



Ziel des Vortrages: Eine korrektere Vorstellung von Zeolithen zu vermitteln als die meisten Menschen – auch die, die damit umgehen – sie haben. Mit etwas Kenntnis lassen sich auch von Nicht-Chemikern Fragen nach der Anwendbarkeit in konkreten Fällen klären.

INHALT

Was sind Zeolithe?

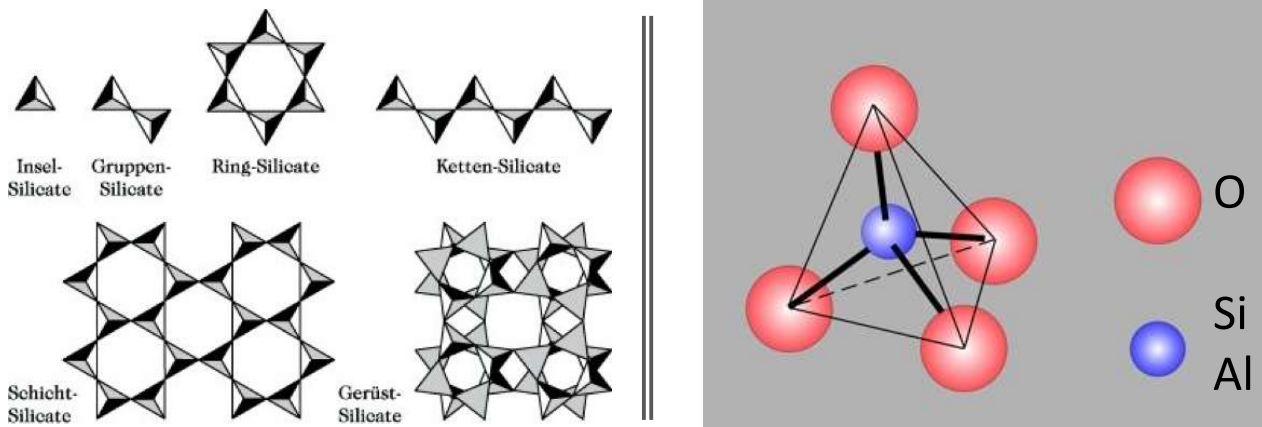
Adsorptionsverhalten

Was verrät eine Isotherme?

Grundlagen der Ad- und Desorption

Mehrstoffsysteme, Coadsorptionsverhalten

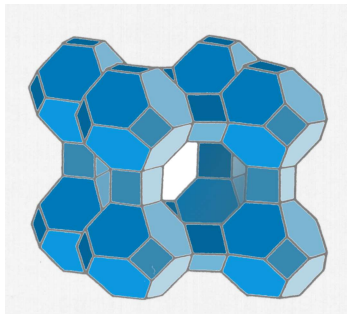
Zeolithe sind Tectosilikate (Gerüstsilikate)



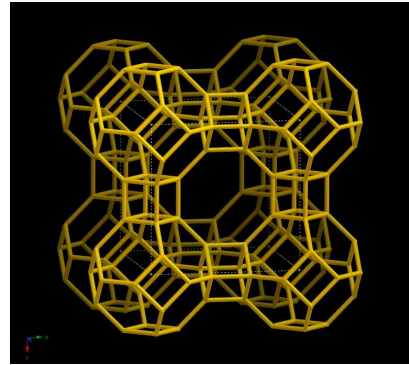
- Zeolithe sind zunächst Aluminosilicate, wie etwa auch Bentonit
- Silicate treten in den oben abgebildeten Formen auf. Die Silicatstruktur ist zu Ketten, Schichten oder zu einem räumlichen Gerüst angeordnet.
- Die Tetraeder bestehen aus einem Siliciumatom in der Mitte, die Ecken werden durch Sauerstoffatome gebildet. Weil Sauerstoff zweibindig ist, können sich zwei Tetraeder ein Sauerstoffatom – aber nur eines! – teilen.
- Schicht- und Gerüstsilicate gibt es auch als Aluminosilicate: Ein Teil der Siliciumatome ist durch Aluminium ersetzt.
- Zeolithe sind Gerüst- bzw. Tecto(alumino)silicate.
- Grundbaustein ist negativ geladen, wenn Al statt Si, erfordert Gegenion
- Silikatgerüst ist negativ geladen (endlos ausge dehntes „Riesenanion“), Kationen dazwischen/darin
- Kettensilicate sind faserig (etwa Asbestgruppe)
- Schichtsilicate: Tone wie Montmorillonit (sind quellbar)
- Tectosilicate: Quellen nicht auf

Grafische Darstellung: Beispiele

Polyederdarstellung



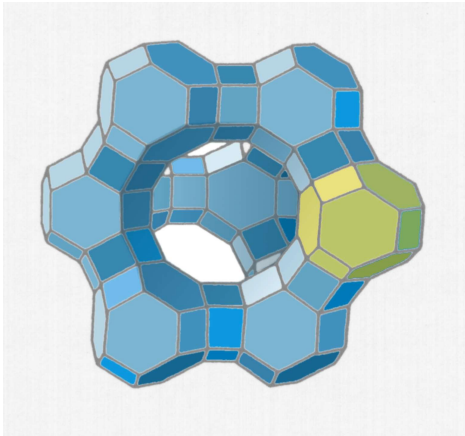
Gitterdarstellung



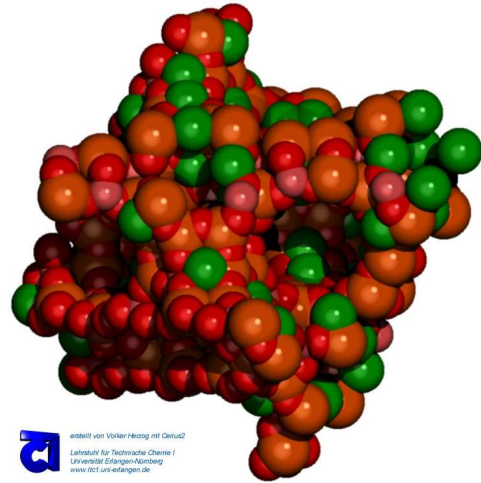
- Die vereinfachenden Darstellungen von Zeolithstrukturen sind manchmal falsch-einleuchtend. Was sollen diese hübschen Bildchen bedeuten?
- 2 Abbildungen der Struktur von Zeolith A, einer synthetischen Zeolithgruppe, deren Mitglieder Trockenmittel, Ionenaustauscher oder auch Adsorbentien zur Luftzerlegung sein können.
- Ecken sind T-Atome (Si oder Al)
- Stege sind Sauerstoffbrücken
- Geschlossene Polyeder sind nicht zugänglich

Grafische Darstellung: Beispiele II

Polyederdarstellung



Kalottenmodell



Hier ein großporiger Zeolith, der als Naturmineral Faujasit, als synthetischer Zeolith meistens als „X“ bezeichnet wird. Links die Polyederdarstellung, die Poren sind ca. 9Å groß, es ist einer der größtporigen Zeolithe der Technik.

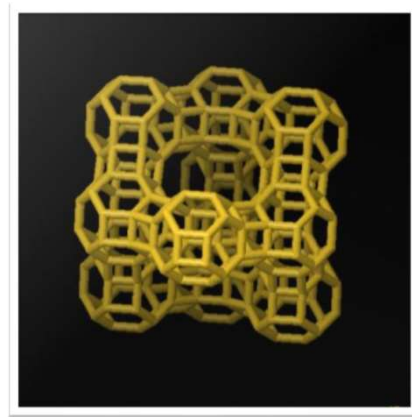
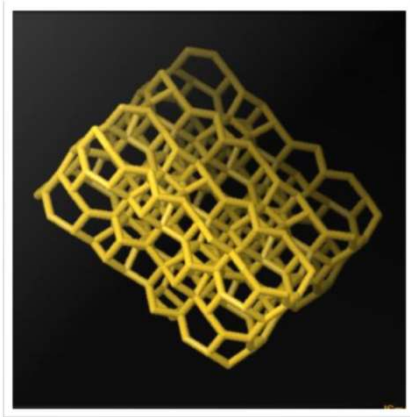
Rechts ein Kalottenmodell, alle Atome sind gezeichnet. Orange: Al, rosa: Si, grün: Na, rot: O. Wegen der Unübersichtlichkeit der Darstellung werden die vereinfachenden Darstellungsformen verwendet. Der Zeolith besteht aber nicht aus Streben und Platten, sondern aus Atomen und Ionen, welche teilweise fixiert, teilweise frei beweglich sind.

Wodurch unterscheiden sich Zeolithe?

Eigenschaften und ihre Auswirkungen

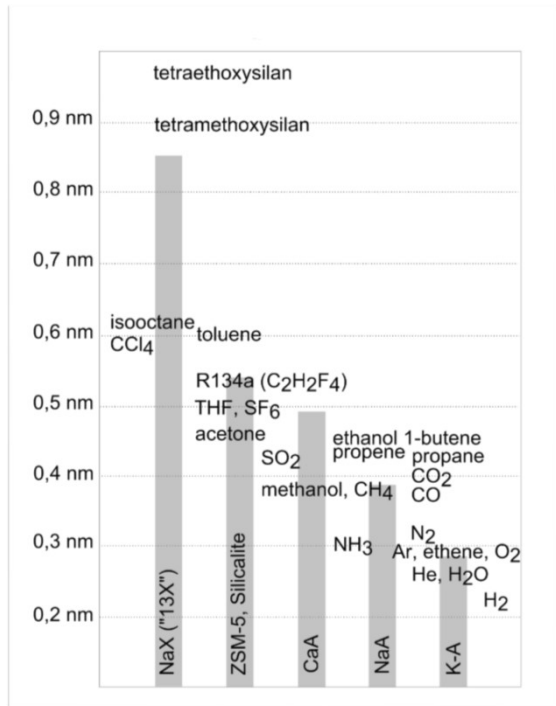
Die Datenbank der IZA hatte am 9. November 239 Strukturtypen für Zeolithe, die sich noch in ihrer chemischen Zusammensetzung unterscheiden können. In der Praxis hat man es jedoch nur mit einer Handvoll verschiedener Sorten zu tun. Abseits vom Katalysatorbereich sind speziell für die VOC-Adsorption im Großen und Ganzen nur zwei Strukturtypen im Einsatz, nämlich X/Y (FAU) und Z (MFI). Außerdem werden A-Typen (LTA) als Trockenmittel und zur Luftzerlegung verwendet. Durch welche Eigenschaften unterscheiden sich Zeolithe und was bestimmt diese Eigenschaften?

Porenweite, Porenform und 3D-Struktur



- Strukturell unterscheiden sich Zeolithe durch die Porenstruktur. Es gibt eng-, mittel- und weitporige Zeolithe. Die engporigen lassen nur die Kleinstmoleküle Wasser, Wasserstoff, Ammoniak und ein paar andere ein. Mittelporige Zeolithe lassen dazu noch kleine Moleküle wie Methanol, Aceton, Formaldehyd, Sauerstoff eindiffundieren. Für alles darüber – etwa Toluol – braucht man großporige Zeolithe.
- Links: Mordenit, eingesetzt in der Katalyse. Es werden nur die T-Atome (Si und Al) im Modell gezeigt.
- Entlang der a- und b-Achse keine Kanäle, c-Achse: große, lineare 12-Ring und kleine, lineare 8-Ring-Kanäle
- Ansicht mit Ionendurchmessern gibt ein etwas realistischeres Bild, vor allem davon, dass zu kleine Ringe keine zugänglichen Kanäle bilden.
- Dies ist ein Beispiel, die Kanäle können, je nach Strukturtyp, eng oder weit, linear oder gewellt, eindimensional, zweidimensional oder dreidimensional sein, dann mit Kreuzungen.
- Rechts: Faujasitstruktur, dreidimensionales, weites Porensystem. Zeolith Y, das „Arbeitspferd“ der VOC-Adsorption, hat diese Struktur.
- Das von allen Seiten zugängliche, offene Porensystem wird noch besser sichtbar, wenn eine Oberfläche auf die innere Porenwand gelegt wird.
- Lineare und mehrdimensionale Kanäle erleichtern die Diffusion.

Porenweite
bewirkt
Größenausschluss



Hier wird die Porenweite der technisch wichtigsten Zeolithe mit den kinetischen Durchmessern einiger Moleküle verglichen.

Der kinetische Durchmesser ist der größte Durchmesser der kleinsten Stirnfläche.

$$10 \text{ \AA} = 1 \text{ nm}$$

Framework Type MFI

Framework ⓘ

Cell Parameters: orthorhombic P n m a (# 62)

$a = 20.0900 \text{ \AA}$	$b = 19.7380 \text{ \AA}$	$c = 13.1420 \text{ \AA}$
$\alpha = 90.000^\circ$	$\beta = 90.000^\circ$	$\gamma = 90.000^\circ$
Volume =	5211.3 \AA^3	
$R_{\text{DLS}} =$	0.0020	

Framework density (FD_{Si}): ⓘ $18.4 \text{ T}/1000 \text{ \AA}^3$

Topological density: ⓘ $\text{TD}_{10} = 960$ $\text{TD} = \underline{0.825819}$

Ring sizes (# T-atoms): 10 6 5 4

Channel dimensionality: ⓘ Topological (pore opening > 6-ring): 3-dimensional


Maximum diameter of a sphere: ⓘ

that can be included	6.36 \AA		
that can diffuse along	$a: 4.7 \text{ \AA}$	$b: 4.46 \text{ \AA}$	$c: 4.46 \text{ \AA}$

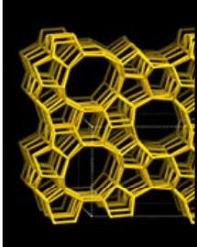
Accessible volume: 9.81 %

Secondary Building Units: ⓘ 5-1

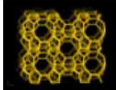
Composite Building Units: ⓘ



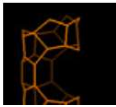
Framework in
(click on icon for lar



Viewed along



framework, viewed along [100]

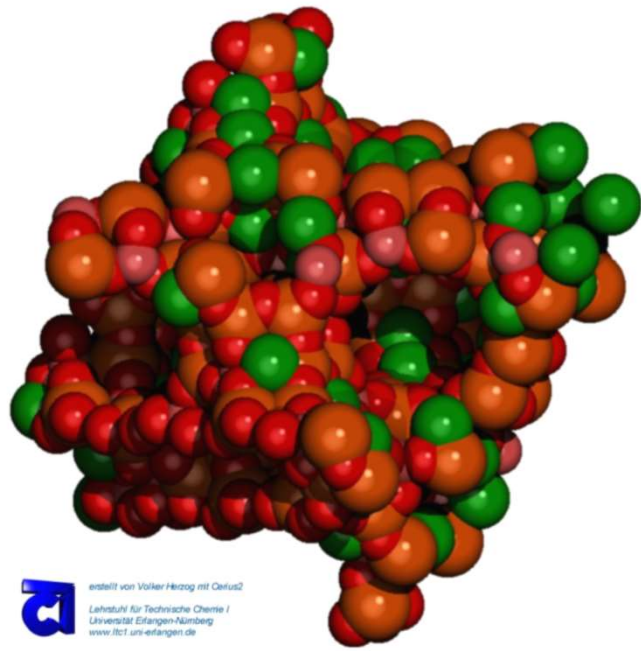


Welche Moleküle ungefähr in eine Zeolithstruktur eindiffundieren können, kann man der Datenbank der IZA entnehmen. Dies ist der Eintrag für den Strukturtyp MFI (z. B. Silicalit, oder HiSiv 3000). Angegeben sind die Durchmesser der größten Kugel, die adsorbiert werden bzw. durchdiffundieren kann. Grob kann man den Kugeldurchmesser mit dem kinetischen Durchmesser eines Moleküls gleichsetzen (aus Tabellenwerken oder mit einem Moleküleditor abgeschätzt).

Wenn ein Molekül nur sehr knapp in das Porensystem hineinpasst, ist die Diffusion verlangsamt und die Zeit bis zur Gleichgewichtseinstellung sehr lang (kann viele Stunden oder sogar Wochen dauern, keineswegs eine Sache von Sekunden oder Minuten).

Insbesondere kettenförmige Moleküle wie Kohlenwasserstoffe aus Diesel oder Kerosin brauchen viele Stunden bis Tage für die Adsorption bis zum Gleichgewichtszustand. Zwar ergibt die Berechnung des kinetischen Durchmessers, dass das Molekül in den Zeolithen eindiffundieren kann, aber ein langes Molekül liegt meist in einer geknäuelten Konformation vor, die nicht eindiffundieren kann.

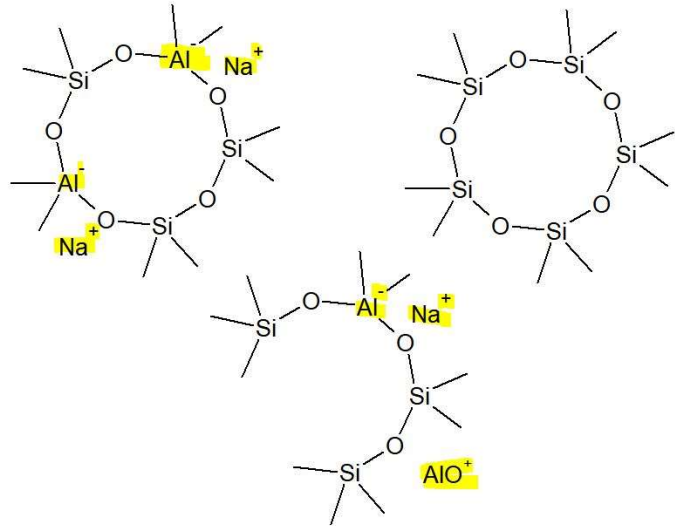
Si/Al-Verhältnis |
Ladung und
Oberflächenpotenzial



- Die strukturabhängige Porenweite bestimmt, wie groß die Moleküle sein dürfen. Die chemische Zusammensetzung bestimmt dagegen, ob eher polare Moleküle (wie Wasser) oder apolare (wie Toluol) stark gebunden werden.
- Hier ist nochmals das Kalottenmodell von Na-X. Viele Al (25 bis fast 50%) und entsprechend viele Gegenkationen erzeugen eine „Oberflächenhaut“, die starke Ladungsunterschiede aufweist.
- Dieser Zeolith zieht bevorzugt Moleküle mit starken Ladungsunterschieden an, etwa Wasser. Er ist hydrophil. Es ist ein typisches Trockenmittel aus mobilen Drucklufttrocknern, Entfeuchterädern etc.
- Gleiche Struktur, aber wenig Al (0,1% oder weniger): Ein solcher Zeolith trägt keine Oberflächenladungen, adsorbiert fast kein Wasser, adsorbiert dafür organische Verbindungen: Hydrophober Zeolith.
- Als „Zeolith Y“ in der adsorptiven Abluftreinigung das am häufigsten verwendete Produkt.

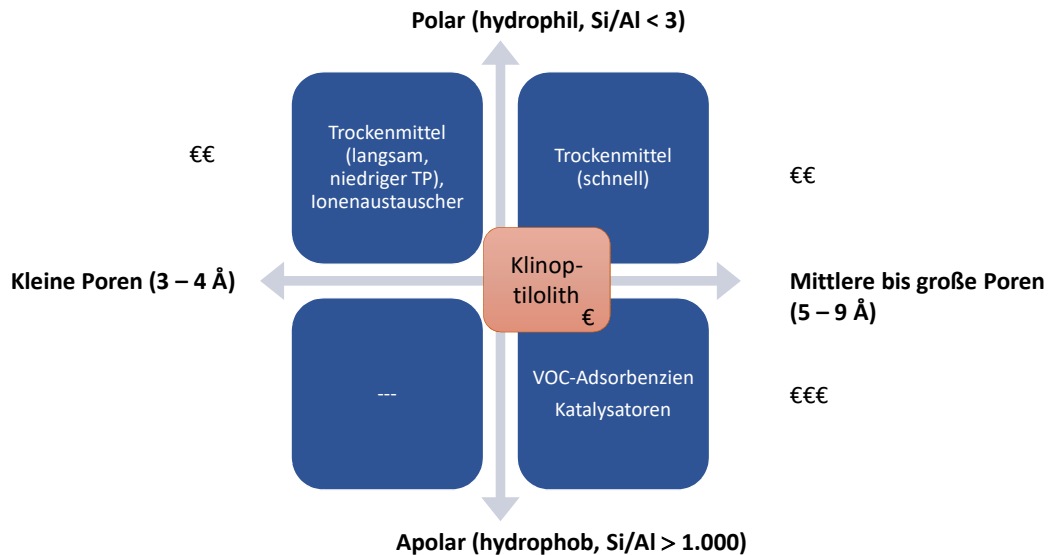
Ladungen und Fehlstellen

- Hydrophiler Zeolith, viele Ladungen
- Aluminiumfreier Zeolith, kaum (Teil)ladungen, hydrophob
- Zeolith mit EFS (extra-framework-species): Stärkere katalytische Effekte.



- Hydrophiler Zeolith ist ein ausgesprochenes Trockenmittel (3A in Fensterrahmen, 13X in Druckluftsystemen von Fahrzeugen)
- Hydrophiler Zeolith ist auch ein Ionenaustauscher (4A, „Sasil“)
- Hydrophober Zeolith adsorbiert organische Moleküle, aber kein Wasser, ist auch mangels austauschbarer Ionen kein Ionenaustauscher.
- Bis auf Ausnahmen müssen die hydrophoben Zeolithe durch Dealuminierung von hydrophilen Zeolithen hergestellt werden. Dabei entstehen Gitterdefekte und Ionen außerhalb des Gitters. Diese sogenannten EFS sind lewis-sauer im Gegensatz zu den regulären Gegenkationen Na oder K, die neutral sind.
- EFS sind die Ursache für katalytische Aktivität, die sich im Bereich VOC-Adsorption meist durch unerwünschte Wärmetönungen bemerkbar macht.
- Bei vielen dedizierten Katalysatoren werden die EFS im Zeolithen belassen, sie haben entscheidenden Anteil an der katalytischen Aktivität. Man kann sie aber auch weitestgehend auswaschen. Man sollte also keinen für die Katalyse vorgesehenen Zeolithen für die Abluftkonzentrierung verwenden, weil die katalytische Aktivität dort gewöhnlich unerwünscht bis gefährlich ist.

Struktur und Eigenschaft

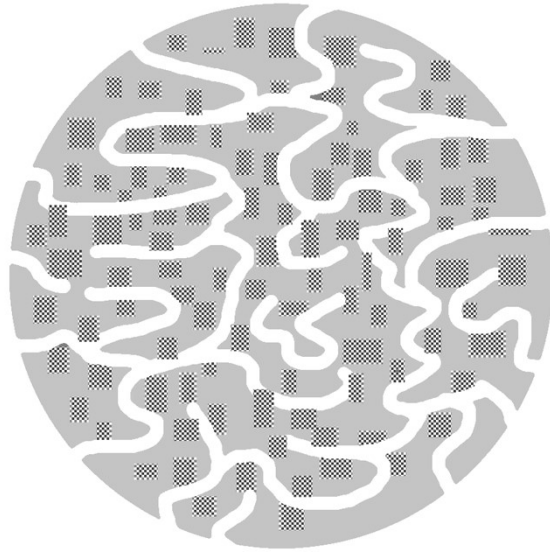


Die polaren Zeolithe zeigen mit polaren Adsorbentien ausgesprochene Wärmetönungen. Hier wirken starke Adsorptionskräfte.

Klinoptilolith, der häufigste Naturzeolith, ist mit seinen Eigenschaften ein Zwischending: Zwar ist er um zwei Größenordnungen billiger als synthetischer Zeolith, aber er ist mittelporig und somit nur zur Adsorption sehr kleiner Moleküle geeignet, er hat als gebrochener Stein kaum ein Transportporensystem und er ist mit einem Si-Al-Verhältnis von meist ca. 5 weder ein gutes Trockenmittel, noch wirklich hydrophob.

Vergessene
Eigenschaft: Hersteller
und Qualität

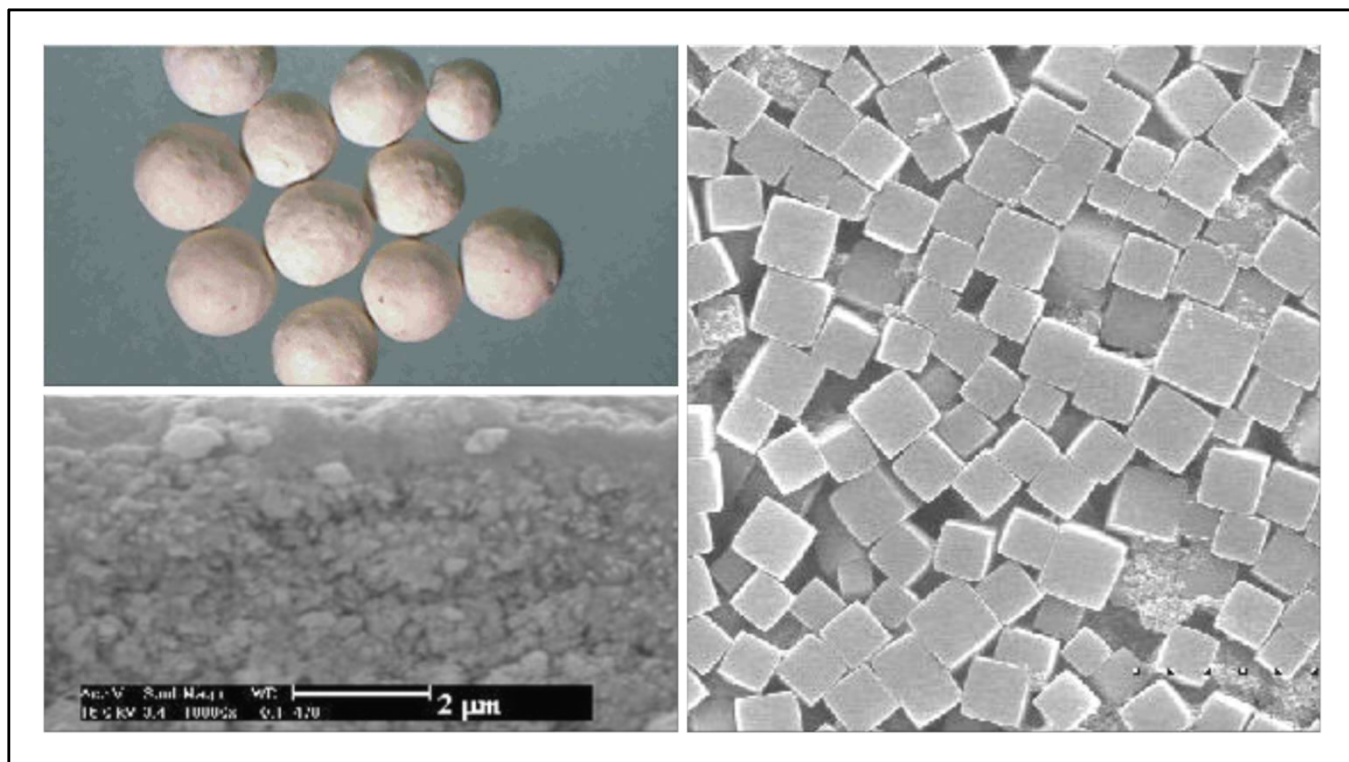
- (Phasen)reinheit des Zeolithen
- Stabilität und Transportporensystem des Bindemittels



Was oft nicht richtig eingeschätzt wird ist der Einfluss des Herstellverfahrens. Die Phasenreinheit des Zeolithen ist meist gegeben, was an der Art der Synthese liegt (das ist bei Naturzeolithen anders, dort kann es große Beimischungen von Quarz, Feldspat und anderen Mineralien geben).

Die Zeolithe unterscheiden sich in der Qualität und Langzeitstabilität der Bindung, die das Produkt überhaupt erst brauchbar macht. (Vor)

Durch das Aufblähen beim Brand entsteht das Transportporensystem, durch welches die VOC überhaupt bis an die eingebetteten Zeolithpartikel gelangen können.



Zeolithe kaufen wir als 1 – 5 mm große Kugeln oder Stäbchen (oben links). Aus der Synthese werden jedoch ca 1 μm großen Kristallite erhalten (rechts).
2 Punkte = 1 μm

Dazu wird das Kristallpulver mit einem tonigen Bindemittel gebunden ($\sim 15\%$), links unten ist auch die „Haut“ der Kugeln zu erkennen. Dann werden die Kugeln gebrannt, wobei ein Treibmittel sie etwas aufbläht. Dies ergibt das meso- bis makroporöse Transportporensystem, wie auf der letzten Folie skizziert.