

Zeolithe – Siedende Steine

(altgriechisch: $\zeta\epsilon\omicron\eta$ = zeon = siedend + $\lambda\iota\theta\omicron\sigma$ = lithos = Stein)

LA-AFP, Februar/März 2022

Caroline Röhr, Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Univ. Freiburg



① Einleitung

② Kristallstrukturen

Strukturprinzipien, Nomenklatur, Kanalsysteme

Natürliche Zeolithe

Würfelzeolithe (inkl. Chabazit etc.)

Pentasilzeolithe (inkl. Mordenit)

③ Synthese und Modifizierung

④ Verwendung

I. Ionenaustauscher

II. Adsorptions-/Trockenmittel

III. (Molekular-)Siebe

IV. saure Katalysatoren

V. Redox-Katalysatoren

⑤ Zusammenfassung

⑥ Literatur

① Einleitung

② Kristallstrukturen

Strukturprinzipien, Nomenklatur, Kanalsysteme

Natürliche Zeolithe

Würfelzeolithe (inkl. Chabazit etc.)

Pentasilzeolithe (inkl. Mordenit)

③ Synthese und Modifizierung

④ Verwendung

I. Ionenaustauscher

II. Adsorptions-/Trockenmittel

III. (Molekular-)Siebe

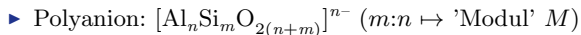
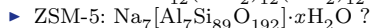
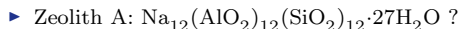
IV. saure Katalysatoren

V. Redox-Katalysatoren

⑤ Zusammenfassung

⑥ Literatur

▶ Praktikums-Präparate:



▶ isoelektronisch zu SiO_2

▶ $[\text{SiO}_{4/2}] \mapsto [\text{SiO}_4]$ -Tetraeder, über alle Ecken verknüpft
 \mapsto Gerüst/Tecto-Alumosilicate

Chemie (stark vereinfacht!)

Periodensystem der Elemente

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	
	H								He
	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	
	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar	
Metalle	K	Ca	...	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
	Rb	Sr	...	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
	Cs	Ba	...	Tl	Pb	Bi			

Nicht-metalle

	einfaches Beispiel	SiO ₂ (Quarz)	Ca[Al ₂ Si ₂ O ₈]
Salze (ionische Bindung)	CaO (gebr. Kalk) Ca ²⁺ + O ²⁻	Si ⁴⁺ + 2 O ²⁻	Ca ²⁺ + 2 Al ³⁺ + 2 Si ⁴⁺ + 8 O ²⁻
Moleküle (kovalente Bindung)	CO ₂ (Kohlenstoffdioxid) 	 	
		SiO _{4/2}	Alumosilicate



l: 'Siedesteine':

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

r: 'Siedende Steine':

z.B. Gismondin $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$



► 'Sieden' eines
Zeolith-Kristalls

Natürliche und synthetische Zeolithe

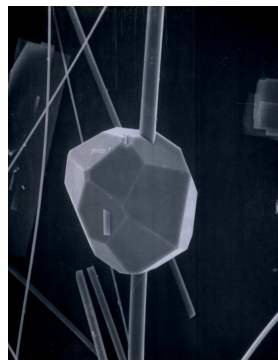
- ▶ Zeolithe: Tectosilicate mit großen Kanälen und Käfigen, die für Gäste (Kationen, Wasser, organische Moleküle) zugänglich sind
- ▶ Gewinnung: natürlich: 3×10^6 t/a (2016); synthetisch: 2×10^6 t/a
- ▶ ca. 230 verschiedene Strukturtypen, davon 40 bei natürlichen Zeolithen



Skolezit

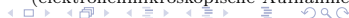


Chabazit



synthetischer Chabazit

(elektronenmikroskopische Aufnahme)



① Einleitung

② Kristallstrukturen

Strukturprinzipien, Nomenklatur, Kanalsysteme

Natürliche Zeolithe

Würfelzeolithe (inkl. Chabazit etc.)

Pentasilzeolithe (inkl. Mordenit)

③ Synthese und Modifizierung

④ Verwendung

I. Ionenaustauscher

II. Adsorptions-/Trockenmittel

III. (Molekular-)Siebe

IV. saure Katalysatoren

V. Redox-Katalysatoren

⑤ Zusammenfassung

⑥ Literatur

① Einleitung

② Kristallstrukturen

Strukturprinzipien, Nomenklatur, Kanalsysteme

Natürliche Zeolithe

Würfelzeolithe (inkl. Chabazit etc.)

Pentasilzeolithe (inkl. Mordenit)

③ Synthese und Modifizierung

④ Verwendung

I. Ionenaustauscher

II. Adsorptions/Trockenmittel

III. (Molekular-)Siebe

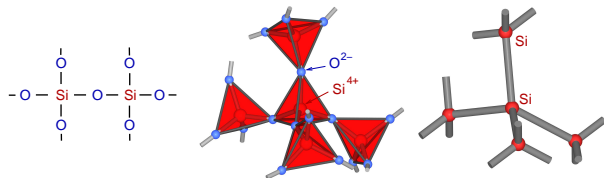
IV. saure Katalysatoren

V. Redox-Katalysatoren

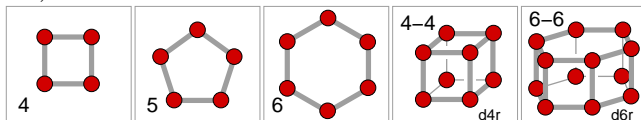
⑤ Zusammenfassung

⑥ Literatur

- ▶ $[\text{SiO}_{4/2}]$ - bzw. $[\text{AlO}_{4/2}]$ -Tetraeder (Primary Building Units, PBU)



- ▶ 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: 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 (i.A. = Dimensionalität des Kanalsystems)
 - ① eindimensionale Kanäle \mapsto Faser-Zeolithe
 - ② zweidimensionale Kanalsysteme \mapsto lamellare Zeolithe (Blätter-Zeolithe)
 - ③ dreidimensionale Kanalsysteme \mapsto Würfelzeolithe, Pentasilie



Natrolith: ein Faser-Zeolith



Heulandit: ein lamellarer Zeolith



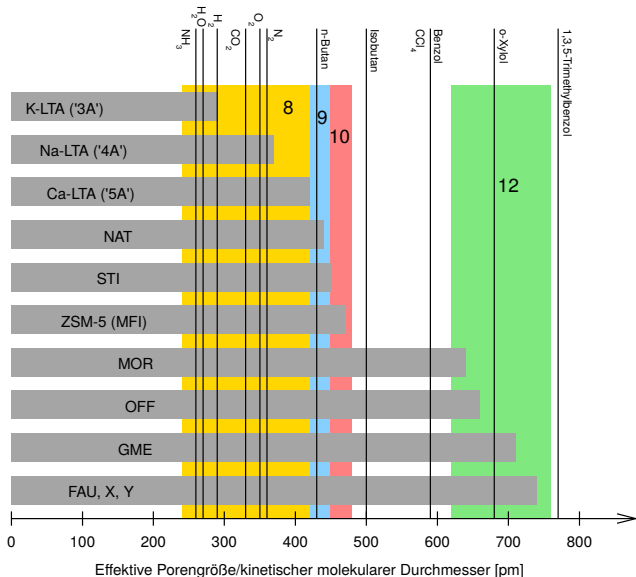
Chabazit, ein Würfel-Z.

Kanalsysteme in Zeolithen

Einteilung nach Ringgröße der Fenster bzw. Porenabmessung

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

Einteilung nach Modul: $M = \frac{\text{Si}}{\text{Al}}$



① Einleitung

② Kristallstrukturen

Strukturprinzipien, Nomenklatur, Kanalsysteme

Natürliche Zeolithe

Würfelzeolithe (inkl. Chabazit etc.)

Pentasilite (inkl. Mordenit)

③ Synthese und Modifizierung

④ Verwendung

I. Ionenaustauscher

II. Adsorptions/Trockenmittel

III. (Molekular-)Siebe

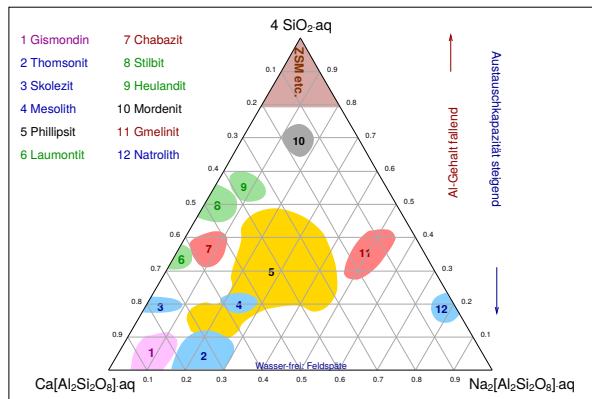
IV. saure Katalysatoren

V. Redox-Katalysatoren

⑤ Zusammenfassung

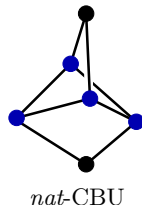
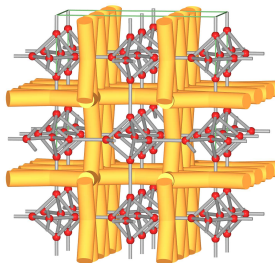
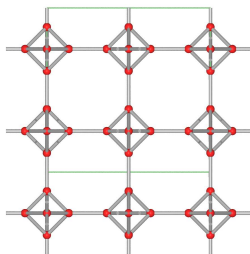
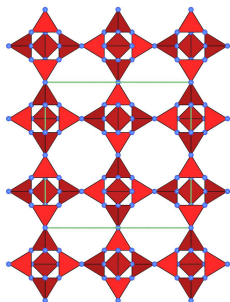
⑥ Literatur

- ▶ eng- bis mittelporig
- ▶ relativ hoher Al-Gehalt, d.h. niedriger Modul ($M=1-5$)
- ▶ 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: Phillisit (PHI, 5)
- ④ **'Würfel'zeolithe**: Chabazit (7), Gmelinit (11) (hexagonal)

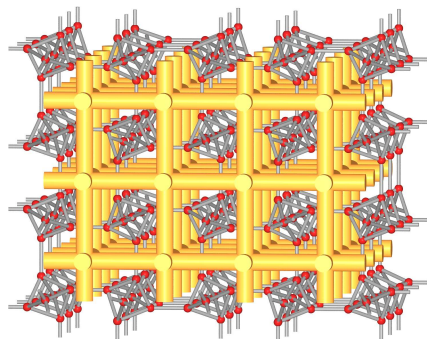
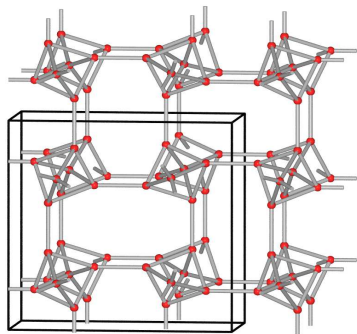
Faserzeolithe der Natrolith-Gruppe I: Natrolith 12, Mesolith 4 und Skolezit 3



► Basis-Struktur

- tetragonal, $I4_1/amd$, $14 \times 14 \times 6.5$ Å
- Ringe: 4, 8, 9 ||c
- 3D Kanalsystem; $\varnothing_K = 452$ pm, $\varnothing_F = 438$ pm ||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 || pseudo-tetragonaler Kanäle, fächerförmige und kugelige Aggregate

Faserzeolithe der Natrolith-Gruppe II: Thomsonit (THO, 2)

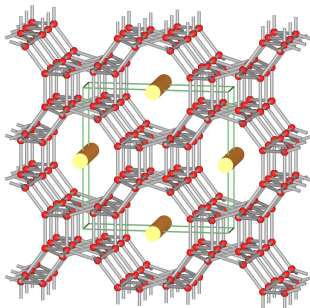
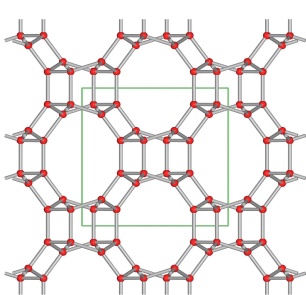


▶ $\text{NaCa}_2[\text{Al}_5\text{Si}_5\text{O}_{20}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $M=1$

▶ Struktur

- ▶ 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)

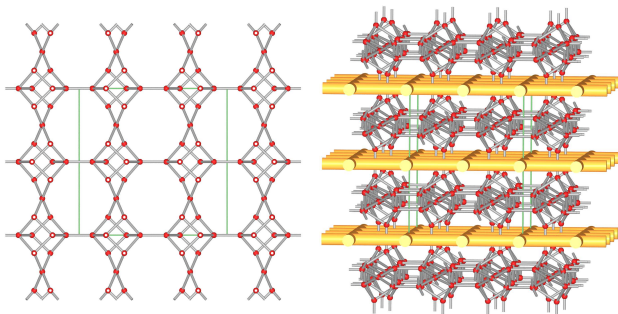
Ca-Zeolithe mit 1/2 D-Kanalsystemen I: Laumontit (LAU, 6)



Laumontit, Gewerkewald Bockstein
Salzburg (Bildbreite: ca. 0.5 cm)

- ▶ $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $M=1.5$
- ▶ **Struktur**
 - ▶ 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, 8)



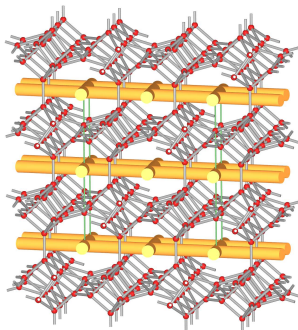
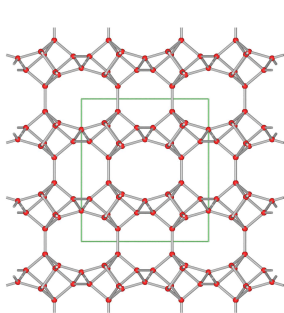
Stilbit, Eysturoy/Färöer (Bildbr: 2 cm)

▶ $\text{NaCa}_4[\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72}]\cdot 30\text{H}_2\text{O}$, $M=3$ (monoklin)

▶ Struktur

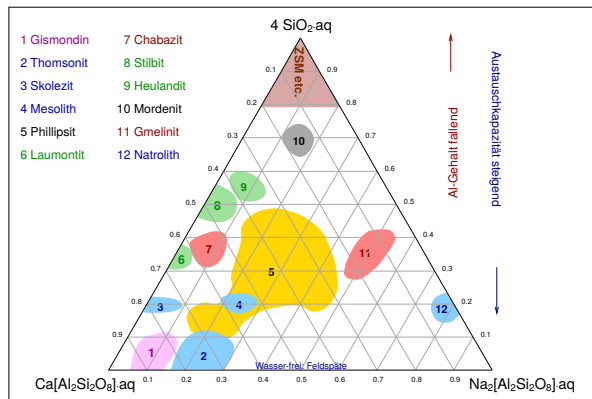
- ▶ orthorhombisch, $Fmmm$
- ▶ 2D Kanal-System (Blätterzeolith)
- ▶ Ringe: 4, 5, 6, 8, 10
- ▶ $\varnothing_K = 629 \text{ pm}$ ($>$ als bei NAT-Familie) ($V_{\text{frei}} = 13.6 \%$)
- ▶ $\varnothing_F = 494 \text{ pm} \parallel a$ (T-10-Fenster)

Ca-Zeolithe mit 1/2D-Kanalsystemen III: Heulandit/Klinoptilolith (HEU, 9)

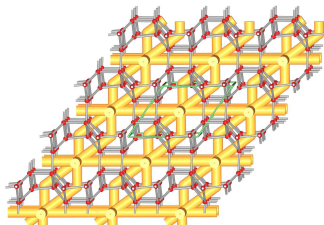
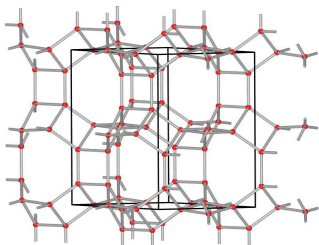


- ▶ $\text{Ca}[\text{AlSi}_3\text{O}_8] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $M=3$ (mit $M > 4 \mapsto$ Klinoptilolith)
- ▶ sehr häufiger und praktisch wichtiger natürlicher Zeolith
- ▶ **Struktur**
 - ▶ monoklin, $C2/m$, $17 \times 17 \times 7 \text{ \AA}$, $\beta=116^\circ$
 - ▶ 2D Kanalsystem, Ringe: 4, 5, 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: pseudo-hexagonale Plättchen

- ▶ 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)



Phillipsit, Limberg
(Kaiserstuhl)

▶ $(K,Na)_5[Al_5Si_{11}O_{32}] \cdot 10H_2O$, $M=2.2$ (monoklin, $P2_1/m$)

▶ **Struktur**

- ▶ orthorhombisch, $Cmcm$ $9.9 \times 14.1 \times 14.0$ Å
- ▶ 3D Kanalsystem, T-8 in alle Richtungen, lineare und Zick-Zack-Kanäle
- ▶ $\varnothing_F = 369/311/331$; $\varnothing_K = 540$ pm ($V_{\text{frei}} = 9.4$ %)
- ▶ CBU: Leiter-Ketten *dcc*

▶ pseudo-tetragonale Vierlinge, Säulen mit einspringenden Ecken, meist kugelige 'Büschel' dieser Kristallite

① Einleitung

② Kristallstrukturen

Strukturprinzipien, Nomenklatur, Kanalsysteme

Natürliche Zeolithe

Würfelzeolithe (inkl. Chabazit etc.)

Pentasilzeolithe (inkl. Mordenit)

③ Synthese und Modifizierung

④ Verwendung

I. Ionenaustauscher

II. Adsorptions-/Trockenmittel

III. (Molekular-)Siebe

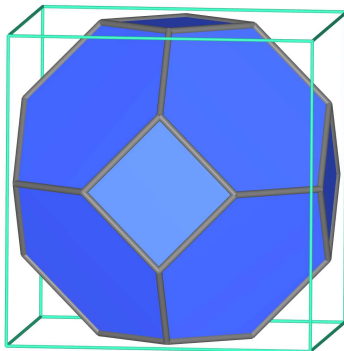
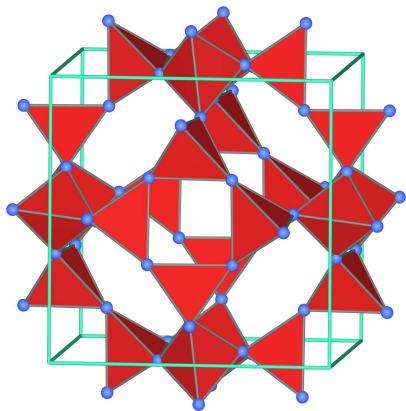
IV. saure Katalysatoren

V. Redox-Katalysatoren

⑤ Zusammenfassung

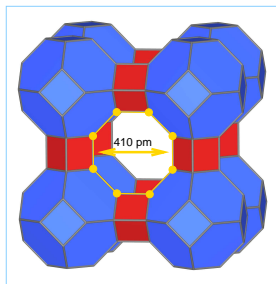
⑥ Literatur

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



sod vrm1

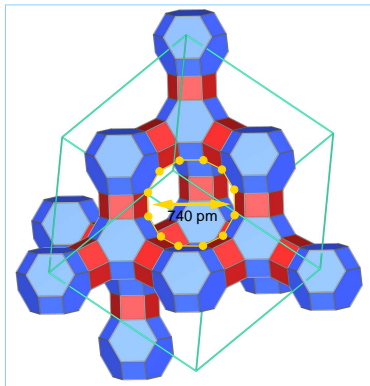
- ▶ β -Käfigen (*sod*), über quadratische Prismen verknüpft
- ▶ **Struktur:** kubisch, $Pm\bar{3}m$



- ▶ Fenster: 8-Ringe, $\varnothing_F = 421 \text{ pm}$ \mapsto engporiger Zeolith
- ▶ großer Hohlraum (*lta-CBU*) ($V_{\text{frei}} = 21.4 \%$)
- ▶ nur synthetisch, aber praktisch wichtigster Zeolith (ca. $2 \times 10^6 \text{ t/a}$)
- ▶ mit $M=2$ (Al-reich) als Waschmittelzusatz

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

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



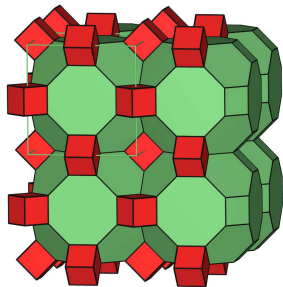
Na-Faujasit, Limberg/Kaiserstuhl (Bildbreite: ca. 1 cm)

- ▶ Ringe: 4, 6 und 12 (weitporig), $\varnothing_F = 735 \text{ pm}$; $V_{\text{frei}} = 27.4 \%$

natürlich: glasartige Überzüge in Poren, mit würfeligen Rissen, Würfel, Oktaeder

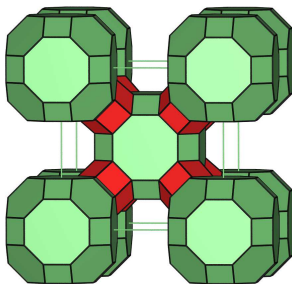
synth.: (100 000 t/a) meist mit $M=5-6$, d.h. Al-arm, da Einsatz als Katalysator

Verknüpfung über $d4r$



= LTA ('anti')

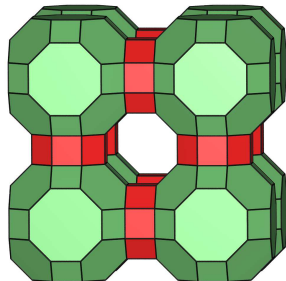
Verknüpfung über $d6r$



Zeolith ZK-5

- ▶ zwei identische Teilgitter

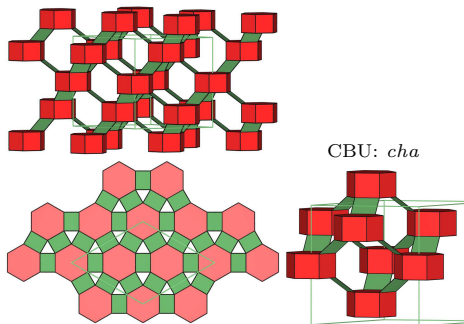
Verknüpfung über $d8r$



Zeolith RHO

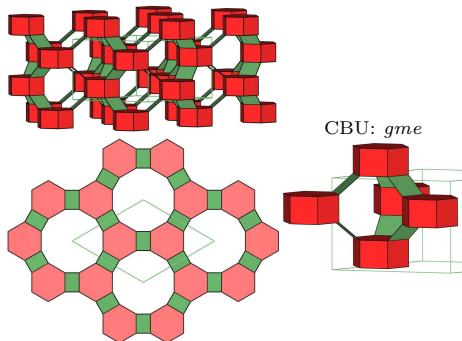
- ▶ zwei identische Teilgitter

'Würfel'zeolithe III: $d6r$ als SBU: Chabazit (CHA, 7) und Gmelinit (GME, 11)



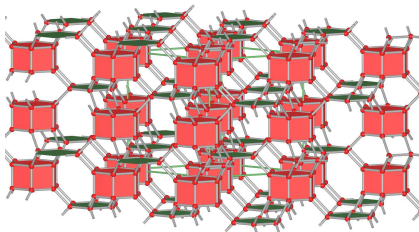
▶ Chabazit (CHA, 7) Struktur

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



▶ Gmelinit (GME, 11) Struktur

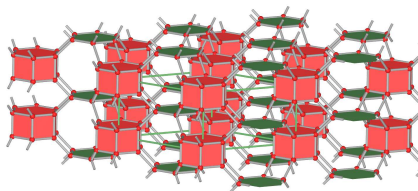
- ▶ $P6_3/mmc$, $13 \times 13 \times 10$ Å
- ▶ | :AB: |-Stapelung von $d6r$
- ▶ Ringe: 4, 6, 8, 12
- ▶ CBU: *gme* (Gmelinit-Käfige)
- ▶ $\varnothing_K = 776$ pm (grosse Käfige)
- ▶ $\varnothing_F = 711$ pm (! große Kanäle)
- ▶ $V_{\text{frei}} = 17.3\%$



▶ Erionit (ERI) Struktur

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

▶ Kristalle: beide kleine hexagonale Säulchen ↓



▶ Offretit (OFF) Struktur

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



Mini-Kriställchen von Offretit (Säulen), aufgewachsen auf Überzügen von Faujasit (Limberg/Kaiserstuhl, Bildbreite nur ca. 2 mm)

① Einleitung

② Kristallstrukturen

Strukturprinzipien, Nomenklatur, Kanalsysteme

Natürliche Zeolithe

Würfelzeolithe (inkl. Chabazit etc.)

Pentasilze (inkl. Mordenit)

③ Synthese und Modifizierung

④ Verwendung

I. Ionenaustauscher

II. Adsorptions-/Trockenmittel

III. (Molekular-)Siebe

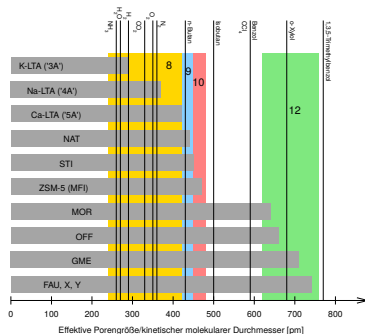
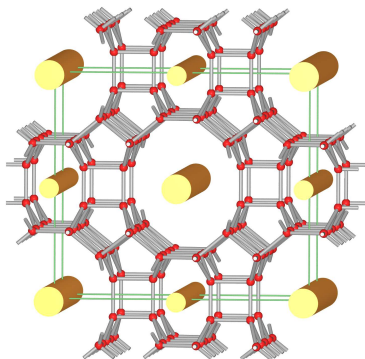
IV. saure Katalysatoren

V. Redox-Katalysatoren

⑤ Zusammenfassung

⑥ Literatur

Pentasil I: Mordenit (MOR, 10)



▶ $\text{Na}_8[\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ ($M=5$)

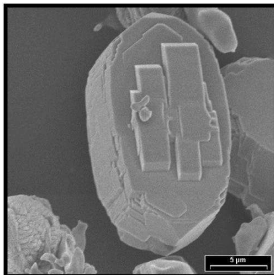
▶ Struktur

- ▶ 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*

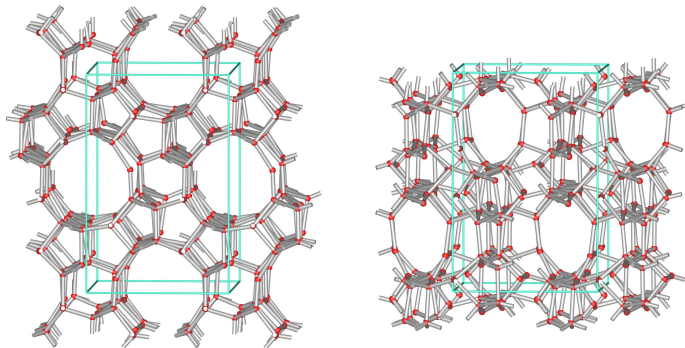
▶ natürlich: Ptilolith

▶ !! mittelporige mit ca. 500 -600 pm effektiver Porengröße fehlen !!

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

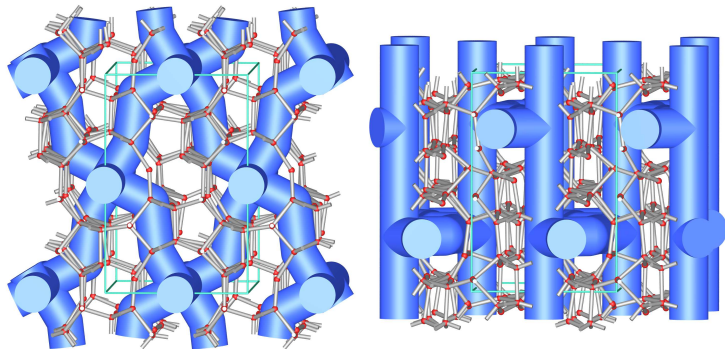


- ▶ seit 1972 (Mobil Oil, heute Teil von ExxonMobil)
- ▶ wichtiger synthetischer Zeolith-Katalysator (3000 t/a)
- ▶ **Struktur:** 5-Ringe als SBUs



Pentasil 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)

① Einleitung

② Kristallstrukturen

Strukturprinzipien, Nomenklatur, Kanalsysteme

Natürliche Zeolithe

Würfelzeolithe (inkl. Chabazit etc.)

Pentasilzeolithe (inkl. Mordenit)

③ Synthese und Modifizierung

④ Verwendung

I. Ionenaustauscher

II. Adsorptions-/Trockenmittel

III. (Molekular-)Siebe

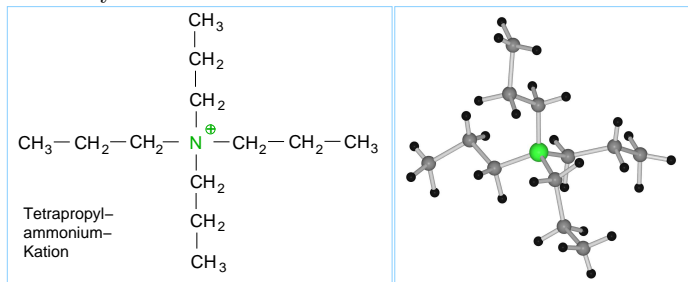
IV. saure Katalysatoren

V. Redox-Katalysatoren

⑤ Zusammenfassung

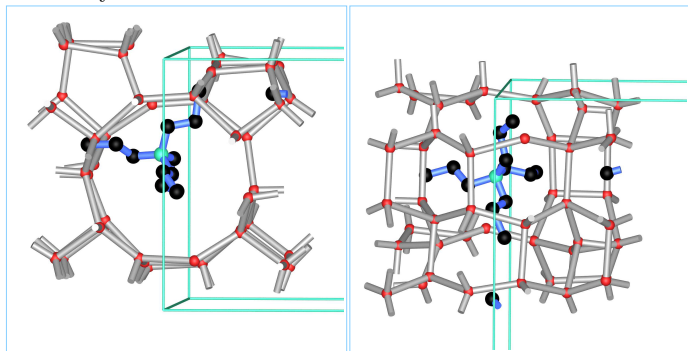
⑥ Literatur

- ▶ 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:



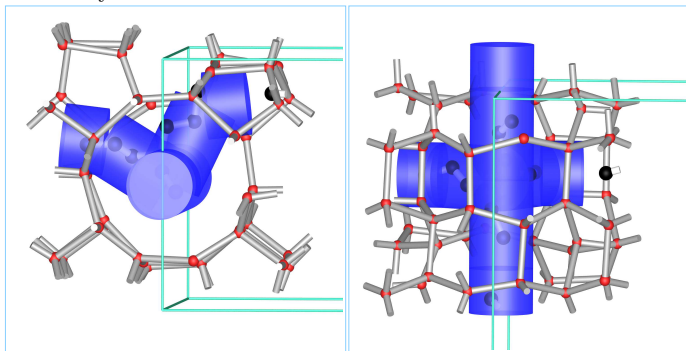
- ▶ ggf. Entfernen der organischen Template durch Ausbrennen \mapsto H-Form

- ▶ Edukte: Silicate (Quarz, Silicagel) + 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

- ▶ Edukte: Silicate (Quarz, Silicagel) + 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

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



Labor-Autoklav



technisch: Druck-Rührkessel
(Batch-Betrieb)

- ▶ Austreiben von H_2O (sog. 'Aktivierung') bei 300 bis 450 °C
- ▶ Substitution der Kationen
 - ① Modifizierung der Kanalabmessungen
z.B. Kanäle im LTA mit K^+ (3 Å) < Na^+ (4 Å) < Ca^{2+} (5 Å)
 - ② Einbringen katalytisch aktiver Metalle
z.B. Austausch mit Pt^{2+} , Reduktion zu Pt^0
- ▶ Herstellung der sauren, sog. H-Form
 - ▶ Behandlung mit Mineralsäuren (bei Säure-stabilen Zeolithen)
 - ▶ alternativ: 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
 - ▶ verbesserte thermische Stabilität
 - ▶ geänderte Acidität

① Einleitung

② Kristallstrukturen

Strukturprinzipien, Nomenklatur, Kanalsysteme

Natürliche Zeolithe

Würfelzeolithe (inkl. Chabazit etc.)

Pentasilzeolithe (inkl. Mordenit)

③ Synthese und Modifizierung

④ Verwendung

I. Ionenaustauscher

II. Adsorptions-/Trockenmittel

III. (Molekular-)Siebe

IV. saure Katalysatoren

V. Redox-Katalysatoren

⑤ Zusammenfassung

⑥ Literatur

① Einleitung

② Kristallstrukturen

Strukturprinzipien, Nomenklatur, Kanalsysteme

Natürliche Zeolithe

Würfelzeolithe (inkl. Chabazit etc.)

Pentasilzeolithe (inkl. Mordenit)

③ Synthese und Modifizierung

④ Verwendung

I. Ionenaustauscher

II. Adsorptions-/Trockenmittel

III. (Molekular-)Siebe

IV. saure Katalysatoren

V. Redox-Katalysatoren

⑤ Zusammenfassung

⑥ Literatur

► 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 $^{90}_{38}\text{Sr}^{2+}$

① Einleitung

② Kristallstrukturen

Strukturprinzipien, Nomenklatur, Kanalsysteme

Natürliche Zeolithe

Würfelzeolithe (inkl. Chabazit etc.)

Pentasilzeolithe (inkl. Mordenit)

③ Synthese und Modifizierung

④ Verwendung

I. Ionenaustauscher

II. Adsorptions-/Trockenmittel

III. (Molekular-)Siebe

IV. saure Katalysatoren

V. Redox-Katalysatoren

⑤ Zusammenfassung

⑥ Literatur

▶ Prinzip:

- ▶ entwässerte Zeolithe
- ▶ \rightarrow 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
- ▶ ...

① Einleitung

② Kristallstrukturen

Strukturprinzipien, Nomenklatur, Kanalsysteme

Natürliche Zeolithe

Würfelzeolithe (inkl. Chabazit etc.)

Pentasilzeolithe (inkl. Mordenit)

③ Synthese und Modifizierung

④ Verwendung

I. Ionenaustauscher

II. Adsorptions-/Trockenmittel

III. (Molekular-)Siebe

IV. saure Katalysatoren

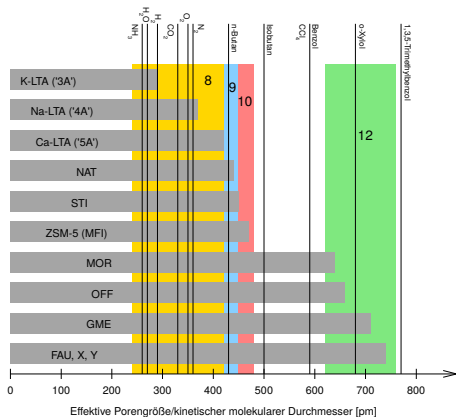
V. Redox-Katalysatoren

⑤ Zusammenfassung

⑥ Literatur

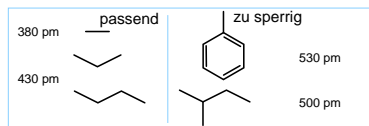
Prinzip:

- Trennung von Molekülen nach Größe/Gestalt/(Polarität)



Beispiele:

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



- Sauerstoffanreicherung in Luft
- Luftzerlegung (PSA) (N₂-Adsorption an Ca-LTA)
- Trennungen CO/H₂, NH₃/Luft, NH₃/CH₄, Acetylen/Butadien, etc.

① Einleitung

② Kristallstrukturen

Strukturprinzipien, Nomenklatur, Kanalsysteme

Natürliche Zeolithe

Würfelzeolithe (inkl. Chabazit etc.)

Pentasilzeolithe (inkl. Mordenit)

③ Synthese und Modifizierung

④ Verwendung

I. Ionenaustauscher

II. Adsorptions-/Trockenmittel

III. (Molekular-)Siebe

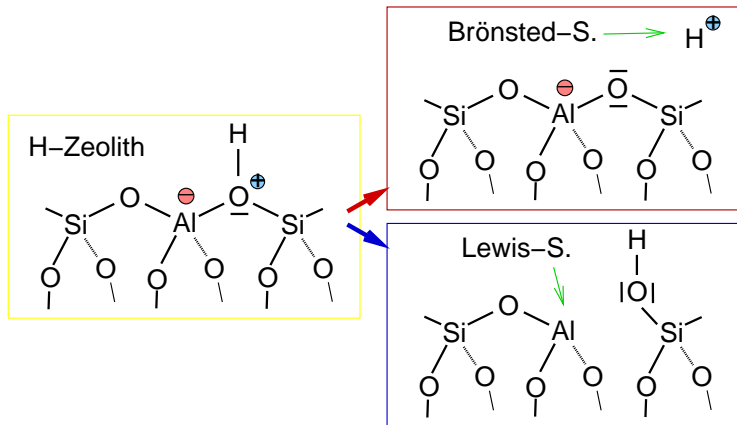
IV. saure Katalysatoren

V. Redox-Katalysatoren

⑤ Zusammenfassung

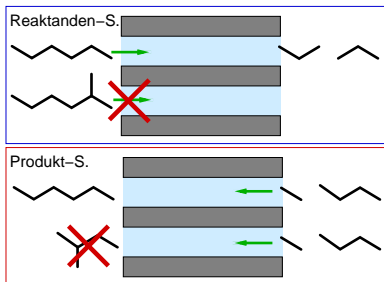
⑥ Literatur

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



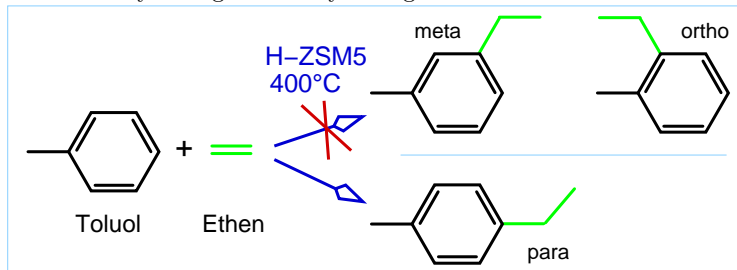
IV: saure Katalysatoren

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



Beispiele:

- ▶ Friedl-Crafts-Acylierung und -Alkylierung: H-ZSM-5



- ▶ Katalytisches Cracken (FCC: Fluid Catalytic Cracking): 'Ultra Stable' Y (USY)
- ▶ Dewaxing (Entfernung/Abbau langkettiger Paraffine aus Erdölfraktionen): ZSM-5

① Einleitung

② Kristallstrukturen

Strukturprinzipien, Nomenklatur, Kanalsysteme

Natürliche Zeolithe

Würfelzeolithe (inkl. Chabazit etc.)

Pentasilzeolithe (inkl. Mordenit)

③ Synthese und Modifizierung

④ Verwendung

I. Ionenaustauscher

II. Adsorptions-/Trockenmittel

III. (Molekular-)Siebe

IV. saure Katalysatoren

V. Redox-Katalysatoren

⑤ Zusammenfassung

⑥ Literatur

Übergangsmetallkatalyse

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

① Einleitung

② Kristallstrukturen

Strukturprinzipien, Nomenklatur, Kanalsysteme

Natürliche Zeolithe

Würfelzeolithe (inkl. Chabazit etc.)

Pentasilzeolithe (inkl. Mordenit)

③ Synthese und Modifizierung

④ Verwendung

I. Ionenaustauscher

II. Adsorptions-/Trockenmittel

III. (Molekular-)Siebe

IV. saure Katalysatoren

V. Redox-Katalysatoren

⑤ Zusammenfassung

⑥ Literatur

- ▶ Zeo-lithe = Siedende Steine
- ▶ Gerüst-Alumosilicate
- ▶ allgemeine Formel: $A_{x/n}^{n+} [Al_n Si_m O_{2(n+m)}]^{n-} \cdot yH_2O$
- ▶ natürlich und synthetisch
- ▶ Strukturen: Gerüststrukturen mit Kanalsystemen; für Gäste zugänglich
- ▶ Synthese: gezielte Steuerung der Porenabmessungen durch Template
- ▶ Verwendung:
 - ▶ Ionenaustauscher
 - ▶ Trockenmittel, Molsiebe
 - ▶ Heterogen-Katalysatoren (Säure- oder Redox-Katalyse)

- ▶ 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.
- ▶ Web-Seite zur Vorlesung 'Silicatchemie':
http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/silicate_0.html
- ▶ Datenbank der Zeolith-Strukturen: <http://www.iza-structure.org/databases/>
- ▶ PDF dieses Seminars
http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/Seminare/zeolithe_la_fp.pdf

DANKE!