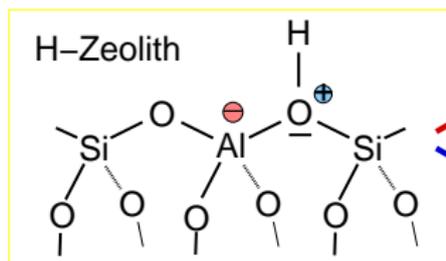
- ▶ Trennung von Molekülen nach Größe/Gestalt
- ▶ Beispiele:
 - ▶ Trennung unverzweigter von verzweigten Alkanen oder Aromaten (Ca-LTA)



- ▶ Sauerstoffanreicherung in Luft, Luftzerlegung (N_2 -Adsorption an Ca-LTA)

Verwendung IV: Zeolithe als saure Katalysatoren

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



Verwendung IV: Zeolithe als saure Katalysatoren

- ▶ Vorteile gegenüber Mineralsäuren (z.B. Schwefelsäure)

Verwendung IV: Zeolithe als saure Katalysatoren

- ▶ Vorteile gegenüber Mineralsäuren (z.B. Schwefelsäure)
 - ▶ einfache Abtrennung (heterogene Katalysatoren)

Verwendung IV: Zeolithe als saure Katalysatoren

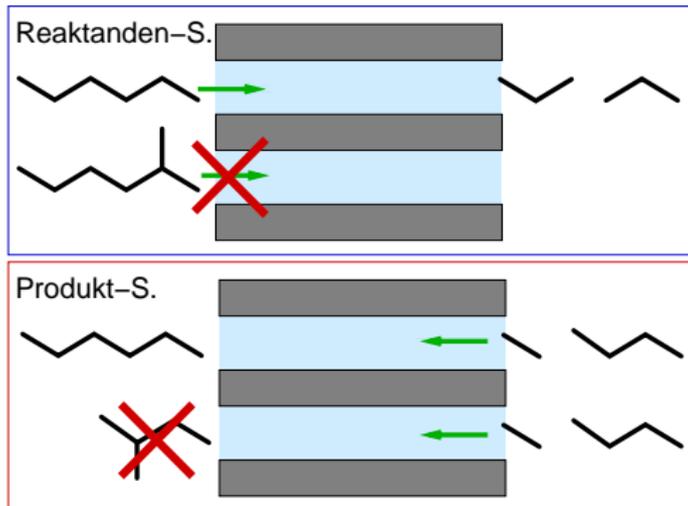
- ▶ Vorteile gegenüber Mineralsäuren (z.B. Schwefelsäure)
 - ▶ einfache Abtrennung (heterogene Katalysatoren)
 - ▶ Regeneration möglich

Verwendung IV: Zeolithe als saure Katalysatoren

- ▶ Vorteile gegenüber Mineralsäuren (z.B. Schwefelsäure)
 - ▶ einfache Abtrennung (heterogene Katalysatoren)
 - ▶ Regeneration möglich
 - ▶ keine Korrosionsprobleme

Verwendung IV: Zeolithe als saure Katalysatoren

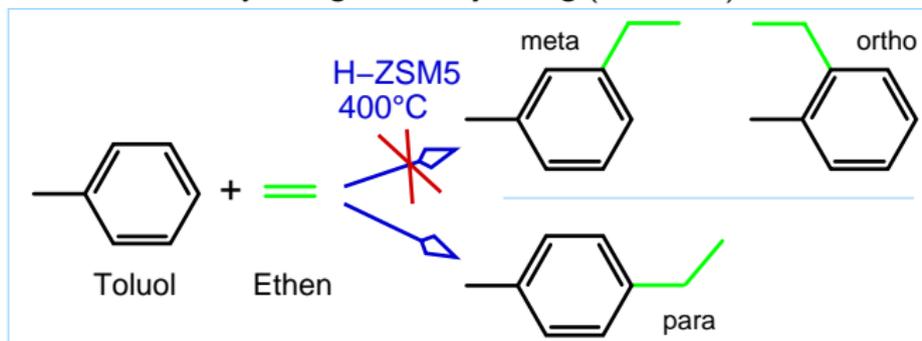
- ▶ Vorteile gegenüber Mineralsäuren (z.B. Schwefelsäure)
 - ▶ einfache Abtrennung (heterogene Katalysatoren)
 - ▶ Regeneration möglich
 - ▶ keine Korrosionsprobleme
 - ▶ Formselektivität:



Zeolithe als formselektive Heterogen-Katalysatoren

- ▶ saure Katalyse

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

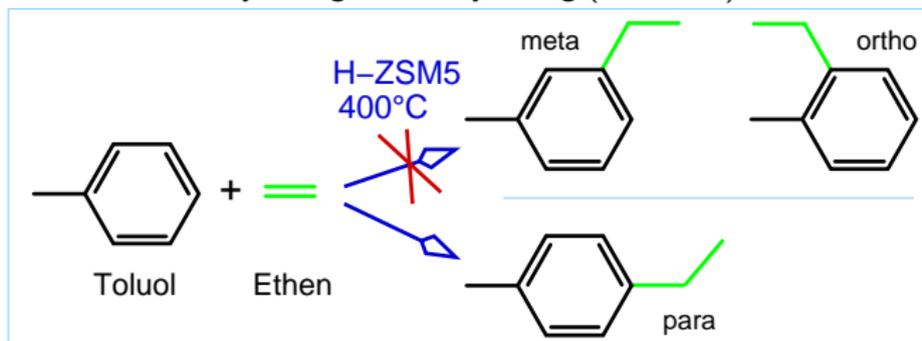


- ▶ Katalytisches Cracken (FCC) (Ultra Stable Y: USY)
- ▶ Dewaxing (Entfernung/Abbau langkettiger Paraffine aus Erdölfractionen; ZSM-5)

Zeolithe als formselektive Heterogen-Katalysatoren

▶ saure Katalyse

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



▶ Katalytisches Cracken (FCC) (Ultra Stable Y: USY)

▶ Dewaxing (Entfernung/Abbau langkettiger Paraffine aus Erdölfractionen; ZSM-5)

▶ Übergangsmetallkatalyse

▶ Pd/Pt-Cluster in Zeolith-Käfigen \mapsto sehr große Oberflächen

▶ z.B: Isomerisierung von Alkanen (Pt-Mordenit: Pt-MOR)

Zusammenfassung

- ▶ Zeo-lithe = Siedende Steine
- ▶ Gerüst-Alumosilicate
- ▶ allgemeine Formel: $A_{x/n}^{n+}[(AlO_2)_x(SiO_2)_{1-x}] \cdot y H_2O$
- ▶ natürliche und synthetische Vertreter
- ▶ 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).
- ▶ Web-Seite zur Vorlesung 'Silicatchemie':
ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/silicate_0.html
- ▶ Datenbank der Zeolith-Strukturen: www.iza-structure.org/databases/

DANKE!