

Sinteza i karakterizacija zeolita strukturnog tipa CHA

Kopljar, Katarina

Master's thesis / Diplomski rad

2021

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:853804>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-09-28**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Katarina Kopljar

Sinteza i karakterizacija zeolita strukturnog tipa CHA

Diplomski rad

predložen Kemijskom odsjeku
Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu
radi stjecanja akademskog zvanja
magistra(e) kemije

Zagreb, 2021.

Ovaj diplomski rad izrađen je u Laboratoriju za sintezu novih materijala Instituta Ruđer Bošković pod mentorstvom dr. sc. Ane Palčić. Nastavnik imenovan od strane Kemijskog odsjeka je doc. dr. sc. Jana Pisk.

Diplomski rad izrađen je u okviru projekta Hrvatske zaklade za znanost pod nazivom Zeoliti s malim šupljinama modificirani bakrom pogodni za primjenu u zaštiti okoliša (UIP-2019-04-4977).

Zahvale

Veliko hvala dr. sc. Ani Palčić na pruženoj prilici za izradu diplomskog rada te velikom uvidu u „svijet zeolita“. Također hvala doc. dr. sc. Jani Pisk na mentorstvu i pomoći u rješavanju administracije vezane uz izradu i obranu ovog diplomskog rada.

Hvala svim profesorima, asistentima i ostalom nastavnom osoblju na svom prenesenom znanju, također hvala svom osoblju fakulteta te knjižničarkama u Središnjoj kemijskoj knjižnici na ugodnoj atmosferi za učenje i druženje u prostorima fakulteta.

Hvala mojim prijateljima, kolegicama i kolegama, naročito Eni, Mariji i Nikol na svakom provedenom trenutku skupa, hvala im na ispunjavanju očekivanja danog od „odraslih“ da se pravi prijatelji upoznaju na fakultetu te da je studentsko doba najzabavnije, hvala im za sva druženja, organizirana a naročito ona neplanirana koja su postala jedna od najzabavnijih trenutaka u mom životu.

Veliko hvala mojoj obitelji što podržavaju svaku moju odluku. Hvala Andrei na prijateljstvu dugom skoro 20 godina te što je cijeli život tu za mene. Najveće hvala mojoj sestri koja mi je najveća podrška u životu, hvala joj što mi uvijek čuva leđa te što je uvijek tu kada nekog trebam.

Sadržaj

SAŽETAK.....	IX
ABSTRACT	XI
§ 1. UVOD.....	1
§ 2. LITERATURNI PREGLED	2
2.1. Zeoliti	2
<i>2.1.1. Hidrotermalna sinteza zeolita</i>	<i>4</i>
<i>2.1.2. Kiselinska svojstva zeolita</i>	<i>7</i>
2.2. Zeolitni materijali tipa SSZ–13.....	11
2.3. Silikoaluminofosfati	15
<i>2.3.1. Materijali tipa SAPO–34</i>	<i>16</i>
2.4. Utjecaj kristalnih cjepiva na sintezu zeolitnih materijala	17
§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO	19
3.1. Materijali	19
3.2. Instrumentne metode.....	20
3.3. Priprava materijala SSZ–13.....	21
3.4. Priprava materijala SAPO–34.....	22
3.5. Materijali SAPO–34 u ulozi kristalnih cjepiva.....	23
§ 4. REZULTATI I RASPRAVA	25
4.1. Analiza i karakterizacija materijala SSZ–13.....	25
4.2. Analiza i karakterizacija SAPO–34 materijala	32
4.3. Sinteze materijala sa SAPO–34 kao kristalnim cjepivom	36
§ 5. ZAKLJUČAK	37
§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA.....	38
§ 7. LITERATURNI IZVORI.....	XXXIX
§ 8. ŽIVOTOPIS	XLII



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Diplomski rad

SAŽETAK

Sinteza i karakterizacija zeolita strukturnog tipa CHA

Katarina Kopljar

Zeoliti su mikroporozni materijali koji zbog svojih različitih svojstava imaju široku primjenu te veliku ulogu u heterogenoj katalizi. U ovom diplomskom radu pripremljeni su materijali strukturnog tipa CHA. Hidrotermalnom sintezom pripremljeni su materijali SSZ–13, visokosilikatni analozi prirodnog zeolita kabazita te je proučavan utjecaj baze (kalijev hidroksid) i organskog usmjerivača strukture (*N, N, N*-trimetil-1-adamantilamonijev hidroksid) na morfologiju i kiselinska svojstva produkata. Provedena je i solvotermalna sinteza silikoaluminofosfata SAPO–34 u svrhu njihovog korištenja kao kristalnih cjepiva u hidrotermalnoj sintezi materijala SSZ–13 kako bi se smanjio te konačno potpuno eliminirao udio organskog usmjerivača strukture u pripravi materijala SSZ–13. Za uspješnu pripravu materijala SSZ–13 korištenjem SAPO–34 kristalnih cjepiva potrebno je dodatno istražiti povoljne reakcijske uvjete te stabilnost materijala SAPO–34 pri istima.

(42 stranice, 16 slika, 12 tablica, 61 literaturni navod, jezik izvornika: hrvatski)

Rad je pohranjen u Središnjoj kemijskoj knjižnici Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, Horvatovac 102a, Zagreb i Repozitoriju Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

Ključne riječi: kiselinska svojstva, SAPO–34, strukturni tip CHA, SSZ–13, zeoliti

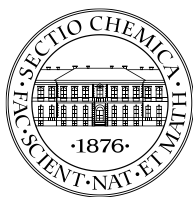
Mentor: dr. sc. Ana Palčić, zn. sur.

Nastavnik: doc. dr. sc. Jana Pisk

Ocjenitelji:

1. doc. dr. sc. Jana Pisk
 2. prof. dr. sc. Davor Kovačević
 3. prof. dr. sc. Sanda Rončević
- Zamjena: prof. dr. sc. Željka Soldin

Datum diplomskog ispita: 25. veljače 2021.



University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Diploma Thesis

ABSTRACT

Synthesis and characterization of CHA-type zeolites

Katarina Kopljar

Zeolites are microporous materials which, due to a variety of their numerous properties, have a wide application and an important role in heterogeneous catalysis. In this diploma thesis two CHA-type zeolitic materials were prepared. SSZ-13 materials, high-silica analogue of natural zeolite chabazite, were prepared via hydrothermal synthesis and the influence of base (potassium hydroxide) and organic structure directing agent (*N,N,N*-trimethyl-1-adamantylammonium hydroxide) on the morphology and acidic properties of the products was researched. Silicoaluminophosphates, SAPO-34 materials, were prepared via solvothermal synthesis to be used as crystal seeds in the seed-assisted hydrothermal synthesis of SSZ-13 materials to reduce and eventually eliminate the use of organic structure directing agent in preparation of SSZ-13 materials. For the successful preparation of SSZ-13 materials using SAPO-34 crystal seeds, it is necessary to further investigate the favorable reaction conditions and the stability of SAPO-34 materials under these conditions.

(42 pages, 16 figures, 12 tables, 61 references, original in Croatian)

Thesis deposited in Central Chemical Library, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 102a, Zagreb, Croatia and in Repository of the Faculty of Science, University of Zagreb

Keywords: acidic properties, framework-type CHA, SAPO-34, SSZ-13, zeolites

Mentor: Dr. Ana Palčić, Research Associate
Supervisor: Dr. Jana Pisk, Assistant Professor

Reviewers:

1. Dr. Jana Pisk, Assistant Professor
 2. Dr. Davor Kovačević, Full Professor
 3. Dr. Sanda Rončević, Full Professor
- Substitute: Dr. Željka Soldin, Full Professor

Date of exam: 25 February 2021

§ 1. UVOD

Zeoliti su porozni aluminosilikati definirane kristalne strukture koju čine tetraedri AlO_4^{5-} i SiO_4^{4-} povezani kisikovim atomima¹ stvarajući sustav šupljina povezanih kanalima.² Zeoliti mogu imati različiti omjer silicija i aluminijskih u rešetci čime se utječe na njihova svojstva poput kiselosti te hidrofilnosti i hidrofobnosti.³ Zbog specifične strukture i kemijskog sastava imaju veliku unutarnju površinu i adsorpcijski kapacitet zbog čega nalaze široku primjenu u raznim granama kemije i industrije kao što su prerada nafte, agronomija, proizvodnja ugljikovodika, odvajanje i sušenje plinova, itd.⁴ U ovom će se radu promatrati zeoliti strukturnog tipa CHA čiju strukturu čine šesteročlani prsteni te osmeročlani prsteni koji čine otvore šupljina.² Primjer zeolita strukturnog tipa CHA u prirodi je mineral kabazit (eng. *chabazite*),⁵ dok je njegov visokosilikatni sintetski analog poznat pod skraćenicom SSZ-13.⁶ Nadalje, silikoaluminofosfatni (SAPO) analog kabazita, tzv. SAPO-34, jedan je od najzastupljenijih zeolitnih materijala u industriji.⁷ Najčešće korištena metoda sinteze ovih materijala je hidrotermalna sinteza u kojoj je potreban usmjerivač strukture i izvori silicija, aluminijskih te fosfora.⁸

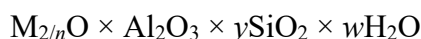
Cilj ovog rada je priprava serije aluminosilikatnih (SSZ-13) i silikoaluminofosfatnih (SAPO-34) materijala strukturnog tipa CHA te njihova karakterizacija. Serija uzoraka SSZ-13 pripremit će se koristeći standardne polazne kemikalije i usmjerivač strukture. Pripremljeni materijali razlikovat će se u množinskim udjelima kalijevog hidroksida (baze) i usmjerivača strukture u ishodnim reakcijskim smjesama. Tako pripremljeni spojevi bit će analizirani, uspoređeni te okarakterizirani različitim metodama kako bi se uvidio učinak različitih koncentracija baze i usmjerivača strukture. Serija materijala SAPO-34 pripremit će se korištenjem različitih reagenasa koji utječu na morfologiju kristala te će isti biti analizirani i korišteni kao kristalna cjepiva u sintezi materijala strukturnog tipa CHA uz prisutnost izvora silicija i aluminijskih te usmjerivača strukture (tetraetilamonijev hidroksid) koji se inače ne upotrebljava u sintezi aluminosilikatnih analoga zeolita strukturnog tipa CHA.

Dobiveni materijali okarakterizirat će se metodama difrakcije rendgenskog zračenja na polikristalnim uzorcima, pretražnom elektronskom mikroskopijom, infracrvenom i plamenom atomskom apsorpcijskom spektroskopijom, spektroskopijom NMR uzoraka u čvrstom stanju, termogravimetrijskom analizom, raspršenjem laserske svjetlosti pri niskim kutovima te dinamičkim raspršenjem svjetlosti.

§ 2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Zeoliti

Zeoliti su hidratizirani kristalni aluminosilikati opće formule:



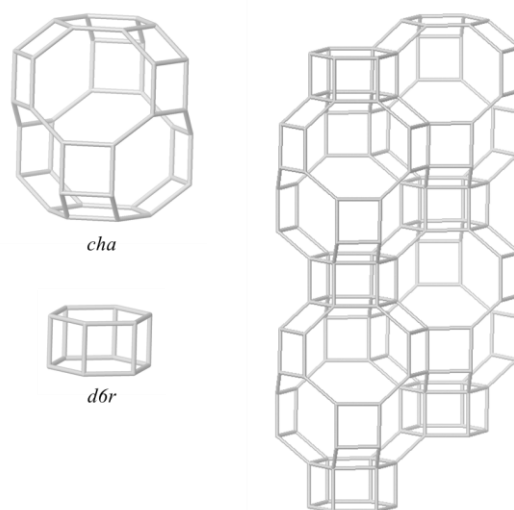
gdje je $y = 2 - 200$, M je kation alkalijskog ili zemnoalkalijskog metala⁹ nabojnog broja n a w predstavlja broj molekula vode u šupljinama zeolita. Oni su anorganski polimeri čiju trodimenzionalnu strukturu čine tetraedri AlO_4^{5-} i SiO_4^{4-} povezani preko kisikovih atoma. Prema Lowensteinovom pravilu¹⁰ premoštenja Al–O–Al u zeolitima su malo vjerojatna te se tetraedri AlO_4^{5-} i SiO_4^{4-} premošćuju čime se postavlja uvjet da je omjer $n(Si)/n(Al) \geq 1$ u zeolitima. Ugrađivanje iona aluminijskih u kristalnu strukturu zeolita uzrokuje stvaranje negativnog naboja te je nužna prisutnost kationa M koji kompenziraju taj naboj. Ti su kationi mobilni i izmjenjivi pa zeoliti imaju svojstvo ionske zamjene. U slučaju kada je protuion proton, zeoliti pokazuju kiselinska svojstva zbog kojih imaju veliku primjenu u heterogenoj katalizi.¹¹

Osnovne gradivne jedinice zeolita su tetraedri TO_4 gdje osim aluminijskih i silicijevih atoma T mogu biti i ostali elementi poput fosfora, galija, germanija, bora, berilija itd. što utječe na svojstva zeolitnih materijala.¹² Povezivanjem tetraedara nastaju kompozitne gradivne jedinice (Slika 1.) koje određuju strukturni tip zeolita koji se označava troslovnim kraticama. Kompozitne gradivne jedinice čine rešetku zeolita s unutrašnjim kanalima i šupljinama u rasponu dimenzija 0,13 – 20 Å čime zeoliti pripadaju mikroporoznim materijalima i molekulskim sitima, a svoju primjenu nalaze u detergentima, petrokemijskoj industriji, agrikulturi, hortikulturi te se koriste u procesu sušenja i odvajanja plinova te kao adsorbenti.¹³ Do danas je poznato 253 različitih strukturnih tipova.¹⁴ Tip strukture ne ovisi o kemijskom sastavu i rasporedu pojedinih tetraedara unutar strukture, niti o dimenziji kanala i ćelija koje čine kompozitne gradivne jedinice ni o simetriji, već o ukupnom prostornom rasporedu tetraedara tj. o rasporedu i oblicima kompozitnih gradivnih jedinica koji čine taj tip strukture. Primjerice, kratica CHA odgovara materijalima tipa SSZ–13 i SAPO–34, čiju strukturu čine *d6r* i *cha* kompozitne gradivne jedinice posložene tako da njihova struktura odgovara strukturi prirodnog zeolita kabazita (eng. *chabazite*).²

Trodimenzionalna struktura dobro definiranih mikropora služi kao reakcijski kanali u kojima se kontroliranom adsorpcijom iona unutar šupljina mogu stvoriti povoljna mjesta za katalitičku aktivnost. Dakle, zeoliti su katalizatori u čvrstom agregacijskom stanju slijedećih

svojstava: velike površine, šupljina dimenzija molekulskih veličina, visokog kapaciteta adsorpcije te imaju mogućnost moduliranja elektronskih svojstava aktivnih mjesta adsorpcijom metalnih iona unutar šupljina.¹⁵

L. S. Dent i J. V. Smith su 1958. godine objavili rad u kojemu je određena struktura kabazita. Strukturu čine šesteročlani prsteni koji stvaraju kanale (*d6r*) i osmeročlani prsteni koji određuju šupljine/kavez (*cha*) (Slika 1).¹⁶ Kabazit pripada trigonskoj prostornoj grupi $R\bar{3}m$ sa parametrima ćelije $a = b = 13,675\text{Å}$, $c = 14,767\text{Å}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$ te su prsteni u strukturi sačinjeni od 4, 6 i 8 tetraedarski koordiniranih atoma.¹⁷ Slaganje šesteročlanih prstena ide slijedom AABCC te takvo slaganje uzrokuje nastanak trodimenzionalnog sustava kanala i šupljina koje su sačinjene od šest osmeročlanih prstena tako stvarajući šupljine unutar materijala.¹⁸



Slika 1. Prikaz kompozitnih gradivnih jedinica (*cha*, *d6r*) i strukture kabazita.¹⁹

Zeoliti se osim podjele prema tipu strukture dijele i s obzirom na omjer silicija i aluminija u materijalu. Tako su odabrane četiri kategorije: niskosilikatna, srednjesilikatna, visokosilikatna te silikatna molekulska sita (Tablica 1) te su uočena neka svojstva materijala sa obzirom na omjer $n(\text{Si})/n(\text{Al})$, no njih valja uzimati sa oprezom.³ Primijećen je trend porasta termičke stabilnosti u ovisnosti o omjeru $n(\text{Si})/n(\text{Al})$ te ona raste povećanjem omjera $n(\text{Si})/n(\text{Al})$, tako npr. temperatura do koje su termički stabilni raste sa $700\text{ }^\circ\text{C}$ za zeolite s malim udjelom silicija na $1300\text{ }^\circ\text{C}$ za silikatna molekulska sita, isti trend je primijećen promatrajući kiselost. Površina niskosilikatnih zeolita je hidrofilna dok je površina visokosilikatnih i silikatnih zeolita hidrofobna. Porastom omjera $n(\text{Si})/n(\text{Al})$ pada koncentracija i kapacitet ionske zamjene koji je proporcionalan sadržaju aluminija u materijalu.

Tablica 1. Kategorije zeolita prema omjeru $n(\text{Si})/n(\text{Al})$ i primjeri zeolita.²⁰

Kategorija zeolita	$n(\text{Si})/n(\text{Al})$	Primjeri
Niskosilikatni	1–1,5	Zeoliti A i X
Srednjesilikatni	~2–5	Prirodni zeoliti: erionit, kabazit, klinoptiolit, mordenit Sintetski zeoliti: Y, L, mordenit velikih pora, omega
Visokosilikatni	~10–100	Zeoliti dobiveni termokemijskom modifikacijom strukture: visokosilikatne varijante zeolita Y, mordenita i erionita Direktno sintetizirani zeoliti: ZSM-5, β
Silikatni	>100	Silikalit

Također je primijećeno da strukturu niskosilikatnih zeolita čine četvero-, šestero- i osmeročlani prsteni tetraedara, dok su peteročlani prsteni nađeni u predstavnicima srednjesilikatnih zeolita poput mordenita i omega zeolita. U kategoriji srednjesilikatnih zeolita nalazi se i prirodni kabazit čiji se $n(\text{Si})/n(\text{Al})$ nalazi u rasponu od 2 do 2,6,¹ a koji uz zeolit Y, mordenit, omega zeolit i zeolit L pokazuje hidrofilna svojstva površine. Peteročlani prsteni tetraedara prevladavaju u strukturama visokosilikatnih zeolita i silikata poput silikalita–1. Nisko- i srednjesilikatni zeoliti nalaze primjenu u uklanjanju vode iz organskih tvari te u separaciji i katalizi u suhim uvjetima, dok visokosilikatni zeoliti imaju mogućnost separacije i katalize uz prisutnost molekula vode.^{11, 21} Zeoliti strukturnog tipa CHA pripremljeni su u širokom rasponu $n(\text{Si})/n(\text{Al})$, od 1 u zeolitu *willhendersonite*²² gdje tetraedri AlO_4^{5-} i SiO_4^{4-} alterniraju čime on pripada u niskosilikatne materijale, pa do potpuno silikatnog analoga kabazita.²³

2.1.1. Hidrotermalna sinteza zeolita

Najučestaliji način pripreme zeolitnih materijala je hidrotermalnom sintezom u lužnatim uvjetima koji omogućavaju otapanje krutih reaktanata te ugađaju uvjete za nastanak željenog materijala.²⁴ U većini slučajeva potreban je i dodatak usmjerivača strukture oko kojeg se tetraedarski koordinirani aluminijevi i silicijevi atomi povezuju te stvaraju organizirane jedinice te u konačnici potpunu strukturu zeolita. U sintezama zeolita koriste se brojni reagensi u oksidnom obliku. Izvor silicija, tj. tetraedara SiO_4^{4-} , mogu biti različite kemikalije poput bazičnih otopina silikata, precipitirani, koloidni te dimljeni silicijev dioksid ili

tetraalkilortosilikati (alkil = metil, etil). Kao izvor tetraedarski koordiniranih aluminijevih atoma mogu se koristiti kemikalije poput natrijevog aluminata, aluminijevi oksidi, aluminijev nitrat, aluminijev sulfat ili aluminijevi alkoksidi. Lužnati uvjeti se najčešće postižu dodatkom baza u hidroksidnom obliku ili kao halogenidne soli. Usmjerivači strukture su najčešće organski ameni ili alkilamonijeve vrste koje se dodaju u reakcijsku smjesu u obliku hidroksida, amina ili halogenidnih soli.²⁵ U sintezi sintetičkog kabazita (SSZ-13) koristi se *N,N,N*-trimetil-1-adamantilamonijev hidroksid kao usmjerivač strukture dok se u sintezi silikoaluminofosfatnog analoga kabazita (SAPO-34) koristi tetraetilamonijev hidroksid.

Reakcijske smjese mogu biti u obliku hidrogela ili otopine, koje se potom zagrijavaju. Za sinteze nekih zeolita ponekad je potrebno odvojeno pripremiti izvor silicija pomiješan često sa dijelom baze i usmjerivača strukture čime nastaje gel koji se u nekim slučajevima zagrijava određeno vrijeme, a potom se dodaje izvor aluminija, također često u smjesi baze i usmjerivača strukture. Dobivena smjesa se potom zagrijava na određenoj temperaturi i u trajanju koliko je potrebno za pripravu željenog materijala. Ponekad se u sintezi zeolitnih materijala koriste kristalna cjepiva koja svojom primjenom omogućuju dodatnu kontrolu morfologije produkata, bržu kristalizaciju te jednoličnost svojstava produkta sinteze.²⁵

Prilikom pripreme zeolita željenog strukturnog tipa valja pripaziti na čistoću, količinu i koncentraciju korištenih kemikalija, njihov množinski omjer i redosljed dodavanja u reakcijsku posudu, pH reakcijske smjese, miješanje reakcijske smjese te temperaturu. Uvjeti nastanka zeolita su vrlo slični, te često sastav reakcijske smjese pogoduje nastanku različitih tipova zeolitnih materijala te je moguć nastanak smjese zeolita različitih tipova strukture.²⁵

Čistoća kemikalija i pH reakcijske smjese su važni faktori u sintezi jer primjerice otapanjem CO₂ iz zraka može se narušiti željeni pH i reaktivnost otopina hidroksida čime može doći do taloženja aluminijevih hidroksida. Hidroksidni ioni pokazali su se važnima za kristalizaciju zeolita te njihova koncentracija može imati veliki utjecaj na brzinu reakcije.²⁶ Nečistoće poput kvarca u izvoru silicija, iako nisu reaktivne, utječu na nukleaciju i rast kristala zeolita te pogoduju stvaranju defekata u strukturi.²⁵ Za pripravu željenog materijala potrebno je pripaziti na množinske omjere oksida u sintezi. Valja poznavati potrebne množinske omjere SiO₂ i Al₂O₃ te baze i usmjerivača strukture ukoliko se on koristi u sintezi. Stehiometrijski omjer vode ima značajnu ulogu u pripravi jer utječe na veličinu kristala i morfologiju produkta.²¹ Voda se u reakcijsku smjesu može dodati izravno ili se molekule vode uvode u sintezu pomoću vodenih otopina reaktanata ili hidratnih soli. Temperatura je još jedan od važnih

faktora u sintezi jer omogućava otapanje reagensa i pogoduje hidrolizi. Nepotpuno otapanje reagenasa može uzrokovati uranjenu nukleaciju što utječe na konačna svojstva željenog produkta.

Mnoge sinteze zeolita rezultiraju nepotpunom konverzijom nastalog gela u čvrste zeolitne čestice što rezultira time da dio silikatnih iona ostaje neizreagiran te se često omjer $n(\text{Si})/n(\text{Al})$ u reakcijskoj smjesi razlikuje od onoga u konačnom produktu.²⁵ Redoslijed dodavanja reaktanata u reakcijsku smjesu pokazao se kao važan parametar koji utječe na primarni hidrogel i time na konačni produkt. Naime, ovisno o redoslijedu dodavanja reaktanata, gel iz kojega produkt kristalizira može biti rjeđi ili gušći, iako je količina samih reaktanata jednaka. Način i brzina miješanja reaktanata također utječu na svojstva produkta. Zbog nedovoljnog ili pretjeranog miješanja moguć je nastanak amorfnih ili neželjenih kristalnih produkata ukoliko su ostvareni povoljni kristalizacijski uvjeti prije zagrijavanja reakcijske smjese. Nedovoljno miješanje uzrokuje nehomogen raspored reaktanata u gelu što dovodi do različitih nukleacijskih uvjeta u različitim dijelovima gela čime je moguć nastanak neželjenih mješavina produkata ili varijacija u veličini i morfologiji čestica.²⁷

Sušenje i žarenje zeolitnih materijala vrlo su bitni postupci u procesu pripreme zeolita. Pritom važni faktori u ovim procesima su hidrotermalna i termalna stabilnost pripremljenog materijala stoga je važna kontrola temperature žarenja i atmosfera u kojoj se provodi. Žarenjem pri određenim temperaturama dolazi do desorpcije molekula vode te raspada organskog usmjerivača strukture pri čemu se on uklanja iz rešetke materijala što može uzrokovati narušavanje strukture. U visokotemperaturnim procesima dolazi do dealuminacije, tj. pojave u kojoj se atomi aluminijske rešetke uklanjaju iz strukture, budući da atomi aluminijske rešetke teže većem koordinacijskom broju oni tada izlaze iz rešetke te se oktaedarski koordiniraju na unutarnjoj ili vanjskoj površini zeolita.^{25,26}

Mnogi se zeoliti ne mogu izravno pripremiti u sastavu koji je optimalan za njihova katalitička svojstva. Stoga je potrebna poslijesintetska obrada zeolitnih materijala. Provođenje ionske zamjene raspršivanjem čestica zeolita u otopini soli željenog kationa priprema se željena forma zeolita. Primjerice, raspršivanjem čestica zeolita koji je pripremljen u sustavu s kationima Na^+ u otopini amonijeva klorida, ioni Na^+ zamjenjuju se s ionima NH_4^+ čime je pripremljena NH_4^+ -forma materijala. Ukoliko je potrebno pripremiti H-formu potrebno je dodatno žariti NH_4^+ -forme kako bi se postigli uvjeti desorpcije amonijaka iz strukture. Često su potrebni zeoliti koji imaju alkalijske, zemnoalkalijske ili prijelazne metale u svojoj strukturi

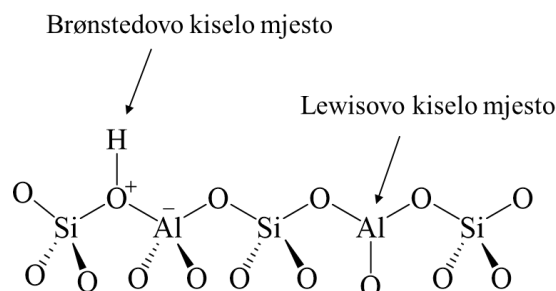
kako bi se osigurala povoljna i željena adsorpcijska svojstva za njihovu upotrebu u katalizi te separaciji i pročišćavanju tvari. Prilikom ionske zamjene valja poznavati adsorpcijsku izotermu tj. znati potrebnu koncentraciju iona, temperaturu i učinkovitost korištenih soli kako bi se proces ionske zamjene optimalno provodio bez velikih gubitaka naročito ukoliko je potrebno zamjenjivati ione skupih plemenitih metala.^{25, 26}

2.1.2. Kiselinska svojstva zeolita

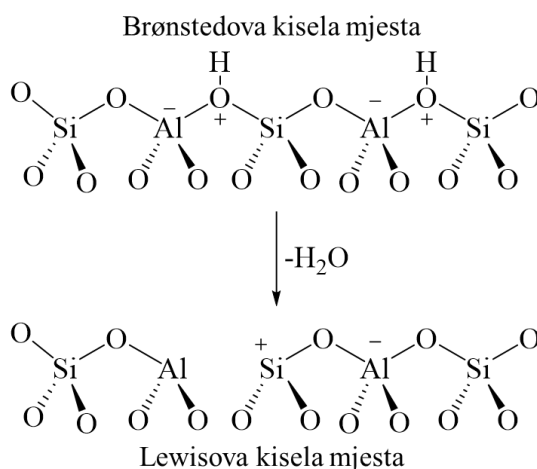
Izomorfna zamjena atoma Si u strukturi zeolita drugim trovalentnim atomima poput Al, Ge, Ga, B itd. uzrokuje pojavu kiselih mjesta u zeolitima u H-formi. Njihova pojava u materijalu ima važnu ulogu u katalitičkom učinku zeolita u heterogenoj katalizi, što dovodi do potrebe za pripremom materijala koji će imati povoljna svojstva i katalitičko djelovanje te potrebe za optimizacijom postupka pripreme takvih materijala kako bi se oni industrijski proizvodili i koristili.

Brønstedova kiselina je kemijska vrsta koja donira proton (proton-donor) Brønstedovoj bazi (proton-akceptor), tj. vrsti koja može primiti proton, dok je Lewisova kiselina kemijska vrsta koja prima elektronski par te je Lewisova baza kemijska vrsta koja donira taj elektronski par. Brønstedova kiselina mjesta (BKM) stvaraju se u strukturi zeolita uslijed izomorfne izmjene Si^{4+} sa trovalentnim kationom poput Al^{3+} što uzrokuje nastanak negativnog naboja rešetke koji se može kompenzirati protonom.¹⁵ Ona se nalaze na kisiku hidroksilne skupine koja premošćuje trovalentni atom i atom silicija (Slika 2.).²⁸ Potpuno silikatni zeoliti imaju elektronski neutralnu strukturu zbog čega nemaju kiselinska svojstva, no zbog defekata u strukturi mogu se pojaviti kiselina mjesta. Kiselost Brønstedovih kiselih mjesta se može prilagođavati izomorfnom supstitucijom silicija trovalentnim atomima različitim od aluminijskim, prilikom sinteze ili poslijesintetskim metodama što omogućava sintezu zeolita željenih svojstava za reakcije katalize te igra važnu ulogu u kontroli selektivnosti katalitičke reakcije u kojoj sudjeluje.¹⁵

Lewisova kiselina mjesta (LKM) se nalaze na koordinacijski nezasićenim kationima (Slika 2.) koji tada mogu primiti elektrone, te se ona pojavljuju na unutarnjoj površini strukturne rešetke ili izvan strukturne jedinice.²⁹

Slika 2. Prikaz kiselih mjesta u zeolitnim materijalima.³⁰

Kao što je i prije rečeno, zeoliti su kiseline u čvrstom agregacijskom stanju te oba tipa kiselih mjesta mogu biti prisutna unutar istog materijala. Većina zeolitnih materijala koji se koriste u katalizi posjeduju i Brønstedova i Lewisova kiselina mjesta te je moguća konverzija između njih (Slika 3.). Ta se pretvorba najčešće događa pri visokoj temperaturi kada dolazi do dehidroksilacije i dealuminacije Brønstedovih kiselih mjesta pri čemu se njihov broj smanjuje te nastaju Lewisova kiselina mjesta.^{31, 32} U teoriji broj protona u zeolitnom materijalu odgovara broju atoma aluminija u strukturi zbog potrebe stabilizacije naboja strukture čime je s većom količinom aluminija veći i broj kiselih mjesta u zeolitnom materijalu. Broj Brønstedovih kiselih mjesta dakle ovisi o omjeru $n(\text{Si})/n(\text{Al})$ u strukturi tj. omjeru $\text{T}^{4+}/\text{T}^{3+}$ atoma u rešetci.³³ Iako broj kiselih mjesta raste povećanjem broja atoma aluminija, njihova pojedinačna kiselost pada, tj. što je više atoma aluminija u blizini jednih drugima to su oni slabija mjesta, dakle proton na izoliranom aluminiju koji nema atome aluminija u blizini je kiselije mjesto.³⁴ Elektronegativnost T atoma utječe na kiselost kiselih mjesta te ona opada u slijedu $\text{Al}(\text{OH})\text{Si} > \text{Ga}(\text{OH})\text{Si} > \text{Fe}(\text{OH})\text{Si} > \text{In}(\text{OH})\text{Si} > \text{B}(\text{OH})\text{Si}$.³⁵

Slika 3. Shematski prikaz dehidroksilacije zeolita te konverzije Brønstedovih kiselih mjesta u Lewisova kiselina mjesta.³⁶

Glavni razlog široke upotrebe zeolita je u činjenici da njihova struktura te broj, priroda, položaj i jakost kiselih mjesta može biti prilagođena te oni predstavljaju stabilne i za okoliš prihvatljive katalizatore u čvrstom agregacijskom stanju koji se mogu pripremati u većoj količini sa visokim stupnjem reproducibilnosti.³⁷

S obzirom da je prisutnost trovalentnih atoma poput aluminija uzrok pojave kiselih mjesta u zeolitima, informacije o njihovoj poziciji, raspodjeli i koordinacijskom broju daju naznake o prirodi i raspodjeli kiselih mjesta u materijalu. Stoga je primarnu pretpostavku o kiselosti zeolita moguće dobiti pomoću metoda elementne analize materijala koja daje informacije o omjeru $n(\text{Si})/n(\text{Al})$ u materijalu, primjerice atomskom spektroskopijom. Informacije o elementnom sastavu te informacije dobivene spektroskopijom NMR i infracrvenom spektroskopijom omogućuju prilično jasnu procjenu prirode, kiselosti i raspodjele kiselih mjesta u zeolitima. U spektroskopiji NMR čvrstih tvari kemijski pomak jezgara je anizotropnog karaktera te je orijentacijski ovisan, što uzrokuje širenje signala. Taj problem se rješava tehnikom vrtnje pri magičnom kutu (eng. *magic angle spinning*) od $54,7^\circ$ čime se oponaša izotropno gibanje molekula kao što je u otopini.

Zastupljenost jezgre ^{27}Al u prirodi je 100% što omogućava prikupljanje spektara ^{27}Al NMR u kratko vrijeme sa velikim omjerom signala prema šumu. Približni kemijski pomaci atoma Al koji se nalaze u strukturi zeolitnog materijala u spektru ^{27}Al MAS NMR su u području od 80–60 ppm za q^n vrste gdje je $q^n = \text{Al}(\text{OH})_{4-n}(\text{OSi})_n$ te iznose 80, 75, 70, 65 i 60 ppm za vrste redom q^0, q^1, q^2, q^3, q^4 .³⁸ Kemijski pomaci vrsta Al izvan strukture su u rasponu 30 – 50 ppm za tetraedarske, ~30 ppm za pentakoordinirane te 0 – 10 ppm za oktaedarski koordinirane Al vrste. Signali jezgara ^{27}Al ($I = 5/2$) u spektru su širi zbog kvadrupolnog karaktera jezgre koji je pojava uslijed interakcije jezgara ^{27}Al sa vanjskim magnetnim poljem te gradijentom električnog polja kojeg stvara okolina.³⁹ Korištenje jačih magnetnih polja, brža rotacija pod magičnim kutom i nove tehnike mjerenja omogućavaju rješenje problema proširenja signala.³⁷

Spektri ^{29}Si NMR daju informacije o kiselinskim svojstvima zeolita pomoću određivanja kako su jezgre povezane unutar rešetke tj. kojim skupinama je dotični atom silicija koordiniran. Dobivaju se informacije o $\text{Si}(n\text{T})$ strukturnim jedinicama gdje je n broj tetraedara ($\text{T} = \text{Si}, \text{Al}$) koji premošteni preko kisikovih atoma koordiniraju silicijev atom.⁴⁰ Zastupljenost jezgre ^{29}Si ($I = 1/2$) u prirodi je mala (< 5%) te se jezgre vrlo sporo relaksiraju čime su potrebna duža mjerenja kako bi se prikupio razlučen spektar. U asignaciji spektara NMR silicija koriste oznake Q^n te se u zagradi opisuje koji tetraedri koordiniraju atom i u kojem broju, primjerice

Q⁴ (0Al) govori o skupini Si(OSi)₄.³⁸ Također je moguće kvantitativno odrediti omjer $n(\text{Si})/n(\text{Al})$ jednadžbom izvedenom iz Löwensteinovog pravila koje govori da se premoštenja dva atoma Al u zeolitnim materijalima ne ostvaruju, time su svi Al atomi koordinirani sa 4 O–Si skupine pri čemu svako Si–O–Al premoštenje u Si(*n*Al) sadrži 1/4 Al atoma čime cijela Si–O–Al skupina ima $n/4$ atoma Al što dovodi do jednadžbe (1):⁴¹

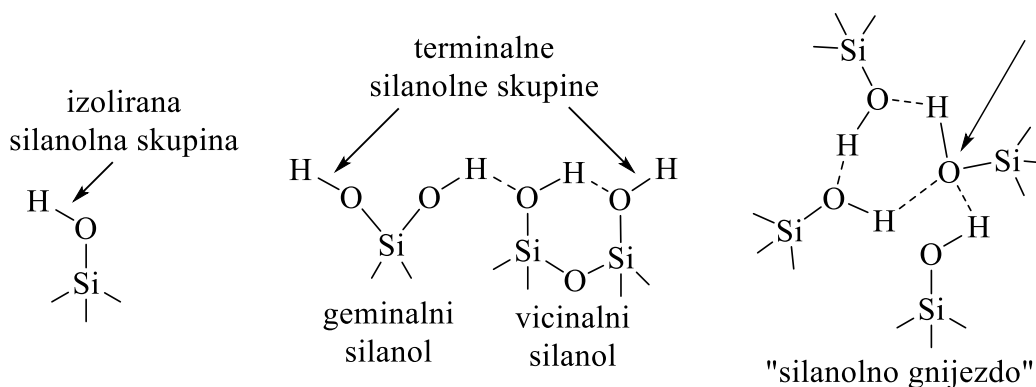
$$\frac{\text{Si}}{\text{Al}} = \frac{\sum_{n=0}^4 I_{\text{Si}(n\text{Al})}}{\sum_{n=0}^4 \frac{n I_{\text{Si}(n\text{Al})}}{4}} \quad (1)$$

Tehnika križne polarizacije (eng. *cross-polarization*) uz vrtnju pri magičnom kutu (CP-MAS) povećava osjetljivost (intenzitet signala) jezgri s malom žiromagnetnom konstantom kao što je jezgra ²⁹Si prijenosom magnetizacije s jezgre s velikom žiromagnetnom konstantom poput jezgre ¹H. Ova tehnika nije kvantitativna te se koristi u identifikaciji nekih NMR signala. Primjerice, u tehnici ¹H–²⁹Si CP-MAS NMR, signal Q³ Si atoma vezanog na hidroksilnu skupinu (SiOH(SiO)₃) je pojačan u odnosu na Q⁴ (0Al) i Si(3Si, 1Al) signal u usporedbi sa intenzitetima signala u standardnom spektru ²⁹Si MAS NMR.³⁷

Spektroskopija ¹H MAS NMR dehidratiranih zeolitnih materijala je jedna od tehnika koja daje informacije o hidroksilnim skupinama. Signali hidroksilnih skupina nalaze se u rasponu kemijskih pomaka 0 – 7 ppm. Proton iz hidroksilne skupine vezane na atom aluminija imaju kemijski pomak u rasponu od –0,5 do 1,0 ppm. Vrijednosti kemijskog pomaka terminalnih silanolnih skupina na površini zeolitnih čestica i onih kod defekata rešetke su u rasponu 1,3 – 2,2 ppm.⁴² U dealuminiranim zeolitima često su prisutni signali pri 2,4 – 3,6 ppm koji pripadaju protonima hidroksilnim skupinama na vezanim na aluminijevim vrstama izvan rešetke.⁴³ Proton na premošćujućoj hidroksilnoj skupini Al(OH)Si ima signal u rasponu 3,6 – 5,5 ppm, dok signali pri kemijskom pomaku u rasponu 5 – 7 ppm ukazuju da su te skupine u interakciji vodikovim vezama sa bliskim atomima kisika u rešetci.³⁷

Infracrvena spektroskopija je metoda koja također daje informacije o kiselinskim svojstvima materijala. U području spektra 3800–3000 cm^{–1} nalaze se vrpce istezanja hidroksilnih skupina, u uzorcima zeolita nakon žarenja u vakuumu se u tom području nalazi nekoliko vrpca. Koordinacija kisikovog atoma koji može biti terminalni ili premošćujući utječe na valni broj vibracije istezanja O–H skupine. Vrpce istezanja premošćujućih hidroksilnih skupina nalaze se u području 3600–3650 cm^{–1}, vibracije istezanja unutrašnjih silanola se nalaze

u području $3700\text{--}3720\text{ cm}^{-1}$, vibracije terminalnih silanolnih skupina u području $3745\text{--}3750\text{ cm}^{-1}$ te se široka vrpca istezanja „silanolnih gnijezda“ (Slika 4.) tj. vrpca istezanja unutrašnjih silanolnih skupina koje stupaju u interakciju vodikovim vezama nalazi u području oko 3500 cm^{-1} .^{31, 44}



Slika 4. Shematski prikaz različitih OH skupina u silanolima.⁴⁴

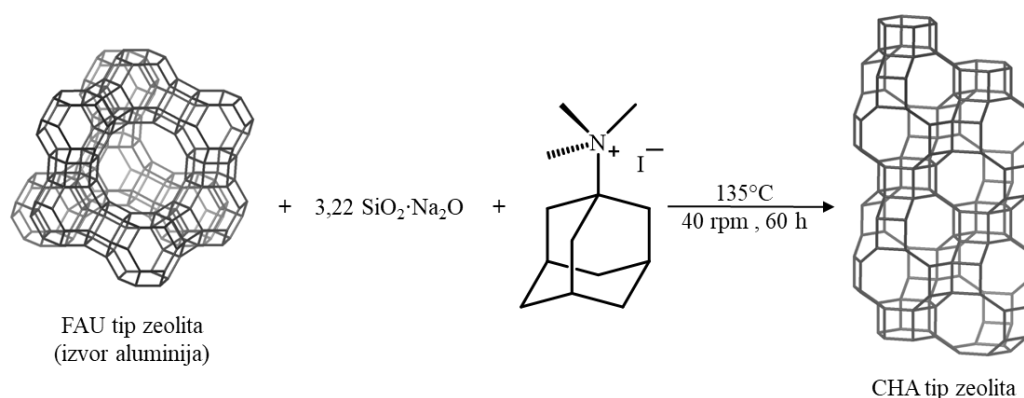
2.2. Zeolitni materijali tipa SSZ-13

Sintetski visokosilikatni analog kabazita poznat pod nazivom SSZ-13⁶ nalazi primjenu kao katalizator u čvrstom agregacijskom stanju u reakcijama pretvorbe metanola u alkene (eng. *methanol to olefins*, MTO) i selektivnim katalitičkim redukcijama dušikovih oksida (NO_x) amonijakom (eng. *ammonia selective catalytic reduction*, NH_3 -SCR). Uz to ima ulogu pri odvajanju malih organskih molekula adsorpcijom plinova te prilikom obrade industrijskih otpadnih plinova, pročišćavanja zraka i kao skladište vodika.⁴⁵

Bakrom modificiran materijal SSZ-13 u vrstu Cu-SSZ-13 (eng. *Cu loaded SSZ-13*) trenutno je katalizator sa najboljim katalitičkim svojstvima za selektivnu katalitičku redukciju NO_x amonijakom (eng. *ammonia selective catalytic reduction*, NH_3 -SCR) uz nužnu prisutnost kisika. Pokazuje veliku konverziju (99%) dušikovih oksida i selektivnost prema N_2 uz vrlo malu koncentraciju nusprodukta N_2O (7 ppm) pri temperaturi od $250\text{ }^\circ\text{C}$. Uz to pokazuje visoku hidrotermalnu stabilnost pri visokim temperaturama.⁴⁶ Izučavanje materijala SSZ-13 te poboljšavanje njegovih katalitičkih svojstava od važnosti je za industriju automobila gdje nalazi široku primjenu.

Zones je 1991. godine objavio rad u kojemu je proučavao hidrotermalnu konverziju materijala strukturnog tipa FAU u materijal SSZ-13 (strukturni tip CHA) koristeći komercijalno dostupne materijale strukturnog tipa FAU.⁴⁷ Reakcije su bile provedene na temperaturi od $135\text{ }^\circ\text{C}$ na način da je omogućeno miješanje reakcijske smjese unutar reaktora

od nehrđajućeg čelika sa teflonskom oblogom vrtnjom reaktora brzinom od 43 okretaja u minuti unutar konvekcijske peći. U reakciji je korišten *N,N,N*-trimetil-1-adamantilamonijev jodid (TMAdaI) kao usmjerivač strukture, natrijev silikat ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 3,22$) kao izvor silicija te 1 M otopina natrijevog hidroksida dok su izvori aluminija bili materijali strukturnog tipa FAU (zeolit X, različite forme zeolita Y te SAPO–37) različitih omjera $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ u rasponu od 4,8 do 13,3 (Slika 5.). Kao rezultat dobiveni su materijali SSZ–13 omjera $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ u rasponu od 13,1 do 25,8.



Slika 5. Shematski prikaz provedene reakcije konverzije materijala strukturnog tipa FAU u materijal strukturnog tipa CHA.^{19, 48}

Ovom reakcijom provedena je konverzija zeolita s velikim šupljinama (FAU) u zeolitni materijal s malim šupljinama (SSZ–13). Korištenjem TMAdaI kao usmjerivača strukture u uvjetima reakcije nastaje samo materijal SSZ–13 te nema konkurentnih faza, on je nužan za stabilizaciju strukture produkta. Dobiveni produkti bili su relativno homogeni te je postignuta 100%–tna konverzija materijala strukturnog tipa FAU u materijale SSZ–13 koristeći H- i NH_4^+ -forme zeolita Y, te 80%–ta konverzija zeolita X, no nije postignuta konverzija SAPO–37 materijala u SSZ–13. Metoda difrakcije rendgenskog zračenja pokazala je da reakcijom nastaje isključivo materijal SSZ–13 čija je koncentracija obrnuto proporcionalna koncentraciji materijala strukturnog tipa FAU u reakciji. Na reakciju utječe količina usmjerivača strukture jer ukoliko njega nema dovoljno neće doći do potpune konverzije. Tijek reakcije može se pratiti promjenom pH vrijednosti reakcijske smjese koja raste do završetka reakcije. Naboj rešetke mogu kompenzirati kationi organskog usmjerivača strukture te ioni Na^+ , ukoliko naboj kompenzira više iona TMAda^+ pokazalo se da raste omjer $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ u konačnom produktu.⁴⁷

Palčić i suradnici napravili su istraživanje na seriji uzoraka materijala SSZ–13 koji su se razlikovali po udjelu usmjerivača strukture *N,N,N*-trimetil-1-adamantilamonijeva hidroksida

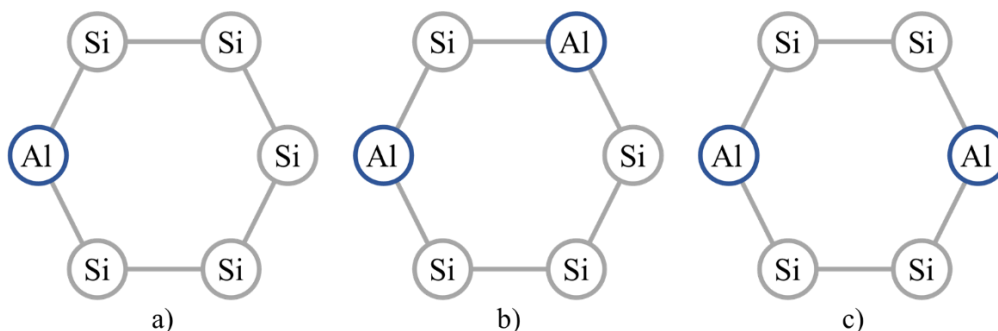
(TMAdaOH) i baze (NaOH).⁴⁹ Uzorci su bili pripremljeni hidrotermalnom sintezom u lužnatim uvjetima pri 150 °C te se provodila interzeolitna konverzija zeolita Y (FAU). Množinski oksidni omjeri reakcijskih smjesa, te vremena reakcija prikazani u tablici 2. Dobiveni produkti su strukturnog tipa CHA kubične morfologije te su veličine čestica bile nanometarskih dimenzija u rasponu 216 – 288 nm. Smanjenje udjela usmjerivača strukture rezultiralo je promjenama oblika čestica čiji su rubovi postali obliji.

Tablica 2. Množinski udjeli oksida u reakcijskim smjesama.⁴⁹

Uzorak	Sastav reakcijske smjese	Vrijeme / dan
SSZ-13(1)	1 SiO ₂ : 0,0167 Al ₂ O ₃ : 0,25 NaOH : 0,25 TMAdaOH : 15 H ₂ O	6
SSZ-13(2)	1 SiO ₂ : 0,0167 Al ₂ O ₃ : 0,25 NaOH : 0,125 TMAdaOH : 15 H ₂ O	6
SSZ-13(3)	1 SiO ₂ : 0,0167 Al ₂ O ₃ : 0,2 NaOH : 0,125 TMAdaOH : 15 H ₂ O	10
SSZ-13(4)	1 SiO ₂ : 0,0167 Al ₂ O ₃ : 0,3 NaOH : 0,125 TMAdaOH : 15 H ₂ O	5

Ioni natrija utjecali su na smanjenje veličina čestica ubrzanjem nukleacije te su produkti SSZ–13(2–4) manjih dimenzija zbog većeg udjela baze naspram TMAdaOH. Proučavana je katalitička aktivnost materijala pripremom Cu-SSZ–13(1–4) formi materijala čiji je omjer $n(\text{Si})/n(\text{Al})$ bio u rasponu od 13,9 do 17,8. Manje čestice rezultiraju većom vanjskom površinom čime veličina čestica utječe na uspješnost ionske zamjene bakrom te je maseni udio bakra u materijalu bio u rasponu 4,4 – 5,2%. Razlike u sadržaju NaOH u pojedinim reakcijskim smjesama utjecale su osim na veličinu čestica i kapacitet ionske zamjene i na različitu raspodjelu vrsta bakra. Uzorak SSZ–13(1) imao je više Cu²⁺ vrsta koje su aktivna mjesta katalizatora čime je pokazao veću katalitičku aktivnost od ostalih uzoraka koji sadrže više CuO vrsta u svojim šesteročlanim prstenima gdje se bakrove vrste koordiniraju.

Di Iorio i suradnici⁵⁰ proučavali su utjecaj kationa organskog usmjerivača strukture (TMAda⁺) te utjecaj alkalijskih iona (Na⁺ i K⁺) na razmještaj aluminijskih iona unutar šesteročlanih prstena (6-MR, eng. *six-membered ring*). U 6-MR atomi Al mogu biti izolirani ili sparni (Slika 6.) te sparni atomi Al u 6-MR preferirana su mjesta za koordinaciju dvovalentnih kationa Co²⁺ i Cu²⁺ čija je prisutnost ponekad potrebna za katalitička i adsorptivna svojstva materijala strukturnog tipa CHA. Ioni TMAda⁺ se zbog svoje veličine smještaju unutar *cha* kaveza koji čine 6 osmeročlanih prstena (8-MR, eng. *eight-membered ring*) čime jedan ion popunjava prostor te kompenzira naboj.



Slika 6. Shematski prikaz razmještaja Al atoma u 6-MR; a) izolirani Al atom; b) i c) spareni Al atomi.

Pripravom visokosilikatnih materijala strukturnog tipa CHA u sintezi bez dodatne baze te korištenjem samo TMAdaOH nastaju 6-MR sa izoliranim Al atomom. Djelomična zamjena iona TMAda⁺ ionima Na⁺ u sintezi ($0 < n(\text{Na}^+)/n(\text{TMAda}^+) < 2$) u sintezi rezultira nastankom visokosilikatnih materijala strukturnog tipa CHA u čijoj se strukturi u kavez *cha* smješta po jedan ion TMAda⁺ te nastaju 6-MR sa sparenim Al atomima. Ovisnost nastanka sparenih Al unutar 6-MR je linearna s količinom Na⁺ iona prisutnih u reakcijskoj smjesi te je kompenzacija naboja strukture ionima Na⁺ i TMAda⁺ kooperativna. Korištenje iona K⁺ u sintezi sa ionima TMAda⁺ rezultira pojavom isključivo izoliranih Al atoma u 6-MR. Određeno je da se 3 iona kalija smještaju unutar *cha* kaveza tako se natječući sa ionima TMAda⁺ za položaj u kavezu. Dakle povećanje omjera K⁺/TMAda⁺ utječe na sadržaj iona TMAda⁺ u produktu smanjujući ga. Razlike u dobivenim produktima zbog razlika u alkalijskom kationu nastaju zbog razlika u radijusima iona Na⁺ i K⁺ te veličini iona TMAda⁺.

Kao alternativan i industrijski održiv način sinteze zeolitnih materijala Pashkova i suradnici predstavili su pripremu materijala SSZ-13 sintezom bez otapala uz mehanokemijski predtretman reakcijske smjese.⁵¹ Jedan od nedostataka hidrotermalne sinteze je nepotpuna konverzija gela u kristalni produkt te korištenje velikih količina organskih usmjerivača strukture i vode. Nakon reakcije u hidrotermalnim uvjetima zaostaje matična otopina koju je potrebno poslije propisno odložiti. Stoga u cilju poštivanja pravila „Zelene kemije“ valja smanjivati korištenje otapala, naročito organskih te količine zaostalih reakcijskih smjesa. U reakciji se koristila mala količina koncentrirane vodene otopine usmjerivača strukture (TMAdaOH, 25%) te prije zagrijavanja u autoklavu, smjesa izvora silicija (precipitirani ili dimljeni silicije dioksid), aluminijevog hidroksida, natrijevog hidroksida i TMAdaOH je mljevena u planetarnom mlinu tijekom različitih vremena trajanja (1, 5, 10 i 20 min) pri 400

okretaja u minuti. Kraćim vremenom mljevenja nastaju amorfni ili djelomično amorfni produkti. Reakcijska smjesa se potom zagrijavala pri 140 °C različito vrijeme (3, 4 i 6 dana) te se zagrijavanje reakcijske smjese u trajanju od 3 dana pokazalo nedovoljno za kristalizaciju. Sadržaj vode u otopini TMAdaOH pokazao se ključnim za nastanak kristalnog produkta jer smanjenjem udjela vode nastaju amorfni produkti. Korištenje različitih izvora silicijevog dioksida rezultiralo je produktima različitog omjera $n(\text{Si})/n(\text{Al})$ i veličinom kristala. Ovakav način sinteze umanjuje troškove pripreve zeolitnih materijala u industriji, omogućava veću iskoristivost prostora autoklava te smanjuje količinu korištenih organskih usmjerivača strukture i vode.⁵¹

2.3. Silikoaluminofosfati

Silikoaluminofosfati (SAPO)⁵² su kristalni mikroporozni materijali, strukturni analozi zeolitnih materijala. Njihovu strukturu čine tetraedri SiO_4^{4-} , AlO_4^{5-} i PO_4^{3-} premošteni kisikovim atomima. Najčešći način pripreve SAPO materijala je hidrotermalnom sintezom s izvorima fosfata, silikata i aluminata te korištenjem usmjerivača strukture. U sintezama se koriste isti izvori silicija i aluminija kao i u pripravi zeolita uz dodatak izvora fosfata, najčešće u obliku fosforne kiseline. Mehanizam kristalizacije SAPO materijala nije razjašnjen, prva pretpostavka o mehanizmu bila je da se radi o različitim supstitucijama atoma Si u hipotetskim aluminofosfatnim strukturama. Predloženi načini supstitucije su da se radi o supstituciji jednog tetraedra SiO_4^{4-} sa jednim AlO_4^{5-} ili jednog SiO_4^{4-} sa jednim PO_4^{3-} ili supstitucijom dva tetraedra SiO_4^{4-} sa po jednim susjednim AlO_4^{5-} i PO_4^{3-} .^{52, 53} Predloženim načinima supstitucije naboj strukture se mijenja redom za +1, -1 i 0. Aluminofosfati (ALPO) strukturni su analozi zeolita no građeni su isključivo od tetraedara AlO_4^{5-} i PO_4^{3-} koji u strukturi alterniraju te se dobivaju otapanjem izvora aluminata i fosfata u kiselim uvjetima. Oni nisu nabijene strukture čime gube sposobnost ionske zamjene koja ima veliku ulogu u postsintetskoj modifikaciji zeolitnih i SAPO materijala. Ugradnja silicija u strukture ALPO materijala uzrokuje pojavu naboja strukture čime nastaju Brønstedova kisela mjesta te se na materijalu može provoditi ionska zamjena.⁵⁴ Uvođenjem silicija u strukturu nastaju SAPO materijali koji zbog toga imaju negativan naboj, mogućnost ionske zamjene te pokazuju kiselinska svojstva. Također vrlo važno svojstvo silikoaluminofosfata je njihova podesiva hidrofilitnost i hidrofobnost, te su stoga prikladni za upotrebu kao adsorbensi.⁵³

2.3.1. Materijali tipa SAPO–34

SAPO–34 je silikoaluminofosfat s CHA topologijom.⁵² Struktura SAPO materijala je negativno nabijena čime zahtijeva prisutnost kationa za kompenzaciju naboja. Ti kationi su uglavnom organski usmjerivači strukture, te se u sintezi SAPO–34 materijala koriste najčešće tetraetilamonijevi ioni, koji se prilikom žarenja na zraku termički raspadaju i uklanjaju iz strukture rezultirajući protonskom formom materijala. Katalitička svojstva SAPO–34 uglavnom se pripisuju njegovoj blagoj kiselosti,⁵⁴ visokoj toplinskoj stabilnosti i izvrsnoj selektivnosti.⁹ Koristi se u mnogim katalitičkim reakcijama kao što su transformacije metanola u lake alkene (MTO), izravna konverzija etilena u propilen (ETP) i selektivna katalitička redukcija dušikovih oksida (NO_x) amonijakom (NH₃-SCR).⁵⁵

U patentu⁷ W. Vermeiren i suradnici opisali su solvotermalnu sintezu SAPO–18 (AEI) i SAPO–34 (CHA) materijala. Reakcijske smjese sadržavale su različite alkohole (metanol, etanol, etilen glikol itd.) koji imaju ulogu reagensa koji utječe na strukturu (eng. *texture influencing agent*, TIA), organske usmjerivače strukture, reaktivni izvor SiO₂ koji nije topljiv u TIA kao što je dimljeni ili precipitirani silicijev dioksid, te reaktivne izvore Al₂O₃ (aluminijev hidroksid, aluminijevi izopropoksid itd.) i P₂O₅. Nakon dobivenih kristalnih produkata provodi se ispiranje vodom kako bi se uklonio TIA te žarenje za uklanjanje organskog usmjerivača strukture kako bi se priredila H-forma SAPO materijala prikladna za korištenje kao katalizatora u reakcijama konverzije metanola u lake alkene (C₂ – C₄). U patentu su opisani optimalni odnosi množinskih omjera pojedinih komponenata reakcijskih smjesa za pripravu željenih kristalnih produkata. U pripravi SAPO–34 materijala priređena je reakcijska smjesa množinskih omjera 1 TEAOH : 0,6 SiO₂ : 0,9 P₂O₅ : 0,9 Al₂O₃ : 12 TIA te vrijeme i temperaturu provođenja reakcije (3 dana, 160 °C). Kao izvor Al₂O₃ korišten je aluminijev izopropoksid, 40%-tna vodena otopina TEAOH kao usmjerivač strukture, dimljeni silicijev dioksid, 85%-tna fosforna kiselina te metanol i etanol kao TIA.⁷

Shamanaeva i suradnici proučavali su utjecaj količine TEAOH na kristalnost produkta te katalitičku reaktivnost u reakciji pretvorbe metanola u lake alkene (MTO).⁵⁶ Uzorci su pripremljeni korištenjem aluminijevog izopropoksida, fosforne kiseline i dimljenog silicijevog dioksida kao izvora aluminijske, fosforne i silicijevske. Reakcijske smjese bile su slijedećeg sastava : 0,6 SiO₂ : 1 Al₂O₃ : x TEAOH : 76 H₂O gdje je $x = 1 - 3$ te se reakcija provodila 48 sati pri 200 °C. Dobiveni produkti (SAPO–34– x T, $x = 1 - 3$) bili su isprani destiliranom vodom do neutralnog pH, osušeni i žareni pri 650 °C, tako da su se zagrijavali 5 sati do 650 °C te 5 sati

na 650 °C. XRD analizom se pokazalo da smanjenje količine korištenog usmjerivača strukture nastaju manje kristalni produkti većih volumena mikropora. Analiza tehnikom SEM pokazala je da nastaju tipični kristali kubične morfologije no veličina čestica ovisila je o količini korištenog TEOH čijim povećanjem nastaju manje čestice. Elementna analiza pokazala je da je omjer $n(\text{Si})/n(\text{Al})$ u svim uzorcima oko 0,3, no razlike u kiselinskim svojstvima upućuju na različitu izomorfnu zamjenu atoma silicija u aluminofosfatnoj strukturi. Zamjena silicija sa jednim fosforom uzrokuje nastanak naboja rešetke te pojavu Brønstedovih kiselih mjesta dok zamjena susjednih atoma aluminijskih i fosfora sa dva atoma silicija uzrokuje nastanak Si–O–Si premoštenja koji ne uzrokuje nastanak kiselih mjesta. Povezivanje najmanje pet tetraedara SiO_4^{4-} uzrokuje nastanak „silicijevih gnijezda“ na čijim se rubovima pojavljuju Si–O–Al premoštenja koja uzrokuju pojavu kiselih mjesta. Kiselost materijala određena je brojem Brønstedovih kiselih mjesta te brojem i veličinom „silicijevih gnijezda“ te je proučavana i određena adsorpcijom amonijaka. Pritom se pokazalo da uzorak SAPO–34–2T ima najviše kiselih mjesta. Proučavanje katalitičke aktivnosti pripremljenih uzoraka u reakciji MTO pokazalo je da broj kiselih mjesta utječe na uspješnost konverzije i selektivnost nastanka lakih alkena te se SAPO–34–2T pokazao najuspješnijim, no ostali uzorci također pokazuju zadovoljavajuću katalitičku aktivnost.

2.4. Utjecaj kristalnih cjepiva na sintezu zeolitnih materijala

Korištenjem kristalnih cjepiva (kc) u sintezi zeolitnih materijala moguće je izbjeći djelomično ili čak potpuno korištenje organskih usmjerivača strukture. Kristalna cjepiva ubrzavaju proces kristalizacije željenog materijala te skraćuju vrijeme provođenja reakcije. Mehanizam nukleacije, rasta kristala te usmjerivanje reakcije prema nastanku željenog materijala nije u potpunosti razjašnjen.⁵⁷ Xie i suradnici pripravili su zeolite strukturnih tipova *BEA, LEV i HEU bez organskih usmjerivača strukture korištenjem kristalnih cjepiva *BEA, LEV i HEU redom. Rezultati su pokazali da kristalna cjepiva usmjeruju reakciju prema nastanku željenog materijala.⁵⁸

Korištenje kristalnih cjepiva jednog strukturnog tipa mogu uzrokovati nastanak istog te različitog strukturnog tipa materijala. Jain i suradnici proučavali su utjecaj sastava reakcijske smjese, kristalnih cjepiva te vremena i temperature na nukleaciju i interzeolitnu konverziju u pripravi željenih zeolitnih materijala. Kristalna cjepiva mogu svojim djelomičnim otapanjem u reakciji biti centri nukleacije na kojima se odvija rast novih kristala istog ili različitog

strukturnog tipa te utječu na morfologiju i kinetiku rasta kristala. U istraživanju se pokazalo da kristalna cjepiva inicijalno služe kao centri nukleacije, no kako reakcija napreduje te se sastav reakcijske smjese mijenja, dolazi do nastanka materijala različite strukture. Pokazali su da kristalna cjepiva uvelike utječu na konačni produkt te da je potrebna mala količina kristalnog cjepiva ($w(\text{kc}, \text{SiO}_2) \leq 13 \%$) kako bi se smanjila veličina kristala produkta bez promjene sastava rešetke kristala, tj. omjera $n(\text{Si})/n(\text{Al})$.⁵⁹

Tang i suradnici pripravili su SSZ–24 (AFI) materijale korištenjem SSZ–24 i SSZ–13 kristalnih cjepiva u različitim lužnatim sustavima (NaOH i KOH) te su odredili optimalnu količinu kristalnih cjepiva u pripremljenim reakcijskim smjesama i uvjetima. Reakcijske smjese su sadržavale organske usmjerivače strukture (TMAdaOH). Oba kristalna cjepiva ubrzavaju nukleaciju i skraćuju vrijeme kristalizacije te daju čiste i visoko kristalične produkte SSZ–24. Kristalizacija SSZ–24 materijala korištenjem SSZ–13 kristalnih cjepiva je ubrzana sa 22 dana na 22 sata te je pritom korištena vrlo mala količina kristalnog cjepiva ($w(\text{kc}, \text{SiO}_2) = 0,3\%$).⁶⁰

Zaho i suradnici proučavali su katalitički učinak materijala Cu-SSZ–13 pripremljenih korištenjem SAPO–34 mikrokristala kao kristalnih cjepiva. Pokazalo se da korištenje materijala SSZ–34 kao kristalnih cjepiva povećava stabilnost katalizatora Cu-SSZ–13 u hidrotermalnim uvjetima katalitičke reakcije NH_3 -SCR. Kristalno cjepivo utječe na raspodjelu tetradara aluminija u materijalu SSZ–13 te na tip i stabilnost iona Cu^{2+} u aktivnim mjestima.⁶¹

§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali

U sintezi i analizi materijala strukturnog tipa CHA korištene su komercijalno dostupne kemikalije bez prethodnog pročišćavanja (Tablica 3.) te destilirana i deionizirana voda pripravljene u laboratoriju.

Tablica 3. Korištene kemikalije.

Kemikalija	Proizvođač	Sadržaj
aluminijev hidroksid	Fluka	$w(\text{Al}_2\text{O}_3) = 50\text{--}57\%$
aluminijev izopropoksid	Sigma-Aldrich	$w(\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_3) \geq 98\%$
amonijev klorid	Kemika	$w(\text{NH}_4\text{Cl}) \geq 99,8\%$
borna kiselina	Kemika	$w(\text{H}_3\text{BO}_3) \geq 99,5\%$
dimljeni silicijev dioksid	Sigma-Aldrich	$w(\text{SiO}_2) = 99,8\%$
dušična kiselina	Panreac	$w(\text{HNO}_3) = 65\%$
etanol	Kemika	$w(\text{EtOH}) = 96\%$
fluorovodična kiselina	Sigma-Aldrich	$w(\text{HF}) \geq 48\%$
fosforna kiselina	Kemika	$w(\text{H}_3\text{PO}_4) \geq 85\%$
kalijev hidroksid	Kemika	$w(\text{KOH}) \geq 85\%$
klorovodična kiselina	VWR Chemicals	$w(\text{HCl}) = 37\%$
koloidni silicijev dioksid (Ludox HS-40)	Sigma-Aldrich	$w(\text{SiO}_2) = 40\%$
metanol	Kemika	$w(\text{MeOH}) \geq 99,8\%$
<i>N,N,N</i> -trimetil-1-adamantilamonijev hidroksid	Sachem	$w(\text{TMA}^+\text{OH}) = 20\%$
propan-1-ol	Kemika	$w(\text{n-PrOH}) \geq 99,5\%$
tetraetilamonijev hidroksid	Sigma-Aldrich	$w(\text{TEAOH}) = 35\%$
zeolit Y (CBV-760)	Zeolyst	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 60$

3.2. Instrumentne metode

Difraktogrami polikristalnih uzoraka prikupljeni su na uređaju *Malvern PANalytical Aeris* koristeći CuK_α zračenje u području 2θ od 5° do 50° s korakom od $0,0027^\circ$ uz vrijeme zadržavanja od 7,395 s pod naponom od 40V te strujom od 20 mA. Prikupljeni difraktogrami su obrađeni i vizualizirani programom *X'Pert Data Viewer*.

Sadržaj silicija i aluminija u uzorcima određen je plamenom atomskom apsorpcijskom spektroskopijom (FAAS) na spektrometru *Perkin-Elmer AAnalyst 200* u plamenu smjese acetilena i dušikova(I) oksida. Uzorci su pripremljeni tako da je odvagano 50 mg uzorka koji je potom razoren u 0,5 ml zlatotopke ($\text{HNO}_3 : \text{HCl} = 1:3$) i 3 ml HF, a zatim je dodano 10 ml deionizirane vode i 2,5 g H_3BO_3 te je posuda nadopunjena do 100 ml s deioniziranom vodom. U skladu s uputama pripravljene su standardne otopine silicija i aluminija za kalibraciju uređaja. U slučaju analize silicija u uzorcima SSZ-13 pripravljena otopina je dodatno razrijeđena u omjeru 1:2.

Morfologija čestica promatrana je pretražnom elektronskom mikroskopijom pomoću mikroskopa *Tescan Vega 3 LMU* koji je opremljen detektorom sekundarnih elektrona (SE), detektorom povratno raspršenih elektrona (BSE) i detektorom X-zraka (EDS). Također mikroskop može raditi u uvjetima niskog vakuuma te je opremljen elektronskom (e-beam) litografijom. Analiza se provodila pod naponom od 20 kV.

Raspodjela veličina čestica mjerena je raspršenjem laserske svjetlosti pri niskim kutovima (eng. *Low-angle laser light scattering*, LALLS) na uređaju *Malvern PANalytical Mastersizer 2000* opremljenim *Hydro 2000S* jedinicom za raspršivanje uzoraka. Čestice su raspršene u vodi te je snimanje obavljeno pri sobnoj temperaturi. Koristio se standardni operacijski protokol (eng. *standard operating procedure*) za uzorke zeolita unutar *Mastersizer 2000* programa. Raspodjela veličina čestica mjerena je i dinamičkim raspršenjem svjetlosti na uređaju *Anton Paar Litesizer 500* raspršivanjem u vodi. Rezultati analize su analizirani i vizualizirani programom *OriginPro 2016* (*OriginLab Corporation*, MA, USA).

Termogravimetrijska analiza napravljena je na *Perkin-Elmer STA6000* instrumentu. U analizi je korišten lončić od aluminija, a uzorak je zagrijavan od 40°C do 800°C u zraku uz brzinu zagrijavanja od $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Rezultati analize su analizirani i vizualizirani programom *OriginPro 2016* (*OriginLab Corporation*, MA, USA).

Spektri infracrvenog (IR) zračenja snimljeni su na *Nicolet Magna 550-FTIR* spektrometru u području valnih brojeva od 400 cm^{-1} do 4000 cm^{-1} . Uzorci od približno 10 mg

prešani su u pastilu pod tlakom od 10^4 Pa te su stavljeni u kvarcnu ćeliju gdje su postupno zagrijavani 2 sata do temperature od $550\text{ }^\circ\text{C}$ i 2 sata na temperaturi od $550\text{ }^\circ\text{C}$ u uvjetima visokog vakuuma od 10^{-5} Pa. Rezultati su analizirani i vizualizirani programom *OriginPro 2016* (*OriginLab Corporation*, MA, USA).

Spektri NMR čvrstih uzoraka snimljeni su na *Agilent Technologies Varian NMR 14,1 T* spektrometru opremljenim 3,2 mm *Varian MAS* probom. Kemijski pomaci u spektrima ^1H MAS NMR (600MHz), ^{27}Al MAS NMR (156,186 MHz), ^{29}Si MAS NMR (119,072 MHz) i ^1H - ^{29}Si CP-MAS NMR prikazani su u odnosu na referentni signal aluminijevog nitrata za spektre ^{27}Al MAS NMR te tetrametilsilana (TMS) u ostalim spektrima. Sva mjerenja provedena su vrtnjom uzorka pri 20 kHz, odgodom relaksacije od 2 s i kontaktnim vremenom CP od 5 s. Rezultati su vizualizirani programom *OriginPro 2016* (*OriginLab Corporation*, MA, USA).

3.3. Priprava materijala SSZ–13

Materijali SZZ–13 pripremljeni su hidrotermalnom konverzijom zeolita Y uz prisutnost baze i usmjerivača strukture. Pripremljeni su materijali SSZ–13 različitih množinskih udjela baze i usmjerivača strukture (Tablica 4.). Reakcijske smjese (Tablica 5.) stavljene su u autoklave od nehrđajućeg čelika sa teflonskom oblogom, a potom su zagrijavane 6 dana na $150\text{ }^\circ\text{C}$ u konveksijskoj peći.

Tablica 4. Množinski omjeri tvari korištenih u pripravi materijala SSZ–13 (A1 – A4).

Uzorak	Množinski omjeri komponenata u sintezi
A1	1 SiO_2 : 0,005 Al_2O_3 : 0,25 KOH : 0,25 TMA ₄ OH : 15 H_2O
A2	1 SiO_2 : 0,005 Al_2O_3 : 0,25 KOH : 0,125 TMA ₄ OH : 15 H_2O
A3	1 SiO_2 : 0,005 Al_2O_3 : 0,2 KOH : 0,125 TMA ₄ OH : 15 H_2O
A4	1 SiO_2 : 0,005 Al_2O_3 : 0,3 KOH : 0,125 TMA ₄ OH : 15 H_2O

Po završetku zagrijavanja, autoklavi su izvađeni iz peći te ohlađeni na sobnu temperaturu. Dobiveni materijal je u čvrstom stanju te je odvojen od matičnice, a potom ispiran raspršivanjem u destiliranoj vodi uz taloženje centrifugiranjem do neutralnog pH otopine. Nakon ispiranja materijali su osušeni, a dio je potom žaren koristeći temperaturni program zagrijavanja 6 h do temperature od $550\text{ }^\circ\text{C}$ a potom 6 h pri $550\text{ }^\circ\text{C}$. Nakon žarenja uzorci su podvrgnuti ionskoj zamjeni sa 0,1 M otopinom NH_4Cl te ponovno žareni koristeći temperaturni

program zagrijavanja 6 h do temperature od 450 °C a potom 6 h pri 450 °C, čime je dobivena H-forma materijala SSZ–13. Dobiveni materijali su analizirani metodama difrakcije rendgenskog zračenja na polikristalnim uzorcima (PXRD), plamenom atomskom apsorpcijskom spektroskopijom (FAAS), pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM), raspršenjem laserske svjetlosti pri niskim kutovima (LALLS), dinamičkim raspršenjem svjetlosti (DLS), termogravimetrijskom analizom (TGA), infracrvenom spektroskopijom (IR) i spektroskopijom NMR.

Tablica 5. Količine korištenih kemikalija u reakcijskim smjesama za sintezu uzoraka A1–A4.

Uzorak	$m(\text{H}_2\text{O}) / \text{g}$	$m(\text{KOH}, 85\%) / \text{g}$	$m(\text{TMAOH}, 20\%) / \text{g}$	$m(\text{CBV-760}) / \text{g}$
A1	1,14	0,33	5,26	1,21
A2	3,24	0,33	2,63	1,21
A3	3,24	0,26	2,63	1,21
A4	3,23	0,39	2,63	1,21

3.4. Priprava materijala SAPO–34

Materijali B1 – B3 pripremljeni su prema uzoru na patent⁷ kako bi se proučio utjecaj reagensa koji utječe na morfologiju kristala (Tablica 6.), ti reagensi su alkoholi te se prati niz od metanola do n-propanola. Množinski omjeri tvari u pojedinoj reakcijskoj smjesi prikazani su u tablici 7.

Tablica 6. Količine korištenih kemikalija u reakcijskim smjesama za sintezu SAPO–34 materijala.

	B1	B2	B3
$m(\text{TEAOH}, 35\%) / \text{g}$	2,06	1,82	1,55
$m(\text{H}_3\text{PO}_4, 85\%) / \text{g}$	1,02	0,90	0,75
$m(\text{MeOH},) / \text{g}$	1,79	–	–
$m(\text{EtOH}) / \text{g}$	–	2,27	–
$m(\text{n-PrOH}) / \text{g}$	–	–	2,61
$m(\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_3, 98\%) / \text{g}$	1,79	1,58	1,40
$m(\text{SiO}_2(\text{f})) / \text{g}$	0,10	0,17	0,13

Reakcijske smjese stavljene su u autoklave od nehrđajućeg čelika sa teflonskom oblogom a potom su zagrijavane 14 dana pri 150 °C u konvekcijskoj peći. Po završetku zagrijavanja,

autoklavi su izvađeni iz peći te ohlađeni na sobnu temperaturu. Dobiveni čvrsti materijal je odvojen od matičnice te je potom ispiran raspršivanjem u destiliranoj vodi uz taloženje centrifugiranjem do neutralnog pH otopine. Nakon ispiranja materijali su osušeni te analizirani metodama difrakcije rendgenskog zračenja na polikristalnim uzorcima (PXRD), plamenom atomskom apsorpcijskom spektroskopijom (FAAS), pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM), raspršenjem laserske svjetlosti pri niskim kutovima (LALLS) te dinamičkim raspršenjem svjetlosti (DLS). Dobiveni i okarakterizirani SAPO–34 materijali koristili su se kao kristalna cjepiva u slijedećim sintezama.

Tablica 7. Množinski omjeri tvari u korištenih u pripravi SAPO–34 materijala (B1 – B3).

Uzorak	Množinski omjeri komponenata u sintezi
B1	0,6 SiO ₂ : 0,9 Al ₂ O ₃ : 0,9 P ₂ O ₅ : 1 TEAOH : 12 MeOH
B2	0,6 SiO ₂ : 0,9 Al ₂ O ₃ : 0,9 P ₂ O ₅ : 1 TEAOH : 12 EtOH
B3	0,6 SiO ₂ : 0,9 Al ₂ O ₃ : 0,9 P ₂ O ₅ : 1 TEAOH : 12 n-PrOH

3.5. Materijali SAPO–34 u ulozi kristalnih cjepiva

Sinteza uzoraka materijala C – F provedena je u cilju dobivanja materijala SSZ–13 korištenjem pripremljenih materijala SAPO–34 kao kristalnih cjepiva kako bi se izbjegla upotreba skupih kemikalija poput zeolita Y i usmjerivača strukture TMAdaOH korištenih u klasičnoj sintezi materijala SSZ–13.

Sinteza uzorka C provedena je mljevenjem 0,375 g SiO₂(f), 0,05 g Al(OH)₃ i 0,075g SAPO–34 (B2) materijala pri 30 Hz kuglicama od cirkonijevog(IV) oksida mase 3,5 g u trajanju od 60 minuta. Dobivenoj smjesi dodano je 0,05 g NaOH otopljenog u 0,639 g TEAOH te je reakcijska smjesa prebačena u autoklav od nehrđajućeg čelika sa teflonskom oblogom i stavljena u konvekcijsku peć na 150 °C u trajanju od 4 dana. Množinski omjeri tvari u reakcijskoj smjesi te udio kristalnog cjepiva prikazan je u tablici 8. Dobiveni materijal je ispiran raspršivanjem u destiliranoj vodi do neutralnog pH otopine, a potom je osušen i analiziran difrakcijom rendgenskog zračenja na polikristalnim uzorcima.

Reakcijska smjesa u sintezi D materijala pripravljena je otapanjem 0,5 g SiO₂(f) i 0,07 g KOH u otopini sačinjenoj od 0,251 g TEAOH i 6,515 g deionizirane vode, a potom je smjesi dodano 0,10 g SAPO–34 (B2) materijala te je reakcijska smjesa prebačena u autoklav od nehrđajućeg čelika sa teflonskom oblogom i stavljena u konvekcijsku peć na 150 °C u trajanju od 7 dana. Množinski omjeri tvari u reakcijskoj smjesi te udio kristalnog cjepiva prikazan je u

tablici 8. Dobiveni materijal je ispiran raspršivanjem u destiliranoj vodi do neutralnog pH otopine, a potom je osušen i analiziran difrakcijom rendgenskog zračenja na polikristalnim uzorcima.

Sinteza materijala E1 i E2 provedena je u dva dijela. Smjesa 1,23 g $\text{SiO}_2(\text{f})$, 2,20 g TEAOH i 0,35 g deionizirane vode zagrijavana je pri 100 °C 24 sata te nastaje kruti gel. Zatim je pripravljena smjesa 0,10 g $\text{Al}(\text{OH})_3$, 1,25 g TEAOH i 3,19 g deionizirane vode koja je uz 0,38 g SAPO–34 materijala dodana u usitnjeni gel te je prebačena u autoklav od nehrđajućeg čelika sa teflonskom oblogom i stavljena u konvekcijsku peć na 150 °C. U sintezi E1 korišten je SAPO–34 (B1) materijal kao kristalno cjepivo te se reakcijska smjesa zagrijavala 5 dana na 150 °C, dok se u sintezi E2 koristio SAPO–34 (B2) materijal kao kristalno cjepivo uz zagrijavanje u trajanju od 20 dana. Tijek obiju reakcija promatran je svjetlosnim mikroskopom. Množinski omjeri tvari u reakcijskoj smjesi te udio kristalnog cjepiva prikazan je u tablici 8. Dobiveni materijali su ispirani raspršivanjem u destiliranoj vodi do neutralnog pH otopine, a potom je osušen i analiziran difrakcijom rendgenskog zračenja na polikristalnim uzorcima.

Reakcijska smjesa u sintezi F materijala pripravljena je otapanjem 0,193 g NaOH u 2,75 g deionizirane vode, otopini je potom dodano 1,00 g TEAOH i 2,84 g $\text{SiO}_2(\text{c})$, toj smjesi je zatim dodano 0,23 g SAPO–34 (B3) materijala te je reakcijska smjesa prebačena u autoklav od nehrđajućeg čelika sa teflonskom oblogom i stavljena u konvekcijsku peć na 150 °C u trajanju od 7 dana. Množinski omjeri tvari u reakcijskoj smjesi te udio kristalnog cjepiva prikazan je u tablici 8. Dobiveni materijal je ispiran raspršivanjem u destiliranoj vodi do neutralnog pH otopine, a potom je osušen i analiziran difrakcijom rendgenskog zračenja na polikristalnim uzorcima.

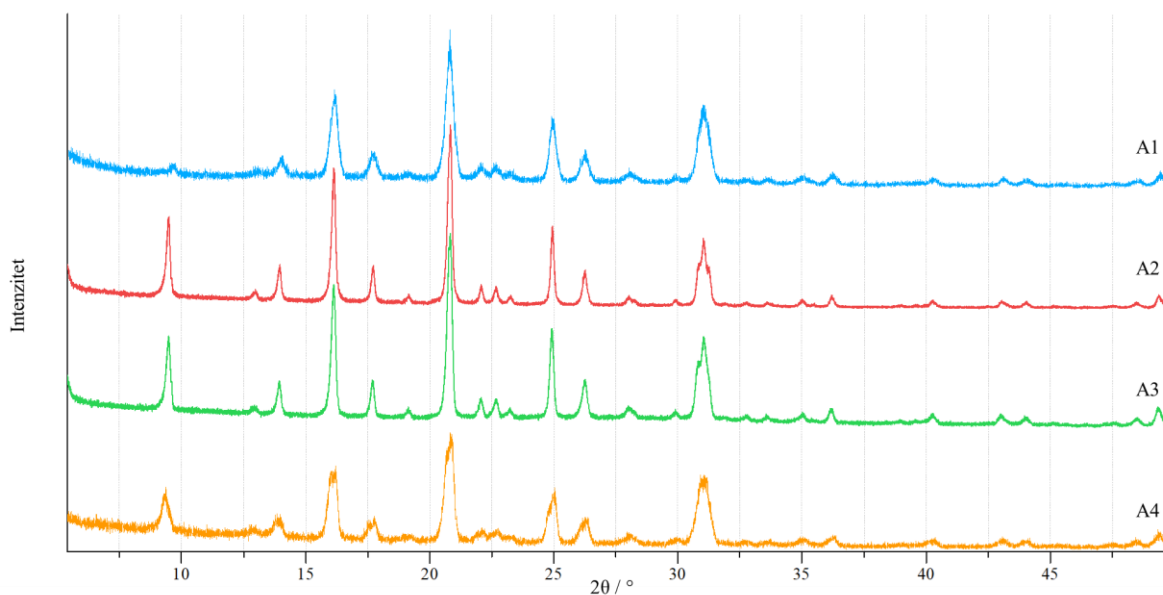
Tablica 8. Množinski omjeri tvari te vrsta i maseni udio kristalnog cjepiva korišten u sintezama pojedinih uzoraka.

Uzorak	Množinski omjer komponenata u reakcijskoj smjesi	Kristalno cjepivo, kc	
		SAPO-34 materijal	$w(\text{kc, SiO}_2)$ / %
C	1 SiO_2 : 0,05 Al_2O_3 : 0,24 TEAOH: 0,2 NaOH : 3,7 H_2O	B2	20
D	1 SiO_2 : 0,07 TEAOH: 0,13 KOH : 44,6 H_2O	B2	20
E1	1 SiO_2 : 0,03 Al_2O_3 : 0,4 TEAOH: 9,6 H_2O	B1	30
E2	1 SiO_2 : 0,03 Al_2O_3 : 0,4 TEAOH: 9,6 H_2O	B2	30
F	1 SiO_2 : 0,25 NaOH : 0,125 TEAOH: 15 H_2O	B3	20

§ 4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Analiza i karakterizacija materijala SSZ–13

Usporedbom položaja signala prikupljenih difraktograma uzoraka A1 – A4 sa literaturnim podacima⁹ potvrđeno je da su pripremljeni uzorci strukturnog tipa CHA te pripadaju skupini materijala SSZ–13 (Slika 7.).



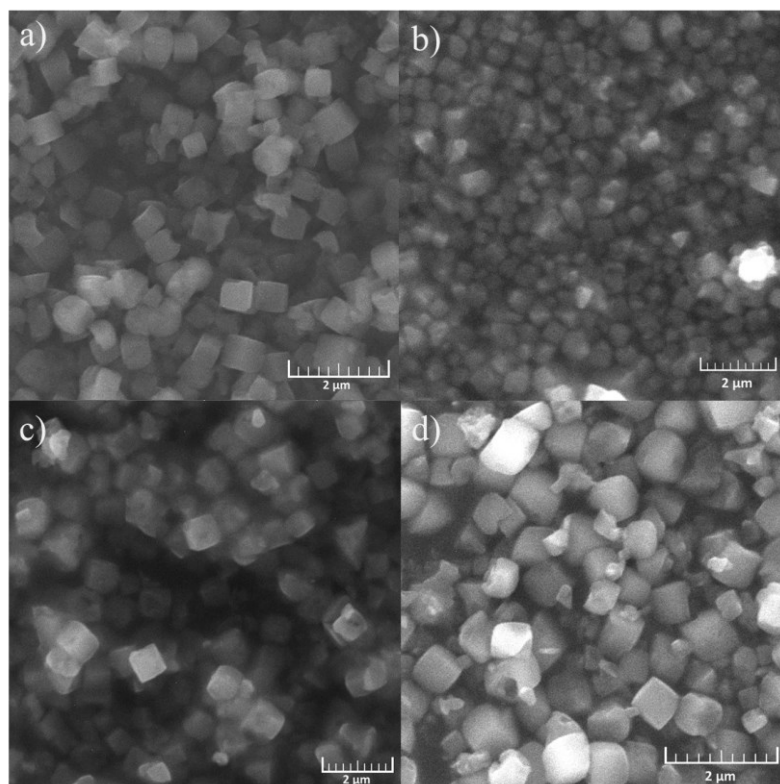
Slika 7. Prikupljeni difraktogrami pripremljenih uzorka A1 – A4.

Pripremljeni materijali A2 – A4 analizirani su plamenom apsorpcijskom spektroskopijom (FAAS), omjer $n(\text{Si})/n(\text{Al})$ je u rasponu od 14 do 19,14 čime pripremljeni materijali pripadaju u skupinu visokosilikatnih zeolitnih materijala (Tablica 9.).

Tablica 9. Elementni sastav uzoraka A1 – A4 određen plamenom atomskom apsorpcijskom spektroskopijom.

Uzorak	$\gamma(\text{Si}) / \mu\text{g g}^{-1}$	$\gamma(\text{Al}) / \mu\text{g g}^{-1}$	$n(\text{Si}) / n(\text{Al})$
A2	45,13	7,33	17,74
A3	44,46	6,70	19,14
A4	48,05	9,89	14,00

Pripravljene materijale SSZ–13 u različitim formama i stanjima postsintetske obrade analizirani su pretražnom elektronskom mikroskopijom (Slika 8.). U sva četiri uzorka vidljivo je da su čestice materijala kubične morfologije te da su u obliku pojedinačnih kristala, s malim stupnjem sraslosti. Veličina čestica materijala nije određena ovom analitičkom tehnikom. Također, instrument je opremljen detektorom X-zraka (EDS) te je dobiven elementni sastav pojedinih materijala (Tablica 9.).



Slika 8. Fotografije materijala SSZ–13 dobivene pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM); a) NH_4^+ -forma uzorka A1; b) uzorak A2 nakon žarenja pri 500 °C; c) H-forma uzorka A3; d) uzorak A4.

Dobiveni rezultati pokazuju da se u materijalima nalaze neželjeni elementi, djelomice to možemo pripisati korištenjem kemikalija neodgovarajuće čistoće, primjerice u uzorku H-forme A3 detektirano je 0,01% kalcija čiji se izvor potencijalno nalazi u destiliranoj vodi kojom je uzorak ispiran u koraku nakon sinteze te prije žarenja pri 550 °C a zatim i nakon ionske izmjene prevedene u 0,1M otopini NH_4Cl . Pojavu „krivih“ elemenata kojih u uzorku ima u zamjetnom postotku možemo pripisati preklapanju signala tj. bliskim vrijednostima K_α pojedinih elemenata, primjerice u uzorku A1 nakon termičke obrade pri 500 °C i ionske zamjene s 0,1M

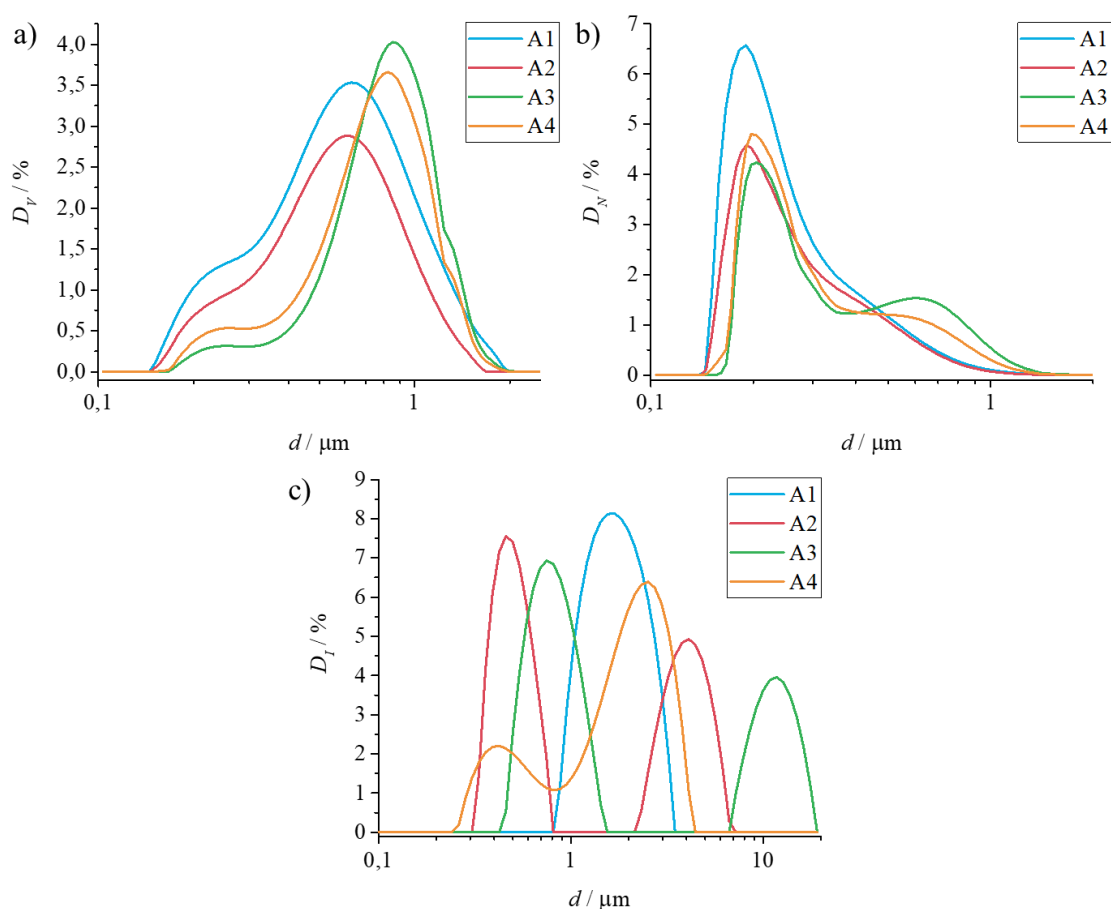
otopinom amonijevog klorida detektiran je ugljik, a očekivana je detekcija dušika iz adsorbiranog amonijevog kationa. U slučaju uzorka A4 također je detektiran ugljik, no to je očekivano jer se on nalazi u usmjerivaču strukture tj. ionu TMAda^+ koji kompenzira naboj strukture kristala. Prisutnost kalija u uzorcima A2 i A4 nakon termičke obrade pri $500\text{ }^\circ\text{C}$ je očekivana jer se sinteza provodila u prisutnosti KOH kao baze te ioni kalija kompenziraju negativan naboj rešetke zeolita. SEM/EDS analiza također potvrđuje da pripremljeni uzorci pripadaju grupi visokosilikatnih materijala.

Tablica 9. EDS elementna analiza uzoraka A1 – A4 u različitim formama i stanjima postsintetske obrade.

Uzorak		NH_4^+ -A1	A2 nakon žarenja	H-A3	A4
Element	Z	$w_{\text{at.}} / \%$	$w_{\text{at.}} / \%$	$w_{\text{at.}} / \%$	$w_{\text{at.}} / \%$
Ugljik	6	$28,06 \pm 4,13$	–	–	$31,13 \pm 3,39$
Kisik	8	$57,65 \pm 8,55$	$77,36 \pm 3,74$	$76,77 \pm 4,57$	$52,94 \pm 5,80$
Aluminij	13	$1,21 \pm 0,15$	$2,00 \pm 0,10$	$1,77 \pm 0,10$	$1,12 \pm 0,11$
Silicij	14	$13,08 \pm 1,22$	$20,26 \pm 0,60$	$21,46 \pm 0,80$	$14,40 \pm 0,95$
Kalij	19	–	$0,37 \pm 0,05$	–	$0,40 \pm 0,06$
Kalcij	20	–	–	$0,01 \pm 0,00$	–

Raspodjela veličine čestica po volumenu i broju u uzorcima A1 – A4 određena je raspršenjem laserske svjetlosti pri niskim kutovima u vodenom mediju pri sobnoj temperaturi (Slika 9. a i b). U svim uzorcima krivulje raspodjela veličine čestica po volumenu (D_V) pokazuju monomodalnu raspodjelu sa blagim izbočinama u slučaju malih kristala veličine oko $0,24\text{ }\mu\text{m}$ te u uzorcima A3 i A4 i u slučaju većih kristala veličine oko $1,3\text{ }\mu\text{m}$. Prema rezultatima raspodjela po volumenu čestice se nalaze u rasponu $0,15 - 2,00\text{ }\mu\text{m}$ za uzorak A1 (mod = $0,63 \pm 0,03\text{ }\mu\text{m}$), $0,15 - 1,68\text{ }\mu\text{m}$ za uzorak A2 (mod = $0,61 \pm 0,03\text{ }\mu\text{m}$), $0,16 - 2,03\text{ }\mu\text{m}$ za uzorak A3 (mod = $0,85 \pm 0,07\text{ }\mu\text{m}$) te $0,16 - 1,98\text{ }\mu\text{m}$ za uzorak A4 (mod = $0,82 \pm 0,06\text{ }\mu\text{m}$). Krivulje raspodjela veličine čestica po broju (D_N) opisuju monomodalnu raspodjelu u uzorcima A1 i A2 te bimodalnu raspodjelu u uzorcima A3 i A4. Rasponi raspodjela veličine čestica prema broju su $0,14 - 1,77\text{ }\mu\text{m}$ u uzorku A1 (mod = $0,19 \pm 0,02\text{ }\mu\text{m}$), $0,14 - 1,69\text{ }\mu\text{m}$ u uzorku A2 (mod = $0,19 \pm 0,02\text{ }\mu\text{m}$), $0,15 - 1,94\text{ }\mu\text{m}$ u uzorku A3 no najviše ih se nalazi u rasponu $0,154 - 0,37\text{ }\mu\text{m}$

(1. mod = $0,20 \pm 0,02 \mu\text{m}$, 2. mod = $0,61 \pm 0,02 \mu\text{m}$) te $0,15 - 1,55 \mu\text{m}$ u uzorku A4 s najvećom populacijom u rasponu $0,15 - 0,43 \mu\text{m}$ (1. mod = $0,20 \pm 0,02 \mu\text{m}$, 2. mod = $0,50 \pm 0,01 \mu\text{m}$).

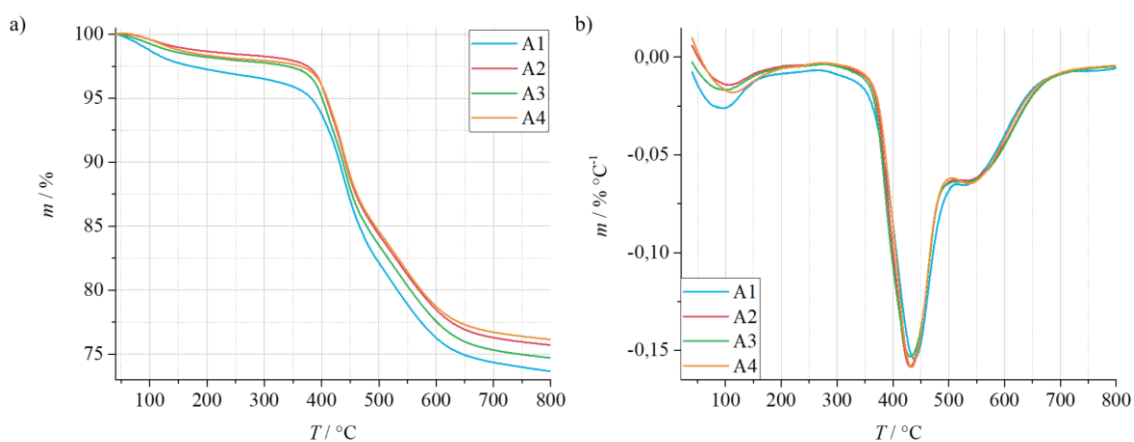


Slika 9. Prikazi raspodjela veličine čestica u uzorcima A1 – A4; a) krivulja raspodjele veličina čestica po volumenu mjerena raspršenjem laserske svjetlosti pri niskim kutovima; b) krivulja raspodjele veličina čestica po broju mjerena raspršenjem laserske svjetlosti pri niskim kutovima; c) krivulja raspodjele veličina čestica po intenzitetu mjerena dinamičkim raspršenjem svjetlosti.

Raspodjela veličine čestica po intenzitetu (D_I) u uzorcima A1 – A4 izmjerena je dinamičkim raspršenjem svjetlosti u vodenom mediju i pri sobnoj temperaturi (Slika 9c.) te je određen hidrodinamički radijus čestica uzoraka. Raspodjela je monomodalna u uzorku A1 te se čestice uzorka nalaze u rasponu $0,81 - 3,49 \mu\text{m}$ dok mod iznosi $1,55 \pm 0,48 \mu\text{m}$ te je dobiven hidrodinamički radijus od $2,31 \mu\text{m}$. Veličine čestica uzorka A2 pokazuju bimodalnu raspodjelu u rasponima $0,31 - 0,81 \mu\text{m}$ sa vrijednošću prvog moda od $0,46 \pm 0,08 \mu\text{m}$ i $2,14 - 7,22 \mu\text{m}$ sa vrijednošću drugog moda od $4,08 \pm 1,01 \mu\text{m}$ te je izračunat hidrodinamički radijus od $1,58 \mu\text{m}$.

Raspodjela čestica uzorka A3 je bimodalna u rasponima 0,42 – 1,55 μm i 6,66 – 19,10 μm sa vrijednostima prvog moda od $0,75 \pm 0,18 \mu\text{m}$ i drugog moda od $11,72 \pm 2,74 \mu\text{m}$ te hidrodinamičkim radijusom od 1,43 μm . Raspodjela čestica uzorka A4 je bimodalna u rasponu 0,24 – 4,44 μm i vrijednostima prvog moda od $2,52 \pm 1,01 \mu\text{m}$ i drugog moda od $0,42 \pm 0,11 \mu\text{m}$ te hidrodinamičkim radijusom od 1,62 μm . Rezultati dobivenim ovim metodama se uvelike razlikuju, analiza tehnikom LALLS analiza sugerira da su čestice nanometarskih dimenzija dok tehnika DLS pokazuje mješavinu čestica nanometarskih i mikrometarskih dimenzija. Ovakve razlike u rezultatima proizlaze iz principa i izvedbe obiju metoda. Naime, prilikom provođenja mjerenja metodom LALLS koristi se protočna ćelija i uzorak je cijelo vrijeme izložen ultrazvučnim valovima kako bi se spriječila agregacija čestica. S druge strane, prilikom mjerenja tehnikom DLS uzorak se nalazi u kivetu, a budući da nema miješanja, dolazi do agregiranja čestica. Stoga su moguće znatne fluktuacije i odstupanja između mjerenja.

Termogravimetrijskom analizom (Slika 10.) praćena je desorpcija vode u rasponu temperatura od 40 °C do 270 °C i raspad kationa organskog usmjerivača strukture TMAda^+ u rasponu od 300 °C do 700 °C te su udjeli prikazani u tablici 10. Iz derivatnih termogravimetrijskih krivulja (dTG) određene su temperature najbržeg gubitka mase u pojedinim koracima te je vidljivo da se raspad kompleksnog organskog usmjerivača strukture TMAda^+ događa u dva koraka. Najbrži gubitak vode se odvija u rasponu temperatura od 94 °C do 111 °C, sva voda je izgubljena do 200 °C. Idući minimum dTG krivulje je pri 431 °C te se od ukupne količine TMAda^+ u rasponu temperatura 300 – 431 °C raspalo 31,2% usmjerivača strukture što udjelom odgovara *N,N,N*-trimetilamonijevom dijelu iona TMAda^+ koji teorijski iznosi 30,4% dok se adamantanska jezgra tj. ion raspada pri 541 °C.



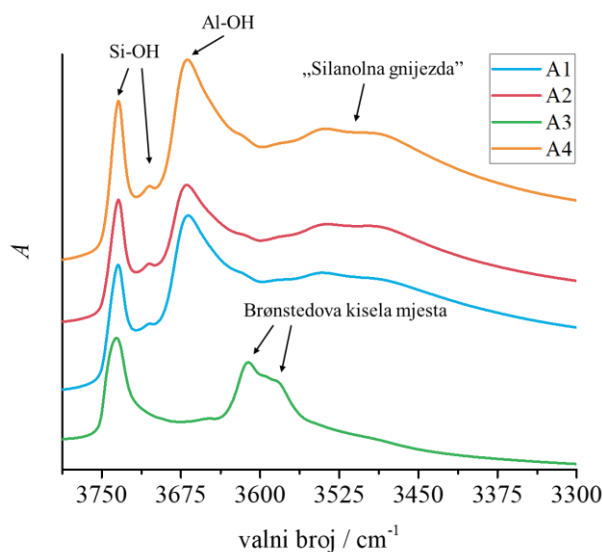
Slika 10. Prikaz termogravimetrijskih krivulja uzoraka A1 – A2 (a), prikaz derivatnih termogravimetrijskih krivulja uzoraka A1 – A4.

Tablica 10. Maseni udjeli vode i usmjerivača strukture u uzorcima dobiveni TG analizom.

Uzorak	w(H ₂ O) / %	w(TMAda ⁺) / %
A1	3,26	23,09
A2	1,62	22,67
A3	2,11	23,19
A4	1,96	21,89

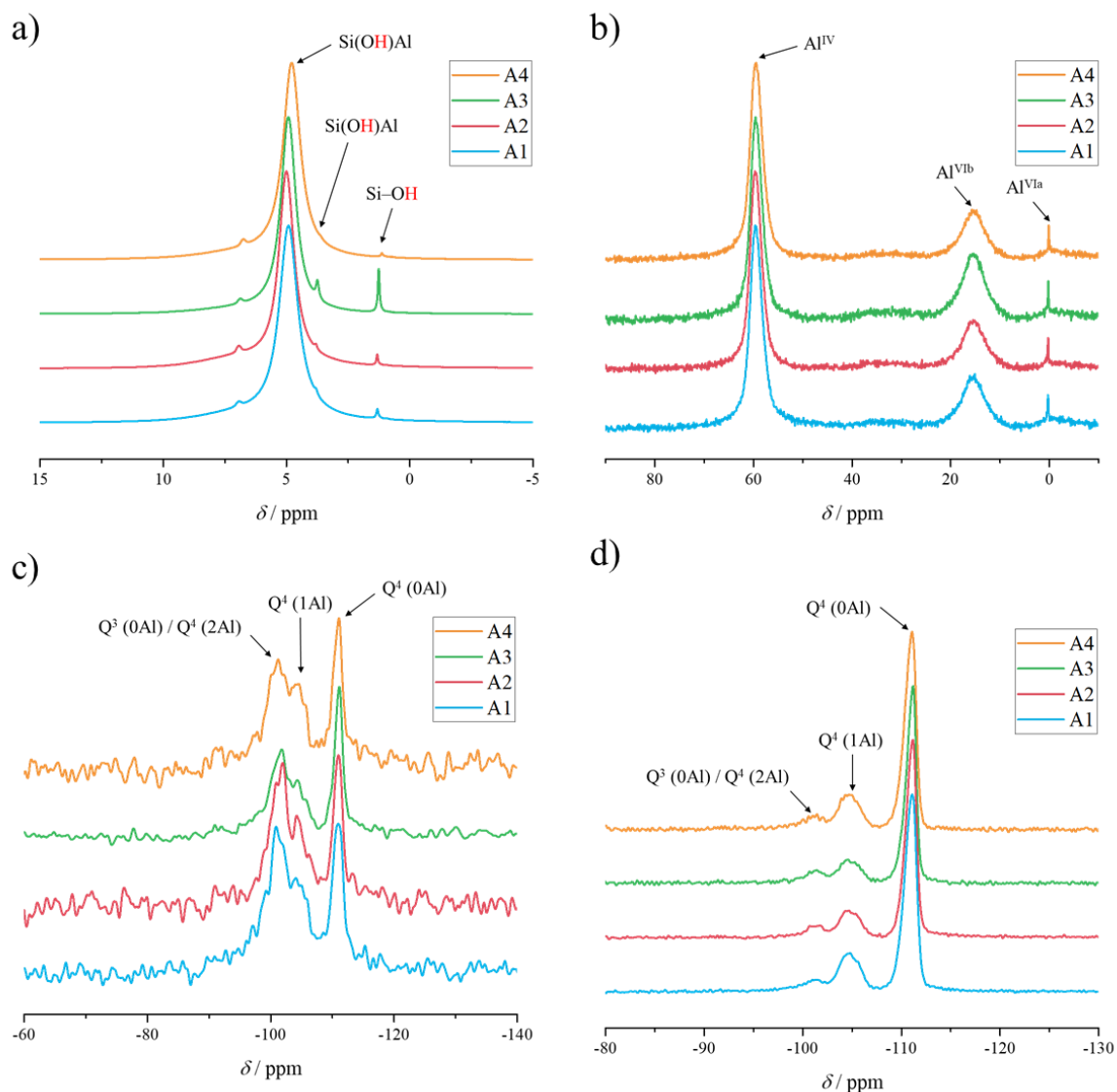
Reakcijska smjesa uzorka A1 imala je najveći množinski udio TMAdaOH no maseni udio u konačnom produktu sličan je uzorku A3. Iz rezultata u tablici 10. moguće je zaključiti da veći maseni udio vode imaju uzorci čije su reakcijske smjese imale približno sličan (A3) ili jednak (A1) množinski udio baze i usmjerivača strukture. Rezultati također pokazuju da maseni udio iona TMAda⁺ u konačnim produktima ovisi o odnosima množinskih udjela KOH i TMAdaOH. Reakcijska smjesa za pripremu uzorka A4 imala je najveći udio KOH a krajnji produkt A4 ima najmanji udio iona TMAda⁺ što upućuje na da ioni K⁺ konkuriraju kationima strukturnog usmjerivača za ulogu u kompenzaciji naboja strukture zeolitnih materijala što je u skladu sa istraživanjem kooperativne i kompetitivne inkluzije organskih i anorganskih kationa u strukturi zeolita kojeg su napravili Di Iorio i suradnici.⁶¹

Iz položaja i odnosa vrpce istezanja hidroksilnih skupina u zeolitima moguće je donijeti zaključke o kiselosti pojedinih uzoraka (Slika 11.). Snimljene su H-forme uzoraka te svi uzorci imaju izraženu vrpcu pri 3734 cm⁻¹ koja odgovara istezanjima vanjskih silanolnih skupina, dok se u ostatku spektra razlikuju. Uzorci A1, A2 i A4 imaju vrlo izraženu vrpcu pri 3669 cm⁻¹ koja odgovara istezanjima Al–OH skupina izvan rešetke zeolita, slabu vrpcu pri 3705 cm⁻¹ koja odgovara istezanjima silanolnih skupina unutar strukture te vrlo široku vrpcu pri 3540 cm⁻¹ koja odgovara istezanjima silanola u „silanolnim gnijezdima“. Spektar uzorka A3 je naspram ostalih vrlo jednostavan u području 3800 – 3300 cm⁻¹ te pokazuje osim vrpce pri 3734 cm⁻¹ i vrpce pri 3611 cm⁻¹ i 3584 cm⁻¹ koje odgovaraju istezanjima skupina Si(OH)Al tj. 2 različita Brønstedova kisela mjesta.



Slika 11. IR spektri H-formi uzoraka A1 – A4 u području valnih duljina $4000 - 3300 \text{ cm}^{-1}$ koje odgovara istezanjima hidroksilnih skupina.

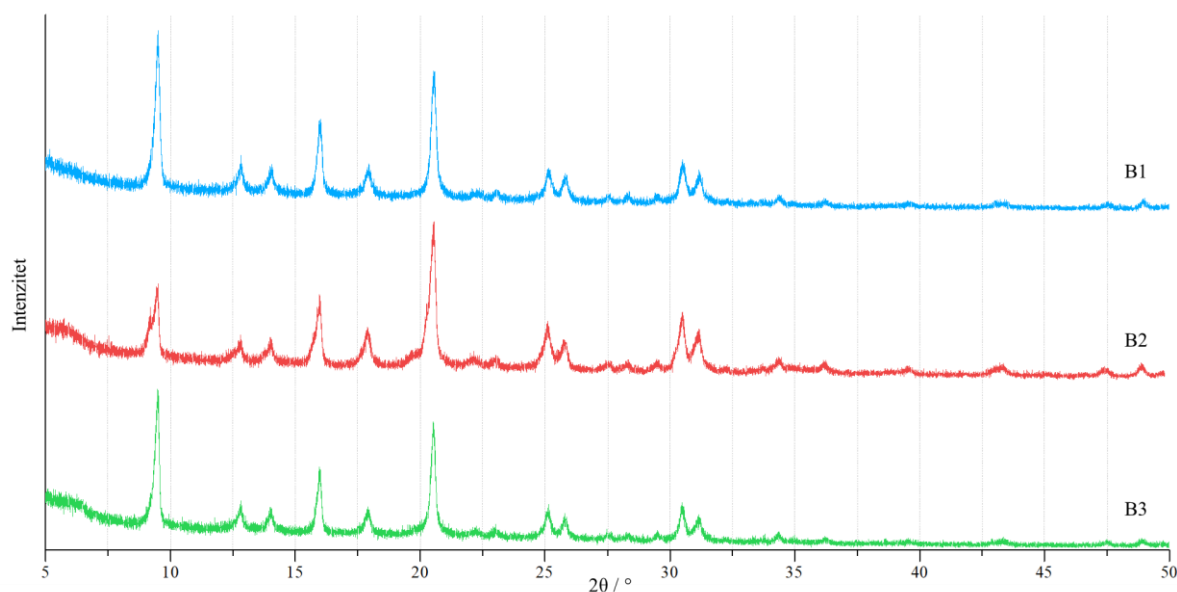
Naznake o Brønstedovim kiselim mjestima te o strukturnim jedinicama koje čine pripravljene uzorke vidljive su iz NMR spektara (Slika 12.). Signal u spektru ^1H MAS NMR pri 4,8 ppm odgovara $\text{Si}(\text{OH})\text{Al}$ skupini, no signal pri 3,7 ppm koji je izražen u uzorku A3 karakterističan je za Brønstedova kisela mjesta te potvrđuje rezultate analize IR spektroskopijom. Signal pri 1,3 ppm odgovara protonima u terminalnim SiOH skupinama te je izraženiji u spektru uzorka A3. U spektrima ^{27}Al MAS NMR uzoraka opažena su 3 signala. Signal pri 60 ppm odgovara tetraedarsko koordiniranim Al atomima koji čine strukturu zeolita te signali pri 15,4 i 0,2 ppm koji odgovaraju oktaedarski koordiniranim Al atomima izvan rešetke zeolita. Spektri ^1H - ^{29}Si CP-MAS NMR omogućavaju asignaciju spektara ^{29}Si MAS NMR iz kojih su određeni omjeri $n(\text{Si})/n(\text{Al})$ unutar strukture uzoraka te iznose 15,9, 18,7, 19,0 i 15,6 za uzorke A1, A2, A3 i A4 redom što predstavlja dobro slaganje s rezultatima kemijske analize atomskom apsorpcijskom spektroskopijom. U spektrima ^{29}Si MAS NMR vidljivi su signali $\text{Q}^4(0\text{Al})$ silicijevih atoma pri -111 ppm, $\text{Q}^4(1\text{Al})$ pri -104 ppm te $\text{Q}^3(0\text{Al}) / \text{Q}^4(2\text{Al})$ signal pri -101 ppm.



Slika 12. Spektri NMR uzoraka A1 – A4; a) ^1H MAS NMR; b) ^{27}Al MAS NMR; c) ^1H - ^{29}Si CP-MAS NMR; d) ^{29}Si MAS NMR.

4.2. Analiza i karakterizacija SAPO–34 materijala

Usporedbom položaja signala prikupljenih difraktograma uzoraka B1 – B3 sa literarnim podacima⁹ potvrđeno je da su pripremljeni uzorci strukturnog tipa CHA te pripadaju SAPO–34 skupini materijala (Slika 13.). Pripremljeni SAPO–34 materijali (B1 – B3) analizirani su plamenom apsorpcijskom spektroskopijom (FAAS) te su određeni omjeri $n(\text{Si})/n(\text{Al})$ koji su u rasponu od 0,12 do 0,17. Mali omjer $n(\text{Si})/n(\text{Al})$ je očekivan jer je poznato da izomorfna zamjena silicija sa atomima aluminija i fosfora zbog elektronskog naboja nije učestala.

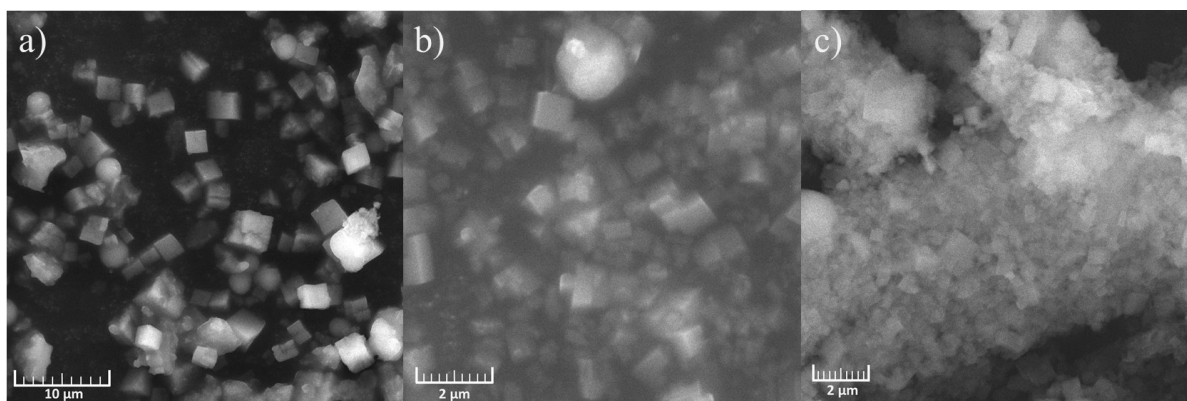


Slika 13. Prikupljeni difraktogrami pripremljenih uzorka B1 – B4.

Tablica 11. Elementni sastav pripremljenih SAPO–34 materijala izmjeren plamenom atomskom apsorpcijskom spektroskopijom.

Uzorak	γ (Si) / $\mu\text{g g}^{-1}$	γ (Al) / $\mu\text{g g}^{-1}$	$n(\text{Si}) / n(\text{Al})$
B1	14,57	94,14	0,15
B2	16,30	93,77	0,17
B3	12,12	95,80	0,12

Pripremljeni SAPO–34 materijali analizirani su pretražnom elektronskom mikroskopijom. Čestice pripremljenih materijala SAPO–34 su kubične morfologije te se u uzorku materijala B1 nalaze vidljive izolirane čestice, dok se u uzorku B2 uočava veći broj su sraslaca (Slika 14.). Uzorak B3 sadrži nakupine čestica i sraslace. Veličina čestica materijala nije određena ovom analitičkom tehnikom. Također, instrument je opremljen detektorom X-zraka (EDS) te je dobiven elementni sastav pojedinih materijala (Tablica 12.). Uzrok pojava signala fluora zamjetne količine u uzorku B2 je najvjerojatnije nečistoća u laboratorijskom posuđu u kojima su se prethodno provodile reakcije u kojim se koristio nekakav izvor fluora. Analiza tehnikom SEM/EDS dobiven je omjer $n(\text{Si})/n(\text{Al})$ u rasponu od 0,12 do 0,17 što se slaže sa rezultatima dobivenim plamenom atomskom apsorpcijskom spektroskopijom.

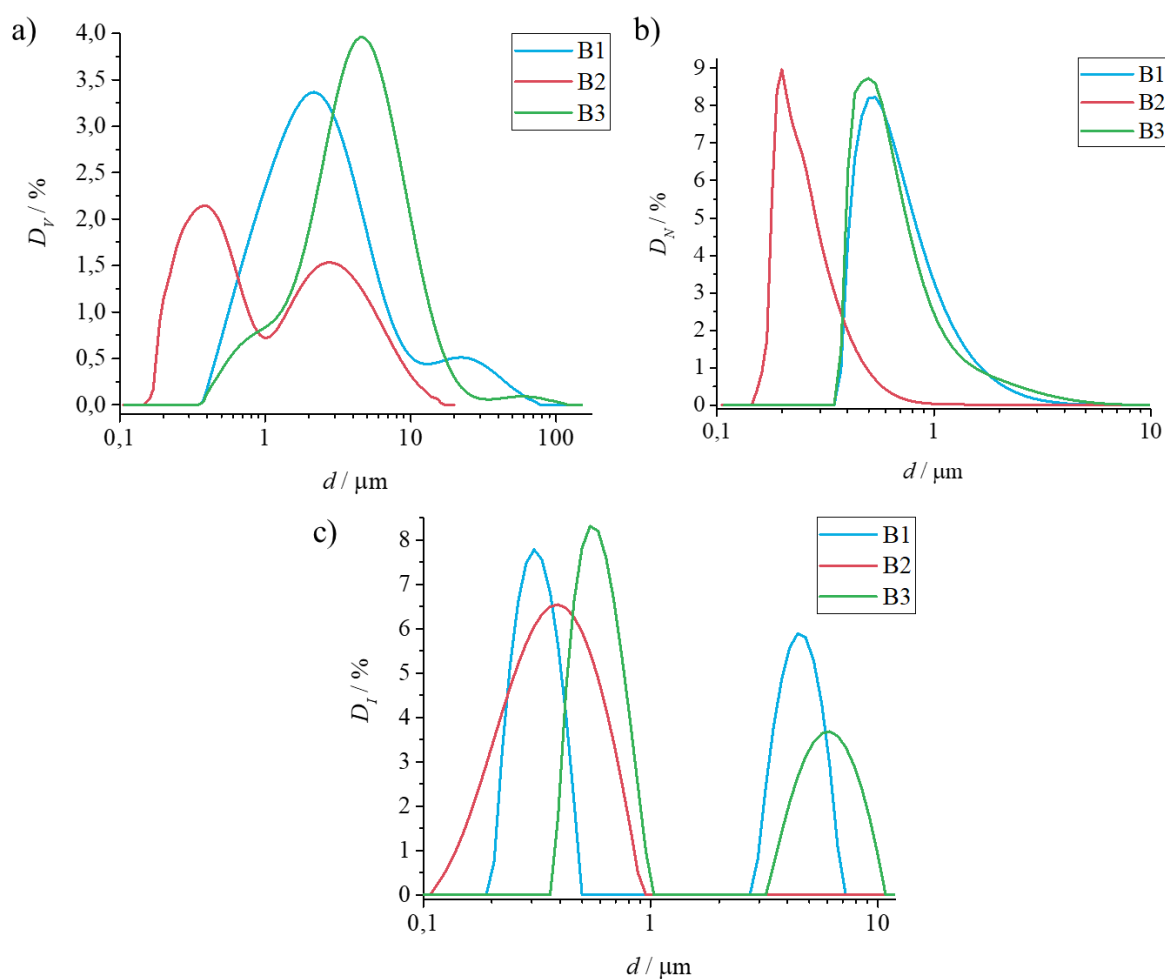


Slika 14. Fotografije materijala SAPO–34 dobivene pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM); a) uzorak B1; b) uzorak B2; c) uzorka B3.

Tablica 12. EDS elementna analiza uzoraka B1 – B3.

Uzorak		B1	B2	B3
Element	Z	Wat. / %	Wat. / %	Wat. / %
Ugljik	6	–	–	49,53 ± 7,76
Dušik	7	29,71 ± 2,40	–	2,72 ± 0,97
Kisik	8	58,01 ± 4,74	67,21 ± 2,19	40,62 ± 8,24
Fluor	9	–	9,01 ± 0,61	–
Aluminij	13	7,05 ± 0,40	12,96 ± 0,28	4,44 ± 0,64
Silicij	14	0,85 ± 0,07	2,15 ± 0,07	0,64 ± 0,11
Fosfor	15	4,38 ± 0,24	8,66 ± 0,19	2,04 ± 0,29

Raspodjela veličina čestica po volumenu i broju u uzorcima B1 – B3 određena je raspršenjem laserske svjetlosti pri niskim kutovima u vodenom mediju pri sobnoj temperaturi (Slika 15.). Krivulje raspodjela veličine čestica po volumenu (D_V) pokazuju monomodalnu raspodjelu sa blagim izbočinama u slučaju malih kristala veličine oko 0,75 µm te u uzorku B3 u slučaju većih kristala oko 57,97 µm. Raspodjela veličina čestica u uzorcima B1 i B2 je bimodalna. Prema dobivenim rezultatima raspodjela po volumenu, čestice se nalaze u rasponu 0,35 – 77,64 µm za uzorak B1 (1. mod = 2,16 ± 0,06 µm, 2. mod = 22,40 ± 0,13), 0,14 – 17,06 µm za uzorak B2 (1. mod = 0,38 ± 0,01 µm, 2. mod = 2,82 ± 0,06) te 0,35 – 32,29 µm za uzorak B3 (mod = 4,48 ± 0,13 µm). Krivulje raspodjela veličine čestica po broju (D_N) opisuju monomodalne raspodjele u svim uzorcima te su one u rasponu 0,35 – 6,01 µm u uzorku B1 (mod = 0,54 ± 0,04 µm), 0,14 – 2,05 µm u uzorku A2 (mod = 0,20 ± 0,02 µm) te 0,35 – 9,32 µm u uzorku B3 (mod = 0,50 ± 0,04 µm).



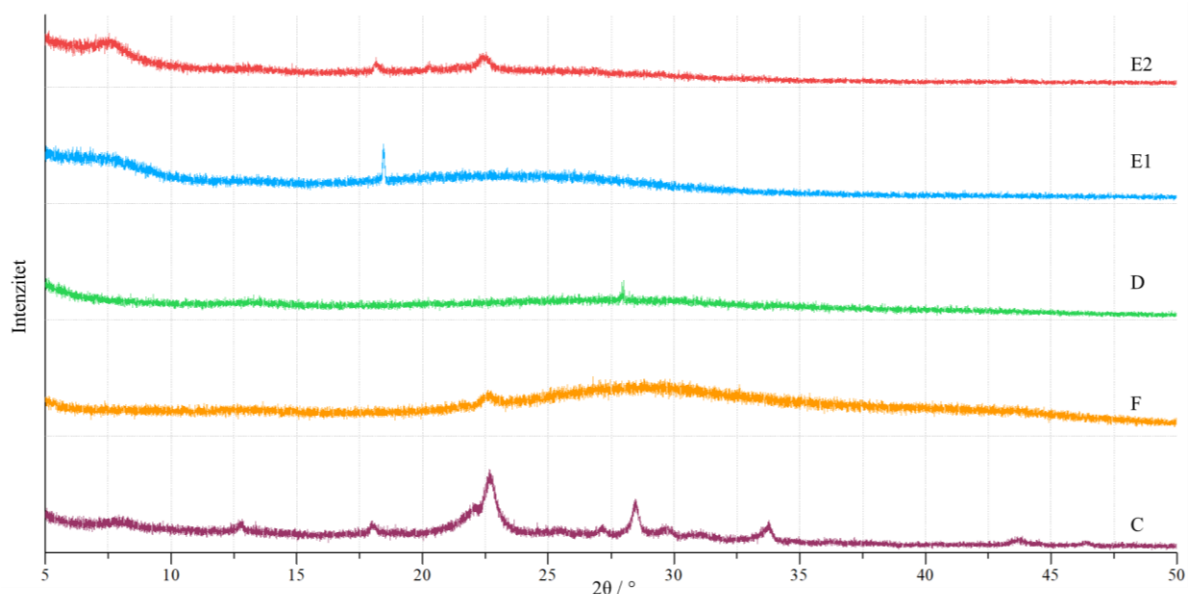
Slika 15. Prikazi raspodjela veličine čestica u uzorcima B1 – B3; a) krivulja raspodjele veličina čestica po volumenu mjerena raspršenjem laserske svjetlosti pri niskim kutovima; b) krivulja raspodjele veličina čestica po broju mjerena raspršenjem laserske svjetlosti pri niskim kutovima; c) krivulja raspodjele veličina čestica po intenzitetu mjerena dinamičkim raspršenjem svjetlosti.

Raspodjela veličine čestica po intenzitetu (D_i) u uzorcima A1 – A4 izmjerena je dinamičkim raspršenjem svjetlosti u vodenom mediju i pri sobnoj temperaturi (Slika 15.) te je određen hidrodinamički radijus čestica uzoraka. Raspodjela je monomodalna u uzorku B2 te bimodalna u uzorcima B1 i B3. Čestice uzorka B1 se nalaze u rasponu veličina $0,19 - 0,50 \mu\text{m}$ i $2,73 \pm 7,22$ sa vrijednostima prvog moda od $0,32 \pm 0,06 \mu\text{m}$ i drugog moda od $4,58 \pm 0,88 \mu\text{m}$ te im je izračunat hidrodinamički radijus koji iznosi $0,61 \mu\text{m}$. Monomodalna raspodjela veličina čestica uzorka B2 pokazuje da su veličine čestica u rasponu $0,11 - 0,95 \mu\text{m}$ sa vrijednošću moda od $0,39 \pm 0,18 \mu\text{m}$ te hidrodinamičkim radijusom od $0,39 \mu\text{m}$. Čestice uzorka A3 pokazuju

bimodalnu raspodjelu te se nalaze rasponima $0,36 - 1,03 \mu\text{m}$ i $3,21 - 10,83 \mu\text{m}$ sa vrijednostima prvog moda $0,60 \pm 0,12 \mu\text{m}$ i drugog moda $6,19 \pm 1,64 \mu\text{m}$ te izračunatim hidrodinamičkim radijusom od $1,89 \mu\text{m}$. Rezultati uglavnom pokazuju da su dobivene čestice nanometarskih dimenzija, no u nekim slučajevima je moguća pojava agregacije čestica te nastanak mješavine čestica sa onima mikrometarskih dimenzija.

4.3. Sinteze materijala sa SAPO–34 kao kristalnim cjepivom

U sintezama sa materijalima SAPO–34 kao kristalnim cjepivima u cilju dobivanja materijala SSZ–13 prikupljeni su difraktogrami (Slika 16.) koji pokazuju da su dobiveni materijali male kristalnosti te po položajima signala tj. vrijednostima 2θ ne odgovaraju strukturnom tipu CHA. Iz takvog izgleda difraktograma teško je išta zaključiti osim da u uvjetima pri kojima su reakcije provođene ne nastaju željeni materijali SSZ–13. Jedna od pretpostavka je da kristalno cjepivo u danim uvjetima nije dovoljno stabilno te ne usmjeruje reakciju ka željenom produktu niti ubrzava proces kristalizacije. Vjerojatno je da dolazi do njegovog raspada te mogućeg narušavanja vrijednosti pH reakcijskih smjesa zbog njegovih blago kiselinskih svojstva.



Slika 16. Prikupljeni difraktogrami uzoraka C, D, E1, E2 i F.

§ 5. ZAKLJUČAK

U korištenim reakcijskim uvjetima za sintezu materijala SSZ-13 moguća je priprema visokosilikatnih uzoraka čije su čestice nanometarskih dimenzija. U reakcijskim smjesama omjeri $n(\text{K}^+)/n(\text{TMAda}^+)$ bili su 1, 2, 1,6 i 2,4 redom za uzorke A1, A2, A3 i A4. Variranje omjera $n(\text{K}^+)/n(\text{TMAda}^+)$ korištenih u reakcijskim smjesama utječe na pojavu Brønstedovih kiselih mjesta te se ona naročito pojavljuju u uzorku A3 najvećeg množinskog omjera $n(\text{Si})/n(\text{Al}) = 19,14$. Uzorci čiji je množinski omjer $n(\text{KOH})/n(\text{TMAdaOH})$ u reakcijskoj smjesi manji od 1,6 sadržavali su više molekula vode i usmjerivača strukture što ukazuje na potencijalna bolja svojstva u ionskoj zamjeni i adsorpciji.

Promjena medija u kojemu se provodi solvotermalna sinteza materijala SAPO-34 rezultira povećanjem množinskog omjera $n(\text{Si})/n(\text{Al})$ u produktima korištenjem etanola naspram metanola i n-propanola. Čestice dobivenih produkata su uglavnom nanometarskih dimenzija te su pritom čestice uzorka B2 koji je pripremljen u etanolu najmanje i imaju najuži raspon raspodjela veličina čestica čime su odabrane kao primarni izvor kristalnih cjepiva u daljnjim sintezama.

Uvjeti u kojima su se provodile sinteze uz korištenje kristalnih cjepiva nisu odgovarali nastanku kristalnog produkta. Stabilnost kristalnih cjepiva u korištenim reakcijskim uvjetima je najvjerojatnije vrlo mala i vjerojatno dolazi do njihovog potpunog otapanja što uvelike utječe na reakcijske uvjete koji su postavljeni te više ne služe kao mjesta nukleacije produkta. Stoga valja dodatno istražiti stabilnost materijala SAPO-34 u sličnim reakcijskim uvjetima kako bi se ona mogla koristiti kao kristalna cjepiva u pripravi materijala strukturnog tipa CHA te iskoristio potencijal kristalnih cjepiva da se količina organskih usmjerivača strukture smanji ili potpuno eliminira.

§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA

6-MR – šesteročlani prsten	MeOH – metanol
8-MR – osmeročlani prsten	MTO – pretvorba metanola u alkene
BKM – Brønstedova kisela mjesta	NH ₃ -SCR – selektivna katalitička redukcija amonijakom
CP – križna polarizacija	NMR – nuklearna magnetska rezonancija
<i>d</i> – promjer čestica	NO _x – dušikovi oksidi
<i>D_I</i> – raspodjela veličina čestica po intenzitetu	n-PrOH – propan-1-ol
DLS – dinamičko raspršenje svjetlosti	PXRD – difrakcija rendgenskog zračenja na polikristalnim uzorcima
<i>D_N</i> – raspodjela veličina čestica po broju	SAPO – silikoaluminofosfati
<i>D_V</i> – raspodjela veličina čestica po volumenu	SEM – pretražna elektronska mikroskopija
EDS – energijski disperzivna rentgenska spektrometrija	SiO ₂ (c) – koloidni silicijev dioksid
EtOH – etanol	SiO ₂ (f) – dimljeni silicijev dioksid
ETP – pretvorba etilena u propilen	TEAOH – tetraetilamonijev hidroksid
FAAS – plamena atomska absorpcijska spektroskopija	TGA – termogravimetrijska analiza
IR – infracrvena	TIA – reagens koji utječe na strukturu
kc – kristalno cjepivo	TMAda ⁺ – <i>N,N,N</i> -trimetil-1-adamantilamonijev kation
LALLS – raspršenje laserske svjetlosti pri niskim kutovima	TMAdaI – <i>N,N,N</i> -trimetil-1-adamantilamonijev jodid
LKM – Lewisova kisela mjesta	TMAdaOH – <i>N,N,N</i> -trimetil-1-adamantilamonijev hidroksid
MAS – vrtnja pri magičnom kutu	TMS – tetrametilsilan

§ 7. LITERATURNI IZVORI

1. D. W. Breck, *J. Chem. Educ.* **41** (1964) 678–689.
2. IZA structure commission <http://www.iza-structure.org/> (datum pristupa 11.1.2021.)
3. E. M. Flanigen, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **137** (2001) 11–35.
4. J. B. Nagy, P. Bodart, I. Hannus, I. Kiricsi, *Synthesis, characterization and use of zeolitic microporous materials*, DecaGen, Szeged, 1998.
5. IZA commission on natural zeolites <http://www.iza-online.org/natural/Datasheets/Chabazite/chabazite.htm> (datum pristupa 22.8.2020.)
6. S. I. Zones, *Zeolite SSZ-13 and its method of preparation*, U. S. Patent 4544538, 1985.
7. W. Vermeiren, N. Nesterenko, C. Petitto, F. Di Renzo, F. Fajula, *Method of preparing metalloaluminophosphate (Meapo) molecular sieve*, EP1970351A1, 2008.
8. S. Mintova, N. Barrier, *Verified Synthesis of Zeolitic Materials*, 3rd edition, Elsevier, Amsterdam, 2016, str. 178–183.
9. D. W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1974
10. W. Löwenstein, *Am. Mineral.* **39** (1954) 92-96.
11. E. M. Flanigen, R. W. Broach i S. T. Wilson u S. Kulprathipanja (ur.), *Zeolites in Industrial Separation and Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, 2010, str. 1–26.
12. H. Van Koningsveld, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **170A** (2007) 698–704.
13. T. Maesen i B. Marcus, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **137** (2001) 1–9.
14. C. Baerlocher, L. B. McCusker i D. H. Olson (ur.), *Atlas of Zeolite Framework Types*, Elsevier, 2007
15. A. Corma, *J. Catal.* **216** (2003) 298–312.
16. L. S. Dent i J. V. Smith, *Nature*, **181** (1958) 1794–1796.
17. IZA Database of Zeolite Structures <https://europe.iza-structure.org/IZA-SC/framework.php?STC=CHA> (datum pristupa 3.1.2021.)
18. L. B. McCusker i C. Baerlocher, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **137** (2001) 37–67.
19. Slika strukturnog tipa CHA napravljena je pomoću https://europe.iza-structure.org/IZA-SC/framework_3d.php?STC=CHA (datum pristupa 3.1.2021.)
20. E. M. Flanigen, *Pure Appl. Chem.* **52** (1980) 2191–2211.

21. P. Payra i P. K. Dutta u S. M. Auerbach, K. A. Carrado i P. K. Dutta (ur.), *Handbook of Zeolite Science and Technology*, Marcel Dekker, Inc., New York, 2003, str. 1–19.
22. E. Tillmanns, R. X. Fischer i W. H. Baur, *N. Jb. Miner. Mh.* **12** (1984) 547–558.
23. M. J. Díaz-Cabañas, P. A. Barrett i M. A. Camblor, *Chem. Commun.* **17** (1998) 1881–1882.
24. T. Wakihara i T. Okubo, *Chem. Lett.* **34** (2004) 276–281.
25. R. L. Bedard u S. Kulprathipanja (ur.), *Zeolites in Industrial Separation and Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, 2010, str. 61–82.
26. J. Yu, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **168** (2007) 39–103.
27. E. N. Coker, A. G. Dixon, R. W. Thompson i A. Sacco, *Microporous Mater.* **3** (1995) 637–646.
28. M. Boronat i A. Corma, *Catal. Lett.* **145** (2015) 162–172.
29. T.K. Phung i G. Busca, *Appl. Catal., A* **504** (2015) 151–157.
30. B. Orazbayev, D. Kozhakhmetova, R. Wójtowicz i J. Krawczyk, *Energies* **13** (2020)
31. E.G. Derouane, J.C. Védrine, R. Ramos Pinto, P.M. Borges, L. Costa, M.A.N.D.A. Lemos, F. Lemos i F. Ramôa Ribeiro, *Catal. Rev.: Sci. Eng.* **55** (2013) 454–515.
32. A. Corma, E. Herrero, A. Martinez i J. Prieto, *Prepr. - Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem.* **32** (1987) 639–646.
33. A. Corma, *Chem. Rev.* **95** (1995) 559–614.
34. D. Barthomeuf, *Microporous Mesoporous Mater.* **66** (2003) 1–14.
35. C. Liu, I. Tranca, R. A. van Santen, E. J. M. Hensen i E. A. Pidko, *J. Phys. Chem. C* **121** (2017) 23520–23530.
36. J. Dwyer, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **37** (1988) 333–354.
37. A. Palčić i V. Valtchev, *Appl. Catal., A* **606** (2020) 117795.
38. C. Martineau, F. Taulelle i M. Haouas, *PATAI's Chemistry of Functional Groups*, John Wiley & Sons, Online, 2016. 1–51.
39. M. Haouas, F. Taulelle i C. Martineau, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **94–95** (2016) 11–36.
40. G. Engelhardt, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **52** (1989) 151–162.
41. A. G. Stepanov u B. F. Sels i L. M. Kustov (ur.), *Zeolites and Zeolite-like Materials*, Elsevier, Amsterdam, 2016, str. 137–188.
42. M. Hunger u A.W. Chester i E.G. Derouane (ur.), *Zeolite Characterization and Catalysis*, Springer, Heidelberg, 2010, str. 65–105.

43. J. Huang, Y. Jiang, V.R. Reddy Marthala, B. Thomas, E. Romanova i M. Hunger, *J. Phys. Chem. C* **112** (2008) 3811–3818.
44. H. Hattori, P. Arudra, A. Abdalla, A. M. Aitani i S. S. Al-Khattaf, *Catal. Lett.* **150** (2020) 771–780.
45. <https://www.acsmaterial.com/ssz-13-zeolite.html> (datum pristupa 25.1.2020.)
46. A. M. Beale, F. Gao, I. Lezcano-Gonzalez, C. H. F. Peden i J. Szanyi, *Chem. Soc. Rev.* **20** (2015)
47. S. I. Zones, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **87** (1991) 3709–3716.
48. Slika strukturnog tipa FAU napravljena je pomoću https://europe.iza-structure.org/IZA-SC/framework_3d.php?STC=FAU (datum pristupa 26.1.2021.)
49. A. Palčić, P. C. Bruzzese, K. Pyra, M. Bertmer, K. Góra-Marek, D. Poppitz, A. Pöpl, R. Gläser i M. Jabłońska, *Catalysts* **10** (2020) 1–21.
50. J. R. Di Iorio, S. Li, C. B. Jones, C. T. Nimlos, Y. Wang, E. Kunkes, V. Vattipalli, S. Prasad, A. Moini, W. F. Schneider i R. Gounder, *J. Am. Chem. Soc.* **142** (2020) 4807–4819.
51. V. Pashkova, K. Mlekodaj, P. Klein, L. Brabec, R. Zouzelka, J. Rathousky, V. Tokarova i J. Dedecek, *Chem. - Eur. J.* **25** (2019) 12068–12073.
52. B. M. Lok, C. A. Messina, R. L. Patton, R. T. Gajek, T. R. Cannan i E. M. Flanigen, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 6092–6093.
53. Z. Liu, T. Wakihara, N. Nomura, T. Matsuo, C. Anand, S. P. Elangovan, Y. Yanaba, T. Yoshikawa i T. Okubo, *Chem. Mater.* **28** (2016) 4840–4847.
54. E. M. Flanigen, B. M. Lok, R. L. Patton i S. T. Wilson, *Pure Appl. Chem.* **58** (1986) 1351–1358.
55. T. Hajjashrafi i A. N. Kharat, *React. Kinet., Mech. Catal.* **108** (2013) 417–432.
56. I. A. Shamanaeva, Z. Yu, A. V. Utemov, W. Wu, D. A. Sladkovskiy i E. V. Parkhomchuk, *Pet. Chem.* **60** (2020) 471–478.
57. S. Gonthier i R. W. Thompson, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **85** (1994) 43–73.
58. B. Xie, H. Zhang, C. Yang, S. Liu, L. Ren, L. Zhang, X. Meng, B. Yilmaz, U. Müller i F. S. Xiao, *Chem. Commun.* **47** (2011) 3945–3947.
59. R. Jain i J. D. Rimer, *Microporous Mesoporous Mater.* **300** (2020) 1–8.
60. L. Tang, K. G. Haw, P. He, Q. Fang, S. Qiu i V. Valtchev, *Inorg. Chem. Front.* **11** (2019)
61. H. Zhao, Y. Zhao, Y. Ma, X. Yong, M. Wei, H. Chen, C. Zhang i Y. Li, *J. Catal.* **377** (2019) 219–223.

§ 8. ŽIVOTOPIS

Osobni podatci

Ime i prezime: Katarina Kopljar

Datum rođenja: 14. svibnja 1994.

Mjesto rođenja: Grad Zagreb, Republika Hrvatska

Obrazovanje

2001 – 2002 Osnovna škola Antuna Branka Šimića, Zagreb

2002 – 2009 Osnovna škola Granešina, Zagreb

2009 – 2013 II. Gimnazija, Zagreb

2013 – 2018 Preddiplomski studij kemije, Prirodoslovno-matematički fakultet Sveučilišta u Zagrebu

2018 – danas Diplomski studij kemije, Prirodoslovno-matematički fakultet Sveučilišta u Zagrebu

rujan – studeni 2020. Međunarodna stručna studentska praksa, IAESTE, Department of Organic Chemistry, University of Chemistry and Technology Prague

Sudjelovanja u popularizaciji znanosti

2014. 7. Otvoreni dan Kemijskog odsjeka, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu

2016. 9. Otvoreni dan Kemijskog odsjeka, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu

2019. 12. Otvoreni dan Kemijskog odsjeka, Dan i noć na PMF-u, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu