

# Zeolithe – Siedende Steine

## 1. Themenbereich: Elemente, technische Produkte und Moleküle

### AGP-Versuch 1.15 (Zeolith A)

AGP-Begleitvorlesung, 10.2010, C.R.

Einleitung

Strukturen

Synthese

Verwendung

Zusammenfassung

Literatur

## Das Präparat: Zeolith A

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

## Das Präparat: Zeolith A

- ▶ chemische Zusammensetzung:  $\text{Na}_{12}(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12} \cdot 27 \text{H}_2\text{O}$
- ▶ allgemeine Formel:  $\text{M}_{x/n}(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x} \cdot m \text{H}_2\text{O}$

## Das Präparat: Zeolith A

- ▶ chemische Zusammensetzung:  $\text{Na}_{12}(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12} \cdot 27 \text{H}_2\text{O}$
- ▶ allgemeine Formel:  $\text{M}_{x/n}(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x} \cdot m \text{H}_2\text{O}$
- ▶ konkret:  $\text{Na}_{12}(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12} \cdot 27 \text{H}_2\text{O} ???$

## Das Präparat: Zeolith A

- ▶ chemische Zusammensetzung:  $\text{Na}_{12}(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12} \cdot 27 \text{H}_2\text{O}$
- ▶ allgemeine Formel:  $\text{M}_{x/n}(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x} \cdot m \text{H}_2\text{O}$
- ▶ konkret:  $\text{Na}_{12}(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12} \cdot 27 \text{H}_2\text{O} ???$
- ▶ -  $\text{H}_2\text{O}$ :  $\text{Na}_{12}[\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}]$

## Das Präparat: Zeolith A

- ▶ chemische Zusammensetzung:  $\text{Na}_{12}(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12} \cdot 27 \text{H}_2\text{O}$
- ▶ allgemeine Formel:  $\text{M}_{x/n}(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x} \cdot m \text{H}_2\text{O}$
- ▶ konkret:  $\text{Na}_{12}(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12} \cdot 27 \text{H}_2\text{O} ???$
- ▶ -  $\text{H}_2\text{O}$ :  $\text{Na}_{12}[\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}]$
- ▶ : 12

## Das Präparat: Zeolith A

- ▶ chemische Zusammensetzung:  $\text{Na}_{12}(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12} \cdot 27 \text{H}_2\text{O}$
- ▶ allgemeine Formel:  $\text{M}_{x/n}(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x} \cdot m \text{H}_2\text{O}$
- ▶ konkret:  $\text{Na}_{12}(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12} \cdot 27 \text{H}_2\text{O}$  ???
- ▶ -  $\text{H}_2\text{O}$ :  $\text{Na}_{12}[\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}]$
- ▶ : 12
- ▶  $\text{Na}[\text{AlSiO}_4]$



## Das Präparat: Zeolith A

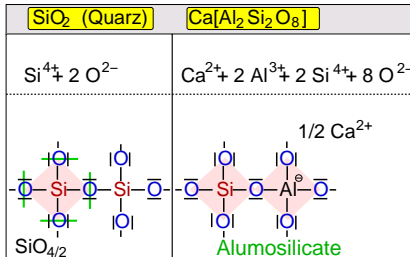
- ▶ chemische Zusammensetzung:  $\text{Na}_{12}(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12} \cdot 27 \text{H}_2\text{O}$
- ▶ allgemeine Formel:  $\text{M}_{x/n}(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x} \cdot m \text{H}_2\text{O}$
- ▶ konkret:  $\text{Na}_{12}(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12} \cdot 27 \text{H}_2\text{O} ???$
- ▶ -  $\text{H}_2\text{O}$ :  $\text{Na}_{12}[\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}]$
- ▶ : 12
- ▶  $\text{Na}[\text{AlSiO}_4]$
- ▶ Anion:  $[\text{AlSiO}_4]^-$

## Das Präparat: Zeolith A

- ▶ chemische Zusammensetzung:  $\text{Na}_{12}(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12} \cdot 27 \text{H}_2\text{O}$
- ▶ allgemeine Formel:  $\text{M}_{x/n}(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x} \cdot m \text{H}_2\text{O}$
- ▶ konkret:  $\text{Na}_{12}(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12} \cdot 27 \text{H}_2\text{O} ???$
- ▶ -  $\text{H}_2\text{O}$ :  $\text{Na}_{12}[\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}]$
- ▶ : 12
- ▶  $\text{Na}[\text{AlSiO}_4]$
- ▶ Anion:  $[\text{AlSiO}_4]^-$
- ▶ isoelektronisch zu  $\text{SiO}_2$

## Das Präparat: Zeolith A

- ▶ chemische Zusammensetzung:  $\text{Na}_{12}(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12} \cdot 27 \text{H}_2\text{O}$
- ▶ allgemeine Formel:  $\text{M}_{x/n}(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x} \cdot m \text{H}_2\text{O}$
- ▶ konkret:  $\text{Na}_{12}(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12} \cdot 27 \text{H}_2\text{O} ???$
- ▶ -  $\text{H}_2\text{O}$ :  $\text{Na}_{12}[\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}]$
- ▶ : 12
- ▶  $\text{Na}[\text{AlSiO}_4]$
- ▶ Anion:  $[\text{AlSiO}_4]^-$
- ▶ isoelektronisch zu  $\text{SiO}_2$
- ▶  $\text{SiO}_{4/2} \mapsto \text{SiO}_4$ -Tetraeder, über alle Ecken verknüpft  
 $\mapsto$  Gerüst/Tecto-Alumosilicate



## Gerüstalumosilicate $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$



## Gerüstalumosilicate $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$



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

## Gerüstalumosilicate $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$



- ▶ 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 $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$



- ▶ 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

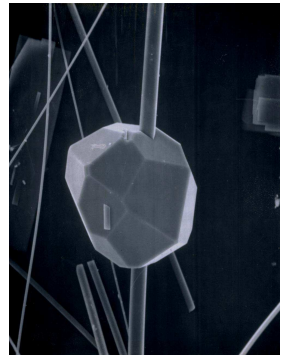
- ▶ ca. 200 verschiedene Strukturtypen, davon 40 bei natürlichen Zeolithen



Skolezit



Chabazit



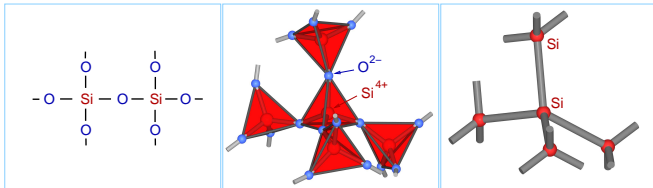
synthetischer Chabazit

(elektronenmikroskopische Aufnahme)



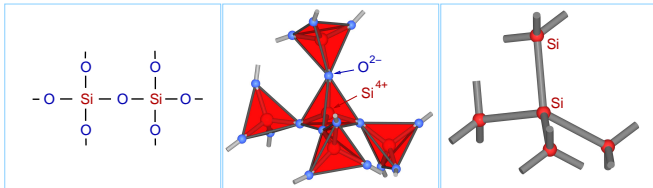
## Strukturen I: Bauprinzipien

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

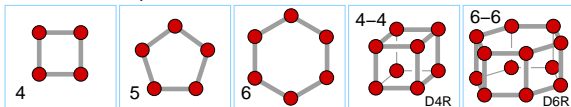


## Strukturen I: Bauprinzipien

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

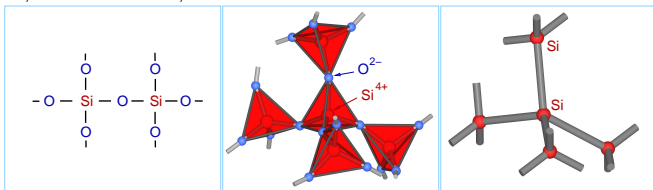


- ▶ Verknüpfung (über O-Ecken) zu kleineren Baugruppen (Secondary Building Units, SBU)

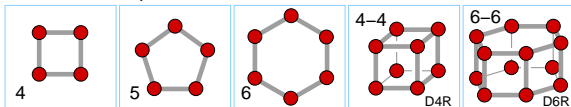


## Strukturen I: Bauprinzipien

- ▶  $[\text{SiO}_4/2]$ - 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.



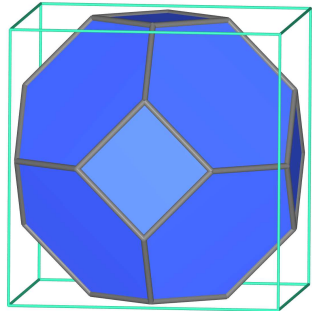
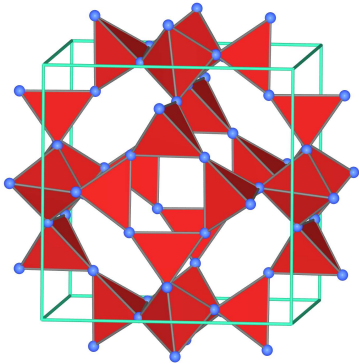
Heulandit: ein lamellarer Z.



Chabazit, ein Würfel-Z.

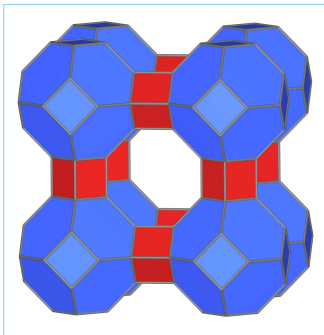
## Strukturen II: Würfelzeolithe

- ▶ Verknüpfung der SBUs zu  $\beta$ -Käfigen in Würfelzeolithen



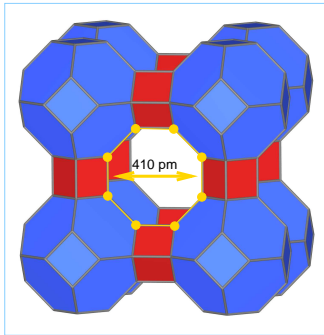
## Würfelzeolith LTA (Linde Typ A)

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



## Würfelzeolith LTA (Linde Typ A)

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



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



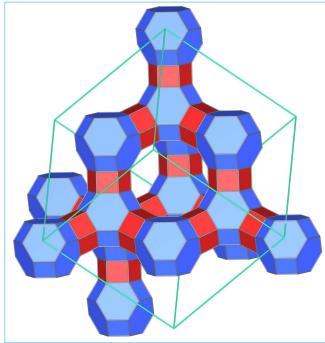
## Würfelzeolith Faujasit (Zeolith-X und -Y)

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



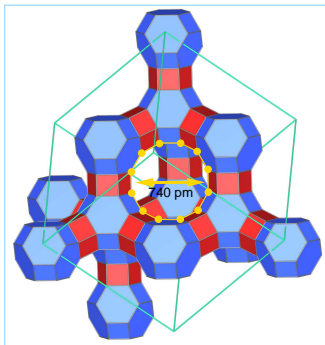
## Würfelzeolith Faujasit (Zeolith-X und -Y)

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



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

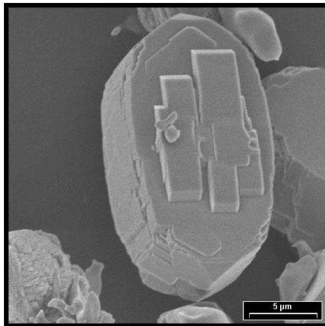
- ▶ natürlich und synthetisch (100 000 t/a)
- ▶ Struktur: Verknüpfung von  $\beta$ -Käfigen über hexagonale Prismen (6-6, D6R)



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

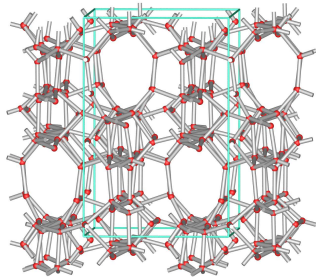
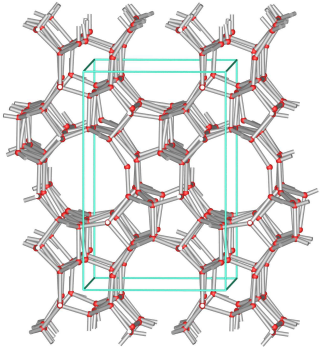
## Strukturen III: Pentasile: Beispiel ZSM-5

- ▶ wichtiger synthetischer Zeolith (3000 t/a)



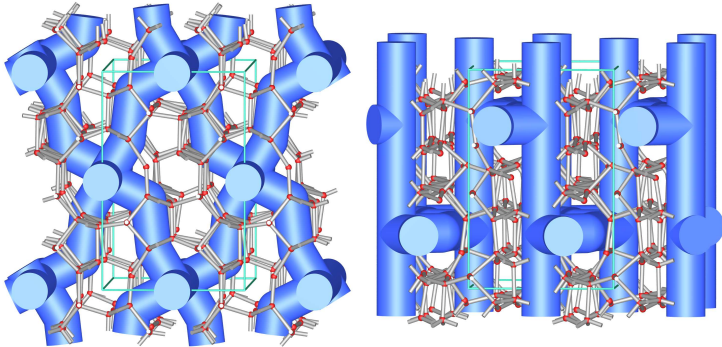
## Strukturen III: Pentasil: Beispiel ZSM-5

- ▶ 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)

## Synthese von Zeolithen I

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

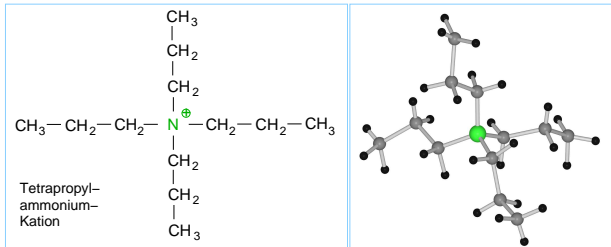
## Synthese von Zeolithen I

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



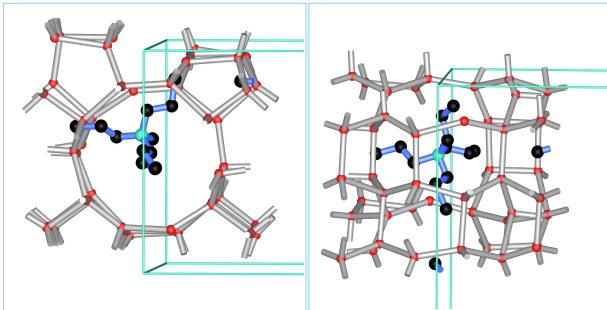
## Synthese von Zeolithen I

- ▶ 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:



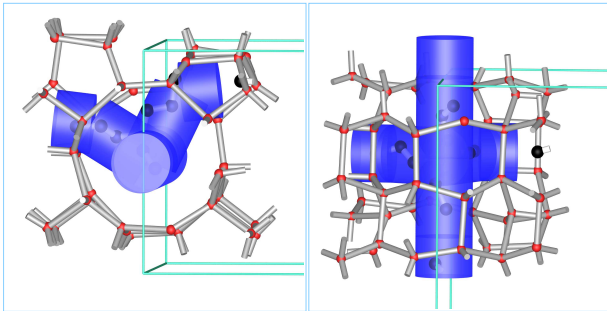
## Synthese von Zeolithen I

- ▶ 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:



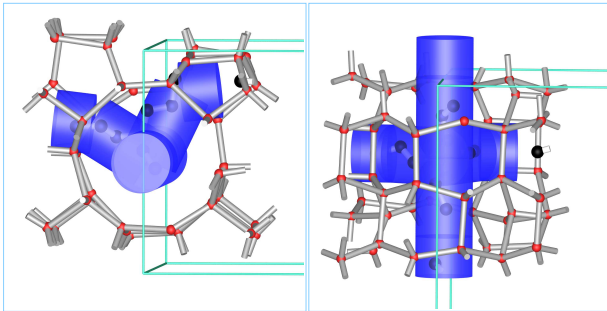
## Synthese von Zeolithen I

- ▶ 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)

## Verwendung I: Zeolithe als Ionenaustauscher

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

## Verwendung I: Zeolithe als Ionenaustauscher

- ▶ Prinzip: Austausch von  $\text{Na}^+$ -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  $\text{Na}^+$  gegen  $\text{Ca}^{2+}$  und/oder  $\text{Mg}^{2+}$  (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 ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ) auch bei niedrigen Partialdrucken
- ▶ Beispiele:
  - ▶ Trocknung bzw. Entfernung von  $\text{CO}_2$  und Schwefel-Verbindungen aus Erdgas/Synthesegas
  - ▶ Trocknung von Lösungsmitteln (Molsiebe 3 Å, 4 Å, 5 Å)
  - ▶ Trockenmitteln in Doppelfenstern
  - ▶ Verbesserung der Rieselfähigkeit div. Produkte

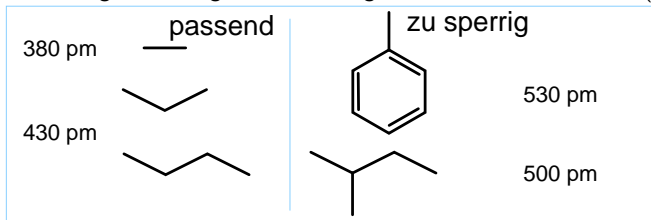
## Verwendung II: Zeolithe als Adsorptionsmittel/Trockenmittel

- ▶ entwässerte Zeolithe: Adsorption kleiner Moleküle ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ) auch bei niedrigen Partialdrucken
- ▶ Beispiele:
  - ▶ Trocknung bzw. Entfernung von  $\text{CO}_2$  und Schwefel-Verbindungen aus Erdgas/Synthesegas
  - ▶ Trocknung von Lösungsmitteln (Molsiebe 3 Å, 4 Å, 5 Å)
  - ▶ Trockenmitteln in Doppelfenstern
  - ▶ Verbesserung der Rieselfähigkeit div. Produkte
  - ▶ Abtrennung unerwünschter Gasbestandteile (Landwirtschaft, Großküchen)



## Verwendung III: Zeolithe als (Molekular-)Siebe

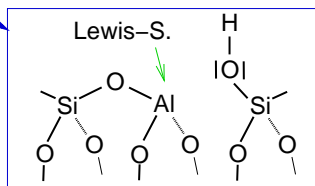
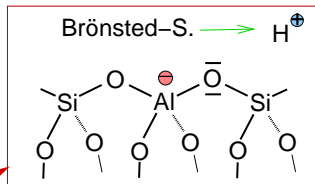
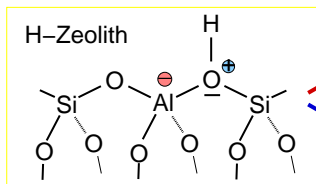
- ▶ Trennung von Molekülen nach Größe/Gestalt
- ▶ Beispiele:
  - ▶ Trennung unverzweigter von verzweigten Alkanen oder Aromaten (Ca-LTA)



- ▶ 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

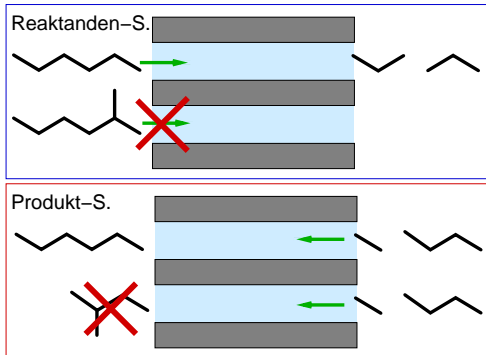
## Verwendung IV: Zeolithe als saure Katalysatoren

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



## Verwendung IV: Zeolithe als saure Katalysatoren

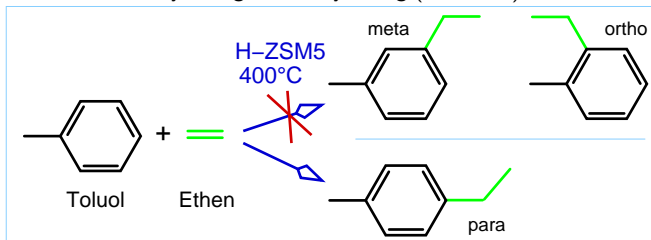
- ▶ Vorteile gegenüber Mineralsäuren (z.B. Schwefelsäure)
  - ▶ einfache Abtrennung (heterogene Katalysatoren)
  - ▶ Regeneration möglich
  - ▶ keine Korrosionsprobleme
  - ▶ Formselektivität:



## Zeolithe als formselektive Heterogen-Katalysatoren

- ▶ saure Katalyse

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



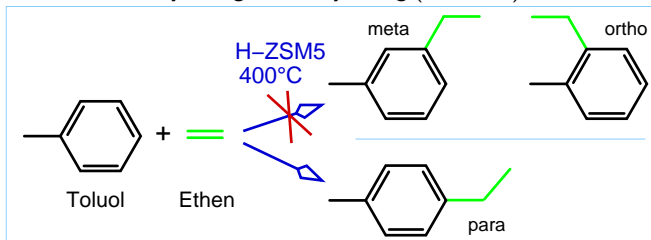
- ▶ Katalytisches Cracken (FCC) (Ultra Stable Y: USY)

- ▶ 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
- ▶ allgemeine Formel:  $M_{x/n}(AlO_2)_x(SiO_2)_{1-x} \cdot m H_2O$  (Alumosilicate)
- ▶ 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 [http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/silicate\\_0.html](http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/silicate_0.html)

DANKE!